

## 宮城県東松島市(旧鳴瀬町)野蒜地区における砒素汚染地下水の解析事例

## Case-Study of Assessment of Groundwater Contaminated by Arsenic Compounds in Nobiru District, Higashimatsushima City (Naruse), Miyagi Prefecture

清野 茂 阿部 公恵\*<sup>1</sup> 栗野 健  
大庭 和彦\*<sup>2</sup> 嵯峨 京時

Shigeru SEINO, Kimie ABE, Takeshi AWANO  
Kazuhiko OHBA, Kyoji SAGA

県内で環境基準の超過率が最も多い砒素汚染地下水の起源と汚染の評価を実施した。この際、地形・地質などの地盤資料や土地開発資料の収集・解析は必要であり、地下水の性状調査から得られた水質から作成したパターンダイヤグラムやトリリニアダイヤグラムにより水質組成を解析して、濃度相関マトリックスにより砒素と水質成分相互関係を検討し、クラスター分析による分類化は汚染地下水の起源を推定するには有効である。また、汚染地下水の自然由来か人為由来かの判定には土壌溶出試験と含有量試験を行うことは不可欠である。

キーワード：砒素汚染地下水；土壌溶出試験・含有量試験；多変量解析

**Keywords** : groundwater contaminated by arsenic compounds ; soil leaching & content test ; multivariate analysis

## 1 はじめに

本県における地下水汚染状況の推移を定期モニタリング調査結果（平成2年度～平成16年度）<sup>1)</sup>でみると（図1）、環境基準の超過率は砒素が最も多く、次いで有機塩素化合物（VOC）、3番目に硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素（NO<sub>2</sub>+NO<sub>3</sub>）の順となっている。環境基準の超過率が最も高い砒素汚染地下水について、その起源と解析・評価を行い汚染原因を明確にして行くことは重要である。

東松島市（旧鳴瀬町）野蒜地区では、平成11年度地下水概況調査において、砒素の最高値が環境基準（0.01mg/l）の2.9倍検出され、汚染井戸周辺調査においても3.4倍検出された。それ以降の定期モニタリング調査では環境基準を超過していたが、平成14年度以後は環境基準を超過していない。

このことから、砒素汚染地下水の水質性状調査や土壌溶出試験・含有量試験を実施し、これらの結果を解析することにより、地下水汚染の起源を明らかにし、砒素汚染地下水の評価を行ったので報告する。

## 2 方法

### 2.1 調査時期

地下水性状調査は平成15年10月2日、7日、24日の3

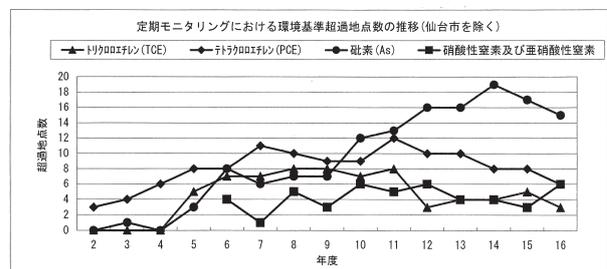


図1 宮城県における地下水汚染状況

回実施し、土壌採取調査は平成15年7月15日、10月2日の2回実施した。

### 2.2 調査地区及び調査地点

調査地区と調査地点は図2、3に示した。調査地区は東松島市（旧鳴瀬町）野蒜地区であり、地下水性状調査は14地点、土壌調査は7地点である。

### 2.3 調査項目

水質及び土壌中の砒素の他に、水質に関しては水温、pH、EC、ORP、SS、陽イオン（Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>）、陰イオン（F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>）、SiO<sub>2</sub>、Pb、Cd、Hgである。なお、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>はアルカリ度から計算して求めた。

