

七ツ森岩頸周辺域の水質(1)

On Waters of Nanatsumori Hornblende-bearing Rock Region, Miyagi Prefecture, Japan

清野 茂 三沢 松子 阿部 公恵
 小山 孝昭 阿部 時男 藤巻 宏和*

Shigeru SEINO, Matsuko MISAWA, Kimie ABE
 Takaaki KOYAMA, Tokio ABE, Hirokazu FUJIMAKI

キーワード：溪流水，化学成分，火山岩頸

Key Words : Stream-Waters, Chemical Compositions, Horn Blende-Bearing Rock

七ツ森岩頸及び周辺域の陸水-溪流水の水質について地球化学的に検討した。溪流水の水質は溶存成分が少ないものの、Na, SiO₂そしてNO₃-Nが多く、水質組成はNa-HCO₃型で、大気降水物よりも岩石・土壌の地質由来による影響が大きく、鉱泉水や特殊な地質の影響を受けたものがみられた。植生と溪流水の関係では、針葉樹が雑木に比べて栄養塩類濃度が高く、一方雑木は有機物濃度が高く、樹齢別ではCOD成分がスギ及び雑木共に老齢>若齢>幼齢の順で高かった。

1 はじめに

七ツ森は新第三紀の古い火山で、第四紀に活動した火山とは異なるものの、火道を満たしていた岩体が周囲岩石の浸食、除去により顕在化した火山岩頸の火山である¹⁾。このような成因、形態を有するものは全国に点在するが、七ツ森のように約30km²と狭い範囲に密集して存在していることは特異的であるといえる。また、七ツ森周辺には古くから鉱泉水の湧出が知られていたが、地球化学的な調査はほとんど行われていない²⁾。

このような七ツ森岩頸の水環境を踏まえて、その周辺溪流水、湧水、鉱泉水についての水質特性に関する地球化学的な調査を行った。本報においては、溪流水水質に影響を及ぼす自然的要因及び植生との関係について検討を行ったので報告する。

2 七ツ森の概要

2.1 地形・地質

2.1.1 地形

七ツ森は奥羽脊梁山脈船形連峰の東麓・泉ヶ岳のさらに東方の海拔100m余りの富谷丘陵地西方に位置し、仙台市から北方約20km離れた大和町宮床にある。北西から南東方向にかけて幅1km、長さ3kmの地帯に带状に、たがら森(タンガラ森、海拔標高232m、以下同じ)、遂倉山(307.8m)、鎌倉山(313m)、蜂倉山(鉢倉山、289m)、大倉山(327.1m)、撫倉山(359m)、松倉山(291.2m)が並び、これらの山群から南西に約3.5km離れた笹倉山

(大森山、506.5m)の8孤立峰が北西方向幅約3.5km×南東方向約8.5kmの範囲にそびえている(図1)¹⁾²⁾³⁾⁴⁾。峰々の山体は鐘状形で、山腹は約40~50度の急壁をなし、山頂部は丸味を帯びた形態をしている(図2)。

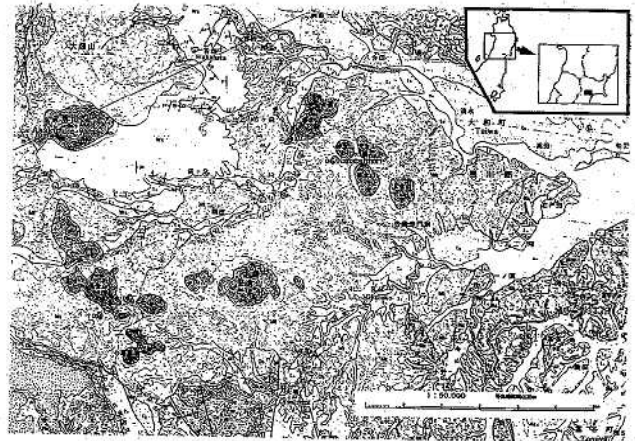


図1 七ツ森の位置図

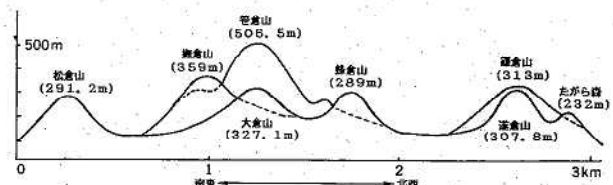


図2 七ツ森の断面図

* 東北大学大学院理学研究科

2.1.2 地質構造

七ツ森の山体を構成する岩石は、七ツ森火山岩と呼ばれる紫蘇輝石普通輝石デイサイトで、新第三紀鮮新世後期から更新世前期にかけて噴出したと推定されている³⁾。地質構造は、基盤岩が三疊紀中期の利府層でその上に新第三系の地層が下位から大堤層・青麻層・大松沢層・白沢層、さらに宮床凝灰岩が覆って堆積している。本地域に分布する宮床凝灰岩は層厚150~200mで、酸性軽石凝灰岩を主として、同質の火山レキ凝灰岩等からなり下位の各層の岩塊を取り込んでいる。七ツ森の西方には宮床凝灰岩を整合に被覆する層厚150~200mの湖成層で、主としてシルト岩・細粒一中粒砂岩及び軽石凝灰岩からなり、泥岩を伴う若畑層が堆積している³⁾。

2.1.3 地質構造発達史³⁾

七ツ森地域は堆積相からみて中新統後も著しい地殻変動がなく、中新世後期から鮮新世後期までに海進、海退の現象があり、鮮新世後期から更新世前期にかけて次の発達史が考えられている。すなわち、1) 宮床凝灰岩の堆積末期に若畑一帯に陥没があり、シルト岩・砂岩及び軽石凝灰岩からなり、泥岩を伴う若畑層が堆積した。2) この頃、環状の割れ目が生じ、七ツ森火山岩が噴出した。3) その後、環状構造の北西寄りに赤崩安山岩及び上嘉太神デイサイトが噴出した。そして七ツ森火山岩の周囲の宮床凝灰岩が浸食、除去されて現在の七ツ森火山岩頸が形成された。

2.2 植生・土壌

2.2.1 植生

七ツ森地域の植生は、海拔250m付近がブナ林の冷温帯(山地帯)、それ以下はモミ、イヌブナ帯の中間帯に相当するものの繰り返された伐採や植林により、前者はスギ、アカマツ等の針葉樹植林、後者はコナラ等の雑木林となっており、深山地域(海拔100m)の水田跡地はヤナギ等の低木層となっている⁴⁾⁵⁾。しかし、山頂部ではブナ林等の自然林が局所的には残っており、スギは沢筋から谷頭の水分環境の良好な所に保育が行き届いた単層の林型となっていて、アカマツはその上部で尾根筋に植林されている⁶⁾。

2.2.2 土壌⁶⁾

七ツ森周辺一帯の土壌は褐色森林土壌で、表層母材を構成していた黒色火山灰が浸食により流出したために、基岩(紫蘇輝石普通輝石デイサイト)の影響を受けたものであり、中腹上部から尾根筋にかけて分布している。尾根筋にみられる土壌は残積土でA層が浅い乾性型で、谷頭で傾斜の比較的急な斜面はホ行土となっている。

2.3 気候

七ツ森地域は東日本気候区に属し、冬期は内陸型、夏期は沿海型の特性を示す⁴⁾。年平均気温12.3℃、年平均降水量約1,300mmで、梅雨期の月降水量は150mm前後だが、台風期には400mmを超えることもある⁷⁾。

2.4 水系

七ツ森岩頸域の水系は樹枝状の水系網となっており、一級河川鳴瀬川水系吉田川本流の支川南川及び宮床川へ流下している。南川は北東流しながら七ツ森を迂回後吉田川と合流し、さらに北東流する宮床川を集めて、最下流で鳴瀬川と合流後太平洋へ注ぐ。吉田川本流には吉田川総合開発の一環として四カ所のダム建設が計画されている⁴⁾。そのうち七ツ森周辺には二カ所のダムが建設されており、南川には南川ダム(昭和62年完成、総貯水容量10,000千 m^3 以下同じ)、宮床川には宮床ダム(平成10年、5,400千 m^3)がある⁸⁾。

3 調査方法

3.1 調査時期

調査は無降雨時で基底流出と考えられる時期、平成12年10月23日~27日及び30日の延べ6日間実施した。調査期間中の降雨状況は宮床ダム管理事務所(標高108m)において、調査期間中の降雨合計量10mm、最多降雨量6mm(10月23日)であった⁹⁾。

3.2 調査対象地点

調査対象は37地点である。調査対象地点を図3示す。

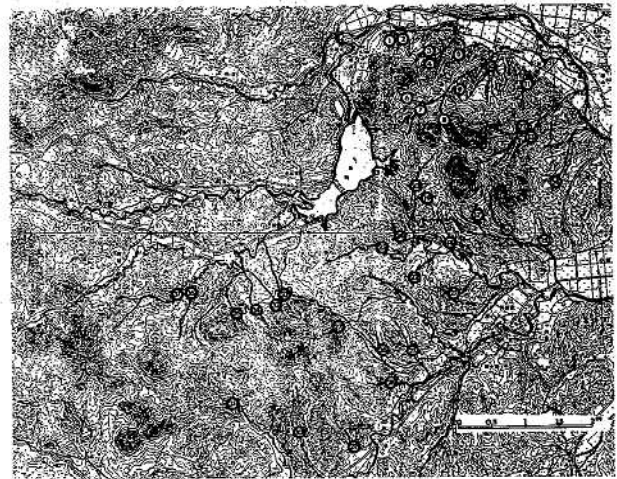


図3 調査対象地点図

3.3 分析項目及び分析方法

現地において気温、水温、pH、EC、ORP、透視度そして流量を測定した。分析項目は生試料を用いてR-pH、総酸度(pH8.4)、SS、DO、COD、RE、T-N、T-Pを測定し、 HCO_3^- はpH4.8アルカリ度を換算して求めた。その他の分析項目はワットマンGF/C0.47 μm のろ紙でろ過した試料を用いて分析を行った。これらの分析方法を表1に示す。

4 結果及び考察

4.1 渓流水の水質特性

渓流水の水質形成には降雨や気温等の気象条件、集水域の地形、地質、土壌そして植生等の自然的な要因の他

表1 分析項目と分析方法

分析項目	記号	単位	分析方法
気温・水温	T _a ・T _w	℃	サーミスター法
流量		m ³ /s	電磁式流速計
水素イオン濃度	pH, R-pH		ガラス電極法
溶存酸素	DO	mg/l	ウインクラー-アジ化ナトリウム変法
化学的酸素要求量	COD, DCOD	mg/l	100℃ 酸性KMnO ₄ 消費量
溶存有機炭素	DOC	mg/l	燃焼酸化-赤外線式TOC計
懸濁物質	SS	mg/l	GFろ過法
電気伝導度	EC	mS/m	電気伝導度計法
酸化還元電位	ORP	mV	酸化還元電位計法
蒸発残留物	ER	mg/l	磁器製蒸発皿加熱法
総硬度	Hd	mg/l	EDTA滴定法
アルカリ度	ALK	mg/l	0.01モル/l 水酸化ナトリウム滴定法pH8.4
総酸度		mg/l	0.02モル/l 硫酸滴定法pH4.8
全窒素, 溶存全窒素	TN, DTN	mg/l	Cu-Cdカラム還元法
全リン, 溶存全リン	TP, DTP	mg/l	アスコルビン酸還元法
アンモニア態窒素	NH ₄ -N	mg/l	インドフェノール還元法
硝酸態窒素	NO ₃ -N	mg/l	Cu-Cdカラム還元法
亜硝酸態窒素	NO ₂ -N	mg/l	スルファミン・ナフチルエチレンジアミン法
リン酸態窒素	PO ₄ -P	mg/l	アスコルビン酸還元法
ナトリウムイオン, カリウムイオン	Na ⁺ , K ⁺	mg/l	ランタン添加原子吸光度法
カルシウムイオン, マグネシウムイオン	Ca ²⁺ , Mg ²⁺	mg/l	原子吸光度法
塩化物イオン	Cl ⁻	mg/l	チオン酸第二水銀吸光度法
硫酸イオン	SO ₄ ²⁻	mg/l	硫酸バリウム比濁法
溶性珪酸	SiO ₂	mg/l	モリブデン青吸光度法
アルミニウムイオン	Al ³⁺	mg/l	CTMAC吸光度法
溶存鉄, 溶存マンガ	S-Fe, S-Mn	mg/l	原子吸光度法

に、伐採や植林等の人為的な要因が係わり合っている¹⁰⁾¹¹⁾¹²⁾。本調査対象の七ツ森岩頸域には、人為的な汚染の影響がほとんどない地域であることから、渓流水質に及ぼす自然的な要因を検討することが十分可能であると考えられる。

まず、七ツ森岩頸域における渓流水(35地点、ただし後述する特殊な地質や鉱泉の影響を受けている2地点を除く)の水質成分の平均値、標準偏差そして変動係数を表2に示す。主な成分の平均値を小林(1961)¹³⁾の東北・日本の河川調査結果と比較した(図4)。小林の調査は1940年を中心とした前後15年間にわたって行われたものであり、現在のように河川の水質汚濁や湖沼の富栄養化が顕著になっていない日本の水質バックグラウンド値であると考えられる。七ツ森の渓流水は、東北・日本の河川に比べてSiO₂、NO₃-NそしてNa濃度が高く、またER(蒸発残留物)濃度も高い。一方、SSとS-Fe濃度は極めて低く、NH₄-N、PO₄-Pの栄養塩濃度やCa、SO₄の無機塩濃度も低い。K、MgそしてClは同程度となっている。このことから、七ツ森の渓流水は清冽だが、SiO₂とNaの溶存成分が多く、NO₃-Nも多いことが水質の特徴といえる。そこで、七ツ森の渓流水の水質特性に及ぼす自然的要因との関係について検討する。

