

塩化ナトリウムの地下への浸透による水質変化に関する研究

Study on Change of Water Quality by Infiltration of Sodium Chloride into Underground

佐々木 薫	Kaoru SASAKI	(西日本高速道路エンジニアリング中国(株))
秦 二朗	Jiro HADA	(西日本高速道路エンジニアリング中国(株))
柳迫 新吾	Shingo YANAGISAKO	(西日本高速道路エンジニアリング中国(株))
諸泉 利嗣	Toshitsugu MOROIZUMI	(岡山大学大学院環境生命科学研究科)

冬期の高速道路においては、道路の交通安全の確保と路面の凍結や積雪を防止する目的で雪氷対策作業が実施される。雪氷対策作業は、主に路面の凍結を防止するため、塩化ナトリウムを主成分とする凍結防止剤が散布される。この凍結防止剤と高速道路周辺の地下水との因果関係を確認するため、高速道路周辺の井戸 87 箇所の水質調査を行った。調査の結果から高速道路より標高の低い谷側方向では高速道路に近い井戸ほど塩化物イオン濃度が高いことが分かった。また、ナトリウムは、安山岩、花崗岩の地質の相違によってカルシウムなどの他の陽イオンと交換されるイオン交換を確認し、地質の相違によって交換されたイオン交換率を推計した。

キーワード：イオン交換、塩化物イオン、ナトリウム、ヘキサダイアグラム (IGC : B-02, B-12)

1. はじめに

冬期の高速道路では、安全で快適な路面を確保するため、除雪や路面の凍結を防止する目的で凍結防止剤散布等の雪氷対策作業が実施されている¹⁾。

冬期の路面は、気温や路面温度の低下により路面凍結（路面温度が 0℃以下に冷却され、その路面上に水分がある場合にそれが凍結する現象）や降雪による路面への着雪や積雪による凍結等が生じて、走行車両のスリップによる事故が発生する。これを防止するために凍結防止剤が使用される。この凍結防止剤は、路面水分の凍結温度（結氷点）を低下させる目的で塩化物が用いられている。通常、路面へ散布された凍結防止剤は水に溶けやすく、路面へ散布後、降雨や降雪融解水等と混ざって用排水路を通じて近傍の河川へ流出し、河川水と混ざって低濃度に希釈され海へ流下していく。高速道路本線で使用する凍結防止剤は、貯蔵運搬や散布が容易であること、価格が安く安定していること、自然環境への副次的な影響が少ないことより、自然由来の塩化ナトリウムが使用されている。

しかしながら、中山間地の上水道が整備されていない高速道路沿線において、井戸水から水道法に規定される水質基準 200mg/L を超える塩化物イオン濃度が検出された。

当地区は、標高約 350m～500m の中山間地に位置し、高速道路は、比較的緩やかな斜面の中腹を通し、家屋は、ほぼ中腹斜面の下方谷側に位置している。

当地区の地質（図-1）は、火成岩の安山岩（Ad）、花崗岩（Gr）を基岩とし、河川沿いには沖積層（al）や段丘堆積物（tr）が堆積し、山裾には安山岩や花崗岩の風化した崖錐堆積物（dt）が点在している。高速道路は崖錐堆積物と基岩の境界付近を通過している。また、塩化物イオンを多量に含む岩塩類が含まれる恐れのある堆積岩類の分布

は認められない地質となっている。高い塩化物イオン濃度の原因としては、高速道路の冬期路面管理で使用する凍結防止剤である塩化ナトリウムによる影響が懸念される²⁾ことから道路沿線の井戸水の水質調査などを実施することとした。

本論文は、高速道路で凍結防止剤として散布される塩化ナトリウムと当地区で検出された塩化物イオンとの関係を明らかにするため、水質調査などを実施して、ヘキサダイアグラムを活用した水質分析を行い、その影響について考察を行ったものである。

2. 水質調査方法

水質調査は、世帯の方から調査への協力を得たうえで、図-2に示す87井戸について実施した。水質調査項目は、表-1に示す井戸水の塩化物イオン濃度等、水道法第4条の規定に基づく飲料水水質基準の基本的項目（一般細菌、大腸菌、有機物、塩化物イオン、pH、濁度等の10項目）を同法の定める試験方法「水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法（平成15年厚生労働省告示第261号）」³⁾により行った。また、地下水の水質区分を把握するため、表-2に示すナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、炭酸水素イオンも合わせて検査項目とした。

採水位置は、世帯の方の了解を得て井戸から直接あるいは水道の蛇口位置から採水を行った。調査期間は、凍結防止剤散布前から散布完了までの期間（2011年10月～2012年3月）に実施した。調査頻度は、1～3回/月（厳冬期1～3月は3回/月）の調査を行った。

