埼玉県中西部地域における地下水ヒ素汚染と鉄酸化物分別溶解法を適用した土壌から地下水へのヒ素溶出メカニズムの解析

石 山 高^{1),*} 八 戸 昭 一¹⁾ 濱 元 栄 起¹⁾

Arsenic Contamination of Groundwater in the Midwestern Part of Saitama Prefecture and Analysis of the Arsenic Release Mechanism by Selective Extraction of Iron Oxides

Takashi ISHIYAMA^{1),*}, Shoichi HACHINOHE¹⁾ and Hideki HAMAMOTO¹⁾

¹⁾ Center for Environmental Science in Saitama, Kamitanadare 914, Kazo-city, Saitama 347-0115, Japan

Abstract

Arsenic contamination of groundwater resulting from natural processes occurs frequently in the midwestern part of Saitama Prefecture. The chemical composition of groundwater is similar throughout the area, and high concentrations of arsenic and iron are detected under reducing conditions. In this study, the mechanism of arsenic release into groundwater was analyzed by selective extraction of iron oxides from sediments. The revised BCR, Tamm, and revised DC methods were used for extraction from two sediment-core samples (Sites A and B) drilled in an area contaminated by arsenic. From the tests of the extraction of arsenic and iron from sediment-core samples, it was recognized that the revised DC method, in which a mixed dithionite - sodium citrate solution is used as the extracting solvent, is the most suitable technique for the analysis of the arsenic release mechanism in this area. The relationship between arsenic and iron extracted from the two core samples by the revised DC method showed a straight line (Site A: $R^2 = 0.75$, $n = 19$; Site B: $R^2 = 0.65$, $n = 32$). This result demonstrates that iron oxides are the principal source of arsenic in this area and the dissolution of iron oxides under reducing conditions is a cause of the release of arsenic into groundwater.

Keywords: Arsenic; Groundwater; Release mechanism; Selective extraction; Saitama Prefecture

1. はじめに

ヒ素による地下水汚染は、日本をはじめ世界各地で大きな環境問題となっている¹⁻³⁾。ヒ素汚染に有効な対策を実施するには、汚染源や汚染範囲の特定とともに土壌から地下水へのヒ素溶出メカニズムの解明が不可欠である。地下水ヒ素汚染については既に数多くの論文が報告されており、(1) 塩基性地下水との接触、(2) 鉄酸化物の還元溶解、(3) 黄鉄鉱の酸化分解、(4) リン酸イオンとのイオン交換反応など様々な溶出メカニズムが提唱されている^{2, 3)}。なかでも鉄酸化物の還元溶解が原因と考えられている地下水ヒ素汚染は、世界各地で深刻な健康被害を引き起こしており、この溶出メカニズムを対象とした様々な解析手法が国内外の多くの研究者らにより現在検討されている。

鉄還元型のヒ素溶出メカニズムの解析手法としては、土壌中のヒ素及び鉄の全含有量値を測定して両者の相関性からメカニズムを解析する手法が一般的に用いられている⁴⁻¹⁶⁾。しかし、土壌に含まれているヒ素の多くは、様々な鉄化合物の中でも鉄酸化物に吸着あるいは含有された状態で存在しているため¹⁻³⁾、鉄還元型のヒ素溶出メ

カニズムを的確に解析するためにはヒ素の存在形態に着目した分析技術の適用が不可欠である。鉄酸化物分別溶解法は、土壌中の鉄酸化物を選択的に抽出する存在形態分析法である。この分析法を適用して土壌から地下水へのヒ素溶出メカニズムの解析を試みている研究例は既にいくつか報告されているが、その多くは土壌中のヒ素は鉄酸化物に吸着あるいは含有された状態で一定量存在しているということを確認しているに留まっている⁷⁻¹³⁾。鉄酸化物分別溶解法により抽出されたヒ素と鉄の相関性まで調べている研究は僅かに報告されているものの、これらの研究でも両者の間に良好な相関関係は認められていない¹⁴⁻¹⁶⁾。鉄酸化物分別溶解法としては、抽出溶媒に塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液を用いる Tessier 法¹⁷⁾及び改良 BCR 法^{18, 19)}、シュウ酸-シュウ酸アンモニウム混合溶液を用いる Tamm 法^{20, 21)}、ジチオナイト-クエン酸ナトリウム溶液を用いる DC 法^{20, 21)}など、分析対象元素や土質の違いに応じて様々な方法が提案されている。したがって、鉄酸化物分別溶解法をヒ素溶出メカニズムの解析手法として適用するには、予備実験などを通じて各方法の特徴を十分に把握した上で最適なものを選定する必要がある。

1) 埼玉県環境科学国際センター 〒347-0115 埼玉県加須市上種足 914

* 連絡先: ishiyama.takashi@pref.saitama.lg.jp

本研究では、鉄酸化物にヒ素溶液を添加して調製した合成試料を用いて様々な鉄酸化物分別溶解法（改良BCR法、Tamm法及びDC法）の特徴を詳細に解析した上で、これらの方法を埼玉県中西部地域で掘削採取した地質試料に適用して当該地域における土壌から地下水へのヒ素溶出メカニズムについて解明を試みた。埼玉県中西部に分布する複数の井戸からは、自然由来のヒ素が地下水環境基準（As 0.01 mg L^{-1} ）を上回る濃度で検出されている。ヒ素が検出される地下水はすべて還元状態であり、またヒ素とともに高濃度の鉄が検出されていることから、当該地域では鉄酸化物の還元にともない土壌から地下水へとヒ素が溶出していると推察されているが、詳細なメカニズムについては不明な点が多い。

