



# 名古屋市内の地下水中のヒ素

## ～その起源を推定する～

### ▶▶▶ ヒ素について

ヒ素は、ヒ化ガリウムとしてLEDや携帯電話などの電子部品に用いられ、現代社会には欠かせない元素の1つとなっています。一方で、生物に対する毒性が強いことが知られ、農薬や木材防腐剤として使用されるほか、土呂久ヒ素公害などで、急性や慢性のヒ素中毒が報告されています。ヒ素化合物としては、無機ヒ素化合物として、アルシン、亜ヒ酸、ヒ酸がよく知られ、アルシンはヒ化水素ともいい、常温では無色の気体で猛毒です。亜ヒ酸は、白色無臭の粉末であり、ヒ酸は、潮解性を示す白色粉末です。自然界では、無機ヒ素化合物のメチル化が生じ、モノメチルアルソン酸などの有機ヒ素化合物が存在します。毒性は、亜ヒ酸(3価)が最も毒性が強く、以下ヒ酸(5価)、有機ヒ素化合物の順に毒性が小さくなっています。

また、自然界にはヒ素を含む鉱物は500種以上あることが知られており、主なヒ素鉱物として、硫ヒ鉄鉱(FeAsS)、ヒ鉄鉱(FeAs<sub>2</sub>)、鶏冠石(As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>)などがあります。

### ▶▶▶ 名古屋市の土壌・地下水中のヒ素汚染の実態と特徴

名古屋市では、平成元年度以降、市内地下水中の有害物質について常時監視を行っています。そのうち、ヒ素を測定対象とした1060試料の中で地下水の環境基準値0.01mg/Lを超過したものは106試料あり、基準超過率は10%でした。

また、平成9年度以降、法律などに基づき事業者から市に報告のあった土壌・地下水汚染は、623地点で1533件(物質ベース)ありましたが、そのうち、ヒ素が対象となっている事例は、土壌溶出量基準超過で263件、土壌含有量基準超過で18件、地下水環境基準超過で26件報告<sup>1)</sup>されています(平成28年度末現在)。

これらの汚染の特徴として、事業者自らヒ素化合物を製造・使用したことによる高濃度汚染もありますが、大部分は各基準値の10倍未満(土壌溶出基準超過試料の約73%、含有量基準超過試料の約83%、地下水環境基準超過試料の92%を占める)の低濃度汚染となっていることが挙げられます。

汚染実態と特徴を地域的に把握するため、GISソフト(MANDARA<sup>2)</sup> ver.9.34)を使用して、地下水中のヒ素の平面分布を解析した結果を図1に示します。図中の黒丸プロットは、測定地点(井戸)を表し、各測定地点の濃度を用いて、濃度コンター図として表しています。その結果、主として、名古屋市西部および南部地域に、環境基準値を超過する濃度のヒ素が分布していることがわかります。なお、井戸の深さを考慮せず平面での解析を行っていますが、西部の基準超過井戸は、20～30mおよび50～80mの深さで、南部では、100～200mの深さとなっています。

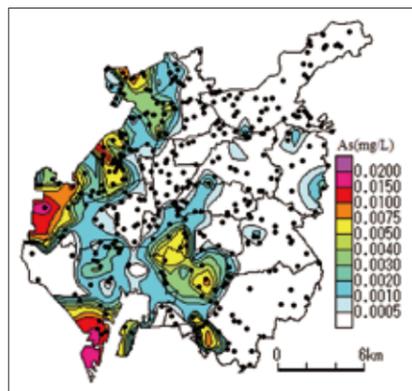


図1 市内地下水中のヒ素の平面分布

### ▶▶▶ ヒ素の起源は?

桑原<sup>3)</sup>によると、濃尾平野の地層の重なりは、図2に示すように、名古屋市東部から、三重県の養老山地に向かって沈み込んでいると報告されています。

以前、調査センターだより第10号において調査研究の内容を紹介しましたが、自然由来の土壌・地下水汚染に対し、適切で合理的な対策に寄与することを目的に、当調査センターでは、市内ボーリング調査で得られた土壌コア試料を収集し、そのコア試料中のヒ素濃度を

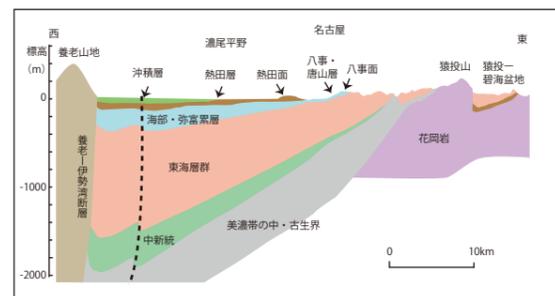


図2 濃尾平野の地層の重なり (桑原<sup>3)</sup>を一部改変)

測定するとともに、名城大学の牧野内教授に地層分類を依頼し、各地層でのヒ素含有量の解析を行っています。図3に各地層でのヒ素含有量を示します。最大値は、熱田層上部で認められ、Bowen<sup>4)</sup>がとりまとめた一般的な土壌中(鉱山等を除く)の文献値の最大値と同等の濃度でした。しかし、中央値(図中の四角はそれぞれ25パーセントイル<sup>1)</sup>、75パーセントイル<sup>1)</sup>を表す)は、ほぼ文献中央値と同じ値であり、全ての地層で特に濃度が高い傾向は認められませんでした。