4.2 大気降水物との関係

本調査地域内の大気降水物は、七ツ森の西方約7km離れた泉ヶ岳青年の家(海拔570m)において1ヶ月1bulk降水として1992年から1995年までの48回にわたり採取・測定されている¹⁴⁾。この平均濃度値と渓流水質を比べると(図5)、降水成分のうち、NH₄(渓流水はNH₄-Nが

表2 渓流水質の平均値・標準偏差・変動係数

T_w:℃, EC:mS/m, ORP:mV, その他:mg/l

	T _w	pH	R-pH	DO	COD	DCOD	DOC	SS	EC	ORP	ER	Hd
平均値	12.3	7.40	7.54	9.7	4.3	3.8	2.8	3.0	9.02	451	105	18.5
標準偏差(n=1)	0.9	0.30	0.26	0.9	2.3	2.3	2.1	4.7	3.58	26	26	7.0
変動係数(%)	7.4	4.0	3.4	9.2	53.4	60.5	75.0	156.7	39.6	3.1	24.7	37.8

	ALK	総酸度	TN	DTN	TP	DTP	NH ₄ -N	NO ₂ -N	NO ₃ -N	PO ₄ -P
平均値	22.53	2.71	0.738	0.687	0.023	0.019	0.016	0.533	0.001	0.012
標準偏差(n=1)	8.11	1.63	0.491	0.457	0.015	0.012	0.010	0.453	0.001	0.010
変動係数(%)	36.0	60.1	66.5	66.5	65.2	63.1	62.5	85.0	100.0	83.3

	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	SiO ₂	Al ³⁺	S-Fe	S-Mn
平均値	10.16	1.18	4.96	1.45	8.93	4.76	38.3	0.01	0.03	<0.01
標準偏差(n=1)	4.50	0.30	2.48	0.48	8.45	1.63	5.9	0.01	0.08	-
変動係数(%)	44.2	25.4	50.0	33.1	94.6	34.2	15.4	100.0	266.7	-

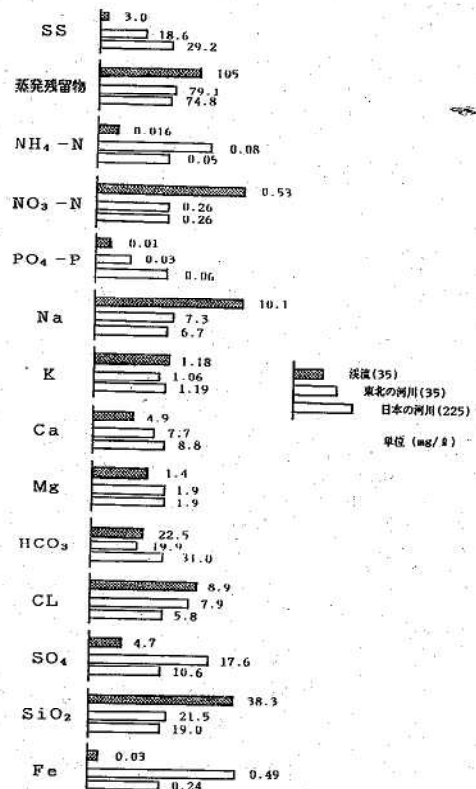


図4 渓流水質と東北・日本の河川水質の比較

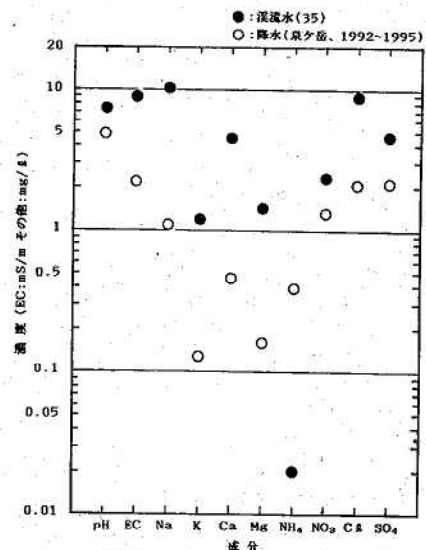


図5 渓流水質と降水成分の比較

らの換算値)濃度は渓流水質に比べると1桁高い。一方、他の成分はいずれも渓流水が高く、Na, K, CaそしてMgは約1桁高い。また、SiO₂は雨水中にはほとんど含まれていないことから¹⁵⁾、これら5成分は岩石・土壌の地質由来と考えられる。一方、NH₄は土壌等に吸着されて、渓流水質へ寄与していないことが考えられる。

また、本調査地域は太平洋沿岸から約25kmの距離にある。そこで、風送塩の影響をみるために、主要溶存成分とClの当量比を海水と渓流水で比べると(表3)、渓流水がいずれの成分も高く、風送塩の影響は大きくないことを示している。

表3 渓流水質と海水成分比(当量比)

	Na/Cl	K/Cl	Ca/Cl	Mg/Cl	SO ₄ /Cl	SiO ₂ /Cl
渓流水	1.77	0.12	0.98	0.47	0.39	1.77
海水	0.85	0.08	0.04	0.20	0.10	<0.01

4.3 地質的要因との関係

本調査地域の渓流水質は岩石・土壌等の地質による影響を受けていると考えられることから、渓流水と地質の関係を検討した。

まず、渓流水質と地質環境の関係をみるために、Mg/CaとSO₄/Na+K+Ca+Mg, Mg/CaとSiO₂/Na+K+Ca+Mg(当量比)の関係を図6, 7に示す。これらの関係から、渓流水質は流域は火山岩地域の特性を表しており、図7からは第三紀の流域を示していることが分かる¹⁶⁾。

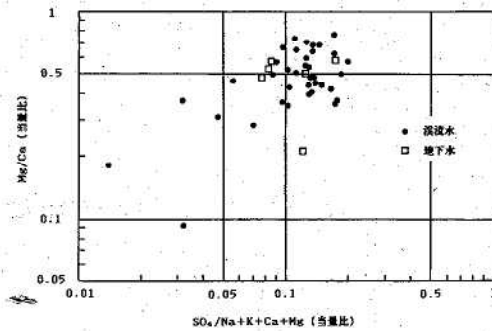


図6 Mg/CaとSO₄/Na+K+Ca+Mg(当量比)の関係

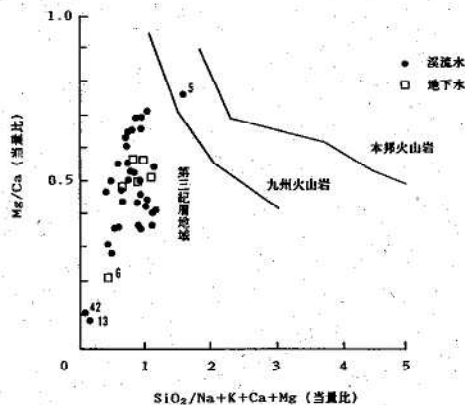


図7 Mg/CaとSiO₂/Na+K+Ca+Mg(当量比)の関係

基底流出時の山地渓流水質は岩石の化学的風化すなわち水と土壌・風化岩石の相互作用により形成されると考えられている^{17) 18) 19)}。本地域における渓流水質中のアニオンをみると、SO₄濃度がHCO₃濃度に比べて低いことから、岩石の風化はHCO₃を含む水による作用だけを考えてよいことになる。そこで、HCO₃と各成分の関係をみると(図8, 9)、HCO₃濃度とSiO₂濃度の関係が他の成分に比べて大きいことが分かる。SiO₂は珪酸塩鉱物中に多く含まれており、七ツ森岩類を構成する岩石相、紫蘇輝石普通輝石デイサイトの化学組成をみると²⁰⁾、SiO₂は全岩組成中の約70%を占め、鉱物としては長石類のアルバイト(Ab, NaAlSi₃O₈)やアノーサイト(An, CaAl₂Si₂O₈)が多い(表4)。これらの検鏡下では中性長石に属する斜長石(NaCaAl₃Si₅O₁₆)が多く、紫蘇輝石や普通輝石は少量となっている³⁾。このことから、HCO₃と珪酸塩鉱物の溶解反応によりSiO₂が水中に溶出していると考えられる。さらに、かなり進行していることが推察される。したがって、SiO₂濃度と各カチオン濃度の関係をみると(図10)、SiO₂濃度が増加すると共に各カチオン濃度も増加する傾向がみられ、SiO₂濃度に対してのNaとCa濃度変化がKとMg濃度に比べて大きい。さらに、Na/CaとHCO₃/SiO₂(モル比)の関係をみると(図11)、渓流水質は斜長石のうち中性長石から灰曹長石の岩石条件下で

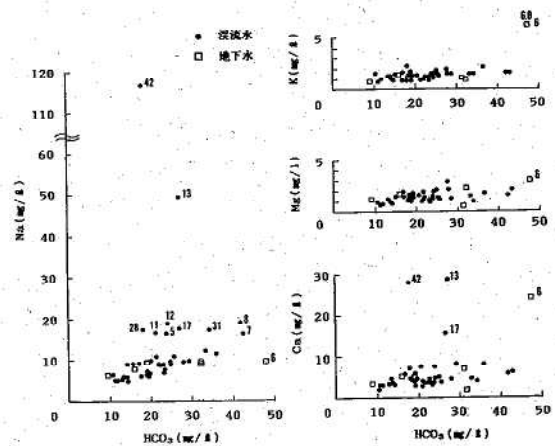


図8 HCO₃とカチオン(濃度)の関係

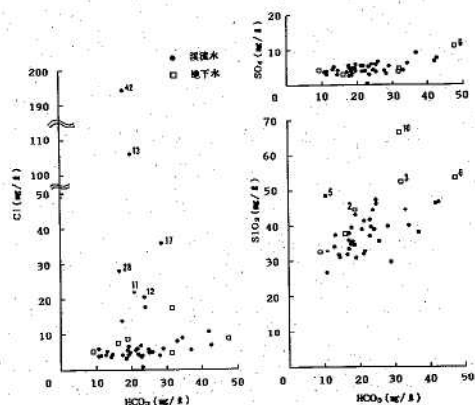


図9 HCO₃とアニオン・SiO₂(濃度)の関係

表4 セツ森火山岩及び赤崩安山岩の化学組成²⁰⁾

Sp. No.	笹倉山東麓	笹倉山山頂	透倉山南西麓	長倉山西麓	赤崩山西麓
SiO ₂	70.34	70.33	67.05	65.85	55.81
TiO ₂	0.54	0.58	0.46	0.54	0.63
Al ₂ O ₃	13.46	13.71	15.56	15.56	17.23
Fe ₂ O ₃	2.06	2.42	2.16	3.46	2.40
FeO	2.06	2.19	2.44	0.83	6.04
MnO	0.10	0.10	0.08	0.33	0.17
MgO	1.02	0.79	1.33	1.01	4.06
CaO	3.25	3.19	4.32	4.59	9.49
Na ₂ O	3.76	3.68	3.64	3.28	2.42
K ₂ O	1.33	1.24	1.18	0.91	0.45
P ₂ O ₅	0.20	0.17	0.17	0.17	0.14
H ₂ O ⁺	0.80	0.69	0.67	1.60	0.23
H ₂ O ⁻	0.60	0.53	0.53	1.47	0.30
Total	99.52	99.62	99.59	99.60	99.96
Q	34.83	36.08	29.65	32.43	11.77
Or	7.85	7.33	6.97	5.38	2.66
Ab	31.82	31.14	30.80	27.75	20.48
An	14.82	14.71	20.32	21.66	34.82
C	0.42	0.92	0.85	1.24	
Wr					4.74
En	2.54	1.97	3.31	2.52	11.58
Fs	1.38	1.25	2.09		8.38
Mt	2.99	3.51	3.13	2.19	3.48
Hm				1.95	
Il	1.03	1.10	0.87	1.03	1.20
Ap	0.46	0.39	0.39	0.39	0.32

あることを示しており¹⁹⁾、セツ森岩頸を構成する岩石の化学組成と対応している。また、宮床凝灰岩の重鉍物組成は、セツ森岩頸の組成と類似していることが報告されている²¹⁾。このように、渓流水質に対する地質的要因の影響が大きいことが分かった。

4.4 地理的条件との関係

全渓流水（37地点）のトリリニアダイアグラムによる水質区分を解析する（図12）。まず、キーダイヤグラムによると、領域V：中間型が多くみられ、次いでIV：アルカリ非炭酸塩（Na₂SO₄）型で海水、温泉水、化石塩水等に区分されるものが増えている。一方、I：アルカリ土類炭酸塩（CaHCO₃）型は少ない。次に、カチオン、アニオン三角図によると、前者ではNa成分、後者ではClとHCO₃の2成分がそれぞれ多いことが分かる。さらに、カチオン三角図ではほぼ同領域に、アニオン三角図ではほぼ3領域に分布していることがよみとれる。

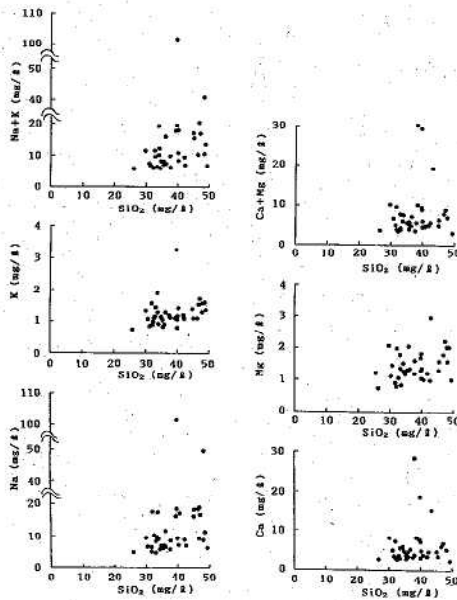


図10 SiO₂とカオチン（濃度）の関係

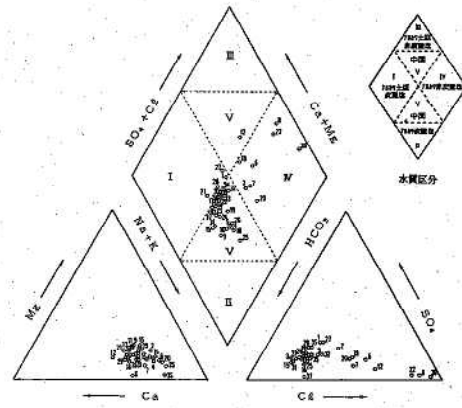


図12 渓流水のトリリニアダイアグラム

次に、パターンダイヤグラムによる水質組成を解析すると（図13）、Na-HCO₃型の水質組成が多い。このことは、循環水が地層中で比較的長く滞留するために、地下水中のCaがHCO₃と反応してカルサイト（CaCO₃）として沈殿除去され、またイオン交換によりNaが置換された地下水が溪流へ流出したと考えることができる。この現

