

# 高知県における地下水質

— 平成元年から平成15年にかけての調査結果より —

桑 尾 房 子

## Quality of Groundwater in Kochi Prefecture

— Survey during 15 years from 1989 to 2003 —

Fusako KUWAO

- 【要旨】 平成元年の水質汚濁防止法の一部改正により都道府県による地下水の常時監視が義務づけられ、15年間に渡り集積された全県的な測定データを解析し、次のような結果を得た。
1. 県下全域のpHの算術平均値は 6.86, また電気伝導率(EC)の幾何平均値は $142\mu\text{S}/\text{cm}$ , 同じく塩素イオン( $\text{Cl}^-$ )は $9.2\text{mg}/\text{L}$ , 硝酸性窒素および亜硝酸性窒素( $\text{NO}_{2,3}-\text{N}$ )は $0.853\text{mg}/\text{L}$ であった。また $\text{NO}_{2,3}-\text{N}$ は $6\text{mg}/\text{L}$ 超過の時pHとの間で負の相関(決定係数: 0.5366), ECとの間で正の相関(0.3401)がみられた。さらに高知県を14地域に区分した各地層において、大まかではあるがpH, EC,  $\text{Cl}^-$ の通常時における固有値が明らかになった。
  2. 反復測定によるpH, EC,  $\text{Cl}^-$ の標準偏差は $0.10-0.22$ ,  $21-33\mu\text{S}/\text{cm}$ ,  $1.06-6.32\text{mg}/\text{L}$ の範囲でみられ、相対的標準偏差からpHが最も安定、次いでEC,  $\text{Cl}^-$ の順であった。
  3. 15年間の概況調査における環境基準超過項目は総水銀(超過率0.3%), ヒ素(0.3%), テトラクロロエチレン(PCE)(0.5%),  $\text{NO}_{2,3}-\text{N}$ (1.1%)の4項目で、基準値以下の検出項目は鉛, ジクロロメタン, シス1,2ジクロロエチレン, 1,1,1-トリクロロエタン, トリクロロエチレン, フッ素およびホウ素の7項目, その他の基準項目14項目は検出されなかった。
  4. PCE汚染は高知市鴨部高町, 土佐山田町, 佐川町, 南国市, 室戸市(以上クリーニング店による汚染)および高知市玉水町(汚染源不明)で見られた。高知市鴨部高町では平成3年から, 土佐山田町では11年から超過井戸はみられない。佐川町と室戸市ではPCEは分解が進行し, 佐川町では5年から基準値以下で, 室戸市では4-15年間超過して( $0.0118-0.0481\text{mg}/\text{L}$ )推移している。南国市では分解は進まず14年のみ基準値以下であったがその他の1-15年は超過していた( $0.0113-0.0975\text{mg}/\text{L}$ )。高知市玉水町では13年は基準値以下であったが, その他の9-14年は超過していた( $0.023-0.14\text{mg}/\text{L}$ )。
  5.  $\text{NO}_{2,3}-\text{N}$ 汚染は佐川町と土佐市および春野町でみられた。佐川町の飲用井戸で平成9年に超過し( $15\text{mg}/\text{L}$ ), その地域ではpHは $\text{NO}_{2,3}-\text{N}$ が $6\text{mg}/\text{L}$ 以上では以下の場合より0.7酸性化, ECでは $60\mu\text{S}/\text{cm}$ 高値化していた。一方農業用井戸では土佐市で14, 15年に, 春野町で15年に超過した( $11.2-13.8\text{mg}/\text{L}$ )が, 同時に $0.06-0.12\text{mg}/\text{L}$ の $\text{NH}_3-\text{N}$ が検出され, pHは $0.2-0.15$ しか酸性化せず, またECは変化しなかった。
  6. 総水銀汚染は香我美町で平成2年と4-5年に超過しpHは不検出時に比べ0.9酸性化, ECは不検出時と差はないが検出されない周辺井戸に比べ $200\mu\text{S}/\text{cm}$ 高値化していた。ヒ素汚染は東洋町で3年と4-8年に超過し, pHは7.53で検出されない周辺井戸に比べ0.31酸性化し, ECおよび $\text{Cl}^-$ では変化していなかった。

Key words: 地下水汚染, pH, 電気伝導率, テトラクロロエチレン, 硝酸性窒素および亜硝酸性窒素

## 1. はじめに

地下水は土壌による濾過過程を経て作られた清浄な水で、適度にミネラルを含み、一年間を通じて恒温であるため、良質の飲料水として利用されてきた。しかし汚染物質が一旦地下に浸透し地下水に拡散した場合、地下水は移動が少なく汚染物質が長期に渡って滞留する。また地下環境の把握も困難で対処が遅れがちとなり、有害物質により汚染された地下水を飲用した場合には健康被害を生ずる。

近年、脱脂洗浄に使われる揮発性有機塩素系化合物 (VOC) の汚染<sup>1,2,3,4,5,6)</sup>などが報告され、平成元年6月には水質汚濁防止法の一部改正により都道府県による地下水汚染の常時監視が義務づけられた。高知県でも井戸水の水質調査が平成元年より全県的に実施され、VOCなどの汚染状況に関する地下水質のデータが集積されてきた。

今回、これら15年間の水質結果データから高知県における汚染の現状および地下水質の地域特性を明らかにするために解析したので報告する。

## 2. 調査方法

### 2.1 地下水調査の背景 (地下水環境基準等の指定に関する推移)

昭和57年から58年にかけて環境省が行った全国調査<sup>1,2)</sup>により、地下水からテトラクロロエチレン (tetrachloroethylene, PCE) やトリクロロエチレン (trichloroethylene, TCE) が検出され、59年8月、環境庁はPCEやTCEおよび1,1,1-トリクロロエタン (trichloroethane, MC) を取り扱う工場・事業場からの排出抑制に関し暫定指導指針を設定した。

平成元年4月にTCEなど3物質について環境水質目標値が定められ、6月には水質汚濁防止法の一部が改正されて、都道府県による地下水汚染状況の常時監視 (新しい汚染を発見するための概況調査、汚染井戸周辺調査、汚染監視の定期モニタリング調査) が義務づけられた。また同年9月には地下水の水質に係わる評価基準 (上記3物質に加えて有害重金属など11物質) が定められ、5年にはさらに13物質が追加され23物質となった。9年には評価規準は環境基準として定められ、11年に「硝酸性窒素および亜硝酸性窒素」( $\text{NO}_{2,3}-\text{N}$ )、ふっ素、ほう素の3物質が環境基準に追加された。

### 2.2 調査項目および調査機関

#### 2.2.1 高知県および高知市が行った概況調査

平成元年より15年にかけて各市町村 (大川村を除く) 350井戸 (高知市101井戸 (市が実施)、高知市外249井戸 (県が実施) の調査結果が報告されている。

調査項目は資料1に示したように、平成元年は、TCE、PCE、MCおよびpHなどの一般的水質項目、その後、平成元年の評価基準 (11項目) の設定、5年の評価基準12項目の追加、9年の環境基準 (23項目) の設定、11年の環境基準3項目の追加に伴い項目数は年々増加しているが、県と市ではその時々概況調査の意味づけにより調査項目に多少の違いがある。

#### 2.2.2 国土交通省が所管する水位観測井戸における概況調査

資料2に示したように、南国市立田日章、高知市青柳公園、中村市具同、春野町天皇、伊野町伊野砂ヶ森および伊野町八田の水位観測所で、平成2年からTCE、PCEおよびpHなどの一般的項目について調査が始まった。伊野砂ヶ森と八田では14年まで続けられ、さらに具同では10年から、その他の井戸では11年から環境基準項目 (六価クロムとアルキル水銀は除外) の調査が追加され、15年度まで実施された。

#### 2.2.3 モニタリング調査および汚染井戸周辺地区調査 (県、市の実施)

概況調査で明らかにされた汚染井戸を継続して調査するモニタリング調査が平成元年から、汚染の広がりを把握するための汚染地区周辺調査が3年より実施された。

PCEやTCEなどによる汚染調査は室戸市室津、南国市下野田、土佐山田町東本町から百石町にかけての地域、高知市鴨部高町から鴨部の地域、高知市玉水町から神田の地域、高知市万々から福井町および佐川町佐川甲で実施された。また水銀汚染に対しては香我美町徳王子で、ヒ素汚染に対しては東洋町甲浦白浜で、 $\text{NO}_{2,3}-\text{N}$ の汚染には春野町、土佐市、佐川町で実施された。

### 2.3 測定井戸の位置する地層による14地域の分類

地下水はその地域固有の地層の影響を受ける事が推察される。そこで井戸の位置する地層によって井戸を分類するために、高知県保健環境部衛生課が実施し、甲藤次郎らによって調査及び編集さ

れた高知県温泉水脈推定基礎地質図(20万分の1縮図)を基に区分した。

表1に示したように、県最北部の三波川帯から南側に秩父帯の秩父亜帯、黒瀬川亜帯(沖積層, その他), 三宝山亜帯(沖積層, その他), 次に四万十帯の新莊川亜帯(新土居層/堂ヶ奈路層, その他), その南側は幡多半島と室戸半島で大正層群(有岡層/平田層/沖積層, その他)と安芸層群に分け、次いで南側の幡多層群と室戸半島層群と、両岬の菜生亜帯の14の地域に分類して解析した。

#### 2. 4 統計的手法

##### (1) 代表値

同一井戸で2回以上測定されている場合は算術平均値を求め、その井戸の代表値とした。なお報告下限値未満と実数値の平均を求める場合は、未満値を報告下限値として計算した。

##### (2) 平均値

測定値の分布が正規分布を示す項目では算術平均値を、対数正規分布を示す項目では幾何平均値を求めた。さらに平均値の95%信頼区間を求める場合、対数正規分布を示す項目では測定

値をlog変換して95%信頼間を求め、次に逆変換した値を採用した。

##### (3) 棄却検定

飛び離れた値の棄却はGrubbs-Smirnov棄却検定で実施した。

### 3. 結果および考察

#### 3. 1 高知県の地下水質(概況調査より集計)

##### 3. 1. 1 pH, 電気伝導率(EC), 塩素イオン(Cl<sup>-</sup>)

###### 3. 1. 1. 1 県下全域の測定値分布

pH, ECおよびCl<sup>-</sup>のヒストグラムを図1に示す(高知市97井戸, 高知市外240井戸)。

pHは正規分布を示し、ECおよびCl<sup>-</sup>は対数正規分布を示した。離れ値はGrubbs-Smirnov棄却検定を行い、3項目のいずれかが棄却された8井戸のデータは全ての解析に用いなかった(表2)。この8井戸の内7井戸は臨海地であり、内6井戸はECやCl<sup>-</sup>が高値を示し海水の影響を受けていると思われ、その他のpHが高低値で棄却された2井戸では原因は推測出来なかった。