### 2.4 分析方法

土壌中の砒素は環境庁告示第59号（平成16年12月28日付け）、水質項目はJIS.K.0102及び上水試験方法に準じた。

\* 1 現 仙台保健福祉事務所塩釜総合支所

\* 2 現 栗原保健福祉事務所



図2 地下水性状調査地点とパターンダイアグラム



図3 地下水性状調査地点及び土壌調査地点とパターンダイアグラム

### 2.5 水質解析法

水質の主要成分について、パターンダイアグラムとトリリニアダイアグラムにより水質組成を解析した。砒素と14成分相互間の関係は濃度相関マトリックスにより検討した。さらに、砒素と14成分を用いてクラスター分析(標準化ユークリッド平方距離法, ウォード法)<sup>2)</sup>により地下水の分類化を行った。

## 3 結果と考察

### 3.1 地形・地質の概観

調査地区は本県中部に位置し、仙台平野の南東縁かつ石巻平野南端の野蒜丘陵地に当たり、石巻湾に面する。地質は基盤岩類の先新第三系を覆う中新世松島層群のうちの松島層で、塊状の軽石凝灰岩を主としたシルト岩・凝灰質質砂岩からなり、その上を砂・礫などの沖積層が覆う。松島層は浅海部に堆積した火砕流堆積物(海成層)で、さらに海進を蒙っていると考えられ、地質構造はNNW-SSE方向の褶曲構造及び断層で特徴づけられる<sup>3)4)</sup>。このような地質や地質構造から、当該地区は浅い帯水層が存在していると推定される。1987年6月の宮城県沖地震及び2003年7月の宮城県北部地震では、崖崩れや道路陥没、噴砂現象などの災害が発生した地域でもある。

### 3.2 地下水の性状

地下水性状調査結果は表1に示した。砒素が検出された地点(0.005mg/L以上)は4地点あり、調査地区の西側に認められた。このうち1地点が環境基準を超過し(0.034mg/L)、その水質はpH8.5のアルカリ性であり、ORP432mVで、Na<sup>+</sup>(160mg/L)とCl<sup>-</sup>(124mg/L)の含有量が高く、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>は4.26meq/Lと高い。一方SiO<sub>2</sub>は17.42mg/Lと低い。砒素以外の項目(NO<sub>2</sub>+NO<sub>3</sub>, F<sup>-</sup>, Pb, Cd, Hg)では環境基準を満足していた。

表1 地下水性状調査結果

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
調査地点	二子橋付近	上下堤	A宅	B宅	C宅	D宅	S整備工場	ソリンスタン	F宅	G宅	H宅	I宅	J宅	亀岡橋
種類	鳴瀬川	吉田川	地下水	海水										
調査年月日	H15.10.7	H15.10.2	H15.10.2	H15.10.2	H15.10.24									
気温	18.6	18.5	16.3	16	16.5	20.1	16.2	16.4	18.9	17.4	22.6	22.6	22.6	—
水温	16.8	16.5	14.4	14.3	15.1	16.8	14.2	15.3	14.8	16.8	17.3	17.1	18.3	14.5
As	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.007*	0.034	0.003	0.003*	<0.001*	0.005	0.008	<0.001	0.001
pH	7.17	7.11	6.82	6.78	6.57	8.37	8.54	8.04	7.40	7.30	8.44	8.67	8.10	6.91
EC	12.8	24.3	14.2	37.3	28.3	58.7	74.3	20.4	35.1	25.6	38.1	23.7	57.2	—
ORP	532	526	567	555	560	485	432	474	519	528	—	—	—	—
Na <sup>+</sup>	14.39	23.07	10.96	23.94	39.17	81.15	160.3	35.15	57.18	10.43	52.24	40.88	50.47	11300
K <sup>+</sup>	1.83	3.89	1.48	8.25	2.84	10.34	14.26	4.02	3.95	3.65	7.14	6.24	13.99	83.0
Ca <sup>2+</sup>	9.06	19.56	10.00	39.82	16.95	26.47	10.46	10.56	11.95	20.64	14.81	4.42	4.61	69.6
Mg <sup>2+</sup>	2.63	4.13	1.61	5.61	5.38	7.50	9.55	5.99	5.94	16.88	21.87	7.6	27.92	348
F <sup>-</sup>	0.07	0.07	0.05	0.08	0.15	0.11	0.10	0.07	0.09	0.12	0.08	0.10	0.07	0.12
Br <sup>-</sup>	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.30	0.33	<0.01	0.18	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	—
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.02	0.19	—
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.64	2.66	7.32	4.98	24.73	11.8	0.26	0.28	36.84	21.36	0.00	3.38	37.17	—
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	<0.01	<0.01	<0.01	3.68	0.92	0.40	1.00	0.56	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.83	—
CL <sup>-</sup>	12.62	27.45	8.21	22.21	17.11	81.83	124.00	10.53	53.21	19.76	21.07	22.35	22.24	19300
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	12.86	19.58	6.90	39.70	29.46	33.05	29.88	5.38	25.07	20.31	28.70	14.60	80.66	1090
HCO <sub>3</sub>	30.40	50.84	26.10	66.00	62.00	108.80	213.20	84.00	45.60	69.50	112.98	71.28	144.76	73.60
SiO <sub>2</sub>	29.20	29.58	40.28	45.73	44.66	27.80	17.42	31.06	36.02	21.86	26.55	24.03	26.66	0.43