2. 方法

2.1 装置及び試薬

地下水及び土壌抽出液のpH及び電気伝導度（EC）測定には、東亜DKK（株）製のpH計（HM-50G）とEC計（CM-30G）を使用した。地下水のpH、EC及び酸化還元電位（ORP）の現場計測には、（株）堀場製作所製の可搬型pH計D-54を使用した。地下水位の測定には、アルファ光学（株）製のWL100 TYPE 1Bを使用した。土壌抽出にはタイテック（株）製の強力振とう機SR-2DS、遠心分離には（株）久保田製作所製の遠心分離機KUBOTA5400を用いた。土壌抽出液の濁度測定には、Lutron Electronic Enterprise製の濁度計TU-2016を使用した。ヒ素の分析には（株）パーキンエルマージャパン製の誘導結合プラズマ質量分析装置ELAN6100DRCを使用し、内標準法によりヒ素濃度を測定した。ヒ素の内標準物質として一般的に用いられているイットリウムやガリウムは、自然土壌中に mg kg^{-1} レベル含まれているため、本研究ではロジウムを内標準物質として選定した。鉄及びマンガン分析にはセイコーインスツル（株）製の誘導結合プラズマ発光分光分析装置SPS3100を用い、絶対検量線法で濃度を測定した。地下水中のリン酸イオンの濃度測定には、ダイオネクス製のイオンクロマトグラフィーシステムICS2000を使用した。

水にはオルガノ（株）製のPURELAB Ultraで精製した超純水を用いた。塩酸及び硝酸には、和光純薬製の有害金属測定用を使用した。その他の試薬は全て特級品とし、精製せずにそのまま用いた。市販の原子吸光分析用ヒ素標準液（和光純薬製 As: 1000 mg L^{-1} ）及びICP分析用多元素混合標準液V（和光純薬製 Fe, Mn: 100 mg L^{-1} ）を1.5%硝酸で一定量に希釈したものを検量線作成用の標準溶液として調製した。リン酸イオンの測定では、陰イオンクロマトグラフィー用混合標準液（和光純薬製 PO_4^{3-} : 2 mg L^{-1} ）を水で一定量に希釈したものを検量線作成用の標準溶液として調製した。

2.2 地質試料の採取地点と分析方法

埼玉県中西部地域の2地点で地質試料A及びB（掘削深度：地点A 30 m、地点B 20 m）を掘削採取した（Fig. 1）。Fig. 1の右上には、埼玉県内における当該地域の位置関係を示した。表層0.3 mから約0.5 m間隔で分析用の地質試料を約30 gずつ採取した。地質試料をより細かく粉碎したほうが分析精度の向上に繋がるが、ここでは採取した地質試料を環境省告示18号²²⁾に基づき調製し

Fig. 1 Map of the locations of the sampling points of groundwater (○) and sediment-core samples (●).

た。具体的には、試料を風乾後、2 mm メッシュの篩いにかけてものをそのまま全含有量分析や抽出実験に用いた。地質試料中ヒ素の全量分解法としては底質調査法²³⁾に記載されている硝酸、硫酸、過塩素酸を用いる湿式分解法を、鉄の全量分解法としては硝酸、塩酸、過塩素酸を用いる湿式分解法を採用した。分解液を水で10倍希釈したものを試料溶液とし、これを用いてヒ素及び鉄の全含有量を測定した。掘削孔は観測用井戸としてそのまま利用し（ストレーナー設置区間：地点A 12~21 m、地点B 15~20 m）、地下水中のヒ素、鉄及びマンガン濃度をJIS法²⁴⁾に基づいて測定した。また、地下水のpH、EC、ORP、水位、色調及び臭気などを定期的に計8回（調査日：2010年7月7日、2011年3月10日、5月11日、5月31日、6月22日、9月6日、2012年1月24日、2月20日）測定した。

2.3 鉄酸化物分別溶解法

本研究では、鉄酸化物分別溶解法として改良BCR法、Tamm法及びDC法を選定した。各方法の抽出条件をTable 1に示す。本研究では抽出容器に50 mL遠沈管を用いたため、試料量と抽出溶媒量はそれぞれTable 1のように設定した。また、DC法^{20, 21)}ではクエン酸ナトリウム濃度を22%に設定しているが、高濃度のナトリウムイオンはヒ素の分析に妨害を及ぼしたため、ここではクエン酸ナトリウム濃度を2%に設定した。この方法はオリジナルのDC法とは抽出条件が異なるため、本文中では修正DC法と明記することにする。抽出操作の振とう方向は横方向、振幅は40 mm、振とう速度は 200 r min^{-1} に設定した。抽出容器にはポリスチレン製の50 mL遠沈管を用いた。抽出操作後、遠心分離（3000 rpm、20 min）により抽出液を固液分離し、上澄み液をメンブレンフィルター（孔径： $0.45 \mu\text{m}$ ）で濾過した。濾過後の抽出液については、pH、EC、濁度を測定した。地質試料の抽出

Table 1 Procedure for selective extraction of iron oxides.

Extraction method	Sample weight	Addition reagent	Extractant (Volume of extractant)	Conditions
Revised BCR	0.5 g	—	0.5 mol L ⁻¹ NH ₂ OH·HCl, adjusted to pH 1.5 with HNO ₃ (20 mL)	16 h shaking Room temperature
Tamm	0.3 g	—	0.2 mol L ⁻¹ (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ — 0.2 mol L ⁻¹ H ₂ C ₂ O ₄ (30 mL)	4 h shaking in the dark Room temperature
Revised DC	0.5 g	Na ₂ S ₂ O ₄ 0.5 g	2 % Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ (25mL)	16 h shaking Room temperature

実験では、振とう操作の過程で 0.45 μm 以下の土壌コロイドが生成する場合がある。測定したヒ素及び鉄がイオンとして溶出したものなのか、あるいは濁質由来なのかを識別するため、ここでは抽出液の濁度測定も行った。還元性物質であるジチオナイトはヒ素、鉄及びマンガンの定量を妨害したため、修正 DC 法では抽出液の pH、EC、濁度を測定した後、容器の蓋を少し開けた状態で抽出液を 2～3 日間放置し、抽出液中に残存しているジチオナイトを完全に酸化分解してから定量操作に移った。濾過後の抽出液に 1.5% 硝酸を加えて 10 倍希釈したものを試料溶液とし、試料溶液中のヒ素、鉄及びマンガンの濃度を測定した。地質試料から抽出される腐植物質は定量操作を大きく妨害する場合があるため、ここでは地質試料の抽出液を用いて各金属成分の添加回収実験を実施し、腐植物質などの影響が無いことを予め確認した。