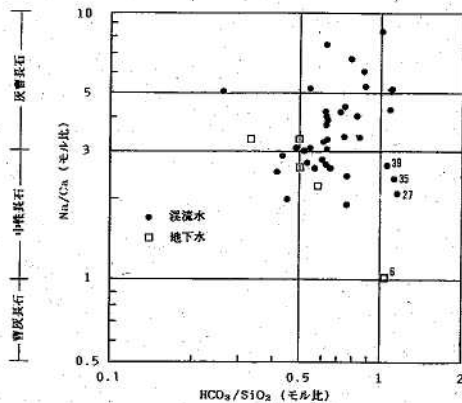


図11 Na/CaとHCO₃/SiO₂（モル比）の関係

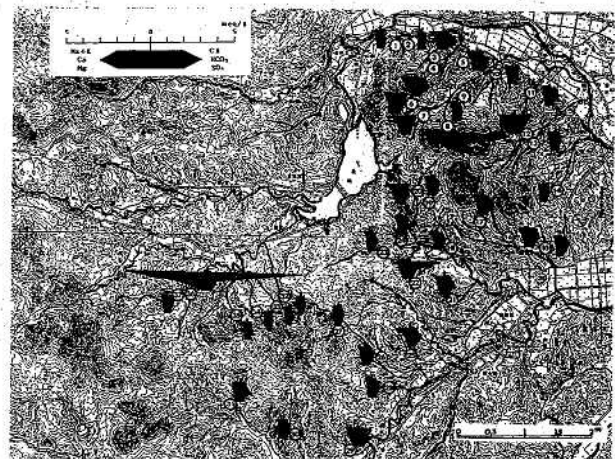


図13 渓流水のパターンダイヤグラム

象を解釈するために、七ツ森の断面図 (SW-NE方向) 中にパターンダイヤグラムをプロットすると (図14)、高度の低下と共にNa-HCO₃型の水質組成となっていることから理解できる。

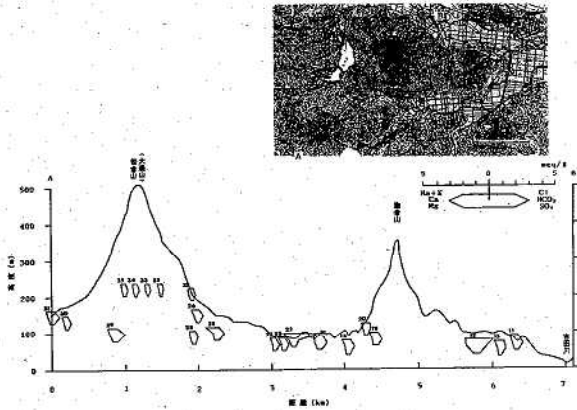


図14 渓流水の高度別パターンダイヤグラム

さて、パターンダイヤグラム (図13) 中にはNa-HCO₃型でない渓流水が4地点 (調査地点8, 12, 22, 36) みられる。調査地点8と36の2地点は渓流水の平均濃度を算出時に除外した地点である。前者はNa・Ca-Cl型で、周辺の地質は南川ダム工事誌²²⁾によれば、地下水を伴った破碎帯であることから、この特殊な地質環境に由来すると推定される。後者はNa-Cl型で、後述する環状構造の内部に湧出する鉱泉群と類似の水質組成となっており、上流部で湧出する湯沢鉱泉による影響を受けているものと考えられる。地点12はNa・Ca-HCO₃型でランドサット衛星画像 (1997.7.19撮影)²³⁾によると裸地で、また森林組合²⁴⁾によると崩壊地であることから、これらの影響を受けている。地点22はNa・Ca-Cl型で、深山地域 (海拔100m) にあり、同地域に堆積する凝灰岩質の地質由来と考えられる。以上のように、Na-HCO₃型でない渓流水質は地質由来や鉱泉由来であることが分かった。

高度別の渓流水成分を比較すると (図15)、標高が高くなると有機物や無機塩類濃度は低下し、一方栄養塩類濃度は高くなる傾向にある。このことは、有機物や無機塩類は岩石・土壌、栄養塩類は天水とそれぞれ起源が異なることが考えられる。

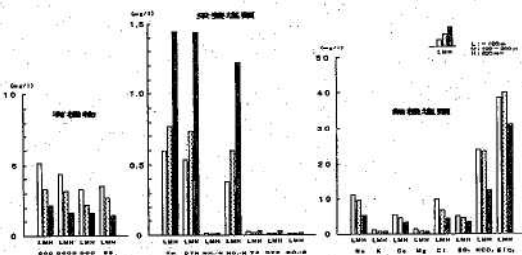


図15 渓流水の高度別成分の比較

4.5 植生との関係

集水域の樹種別すなわち針葉樹と雑木の2種類に分け

て渓流水中の成分を比較すると (図16)、集水域が針葉樹に覆われた溪流では雑木に比べて栄養塩類濃度が高く、一方雑木の渓流水は有機物濃度が高い。両者の林床の土壌における性質が異なることを示唆しているものと考えられる。

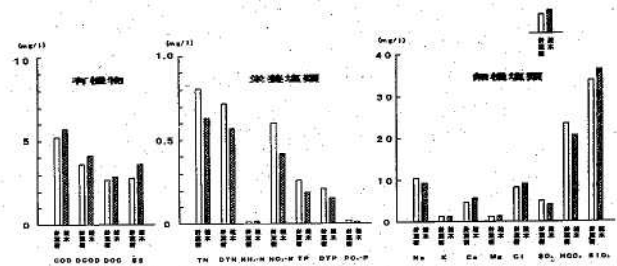


図16 流域における針葉樹・雑木別成分の比較

さらに、針葉樹をマツとスギに、そして雑木の3種類に分けた渓流水中の成分を比較すると (図17)、有機物濃度はマツの流域がスギの流域よりも高く、また雑木の流域よりも高い。一方栄養塩類濃度はスギの流域がマツの流域よりも高くなっている。2.2で前述したように、七ツ森ではスギが沢筋から谷頭の水分環境の良好な所に、一方マツ類はその上部の尾根筋に植林され、土壌が残積土であり、浅いA層の乾性型で、谷頭では傾斜の比較的急斜面がホ行土となっていることから⁶⁾、マツの林床では有機物の流亡と栄養塩類の保持、一方スギの林床では有機物の保持と栄養塩類の流亡がそれぞれ示唆される。

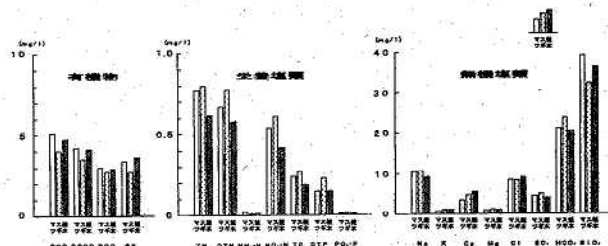


図17 流域における樹種別成分の比較

次に、3種類の樹種について樹齢別に分けて渓流水中の成分を比較する (図18~図20)。マツは幼齢 (25年以下) のみであることから、スギと雑木について比較する。全般的に、樹齢による顕著な傾向はみられないが、COD及びD-COD濃度は、スギ・雑木ともに老齢 (50年以上) > 若齢 (25~50年) > 幼齢の順であり、COD成分は成長の段階で必要とされていることが示唆される。同様な傾向が雑木のDOCでもみられた。

5 まとめ

新第三紀の古い火山で火山岩類と呼ばれ、人為的な汚染がほとんどない七ツ森周辺域において、渓流水質に及ぼす自然的な要因を検討したところ、次の結果を得た。

(1) 東北・日本の河川水質と比べてSiO₂、NO₃-Nそして

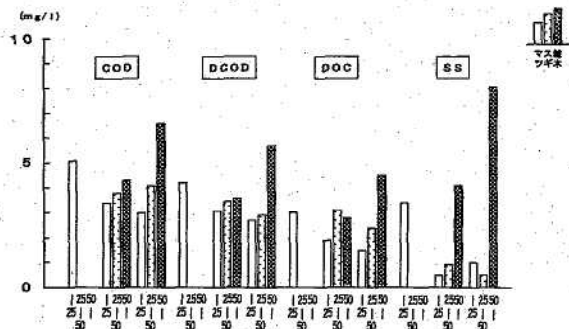


図18 流域における樹種別年齢別成分の比較(有機物)

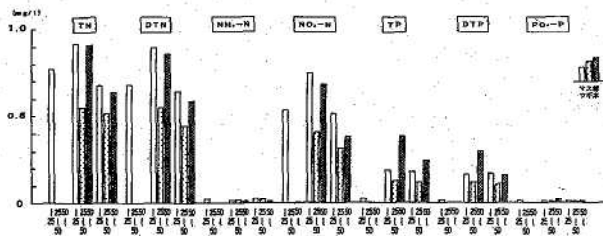


図19 流域における樹種別年齢別成分の比較(栄養塩)

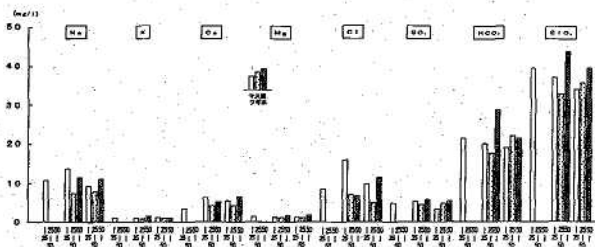


図20 流域における樹種別年齢別成分の比較(無機塩)

Na濃度が高く、ERも高い。一方NH₄-N、PO₄-Pの栄養塩類やCa、SO₄の無機塩類は低く、K、Mg、Clは同程度であった。

- (2) 大気降水物の影響よりも岩石、土壌の地質による影響が大きく、岩石の化学組成と対応していた。
- (3) 水質組成はNa-HCO₃型が多く、鉱泉や特殊な地質の影響を受けた渓流水が認められた。
- (4) 標高が高くなると、有機物や無機塩類濃度は低下するが、栄養塩類濃度は増加しており、前者は岩石・土壌系、後者は天水起源と異なることが考えられる。
- (5) スギ、マツの針葉樹で覆われた集水域の渓流では雑木よりも栄養塩類濃度が高く、一方有機物濃度は雑木の方が高く、林床土壌の差異が示唆された。
- (6) スギと雑木の樹齢では、COD及びD-COD濃度が老齢(50年以上) > 若齢(25~50年) > 幼齢(25年以下)であり、COD成分が成長段階で必要とされていることが示唆された。

6 謝 辞

本調査を実施するに当たりご協力をいただきました石神山精神社吉田清孝宮司(大和町文化財保護委員長)、

佐々三雄氏(元宮床生産組合事務局長)、黒川森林組合、吉田愛林公益会そして資料及びご助言ご指導をいただいた吉田仁志氏(県環境保全活動アドバイザー)、県仙台地方ダム総合事務所、伊豆沼・内沼環境保全財団柴崎徹室長に深く感謝します。

参 考 文 献

- 1) 宮城県：県立公園船形連峰学術調査報告書、2-24、(1975)
- 2) 宮城県：土地分類基本調査「吉岡」5万分の1国土調査、11-30(1979)
- 3) 地質調査所：吉岡の地質、地域地質研究報告(5万分の1図幅)、pp.50(1983)
- 4) 宮城県・宮城県林業公社：みやぎ未来の森林整備(七ツ森地区)基本構想委員会資料1現況調査編、pp.117(1993)
- 5) 宮城県自然保護課：ふるさとの自然、第22号、6-10(2000)
- 6) 宮城県：土地分類基本調査「吉岡」5万分の1国土調査、32-53(1979)
- 7) 宮城県仙台地方ダム総合事務所：南川ダム管理年報(2000)
- 8) 宮城県仙台地方ダム総合事務所：大地に抱かれくらしを守る7つのステージ(1998)
- 9) 宮城県仙台地方ダム総合事務所：宮床ダム管理年報(2000)
- 10) 中野秀章：森林水文学、197-202、共立出版(1977)
- 11) 堤利夫：森林の物質循環、100-117、東京大学出版会(1987)
- 12) 國松孝男他：水環境学会誌、20、810-815(1997)
- 13) 小林純：農学研究、48、63-106(1961)
- 14) 宮城県生活環境部：宮城県公害資料[大気編]、(1993~1995)
- 15) 清野茂他：宮城県保健環境センター年報、134-142(2000)
- 16) 半谷高久：水質調査法、58-59、丸善(1960)
- 17) 岩田道午他監修：土の環境圏、455-469、フジ・テクノシステム(1997)
- 18) 恩田裕一他編：水文地形学、67-78、古今書院(1997)
- 19) Garrels, R. M.: Genesis of ground waters from igneous rocks, Researches in Geochemistry, vol. II, John Wiley(1967)
- 20) 阿部智彦他：岩石鉱床学会誌、71、137-146(1976)
- 21) 仙台三高地質班：宮床凝灰岩と広瀬川凝灰岩の重鉱物組成について(1967)
- 22) 宮城県土木部・仙台北部ダム建設事務所：南川ダム工事誌、pp.1069(1998)
- 23) 岩手大学リモートセンシングデータ解析室：衛星から見た宮城県、20万分の1(1998)
- 24) 吉田愛林公益会談話

七ツ森岩頸周辺域の水質(2)