表1 分類された地層における市町村名

地層分類	市町村名
三波川帯	大豊町, 土佐町(田井), 本山町, 旧本川村
秩父亜帯	吾川村(大崎), 旧吾北村(小川西津賀才), 池川町(土居), 土佐山村(東川)
黒瀬川亜帯(沖積層)	高知市(本宮町/水源町/下島町/玉水町/旭駅前町/井口町/中須賀/福井/升形/上町/丸の内/幸町/一ツ橋町/新本町/南金田/大津) 旧伊野町(幸町), 土佐山田町
黒瀬川亜帯(その他)	旧伊野町(枝川/波川), 越知町(越知/甲), 鏡村(小浜), 佐川町(加茂/庄田), 仁淀村, 梶原町(六丁), 日高村, 土佐山村(弘瀬), 香北町 高知市(宗安寺/円行寺/秦南町/西秦泉寺/前里/北秦泉寺/薊野/一宮/布師田)
三宝山亜帯(沖積層)	高知市(朝倉/鴨部高町/東城山町/塩屋崎町/梅ノ辻/棧橋通/六泉寺/高須/介良) 南国市(西山/田村/廿枝/日吉町/比江/片山/包未/里改田/物部/篠原), 野市町(下井/深淵/土居/東野)
三宝山亜帯(その他)	高知市(五台山/神田), 佐川町(斗賀野中組/本郷高平/佐川甲), 南国市(岡豊町/後免), 野市町(西野/大谷)
新莊川層群(新土居層/堂ヶ奈路層)	東津野村, 梶原町(川口/梶原), 葉山村
新莊川層群(その他)	吉川村, 香我美町, 赤岡町, 南国市(浜改田), 物部村, 高知市(仁井田/長浜/浦戸), 春野町 須崎町(浦ノ内東分/吾井郷乙/上分丙/西糺町/土崎町/押岡), 土佐市
安芸層群	安芸市, 芸西村, 馬路村, 夜須町
大正層群(有岡層/平田層/沖積層)	中村市(鶉の江/岩田/藤/炭岡), 大方町(入野)
大正層群(その他)	窪川町, 佐賀町, 十和村, 須崎町(安和), 西土佐村, 大正町(田野々), 大方町(奥湊川/上田の口/浮鞭), 大野見村(吉野), 中土佐町
室戸半島層群	東洋町, 安田町, 室戸市(羽根町/吉良川町/佐書浜町/元), 田野町, 奈半利町, 北川村
幡多層群	三原村, 宿毛市, 大月町, 大方町・有井川, 中村市・有岡
菜生層群	室戸市(室津), 土佐清水市

図1に示したように、解析に用いたpHの範囲は5.6-8.2で、最頻値は6.7、算術平均値は6.86(95%信頼区間:6.81-6.91)であった。同様にECの範囲は27-1000 $\mu$ S/cmで、最頻値は階級代表値120 $\mu$ S/cm(100<, 120 $\geq$ )、幾何平均値は142 $\mu$ S/cm(95%信頼区間:135-150 $\mu$ S/cm)であった。またCl<sup>-</sup>の範囲は<2-230mg/Lで、最頻値は8mg/L(6<, 8 $\geq$ )、幾何平均値は9.2mg/L(95%信頼区間:8.6-9.8mg/L)であった。

### 3. 1. 1. 2 各地層区分におけるpH, EC, Cl<sup>-</sup>

各地層区分における井戸のpH, ECおよびCl<sup>-</sup>の平均値および平均値の95%信頼区間について図2に示した。

pHの平均値の最も高かったのは7.24の葉生層群(95%信頼区間6.71-7.78)と大正層群の有岡層/平田層/沖積層(7.10-7.34)で、最も低いのは幡多層群でpH6.69(6.45-6.93)を示し、その差は0.51でありpH分布に地域性が見られた。

ECの幾何平均値の最も高かったのは新莊川層群・その他で187 $\mu$ S/cm(186-188 $\mu$ S/cm)、最も低いのは三波川亜帯で92 $\mu$ S/cm(91-93 $\mu$ S/cm)で、平均値において2倍の差が見られた。

Cl<sup>-</sup>の最高幾何平均値は黒瀬川亜帯・沖積層の14.6mg/L(13.3-15.9mg/L)で、最も低いのは新莊川層群の新土居層/堂ヶ奈路層の4.2mg/L(2.9-5.5mg/L)で、平均値において3倍強の違いが見られた。またECの高低とCl<sup>-</sup>の高低は似通った地域性を示した。

### 3. 1. 1. 3 水位観測井戸(天皇, 青柳公園, 立田日章, 具同)のpH, ECおよびCl<sup>-</sup>値の経時的推移

これら4箇所の水位観測所の測定は多くの場合年間4回測定され、それらの測定値は正規分布を示した。測定値の推移を図3に、それらの統計値および棄却データを表3に示す。

春野町天皇水位観測所(三宝山亜帯・沖積層に位置する)の14年間に渡るCl<sup>-</sup>値(4年5月の49mg/Lは棄却(p<0.01)の近似直線の傾きは負を示し、年々緩やかに低下する傾向が見られた。また4年間測定されたpHはほとんど変化なく、3年間測定されたECでは近似直線の傾きから年々低下傾向が見られた。

青柳公園水位観測所(三宝山亜帯・沖積層)は国分川下流の汽水域に面しており、ECおよびCl<sup>-</sup>は海水の影響を受け高値で推移したが、14年間に渡る近似直線の傾きは共に負を示し年々低下して

いた。平成12年から測定のパHではほとんど変化が見られなかった。

日章水位観測所(新莊川亜帯・その他)では14年間に渡るECの推移は変動が大きいものの近似直線の傾きから増加傾向が見られたが、Cl<sup>-</sup>は年々低下していた。4年間測定のパHは殆ど変化がなかった。

具同水位観測所(大正層群・有岡層/沖積層)での14年間に渡るpHの推移から変化はほとんど見られない。一方Cl<sup>-</sup>は近似直線の傾きから減少傾向であった。

また表3に示したように、海水の影響を大きく受けている青柳公園水位観測所を除いた、相対的標準偏差(RSD:SD/平均)は、pHでは最小が日章での1.54、次いで天皇の2.38、最大が具同での2.85であった。ECでは天皇9.14、日章14.6であった。Cl<sup>-</sup>では最小が具同での21.4、次いで天皇の30.5、最大が日章での43.9であった。このようにpH値が最も安定しており、次いでECで、逆に環境負荷を受けて最も変動が激しいのはCl<sup>-</sup>であった。

### 3. 1. 2 硝酸性窒素および亜硝酸性窒素(NO<sub>2,3</sub>-N)

#### 3. 1. 2. 1 県下全域の測定値分布

NO<sub>2,3</sub>-N値(278井戸)のヒストグラムを図4に示す。NO<sub>2,3</sub>-N値は0.006mg/L未満から15mg/Lの範囲に分布し対数正規分布を示した。棄却検定による棄却データはなかった。最頻値は0.5mg/L(0.01 $\leq$ , 0.5 $\geq$ )、幾何平均値0.853mg/L(95%信頼区間:0.73-0.99mg/L)であった。3mg/L以下が90%を占め、環境基準値の10mg/Lを超過した井戸は1.1%であった。

NO<sub>2,3</sub>-N値は人為的要因により影響を受けるが、特に農耕地での施肥による地下水の影響が指摘され、その濃度は水田では平均値2.2mg/L、畜産5.5mg/L、畑11mg/L、樹園地(茶畑舎)10.6mg/L、施設園芸16mg/Lと報告されている<sup>7)</sup>。今回検討した278井戸の内、農業用井戸は13井戸(4.7%)で、NO<sub>2,3</sub>-N値は0.006mg/L未満から15mg/Lの範囲で(幾何平均値0.45mg/L)、3mg/L以下が77%を占め、10mg/Lを超過した井戸は2件(15%)であった。このことから農業用井戸は一部が高値を示し、図4のヒストグラムの高値域は施肥による影響が少なからず見られた。

#### 3. 1. 2. 2 各地層区分におけるNO<sub>2,3</sub>-N

pH, EC, Cl<sup>-</sup>を検討した地層区分でのNO<sub>2,3</sub>-Nのヒストグラムを図5に示す。幾何平均値の最低

表2 Grubbs-Smirnov棄却検定によって棄却した測定値 (この8例は全解析から除外した)

測定年 (平成年度)	測定地点	pH	有意水準	電気伝導率 ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	有意水準	塩素イオン ( $\text{mg}/\text{L}$ )	有意水準
1, 2	南国市明見	5.1	$P < 0.05$	92.5		9.8	
2	高知市長浜	10.1	$P < 0.01$	550		21	
1, 2	須崎市中町	6.7		1140		332	$P < 0.1$
1, 7, 11, 15	高知市仁井田	7.05		4605	$P < 0.01$	1385	$P < 0.01$
6	高知市 高須 (浅井戸農業用)	6.0		11000	$P < 0.01$	5200	$P < 0.01$
1, 7	高知市小倉町	7.05		23500	$P < 0.01$	8450	$P < 0.01$
4	高知市 高須	7.7		1300		300	$P < 0.1$
9	土佐清水市 浦尻	7.0		5500	$P < 0.01$	15500	$P < 0.01$