本研究では、ヒ素溶出メカニズムの解析手法として適用する鉄酸化物分別溶解法について検討するため、水酸化鉄 (Fe(OH)₃)、ゲータイト (FeOOH) 及びヘマタイト (Fe₂O₃) にヒ素溶液を添加して調製した合成試料を用いてヒ素と鉄の回収実験を行った。水酸化鉄は、市販の硫酸アンモニウム鉄 (Ⅲ)・九水和物から調製した。硫酸アンモニウム鉄 (Ⅲ)・九水和物 約 5 g を 0.05 mol L⁻¹ 硫酸 100 mL で溶解して調製した鉄溶液 (Fe (Ⅲ): 5.6 g L⁻¹) 10 mL をガラス製の 100 mL コニカルビーカーに分取し、水 30 mL と (1+4) アンモニア水溶液 3 mL を添加して静かに加温しながら水酸化鉄を生成した。水酸化鉄の沈殿は、遠心分離機で固液分離 (3000 rpm, 20 min) した後、水で 5 回程度洗浄してから風乾した。風乾した水酸化鉄をメノウ乳鉢で細かく粉碎した。ゲータイト及びヘマタイトには市販品 (ゲータイト: Alfa Aesar 製 粒径 0.01 mm, ヘマタイト: 和光純薬製 粒径 0.01 mm) を使用した。水酸化鉄、ゲータイト及びヘマタイトをそれぞれ 50 mL 遠沈管に約 0.02 g ずつ精確にはかり取り、これに市販のヒ素ナトリウム (和光純薬製) を水に溶解して調製したヒ素溶液 (As (V): 1000 mg L⁻¹) 25 μL を添加して 1 日放置したものを鉄酸化物の合成試料として回収実験に用いた。ただし水酸化鉄の合成試料については、ヒ素溶液を添加して 1 日放置した直後の試料 (Fig. 5 の dry 0 day) の他、放置後に 4 日間乾燥した試料、8 日間乾燥した試料、32 日間乾燥した試料を用いて回収実験を実施した。各遠沈管にそれぞれ抽出溶媒を 25 mL ずつ加え、各鉄酸化物分別溶解法の抽出時間 (Table 1) にしたがって振とう操作を行った。合成試料を用いたヒ素及び鉄の回収実験における固液比は、地質試料の抽出実験での固液比 (Table 1) と大きく異なっているが、こ

こでは地質試料に含まれる鉄酸化物の含有量を想定して合成試料の採取量を決定した。固液比や試料粒径の違いは抽出効率に大きく影響を及ぼすため、合成試料における回収実験の結果と地質試料における抽出実験の結果を単純に比較することは困難であるが、各実験において鉄酸化物分別溶解法の比較検討は可能であると判断した。

2.4 地下水分析

埼玉県中西部地域の地下水質特性を把握するため、当該地域に分布する 5 箇所の周辺井戸 (Fig. 1) から地下水を採水した (周辺井戸 1, 2, 4 採水日: 2011 年 2 月 28 日, 周辺井戸 3, 5 採水日: 2011 年 9 月 6 日)。現場で地下水の pH、EC、ORP を測定するとともに、地下水の色調、臭気及び水温を記録した。研究所に持ち帰った地下水試料については、色調及び臭気を再度確認した後、pH 及び EC を測定した。地下水中のヒ素濃度、鉄濃度、マンガン濃度及びリン酸イオン濃度は JIS 法²⁴⁾ に基づいて測定した。

3. 結果及び考察

3.1 埼玉県中西部地域の地下水質特性

5 箇所の周辺井戸は、井戸深度が比較的浅く (井戸深度: 15～20 m)、還元状態 (ORP: -110 ～ -130 mV *vs.* Ag/AgCl) で高濃度の鉄 (23～38 mg L⁻¹) とマンガン (1.3～2.9 mg L⁻¹) を含むなど共通の地下水質特性を有していた (Table 2)。地下水の臭気は硫化水素臭、色調は採水直後の段階では無色透明で時間の経過と共に茶褐色へと変化した。地下水の pH は中性付近であり、リン酸イオン濃度は全ての周辺井戸で検出下限値未満 (<0.1 mg L⁻¹) であった。これらの地下水質特性の結果は、当該地域のヒ素溶出メカニズムは鉄還元型である可能性が高いことを示唆している。また、既往研究²⁵⁾ の結果から、当該地域の還元性地下水に含まれているヒ素は、ほぼ全て亜ヒ酸の形態で存在することが確認されている。したがって、当該地域では、鉄の還元溶出だけでなく、ヒ酸から亜ヒ酸への還元反応も地下水へのヒ素溶出に関与しているものと考えられる。ヒ素汚染の主たる要因が鉄酸化物の還元であることを評価するため、5 箇所の周辺井戸で検出されたヒ素濃度と鉄濃度の相関性について調べたところ、両者の間に良好な相関性は認められず (R²=0.045 (n=5))、地下水分析の結果からヒ素溶出メカニズムを特定することはできなかった。

2 地点の観測用井戸から採水した地下水は周辺井戸と同様に還元状態が強く、環境基準を上回るヒ素とともに高濃度の鉄及びマンガンが検出された (Table 2)。また、地下水の pH、EC、臭気や色調も周辺井戸と観測用井戸で概ね一致していた。これらの結果から、2 地点で掘削採

Table 2 Chemical composition of groundwater from neighboring and monitoring wells.

Well No.	Well depth (m)	pH	EC (mS m ⁻¹)	ORP (mV)	As (mg L ⁻¹)	Fe (mg L ⁻¹)	Mn (mg L ⁻¹)
1	20	6.4	38	-110	0.028	38	2.6
2	16	6.5	45	-110	0.017	26	1.5
3	Unknown	6.4	36	-130	0.013	30	1.5
4	15	6.4	39	-110	0.033	31	2.9
5	15	6.5	39	-130	0.028	23	1.3
Site A	21	6.6	38	-190	0.024	31	1.4
Site B	20	6.5	44	-200	0.030	34	2.1

取した地質試料を詳細に分析することにより、当該地域におけるヒ素溶出メカニズムが解析できるものと判断した。Table 2 の ORP は現場で、pH 及び EC はラボで測定した値である。また、Table 2 に示す観測用井戸の水質データは、定期的に 8 回採水して分析した結果の平均値である。

3.2 地質試料の分析結果

地質試料中のヒ素及び鉄の全含有量分析結果を Fig. 2, 3 に示す。ヒ素の全含有量は、地点 A, B どちらの地質試料においても砂層及び砂礫層で低い傾向にあり、シル

Fig. 2 Depth profiles of arsenic contents in sediment-core samples. Cl: Clay, Sl: Silt, Sd: Sand, Gv: Gravel.