On Waters of Nanatsumori Hornblende-bearing Rock Region, Miyagi Prefecture, Japan

清野 茂 三沢 松子 阿部 公恵
小山 孝昭 阿部 時男 藤巻 宏和*

Shigeru SEINO, Matsuko MISAWA, Kimie ABE
Takaaki KOYAMA, Tokio ABE, Hirokazu FUJIMAKI

キーワード：地下水，鉱泉水，化学成分，火山岩頸

Key Words : Ground-Waters, Cold Spring-Waters, Chemical Compositions,
Horn Blende-Bearing Rock

七ツ森岩頸及び周辺域の陸水-地下水及び鉱泉水の水質について地球化学的な検討を行った。地下水の水質組成はCa-HCO₃型，Na-SO₄型そして中間型の3種類に区分された。鉱泉水の水温は25℃以下で，環状構造内部及び周縁域に存在し，環状構造帯内にはCa-Na-Cl型の特異的な水質がみられ，周縁域にはCa-HCO₃型が分布している。

1 はじめに

前報¹⁾では，七ツ森岩頸周辺における渓流水の水質に及ぼす自然的な要因及び植生の関係について検討を行った。その結果，渓流水の水質は岩石・土壌の地質的要因による影響が大きいこと，地理的要因としての標高が渓流水中の有機物や無機類濃度に影響していることが分かった。また，植生との関係では集水域が針葉樹に覆われた溪流では雑木よりも栄養塩類濃度が高く，一方雑木に覆われた溪流では有機物濃度が高いこと，スギと雑木共にCOD濃度が樹齢：幼齢<若齢<老齢の順で高いことが分かった。

本報では，七ツ森岩頸周辺における湧水や井戸の地下水そして鉱泉に関する地球化学的検討を行ったので報告する。

2 調査方法

2.1 調査時期

前報¹⁾と同時期であり，平成12年10月23日～27日及び30日の延べ6日間実施した。

2.2 調査対象地点

調査対象の地下水は6地点で，その内訳は湧水3，井戸水2そして伏流水1である。鉱泉は12鉱泉を調査対象とした。調査対象地点を図1示す。

2.3 分析項目及び分析方法

現地において気温，水温，pH，EC，ORP，透視度を測定した。試料の取り扱いや分析項目及び分析方法は前報¹⁾と同様である。

* 東北大学大学院理学研究科

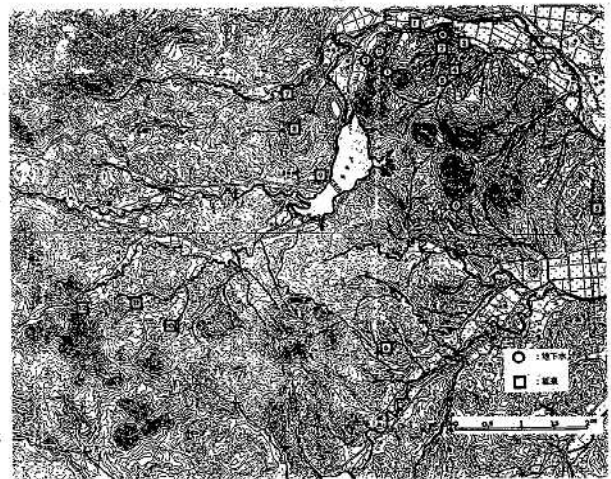


図1 調査対象地点図

3 結果及び考察

3.1 地下水

3.1.1 地下水の水文

人為的な汚染がない自然地域における山地地下水の水質形成には地形，岩石・地質，土壌そして植生等の自然的な要因が係わり合っている²⁾³⁾⁴⁾。

七ツ森岩頸周辺の地形，岩石・地質，土壌，植生の自然的な要因は前報¹⁾において詳細に述べているので省略する。七ツ森岩頸周辺の地下水を水文学的にみると，鐘状形の山体で約40～50度の急壁をなす山腹そして丸味を帯びた形態をしていることから，地下水の水移動は飽和側方流で，地層の滞留時間は比較的短いものと考えられる。さらに調査期間中の降雨合計量が10mmと少なく⁵⁾，

採水地点の標高が50~100mと低いことから、飽和地下水といえる³⁾。

3.1.2 地下水の水質と水質形成

地下水の水質成分についての平均値、標準偏差そして変動係数を表1に示す。前報¹⁾で報告した渓流水と比べ、地下水の水質は溶存成分が多くて、特に栄養塩類濃度が1桁高く、一方有機物は少ない。

表1 地下水水質の平均値・標準偏差・変動係数

水温:℃, EC:mS/m, ORP:mV, その他:mg/l

	水温	pH	R-pH	DO	COD	DCOD	DOC	SS	EC	ORP	ER	Hd	総酸度
X	13.7	6.92	7.26	7.0	1.7	1.0	0.9	1.0	11.32	467	135	25.2	8.40
σ_{n-1}	0.6	0.31	0.22	0.4	1.3	0.7	0.2	1.8	4.51	7	34	19.2	8.69
CV%	7.2	4.4	3.0	5.7	76.4	70.0	22.2	180.0	39.8	1.4	25.1	76.1	101.4

	TN	DTN	TP	DTP	NH ₃ -N	NO ₂ -N	NO ₃ -N	PO ₄ -P
X	1.394	1.329	0.126	0.121	0.010	0.001	1.205	0.115
σ_{n-1}	1.114	1.042	0.181	0.182	0.004	0.001	0.985	0.189
CV%	79.9	78.4	143.6	150.4	40.0	100.0	81.7	156.2

	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄	ALK	SiO ₂	Al ³⁺	S-Fe	S-Mn
X	11.71	1.77	7.65	1.72	8.81	5.56	26.02	26.02	0.01	0.07	<0.01
σ_{n-1}	7.92	2.07	7.91	0.87	4.60	3.00	13.97	12.1	0.01	0.08	-
CV%	132.0	36.5	98.8	32.1	52.2	53.9	53.6	25.1	100.0	228.5	-

全地下水(6地点)のトリリニアダイアグラムによる水質区分を解析する(図2)。まず、キーマダイアグラムによると、領域I:アルカリ土類炭酸塩(CaHCO₃)型で不圧地下水に区分されるもの(調査地点4, 5, 6), IV:アルカリ非炭酸塩(Na₂SO₄)型で温泉水, 化石塩水に区分されるもの(1)そして領域V:中間型(2, 3)の3に分類される。次に、カチオン、アニオン三角図によると、前者ではNa成分が多く、Ca成分に差異がみられ、後者ではHCO₃成分が多い。このよう地下水水質には違いがみられ、水質形成に差異があることが示唆される。

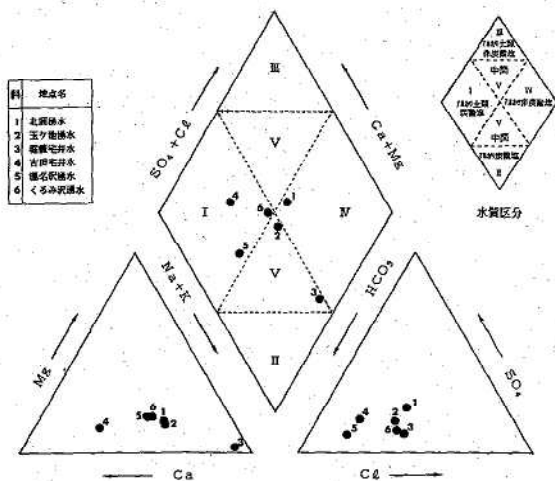


図2 地下水のトリリニアダイアグラム

次に、パターン・ダイアグラムによる水質組成を解析すると(図3), 6地下水の水質組成が異なっていることが分かる。

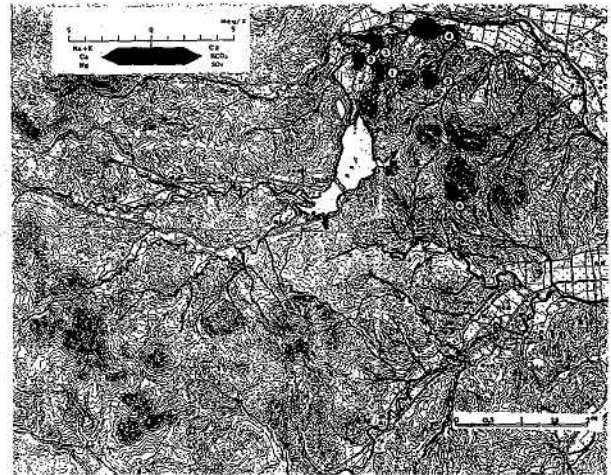
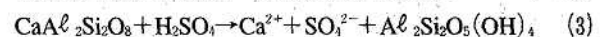
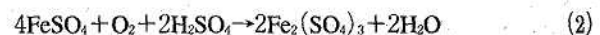
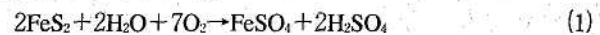


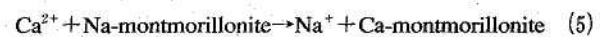
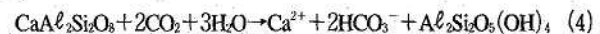
図3 地下水のパターンダイアグラム

3.1.3 地下水の水質形成

地下水の水質形成について検討する。地下水の起源は天水であることから、パターン・ダイアグラムは細長くなる。調査地点1は谷頭からの湧水で天水に近い溶存量を示しており、地中の滞留時間がかかり短いものと考えられる。調査地点4は浅井戸で、Ca・Na-HCO₃・SO₄型の水質組成を示し、Ca-SO₄型とNa-HCO₃型の混合型といえる。この地下水はpH6.4の弱酸性で、DO濃度が1mg/l, SO₄濃度11.5mg/lそしてS-Fe濃度1.5mg/lが含まれている。まずCa-SO₄型の水質形成は、天水が比較的地表に近いところで地質中に含まれる硫化物パーライト(FeS₂)を酸化して硫酸が生成され、さらにその硫酸が鉱物アノサイト(CaAl₂Si₂O₈)を溶解し石膏等(CaSO₄・2H₂O)の硫酸塩を生成し地下水中に溶出していると考えられる。すなわち、



次に、Na-HCO₃型の水質形成は、炭酸を含んだ地下水が七ツ森岩類の主鉱物アノサイトを溶解しCaHCO₃型の不圧地下水となり、地下流動しながら粘土Na-モンモリロナイトとのイオン交換によりCaとNaが置換されて、地下水の水質が被圧地下水Na-HCO₃型となる。すなわち、



このようにして、Ca-SO₄型とNa-HCO₃型の地下水が混合して、Ca・Na-HCO₃・SO₄型の水質が形成されるものと考えられる。調査地点2と6は伏流水で、七ツ森周辺の渓流水にみられる典型的なNa-HCO₃型である。調査地点3は浅井戸で、Na-HCO₃・Cl型を示し、被圧地下水Na-HCO₃型とNa-Cl型の混合した地下水である。Na-Cl型の起源は調査地域に分布する宮床凝灰岩層中に包蔵された化石塩水と循環水の反応により溶出したものと考えられる。調査地点5は斜面露岩の割目から

の湧水で、Na・Ca-HCO₃型で被圧地下水Na-HCO₃型と不圧地下水Ca-HCO₃型の混合型といえる。

3.2 鉱泉

3.2.1 鉱泉水

12鉱泉の湧出形態はの動力揚水が2カ所(調査地点5, 9)で、その他は自噴である。

鉱泉水の平均値、標準偏差そして変動係数を表2に示す。いずれも水温が25℃以下であり、温泉法によると冷鉱泉に分類される。

表2 鉱泉水の平均値・標準偏差・変動係数

水温: °C, EC: mS/m, ORP: mV, その他: mg/l

	水温	pH	R-pH	DO	COD	DCOD	DOC	SS	EC	ORP	ER	Hd	総酸度
X	15.5	8.03	8.11	1.5	2.3	1.8	0.9	1.0	303.09	269	326	619.4	8.38
σ _{n-1}	2.7	0.79	0.68	0.8	2.5	2.2	0.5	1.9	512.92	126	505	1145.2	11.73
CV%	17.4	9.8	8.3	53.3	108.6	122.2	55.5	190.0	169.2	46.8	154.9	184.8	139.9

	TN	DTN	TP	DTP	NH ₃ -N	NO ₂ -N	NO ₃ -N	PO ₄ -P
X	0.626	0.523	0.135	0.127	0.154	0.006	0.001	0.118
σ _{n-1}	0.887	0.736	0.092	0.090	0.293	0.009	0.001	0.092
CV%	141.6	140.7	68.1	70.8	190.2	150.0	100.0	77.9

	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄	ALK	SiO ₂	Al ³⁺	S-Fe	S-Mn
X	448.27	3.60	321.55	1.20	1129.11	18.15	68.57	53.1	<0.01	0.21	0.20
σ _{n-1}	642.27	4.14	588.37	1.48	1897.68	18.81	30.16	22.7	-	0.59	0.37
CV%	143.2	115.0	182.9	123.3	168.6	103.6	43.9	42.7	-	280.9	185.0

トリリニアダイアグラムによる鉱泉の水質区分を解析する(図4)。まず、キーダイアグラムによると4種類に分類される。すなわち、Ca・Na-Cl (Na・Ca-Cl)型(調査地点: 7, 8, 9, 10, 以下同じ), Na-HCO₃型(1, 2, 3, 4, 6, 12), Na-Cl型(11)そしてCa-HCO₃型(5)である。次に、カチオン、アニオン三角図によると、前者ではNa成分が多く、Ca成分に差異がみられ、後者ではCl成分とHCO₃成分がそれぞれ多いことが分かる。このよう鉱泉の水質区分には違いがみられる。