なお、当地区の凍結防止剤散布履歴（H19～23年度）を図-3に示す。凍結防止剤散布量は、5か年平均で高速道路

延長当たり 48.9t/km が散布されている。凍結防止剤の散布は、風などによる飛散を減らすため湿塩散布車により粉碎塩に塩水を噴射しながら路面車道部へ約 20g/m² の量が撒かれる。粉碎塩は降雪水や融雪水に溶け込み高い濃度で路面の凍結を防止する。

3. 水質調査結果

塩化物イオン濃度の水質調査の結果を図-4 に示す。この図は、高速道路の路肩端部からの井戸の距離と調査時の各井戸における塩化物イオン濃度（データ数：815 個）を表したものである。高速道路路肩端部から最も近い16mの箇所において、最大の値を示した。この値は、水道法に基づく飲料水基準の塩化物イオン濃度 200mg/L に対して 670mg/L と 3 倍以上の高濃度であった。また、200mg/L を越える濃度の範囲は、高速道路の路肩端部から 135m 以内の範囲に集中し、塩化物イオン濃度と高速道路との関係は、高速道路より低い谷側において高い濃度が認められ、高速道路に近いほど高い濃度となっている。このことから高速道路より低い谷側は、凍結防止剤に含まれる塩化物イオンの影響が認められる。なお、高速道路の路肩端部に近くても高速道路の影響を受けない 10mg/L 以下の濃度の井戸（深さ：80～200m）もあり、井戸の深さや地下水の浸透経路などによる影響が考えられる。

ナトリウムの水質調査結果を図-5 に示す。ナトリウムイオン濃度と高速道路との関係は、塩化物イオン濃度と同じく高速道路より低い谷側において高い濃度が認められ、高速道路に近いほど高い濃度となっていることから凍結防止剤に含まれるナトリウムイオンの影響が認められる。最も高い濃度は、水道法に基づく飲料水基準のナトリウムイオン濃度 200mg/L に対して 320mg/L と 1.5 倍以上の高濃度であった。また、200mg/L を越える濃度の範囲は、高速道路の路肩端部からおおむね 70m 以内の範囲であった。

カルシウムの水質調査結果を図-6 に示す。カルシウムイオン濃度と高速道路との関係は、これも塩化物イオン濃度と同じく高速道路より低い谷側において高い濃度が認められ、高速道路に近いほど高い濃度となっている。このことから高速道路より低い谷側においては、凍結防止剤以外の影響が考えられる。最も高い濃度は、水道法に基づく飲料水基準のカルシウムイオン濃度 300mg/L に対して 250mg/L と 0.8 倍の低い濃度で飲料水の水質に関しては問題のない濃度であった。

なお、塩化物イオンとナトリウムイオン及びカルシウムイオンとの相関関係を図-7 に示す。ナトリウムの検出量は、塩化ナトリウムのモル重量比 1：0.649 と比べ 1：0.250 と約 40%の少ない濃度であった。一方、カルシウムの濃度は、塩化物イオン濃度に比例して多く検出された。これは、陽イオンであるナトリウムが地下へ浸透し土壌あるいは地盤内において他の陽イオンと入れ替わるイオン交換がなされているものと考えられた。このことより、イオン交

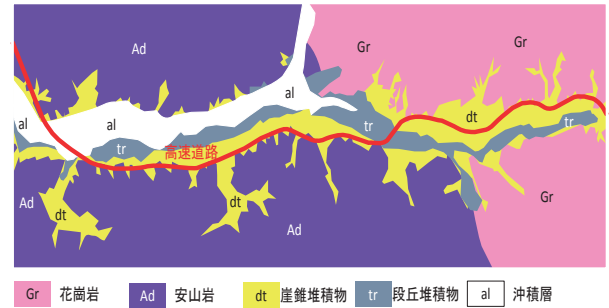


図-1 地質概略図



図-2 井戸水等水質調査位置図

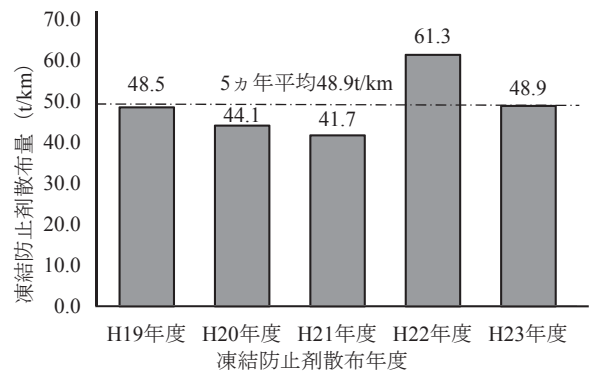


図-3 高速道路延長当たりの凍結防止剤の散布履歴

表-1 飲料水水質基準

検 査 項 目	水 質 基 準
一般細菌	個/mL 100 以下
大腸菌（定性）	— 検出されないこと
硝酸態・亜硝酸態窒素	mg/L 10 以下
塩化物イオン	mg/L 200 以下
有機物(TOG)	mg/L 3 以下
pH 値	— 5.8～8.6
味	— 異常でないこと
臭気	— 異常でないこと
色度	度 5 以下
濁度	度 2 以下

