

平成21年6月29日現在

研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18510083
 研究課題名（和文） 電気化学的手法に基づくオンサイト地下水汚染評価技術の開発
 研究課題名（英文） On-site analysis for the estimation of groundwater contamination by electrochemical method
 研究代表者 石山 高（TAKASHI ISHIYAMA）
 埼玉県環境科学国際センター・水環境担当・主任
 研究者番号 80297621

研究成果の概要：

本研究では、地下水中ヒ素の濃度レベルと存在形態を現場で迅速に測定する簡易分析法を開発した。測定可能なヒ素の最低濃度は0.001mg/Lであり、本分析法は地下水ヒ素汚染をその場で評価できるだけの感度を十分に有していた。操作の簡略化により、測定時間は従来の分析法に比べて1/5以下に短縮した。開発した簡易分析法を埼玉県の地下水汚染調査に適用した結果、埼玉県中西部地域の井戸から0.001～0.088mg/Lの亜ヒ酸（As(III)）が検出された。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	2,300,000	0	2,300,000
2007年度	600,000	180,000	780,000
2008年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	390,000	3,990,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学、環境技術・環境材料

キーワード：土壌・地下水汚染、環境、電気化学、オンサイト分析

1. 研究開始当初の背景

重金属類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。汚染が発覚した場合には適切な措置を実施する必要があるが、公定法に基づく詳細な汚染調査には多大な時間、費用及び労力を要する。

オンサイト分析法は汚染物質濃度をその場で計測することができ、これにより井戸周辺住民や行政機関に対する迅速な情報提供が可能となる。また、オンサイト分析法は、詳細調査が必要な汚染井戸を絞り込むための簡易調査技術としても有用である。このように、

地下水汚染調査の簡略化、迅速化及び低コスト化を達成する上で、オンサイト分析技術の開発は、非常に重要である。

地下水を対象としたオンサイト分析法としては、比色分析が一般的に利用されている。比色分析法は短時間に測定結果を得ることができるが、定量感度が低いという問題がある。蛍光X線分析法はオンサイト分析法として適用可能であるが、採取した地下水試料を固体試料へ変換する必要がある。このように、既往の分析技術には、感度及び操作性の面で解決しなければならない課題が数多く存在する。

2. 研究の目的

本研究では、簡便性に優れた重金属類のオンサイト分析法を開発するとともに、埼玉県内における地下水中重金属類の濃度レベルについて測定する。また、井戸周辺の地質構造解析を行い、重金属類の発生源及び発生メカニズムについて検討する。対象元素は、亜鉛、カドミウム、銅、ヒ素及び鉛とし、ヒ素についてはオンサイト化学形態分析法を開発する。地下水中ヒ素は、ほとんど無機態ヒ素（亜ヒ酸As(III)、ヒ酸As(V)）として存在すると報告されている。本研究では、As(III)及びAs(V)の形態分析法の開発を試みる。

3. 研究の方法

本研究では、高感度な電気化学分析法であるストリッピングボルタンメトリー (SV) をオンサイト分析法として適用する。SVは、試料溶液中の金属成分を作用電極に析出濃縮し、静置後、電極電位を正あるいは負方向へ走査して析出物を溶出する際に記録する電流電位曲線のピーク高さ（電流値）あるいはピーク面積（電気量）から金属成分濃度を測定する分析方法である（図1）。この分析法は、特殊な設備を用いずに試料溶液中 $\mu\text{g/L}$ レベルの金属成分を短時間で測定することができる。使用する分析装置は小型かつ軽量で、調査現場へ直接持ち込むことも容易である（図2）。

SVは、ヒ素化合物のうちAs(III)を選択的に測定することができる。このSVの特徴を利用して、ヒ素の形態分析法を開発する。As(V)は、試料溶液に適当な還元剤を添加し、予めAs(III)に還元してからSV測定する。