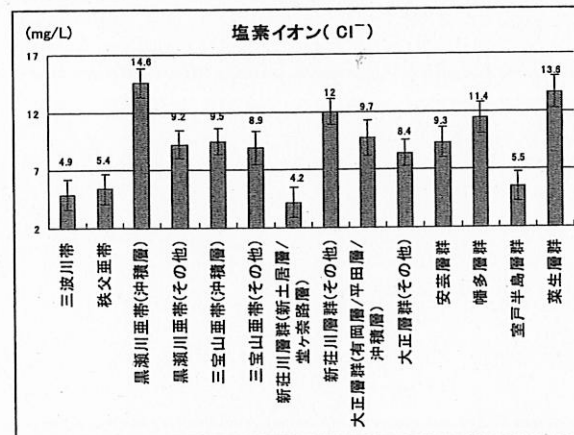
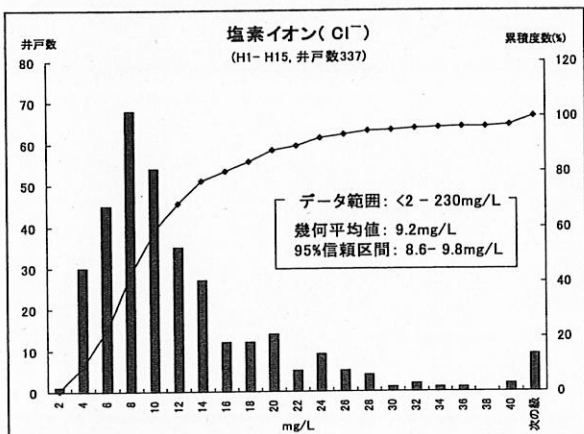
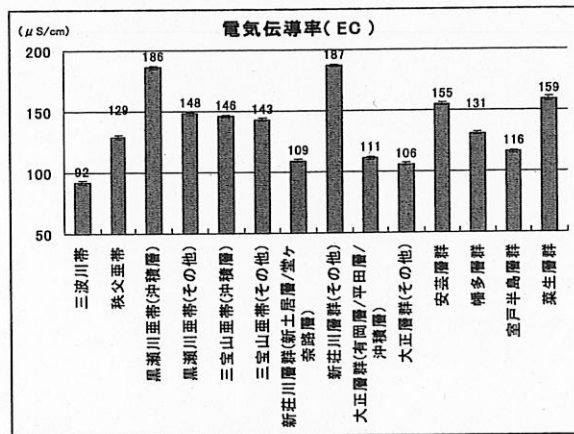
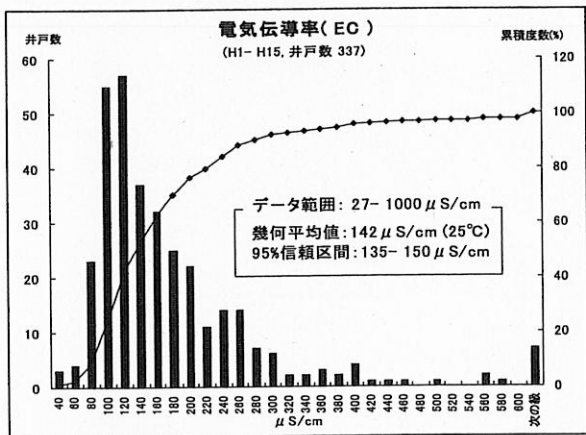
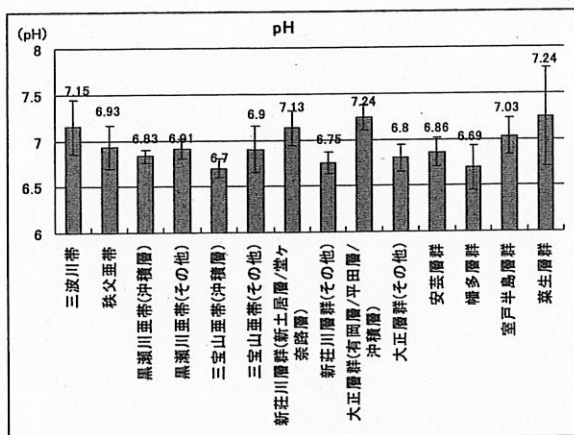
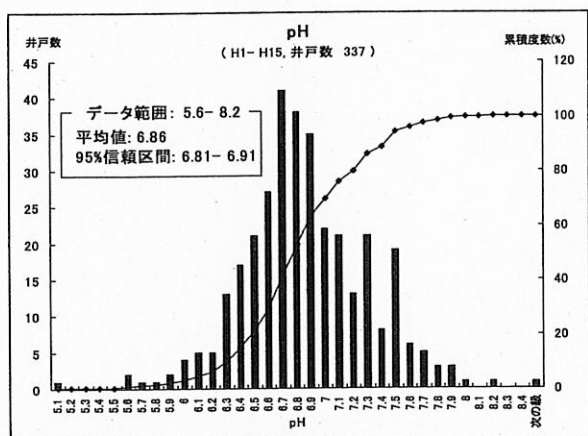


図1 高知県における地下水のpH, 電気伝導率および塩素イオン濃度のヒストグラム

図2 各地層別地下水のpH, 電気伝導率および塩素イオン濃度の平均値と95%信頼区間

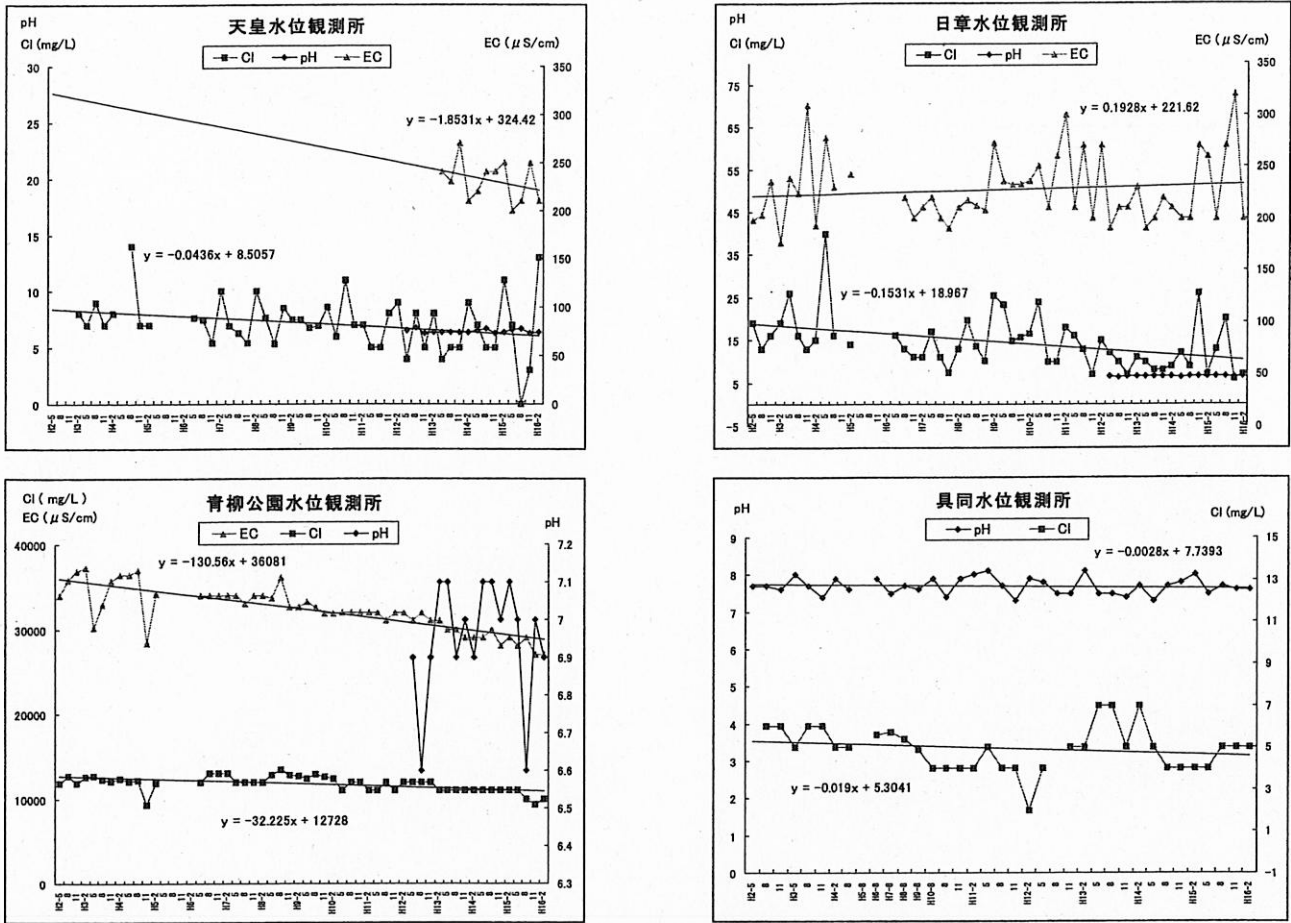


図3 重複測定井戸における測定間隔年数と測定値変動

表3 水位観測井戸におけるpH, 電気伝導率 (EC) および塩素イオン (Cl<sup>-</sup>)

項目	水位観測井戸	測定回数 (棄却後)	測定期間	平均値	平均値の 信頼区間	標準偏差 (SD)	相対的標準 偏差 (RSD)	近似直線 の傾き	棄却データ ((採水年月)有意水準
pH	天皇 (三宝山亜帯・沖積層)	16	H12.5-16.2	6.47	6.39-6.55	0.15	2.38	-0.002	
	青柳 (三宝山亜帯・沖積層)	16	H12.5-16.2	6.95	6.87-7.03	0.16	2.29	0.003	
	日章 (新莊川層群・その他)	16	H12.5-16.2	6.57	6.52-6.62	0.1	1.54	0.002	
	具同 (大正層群・有明層/平田層/沖積層)	36	H2.5-16.2	7.69	7.62-7.76	0.22	2.85	-0.003	
EC	天皇	12	H13.5-16.2	231	219-242	21	9.14	-1.85	
	青柳	52	H2.5-16.3	32219	31497-32940	2654	8.24	-131	
	日章	50	H2.5-16.2	227	217-236	33	14.6	0.19	520 μS/cm (H 6.5) P<0.01, 403 μS/cm (H 4.11) P<0.1
	具同	0							
Cl <sup>-</sup>	天皇	47	H3.2-16.2	7.27	6.6-7.9	2.22	30.5	-0.04	49mg/L (H 4.5) P<0.01
	青柳	52	H2.5-16.2	11775	11522-12027	929	7.9	-32	
	日章	51	H2.5-16.2	14.38	12.6-16.1	6.32	43.9	-0.15	77mg/L (H 4.11) P<0.01
	具同	34	H2.5-16.2	4.93	4.5-5.3	1.06	21.4	-0.02	16mg/L (H 2.5) P<0.01, 13mg/L (H12.8) P<0.05

値は大正層群（有岡層/平田層/沖積層）の0.21mg/Lで、次いで三波川帯の0.57mg/L、菜生層群の0.66mg/Lであった。逆に最も高値を示したのは三宝山亜帯（その他）の1.43mg/L、次いで新莊川層群（その他）の1.3mg/L、安芸層群1.2mg/Lであり、最もバラツキが大きかったのは新莊川層

群（その他）であった。

これらのNO<sub>2,3</sub>-N分布は表層の土地利用形態および地層差による地表からの浸透速度の違い等によるものと考えられる。

3. 1. 2. 3 NO<sub>2,3</sub>-NとpH, ECおよびCl<sup>-</sup>

集計した276井戸のNO<sub>2,3</sub>-NとpHおよびECとの関係を図6, 7に示す。NO<sub>2,3</sub>-Nが上昇するに従いpHは低下するが、NO<sub>2,3</sub>-Nが6 mg/L超過の時（n=9）にはpHとの間で負の相関（決定係数：0.5366）が見られた。

一方ECとの間では、NO<sub>2,3</sub>-Nが上昇するに従いECも上昇し、NO<sub>2,3</sub>-Nが6 mg/L超過の時（n=9）には正の相関（決定係数：0.3401）を示した。

