房総半島中部における地下水中のホウ素濃度と起源の推定

高井健太郎*・田瀬則雄**

Estimation of Boron Contamination Sources of Groundwater in the Central Boso Peninsula, Chiba Prefecture, Japan.

Kentaro TAKAI* and Norio TASE**

Abstract

The purposes of this study are (1) to describe the extent of boron contamination of groundwater in the Central Boso Peninsula and (2) to identify possible sources of the contamination. Out of 147 samples, boron concentrations of 21 samples exceeded the former guideline value of 0.2 mg/L. The contaminated wells are distributed locally. The groundwater with high boron concentrations has characteristics of higher values of Na, K, and HCO_3 concentrations, pH and EC, extremely lower value of Ca concentration and brownish colored water. The contaminated water is classified into two types of water, noncarbonate alkali and carbonate alkali types, whose contaminant sources are estimated as fossil water and marine sediments of deep layers, respectively.

Key Words: boron, groundwater, Boso Peninsula, contaminant source, fossil water

要 旨

本研究では、環境庁による調査でホウ素による汚染が確認されている、千葉県睦沢町の瑞沢川流域と、市原市から大多喜町にかけての養老川流域を研究対象地域とし147本の地下水サンプルを採取した。そして対象地域付近の地下水中のホウ素濃度とホウ素含有地下

* 筑波大学環境科学研究科(現 浜松市役所企画課)

Mater's Program in Environmental Sciences, University of Tsukuba (Now at Hamamatsu City Office)

** 筑波大学地球科学系

Institute of Geoscience, University of Tsukuba, Tsukuba, Ibaraki 305-8571, Japan

水の水質の特徴を明らかにし、ホウ素の起源を推定した。分析の結果、147サンプル中21サンプルから旧指針値の0.2mg/Lを超過するホウ素が検出された。ホウ素濃度が旧指針値を超過していた井戸は比較的集中していることが多かった。ホウ素を比較的高濃度に含む地下水では、 Na^+ 、 HCO_3^- 濃度、pHやECなどの値が高く、弱アルカリ性を示し、 Ca^{2+} の値は極端に低く、茶褐色に着色していることが多いなどの特徴があったが、水質データのクラスター分析によってアルカリ非炭酸塩型とアルカリ重炭酸塩型の2種類に分類された。アルカリ非炭酸塩型の汚染地下水についてはホウ素の主な供給源は化石水であること、またアルカリ重炭酸塩型の地下水に関しては地質起源と推定された。

キーワード：ホウ素、地下水、房総半島、汚染源、化石水

1. はじめに

ホウ素は、平成5年3月に水質汚濁防止法の要監視項目として0.2mg/Lという指針値が設定された物質である。急性毒性としては悪心、嘔吐、下痢、腹痛などがあり、ホウ酸の中毒量は成人で1~3gといわれている(日本環境管理学会、1994)。平成8年度の環境庁の「水質汚濁に係る要監視項目の調査結果について」では、ホウ素について、全国で192本の井戸の調査結果がまとめられており、そのうち5.2%にあたる10本の井戸で指針値を超過していた。近年問題となっているトリクロロエチレンをはじめとする揮発性有機塩素化合物や、肥料起源の汚染が深刻な硝酸性窒素などと比べると顕著な汚染はみつからないが、ホウ素による地下水汚染も今後顕在化してくる可能性がある。実際、ホウ素の5.2%という超過率は、汚染の顕在化が進み対応が急がれている硝酸性窒素の超過率5.4%に次いで高いものである。平成11年2月2日の中央環境審議会水質部会の答申では、ホウ素を環境基準とすることが適切であるとの提言がなされ、2月22日付環境庁告示により要監視項目から環境基準健康項目へ移行するとともに1.0mg/Lという環境基準が設定された。

現在ホウ素による地下水汚染源について、自然起源のものとして火山地帯の地下水、温泉排水、地下水への海水の侵入などが、人為起源としては金属表面の処理工場・ガラス工場・エナメル工場などからの排水、石炭焼却灰の処分施設、半導体などを生産する工場などが考えられている(建設

省、1997; 眞柄ほか、1993)。しかし、従来の地下水中のホウ素に関する研究は、後述するように飛灰から溶出したホウ素の土壤中の移行に関する電力中央研究所による一連の研究や、温泉水中のホウ素濃度に関する研究などがあるものの、国内における地下水中のホウ素に関して、汚染の広がりや汚染源なども含めた実際的な研究は十分に進展しているとはいいがたく総合的な知見の集積が必要と考えられる。