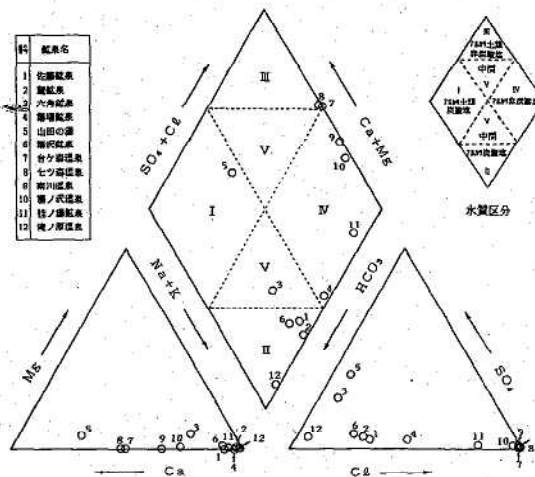


図4 鉱泉水のトリリニアダイアグラム

次に、パターンダイアグラムによる水質組成を解析すると(図5)、各鉱泉の水質組成が異なっていることが分かる。

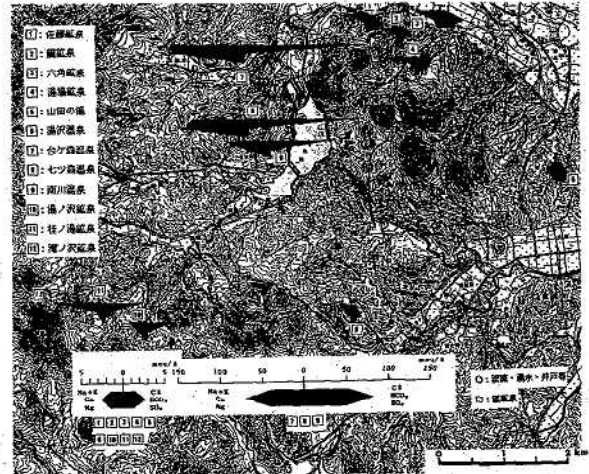


図5 鉱泉水のパターンダイアグラム

3.2.2 鉱泉水の水質形成

12鉱泉を七ツ森地域の地質図⁶⁾に示すと、調査地点5を除く鉱泉が全て環状構造内部(若畑地区)及び周縁部に存在しており、環状内部にはCa・Na-Cl (Na・Ca-Cl)型、周縁部にはNa-HCO₃型が分布している。

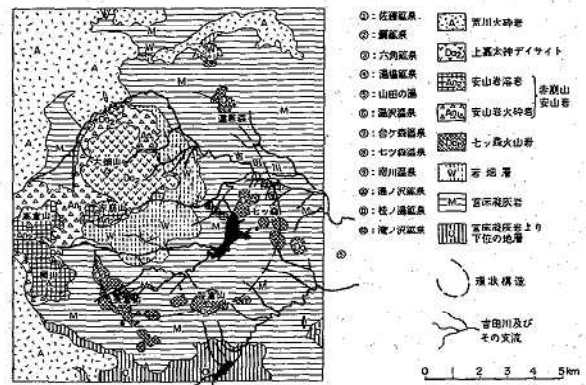


図6 七ツ森の地質図⁶⁾

そこで、これらの鉱泉の起源について検討する。まず、Ca・Na-Cl (Na・Ca-Cl)型についてはNa-Cl型とCa-Cl₂型の混合型といえる。この型の鉱泉が湧出する環状構造内部(若畑地区)及び周縁部の地質とその構造発達史は前報¹⁾において述べているように、シルト岩・細粒-中粒砂岩・及び軽石凝灰岩からなり泥岩を伴う湖成層の若畑層⁶⁾は新第三紀中新世には海進を蒙っている⁷⁾と考えられていることから、Na-Cl型の起源は包蔵された化石海水である可能性が示唆される。Ca-Cl₂型の成因には、火山ガス起源⁸⁾、化石海水(あるいは海水)起源⁹⁾が考えられている。この高濃度のClを含む塩水が堆積物層に包蔵され、その過程でCa-Cl₂型に変化していくものと推定される。いずれにしてもNa-Cl型とCa-Cl₂型が混合してNa・Ca-Cl型が形成されるものといえる。しかしながら、Ca・Na-Cl型の水質形成機構については解釈できない。このCa・Na-Cl型塩水の生

成機構については別報¹⁰⁾で報告する予定である。

一方、周縁部におけるNa-HCO₃型の形成機構については3.1.3で述べたように、天水起源であり、炭酸を含んだ地下水となって岩石鉱物アノサイトを溶解しCa-HCO₃型となり、さらに粘土鉱物のイオン交換によりCaの粘土への吸着、Naの地下水への溶出によりNa-HCO₃型となる。地下水の滞留時間が長い程イオン交換が十分に進み、水質はよりNa-HCO₃型となる。

3.2.3 食塩泉の分布

七ツ森岩頸域の環状構造内部に分布するCa・Na-Cl (Na・Ca-Cl) 型鉱泉は化石海水を起源としている。化石海水や海水を起源とする代表的な泉質は食塩泉 (Na-Cl 型) である。県内には、1999年度末現在で747本の源泉が存在するが¹¹⁾、そのうち食塩泉の正確な泉質数は不明であるが、1972年度末で源泉248本中の約44%を占めていたこと¹²⁾や近年におけるボーリング泉の増加等から推定すると、現在では食塩泉は全源泉の半数を超えているものと考えられる。

そこで、県内の食塩泉の分布に関する検討を行った。県内における主な食塩泉のパターンダイヤグラムを図7に示す。県北の脊梁山脈東麓に分布する栗駒、鬼首温泉は第四紀の火山性食塩泉で、県北西部から中央部を通り南部にかけてほぼ南北に配列する温泉群は新第三紀中新世から鮮新世の堆積層に食塩泉が分布しており、その他の食塩泉は第四紀の沖積層に分布している。北村¹³⁾によ

造線西縁部における温泉群の熱源は第四紀の火山活動起源、東縁部における温泉群の熱源第四紀の造山(構造)活動起源と考えられる。盛岡-白河構造線のさらに東部にも食塩泉群が存在しており、これらの食塩泉群は新第三紀鮮新世の海進区域⁷⁾(図9)に分布していることが分かる。これらの海進区域には化石海水が包蔵されていることが考えられており、盛岡-白河構造線のさらに東部に存在する食塩泉群はこの化石海水を起源としているといえる。

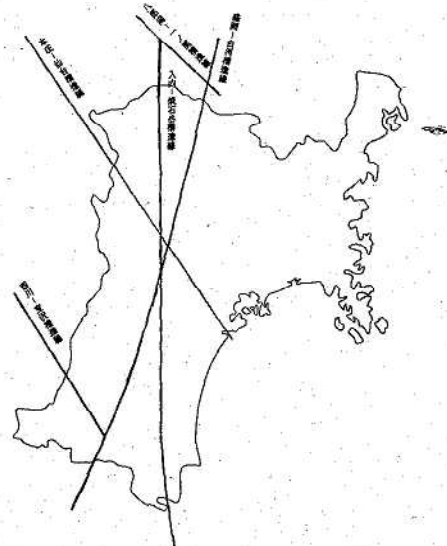


図8 宮城県内の地質構造線¹³⁾

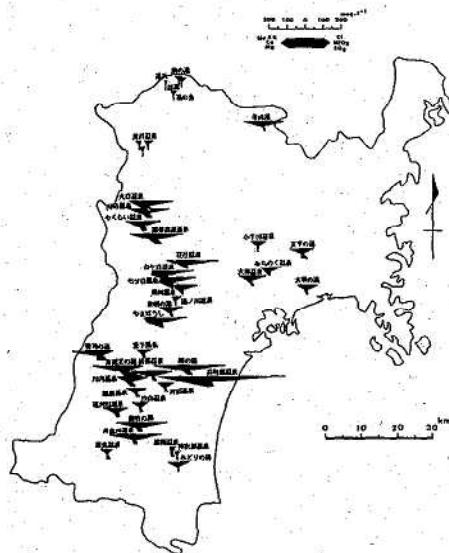


図7 主な食塩泉のパターンダイヤグラム分布

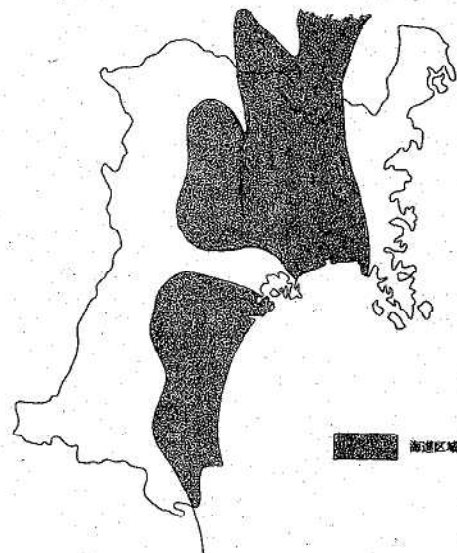


図9 鮮新世の海進図⁷⁾

る東北地方の地質基盤構造線に基づいて、県内における地質構造線は図8に示される。県内を南北に縦走する第四紀の盛岡-白河構造線(現在は畑川構造線と呼ばれている¹⁴⁾)に斜交する北西-南東方向に横断する第四紀よりも古い構造線(本庄-仙台構造線, 西川-宝沢構造線)が存在している。ほぼ南北に配列する食塩泉群は盛岡-白河構造線に沿って分布していることが分かる。この構

4 まとめ

七ツ森岩頸周辺における地下水及び鉱泉に関する地球化学的な検討を行ったところ、次の結果を得た。

- (1) 地下水の水質は渓流水に比べ溶存成分が多く、特に栄養塩類が1桁高く、一方有機物は少ない。
- (2) 地下水の水質区分はアルカリ土類炭酸塩 (CaHCO₃)

型, アルカリ非炭酸塩 (Na_2SO_4) 型そして中間型の3に分類される。

- (3) $\text{Ca} \cdot \text{Na}-\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4$ 型地下水の水質形成は, 天水が比較的浅部で地質中の硫化物パーライトを酸化して硫酸が生成され, さらにその硫酸が鉱物アノサイトを溶解し石膏等の硫酸塩を生成し地下水中に溶出した $\text{Ca}-\text{SO}_4$ 型と被圧地下水の $\text{Na}-\text{HCO}_3$ 型との混合によるものと考えられた。
- (4) 鉱泉は $\text{Ca} \cdot \text{Na}-\text{Cl}$ ($\text{Na} \cdot \text{Ca}-\text{Cl}$) 型, $\text{Na}-\text{HCO}_3$ 型, $\text{Na}-\text{Cl}$ 型そして $\text{Ca}-\text{HCO}_3$ 型の4種類に分類される。
- (5) 鉱泉は環状構造内部及び周縁部に存在し, 環状内部には $\text{Ca} \cdot \text{Na}-\text{Cl}$ ($\text{Na} \cdot \text{Ca}-\text{Cl}$) 型, 周縁部には $\text{Na}-\text{HCO}_3$ 型が分布している。
- (6) 県内の食塩泉の分布は, 第四紀の火山地帯, 南北に縦断する盛岡-白河構造線の東縁部及び西縁部そして鮮新世の海進区域に分布している。

5 謝 辞

本調査を実施するに当たりご協力をいただきました石神山精神社吉田清孝官司 (大和町文化財保護委員長), 佐々三雄氏 (元宮床生産組合事務局長) そして資料をいただいた県仙台地方ダム総合事務所及びご助言ご指導をいただいた伊豆沼・内沼環境保全財団柴崎徹室長, 阿部智彦氏 (元地質調査所仙台出張所・通産技官), 佐々木清孝博士 (元東北大学文部技官) に深く感謝します。

参 考 文 献

- 1) 清野茂他: 宮城県保健環境センター年報, 19, 143-149 (2001)
- 2) 岩田道午他監修: 土の環境圏, 455-469, フジ・テクノシステム (1997)
- 3) 恩田裕一他編: 水文地形学, 67-78, 古今書院 (1997)
- 4) 関陽児: 地質調査月報, 49, 639-667 (1998)
- 5) 宮城県仙台地方ダム総合事務所: 南川ダム管理年報 (2000)
- 6) 地質調査所: 吉岡の地質, 地域地質研究報告 (5万分の1図幅), pp.50 (1983)
- 7) 奥津春生: 大仙台の地盤・地下水, 277-287, 宝文堂 (1973)
- 8) 北野康: 京都大学防災研究所年報, 第11号A, 645-655 (1968)
- 9) 石坂信之他: 神奈川県温泉地学研究报告, 17, 115-126 (1986)
- 10) 清野茂他: 宮城県保健環境センター年報, 19, 155-159 (2001)
- 11) 千田恵: みやぎ公衛研カプセル, 45, 2-3 (1999)
- 12) 宮城県衛生部薬務課: 宮城県の温泉 (第二版), 20-21 (1972)
- 13) 北村信: 東北大学理学部地質学古生物学教室邦文報告, 49, 1-98 (1959)
- 14) 末広昌之他: 日本の地質2 東北地方, 2-3, 共立出版 (1993)

宮城県内のCa・Na-Cl型塩水に関する考察

Study on Ca・Na-Cl-Type Saline Water in Miyagi Prefecture

清野 茂 阿部 時男 藤巻 宏和*

Shigeru SEINO, Tokio ABE, Hirokazu FUJIMAKI

キーワード：Ca・Na-Cl型塩水，鉱泉，宮城県

Key Words：Ca・Na-Cl-Type Saline-Water, Spring-Water, Miyagi Prefecture

宮城県内のCa・Na-Cl型塩水に関する起源について地球化学的な検討を行ったところ、非火山地帯に存在し、その起源は化石塩水であり、Ca-モンモリロナイトとのイオン交換及び地質構造の規制を受けた水-岩石反応によるものであることが推定された。

1 はじめに

七ツ森岩頸周辺域（以下、七ツ森という）において台ヶ森温泉と七ツ森温泉の2つの鉱泉がCa・Na-Cl型の特異的な化学組成であることが分かった¹⁾。国内においてはCa・Na-Cl型の温泉や湧水の存在が報告されているものの^{2) 3) 4) 5)}、高塩濃度塩水 (Cl⁻ > 10 g/l) のCa・Na-Cl型は群馬県大戸と福岡市博多区の石堂川カルシウム鉱泉の2例²⁾である。台ヶ森温泉と七ツ森温泉のCl⁻濃度はそれぞれ5 g/l, 4.5 g/lで中塩濃度塩水といえる。