3. 1. 3 概況調査における環境基準を超えた項目と検出率

3. 1. 3. 1 一般井戸

表4に示したように、元年から15年にかけて調査された測定値の内、平成11年に設定された環境基準項目26項目で、基準値を超えて検出された項

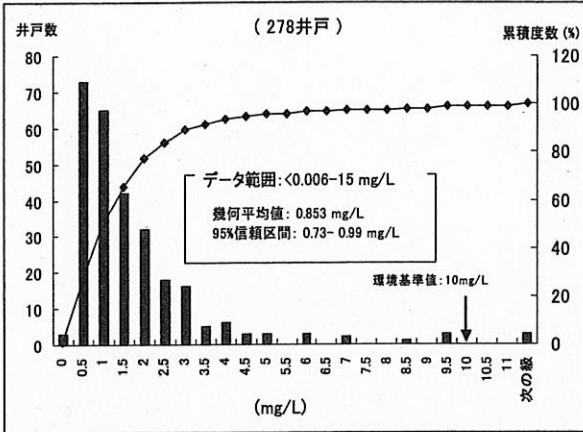


図4 硝酸性窒素および亜硝酸性窒素のヒストグラム

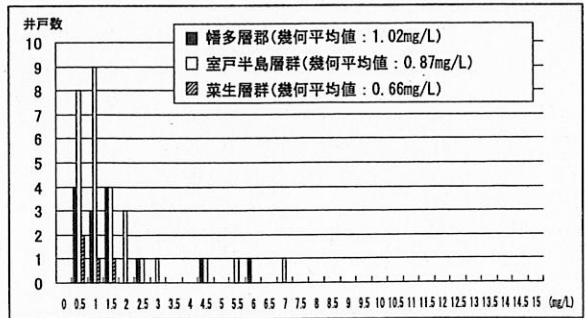
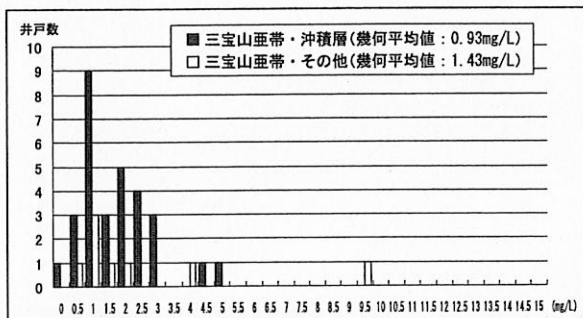
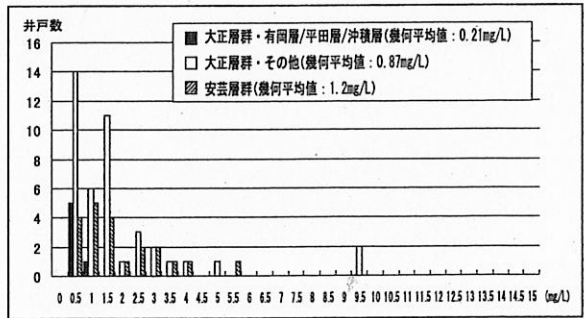
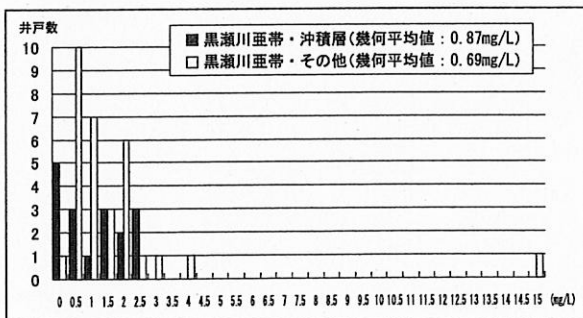
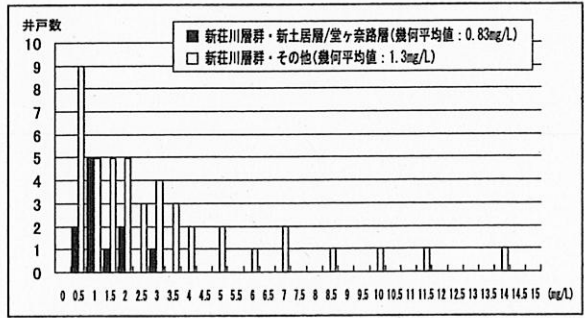
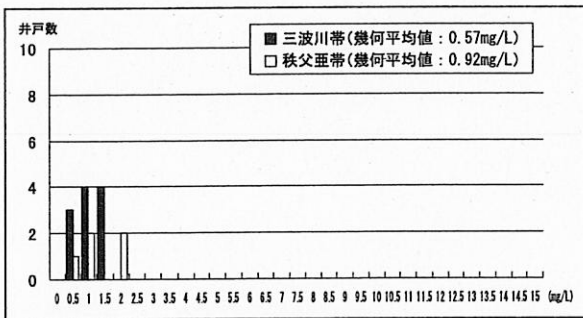


図5 各地層における硝酸性窒素および亜硝酸性窒素値のヒストグラム

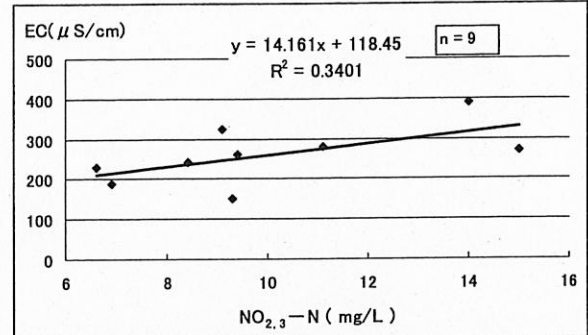
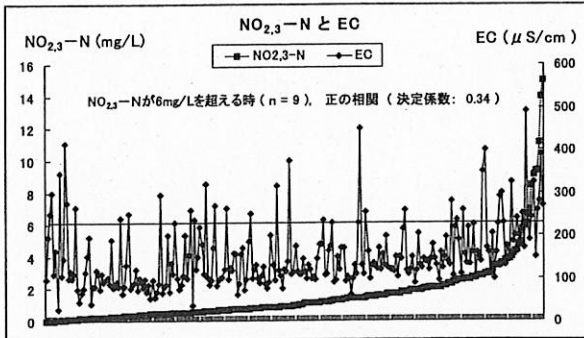
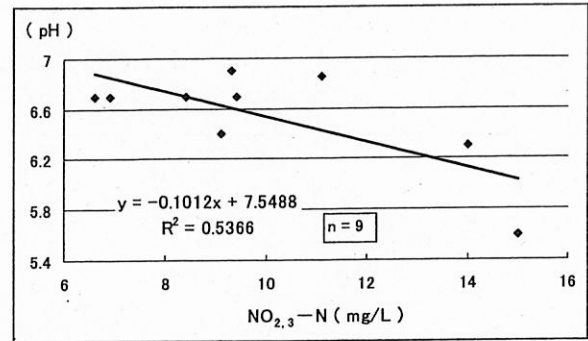
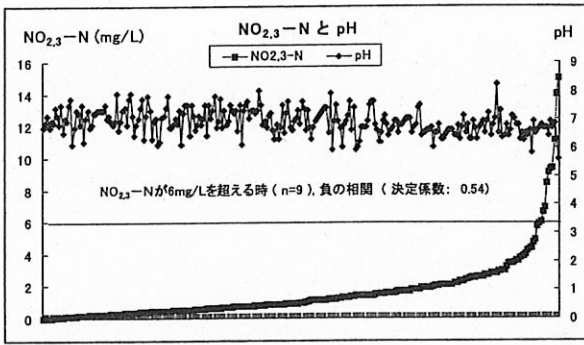


図6 NO<sub>2,3</sub>-NとpHおよびECとの相関

図7 NO<sub>2,3</sub>-NとpHおよびECとの相関性

表4 概況調査（水位観測所は除く）における環境基準項目の検出率（H1～H15年）

項目	調査開始年	件数	報告下限値以上		環境基準値の超過*1		
			件数	検出率(%)	件数	検出率(%)	全国集計(H14年度)*2
カドミウム	H 2	344	0	0	0	0	
全シアン	H 2	304	0	0	0	0	
鉛	H 2	344	15	4.4	0	0	0.20%
六価クロム	H 2	344	0	0	0	0	
ヒ素	H 2	344	2	0.6	1	0.3	1.50%
総水銀	H 2	344	1	0.3	1	0.3	
アルキル水銀							
PCB	H 2	225	0	0	0	0	
ジクロロメタン	H 5	313	1	0.3	0	0	
四塩化炭素	H 5	313	0	0	0	0	
1,2-ジクロロエタン	H 5	313	0	0	0	0	
1,1-ジクロロエチレン	H 5	313	0	0	0	0	
シス-1,2-ジクロロエチレン	H 5	313	1	0.3	0	0	0.20%
1,1,1-トリクロロエタン	H 1	415	3	0.7	0	0	
1,1,2-トリクロロエタン	H 5	313	0	0	0	0	
トリクロロエチレン	H 1	415	5	1.2	0	0	0.20%
テトラクロロエチレン	H 1	415	7	1.7	2	0.5	0.20%
1,3-ジクロロプロペン	H 5	313	0	0	0	0	
チウラム	H 5	303	0	0	0	0	
シマジン	H 5	300	0	0	0	0	
チオベンカルブ	H 5	300	0	0	0	0	
ベンゼン	H 5	313	0	0	0	0	
セレン	H 5	302	0	0	0	0	
硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素	H 5	272	265	97.4	3	1.1	5.90%
ふっ素	H 12	126	17	13.5	0	0	0.40%
ほう素	H 12	126	83	65.9	0	0	0.10%

\* 1 : 平成11年2月22日に設定された環境基準値で評価した。

\* 2 : 宮崎正信：用水と排水，46(2)，87-92，2004



目はヒ素，総水銀，PCEならびにNO<sub>2,3</sub>-Nの4項目であった。

ヒ素は東洋町甲浦で平成3年に1件（0.3%）検出された，総水銀は香我美町徳王子で平成2年に1件（検出率0.3%），またPCEでは汚染井戸の周辺にある井戸で2年に土佐山田町で，9年に高知市玉水町でそれぞれ1件（0.5%）検出された。さらにNO<sub>2,3</sub>-Nが9年に佐川町庄田で1件，14年に土佐市宇佐で1件，15年高知市長浜で1件それぞれ検出された（1.1%）。また検出されたが基準値以下であった項目は鉛，ジクロロメタン，シス1,2ジクロロエチレン（cis-1,2-DCE），MC，TCE，フッ素およびホウ素の7項目であり，その他の14項目では検出されなかった。こうした高知県での検出項目やその比率は，14年度の全国集計と比較して大きな差はみられなかった。

### 3. 1. 3. 2 水位観測井戸

平成12年に共同水位観測所で鉛が1件環境基準値を超過して検出されたが一過性であり，また11-15年にかけてNO<sub>2,3</sub>-Nやホウ素が検出されたが基準値以下であった。クロムやその他の環境基準項目は全て検出されなかった。

### 3. 2 高知県の地下水汚染（モニタリング調査および汚染井戸周辺調査）

3. 2. 1 VOC汚染（環境基準値：PCE（0.01mg/L），TCE（0.03mg/L），cis-1,2-DCE（0.04mg/L））

#### 3. 2. 1. 1 室戸市室津での汚染

菜生層群に位置し，臨海地である室津のクリーニング店によるPCE汚染で（図8），検出井戸はクリーニング店の敷地内に存在する。平成元年-3年は基準値以下であったが，4-15年では0.0118-