表-2 地下水水質判別のための水質調査項目

検 査 項 目	水 質 基 準（飲料水）
ナトリウム	mg/L 200 以下
カリウム	mg/L —
カルシウム	mg/L 300 以下
マグネシウム	mg/L 300 以下
炭酸水素イオン	mg/L —

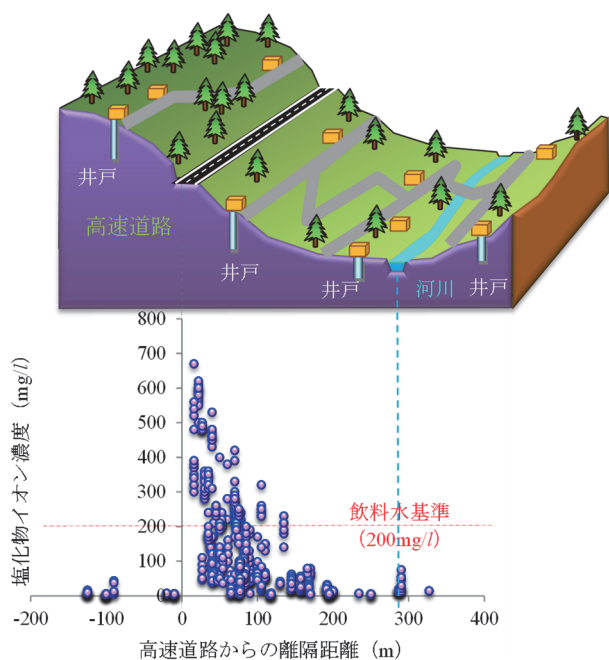


図-4 高速道路離隔距離と塩化物イオン濃度の関係

換のメカニズムやその交換量を定量的に推測することとした。また、図-7において塩化物イオン濃度が低い領域で特にナトリウムイオン濃度が高く検出されている。この対象井戸は、深さ 70～150m のボーリング井戸や凍結防止剤の影響を受けない河川最上流で発生していた。このことから凍結防止剤に起因しない自然由来のナトリウムイオンと考えられる。

なお、水質調査項目の一般細菌、大腸菌、有機物、pH、濁度等については、本報文での調査結果や考察については省略する。

4. 考察

4.1 ヘキサダイアグラムにおける水質解析

水質の解析にあたっては、塩化物イオン、ナトリウムイオン、カルシウムイオンなどの成分を形状で表せて可視化できるヘキサダイアグラムを採用した。

ヘキサダイアグラムは、ある流域を対象として地下水流動や水質形成の要因、水質形成進化などについて明らかにする場合、単純に各溶存成分の濃度 (mg/L) を比較するよりも、これらの値を図示して示したほうがわかりやすくなる。図-8にその凡例を示す。ヘキサダイアグラムは、主要溶存成分 (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-) の成分の濃度を図-8に示すよう陰イオンと陽イオンに分けて、それぞれの濃度を当量値 (meq/L あるいは me/L) として示し図示したもので、作成した図が六角形を示すことから、ギリシャ語で「6」を意味する「ヘキサ」のことばが使われている。水質組成を表す図として表-3に示すヘキサダイアグラム (hexa-diagram) による解析が良く使われる。