以上のような現状を踏まえ本研究では、過去の環境庁による調査で高濃度のホウ素が検出されている地域において地下水中のホウ素濃度の分布状況やホウ素含有地下水の水質特性を把握し、地下水中のホウ素に関する基礎的なデータを得ることによって、ホウ素の起源の推定を行うことを目的とした。研究対象地域には、平成8年度の地下水要監視項目実態調査で0.35mg/Lのホウ素が検出された千葉県睦沢町の瑞沢川流域を選び、また比較対照地域として養老川流域についても取り上げた。

2. ホウ素に関する従来の研究

2.1 自然界におけるホウ素の存在量

ホウ素は、ホウ素鉱床にホウ砂やカーン石などとして大量に含まれているほか、地球のほとんどの岩石、天然水中に微量ながら含まれている。地球上のホウ素の存在量は、地殻平均で10ppm(37番目)、海水中に約4.5ppm(9番目)である(桜井・田中、1993)。内海・磯崎(1967)によると雨中、雪中のホウ素は、それぞれ0.009ppm、0.005ppm

できわめて微量しか存在していない。また、河川水、湖沼水、地下水では通常0.01~0.1ppm ぐらいの範囲に含まれているといわれている。渡良瀬川の平均値で0.124mg/L、桐生川の平均値で0.094mg/L (日本化学会、1992)、多摩川で0.086mg/L (磯崎、1975) という値が報告されている。水中でのホウ素は、オルトホウ酸 (H_3BO_3) として存在する。pH9.2以下では三角形の配位構造である $\text{B}(\text{OH})_3$ として存在するが、pH9.2以上では四面体配位構造の $\text{B}(\text{OH})_4^-$ として陰イオンで存在する。火山性の酸性泉、あるいは酸性の火山性ガス濃縮水中では、テトラフルオロホウ酸イオン BF_4^- の形で存在している。また、ホウ素は植物にとって必須な元素であり、特に高等植物では細胞の成熟と分化の過程に重要な役割があることが知られている (桜井・田中、1993)。

2.2 地下水中のホウ素に関する従来の研究

国内における地下水中のホウ素濃度に関する研究は、温泉水や鉱泉水に関して行われたものが大半である。武藤(1954)はホウ素を多く含む鉱泉水について研究を進め、国内のホウ素を多く含む鉱泉は、北海道の天塩地方と半島地方、岩手県の七時雨山地方、山形県の蔵王周辺、群馬・長野両県に密集していること、そして大部分の鉱泉の泉質は、弱アルカリ性の冷泉で、ナトリウム、塩素、重炭酸および遊離炭酸を大量に含有していることを指摘した。西村(1993)は、温泉中のホウ素含有量を明らかにするとともに、他成分との関連等、どのような温泉にホウ素含有量が大きいのか考察し、ホウ素含有量の多い温泉水を、「化石水」型のものと「火山発散物」型のものに分類した。そして、「化石水型」は蒸発残査が大で、食塩が主成分であり、海水に比べ硫酸イオンに乏しく、ヨウ素、臭素を多く含有するものとし、ホウ素の起源については海性起源を示唆している。一方で火山性酸性温泉群にもホウ素含有が多いことを指摘し「火山発散物型」と定義している。

ホウ素の地中移行に関しては、電力中央研究所による一連の研究がある。佐藤・坂田(1988)は、石炭灰からの溶出元素の土壤中輸送モデルを開発するための第1段階として、中性条件下で土壌カラム実験を行ない、ホウ素が易動性の元素である

ことを明らかにした。五十嵐・下垣(1998)は、ホウ素の土壌・地下水系での移行挙動を評価することは、石炭焼却灰に含まれる他の微量元素の移行挙動を予測する上でも重要であるとして、ミニカラム試験やライシメータ試験を行い、10mg/L 以下の範囲では、ホウ素の吸着がヘンリー式で評価できること、共存イオンの影響をほとんど受けないことなどを明らかにした。

ホウ素の同位体に関する研究は、Davldson & Basset(1993)によるものなどがある。Davldson & Basset(1993)は、飛灰から地下水中への汚染物質の侵入をホウ素同位体を用いて確認する方法を検討した。日本におけるホウ素同位体研究は石川・中村(1989)によりレビューされている。国内におけるホウ素同位体の研究は、日本列島の島弧火山活動に関係する火山ガス凝縮水および温泉水についての $\delta^{11}\text{B}$ に関する研究があるものの、情報がまだ不足しており、広範囲にわたる基礎的なデータの蓄積および分析技術の改善が望まれている。