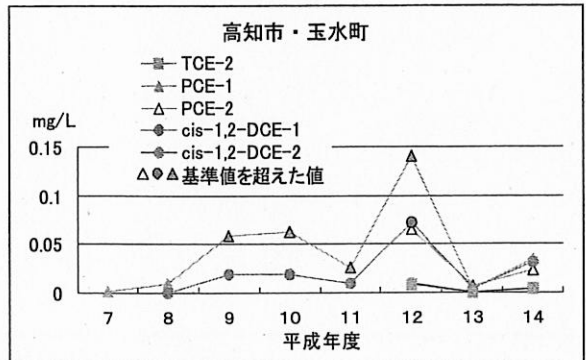
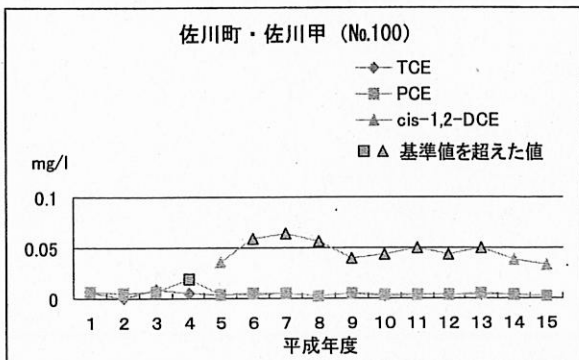
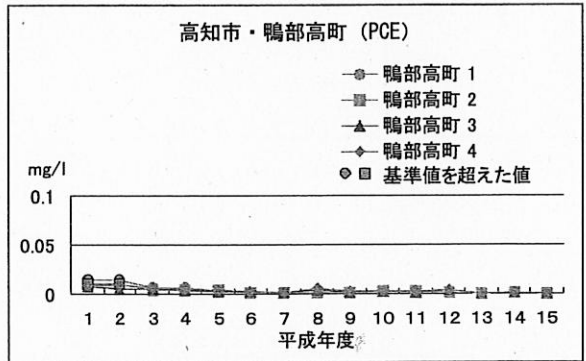
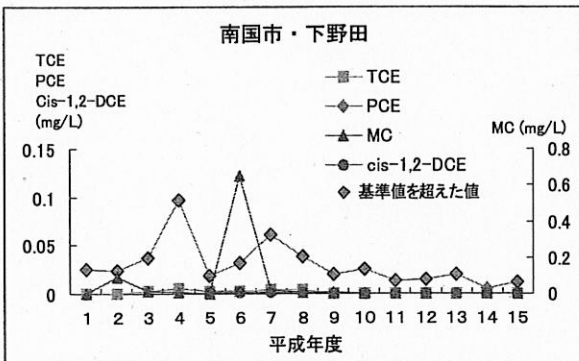
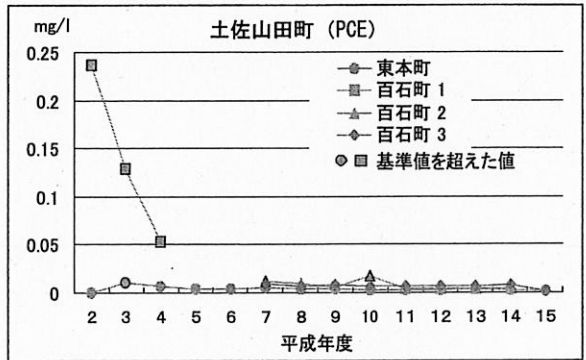
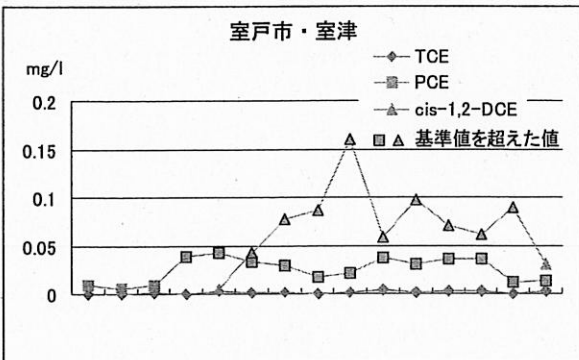


図8 高知県における揮発性有機塩素化合物（VOC）汚染

0.0481mg/Lで推移している。また3年よりPCEの脱塩素分解物であるTCE ( $\text{PCE} + \text{H}_2 \rightarrow \text{TCE} + \text{HCl}$ )が検出され始めたが15年にかけて検出下限値前後の値で推移した。さらにTCEの脱塩素分解物であるcis-1,2-DCE ( $\text{TCE} + \text{H}_2 \rightarrow \text{cis-1,2-DCE} + \text{HCl}$ )は調査開始時の5年から検出され、6年には環境基準値を超過、9年には0.16mg/Lとピークを示し、その後は0.06–0.098mg/Lで推移して、15年には0.031mg/Lと環境基準値以下となっている。なお現在もPCEは使用されている。

宮川ら<sup>8)</sup>はcis-1,2-DCEは極めて分解され難いため、TCEやcis-1,2-DCEの供給がPCE分解以外に無い場合、PCEの分解度(%)はTCEとcis-1,2-DCEのモル濃度の和をPCE、TCEおよびcis-1,2-DCEのモル濃度の総和で除した値で示されると報告している。

PCE濃度(15–337nmol/L)とその分解度(20–99%)は図9に示したように負の相関を示した(傾き: -0.1703, 決定係数: 0.4642)。すなわちPCEの濃度が薄いほどPCEは土壤中に存在している微生物によって脱塩素分解される事が示唆される。また脱塩素分解に働く微生物の増殖に必要な窒素源として硝酸塩が使われる<sup>9)</sup>と報告されているが、図10に示したようにPCEの分解度とNO<sub>2,3</sub>-N値は負の相関(決定係数0.5256)を示し、NO<sub>2,3</sub>-Nの減少は脱塩素分解性微生物の増殖を反映し、またPCE分解の亢進を示す事が推測された(表5)。

この汚染井戸は海に近く地下水脈は海に流れ込んでいると考えられ、周辺井戸でのPCEとTCEの検出はなかった。

### 3. 2. 1. 2 南国市下野田での汚染

三宝山亜帯の沖積層に位置する南国市下野田のクリーニング店によるMCとPCEによる汚染で、図8に示したようにクリーニング店隣接の民家の井

戸からMCは平成2–11年に基準値以下で、PCEは14年は基準値以下であったが、その他の元年–15年は基準値を超過して(0.0113–0.0975mg/L)検出された。なお現在もPCEは使用されている。

図8ではPCE値を年平均値で現しているが、この井戸では夏場のPCE値と冬場のPCE値が異なり、平成元年の冬場は夏場のPCE値の56%であったが、その後は5–0%で推移した(5年夏期–15年冬期について表5に示す)。またPCEの脱塩素分解物のTCEは3–8年の夏場だけ、さらに脱塩素分解物のcis-1,2-DCEも5–8年の夏場だけ検出された。またMCは10年間検出されたが、冬場にも検出されたのは2年(夏場の1%の比率)、7年(1%)、8年(4%)のみであった。このことからVOCの原液帯は水位の高い夏場に地下水に接触し易く、水位の低い冬場は接触し難い位置に存在する事が推測された。

またPCEの分解度は平成5–8年にかけて13–21%と非常に低く、その後は0%で推移した。PCE分解度がPCE濃度に依存することは前述したが、この0%で推移した期間のPCE濃度と等量を示す室戸市・室津では49–93%の分解度を示している。そのため分解度が0%であるのは地下水がVOCの原液帯に触れる事によって生じるPCE分解細菌の増殖および脱塩素分解が、水位の上昇した夏場に限られ効果的に進行出来ていないためと推測された。またこの期間のNO<sub>2,3</sub>-Nが夏場冬場に関係なく2.1–3.3mg/Lでほとんど変化せず高値で推移しているのも微生物の増殖による消費が無いためと考えられた。

また周辺の数井戸からは平成1–5年にPCEが0.005–0.0027mg/L、11年にはTCEが0.002–0.006mg/L検出されたが、cis-1,2-DCEは検出されなかった。

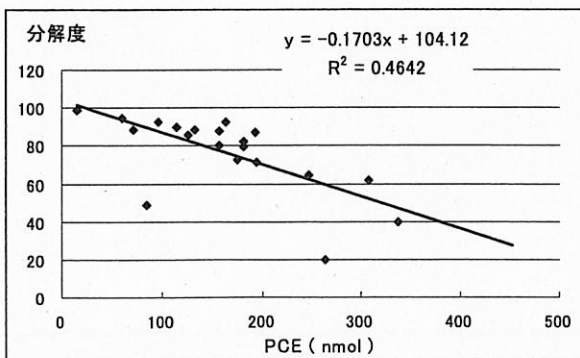


図9 室戸・室津におけるPCEモル濃度(nmol/L)と分解度(%)

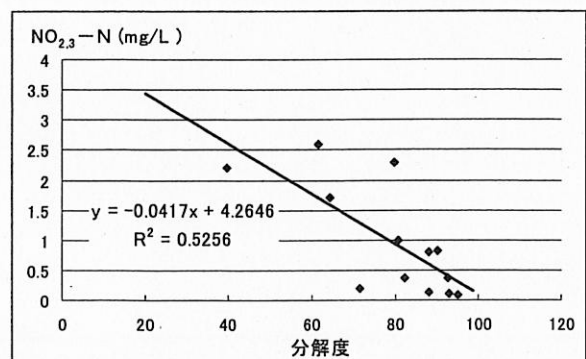


図10 室戸市・室津におけるNO<sub>2,3</sub>-NとPCEの分解度(%)

表5 テトラクロロエチレン (PCE) の分解度 (%) \*1、文献7) と NO<sub>2,3</sub>-N 値

平成 年度	室戸市室津			南国市下野田			佐川町佐川甲 (No. 100)			佐川町佐川甲 (No. 101)			高知市玉水町 1		高知市玉水町 2	
	PCE (nmol/L)	分解度 (%)	NO <sub>2,3</sub> -N (mg/L)	PCE (nmol/L)	分解度 (%)	NO <sub>2,3</sub> -N (mg/L)	PCE (nmol/L)	分解度 (%)	NO <sub>2,3</sub> -N (mg/L)	PCE (nmol/L)	分解度 (%)	NO <sub>2,3</sub> -N (mg/L)	PCE (nmol/L)	分解度 (%)	PCE (nmol/L)	分解度 (%)
5 s	264	20		211	21		27	94	0.87	30	92	0.79				
5 w	253			11			27			45		0.58				
6 s	175	72		380	13		32	95	0.94	55		1.40				
6 w	229			9			33		0.24	42		0.24	50			
7 s	194	72	0.19	699	14		39	96	1.36	6	99	1.28	8			
7 w	157	88	0.12	37	0		24	95	1.92	42	93	1.89				
8 s	157	81	1.00	452	20		18						28	68		
8 w	60	95	0.08	12	0		18	98	0.30							
9 s	96	93	0.11	235	0	2.80	27	96	0.53							
9 w	163	93	0.37	4	0	2.50	33	91	0.71				355	46		
10 s	337	40	2.20	295	0	3.10	22	95	1.50				235	58		
10 w	114	90	0.83	0		3.10	20	96	0.19				524	39		
11 s	181	80	2.30	163	0	3.30	25	96	0.78				157	53		
11 w	193	87		0		2.20	28	95	0.20							
12 s	307	62	2.60	175	0	2.40	22	95	0.50				843	52	398	29
12 w	133	88	0.81	6	0	2.10	25	95	0.19							
13 s	247	64	1.70	241	0	2.60	30	95	0.39				25	63	42	
13 w	181	82	0.36	4	0	2.50	25	95	0.25							
14 s	127	85		66	0		25	95					205	65	139	34
14 w	15	99		0			16	96								
15 s	84	49		133	0		20	95								
15 w	72	89		0			16	95								