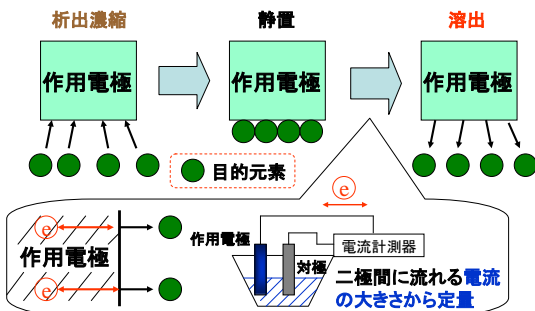


図1 オンサイト分析法の原理図

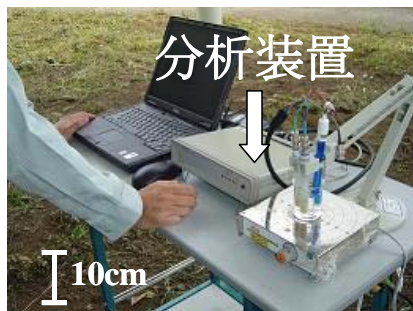


図2 オンサイト分析装置

4. 研究成果

埼玉県内では、鉛やカドミウムによる地下水汚染は報告されていない。これに対し、環境基準を上回るような高濃度のヒ素を含む地下水は、県内各地に数多く存在する。そこで本研究では、地下水中ヒ素のオンサイト化学形態別分析法を開発するとともに、地下水へのヒ素溶出メカニズムの解明を試みた。

(1) SVによるAs(III)の定量

As(III)のSVでは、作用電極として水銀電極や金電極が使用されている。有害な水銀を用いる方法は操作性に問題があるため、本法では金電極を用いてAs(III)を測定した。

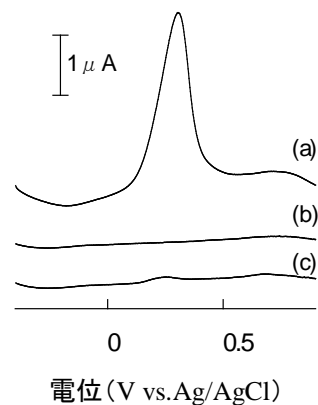
金電極を用いた代表的なAs(III)の電流電位曲線を図3(a)に示す。本研究では、表面積 $240\mu\text{m}^2$ の微小金電極を適用した。これにより、微量濃度でも明瞭なヒ素ピークが得られた。

SVの測定条件について検討したところ、電解液には 1.2mol/L 塩酸、ヒ素の析出電位は -0.4V vs. Ag/AgCl が最適であることが分かった。

最適条件下、ピーク面積で作成したAs(III)の検量線は、 $0.5\sim 20\mu\text{g/L}$ で原点を通る直線となった。As(III) $5\mu\text{g/L}$ における相対標準偏差は約5%であり、精度的にも良好であった。本分析法によるヒ素の検出限界は $0.1\mu\text{g/L}$ であり、水素化物発生/原子吸光分析法や誘導結合プラズマ質量分析法と同程度の感度を得られた。

(2) SVによるAs(V)の定量

SVでは、As(V)をそのまま測定することが困難なため（図3(c)）、予めAs(V)をAs(III)に還元してから測定した。ここでは、室温で迅速にAs(V)の還元が進行するチオ硫酸ナトリウムを選択した。チオ硫酸ナトリウム濃度を増加するとAs(V)の還元は促進され、 0.1mmol/L 以上でヒ素のピーク面積は一定値となった。As(V)の還元効率を考慮して、チオ硫酸ナトリウム濃度は 0.5mmol/L とした。その他の測定条件（塩酸濃度やヒ素の析出電位）は、As(III)の測定条件に準じて設定した。



(a) As(III) 0.02mg/L (b) As(III) 0mg/L
(c) As(V) 0.02mg/L

図3 代表的なヒ素の電流電位曲線

ピーク面積で作成した As(V)の検量線は、1~20 $\mu\text{g/L}$ で原点を通る直線となった。ヒ素の地下水環境基準は 0.01mg/L (10 $\mu\text{g/L}$) であることから、本法はヒ素による地下水汚染を評価できるだけの感度を十分に有していることが確認できた。

(3) 地下水分析への応用

①SV と公定法の比較

埼玉県には、地質由来と推測されているヒ素を含む地下水が確認されている。これらの地下水 (14地点) を研究所に持ち帰りSV測定したところ、0.001~0.088mg/Lの無機態ヒ素が検出された。これらの分析結果は、公定法 (水素化物発生/原子吸光分析法) により得られた値と一致したことから、開発した分析法は、地下水の汚染概況を把握するための調査技術として適用できることが確認できた (図4)。