金子(1995)は、千葉県における161地点の地下水を対象として、地下水の水質および貯留の特性を明らかにした。そのなかで、千葉県において地下水は水質から火山灰土地域、河成壤質土地域、第三系粘質土地域、谷津田地域、海成砂質土地域の5つのタイプに区分することが妥当であるとした。そして、海成砂質土地域ではカルシウム、ナトリウム、鉄、塩素、硫酸態硫黄、pH4.8アルカリ度などとともにホウ素の濃度も高くなる傾向を示すことを指摘している。

従来の研究をレビューしてみると、国内におけるホウ素の研究は、汚染という観点から研究されたものが皆無に等しいといえる。なお海外では、前述した Davldson & Basset(1993)や Leenhouts et al. (1998) など汚染の有無や汚染源を特定する手段として、ホウ素同位体を用いる研究が進められている。

3. 研究の方法

3.1 研究対象地域の概略

本研究の対象地域は、図1に示した千葉県睦沢町の瑞沢川流域と大多喜町と市原市にまたがる養老川流域である。瑞沢川流域を研究対象地域とし

図1 研究対象地域と地質(北西から南東方向の断面)

Fig. 1 Study areas and geologic section

た理由は、1)過去の調査で高濃度のホウ素が検出されていること、2)地元自治体の協力が得られたこと、などである。養老川流域を研究対象地域としたのは、瑞沢川付近と同一の地質であり比較検討に適していたためである。

研究対象地域の瑞沢川流域は房総半島の中央部よりわずかに南東よりにある。地形的には大多喜町と接する南西側で標高が高く、東側で平坦地となっており、標高は10~170m程度である。地質は第三紀層の砂岩と泥岩の互層からなり、豊富な天然ガスを産出することで知られている。流域の一部では、天然ガスが自噴しており、作物が枯れるなどの被害がみられ、一部の地区ではガス抜き等の対策がなされている。町から北北西に7.5km離れた茂原市の気温と降水量の平年値はそれぞれ14.8℃、1,675mmである。流域のほぼ中央に一宮川の支流である瑞沢川が流れ、肥沃な沖積平野を形成しており、中心産業のひとつである稲作を支える源となっている。瑞沢川流域では、河川沿いの沖積地はほとんど水田として利用されている。

また、比較対照地域の養老川流域とは、大多喜町葛藤地区と市原市戸面地区との境界にある温泉街から下流の柿木台地区にかけての地域である。養老溪谷温泉郷の泉質は、弱アルカリ性で、温泉水は淡黄~黄褐色を呈し、薄い塩味を有することが多く、天然ガスを伴うこともある。しかし、水温は低く加熱利用されている。

3.2 試料採取地点

瑞沢川流域におけるサンプリングは1998年8月19~22日にかけて大上地区を中心に上之郷、妙楽寺地区で行った(図2)。一般家庭で、雑用や飲料水として使われている地下水を109サンプル(大上73本、上之郷13本、妙楽寺23本)採水した。このうち14サンプルは、井戸深が不明であり、18サンプルは10m以深の井戸から採取したものである。大上地区では過去の調査で比較的高い濃度のホウ素が検出されており、できる限り多くの井戸からサンプルを採取した。また、大上地区と妙楽寺地区では、合同資源産業株式会社のプラントから、ヨード生産用に揚水されている化石水と考えられる地下水を採取した。本研究でいう「化石水」とは、海水が地層堆積時に地層中につつまこまれ、

そのまま閉じこめられたと考えられる地下水のことで、その水質が、その後の続成作用を受けて、海水に比べ HCO_3^- 、 I^- 、 Br^- 、 NH_4^+ などが増加し、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} などが減少した地下水のことである。

養老川流域におけるサンプリングは1998年11月13、20日に行った。一般家庭や温泉街で使われている井戸から大多喜町葛藤地区で8本、市原市戸面地区で8本、折津地区で1本、朝生原地区で12本、石神地区で2本、徳氏地区で2本、柿木台地区で5本、合計で38サンプルを採取した。このうち戸面地区の2本、葛藤地区の4本の井戸は、温泉や私設のガス採取井戸として利用されているものである。38の井戸のうち7サンプルは10m以浅の井戸から採取されたものであり、6サンプルは井戸深が不明であった。