ヒ素濃度が高かった土壌試料についてX線マイクロアナライザー付き電子顕微鏡による元素分析(EDSマッピング)を行った結果を図4に示します。これらの画像では、最も左側の電顕画像中に認められる土壌粒子(白色の粒子)の表面における元素濃度をそれぞれ色により表しています。例えば、シリカ画像では、白色が最も濃度が高く、以下、赤色、黄色、緑色、水色、青色、黒色の順で濃度が低くなっています。シリカ、鉄、硫黄の画像では、比較的濃度が高いため、電子顕微鏡の画像と同様な、輪郭のはっきりした土壌粒子画像で、土壌粒子表面にこれらの元素が分布していることがわかります。しかし、ヒ素の画像においては、低濃度であるため、粒子の輪郭が不明瞭な画像となって画像全体に黄色の点が分布しています(注:ヒ素の画像の場合、濃度が低いため、色は黄色、黒色の二段階でプロットされ、他の元素のプロットとは異なっています。)

この結果から、ヒ素濃度が高かった土壌試料においても、ヒ素が特異的に濃く集まっているわけではなく、薄く均一な濃度で分布していることがわかります。したがって、ヒ素を含む鉱石等が関与しているとは考えがたく、一方で、海成層<sup>2)</sup>の特徴的な元素である鉄・硫黄は多く存在していることから、この土壌が海成層由来である可能性が考えられました。

濃尾平野の西部は、海進と海退<sup>3)</sup>を繰り返した結果、海成粘土層と砂礫層などが積み重なっていることが知られており、熱田層上部の一部と熱田層下部や沖積層は海成粘土層とされています。

島田<sup>5)</sup>によると、土壌・岩石中のヒ素は、砂・砂礫に比べ、粘土・シルトの方が1桁高い傾向があり、更に、海成か陸成かは、海成の方が一般に高いと報告されています。また、海成層中には、黄鉄鉱に取り込まれたヒ素が存在し、環境中で酸化分解を受け、溶出すると報告されています。

名古屋市西部の熱田層上部基底面は40～60mの深さにあるといわれている<sup>6)</sup>ことから、当調査センターでは、これらの地層から

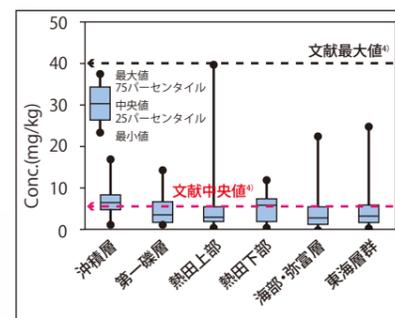


図3 地層ごとのヒ素濃度の分布範囲

地下水中にヒ素が溶出した結果、環境基準値超過のヒ素が検出されていると推定しています。

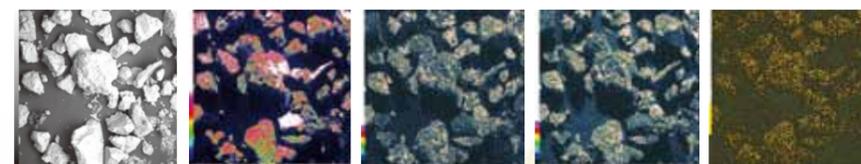


図4 土壌試料のEDSマッピング結果

### ▶▶▶ 今後の検討

現在、当調査センターでは、名古屋市を3km四方に区別して1地点ずつボーリング調査して収集した土壌試料の分析を行っていますが、市内全域の土壌試料が収集できてはおりません。今後は、引き続き、土壌試料の収集に努めるとともに、地下水との関係を明確にするため、土壌からのヒ素の溶出について研究し、地下水や土壌汚染対策等に役立てていく予定です。

#### 語句説明

- \*1 パーセントイル値: データを小さい方から順に並べて、どこに位置するのかを表す数字のこと。測定値が100個あったとすると、25パーセントイルは25番目、75パーセントイルは75番目の位置を表します。
- \*2 海成層(海成堆積物): 堆積物が海底で形成されたことを示す用語で、堆積物や堆積岩の記載に使われます。海岸から大洋底まで幅広い堆積環境があります。海成層の反対は非海成層または陸成層といえます。
- \*3 海進・海退: 海進とは、陸地が海の進入を受け、海岸線が陸側に移動することで、海退はその逆になります。

#### 参考文献等

- 1)名古屋市環境局資料
- 2)谷謙二(2008), MANDARA:KTGIS.net, <http://ktgis.net/mandara/>
- 3)桑原(1968):第四紀研究,7,235-247
- 4)H.J.M.Bowen(1979): Env.Chem.of the Elements, Academic Press
- 5)島田允堯(2009):応用地質技術年報,29,31-59
- 6)(社)土質工学会中部支部編(1988):最新名古屋地盤図