Fig. 3 Depth profiles of iron contents in sediment-core samples. Cl: Clay, Sl: Silt, Sd: Sand, Gv: Gravel.

ト層及び粘土層で高い傾向にあった (Fig. 2)。ヒ素の全含有量が最も高かった深度は、地点 A では深度 9.8 m 付近、地点 B では深度 1.3 m 付近であった。地点 B では深度 1.2 m 付近まで盛土の存在が確認されたことから、旧表土である深度 1.3 m 付近で最大のヒ素全含有量が得られたものと考えられる。地点 A では深度 9.5 m 付近に暗褐色の火山灰土壌が、また深度 24.5 m 付近に黒褐色の泥炭土が堆積しており、有機物を多量に含むこれらの地層においてヒ素の全含有量は高くなる傾向を示した。全ての地層においてヒ素の全含有量は 50 mg kg^{-1} を下回っており、地点 A 及び B の地質試料からは人為的な汚染が疑われるような極端に高いヒ素含有量は検出されなかった。鉄の全含有量は、ヒ素全含有量の深度プロファイル (Fig. 2) とは異なっており、シルト層、粘土層や砂礫層など土質の違いによる大きな差は認められなかった (Fig. 3)。

地点 A 及び B の地質試料を目視観察したところ、地点 A では深度 11.6~21.2 m に、地点 B では深度 4.3~20.0 m に砂礫層あるいは砂層から成る帯水層が確認された (Fig. 2, 3)。周辺井戸の所有者に対する聞き取り調査の結果、井戸深度は全て 15~20 m の範囲であったことから (Table 2)、深度 11.6~21.2 m 及び深度 4.3~20.0 m の帯水層部分に環境基準を上回るヒ素を含む地下水が流れているものと考えられる。そこで、これらの帯水層部分进行分析することによりヒ素溶出メカニズムの解析を試みた。

帯水層部分におけるヒ素と鉄の全含有量を比較したところ、地点 A 及び B のどちらも両者の間に明瞭な相関性は認められなかった (Fig. 4)。過去の研究論文^{4~16)}では、帯水層を含む全ての地層を対象にヒ素と鉄の全含有量を比較しており、その際には両者の間に良好な相関性 ($R^2 = 0.40 \sim 0.93$) が認められているが、本研究では全ての地層を対象にヒ素と鉄の全含有量を比較しても両者の間に良好な相関性は認められなかった (地点 A : $R^2 = 0.17$ ($n = 60$), 地点 B : $R^2 = 0.11$ ($n = 40$))。以上の結果から、当該地域におけるヒ素溶出メカニズムの解析には鉄酸化物分別溶解法の適用が不可欠であることが分かった。

Fig. 4 Correlation between the contents of iron and arsenic in aquifers at site A and B.

3.3 鉄酸化物分別溶解法の検討

水酸化鉄の合成試料を用いて水による回収実験を行った結果、ヒ素及び鉄は全く回収されないことが分かった (Fig. 5)。この結果は、水酸化鉄は水に溶解せず、ヒ素 (ヒ酸イオン) は非常に強く水酸化鉄に吸着することを示している。

水酸化鉄の合成試料では、調製直後 (Fig. 5 の dry 0 day), 全ての鉄酸化物分別溶解法でヒ素及び鉄の回収率は90%以上となった。しかし、ヒ素溶液を添加した合成試料を数日間室温で乾燥すると、改良BCR法では鉄及びヒ素の回収率は徐々に減少する傾向が見られた (Fig. 5)。特に、ヒ素回収率の減少傾向は著しく、約1週間経過した段階でヒ素の回収率は40%に低下した (Fig. 5b)。室温で数日間放置することにより水酸化鉄合成試料の乾燥度合いが徐々に進行したため、鉄の抽出効率が低い改良BCR法では抽出時間内に鉄が十分回収されなかった可能性が考えられる。振とう操作の過程において、残存した水酸化鉄に溶出したヒ素の一部が再吸着 (合成試料を8日間乾燥した段階において、残存した水酸化鉄1g当たりに吸着したと予想されるヒ素量は約10mg) したため、ヒ素の回収率が大きく低下したものと考えられる。Davidsonらによる研究²⁶⁾においても、塩化ヒドロキシルアンモニウムを用いる方法では、シュウ酸-シュウ酸アンモニウム混合溶液を用いる方法に比べて鉄の抽出量が低くなることが確認されている。地質試料分析では、掘削後数日以上経過した試料を用いる場合がほとんどであることから、塩化ヒドロキシルアンモニウムを用いる方法 (改良BCR法やTessier法) を鉄還元型のヒ素溶出メカニズムの解析手法として適用することは非常に困難である。

一方、修正DC法及びTamm法では、試料調製後32

日間経過した段階でも水酸化鉄の合成試料を全量回収することができた (Fig. 5a)。また、修正DC法はゲータイやヘマタイトも抽出できるため (Fig. 5a), 仮にこれらの鉄酸化物が帯水層中に存在していてもヒ素の回収率は低下しないと考えられる (Fig. 5b)。抽出操作終了後における抽出液のpHは、改良BCR法が1.7, Tamm法が3.0, 修正DC法が6.0であったことから、修正DC法では酸可溶性態として存在するヒ素の影響も少ないと推察される。DC法で用いるクエン酸ナトリウムは、ジチオナイトの分解時に生成する硫黄と鉄の反応 (FeSを生成) を抑制する目的で添加されているため、クエン酸ナトリウムの添加量をオリジナルのDC法に比べて1/10以下に設定する修正DC法では硫化鉄の生成により鉄の抽出効率が低下する可能性が懸念されたが、抽出操作後の抽出液に沈殿は認められず、濁度の検出も確認されなかった。修正DC法で使用した抽出溶媒に含まれているクエン酸のモル濃度 (68 mmol L⁻¹) は、本地質試料から抽出された鉄のモル濃度 (7 mmol L⁻¹ 以下) に比べ過剰量であったため、硫化鉄の生成が抑制されたものと考えられる。