②ヒ素のオンサイト化学形態分析

地下水中ヒ素の化学形態を把握するため、①でSV測定した地下水試料の一部について、試料採水時にオンサイトでAs(III)濃度を測定した。地下水試料を研究所に持ち帰ってSVで無機態ヒ素濃度を測定した結果と比較したところ、地下水中のヒ素はAs(III)として存在することが明らかとなった (表1)。オンサイト分析した地下水は還元状態が強く、酸化還元電位は-140~-90mVvs. Ag/AgClであった。河川水中のAs(III)及び無機態ヒ素濃度をSVでオンサイト分析したところ、ほぼすべてAs(V)として存在していることが判明した。河川水は、酸化還元電位が150mVvs. Ag/AgCl以上と高く、地下水に比べて好氣的であった。

SVを適用した本分析技術は操作が非常に簡単であり、地下水試料に塩酸を添加した後、一定量に水で定容するだけで、そのまま測定することができる (図5)。オンサイト分析は、車載した分析装置を現場に持ち込んで行った (図6)。電源は、直流バッテリーから取り込み、インバータで交流電源に変換した。既存の分析法に比べて分析所要時間を大幅に削減することができた。

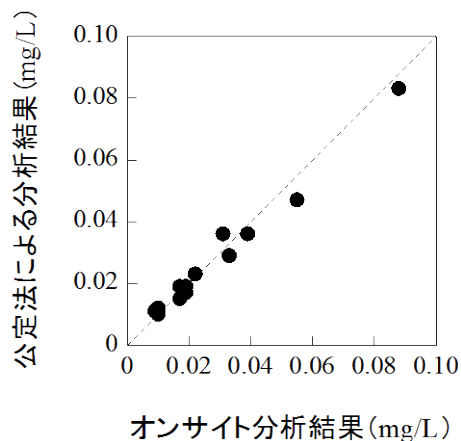


図4 オンサイト分析と公定法の比較

表1 ヒ素のオンサイト化学形態分析結果

試料	As 形態 (mg/L)		酸化還元電位 (mVvs. Ag/AgCl)	
	As(III)	As(V)		
地下水	A	0.038	<0.002	-120
	B	0.057	<0.002	-110
	C	0.045	<0.002	-100
	D	0.019	<0.002	-140
	E	0.021	<0.002	-140
	F	0.037	<0.002	-90
河川水	O	<0.001	0.006	230
	P	<0.001	0.002	240
	Q	<0.001	0.010	250
	R	<0.001	0.007	150

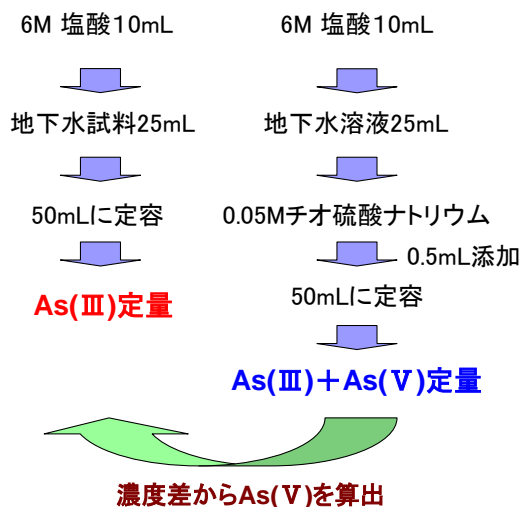


図5 オンサイト分析法の操作手順



図6 オンサイト分析風景

(4) 埼玉県における地下水ヒ素汚染の現状

①ヒ素が検出される井戸の分布状況

ヒ素が検出される井戸は、埼玉県の中西部地域、南東部地域、北東部地域に集中して分布している。これらの地域の周辺には汚染源となるような事業所は存在せず、比較的広範囲の井戸でヒ素が検出されていることから、