そこで、中塩濃度Ca・Na-Cl型の台ヶ森、七ツ森の2温泉を含めて県内における同型の6塩水について、その特徴と起源の検討を行ったものである。

2 方法

台ヶ森温泉と七ツ森温泉の成分分析法は本年報¹⁾に示している。県内における同型の温泉の泉質は(財)宮城県公害衛生検査センターによる温泉分析書による。

3 結果及び考察

3.1 県内におけるCa・Na-Cl型塩水の位置及び概況

県内におけるCa・Na-Cl型塩水の位置を図1、地形・地質の概況を表1に示す。

台ヶ森(図中番号1、以下同じ)及び七ツ森温泉(2)を含む6つの塩水はいずれも盛岡~白河構造線⁶⁾の東側にあり、台ヶ森、七ツ森温泉そして錦ヶ丘(3)、あたごの湯(4)、野蒜(5)はグリーンタフ地域に存在しており、女川(6)のみが古生代三畳紀の地層に位置している。いずれ6塩水ともに第四紀の火山とは関連してはいない、いわゆる非火山性塩水といえる。

* 東北大学大学院理学研究科

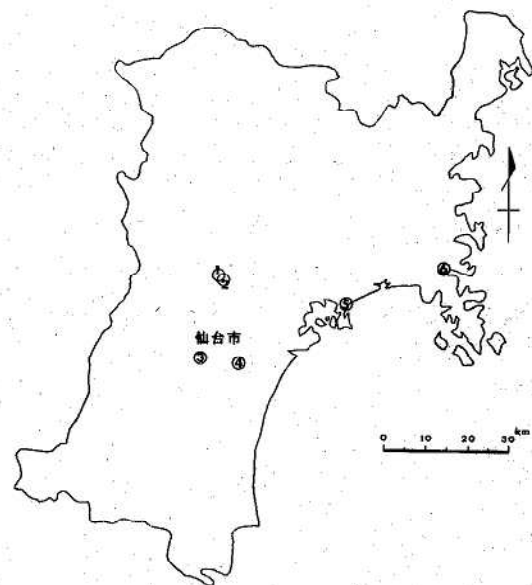


図1 県内におけるCa・Na-Cl型塩水の位置図

表1 Ca・Na-Cl型塩水の地形・地質概況

番号	1	2	3	4	5	6
市町村名	大和	七ツ森	仙台	鳴瀬	野蒜	女川
温鉱泉名	台ヶ森	七ツ森	錦ヶ丘5号	あたごの湯	野蒜	女川の湯
標高 m	95	85	180	20	5	40
海岸距離 m	22,500	22,500	19,000	10,000	350	750
地形	富谷丘陵	茂庭丘陵	台地	海浜	埋谷	
表層地質	宮床層 グリーンタフ	秋保層 グリーンタフ	仙台層 グリーンタフ	松島湾層 グリーンタフ	稲井層 古生代	
湧出岩相	シルト・砂岩 軽石凝灰岩	花崗岩?	花崗岩?	花崗岩	粘板岩	
貫入岩	安山岩	安山岩質 玄武岩	安山岩質 玄武岩	?	斑レイ岩 石英閃緑岩	
海進年代	中新世	中新世	中新世	鮮新世	ジュラ紀	
地向斜	盆状構造	向斜底部	向斜底部	向斜底部	向斜底部	
断層・破砕帯	七ツ森カルデラ	推定断層 N-S	大年寺 長町・利府 NW-SW	古浦断層 NNW-SSE	断層多数 NEE-WWS	
出典	北村ら(1983)	北村ら(1986)	石井ら(1982)	滝沢ら(1984)		

近年のボーリング掘削技術の進歩により、県内においても深度が1,000m以上の源泉が多くなっている。このような大深度掘削による温泉水は深層地下水であり、その中には高塩濃度塩水が全国的にもみられ⁷⁾⁸⁾、本県の場合も同じ傾向にあるといえる。

3.2 Ca・Na-Cl型塩水について

3.2.1 起源

県内及び国内における代表的なCa・Na-Cl型塩水の化学成分をそれぞれ表2、3に示した。

表2 県内におけるCa・Na-Cl型塩水の化学成分

単位: mg/l

番号	1-1	1-2	2	3	4	5	6
市町村名	大和		仙	台	鳴	瀬	女川
温泉名	台ヶ森	七ツ森	錦ヶ丘5号	あたごの湯	野	森	女川の湯
調査年	1979	2000	2000	1998	1997	1995	1997
標高 m	95		85	180	20	5	40
深度 m	自噴	自噴	自噴	1,025	1,200	1,700	1,895
水温 °C	17	17	12.6	52.2	54.9	38.5	32.5
ER	11,300	12,458	12,046	7,628	21,720	13,890	10,760
Na ⁺	1,830	1,764	1,446	1,089	4,114	2,174	1,797
K ⁺	9.4	12.7	4.19	14.7	44.8	46.9	9.8
Ca ²⁺	1,187	1,614	1,448	1,265	4,192	3,170	2,183
Mg ²⁺	1.1	1.5	0.82	3.9	12.1	0.6	0.4
Fe ²⁺	<0.1	<0.01	<0.01	0.2	6.8	2.2	0.3
Mn ²⁺	<0.1	<0.01	<0.01	<0.1	0.4	0.1	<0.1
Al ³⁺	<0.1	<0.01	<0.01	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
NH ₄ ⁺	<0.1	1.99	1.62	0.2	3.4	5.2	0.7
Cl ⁻	4,933	5,160	4,553	3,344	13,390	7,811	6,055
SO ₄ ²⁻	39	57.5	33.4	244.3	389.7	245.6	83.3
HCO ₃ ⁻	50.3	46.9	43.2	30.4	42.2	12.1	0
H ₂ SiO ₃	10.7	17.2*	17.4*	37.3	41	30.8	14.9
H ₂ S	0.7			<0.1	<0.1	0.1	<0.1
出典	公衛研第105号	著者ら	著者ら	公衛研第567号	公衛研第546号	公衛研第508号	公衛研第548号

注1 H₂SiO₃の*はSiO₂を示す。

表3 代表的なCa・Na-Cl型塩水の化学成分

単位: mg/l

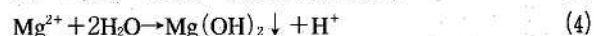
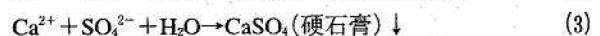
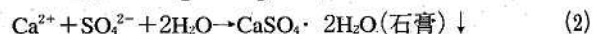
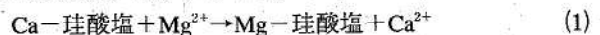
都道府県名	神奈川県		群馬県	
温泉名	鶴巻温泉17号泉	大戸	石堂川	石堂川
採水年	1987	1990	1982	1986
採水月日	10月7日	9月3日	11月20日	10月29日
深度 m	500		584.5	
水温 °C	36.4	37.3	14	14.6
pH	9.4	9	7.2	8
ER	9,749	8,097	30,750	
Na ⁺	1,068	952	4,780	3,150
K ⁺	5.2	3.18	90	44
Ca ²⁺	2,349	1,673	4,250	5,110
Mg ²⁺	0	0.08	250	27
Fe ²⁺	0		3.1	2.8
Mn ²⁺	0		6	0.8
Al ³⁺	0.06			
NH ₄ ⁺				
Cl ⁻	5,595	4,179	15,200	13,500
SO ₄ ²⁻	240	187	499	700
HCO ₃ ⁻	24.1	10.9	51.9	21.4
H ₂ SiO ₃	18.8	48.9	84.8	34.3
出典	神奈川温研197号	神奈川温研759号	酒井ら(1989)	酒井ら(1989)

Ca・Na-Cl型塩水はMg²⁺、K⁺そしてSO₄²⁻をほとんど含んでいないことが特徴である。その起源はNa-Cl型塩水とCa-Cl₂型地下水が混合したものと考えられている。しかし、Ca-Cl₂型の水は地表の条件下では生成されることがなく、油田塩水にみられるといわれている⁹⁾。今回取り上げた県内及び国内のCa・Na-Cl型塩水の周辺には油田はない。また、1965年8月の長野県松代群発地震にともなつてCa-Cl₂型の水が湧出したことが

あきらかになっている¹⁰⁾。地下のごく浅い地下水(Ca-HCO₃型)にCO₂とCl⁻を多量に含む火山性ガスが混入すると、Ca-Cl₂型の酸性水が生成されることが考えられる。CaCl₂・6H₂Oの溶解度(20°C, 74.5g/100g H₂O¹¹⁾は大きく水に溶けやすいことから、Ca-Cl₂型の水は滞留することなく流出してしまう。したがって、地下から常に多量のCO₂とCl⁻を含む火山性ガスや熱水の供給がない場合には、Ca-Cl₂型の水は一過性となる。このことから、今回取り上げた県内及び国内のCa・Na-Cl型塩水はHCO₃⁻が低濃度(表2、3)で非火山地帯であることから、火山性起源ではないと考える。水谷ら¹²⁾は伊豆半島東南部に分布するCa・Na-Cl型温泉の起源は海水-地下水混合起源で、Cl⁻は海水由来、陽イオンは岩石-熱水反応に基づくと考えた。また、T. Hirano¹³⁾は、伊豆半島海岸地域におけるNa・Ca-Cl型温泉の起源について、Na・Ca-Cl・SO₄型温泉水が熱水作用を受けCaSO₄が析出、沈殿することによりNa・Ca-Cl型になると述べている。このように、県内及び国内の9つのCa・Na-Cl型塩水の起源は化石海水、化石塩水、海塩起源であると考えられる。以上のような岩石-熱水反応に基づくもの他に、非火山地帯で低温環境下においては、岩石-水反応として地層中海塩起源の塩水が粘土鉱物Ca-モンモリロナイトとのイオン交換によりCa・Na-Cl型塩水が生成するというモデルにより、石坂ら⁴⁾は神奈川県鶴巻温泉(表3)、酒井ら⁵⁾は群馬県大戸と福岡市石堂川カルシウム鉱泉(表3)のCa・Na-Cl型塩水をそれぞれ説明した。このモデルにより、県内におけるCa・Na-Cl型塩水については解釈できる。

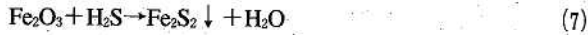
3.2.2 生成機構と化学成分

非火山性のCa・Na-Cl型塩水の生成機構と化学的特徴について検討する。Ca・Na-Cl型塩水の起源は化石海水、化石塩水、海塩起源で、その生成機構は水と岩石反応系であると考えられる。ここでは、グリーンタフ地帯におけるモデルを考える。新第三紀中新世初期(24Ma)からはじまったグリーンタフ地向斜運動では、沈降地域全体にわたり火山活動が行われて、火山噴出物が泥や砂と共に堆積し、火砕岩中には変質により緑色粘土鉱物が形成されてグリーンタフと呼ばれる岩石に変化した。その後のグリーンタフ地帯における温泉活動により、海水や堆積中の海水が加熱されて、海水中のMg²⁺、Na⁺などがグリーンタフ中に濃縮、沈殿しそして硫酸カルシウムが生成沈殿する。すなわち、

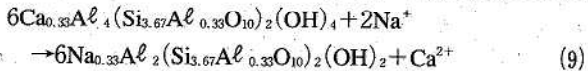
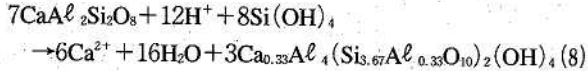


こうした反応が進行するとMg²⁺とSO₄²⁻を含まない海水ができる¹⁴⁾¹⁵⁾。このような海水と硫酸カルシウムがグリーンタフ地帯の地層中に包蔵された。さらに、陸地化した地層には有機物を含む泥土が堆積すると、この地層

では包蔵された硫酸カルシウムが還元状態で硫酸還元
 バクテリアにより、硫酸が硫化水素に還元されてさらに
 硫酸を含まないNa・Ca-Cl型塩水となる。



岩石や地層中に斜長石が主成分の場合にはCaモンモ
 リロナイト粘土鉱物が形成されていることから、イオン
 交換によりNa⁺とCa²⁺が置換される。すなわち、



こうしてCa・Na-Cl型塩水となる。

3.2.3 化学成分の特徴

県内及び国内における代表的なCa・Na-Cl型塩水の
 トリリニャーダイアグラムを図2、パターンダイアグラム
 を図3、主要成分の化学組成比(当量)を表4に示した。

トリリニャーダイアグラム(図2)をみると、海水
 (図中●)とは異なり、キーダイアグラムによりアルカ
 リ土類非炭酸塩の水質区分であり、カチオン三角図では
 Ca²⁺>Na⁺>>Mg²⁺、アニオン三角図ではCl⁻>>SO₄²⁻
 >HCO₃⁻となっていて、カチオン、アニオンそれぞれの
 成分組成の比率が同じであることが判読できる。さらに、
 パターンダイアグラム(図3)をみると、同じCa・Na-
 Cl型であっても、その溶存量が異なっていることが分か
 る。台ヶ森温泉、鶴巻温泉そして大戸の各塩水について
 水質組成の変化をみると、台ヶ森温泉はNa・Ca-Cl型
 からCa・Na-Cl型へ、鶴巻温泉は地下水混入による希
 釈、大戸塩水は天水起源の塩水の混入を読みとることが
 できる。この組成変化は3.2.2で述べたモンモリロナイト
 粘土鉱物とのイオン交換によるものと人為的な要因(過
 剰揚水など)によるものと考えられる。