(注) - : 未測定  
\* : H15.10.2測定

### 3.3 水質解析

#### 3.3.1 パターンダイヤグラム

パターンダイヤグラムは図2、図3に示した。野蒜地区の地下水は河川水（鳴瀬川、吉田川）と比べると、陽イオンでは $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、陰イオンでは $\text{Cl}^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$ が高い。特に砒素の環境基準超過地点においては、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{HCO}_3^-$ が高いことから、地下水流動によりイオン交換反応が進み、また $\text{Cl}^-$ が高いことから海水の影響を受けていると考えられる。

#### 3.3.2 トリリニアダイヤグラム

トリリニアダイヤグラムは図4に示した。キーダイヤグラムによれば、砒素検出地点はアルカリ非炭酸塩IV型と中間V型であり、 $\text{Na}^+$ と $\text{Cl}^-$ に富む海水やその混合した浅層地下水であることが分かる。しかし、IV型とV型に分類された地下水でも必ずしも砒素が高濃度を示している訳ではなかった。

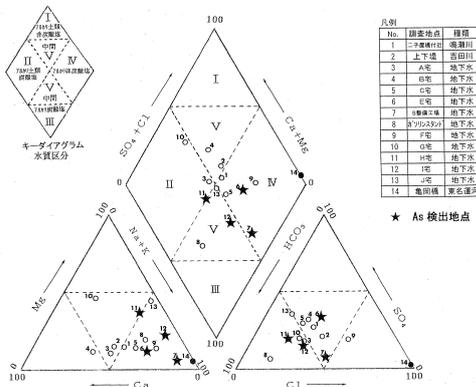


図4 地下水等のトリリニアダイヤグラム

#### 3.3.3 濃度相関マトリックス

濃度相関マトリックスは図5に示した。砒素と正相関の成分は、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{pH}$ 、 $\text{K}^+$ 、一方負相関の成分は $\text{SiO}_2$ である。砒素と正相関を示した成分： $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ は海水の主成分であり、また $\text{pH}$ は海水で8.2程度であることから、砒素と海水の関係を示唆している。 $\text{HCO}_3^-$ は地下水流動を示す成分と考えられることから、砒素と地下水流動の関係が推定される。 $\text{SiO}_2$ は水と岩