ヘキサダイアグラムを作成することにより一目で水質

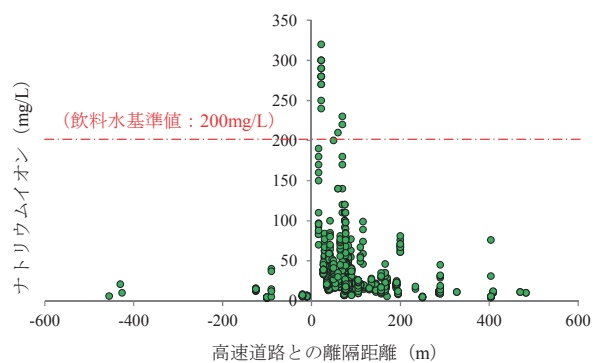


図-5 高速道路離隔距離とナトリウムイオン濃度の関係

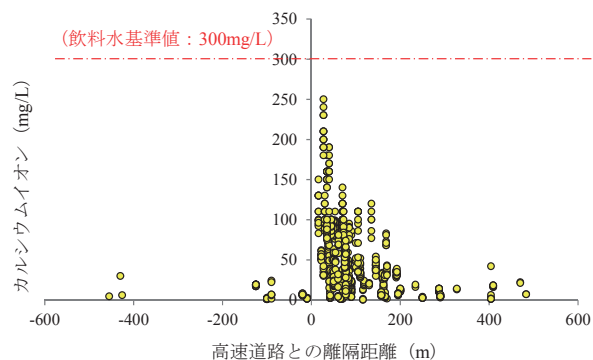


図-6 高速道路離隔距離とカルシウムイオン濃度の関係

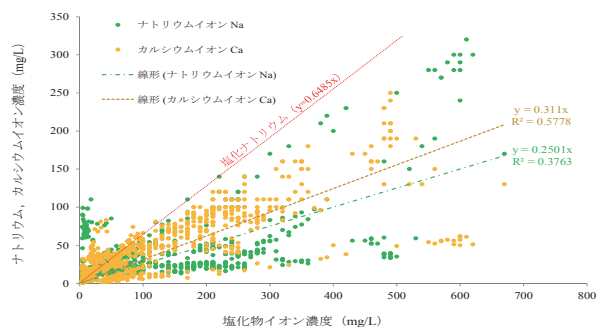


図-7 塩化物イオン濃度とナトリウム、カルシウムイオン濃度の関係

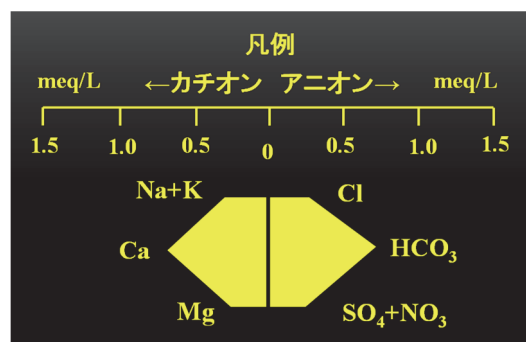


図-8 ヘキサダイアグラム凡例

組成を把握することができるため、数値だけでは判断しにくい水の流れや温泉水や河川水などの地下水への混入の有無などを知る手がかりとなり、非常に有効な方法となっている⁴⁾。

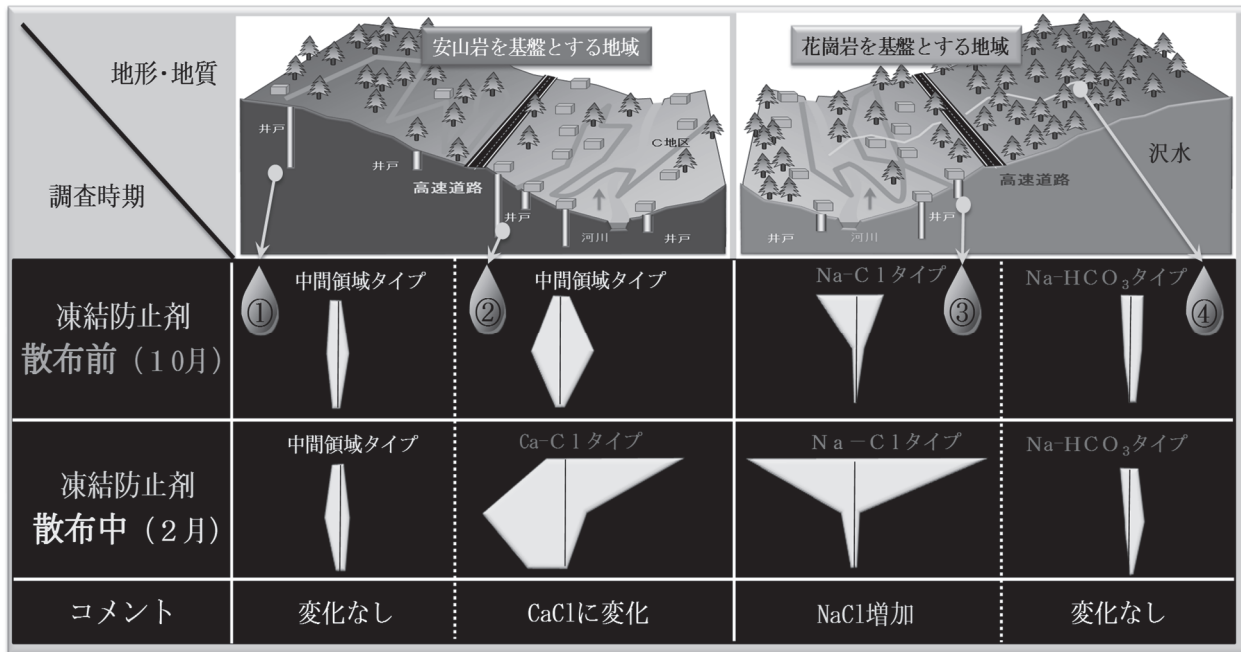


図-9 地下水の地質と水質の相違（ヘキサダイアグラム）

ナトリウムとイオン交換されたカルシウムは、土壌に含まれるカルシウムの含有量による影響等が考えられることから、安山岩と花崗岩地帯の地質が相違する井戸水の成分をそれぞれの水質調査データを基にしてヘキサダイアグラムを作成した。