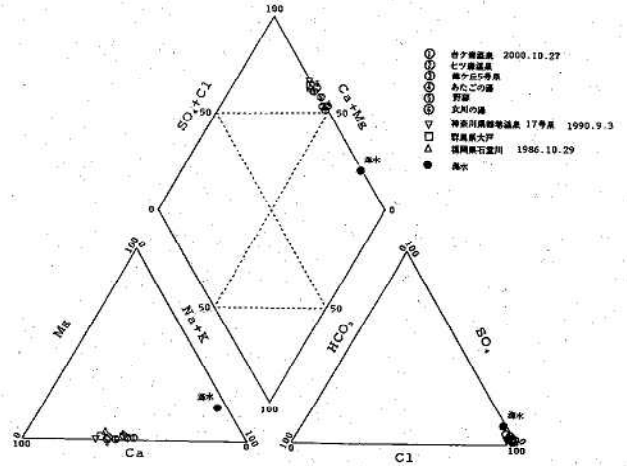


図2 県内及び代表的なCa・Na-Cl型塩水のトリリニアダイアグラム

表4 化学組成比

温泉名	pH	Cl ⁻ : meq/l							
		Cl ⁻	Na/Cl	K/Cl	Ca/Cl	Mg/Cl	SO ₄ /Cl	HCO ₃ /Cl	
台ヶ森温泉	8.1	107	0.717	0.003	0.752	0.001	0.011	0.007	
セツ森温泉	8	94.8	0.663	0.001	0.762	0.0007	0.007	0.007	
錦ヶ丘5号泉	8.2	69.6	0.679	0.005	0.907	0.004	0.073	0.007	
あたごの湯	7.5	279	0.641	0.004	0.749	0.003	0.029	0.002	
野蒜	8.4	163	0.579	0.007	0.969	0.0003	0.031	0.001	
女川の湯	9.3	126	0.620	0.002	0.865	0.0002	0.013	0	
鶴巻温泉17号泉	9	117.8	0.350	0.0007	0.709	0	0.033	0.004	
群馬県大戸	8	380.7	0.360	0.003	0.670	0.005	0.038	0.009	
福岡県石堂川	6.3	390.3	0.334	0.002	0.602	0.013	0.003	0.005	
海水	8.0	535.2	0.851	0.018	0.038	0.207	0.103	0.004	

注1: 台ヶ森温泉: 2000.10.27
 注2: 鶴巻温泉: 1990.9.3
 注3: 群馬県大戸: 1986.12.16

主要成分の化学組成比を海水と比べてみると(表4)、
 Mg²⁺、K⁺そしてSO₄²⁻が少なく、逆にCa²⁺が多い。HCO₃⁻
 は台ヶ森、セツ森そして錦ヶ丘の3塩水が海水比よりも
 高く、この3塩水は地下から上昇する過程で浅地下水
 (Ca-HCO₃型)の混入を受けていることが推定される。

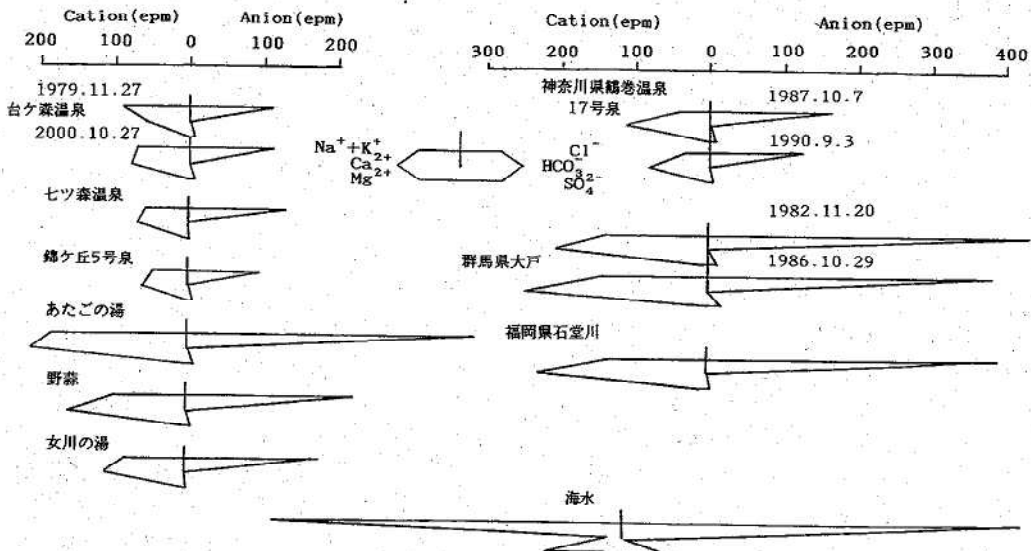


図3 県内及び代表的なCa・Na-Cl型塩水のパターンダイアグラム

3.2.4 Ca・Na-Cl型塩水の地質構造規制

県内及び国内のCa・Na-Cl型塩水が同じ組成比でありながら、その溶存量が異なっていることについて地質構造規制の観点から検討する。

杉山¹⁶⁾は非火山性温泉の賦存の地質構造規制として4条件(①熱源②褶曲構造③貯留④割れ目)を考えた。このモデルからは、県内及び国内の代表的なCa・Na-Cl型塩水のうち水温が12~19℃と比較的低温の塩水やCa・Na-Cl型の化学組成を解釈できないものの、温泉賦存を地質学的に説明しているものと考えられる。そこで、著者は杉山のモデルを基に七ツ森のCa・Na-Cl型塩水について、この塩水を包蔵する帯水層の堆積環境や地質構造を加えて、Ca・Na-Cl型塩水賦存の地質構造規制を検討した。七ツ森のCa・Na-Cl型塩水が賦存する地質構造(北村ら¹⁷⁾)を図4に示す。

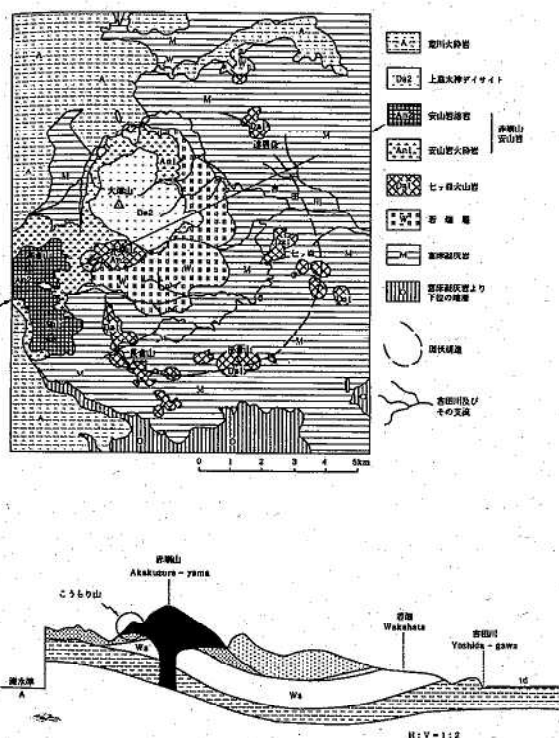
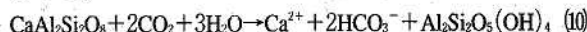


図4 七ツ森周辺の地質構造図¹⁷⁾

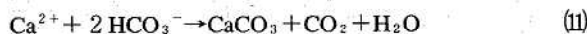
まず、塩水賦存の地質構造規制を検討してみる。奥津¹⁸⁾によると、七ツ森周辺は新第三紀中新世と鮮新世に海進を蒙ったと述べている。したがって、鮮新世の宮床凝灰岩を被覆するシルト岩・細粒-中粒砂岩及び軽石凝灰岩で泥岩を伴った湖成層で、層厚150~200mの若畑層には化石海水が包蔵されていることが十分に考えられる。また、七ツ森周辺はNNE~SSWに延びた緩やかな背斜状隆起帯を形成していることから、若畑層はその向斜底部で七ツ森カルデラ(環状構造)内にあると考えられる(杉山モデル②褶曲構造)。さらに台ヶ森温泉、七ツ森温泉共に自噴していることから海水を包蔵する若畑層に達する割れ目(裂か)が存在することが判断される

(杉山モデル④割れ目)。その北西寄りに赤崩山安山岩(岩相:かんらん石含有紫蘇輝石普通輝石安山岩)と接し構造的に閉塞された層相にあると考えることができる(杉山モデル③貯留)。以上のことから、化石塩水賦存の地質構造規制を考えることができた。

次に、地質構造規制を受けた化石塩水のCa・Na-Cl型への水質変化(岩石-水反応系)を考えてみる。非火山地帯のグリーンタフ地域における水-岩石反応系は、まず炭酸ガスを含む天水が地表付近で斜長石を溶解する。すなわち、



このようにCa-HCO₃型の水質を形成し、さらに地下へ浸透しながら、CaとNaのイオン交換によりNa-HCO₃型へと進化する(8式、9式)。そしてグリーンタフ累層中の硫酸カルシウムやNa-Cl型の化石塩水と反応してNa・Ca-Cl・SO₄・HCO₃型となる。有機物を含有する泥岩を伴う場合、硫酸還元菌により硫酸や鉄が消費される(5式、6式、7式)。この時、CO₂の分圧が低いと炭酸カルシウムが沈析してHCO₃⁻はCO₂となる¹⁹⁾。すなわち、



こうして、Na・Ca-Cl型塩水となる。この塩水が低温の環境下における地質構造規制を受け、貯留した塩水が接触する岩石、七ツ森の場合には赤崩山安山岩であり、その化学組成²⁰⁾はSiO₂:55.81%, Al₂O₃:17.2%, CaO:9.49%, FeO:6.04%, MgO:4.65%, Na₂O:2.42%, Fe₂O₃:2.40%, TiO₂:0.63%, K₂O:0.45%, MnO:0.17%, P₂O₅:0.14%で、Ab:An=20.48:34.82の曹灰長石に属する。このことから、Na・Ca-Cl型塩水と赤崩山安山岩(曹灰長石)の相互作用によりCa-richな岩石風化すなわち、Caモンモリロナイトを生成し、イオン交換によりNa⁺とCa²⁺が置換されてCa・Na-Cl型塩水の水質を形成するようになる。

溶存量が異なることについては、化石海水が包蔵されている地層の堆積環境を考慮する必要がある。まず、堆積時の環境である。湖成層(陸成層)か海成層の区分、火成活動状況などである。そして現況の環境を検討しなければならない。たとえば、海岸地帯か内陸に位置しているかにより循環水の水質が異なることが考えられるからである。これらについては資料が少なかったことから検討できなかった。今後の研究課題としたい。

4 おわりに

七ツ森岩頸周辺域のCa・Na-Cl型塩水について地球化学的に検討して、その起源、生成機構そして地質構造規制を明らかにした。

近年の1,000mを超える大深度掘削による温泉水のなかにCa・Na-Cl型塩水が報告されている。これらは水-岩石相互作用に基づく形成された深層地下水であり、その水質を地球化学的に解明することは地盤環境を知る

手がかりになると共に地下水の水質の保全に資するもの
と考える。

5 謝 辞

本研究を行うに当たり、資料の提供をいただいた県保健福祉部業務課、群馬県衛生環境研究所そして福岡県保険環境研究所及びご助言ご指導をいただいた阿部智彦氏（元地質調査所仙台出張所通産技官）に深く感謝します。

参 考 文 献

- 1) 清野茂他：宮城県保健環境センター年報, 19, 150～154 (2001)
- 2) 鈴木勲子：地球化学, 13, 25～31 (1979)
- 3) 甘露寺寿雄：温泉科学, 34, 13～27 (1984)
- 4) 石坂信之他：神奈川県温泉地学研究所報告, 17, 5, 115～126 (1986)
- 5) 酒井幸子他：地球化学, 23, 45～52 (1989)
- 6) 北村 信：化石, 5, 123～137 (1953)
- 7) 後藤達夫：水 Vol39-8, No533, 27～85 (1997)
- 8) 栗屋 徹：神奈川県温泉地学研究所報告, 282, 53～76 (1997)
- 9) DEGENS, E, T. and G. V. CHILINGAR: Diagenesis of subsurface waters in Diagenesis in Sediments, LARSEN, G. and CHILINGAR, G. V. edit., 477～502, Elsevier Pub. Co. (1967)
- 10) 北野 康他：京都大学防災研究所年報, 第11号 A645～665 (1968)
- 11) 千刈利三：新版無機化学 (上巻), 223～226, 産業図書 (1954)
- 12) 水谷義彦他：火山第2集, 第19巻, 第3号, 139～150 (1975)
- 13) T. HIRANO: Bull. Hot Springs Res. Inst., Vol. 17, No. 3, 1～94 (1986)
- 14) 酒井均：科学, 453, 145～153 (1975)
- 15) 酒井均他：科学, 48, 1, 41～52 (1978)
- 16) 杉山隆二：温泉科学, 35, 3, 41～55 (2000)
- 17) 北村信他：吉岡地域の地質, 地域地質研究報告 (5万分の1図幅), pp50, 地質調査所 (1983)
- 18) 奥津春生：大仙台圏の地盤・地下水, 277～279, 宝文堂 (1973)
- 19) 千刈利三：新版無機化学 (上巻), 233, 産業図書 (1954)
- 20) 阿部智彦他：岩石鉱物学鉱床学会誌, Vol. 71, 137～146 (1976)

河川水中フタル酸エステル類分析法の検討

Studies on the Determination Method of Phthalate Esters in River Water

渡部 正弘 吾妻 正道 阿部 公恵
阿部 時男

Masahiro WATANABE, Masamichi AZUMA, Kimie ABE
Tokio ABE

キーワード：フタル酸エステル，ブランク値，河川水，GC/MS

Key Words : Phthalate Esters, Blank Value, River Water, GC/MS

フタル酸エステル類は環境ホルモン作用の疑われている物質のひとつである。そのフタル酸エステル化合物のうち5物質を対象として、ブランク値の低減を主とした分析法の検討を行い、県内河川水中の濃度分布を調査した。