ヒ素は土壌中に水溶出態やイオン交換態としても存在するため、地点Aの地質試料の一部を用いてWenzelらの逐次抽出法²⁷⁾をベースにヒ素の存在形態 (水溶出態, イオン交換態, 酸可溶性態, 鉄酸化物態) を分析した。ただし、Wenzelらの方法では水溶出態と酸可溶性態の抽出方法は規定されていないため、水溶出態は土壤汚染対策法における環境省告示18号²²⁾を、酸可溶性態の抽出では改良BCR法^{18, 19)}に規定されている抽出溶媒 (0.11 mol L⁻¹ 酢酸溶液) を採用した。具体的な抽出条件をTable 3に示す。抽出実験の結果、水溶出態やイオン交換態として存在するヒ素は土質の違いに関わらず鉄酸化物態のヒ素に比べて極めて少ないことが分かった (Table 4)。したがって、鉄酸化物分別溶解法をそのまま地質試料に適用したとしても、水溶出態やイオン交換態として存在するヒ素の影響は極めて低いと考えられる。

3.4 地質試料への適用

各鉄酸化物分別溶解法による帯水層中のヒ素及び鉄の抽出実験結果をFig. 6, 7に示す。3種類の方法は固液比が異なるため、土壌試料1kgからのヒ素及び鉄の抽出量を図示した。

修正DC法では、分析結果に多少ばらつきがあるものの、地点A及びBのどちらにおいてもヒ素と鉄の抽出量の間に良好な相関性が認められた (Fig. 6, 7 ●プロット)。抽出液中のヒ素及び鉄の濃度比率 (As/Fe) の平均

Fig. 5 Recoveries of iron (a) and arsenic (b) from synthetic samples using various selective extraction methods for iron oxides.

Table 3 Procedure for the sequential extraction method.

Step	Fraction	Sampling weight	Extractant (Volume of extractant)	Conditions
1	Water soluble	1 g	Water (10 mL)	6 h shaking Room temperature
2	Exchangeable		0.05 mol L ⁻¹ (NH ₄) ₂ SO ₄ (25 mL)	4 h shaking Room temperature
3	Acid soluble		0.11 mol L ⁻¹ CH ₃ COOH (25mL)	16 h shaking Room temperature
4	Fe oxides		0.2 mol L ⁻¹ (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ – 0.2 mol L ⁻¹ H ₂ C ₂ O ₄ (25 mL)	4 h shaking in the dark Room temperature

Table 4 Sequential extraction of arsenic (mg kg^{-1}) from sediment-core samples at Site A.

Depth (m)	Water soluble As	Exchangeable As	Acid soluble As	As bound to Fe oxide
0.3	0.05	<0.02	1.7	32
1.3	0.07	<0.02	1.8	21
2.3	0.02	<0.02	0.41	4.8
3.3	0.03	0.03	0.57	6.3
4.3	0.02	0.02	0.39	5.2
5.3	0.02	<0.02	0.29	4.0
6.3	0.02	0.04	0.45	5.9
7.3	0.01	0.03	0.30	2.9
8.3	0.04	0.12	1.3	8.8
9.3	0.05	0.10	1.7	7.7
10.3	0.10	0.05	2.4	19
11.3	0.10	0.06	1.7	14
12.3	0.04	0.02	0.48	5.1
13.3	<0.01	<0.02	0.26	3.1
14.3	0.02	<0.02	0.28	3.5
15.3	0.01	<0.02	0.21	3.2
16.3	<0.01	<0.02	0.37	5.2
17.3	0.03	0.02	0.48	5.8
18.3	0.04	0.02	0.67	8.2
19.3	0.03	<0.02	0.29	4.0

値は、地点 A で 0.68×10^{-3} ($n=19$)、地点 B で 0.86×10^{-3} ($n=32$) であり、これらの値は観測用井戸 A 及び B で採水した地下水に含まれていたヒ素及び鉄の濃度比率の平均値（地点 A : 0.77×10^{-3} ($n=8$)、地点 B : 0.88×10^{-3} ($n=8$)) と概ね一致した。これらの結果は、修正 DC 法は当該地域におけるヒ素溶出メカニズムの解析手法として適しており、ヒ素汚染の原因は鉄酸化物の還元と密接に関連していることを示している。ただし、3.1 でも述べたように当該地域の地下水ではヒ素は亜ヒ酸の形で検出されていることから、ヒ酸から亜ヒ酸への還元反応に伴うヒ素溶出も同時に発生しているものと考えられる。当該地域の地下水からは、 mg L^{-1} レベルのマンガンも検出されているが (Table 2)、抽出液中のヒ素及びマンガンの濃度比率 (As/Mn) の平均値は、地点 A で 0.11 ($n=19$)、地点 B で 0.095 ($n=32$) であり、観測用井戸 A 及び B におけるヒ素及びマンガンの濃度比率の平均値（地点 A : 0.017 ($n=8$)、地点 B : 0.014 ($n=8$)) とは大きくかけ離れていた。当該地域におけるヒ素の供給源は、主として鉄酸化物であると考えられる。

改良 BCR 法では、修正 DC 法に比べてヒ素と鉄の相関性が低いことが確認された (Fig. 6, 7 ▲プロット)。また、ヒ素及び鉄の抽出量は修正 DC 法に比べてどちらも低値を示していたことから、改良 BCR 法では鉄酸化物を完全に抽出することができず、残存した鉄酸化物にヒ素が再吸着した可能性が考えられる。Tamm 法では、修正 DC 法と比べてヒ素抽出量は概ね一致したものの、鉄抽出量は約 2 倍となった (Fig. 6, 7 ○プロット)。帯水層中には多量の磁鉄鉱が含まれていたため、磁鉄鉱も抽出可能²⁸⁾ な Tamm 法では鉄抽出量が増加したものと考えられる。DC 法も磁鉄鉱を抽出することができる方法であるが、この方法では粒径が大きいままだと磁鉄鉱が溶解しないという報告²⁹⁾ がある。実際にフェライト磁石を用いて帯水層部分から採取した磁鉄鉱を目視観察したところ、粒径は中砂から粗砂程度 (0.2~2 mm) であっ

Fig. 6 Correlations between extracted iron and arsenic from aquifers at site A by the revised DC, Tamm, and revised BCR methods. **Fig. 7** Correlations between extracted iron and arsenic from aquifers at site B by the revised DC, Tamm, and revised BCR methods.