\*1 : PCE分解度 (%) = ([TCE] + [cis-1,2-DCE]) / ([PCE] + [TCE] + [cis-1,2-DCE]) × 100, [ ] 内はモル濃度

\*2 : s は夏期, w は冬期を示す

\*3 : 空欄は未測定あるいは計算不能

### 3. 2. 1. 3 佐川町佐川甲での汚染

黒瀬川亜帯に位置し、多くの地層の交錯した佐川町のクリーニング店によるPCE汚染で、隣接地の井戸 (No. 100) から、平成4年は基準値を超過したが、その他の1-15年は基準値以下で検出された (図8)。TCEは基準値を超過することはなく、またcis-1,2-DCEは6年から基準値を超過して0.05 mg/L前後で推移していたが、14, 15年では基準値以下となった。

このようなPCE濃度範囲 (平均0.0065mg/L (25 nmol/L)) では分解度は非常に高く5-15年にかけて91-98%の間で推移した (表5)。一方、NO<sub>2,3</sub>-Nは0.19-1.92 (平均0.68) mg/Lの低値で推移し、これは脱塩素分解性微生物の増殖を反映していると考えられた。

周辺井戸 (No. 101) では平成4年は超過 (0.0117 mg/L) したが、以後調査された7年まで基準値以下で推移した。この期間TCEは基準値以下で推移し、cis-1,2-DCEは7年には0.066mg/Lと基準値を超過しており、PCEの脱塩素分解は進行して

いた (分解度: 92-99%, NO<sub>2,3</sub>-N: 平均1.03 mg/L)。その他の周辺井戸では4年の調査で1井戸から基準値以下のPCEが検出されたが、3井戸では検出されなかった。

現在もクリーニング店でPCEは使用されているが、PCE汚染は減衰しており、新たな汚染はないと思われる。

### 3. 2. 1. 4 土佐山田町での汚染

黒瀬川亜帯の沖積層に位置し、二級河川物部川に近接する土佐山田町のクリーニング店による平成2年に確認されたPCE汚染<sup>6)</sup>であり、発見後直ちに使用は取り止められた。地下水流が深度6-8 m付近を流れており、流れに従って汚染は数町の広域に拡散・希釈し、早い時期からTCEやcis-1,2-DCEはほとんど検出されなくなり、図8に示したように主となるPCEも平成11年の調査から基準値を超えた井戸は無くなった。2年に高濃度に検出された百石町の井戸は5年以降井戸水の採水が不能となった。

### 3. 2. 1. 5 高知市鴨部・鴨部高町での汚染

三宝山沖積層に位置し、二級河川鏡川に近接する高知市鴨部高町のクリーニング店による昭和59年に確認されたPCE汚染<sup>3,4,5)</sup>である。発見後直ちに使用は取り止められ、また鏡川の伏流水の流れに沿って拡散・希釈し、広域の井戸で検出されたが、早い時期からTCEやcis-1,2-DCEはほとんど検出されていない。図8に示したように3年からは主となるPCEも環境基準値以下で推移し、平成15年には検出されなかった。

### 3. 2. 1. 6 高知市玉水町での汚染

黒瀬川沖積層に位置し、一級河川鏡川に近接する玉水町はPCE汚染であるが汚染源は特定されていない。2井戸の推移を図8に示す。玉水町1の井戸ではPCEは平成9年から12年まで基準値を超えて、13年は低下したが14年には再び超過して検出された。TCEはこの期間基準値以下で推移し、cis-1,2-DCEは12年のみ超過し、その他の期間は基準値以下で推移した。表5に示したようにPCE濃度は25-843nmol/Lの範囲で、分解度は39-68%の間を推移し、図11に示したように両者には負の相関がみられた(傾き: -0.0227, 決定係数: 0.403)。この井戸は室戸市・室津の汚染井戸に比べPCE濃度がより高く、そのため分解度は室戸市より低いと推察された。

玉水町2の井戸も分解度は29, 34%と低値であった。周辺井戸の調査ではPCEのみ、TCEのみ、あるいは両者が検出される井戸も存在したがそれらは全て基準値以下であった。

この地域の汚染源は不明のまま調査は14年で終了された。

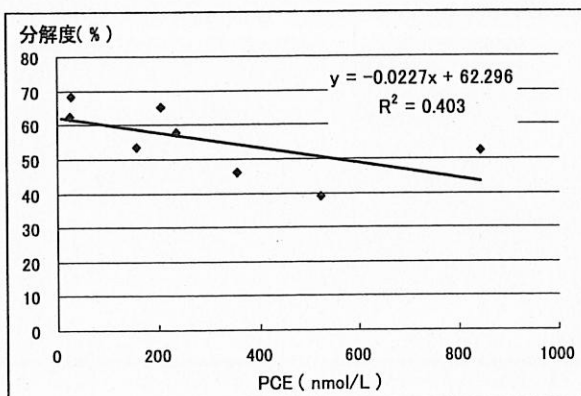


図11 高知市玉水町におけるPCEモル濃度(nmol/L)と分解度(%)

### 3. 2. 1. 7 VOC汚染のモニタリングの今後の方向性

高知県のVOC汚染は概況調査からみて新たな発生事例は発見されていない。

土佐山田町や高知市鴨部高町は汚染が広域に広がると共に減衰し、環境基準値を超える事例はなく、今後は大まかなモニタリングで充分だと思われる。

従来の科学技術を駆使し汚染修復する積極的修復法に対して、現在では修復後の地下水中の汚染物質が地域固有の種々の要因(微生物分解, 吸着, 拡散等)によって自然に減衰していくことを科学的知見の基に確認し、濃度低減を自然減衰にゆだねるという考え方に基づいたMNA (Monitored Natural Attenuation, 科学的自然減衰)<sup>10,11)</sup>が体系化され利用されている。室戸市や佐川町ではPCEよりcis-1,2-DCEが多く、PCEの分解度も高い事から今後はMNA手法による汚染管理体制が適していると思われる。

一方、南国市の場合土壤中の細菌による分解度は低く、積極的修復法の採用も検討されるべきではないかと考えられる。

### 3. 2. 2 NO<sub>2,3</sub>-N による汚染 (環境基準値: 10mg/L)

#### 3. 2. 2. 1 佐川町庄田での汚染

黒瀬川亜帯(平均値; pH: 6.91, EC: 148 $\mu$ S/cm, Cl<sup>-</sup>: 9.2mg/L, NO<sub>2,3</sub>-N: 0.69mg/L)に位置する飲用井戸水で、平成9年に15mg/LのNO<sub>2,3</sub>-Nを検出した。この井戸水のpHは5.6, ECは270 $\mu$ S/cm, Cl<sup>-</sup>は13mg/L, NH<sub>3</sub>-Nは0.01未満で、黒瀬川亜帯での平均値に比べpHは低値でECおよびCl<sup>-</sup>は高値であった。平成12年にはNO<sub>2,3</sub>-Nは6.65mg/Lに低下, pHは5.6と変わらないが, ECは175 $\mu$ S/cm, Cl<sup>-</sup>は5.7mg/Lと共に低下していた。また同時に測定された周辺の4井戸ではNO<sub>2,3</sub>-Nが8.3mg/L (pH: 6.15, EC: 185 $\mu$ S/cm, Cl<sup>-</sup>: 5.35mg/L)の井戸も存在し、この内の2井戸では夏場にアンモニア性窒素(NH<sub>3</sub>-N)が0.02と0.03mg/L検出され、この地域がNO<sub>2,3</sub>-Nに汚染されていると推測された。

#### 3. 2. 2. 2 土佐市宇佐町・春野町西諸木の汚染

新莊川層群(その他)(平均値; pH: 6.75, EC:

187  $\mu$ S/cm,  $\text{Cl}^-$ : 12mg/L,  $\text{NO}_{2,3}\text{-N}$ : 1.3mg/L) に位置し、臨海地である土佐市宇佐町で平成14年に農業用井戸から13.5mg/Lの $\text{NO}_{2,3}\text{-N}$ を (pH: 6.3, EC: 385  $\mu$ S/cm,  $\text{Cl}^-$ : 16mg/L,  $\text{NH}_3\text{-N}$ : 0.013mg/L) 検出した。15年は8.7mg/Lに低下したが、周辺の農業用の4井戸から超過した11.2mg/L (pH: 6.5, EC: 725  $\mu$ S/cm,  $\text{Cl}^-$ : 145mg/L,  $\text{NH}_3\text{-N}$ : 0.12mg/L) や4.8mg/L ( $\text{NH}_3\text{-N}$ : 0.01mg/L未満), 4.4mg/L ( $\text{NH}_3\text{-N}$ : 0.02mg/L) が、さらに $\text{NO}_{2,3}\text{-N}$ は1.45mg/Lであるが $\text{NH}_3\text{-N}$ が0.11mg/L検出され、この地域での汚染が認められた。

新莊川層群 (その他) に位置する春野町西諸木の農業用井戸で $\text{NO}_{2,3}\text{-N}$ が平成15年には13.8mg/L (pH: 6.5, EC: 385  $\mu$ S/cm,  $\text{Cl}^-$ : 29mg/L,  $\text{NH}_3\text{-N}$ : 0.06mg/L) 検出された。同時に測定した周辺井戸4井戸の内農業用の2井戸で4.2mg/Lの $\text{NO}_{2,3}\text{-N}$ が、また農業用の2井戸で0.18, 0.49mg/Lの高濃度の $\text{NH}_3\text{-N}$ が検出され、地域の汚染が推測された。

### 3. 2. 3 金属汚染

#### 3. 2. 3. 1 総水銀 (環境基準値: 0.0005mg/L)

新莊川層群のその他に属する香我美町徳王子の1井戸で総水銀が平成2年と4-5年にかけて、0.0006-0.0012mg/L検出された。アルキル水銀は検出されていない。この井戸のpHは5.4から6.8と酸性側で推移しているが、特に水銀の検出された時のpHの平均は5.5で、検出されない時は6.4であった。この井戸の周辺井戸では水銀の検出は無く、pHも5.8から6.6(平均6.13)を示していた。またこの検出井戸のECと $\text{Cl}^-$ は検出時と不検出時で差が無く、その平均は351  $\mu$ S/cmと32.4mg/Lで、検出されない周辺井戸の平均158  $\mu$ S/cmと16mg/Lに比べ高かった。また平成3年から5年にかけて $\text{NO}_{2,3}\text{-N}$ が14-26mg/L検出された。