ヘキサダイアグラムは、その地質の相違により図-9に示すとおり次の2タイプに分別することができた。塩化物イオン濃度の高い高速道路谷側の水質において、花崗岩地帯では、凍結防止剤を散布する前後ともNaが比較的多く、Caが少ないNa-Clタイプであったが、安山岩地帯においては、凍結防止剤を散布する前がCa、HCO₃を多く含む中間領域タイプで、凍結防止剤を散布した後はNaが少なく、Caが多いCa-Clタイプに変化した。これは、安山岩地帯において、塩化ナトリウム(NaCl)を主成分とする凍結防止剤以外による原因やCaを多く含む地層の影響も考えられることより更なる検討を行うものとした。

4.2 岩質によるナトリウムイオンとカルシウムイオンとの関係

安山岩を基盤とする地域は、Ca-Clタイプの水質となることから、石灰岩などのCaを多く含む鉱物の地質による影響等が考えられた。このため、安山岩と花崗岩の成分を調査した。

図-10に火成岩の造岩鉱物組成と化学組成の関係⁵⁾と写真-1に安山岩と花崗岩地帯のボーリング標本を示す。安山岩と花崗岩の化学組成は質量比率で比較した場合、安山岩の造岩鉱物は、斜長石(アノーサイト)及び斜長石が変質した粘土鉱物(Ca型ス멕タイト)が主成分であることより、花崗岩に比べてカルシウムイオンを多く有している。逆にナトリウムイオンは、花崗岩に比べて含有量が少

表-3 ヘキサダイアグラムによる水質区分図

タイプ	内容
Ca-HCO ₃ タイプ (重炭酸カルシウム型)	Ca(HCO ₃) ₂ /Mg(HCO ₃) ₂ タイプの水質組成で、日本の循環性地下水の大半がこのパターンに該当する。石灰岩地域の地下水が典型例である。
Ca-SO ₄ , Ca-Clタイプ (非重炭酸カルシウム型)	CaSO ₄ またはCaCl ₂ タイプの水質組成で温泉水や鉱泉水及び化石塩水等に該当する。一般的な河川水や地下水では特殊なケースであり、温泉水や工業排水等特殊な水の混入が考えられる。
Na-Cl, Na-SO ₄ タイプ (非重炭酸ナトリウム型)	NaClまたはNaSO ₄ タイプの水質組成で海水、海水が混入した地下水、温泉水が該当する。
Na-HCO ₃ タイプ (重炭酸ナトリウム型)	NaHCO ₃ タイプの水質組成で停留的環境にある地下水のパターンに該当する。地表から比較的浅い位置にある地下水といえる。
中間領域タイプ	各タイプの中間的なパターンで、河川水、伏流水、循環性地下水の多くがこのパターン。

ない鉱物であるといえる。

4.3 ナトリウムとカルシウムのイオン交換

土壌の粒子は、陽イオンを吸着する性質を有している。これは、土の粒子が電気的に(－)であり、(＋)の電気を持っている陽イオン(Na⁺・Ca²⁺・Mg²⁺・K⁺等)を吸着するからである。個々の土壌には、陽イオンを吸着できる容量(イオン交換容量)が限定されることより、新たな陽イオンの進入によって土壌へ付着するイオンが入れ替わる現象「イオン交換」が行われる。

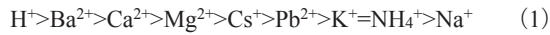
今回の現象は、図-11に示すとおり、凍結防止剤である塩化ナトリウム溶液が、塩化物イオンとナトリウムイオンとなって、地下へ浸透したとき粘土鉱物である土粒子に吸着しているカルシウムイオンなどの陽イオンと入れ替って、カルシウムイオンが地下水へ流出したものと考えられる。

なお、陰イオンである塩化物イオンは、逆に土壌粒子と反発しあって離れた陽イオンと共に地下水と混ざって流

下するものと考えられる。これは、津波で塩害を受けた土壤に大量の水を注入して除塩するリーチング方法の原理に当てはまる現象と考えられる。

以上から、安山岩と花崗岩地帯のイオン交換を整理すると、図-12 に示すとおりと考えられる。イオン交換のメカニズムは、土壤に塩水が流入すると粘土鉱物に吸着していたカルシウムイオンがナトリウムイオンに追い出される。安山岩地帯には、カルシウムイオンが多量に含まれているためナトリウムイオンと交換され地下水へ流出しCa-Clタイプの水質となる。花崗岩地帯では、カルシウムイオンが少ないため、イオン交換量は少ないことからNa-Clタイプの水質となるものと推測できる。