	As	pH	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{F}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{NO}_2^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{HCO}_3^-$	$\text{SiO}_2$
As	1	0.584*	0.924**	0.602*	-0.187	0.020	0.167	-0.065	-0.138	-0.310	0.047	0.860**	0.001	0.788**	-0.561*
pH		1	0.609*	0.629*	-0.386	0.457	-0.018	-0.007	0.231	-0.207	-0.270	0.473	0.163	0.687**	-0.765**
$\text{Na}^+$			1	0.742**	-0.128	0.151	0.243	0.128	0.029	-0.064	0.076	0.929**	0.253	0.861**	-0.473
$\text{K}^+$				1	0.029	0.563*	0.049	-0.018	0.539	0.094	0.328	0.649*	0.735**	0.899**	-0.445
$\text{Ca}^{2+}$					1	-0.192	0.208	0.231	-0.368	-0.121	0.693**	0.065	0.074	-0.133	0.428
$\text{Mg}^{2+}$						1	0.037	-0.212	0.698**	0.374	-0.091	-0.011	0.709**	0.543	-0.452
$\text{F}^-$							1	0.552	-0.205	0.305	0.056	0.265	0.068	0.160	-0.018
$\text{Br}^-$								1	-0.169	0.092	0.041	0.130	-0.030	0.026	0.252
$\text{NO}_2^-$									1	0.540	0.006	-0.117	0.829**	0.351	-0.172
$\text{NO}_3^-$										1	-0.088	-0.039	0.568*	-0.040	0.185
$\text{PO}_4^{3-}$											1	0.072	0.338	0.151	0.483
$\text{Cl}^-$												1	0.166	0.712**	-0.449
$\text{SO}_4^{2-}$													1	0.510	-0.047
$\text{HCO}_3^-$														1	-0.595*
$\text{SiO}_2$															1

N=13  
\*: 5%有意 (>0.553)  
\*\*: 1%有意 (>0.684)  
(ただし、地点14は除く)

図5 地下水等の濃度相関マトリックス

石や土壌の相互作用による溶出成分だが、海水中には低濃度である。海水の主成分 $\text{Cl}^-$ により $\text{SiO}_2$ が凝集されたと考えられる。

#### 3.3.4 クラスタ分析

15変数の相関係数を用いたクラスタ分析結果として得られたデンドログラムによれば（図6）、13調査地点（海水と推定される調査地点14を除く）は3グループに分類され、砒素の環境基準超過地点は2つのグループとは明らかに異なることが分った。このことから、砒素汚染の範囲は極めて限定されていると示唆される。

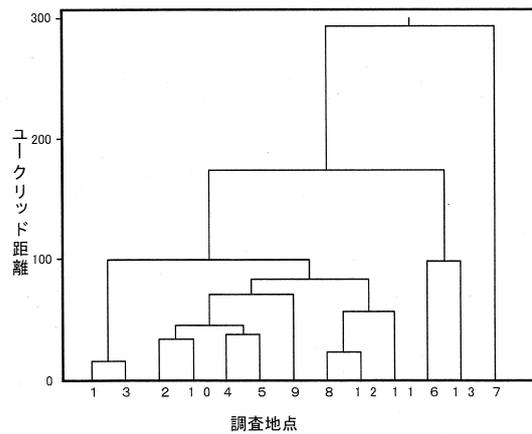


図6 地下水等のデンドログラム

### 3.4 土壌溶出試験・含有量試験

土壌溶出試験及び含有量試験結果は表2に示した。土壌溶出試験では0.001未満～0.003mg/L、含有量試験では0.049～0.85mg/kgであった。人為的汚染は土壌溶出量基準（0.01mg/L）の10倍を超え、かつ自然的要因による含有量の上限値の目安（39mg/kg）を超えた場合疑われるとされている<sup>5)</sup>。定期モニタリング調査で砒素汚染が確認されていた地点では、周辺井戸の土壌や岩石の砒素は土壌溶出量基準の1/10以下、かつ自然的要因による含有量の上限値の1/100以下であった。また、調査地区には砒素汚染と考えられる工場・事業場や鉱山等は確認されなかった。このことから、野蒜地区における砒素汚染地下水の原因は自然由来と推定された。

表2 土壤溶出試験及び含有量試験結果

No.	地点	土質	採取年月日	土壤溶出試験 (mg/L)	含有量試験 (mg/kg)
①	A保育所	砂質	H15. 7. 15	0.002	0.80
②	Sマンション	砂質	H15. 7. 15	<0.001	0.17
③	不老山	堆積岩	H15. 7. 15	<0.001	0.049
④	H宅	砂質	H15. 10. 2	0.002	0.85
⑤	I宅	砂質	H15. 10. 2	0.001	0.68
⑥	G宅	砂質	H15. 10. 2	0.001	0.58
⑦	簡保裏山	堆積岩	H15. 10. 2	0.002	0.72