#### 3. 2. 3. 2 ヒ素 (環境基準値: 0.01mg/L)

室戸半島層群の奈半利川層/沖積層に位置し、臨海地である東洋町白浜の1井戸から平成3年に0.012mg/L (pH: 7.53, EC: 154  $\mu$ S/cm,  $\text{Cl}^-$ : 11.4mg/L), 4-8年にかけて0.005-0.007mg/L (pH: 6.6-8.1 (平均7.4), EC: 172-200  $\mu$ S/cm (191  $\mu$ S/cm),  $\text{Cl}^-$ : 9.5-35mg/L (16.4mg/L))

検出されたが、汚染井戸周辺の5井戸 (pHは7.5-8.1; 平均7.84, ECは96-311  $\mu$ S/cm; 幾何平均145  $\mu$ S/cm) では検出されなかった。8年にはこの汚染井戸から23mg/Lの $\text{NO}_{2,3}\text{-N}$ が検出された (pH: 8.1,  $\text{Cl}^-$ : 35mg/L)。汚染井戸を含め、周辺井戸は冷却用、農業用に使用されている。

### 3. 3 地下水のpH, EC, $\text{Cl}^-$ の地域固有性と汚染による変動

#### 3. 3. 1 地下水のpH, EC, $\text{Cl}^-$ の地域固有性

表3に示したように、海水の混入が見られる青柳公園を除いた水位観測井戸のpHとECおよび $\text{Cl}^-$ の反復測定 (16-36, 12-50, 34-51回測定) 値は正規分布を示し、標準偏差 (SD) はpH0.10-0.22 (3SD: 0.3-0.66), ECは21-33  $\mu$ S/cm (3SD: 63-99  $\mu$ S/cm),  $\text{Cl}^-$ では1.06-6.32mg/L (3SD: 3.2-19mg/L) を示した。さらにRSDからpHは最も安定 (1.54-2.85), 次いでEC (9.14-14.6), 最も環境負荷を受けて変動が激しいのは $\text{Cl}^-$  (21.4-43.9) である事が示された。

また県下全域の調査から、pHは正規分布を、ECおよび $\text{Cl}^-$ は対数正規分布を示すことや井戸の位置する地層 (14区分に分類) による地域固有の通常時の値が大まかではあるが明らかになった。

もし簡易に現場で測定できるpH, EC,  $\text{Cl}^-$ の測定値が地域の固有値と異なることで地下水汚染をいち早くキャッチ出来るのであれば、地下水汚染は環境ボランティアや中高生など多くの人々の参画によって容易に発見出来、即時詳細な原因究明に乗り出せばよく、従来よりも緻密な面の広がり度高知県の水質の安全性を低コストで保証出来ると考えられる。

#### 3. 3. 2 汚染によるpH, EC, $\text{Cl}^-$ の変動

##### 3. 3. 2. 1 総水銀およびヒ素汚染とpH, EC, $\text{Cl}^-$

総水銀の僅かな超過事例 (0.0006-0.0012mg/L) でのpHは不検出時に比べて0.9だけ酸性化し、また不検出の周辺井戸より0.6だけ酸性側であった。これは反復観測における3SD値 (0.3-0.66) と比較しても、水銀汚染を反映したpHの変化と考えられる。

ECは検出時と不検出時の差は見られないが、不検出の周辺井戸よりも200  $\mu$ S/cm高く、これは3SD値 (63-99  $\mu$ S/cm) よりも大きかった。また

Cl<sup>-</sup>では3SDを越すような差は見られなかった。

1件での事例ではあるが、総水銀の環境基準値を越す井戸水では最もpHに、次いでEC値に変化が現れていた。

一方、ヒ素の僅かな超過事例(0.011-0.013mg/L)でのpHの平均は7.53, 報告下限値以上の検出時の平均は7.46であり, 不検出の周辺井戸の平均7.84に対して, それぞれ0.31, 0.38低い値であったが, 水銀検出時のような酸性化はみられなかった。濱谷ら<sup>12)</sup>はヒ素検出水での平均pHは7.26とやや高めで臨海部に多いことを報告しているが, この事例も海水の影響は受けてないが臨海地であり, ヒ素の場合はこのようなpH域で検出され, 汚染によるpHの変動は少ないと思われる。またECおよびCl<sup>-</sup>ではヒ素検出との間で関連性はなかった。

### 3. 3. 2. 2 VOC汚染とpH, EC, Cl<sup>-</sup>

VOCとの関連性は経時的变化の大きな室戸市・室津のデータを用いて検討した。PCEはTCE, cis-1,2-DCEと脱塩素分解するため, Cl<sup>-</sup>との関連性を検討したが認められなかった。Cl<sup>-</sup>は環境因子の影響を受けやすいため, 特異的な関連性は認め難いと思われた。

ECとcis-1,2-DCE間での相関(決定係数0.314)はさほど強くなく, またpHでは全く認められなかった。

### 3. 3. 2. 3 NO<sub>2,3</sub>-N汚染とpH, EC, Cl<sup>-</sup>

図7に示したようにNO<sub>2,3</sub>-Nが6mg/L以上の場合にはpHと負の相関を, ECとは正の相関を示したが, NO<sub>2,3</sub>-Nの環境基準値は10mg/Lであるために超過事例の濃度ではpHとECに変化が生じる。

佐川町・庄田(飲用)のNO<sub>2,3</sub>-N汚染井戸およびその周辺井戸(飲用)のpHはNO<sub>2,3</sub>-Nが6mg/L以上では以下の場合より0.7低く(反復測定3SDと比較して大きい), NO<sub>2,3</sub>-Nの増加を反映したpHの変動と考えられる。またECでは6mg/L以上では以下の場合より60μS/cm高く, 差は大きくはないが反映していると考えられた。

しかしながら土佐市宇佐町や春野町西諸木の農業用ハウスの中や側にあるNO<sub>2,3</sub>-N汚染井戸およびその周辺井戸では, 6mg/L以上の井戸は以下の井戸よりpHが0.2-0.15しか低下していなかった。またECは宇佐では254μS/cm高いが, 西諸木では差が見られなかった。このような農業用浅井

戸の近くでは収穫後の作物が野積みされていたり, 施肥の影響からNO<sub>2,3</sub>-Nの他にNH<sub>3</sub>-Nが多く含まれており, pHやECに影響したためと考えられた。

### 3. 3. 2. 4 環境汚染によるpH, EC, Cl<sup>-</sup>の変動と今後の課題

環境基準値を超えた4項目の事例についての検討から, 汚染によってpH, EC, Cl<sup>-</sup>に有意な変動が見られる場合と見られない場合が存在した。ただ汚染の事例数が少なく, 今後は全国的な調査データの文献的検討を重ねることによって, より詳細な両者の関連性を検討する必要があると思われた。そうして得た知見を利用しながら, 画一的な調査でなくその地域性に応じた調査を効果的に, またより多くの人たちの参画によって面として緻密に実施し, 地下水の環境保全を捉える事が重要と思われる。

## 4. まとめ

4. 1 pH, EC, Cl<sup>-</sup>の検討から, pHは範囲が5.6-8.2で, 最頻値は6.7, 算術平均値6.86(95%信頼区間: 6.81-6.91)の正規分布を, ECは範囲が27-1000μS/cmで, 最頻値は120μS/cm(100<, 120≥), 幾何平均値142μS/cm(95%信頼区間: 135-150μS/cm)の対数正規分布を, Cl<sup>-</sup>は範囲が<2-230mg/Lで, 最頻値は8mg/L(6<, 8≥), 幾何平均値9.2mg/L(95%信頼区間: 8.7-10mg/L)の対数正規分布を示した。

また高知県を14地域に区分した各地層において, 大まかではあるがpH, ECおよびCl<sup>-</sup>の通常時の固有値が明らかになった。

4. 2 海水の影響を受けてない水位観測所の反復した測定から, pH, EC, Cl<sup>-</sup>の標準偏差はそれぞれ0.10-0.22, 21-33μS/cm, 1.06-6.32mg/Lを示した。さらに相対的標準偏差からpHは最も安定しており(1.54-2.85), 次いでEC(9.14-14.6), 最も環境負荷を受けて変動が激しいのはCl<sup>-</sup>(21.4-43.9)であった。

4. 3 NO<sub>2,3</sub>-N値は範囲0.006mg/L未満-15mg/Lで, 最頻値は0.5mg/L(0.01<, 5≥), 幾何平均値0.853mg/L(95%信頼区間: 0.73-0.99mg/L)の対数正規分布を示した。さらにNO<sub>2,3</sub>-Nが6mg/L超過の時(n=9)にはpHとの間で負の相関(決定係数: 0.5366)が, ECとの間では

正の相関 (決定係数: 0.3401) がみられた。

4. 4 平成元年-15年の概況調査における環境基準超過項目は総水銀 (超過率0.3%), ヒ素 (0.3%), PCE (0.5%),  $\text{NO}_{2,3}-\text{N}$  (1.1%) の4項目で, 基準値以下の検出項目は鉛, ジクロロメタン, cis-1,2-DCE, MC, TCE, フッ素およびホウ素の7項目であり, その他の14項目では検出されなかった。また水位観測所で鉛が1件一過性に超過して検出された。

4. 5 VOC汚染は汚染源不明の高知市玉水町以外は全てクリーニング店によるものであった。

昭和59年と平成2年に発見された高知市鴨部・鴨部高町と土佐山田町では汚染発見後直ちにPCEの使用が中止され, また近接した大きな河川の伏流水によって拡散・希釈され, それぞれ平成3年と11年からはPCEの基準値を超えた井戸は無くなった。

佐川町佐川甲では平成4年のみ基準値を超過したが, その他の1-15年にかけては基準値以下で推移した。PCEの分解度は91-98%で推移し, 分解物のcis-1,2-DCEは6年から基準値を超過して検出されたが14年からは基準値以下となった。

室戸市室津では平成1-3年は基準値以下であったが, 4-15年は0.0118-0.0481mg/Lの超過した範囲で推移した。PCEの分解度は5年の夏期では20%と低かったが, その後は40-99%で推移し, cis-1,2-DCEは6年から基準値を超過して推移したが15年には環境基準値以下となった。

南国市下野田でのMCとPCEによる汚染井戸では, MCは平成2-11年に基準値以下で, PCEは14年では基準値以下であったが, その他の1-15年は超過して (0.0113-0.0975mg/L) 検出された。なお現在もPCEは使用されている。VOCの原液帯は水位の高い夏場しか地下水に接触出来ず, PCEの分解が出来てない事が推測された。

高知市玉水町では, 最も汚染された井戸は13年のみ基準値以下で, その他の9-14年は超過して検出された。TCEはこの期間基準値以下, cis-1,2-DCEは12年のみ超過し, 分解度は39-68%の間を推移した。この地域での調査は14年で終了された。

4. 6  $\text{NO}_{2,3}-\text{N}$  汚染は佐川町庄田で平成9年に15 mg/Lの $\text{NO}_{2,3}-\text{N}$ を検出し, 周辺の井戸でも8.3mg/L検出され, 地域の汚染がうかがわれた。

pHは $\text{NO}_{2,3}-\text{N}$ が6 mg/L以下の場合より0.7低く, ECでは60  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 高く変動した。