1 はじめに

フタル酸エステル類は、環境ホルモン作用の疑われている物質のひとつである。そのフタル酸エステル化合物のうち検出されたことのある5物質を対象として、分析法の検討と環境水中濃度分布の把握を当保健環境センターの平成10年度から12年度までのプロジェクト研究の一部として実施した。フタル酸エステル類は、身の回りのビニルやプラスチック類に多く含まれ、実験室や分析機器にも含まれており、分析時のブランク値を高くする原因となっている。そこで、特にブランク値の低減に重点を置いて分析法の検討を行った。また、検討した分析法により宮城県内の環境水中濃度を測定し、その排出源の特定を試みたので報告する。

2 方 法

2.1 分析対象物質

平成9年版『化学物質と環境』¹⁾(平成8年度環境庁全国化学物質環境調査結果)において水質・底質・大気で検出されたフタル酸エステル類5種：DEP(フタル酸ジエチル)、DIBP(フタル酸ジイソブチル)、DBP(フタル酸ジブチル)、DHpP(フタル酸ジヘブチル)、DEHP(フタル酸ジ-2-エチルヘキシル)を対象とした。

2.2 分析法の検討

第26回日本環境化学会講演会(環境ホルモン分析法)での高橋の方法²⁾及び剣持の方法³⁾を参考に試料の採取から測定まで分析法の検討を行った。

フタル酸エステル類は、身の回りのビニルやプラスチック類に多く含まれ、分析時のブランク値を高くしているため、特にブランク値の低減に重点を置いて検討した。検討順に以下に示す。

2.2.1 GC/MS測定条件

(使用機器)

GC/MS：HP-G1800および島津QP5050A

カラム：PTE-5 長さ30m、内径0.25mm、膜厚0.25 μ m

注入口温度：250 $^{\circ}$ C、検出器温度：270 $^{\circ}$ C

カラム温度：100 $^{\circ}$ C(2分)-20 $^{\circ}$ C/分-270 $^{\circ}$ C(5分)

EM電圧：HP；+400V(1950V)、QP；1.4kV

2.2.2 ブランク値の低減の検討

ヘキサンのみをGC/MSで測定した時に、DBPの大きなピークが見られ定量下限値の上昇を招いているため、DBP等のブランクピーク低減の検討を行った。

さらに、使用する器具・容器、試薬、水等からのフタル酸エステル類による汚染の低減等について検討した。

2.2.3 標準溶液の調製と回収率

標準溶液の調製は、対象物質の標準品5種をそれぞれ秤量しヘキサンに溶解、100mg/lの単品の高濃度標準溶液とした。フタル酸エステル類の標準物質は水あめ状で簡単に溶解しないため超音波洗浄器を用い溶解した。検量線用低濃度混合標準溶液は単品標準溶液5種を混合した後、ヘキサンまたはアセトニトリルで希釈し、10mg/l、1mg/l、0.5mg/l、0.1mg/lに調製しサンプルに封入、冷蔵保存した。回収率試験は、100ml抽出フラスコを用い、フタル酸エステル類混合標準アセトニトリル溶液0.1mg/lを市販のフタル酸エステル分析用水に添加し検討を行った。

2.3 実試料での分析法

図1に示す改良した分析法により、県内河川水中のフタル酸エステル類濃度を測定した。

定量はピーク高さによる絶対検量線法により行った。

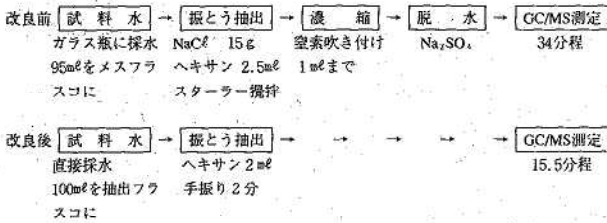


図1 改良前後のフタル酸エステル類の分析フロー

3 結果と考察

3.1 GC/MS測定条件の検討

高橋の方法では1試料の分析に34分程必要であったが、本研究により改良を加え分離は損なわずに分析時間を半分程度の15.5分と短縮した測定条件とした。

3.2 分析法の検討

使用器具・容器、試薬、水等のブランク値について検討した結果を以下に示す。

なお、GC/MSでの測定はできるだけ高感度で測定するためノイズが大きく、ピーク面積法は適用できずピーク高さ法を採用した。

3.2.1 機器ブランク値

残留農薬用ヘキサン（以下「ヘキサン」と略す）のみをGC/MSで測定した場合でも、DBPの大きなブランクピークが見られた。ヘキサンのみを数回連続測定した時のピーク高を示したのが図2である。打ち込み開始当初はブランク値が高く不安定であるが、5回目あたりから安定することがわかった。そこで、ブランク値が安定したことを確認後に本試料の測定をすることとした。

3.2.2 GC/MSオートサンプラー用ミニバイアル

GC/MSオートサンプラー用スクリーキャップ付ミニバイアルにヘキサンを入れGC/MSで測定し、同一の試料を繰り返し測定すると注入2、3回目以降で図3に示すような規則的なピークが検出され、しかも回を追う毎に高くなる傾向がみられた。このピークはフタル酸エステル類測定には妨害となった。原因物質を特定するためスキャンモードで測定したところ、フッ素化合物であることが判明した。使用したスクリーキャップ内ふたの材質にフッ素化合物が含まれており、これがシリンジ共洗する毎にミニバイアル中のヘキサンに溶け出し、ヘキ

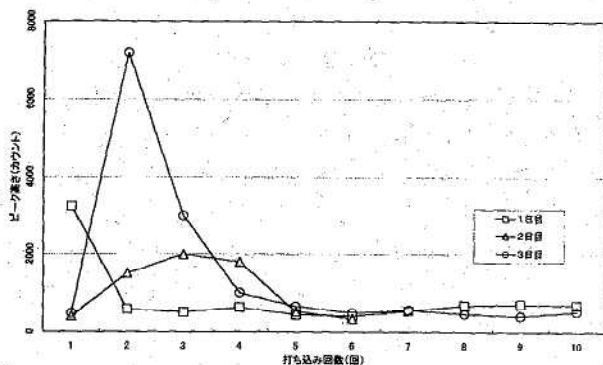


図2 打ち込み回数によるDBPブランク値の変化

サン中濃度が高くなるにつれピークが次第に高くなったためと考えられる。フッ素化合物は奇数の質量数に解裂ピークを生じるため、フタル酸のm/z=149のピークに妨害となる。そこで、この妨害除去のため、テフロンの内ふたのかわりにアルミホイルを小さく切って内ふたとしたキャップを使用し、ミニバイアルキャップ由来のブランク問題は解消できた。

3.2.3 抽出フラスコ

抽出容器由来のフタル酸エステル類を除去するため、加熱処理条件温度を検討したところ、150℃2時間の加熱処理でブランク値をかなり低減できたので、以後150℃2時間とすることとした。

3.2.4 試料採取瓶

高橋の方法では、通常の試料採取瓶と同じテフロン内張ゴム製内ふた付きのガラス瓶で良いことになっていたが、通常使用している瓶の口部のOリング、テフロン内張ふた等をそれぞれ5mlのヘキサンで洗浄し、その洗液を測定したところ、ふたの部分からDEHPが大量に溶出してくることがわかった。そこで、試料をガラス製抽出フラスコに直接採取、またはガラス栓付きガラスびんを採取瓶として使用することとした。

3.2.5 塩析用の塩化ナトリウム

300℃2時間焼成した塩化ナトリウムでもDBP、DEHPのブランク値が若干認められたため、使用しないこととした。

3.2.6 テフロンスターラーバー

テフロンスターラーバーのヘキサン洗液を測定したところ、DEHPのブランク値が若干認められたため、使用しないこととした。

3.2.7 抽出溶媒のブランク値

ヘキサン300とヘキサン1000を交互にGC/MSで測定したが、ヘキサン300はブランク値が高く、抽出溶媒としては不相当であることがわかり、ヘキサン1000を使用することとした。

3.2.8 シリンジガイドのブランク値

GC/MSのシリンジガイドがプラスチック製であることに注目し、ガイド部分を金属で自作して改良を加えた

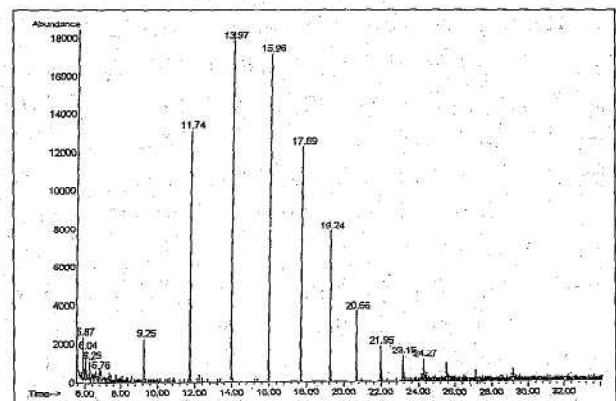


図3 スクリューキャップのブランクピーク

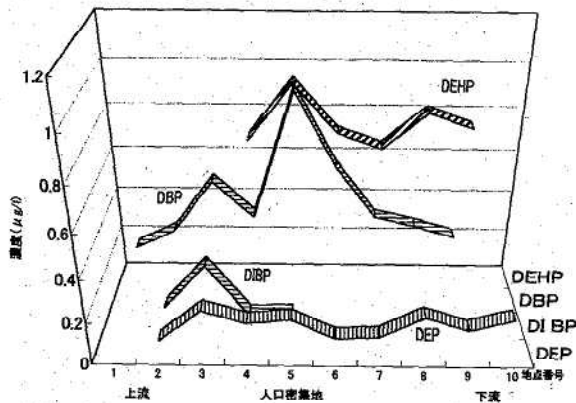


図4 上流から下流へのフタル酸エステル類の濃度変化

ところ、ブランク値が低下し、大きな改善効果が認められた。なお、その後測定に用いたシリンジガイドは当初から金属製であったため、この問題は生じなかった。

3.2.9 注入口セプトムのブランク値

通常の茶色セプトムに比べブランク値の低いグリーンセプトムを使用していたが、さらにこのセプトムをヘキササンに1晩漬込んだ後300℃で焼いて使用したところさらにブランク値の低減が図られた。

3.2.10 回収率

市販のフタル酸分析用水に混合標準溶液を添加し、改良後の分析法に従い測定した。回収率はほぼ満足できるものであった。

3.2.11 定量下限値

定量下限値はDEP, DIBP, DHpPでは0.2 μg/l、DEHPでは0.5 μg/lを目標としたが、DBPは高いブランク値が存在し、かつブランクピーク高さも日によって大きく変動するため定量下限値は1 μg/lを目標とした。

3.3 実試料(河川水)の分析結果

ブランク値低減等の検討後、実試料の県内河川水フタル酸エステル類の濃度を測定した。

県内の中小河川49ヶ所を測定した結果、ほとんどが定量下限値以下であったが、人口密集地を貫通する都市河川の下流部で1か所だけDEPが検出された。そこで追跡調査を実施し、その河川の上流から下流まで10地点で採水、測定した。濃度が低かったため定量下限値ではないが、検出下限値以上のデータのみ上流から下流までの濃度をグラフ化し図4に示す。DHpPは検出されなかった。都市部の人口密集地でやや濃度が高くなり、人口密集地を離れると次第に低くなっている。流下の途中での希釈、吸着または分解されている可能性も考えられる。また、物質により濃度の高い地点が異なり、排出源が異なることが考えられる。

そこで、都市河川での排出源を探るため、当保健環境センターの使用水や排水中のフタル酸エステル類を調査した。結果を表1に示す。水道水自体では検出されず、生活排水として代表的なモップ洗浄水や雑巾水等で濃度が高くなり、特にDEHPで高いことがわかった。都市河

表1 使用水・排水中のフタル酸エステル類濃度

(μg/l)

試料名	DEP	DIBP	DBP	DHPP	DEHP
水道水	<0.2	<0.2	<1	<0.2	<0.5
手をもみ洗い	<0.2	<0.2	1.4	<0.2	14
ポリバケツの水	<0.2	<0.2	2.0	<0.2	0.62
長靴洗浄水	2.0	<0.2	<1	<0.2	21
スポンジ洗浄水	<0.2	<0.2	<1	<0.2	7.7
洗濯機排水	0.22	<0.2	2.2	<0.2	7.1
雑巾水	2.7	0.69	23	<0.2	42
モップ洗浄水	1.4	1.1	15	<0.2	110

川等でもこれらが主な排出源ではないかと推測される。

4 まとめ

フタル酸エステル類の分析法では、試料採取から測定までブランク値をできるだけ低減する手法等の検討を行った。当初DBP, DEHPでは高いブランク値が存在し、かつブランクのピーク高さも日によって大きく変動していた。本試料の測定前に5, 6本ヘキササンを測定することによりブランク値を低減、安定化させることができた。また、使用器具・容器、試薬、水等からの汚染がブランク値に影響することが考えられ、特に、試料採取瓶のゴム製内ふた、GC/MS用ミニバイアルの内ふた、塩析用の塩化ナトリウムは使用しないこととした。その他、シリンジアダプターを金属製に自作改良したこと等の改善を図り、ブランク値を低減できた。

県内中小河川水のフタル酸エステル類を測定し、ほとんどが定量下限値以下であったが、都市河川の下流部で一部検出された。その川の上流から下流まで追跡調査したところ、都市部の人口密集地で濃度がやや高くなっており、物質により濃度変化が異なることから、排出源が異なることが示唆された。

また、都市河川での排出源を探るため、当保健環境センターの使用水や排水中のフタル酸エステル類を分析したところ生活排水として代表的なモップ洗浄水や雑巾水等で比較的高濃度に検出されたことから、都市河川等でもこれらが主な排出源ではないかと推測された。

参考文献

- 1) 平成9年度版 化学物質と環境：環境庁環境保健部環境安全課編, p17-156
- 2) 高橋保雄：第26回日本環境化学会講演会予稿集, (1998) p31-61
- 3) 剣持堅志：林純葉ニュース第3号, (1999) p2-16