

大阪北摂地域におけるヒ素の地球化学的挙動とヒ素含有地下水の形成機構

Geochemical behavior of arsenic and mechanism of its groundwater pollution in the northern part of Osaka Prefecture

伊藤 浩子[1], 益田 晴恵[2]

Hiroko Itoh[1], Harue Masuda[1]

[1] 阪市大・理・地球, [2] 阪市大・理・地

[1] Dept. Geosci., Osaka City Univ.

大阪府箕面市と池田市伏尾のヒ素含有地下水と、その近傍の土壌・岩石の分析をおこない、天然におけるヒ素汚染地下水の形成機構を考察した。

湧水中の総ヒ素濃度は2~54ppbで、溶出経路で黄鉄鉱中のヒ素含有量が大きい岩石と反応した湧水ほど、溶存ヒ素濃度が高くなる傾向がある。被覆土壌を通過する湧水中のヒ素は、水のpHの低下に伴って土壌中粒子に吸着する。また土壌中の微生物活動が間接的に関与することで水中の無機態ヒ素の還元反応が進行し、一部はアルシンまで還元され大気中に発散している可能性がある。溶存ヒ素濃度は一次的には岩石の黄鉄鉱中のヒ素含有量に規制されるが、土壌も水質形成に大きく関与している。

大阪府北摂地域では、環境基準値を超過する自然由来のヒ素含有水の存在が知られている。本研究では大阪府箕面市の北部に位置する上止々呂美・下止々呂美地区と池田市伏尾を対象に、ヒ素を含有する湧水の主成分組成とヒ素濃度を定量し、その季節変動を追跡した。またその近傍から土壌と岩石を採取し、ヒ素を吸着態・炭酸塩態、酸化物態、有機態、難溶態の4化学態に分別して定量した。土壌については化学形態別に季節変動を追跡した。これらの結果から、ヒ素の地球化学的性質と生物活動の影響に特に注目して、ヒ素汚染地下水の形成機構を検討した。

研究地域の基盤岩は主として中生代丹波層群の砂質岩と頁岩であり、緑色岩を含んでいる。上止々呂美地区では水は基盤岩から直接湧出しているか、薄い被覆土壌から湧出している。下止々呂美地区では水は比較的厚い被覆土壌中を通過して湧出している。

湧水はいずれもCa²⁺-HCO₃-型の水質を示し、pHは中性から弱アルカリ性で夏期から秋期に低くなる。また湧水中のヒ素はほとんどが無機態のヒ素である。総ヒ素濃度は2~54ppbで、分析した試料の多くは上止々呂美地区の方が下止々呂美地区よりも高い値を示す。主成分組成の結果より、岩石から直接湧出している上止々呂美地区では、岩石の化学的風化作用が水質を決定する主要な要因となっている。溶存ヒ素濃度は硫酸イオン濃度とよい正の相関を示す。また上止々呂美地区の緑色岩中の黄鉄鉱の硫黄同位体比は+1.4‰、水の硫酸イオンの硫黄同位体比は+2~3‰である。これらの値は、岩石の黄鉄鉱中に微量成分として固定されているヒ素が水中のヒ素の主な供給源となっていることを示唆する。一方、被覆土壌の厚い下止々呂美地区では、水の主成分組成の結果より、土壌の存在が水質形成に影響している可能性が高い。基盤岩の頁岩中の黄鉄鉱の硫黄同位体比が+0.1‰であるのに対し、硫酸イオンの硫黄同位体比は+5‰程度である。これは土壌中の硫酸還元細菌の活動による硫黄同位体分別作用の結果であると考えられ、下止々呂美地区では土壌中の微生物活動が水質形成に寄与していることを支持する。

上止々呂美・下止々呂美両地区において、岩石の黄鉄鉱中のヒ素含有量は約2000~8500ppmで、湧水中の溶存ヒ素濃度の値は黄鉄鉱中のヒ素含有量が大きい岩石と反応したものほど高くなる。このことから、母岩の黄鉄鉱中のヒ素含有量は地下水中の溶存ヒ素濃度を規制する最も重要な要因である。

土壌中の総ヒ素濃度は21~75ppmで、上止々呂美地区では有機態に卓越しているものが多いが、各々の化学態組成の割合は変動が激しい。地形的に落ち葉などが堆積しやすい湧水点では、付近の植生からの腐食質が土壌中の有機態ヒ素に大きく寄与している。下止々呂美地区では有機態と難溶態に卓越しているものが多い。また夏期から秋期にかけて水のpHが7.5程度で冬期の8.0程度と比べて低くなり、同時に吸着態と酸化物態のヒ素が増加する。これは、水のpHの変動に伴って酸水酸化鉄などの土壌粒子にヒ素が吸脱着していることを示唆している。このことから、土壌中粒子に対する吸脱着反応も溶存ヒ素濃度を規制する要因のひとつであると判断される。

溶存ヒ素に対する土壌中の微生物活動の関与を明らかにするため、採取した土壌の温置実験をおこなった。土壌試料に約80ppbの亜ヒ酸溶液を60ml加え、21日間30℃の定温条件で酸化的雰囲気中に放置したところ、溶液中のヒ素濃度は約8ppbのヒ酸亜ヒ酸混合溶液に変化した。また土壌に超純水を50ml加え、7日、14日、21日の条件下でそれぞれ放置したところ、無機的な過程で土壌から水中に溶出したヒ素は温置時間が長くなるほど亜ヒ酸に変化し、かつ総溶存ヒ素濃度が減少した。これらの結果から、還元的環境下では水中のヒ素や亜ヒ酸の還元反応が進行し、一部はアルシンまで還元され大気中に発散している可能性が示唆された。野外においても、特に下止々呂美地区のように厚い被覆土壌中では、微生物活動に伴って湧出経路が還元的になりうる。土壌の微生物活動の間接的な関与に伴う溶存ヒ素の還元反応も、水中の溶存ヒ素を規制する要因であることが示唆される。

以上の結果から、本研究地域では、岩石の黄鉄鉱中に固定されているヒ素が化学的風化作用に伴って地下水中に溶出していることが明らかである。岩石から直接湧出しているか、また、被覆土壌中を通過する湧水では、土壌中粒子との吸脱着反応や、微生物活動の関与も溶存ヒ素濃度を規制する要因となっている。