なお、土壤の粒子に多くの陽イオンが存在する場合は、土に置換吸着される陽イオンの優先順位は、式（1）で表される⁶⁾。



ただし、 H^+ は水素イオン、 Ba^{2+} はバリウムイオン、 Ca^{2+} はカルシウムイオン、 Mg^{2+} はマグネシウムイオン、 Cs^+ はセシウムイオン、 Pb^{2+} は鉛イオン、 K^+ はカリウムイオン、 NH_4^+ はアンモニウムイオン、 Na^+ はナトリウムイオンを表す。この式（1）から土壤に吸着される順位は、 Na^+ より Ca^{2+} が優先される。このことから、前記で考察したナトリウムイオンが地下へ浸透してカルシウムイオンがナトリウムイオンとイオン交換して、カルシウムイオンが地下水へ流出するという推測が成り立たなくなる。ただし、イオン交換は、一般には可逆反応も成立するといわれている。例えば水を軟化させるナトリウムイオンを主体とする陽イオン交換体においてナトリウムイオンをすべて失ってカルシウムイオン型になった陽イオン交換体は、モル濃度2mol/L（約11.7%濃度）ぐらいの塩化ナトリウム溶液で洗うことで、もとのナトリウムイオン型にもどる。これをイオン交換体の再生（regeneration）⁷⁾といわれている。本研究のカルシウムイオンとナトリウムイオンのイオン交換は、式（1）の交換順位が逆向きになるこのイオン交換体のような可逆反応により生じたものと考えられる。凍結防止剤の溶液濃度は粉砕塩を路面に散布し降雪水などで高濃度（塩化ナトリウムの溶解限度27%以下）の溶液となって路面の凍結温度を下げる働きをし、その後水路などに排水される際に、その一部が水路の目地や舗装のクラックなどを通じて高濃度のまま地下土壤へ浸透する。本研究のイオン交換は、地下水などで希釈される前に地表近くのカルシウムイオンを含む崖錐堆積層など風化した土壤を通過したときに交換されているものと考えられる。

4.4 花崗岩と安山岩地帯の陽イオン交換量

花崗岩と安山岩地帯の地質別の塩化物イオンとナトリウムイオンやカルシウムイオンの関係について図-13、14に示す。

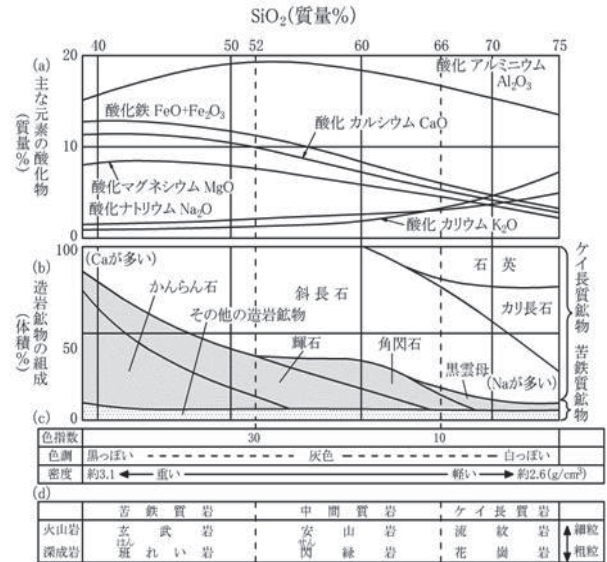


図-10 火成岩の造岩鉱物組成と化学組成⁵⁾



写真-1 安山岩（左）と花崗岩（右）

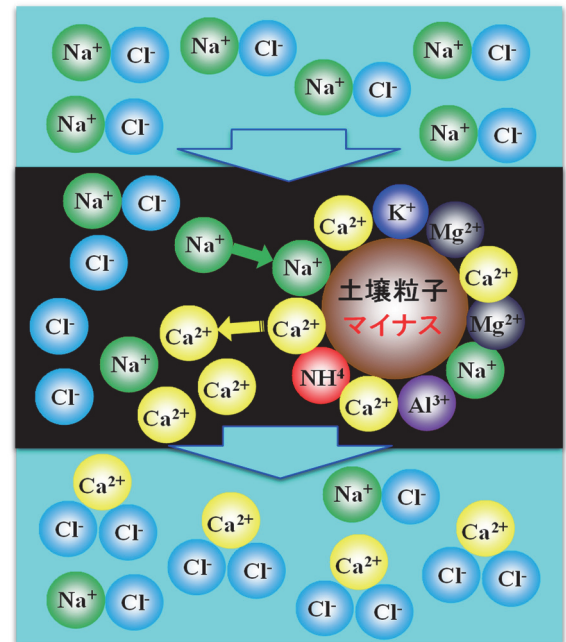


図-11 土壌のイオン交換イメージ図

塩化ナトリウムの塩化物とナトリウムのmol比が、0.6485 (Na/Cl=22.99/35.45) であることから、塩化物イオンとナトリウムイオンの相関(図-13)から花崗岩地帯では、塩化合物の約73.0% (0.4735/0.6485) がNaClから形成さ