た。帯水層における磁鉄鉱の存在とその粒径が Fig. 6, 7 の結果に反映されたものと推察される。

過去の研究論文では、鉄酸化物分別溶解法として塩化ヒドロキシルアンモニウム^{8, 10, 12, 13)}、シュウ酸-シュウ酸アンモニウム混合溶液^{7, 11, 14~16)}を用いる方法が一般的に採用されており、本研究のようにジチオナイト-クエン酸ナトリウム溶液を地質試料に適用してヒ素溶出メカニズムの解明を試みている研究例としては、Nath らによる論文⁹⁾と Phuong らによる論文³⁰⁾が報告されているのみである。Nath らは、DC 法を組み入れた逐次抽出法の分析結果から堆積物中のヒ素は主として鉄酸化物態として存在していることを確認しているものの、抽出されたヒ素と鉄の相関性については調べていない。また、Phuong らは鉄酸化物態として存在するヒ素量を分析しておらず、堆積物中のヒ素全含有量と DC 法による鉄抽出量の相関性を調べて両者の間に良好な相関性 ($R^2=0.87\sim0.89$) が

得られたと報告している。本研究の分析結果を基にヒ素の全含有量と修正 DC 法による鉄抽出量の関係を調べたところ、両者の間の決定係数 (R^2) は地点 A で 0.66 ($n=19$)、地点 B で 0.15 ($n=32$) となった。ヒ素の全含有量分析では鉄酸化物態を含む様々な形態のヒ素が検出されるため、ヒ素全含有量と鉄抽出量の間の決定係数は、Fig. 6, 7 における決定係数に比べて低値を示したものと考えられる。

3.5 地下水へのヒ素溶出メカニズムの解析

修正 DC 法により帯水層部分の地質試料を分析した結果、当該地域では鉄酸化物の還元にともないヒ素が地下水中へ溶出していることが分かった。そこで本項では、帯水層中に含まれるヒ素及び鉄の発生源について検討した。

観測用井戸 A 及び B の地下水位を 8 回の定期採水の際に測定したところ、春から初夏の時期 (2011 年 5 月 11 日測定) における地下水位は、他の時期に計測した地下水位よりも約 1 m 程度低下していることが観察された (Table 5)。観測用井戸 A 及び B の地下水はどちらも被圧地下水であるため、井戸内の地下水位は実際に採水している帯水層の上端 (観測用井戸 A: 深度 11.6 m, 観測用井戸 B: 深度 4.3 m) よりも大幅に上昇しているが、井戸内における地下水位の変動は帯水層内における地下水位の変動に直結している。したがって、Table 5 の結果は春から初夏にかけて帯水層内の地下水位が一時的に低下していることを示している。荒川低地の北部に位置する当該地域は水田地帯であり、水田を所有する農家の方々に対する聞き取り調査の結果、水田灌漑用水としての地下水利用が地下水位の季節変動の原因であることが判明した。掘削業者が作成した地点 A におけるボーリング柱状図には「帯水層直上のシルト層は含水量が多く、特に 11.2 m 以深は非常にゆるい」、地点 B におけるボーリング柱状図には「帯水層直上のシルト層は含水量がやや多く粘性強い」とそれぞれ記録されていた。これらの記録から、帯水層中の地下水は直上のシルト層中にまで含浸していた可能性が確認された。地点 A 及び B における帯水層の直上シルト層 (地点 A: 深度 11.3 m, 地点 B: 深度 3.8 m) を対象に修正 DC 法を用いて抽出実験を実施したところ、抽出液中のヒ素及び鉄の濃度比率 (As/Fe) は地点 A で 0.78×10^{-3} 、地点 B で 0.97×10^{-3} であり、帯水層部分を抽出した際に得られた抽出液中のヒ素及び鉄の濃度比率の平均値 (地点 A: 0.68×10^{-3} ($n=19$), 地点 B: 0.86×10^{-3} ($n=32$)) と近い値となった。また、修正 DC 法による直上シルト層からのヒ素抽出量は、地点 A で 9.0 mg kg^{-1} 、地点 B で 10 mg kg^{-1} であり、どちらも帯水層から抽出されたヒ素量に比べて 2~5 倍程度高い数値となった。以上のことから、当該地域では還元性地下水が帯水層直上のシルト層に含浸することでシルト層中のヒ素及び鉄が間隙水中へと溶出し、水田用灌漑用水の利

用に伴う地下水位の低下によりシルト層中の間隙水に溶出したヒ素及び鉄が帯水層中へと移動・溶出したものと推察された。埼玉県が一般公開している Web データ³¹⁾ を利用して、当該地域周辺のボーリング柱状図を入手して確認したところ、当該地域一帯には有機物含量の高い泥炭土が堆積していることが認められた。泥炭土による地下水の還元化と水田利用に伴う地下水位の低下により、当該地域では環境基準を上回る自然由来のヒ素が地下水へと溶出したものと推察される。シルト層に磁鉄鉱が含まれている場合、磁鉄鉱の粒径は帯水層に含まれている磁鉄鉱に比べて小さい可能性が高く、その際には修正 DC 法でも鉄が抽出される可能性が考えられる。フェライト磁石を用いてシルト層 (地点 A: 11.3 m, 地点 B: 3.8 m) から磁鉄鉱を採取したところ、地点 A 及び B のシルト層 1 kg から 0.325 g 及び 0.275 g の磁鉄鉱が採取された。フェライト磁石で全ての磁鉄鉱が採取されたわけではないが、修正 DC 法でシルト層を抽出した際の鉄抽出量は地点 A で 11.5 g kg^{-1} 、地点 B で 10.3 g kg^{-1} であったことから、仮に修正 DC 法でシルト層中の磁鉄鉱が抽出されたとしても、 As/Fe に対する影響は大きくないと考えられる。また、抽出溶媒中のクエン酸濃度は 68 mmol L^{-1} であり、シルト層から抽出された鉄濃度 (地点 A: 3.5 mmol L^{-1} 、地点 B: 3.2 mmol L^{-1}) に比べて過剰量であったため、鉄分を多く含むシルト層の抽出試験でも硫化鉄の生成に伴う鉄抽出率の低下はなかったものと考えられる。