3.3 対象地域付近の地質について

大森ほか(1986)によると瑞沢川流域の主な地層は、第三紀終わり頃から第四紀はじめ頃にかけて大陸斜面の上—中部で堆積した砂がちの砂岩・泥岩互層の梅ヶ瀬層で層厚は約310~450mである(図1)。数mの細~中粒砂岩層に数~数十mの泥岩層をはさんだ状態が普通である。養老川流域(戸面・葛藤地区)付近の主な地質も梅ヶ瀬層である。この梅ヶ瀬層をはじめその下方にある大田代層、黄和田層などは天然ガスを産出することで知られている。黄和田層は、泥岩を主とし、薄い砂岩をはさむ。大田代層は、泥岩と砂岩の互層からなる。梅ヶ瀬層の上位に当たるのが、国本層、柿ノ木台層などである。国本層は、砂がちの砂岩と泥岩の互層と塊状の砂質泥岩とからなる。柿ノ木台層は、おもに塊状の砂質泥岩からなる。本研究の対象地域のひとつである養老川流域の柿ノ木台地区は柿ノ木台層にあたる。

また、茂原市から市原市、江東区にかけての地域は南関東ガス田と呼ばれ、水溶性天然ガスの生産が盛んに行われている。この地域の天然ガスかん水鉱床の成因については、半深海に堆積した有機物が還元的な堆積環境のもとで分解してメタンとなり、高圧のもとで化石水にとけてできたものと考えられている(大森ほか, 1986)。瑞沢川流域では、関東天然ガス開発と合同資源産業の2社が

井戸の種類は現地での井戸調査、及び聞き取り調査により推定した。

図2 各流域におけるホウ素濃度の分布
Fig. 2 Areal distribution of boron concentration.

鉍業権をもっており、深さ1,200m程度の約100本の井戸で生産を続けている。

ホウ素は粘土鉱物の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の表面のサイトに吸着されるため、粘土鉱物に吸着されやすいことで知られている(石川・中村、1989)。そのため、粘土鉱物を主成分とする海成堆積岩は、一般に火成岩に比べて多量のホウ素を含んでおり、泥岩や頁岩のように粘土鉱物の多い岩石では、ホウ素含有量が100ppmを越えることも珍しくないといわれている。海成の砂岩・泥岩の互層である本研対象地域の地質中には、ホウ素が高濃度で含有している可能性がある。

4. ホウ素を高濃度を含む地下水の特徴

4.1 水質の分析方法

ホウ素の試験方法として、JIS K 0102(工場排水試験方法)では、メチレンブルー吸光光度法、アゾメチンH吸光光度法及びICP発光分析法がある。また、上水試験法としてはICP発光分析法及びクルクミン吸光光度法が採用されている。本研究では、指針値に対して十分な感度を持ち、かつ操作が簡便なICP発光分析法(ジャーレルアッシュICAP-575)を用いてシーケンシャルでホウ素を分析した。検出限界は、0.008mg/Lであり、定量限界については、0.02mg/Lであった。

陽イオンなど(Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Si 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+})については、ジャーレルアッシュ社製ICAP-757を用いてマルチシーケンシャルで行った。 Na^+ 、 K^+ については、精度がそれほどよくないため、高濃度のものについてはシーケンシャルで測定し直した。

陰イオン(Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Br^- 、 F^- 、 NO_2^- 、 PO_4^{3-})についてはイオンクロマトアナライザー(横河 IC7000)を使用した。重炭酸イオン(HCO_3^-)については、MR-BCG 混合指示薬を用いてpH4.8アルカリ度として分析した。pH、水温、電気伝導度(EC)は採水時にpHメーター、電気伝導度計を用いて測定した。また、すべてのサンプルは、電気伝導度が400 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下になるように希釈し、0.2 μm のメンブランフィルターで濾過後、分析に供した。

4.2 汚染地下水の水質の特徴

ホウ素濃度の分布を図2に示した。またホウ素濃度とECや、 HCO_3^- 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 濃度との関係を図3に示した。ホウ素は、主に被圧水井で検出された。瑞沢川流域においてホウ素濃度が、旧指針値の0.2mg/Lを越えた井戸は、大上地区で6本、妙楽寺地区で2本、上之郷地区で4本であった。ホウ素濃度が高い井戸は比較的集中して存在することが多い。大上地区の碓谷、妙楽寺地区の荒川、上之郷地区の山田谷付近に集中している。上之郷地区では0.55、0.64、0.77mg/Lという旧指針値の2倍以上の高い値のホウ素が検出された。

