

大阪府南部地域における地下水中のヒ素濃度変化とその原因

Seasonal change of arsenic concentrations in groundwater at the south of Osaka prefecture

大野 雅子[1], 益田 晴恵[2], 日下部 実[3]

Masako Oono[1], Harue Masuda[1], Minoru Kusakabe[2]

[1] 大市大・理・地球, [2] 阪市大・理・地, [3] 岡大・地球研

[1] Dept. Geosci., Osaka City Univ., [2] ISEI, Okayama Univ.

1. 研究目的

新生代堆積物中に帯水する地下水のヒ素汚染は自然由来のヒ素によって引き起こされる。このヒ素溶出には、生物化学作用が関与している可能性が高い。本研究では、この点を明らかにするために、ヒ素含有地下水の出現する大阪府泉州地域の井戸でヒ素及び主成分組成の季節変化を観測した。また地下水中の硫酸イオンの硫黄同位体比を測定し、微生物活動の水質への影響を検討した。

2. 試料採取と分析方法

観測を行った井戸は、第四紀堆積物からなる大阪層群に掘削され、深度約 50m で、水位が地表から約 2m 下にある。また、20m 付近にポンプの取水深度がある。しかし日常的には使用されておらず、地下水は比較的停滞した状態にある。試料採取はポンプの取水深度で 5 月から行ったが、10~12 月にかけては、真空ポンプを用いて六つの深度別試料を採取した。採水深度は水深 0m (水面付近), 1.4m, 2.5m, 3.7m, 15.7m, 15.7m 以深 (ポンプ揚水: 20m 付近であるが正確な深度は不明) である。試料には現地に必要な処理を施し、実験室で主成分組成とヒ素濃度を分析した。また試水に含まれる硫酸イオンを硫酸バリウムとして固定し、前処理を行った後に、岡山大学固体地球センターで硫酸中の硫黄の同位体比を測定した。以下では、特に 10~12 月の結果を中心に考察を行う。

3. 結果

この井戸には高濃度の二価鉄が含まれることが特徴であり、ヒ素濃度の増減は二価鉄の増減と一致していた。10~11 月には、ヒ素及び二価鉄の濃度は水面付近が他と比べて小さく、それ以深では深度によらずほぼ一定の値である。ヒ素濃度は、水面付近で 2.4~8ppb 程度であるが、それ以深では 8.5~10.6ppb 程度である。二価鉄の濃度は水面付近で 0~28ppm と、大きく変動するが、それより深い所では常に 30ppm 程度である。しかし 12 月には、水深 1.4~3.7m でヒ素及び二価鉄の濃度がそれぞれ 2ppb, 5ppm 程度まで低下する。一方で水深 15.7m 以深では観測期間を通じて常に、ヒ素は 10ppb, 二価鉄は 30ppm 程含有されており、12 月にも低下しない。

窒素化学種は、水面付近で硝酸が観測期間を通じて 0.02~0.86ppm 程度検出される。それ以深では硝酸はほとんど検出されず、アンモニアが 1ppm (10~11 月) 前後検出される。12 月になると、水深 3.7m までのアンモニアが 0.7ppm 程度まで低下するが、硝酸は増加しない。一方、水深 15.7m でのアンモニアは観測期間を通じて変動は小さい。また硫酸イオンは水深 0~3.7m では観測期間を通じて 15ppm 程度の値であるが、水深 15.7m では 12 月に 25ppm 程度にまで増加する。

硫酸イオンの硫黄同位体比は、+25.9~+32.7‰の大きな値を示した。深度別での硫黄同位体比は、水面付近では+25.9~+28.4‰程度の値 (10~11 月) であるが、それ以深では+26.4~+35.9‰と、水面付近より高い値を示す。また 11 月に硫黄同位体比は全ての深度で最大値をとり、水深 3.7m では +35.9‰である。ところが 12 月には全ての深度の同位体比が+32~+32.5‰とほぼ一定の値となる。また、水深 15.7m では観測期間を通して同位体比は+32~33‰程度で、ほとんど変動しない。硫黄同位体比の変動幅は、最大で 4.7‰であるが、窒素化学種や硫酸イオンの変動と合わせると、硫酸還元バクテリアなどの微生物活動が水質変動の主要因であると推定される。

4. 考察とまとめ

10 月から 11 月までは、水面付近は水酸化鉄が安定な程度に酸化的な水質を示す。この時期には水面付近のヒ素濃度は他深度よりも小さい。しかしそれ以深では二価鉄が安定であり、高濃度のヒ素が検出される。12 月には、水深 0~3.7m で水酸化鉄が安定な酸化的環境になり、ヒ素濃度が低下する。しかし水深 15.7m 以深では常に二価鉄が安定であり、ヒ素濃度は低下しない。これらの事実は、ヒ素が水酸化鉄の沈殿に伴い吸着され、分解に伴い溶出することで説明できる。

硫黄同位体比は秋に大きく、冬に小さくなることから、バクテリアは秋に活動的になって、水質は表面付近を除いて二価鉄が安定な程度に還元になるが、冬には活動が低下してより深くまで水酸化鉄の沈殿する酸化的な水質になる。

大阪層群堆積物のヒ素の一次供給源は黄鉄鉱であることが推定されるが、地下水への溶出は、地下水の酸化還元状態に規制される水酸化鉄の安定性によっている。またその酸化還元状態にはバクテリアの活動が密接に関わっている。