4. まとめ

本研究の結果を以下に示す。

1) 地下水質を測定した結果、埼玉県中西部地域における地下水ヒ素汚染は鉄酸化物の還元溶出が主な要因であることが推察された。ただし、過去の研究結果²⁵⁾ から地下水中のヒ素は亜ヒ酸であることが判明しているため、当該地域ではヒ酸から亜ヒ酸への還元反応も地下水へのヒ素溶出に関与しているものと考えられる。

2) 地質試料を分析した結果、ヒ素及び鉄の全含有量に相関性は認められなかった。

3) 当該地域のヒ素溶出メカニズムを解析するための鉄酸化物分別溶解法としては、ジチオオナイト-クエン酸ナトリウム溶液を用いる修正 DC 法が適していることが分かった。

4) 修正 DC 法を地質試料に適用したところ、ヒ素及び鉄の抽出量に良好な相関性が認められた。また、地下水及び抽出液に含まれていたヒ素と鉄の濃度比率は概ね一致したことから、ヒ素の供給源は主として鉄酸化物であることが判明した。

5) 地下水位の季節変動を確認したところ、当該地域では水田用灌漑用水の利用に伴う地下水位の低下が認められた。

6) 当該地域一帯に分布する泥炭土による地下水の還元化と水田利用に伴う地下水位の低下により、埼玉県中西部地域では環境基準を上回る自然由来のヒ素が地下水へと溶出している可能性が認められた。

ヒ素による地下水汚染は、埼玉県のみならず全国各地で数多く報告されている³²⁾。環境省が策定した地下水質モニタリングの手引き³³⁾ では、地下水汚染が自然由来で

Table 5 Fluctuations in groundwater levels in monitoring wells.

	Groundwater level (m)							
Site A	-1.6	-1.6	-2.8	-1.2	-1.9	-0.8	-1.7	-2.1
Site B	-2.0	-1.8	-3.5	-1.9	-2.8	-1.3	-2.3	-2.6
Measurement date	2010	2011	2011	2011	2011	2011	2012	2012
	7/7	3/10	5/11	5/31	6/22	9/6	1/24	2/20

ある場合には飲用指導などの徹底を条件に継続監視調査の終了を認めている。しかし、自然由来の判断には、地下水質や地質などの測定結果を考慮することが望ましいとしている。本研究は自然由来の判別に寄与するデータを提供することができるため、国内におけるヒ素モニタリング井戸の削減など行政施策の効率化にも役立つものと考えている。ただし、本手法は鉄還元型の汚染メカニズムに対応した解析手法であり、これ以外のメカニズムが疑われる場合にはヒ素及び鉄の相関性以外の様々な化学的因子の解析が不可欠である。

謝 辞

本研究は、平成25～27年度、独立行政法人日本学術振興会科学研究費補助金（基盤研究（C））、課題番号22510095）の援助を受けて行われたことを記して謝意を表する。