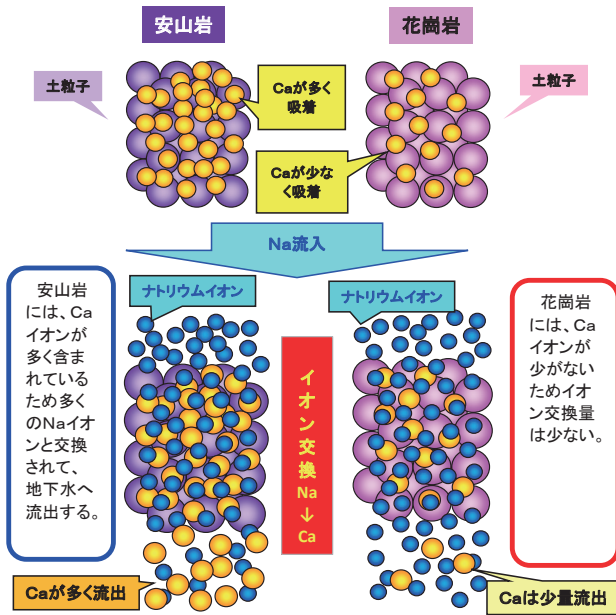


図-12 安山岩と花崗岩のイオン交換イメージ図

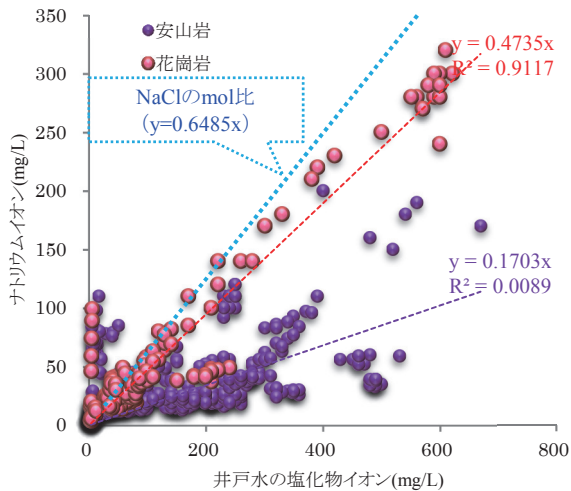


図-13 井戸水の岩質別の塩化物イオン濃度とナトリウムイオンとの関係

れ、安山岩地帯では、相関係数が極端に低い ($R^2=0.0089$) 近似直線ではあるが約26.3% ($0.1703/0.6485$) がNaClから形成されていると推測される。

塩化カルシウムの塩化物とカルシウムのmol比が、 0.5653 ($\text{Ca}/\text{Cl}_2=40.08/(35.45 \times 2)$) であることから、塩化物イオンとカルシウムイオンの相関 (図-14) から、安山岩地帯の塩化化合物の約67.3% ($0.3806/0.5653$) が、 CaCl_2 から形成され、花崗岩地帯では、相関係数がやや低い ($R^2=0.2837$) 近似直線ではあるが約20.3% ($0.1150/0.5653$) が CaCl_2 から形成されていると推測される。

以上から、安山岩地帯のナトリウムと花崗岩地帯のカルシウムにおいては、相関関係の低いデータはあるものの相対的に地質によるカルシウムイオンのイオン交換比率は、図-15に示すとおり、安山岩で67.3%、花崗岩で20.3%程度がナトリウムと交換されたものと推測される。