汚染原因は自然由来と推察されている。本研究では、地下水の水質特性からヒ素溶出メカニズムの解明を試みた。

②ヒ素溶出メカニズムの解明

中西部地域の地下水は井戸深度が10~20mと比較的浅く、鉄濃度が高い傾向にあることが分かった。これらの地下水は酸化還元電位が低く、採取直後の段階では無色透明であったことから、地下水中の鉄は鉄(II)であると推察された。ヒ素汚染が著しいインド西ベンガル州では、土壌中における微生物活動の活発化により地下水が還元状態になると帯水層中の鉄(III)酸化物が還元溶解し、酸化物表面に吸着しているヒ素が鉄とともに地下水へ溶出すると報告されている(図7)。埼玉県中西部地域では、同様のメカニズムにより、自然由来のヒ素が溶出した可能性が高い。

南東部地域の地下水の多くは井戸深度が深く、pHが比較的高い傾向にあることが分かった。これらの地下水は鉄濃度が低いことから、中西部地域とは異なるメカニズムによりヒ素が溶出した可能性が考えられる。鉄(III)酸化物に吸着したヒ素の脱着はpHに支配され、中性から弱アルカリ性の地下水と接するとヒ素脱着が促進されると報告されている(図8)。これらの地域では、このメカニズムにより自然由来のヒ素が溶出したものと考えられる。

北東部地域は、高濃度の鉄を含む地下水、弱アルカリ性の地下水が混在していた。したがって、この地域では、図7及び図8に基づくヒ素の溶出が起きていると考えられる。

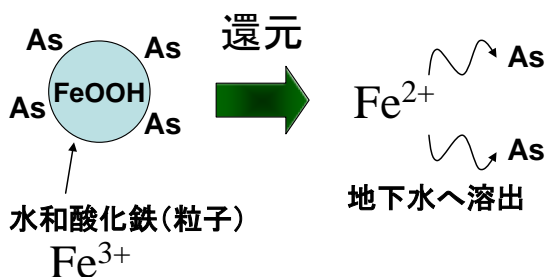


図7 ヒ素溶出メカニズム(概念図)

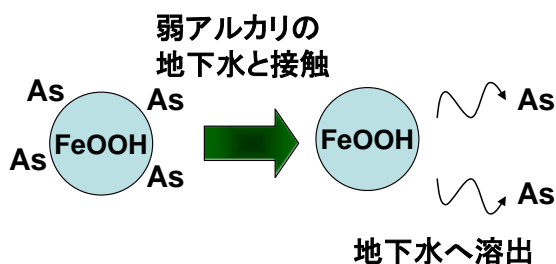


図8 ヒ素溶出メカニズム(概念図)

(5) 国内外における位置づけと今後の展望
ヒ素による地下水汚染は、日本だけでなく海外でも大きな環境問題となっている。特に、バングラデシュ、インド西ベンガル州では地下水の飲用利用等の直接摂取を通じて人の健康に悪影響を及ぼす事例が報告されている。これらの途上国では高価な分析装置の導入が困難なため、安価な装置を使用する簡易で高感度な分析手法の開発が切望されている。このような観点から、本分析法は海外への支援技術としても非常に有用と思われる。

申請期間中に本分析技術をバングラデシュでの地下水ヒ素汚染調査に活用したところ、簡易汚染調査技術として適用できる見通しが得られている。今後は、分析操作に習熟していない人でも簡単に測定結果が得られるよう、より簡略化した分析操作の確立を目指す。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

(1) 石山高、高橋基之: アノードックストリップングボルタン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、査読有、32、2008、93-98

〔学会発表〕(計2件)

(1) 石山高: 埼玉県内における地下水中ヒ素の分布状況とヒ素溶出メカニズムの検討、第14回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会、2008年6月26日、埼玉会館

(2) 石山高: 埼玉県中西部地域における地下水ヒ素汚染と発生源の解析、第43回日本水環境学会年会、2009年3月18日、山口大学

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

○取得状況(計0件)

〔その他〕

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石山 高、埼玉県環境科学国際センター、水環境担当、主任、80297621

(2) 研究分担者

高橋 基之、埼玉県環境科学国際センター、水環境担当、担当部長、30415377

八戸 昭一、埼玉県環境科学国際センター、地質地盤・騒音担当、専門研究員、70415397