### 3.5 汚染の起源と評価

一般に砒素の起源は硫砒鉄鉱などの砒素硫化鉱物、火山活動に関連した熱水などと考えられ、地層中の砒素硫化鉱物が酸化作用を受けて砒素が水に溶出したり、土壤や粘土に吸着・集積されていた砒素が水に溶出するという現象が考えられている<sup>6)</sup>。調査地区の地質は浅海部に堆積した火砕流堆積物で軽石凝灰岩を主としたシルト岩・凝灰岩質砂岩であることから<sup>4)</sup>、堆積物中に砒素が含有されている可能性は高い。砒素の地下水への溶出の誘因は①pHの変化②塩分濃度の変化③酸化還元環境④地下水の流動などがある。本調査地域における砒素汚染の機構を考えると、天水由来の地下水が帯水層を流動する過程でイオン交換反応によりNa<sup>+</sup>が増加するとともにpHやアルカリ度を上昇させながら、松島層中を流動する。この層は海成層であることから、層中に含まれている塩水（主成分Na<sup>+</sup>、Mg<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>）と砒素を溶出し、これらが地下水に付加され、さらにpHやECも高くなる。一方SiO<sub>2</sub>はCl<sup>-</sup>との凝集反応により地下水から取り除かれると考えられる。このことから、砒素が検出された地点の水質性状はpHが高く、Na<sup>+</sup>とCl<sup>-</sup>に富む海水型やその混合型となる。また、調査地区は近年人工的に埋め立てられた新興地である。砒素汚染地下水が汲み上げられる一方、周辺から砒素に汚染されていない地下水が砒素や塩水を包含する帯水層へ浸入し希釈されたと考えられる。このことから、平成11年度において地下水概況調査

では環境基準超過地点が見出されたものの、平成14年度以後は確認されなくなったと推定される。今回環境基準を超過していた地下水は新規の浅井戸（深度3m）によるものであった。

以上のことから、東松島市（旧鳴瀬町）野蒜地区における砒素汚染地下水の起源は自然由来であり、その範囲は極めて限定されていると判定される。

## 4 まとめ

県内で環境基準の超過率が最も多い砒素汚染地下水の起源と評価を行うため、東松島市（旧鳴瀬町）野蒜地区において調査を実施した結果、次のことが分かった。

- (1) 砒素汚染地下水の起源を評価するに当たり、地形・地質などの地盤資料や土地開発資料の収集・解析は必要である。
- (2) 地下水の性状調査から得られた水質について、パターンダイヤグラムやトリリニアダイヤグラムにより、水質組成を解析して、濃度相関マトリックスにより砒素と水質成分相互関係を検討し、クラスター分析手法を用いた分類化は汚染地下水の起源を推定するには有効である。
- (3) 汚染地下水の自然由来かどうかの判定には土壤溶出試験と含有量試験を行うことは非常に重要である。

## 参考文献

- 1) 宮城県：公共用水域及び地下水水質測定結果書、（平成2年度～16年度）。
- 2) 早狩 進：“Excelアドイン”，（2003）。
- 3) 建設省計画局・宮城県編（1965）：仙台湾臨海地帯の地盤（都市地盤調査報告書第10巻），1-26，（1965）。
- 4) 石井武政，柳沢幸夫，山口昇一，寒川旭，松野久也：松島地域の地質。地域地質研究報告（5万分の1図幅）秋田(6)第89号，地質調査所，（1982）。
- 5) 環境省環境管理局水環境部長通知：“土壤中の特定有害物が自然的要因によるものかどうかの判定方法”平成15年2月4日，環水土第20号，（2003）。
- 6) 吉村尚久，赤井純治：土壤および堆積物中のひ素の挙動と地下水，地球科学57巻，137-154，（2003）。