（原稿受付 2016年6月20日）

（原稿受理 2017年2月3日）

参 考 文 献

- 1) Mandal, B.K., Suzuki, K., 2002. Arsenic round the world: a review. *Talanta* 58(1), 201-235.
- 2) Smedley, P.L., Kinniburgh, D.G., 2002. A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry* 17(5), 517-568.
- 3) 島田充堯, 2009. 自然由来重金属等による地下水・土壌汚染問題の本質：ヒ素. 応用地質技術年報 (29), 31-59.
- 4) Berg, M., Tran, H.C., Nguyen, T.C., Pham, H.V., Schertenleib, R., Giger, W., 2001. Arsenic contamination of groundwater and drinking water in Vietnam: A human health threat. *Environmental Science and Technology* 35(13), 2621-2626.
- 5) Berg, M., Stengel, C., Pham, T.K.T., Pham, H.V., Sampson, M.L., Leng, M., Samreth, S., Fredericks, D., 2007. Magnitude of arsenic pollution in the Mekong and Red River Deltas-Cambodia and Vietnam. *Science of the Total Environment* 372(2-3), 413-425.
- 6) Nguyen, K.P., Itoi, R., 2009. Source and release mechanism of arsenic in aquifers of the Mekong Delta, Vietnam. *Journal of Contaminant Hydrology* 103(1-2), 58-69.
- 7) Berg, M., Pham, T.K.T., Stengel, C., Buschmann, J., Pham, H.V., Nguyen, V.D., Giger, W., Stüben, D., 2008. Hydrological and sedimentary controls leading to arsenic contamination of groundwater in the Hanoi area, Vietnam: The impact of iron-arsenic ratios, peat, river bank deposits, and excessive groundwater abstraction. *Chemical Geology* 249(1-2), 91-112.
- 8) Guo, H., Yang, S., Tang, X., Li, Y., Shen, Z., 2008. Groundwater geochemistry and its implications for arsenic mobilization in shallow aquifers of the Hetao Basin, Inner Mongolia. *Science of the Total Environment* 393(1), 131-144.
- 9) Nath, B., Berner, Z., Chatterjee, D., Mallik, S.B., Stüben, D., 2008. Mobility of arsenic in West Bengal aquifers conducting low and high groundwater arsenic. Part II: Comparative geochemical profile and leaching study. *Applied Geochemistry* 23(5), 996-1011.
- 10) Selim Reza, A.H.M., Jean, J.-S., Yang, H.-J., Lee, M.-K., Woodall, B., Liu, C.-C., Lee, J.-F., Luo, S.-D., 2010. Occurrence of arsenic in core sediments and groundwater in the Chapai-Nawabganj District, northwestern Bangladesh. *Water Research* 44(6), 2021-2037.
- 11) Hoang, T.H., Bang, S., Kim, K.-W., Nguyen, M.H., Dang, D.M., 2010. Arsenic in groundwater and sediment in the Mekong River delta, Vietnam. *Environmental Pollution* 158(8), 2648-2658.
- 12) 西澤貴樹, 加藤雅彦, 北沢遙, 佐藤健, 2012. 濃尾平野西濃地域におけるヒ素の存在形態と地下水への溶出. 土木学会論文集 C 68(4), 670-679.
- 13) Masuda, H., Okabayashi, K., Maeda, S., Seddique, A.A., Mitamura, M., Shinoda, K., 2013. Sequential chemical extraction of arsenic and related elements from the Holocene sediments of Sonargaon, Bangladesh, in relation to formation of arsenic-contaminated groundwater. *Geochemical Journal* 47(6), 651-661.
- 14) Smedley, P.L., Zhang, M., Zhang, G., Luo, Z., 2003. Mobilisation of arsenic and other trace elements in fluviolacustrine aquifers of the Huhhot Basin, Inner Mongolia. *Applied Geochemistry* 18(9), 1453-1477.
- 15) Swartz, C.H., Blute, N.K., Badruzzaman, B., Ali, A., Brabander, D., Jay, J., Besancon, J., Islam, S., Hemond, H.F., Harvey, C.F., 2004. Mobility of arsenic in a Bangladesh aquifer: Inferences from geochemical profiles, leaching data, and mineralogical characterization. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68(22), 4539-4557.
- 16) 和澄利美, 渡辺知也, 赤井純治, 2012. タイ島におけるボーリングコア堆積物の鉱物・化学組成とヒ素の存在形態. 地学団体研究会専報 (58), 51-62.
- 17) Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* 51(7), 844-851.
- 18) Rauret, G., Lopez-Sanchez, J.-F., Sahuquillo, A., Barahona, E., Lachica, M., Ure, A.M., Davidson, C.M., Gomez, A., Lück, D., Bacon, J., Yli-Halla, M., Muntau, H., Quevanviller, Ph., 2000. Application of a modified BCR sequential extraction (three-step) procedure for the determination of extractable trace metal contents in a sewage sludge amended soil reference material (CRM 483), complemented by a three-year stability study of acetic acid and EDTA extractable metal content. *Journal of Environmental Monitoring* 2(3), 228-233.
- 19) Mossop, K.F., Davidson, C.M., 2003. Comparison of original and modified BCR sequential extraction procedure for the fractionation of copper, iron, lead, manganese and zinc in soils and sediments. *Analytica Chimica Acta* 478(1), 111-118.
- 20) 伊藤豊彰, 1997. 土壌環境分析法. 土壌環境分析法編集員会編, 博友社, 東京, pp.288-294.
- 21) 中井信, 2000. 土壌機能モニタリング調査のための土壌、水質及び植物体分析法. 財団法人日本土壌協会, 東京, pp.86-90.
- 22) 環境省, 2002. 土壌溶出量調査に係る測定方法 付表. URL. <http://www.env.go.jp/kijun/dt1-1.html> (2016年4月時点).
- 23) 環境省水・大気環境局, 2012. 底質調査方法. pp.152-158, 178-189.
- 24) 財団法人日本規格協会, 2013. JIS K0102 工場排水試験方法. pp.179-189, 227-234, 244-253.
- 25) 石山高, 高橋基之, 2009. アノードレックスストリッピングボルタメトリーによる地下水中無機態ヒ素のオンサイト化学形態分析. 水環境学会誌 32(2), 93-98.
- 26) Davidson, C.M., Hursthouse, A.S., Tognarelli, D.M., Ure, A.M., Urquhart, G.J., 2004. Should acid ammonium oxalate replace hydroxylammonium chloride in step 2 of the revised BCR sequential extraction protocol for soil and sediment?. *Analytica Chimica Acta* 508(2), 193-199.
- 27) Wenzel, W.W., Kirchbaumer, N., Prohaska, T., Stingeder, G., Lombi, E., Adriano, D.C., 2001. Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta* 436(2), 309-323.
- 28) Chao, T.T., Zhou, L., 1983. Extraction techniques for selective dissolution of amorphous iron oxides from soils and sediments. *Soil Science Society of America Journal* 47(2), 225-232.
- 29) Richard, H.L., William, P.I., 2009. Methods of soil analysis Part 3. Chemical methods. Soil Science Society of America, Madison, WI, USA, pp. 645-646.
- 30) Phuong, N.M., Kang, Y., Sakurai, K., Sugihara, M., Kien, C.N., Bang, N.D., Ngoc, H.M., 2012. Arsenic contamination in groundwater and its possible sources in Hanam, Vietnam. *Environmental Monitoring and Assessment* 184(7), 4501-4515.
- 31) 埼玉県環境科学国際センター, 2015. 地図で見る埼玉の環境 Atlas Eco Saitama 埼玉県ボーリング柱状図. URL. <http://www.pref.saitama.lg.jp/a0502/gis/atlaseco.html> (2016年4月時点).

32) 環境省水・大気環境局, 2015. 平成 26 年度地下水質測定結果.
URL. http://www.env.go.jp/water/report/h27-02/h27-01_full.pdf (2016 年 4 月時点).

33) 環境省 水・大気環境局, 2008. 地下水質モニタリングの手引き. URL. https://www.env.go.jp/water/chikasui_jiban/conf/tebiki.pdf (2016 年 4 月時点).

[論 文 要 旨]

埼玉県中西部地域では、自然由来の地下水ヒ素汚染が頻繁に認められている。この地域の地下水質特性は概ね共通しており、還元環境下の地下水からヒ素とともに高濃度の鉄が検出されている。本研究では、鉄酸化物分別溶解法を適用して当該地域における地下水へのヒ素溶出メカニズムを解析する。抽出法としては改良 BCR, Tamm, 修正 DC 法を選定し、これらの方法を掘削した地質試料（地点 A 及び B）へ適用した。地質試料を用いた抽出実験の結果から、ジチオナイトークエン酸ナトリウムの混合溶液を用いる修正 DC 法が当該地域におけるヒ素溶出メカニズムの解析手法として適していることが分かった。修正 DC 法によるヒ素及び鉄の抽出量の関係は、良好な直線となった（地点 A : $R^2=0.75$ ($n=19$), 地点 B : $R^2=0.65$ ($n=32$))。この結果から、当該地域の地下水ヒ素汚染は鉄の還元溶出と深く関わっており、ヒ素の供給源は主として地質中の鉄酸化物であることが分かった。

キーワード：ヒ素；地下水；溶出メカニズム；選択抽出；埼玉県