また臨海地である土佐市宇佐町と春野町西諸木の農業用井戸から平成14, 15年に13.5, 11.2mg/Lと15年に13.8mg/Lの $\text{NO}_{2,3}-\text{N}$ が検出され, また周辺地域の農業用井戸汚染が確認された。さらに超過井戸では $\text{NH}_3-\text{N}$ も0.06-0.12mg/L検出され, pHの酸性化やECの明らかな変動が見られなかった。

4. 7 金属汚染は, 総水銀とヒ素でみられた。香我美町徳王子で総水銀が平成2年と4-5年に0.0006-0.0012mg/L検出された (アルキル水銀は検出されていない)。pHは不検出時に比べて0.9だけ酸性化し, またECは不検出の周辺井戸よりも200  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 高く, 総水銀の汚染は最もpHに, 次いでEC値に変化をもたらしていた。

一方, 臨海地の東洋町白浜の農業用井戸からヒ素が平成3年に0.012mg/L, 4-8年に0.005-0.007mg/L検出された。pHは7.53で, 不検出の周辺井戸に対して, 0.31低い値であったが, ECおよび $\text{Cl}^-$ での変動はみられなかった。

## 文 献

- 1) 環境庁水質保全局: 昭和57年度地下水汚染実態調査結果. 1983.
- 2) 環境庁水質保全局: 昭和58年度地下水汚染実態調査結果. 1984.
- 3) 西山保ら: 1.1.1-トリクロロエタン, トリクロロエチレン, テトラクロロエチレンによる地下水汚染 (第1報), 高知県衛生研究所報, 31, 35-39, 1984.
- 4) 西山保ら: 1.1.1-トリクロロエタン, トリクロロエチレン, テトラクロロエチレンによる地下水汚染 (第2報), 高知県衛生研究所報, 32, 41-45, 1986.
- 5) 西山保ら: 1.1.1-トリクロロエタン, トリクロロエチレン, テトラクロロエチレンによる地下水汚染 (第3報), 高知県衛生研究所報, 33, 45-54, 1987.
- 6) 渡辺賢介ら: 有機塩素化合物による地下水汚染事例について, 高知県公害防止センター所報, 9, 29-34, 1992.

- 7) 中澤式仁編：改訂地下水ハンドブック，建設産業調査会，148-156，1998.
- 8) 宮川みどりら：テトラクロロエチレンおよびその分解物質挙動解析に基づく金沢市下水の汚染評価，水環境学会誌，26 (12)，869-874，2003.
- 9) 瀧口 洋ら：有機塩素化合物による土壌および地下水汚染の生物修復－1. 微生物活性化法（バイオスティミュレーション）－，用水と廃水 43(9)，35-43，2001.
- 10) 西川雅高ら：MNA手法による地下水汚染評価の試み－地域密着型研究の紹介－，第19回全国環境研究所交流シンポジウム予稿集，(1-1)-(1-2)，2004.
- 11) 大岩敏男ら：VOCによる地下水汚染対策の現状とMNA研究について，第19回全国環境研究所交流シンポジウム予稿集，(2-1)-(2-4)，2004.
- 12) 濱谷幸子ら：地下水中のヒ素に関連する水質特性～三重県北部の地層との関連，水環境学会誌 24(11)，739-744，2001.



資料1 地下水の評価基準および環境基準設定の推移と概況調査井戸の調査項目および調査件数

項目	H1 <sup>1)</sup> 県市	評価基準 (mg/L) <sup>2)</sup>		評価基準 (mg/L)		環境基準 (mg/L)		環境基準 (mg/L)		合計件数		
		H1.9.14		H5.3.8		H9.3.13		H11.2.22		H1-15		
		11項目	県市	23項目	県市	23項目	県市	26項目	県市	県	市	総合
有機リン		不検出										
カドミウム		0.01	48 4	0.01	34 29	0.01	74 29	0.01	88 38	244	100	344
全シアン		不検出	8 4	不検出	34 29	不検出	74 29	不検出	88 38	204	100	304
鉛		0.01	48 4	0.01	34 29	0.01	74 29	0.01	88 38	244	100	344
六価クロム		0.05	48 4	0.05	34 29	0.05	74 29	0.05	88 38	244	100	344
ヒ素		0.01	48 4	0.01	34 29	0.01	74 29	0.01	88 38	244	100	344
総水銀		0.0005	48 4	0.0005	34 29	0.0005	74 29	0.0005	88 38	244	100	344
アルキル水銀		不検出	0 0	不検出	0 0	不検出	0 0	不検出	0 0	0	0	0
PCB		不検出	48 0	不検出	15 10	不検出	74 0	不検出	88 0	225	10	235
ジクロロメタン			8 10	0.02	37 29	0.02	74 29	0.02	88 38	207	106	313
四塩化炭素			8 10	0.002	37 29	0.002	74 29	0.002	88 38	207	106	313
1,2-ジクロロエタン			8 10	0.004	37 29	0.004	74 29	0.004	88 38	207	106	313
1,1-ジクロロエチレン			8 10	0.02	37 29	0.02	74 29	0.02	88 38	207	106	313
シス-1,2-ジクロロエチレン			8 10	0.04	37 29	0.04	74 29	0.04	88 38	207	106	313
1,1,1-トリクロロエタン	14 17		48 41	1	37 29	1	74 29	1	88 38	261	154	415
1,1,2-トリクロロエタン			8 10	0.006	37 29	0.006	74 29	0.006	88 38	207	106	313
トリクロロエチレン	14 17		48 41	0.03	37 29	0.03	74 29	0.03	88 38	261	154	415
テトラクロロエチレン	14 17		48 41	0.01	37 29	0.01	74 29	0.01	88 38	261	154	415
1,3-ジクロロプロパン			8 10	0.002	37 29	0.002	74 29	0.002	88 38	207	106	313
チウラム			8 0	0.006	37 29	0.006	74 29	0.006	88 38	207	96	303
シマジン			8 0	0.003	34 29	0.003	74 29	0.003	88 38	204	96	300
チオベンカルブ			8 0	0.02	34 29	0.02	74 29	0.02	88 38	204	96	300
ベンゼン			8 10	0.01	37 29	0.01	74 29	0.01	88 38	207	106	313
セレン			8 2	0.01	34 29	0.01	74 29	0.01	88 38	204	98	302
硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素			8 0		37 12		74 15		10 88 38	207	65	272
ふっ素								0.8	88 38	88	38	126
ほう素								1	88 38	88	38	126
pH	14 17		40 33		37 29		74 29		88 38	253	146	399
EC	14 17		40 33		37 29		74 29		88 38	253	146	399
Cl	14 17		40 33		37 29		74 29		88 38	253	146	399
NH <sub>3</sub> -N			24 0		37 0		74 0		88 0	223	0	223
NO <sub>2</sub>			24 0							24	0	24
NO <sub>3</sub>			24 0							24	0	24
Ca	14		28 0							42	0	42
Fe	10		28 0							38	0	38
Mn	10		28 0							38	0	38
Na	14		28 0							42	0	42
K	14		28 0							42	0	42
Mg	14		28 0							42	0	42

\* 1 : Hとは平成を示し、後に続く数字は年度を示す。  
 \* 2 : 評価基準列、環境基準列にはそのその基準の設定された年月日と対象項目数および各項目の基準値 (mg/L) を示す。  
 \* 3 : 県とは高知県が実施した調査を意味し、対象の井戸は高知市以外の地域。市とは高知市が実施した調査を意味し、対象の井戸は高知市内の地域。

資料2 地下水の環境基準値と水位観測井戸の概況調査項目および調査件数

項目	環境基準 H11.2.22 26項目	南国市立田日章 浅井戸		高知市青柳公園 浅井戸		中村市具同 浅井戸		春野町天皇 浅井戸		伊野町砂ヶ森 浅井戸	伊野町八田 浅井戸	A <sup>1)</sup> 浅井戸	中村市入田 浅井戸
		H2-11 <sup>2)</sup>	H12-15	H2-11	H12-15	H2-9	H10-15	H2-11	H12-15	H2-14	H2-14	H13,14	H13-15
		カドミウム	0.01	○	○	○	○	○	○	○			
全シアン	不検出	○	○	○	○	○	○	○					
鉛	0.01	○	○	○	○	○	○	○					
六価クロム	0.05												
ヒ素	0.01	○	○	○	○	○	○	○					
総水銀	0.0005	○	○	○	○	○	○	○					
アルキル水銀	不検出												
PCB	不検出	○	○	○	○	○	○	○					
ジクロロメタン	0.02	○	○	○	○	○	○	○					
四塩化炭素	0.002	○	○	○	○	○	○	○					
1,2-ジクロロエタン	0.004	○	○	○	○	○	○	○					
1,1-ジクロロエチレン	0.02	○	○	○	○	○	○	○					
シス-1,2-ジクロロエチレン	0.04	○	○	○	○	○	○	○					
1,1,1-トリクロロエタン	1	○	○	○	○	○	○	○					
1,1,2-トリクロロエタン	0.006	○	○	○	○	○	○	○					
トリクロロエチレン	0.03	○ <sup>4)</sup>	○	○	○	○	○	○	○	○			
テトラクロロエチレン	0.01	○	○	○	○	○	○	○	○	○			
1,3-ジクロロプロパン	0.002	○	○	○	○	○	○	○					
チウラム	0.006	○	○	○	○	○	○	○					
シマジン	0.003	○	○	○	○	○	○	○					
チオベンカルブ	0.02	○	○	○	○	○	○	○					
ベンゼン	0.01	○	○	○	○	○	○	○					
セレン	0.01	○	○	○	○	○	○	○					
硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素	10	○	○	○	○	○(H10:nt)	○	○					
ふっ素	0.8	○	○	○	○	○(H10:nt)	○	○					
ほう素	1	○(H12:nt)	○(H12:nt)	○(H12:nt)	○(H10:nt)	○	○	○	○(H2-11:nt)	○(H2-11:nt)	○	○	
pH		○	○	○	○(H5:nt)	○	○	○	○(H2-11:nt)	○(H2-11:nt)	○	○	
EC		○(H5:nt) <sup>2)</sup>	○	○(H5:nt)	○	○	○	○(H12:nt)					
Cl		○(H5:nt)	○	○(H5:nt)	○	○(H5:nt)	○	○(H5:nt)	○	○(H5:nt)	○	○	
NH <sub>3</sub> -N			○(H12,13:nt)	○(H12:nt)				○(H12,13:nt)					
Cr			○(H12:nt)	○(H12:nt)		○(H10:nt)		○(H12:nt)					

\* 1 : Aは 春野町谷, 土佐市野田, 土佐市高岡町, 土佐市新居, 伊野町伊野の各水位観測所を意味する。  
 \* 2 : Hは平成を示し、続く数字は年度を示す。  
 \* 3 : ntは not test  
 \* 4 : ○は 実施したことを示す。