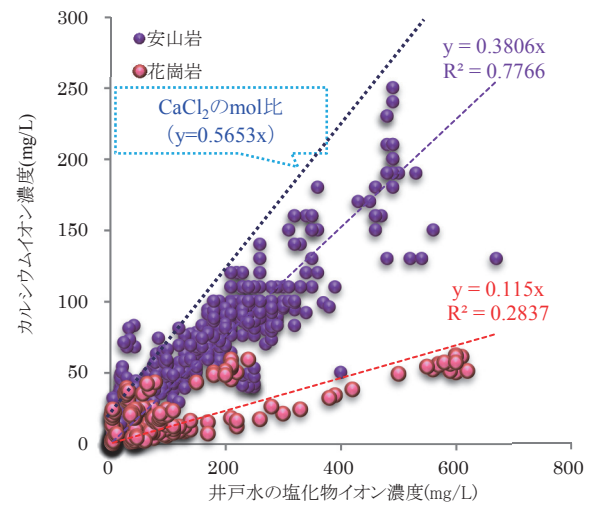


図-14 井戸水の岩質別の塩化物イオン濃度とカルシウムイオンとの関係

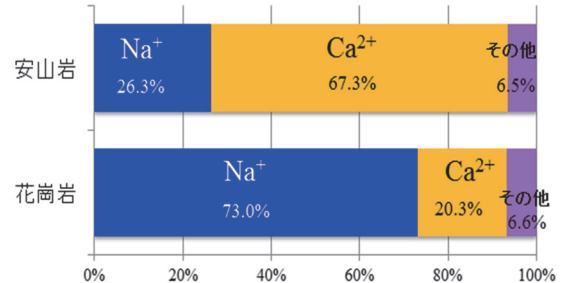


図-15 井戸水の地質別のイオン交換比率

5. まとめ

高速道路周辺の井戸の水質調査の結果から、高速道路より標高の低い谷側方向では高速道路に近い井戸ほど塩化物イオン濃度が高いことが分かった。以下に水質調査の結果を整理する。

- (1) 塩化物イオン濃度は、高速道路より谷側下方において道路に近いほど高い塩化物イオン濃度を検出し、調査における最大の濃度は、水道水の飲料水基準200mg/Lを超える670mg/Lと高い濃度であった。
- (2) ナトリウムイオン濃度は、高速道路より谷側下方において道路に近いほど高い濃度を検出し、その調査における最大の濃度は、水道水の飲料水基準200mg/Lを超える320mg/Lと高い濃度であった。凍結防止剤の主成分ではないカルシウムなどのイオン濃度も、高速道路より谷側下方において道路に近いほど高い濃度を検出し、その調査における最大の濃度は、カルシウムイオン濃度で250mg/L (水道水基準300mg/L) と比較的高い濃度であった。
- (3) 凍結防止剤の主成分ではないカルシウムの陽イオン濃度は、土壌に含まれる陽イオンがナトリウムイオンの浸透により入れ替わるイオン交換によるものと

考えられる。

- (4) イオン交換は、基盤となる岩質の成分により異なり、安山岩地帯の土壌は、花崗岩地帯の土壌と比べてCaを多く含有しており、凍結防止剤に含まれるNaは、安山岩の土壌内通過により約67.3%、花崗岩の土壌で20.3%がCaとイオン交換されていることが推計された。

これらのことから、高速道路で散布する凍結防止剤の塩化ナトリウムは、地盤内に浸透して、陰イオンである塩化物イオンは地下水流に沿って流下し、ナトリウムイオンの一部は、土壌中のカルシウムイオンと交換され流下する。その交換量は、安山岩と花崗岩地帯を比べたときカルシウムを多く含有する安山岩地帯の土壌においてはその交換量が67.3%と見積もられていた。このことより高速道路で散布された凍結防止剤は、土壌に浸透しイオン交換しながら地下水に混入し道路周辺井戸の塩化物イオン濃度を上昇させる原因となっていると推察できる。

今回は、87箇所全ての井戸の水質調査結果を用いてイオン交換に関する分析を行ったが、井戸の深さや高速道路からの距離なども考慮して、更なる分類、分析を行うことが今後の課題である。

なお、塩化物イオン濃度の上昇した井戸については、簡易上水道設備が設置され飲料水基準を満たす飲料水が確保されるようになった。

謝辞

本論文は、凍結防止剤に起因する塩化物イオンの地下水への影響に関する調査研究等で共同研究者各位より有益なる助言をいただいた。また、成果をまとめるにあたっては、岡山大学大学院環境生命科学研究科西垣誠教授、赤江

剛夫教授からご指導をいただいた。資料提供や現地調査にあたっては、西日本高速道路株式会社及び西日本高速道路エンジニアリング中国株式会社の社員の各位の協力を得た。ここに記して感謝の意を表す。

参考文献

- 1) 社団法人高速道路技術センター（編）：高速道路の雪氷管理（わかりやすい雪氷管理），pp.42-44. 1994.
- 2) 秦二郎，佐々木薫，諸泉利嗣：凍結防止剤の地下浸透量・河川流出量及び飛散量の定量化，地盤工学ジャーナル，Vol.10，No.4，pp.461-471，2015.
- 3) 厚生労働省：水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法（平成15年厚生労働省告示第261号），<http://www.Mhlw.go.jp/file/06-Seisakujouhou-10900000-Kenkoukyoku/0000045881.pdf>（2014.4.8参照）.
- 4) 日本地下水学会：水質に関する説明，<http://www.Jagh.jp/content/shimin/images/wakimizu/20111002/suishitu.pdf>，（2017.6.8参照）.
- 5) 古米弘明，山本晃一，佐藤和明：ケイ酸その由来と行方，技報堂出版，pp.27-36. 2012.
- 6) クローバーガーデン：土壌の保肥力（養分を蓄える性質）陽イオン交換容量CEC，<https://www.Clovergarden.biz/soil/info/p9>，（2018.12.8参照）.
- 7) 黒田六郎：イオン交換，JAPAN ANALYST，Vol.19，pp.431-440.

（2019年6月13日 受付）