ホウ素が旧指針値を越えて検出されたサンプルでは Na^+ 、 HCO_3^- やECなどが高くなる傾向があった(図3)。特に、 Na^+ は最高値で434mg/L、平均162mg/Lという高濃度で検出された。またECが平均で666 $\mu\text{S}/\text{cm}$ という値になった。これは、ホウ素濃度が定量限界値以下であったサンプルの平均ECである348 $\mu\text{S}/\text{cm}$ と比べてかなり高い値である。逆に Ca^{2+} の値は、ホウ素濃度が高いサンプルでは小さくなる傾向があった。 Cl^- の濃度は他のサンプルと比較して大差がなかった。また、pHは7.6~9.0であり、弱アルカリ性を示していた。上之郷地区の指針値を超過している1サンプルについては、 Na^+ 、 HCO_3^- 、ECなど以外にも Cl^- 、 NO_3^- 、 Ca^{2+} などが高い値を示している。このサンプルを採取した井戸付近には畜舎があり、牛を数頭飼育している。150mg/Lという NO_3^- 濃度から考えると、この井戸の水質に限っては、畜舎排水の影響を強く受けている可能性がある。

養老川流域において旧指針値を越えるホウ素が検出された井戸は、38本中9本であった。そのうち6本は養老溪谷温泉郷で温泉用、私設のガス採取用として掘り出されているものであった。これらの井戸のホウ素の濃度は、0.21~0.92mg/Lの間であった。温泉用、ガス採取用として用いられている地下水は次のような共通した特徴を持つ。すなわちpHは弱アルカリ性(7.1~8.9)を示し、主要な溶存イオンは Cl^- 、 HCO_3^- 、 Na^+ などで、ECは他の地下水に比べ明らかに高い(701~5,940 $\mu\text{S}/\text{cm}$)などの特徴である。 Na^+ は平均で888mg/L、 Cl^- は平均で863mg/Lであった。ただし、葛藤の民宿から採取したECが701 $\mu\text{S}/\text{cm}$ のサンプルからは Cl^-

図3 ホウ素と電気伝導度(EC), 重炭酸イオン, ナトリウムイオン, およびカルシウムイオンとの関係
 Fig. 3 Relationships between boron and electric conductivity, bicarbonate, sodium, and calcium.

が低濃度(7.5mg/L)で検出された。この井戸のホウ素濃度は0.21mg/Lで他の温泉水に比べホウ素濃度は特に低い値を示した。温泉水、ガス採取用水はすべて黄色みがかかった茶色を示していた。

残りの3本の井戸は、一般家庭で利用されている井戸であった。1本は風呂用として使われている井戸であり、0.40mg/Lという濃度のホウ素が検出された。この井戸水を採取したのは、温泉郷の戸面地区に隣接した市原市の朝生原地区である。この井戸の水質の特徴は、Na⁺、HCO₃⁻の値が高く、Ca²⁺の値が他の井戸に比べ低い(2.4mg/L)ことである。また、この井戸に近接する稲作用に利用されている井戸からも0.15mg/Lという比較的高濃度のホウ素が検出された。この井戸の水質も同様の特徴を示した。他の2本の井戸について

は、養老溪谷温泉郷から10kmほど北に位置する徳氏・柿木台地区にある。徳氏地区の井戸では0.38mg/L、柿木台地区の井戸では0.49mg/Lのホウ素が検出された。徳氏地区の井戸は、飲み水としても利用されていたようである。これら2本の井戸の水質も、朝生原地区の井戸水と同じ特徴を持っていた。

4.3 化石水との比較

自然界における存在量の項でも述べたが、ホウ素は海水中にも4.5ppm程度含まれている元素である。瑞沢川流域付近で採取されている化石水にも同程度のホウ素が含まれている。表1に、海水と現地で採水した化石水(かん水)の2サンプル、旧指針値(0.2mg/L)を超過した21本の地下水サン

表1 旧指針値を超過した21サンプルのホウ素／ナトリウムモル比およびホウ素／塩素モル比

Table 1 B/Na and B/Cl ratios of contaminated 21 samples

	B/Na	B/Cl
MO-46	0.00875	0.04302
Y-9	0.00240	0.09154
MO-33	0.00504	0.13792
MO-29	0.00508	0.19189
MK-5	0.00473	0.01508
MM-15	0.00453	0.12155
MM-24	0.00252	0.11145
MO-18	0.00450	0.08916
MO-28	0.00610	0.18097
MO-14	0.00638	0.14898
Y-34	0.00487	0.19719
Y-27	0.00325	0.14214
Y-36	0.01288	0.23909
MK-2	0.01136	0.26059
MK-7	0.00389	0.10256
MK-6	0.00377	0.13043
Y-1	0.00165	0.00254
温泉-3	0.00169	0.00238
温泉-2	0.00341	0.01065
温泉-4	0.00139	0.00181
温泉-1	0.00188	0.00305
化石水(妙楽寺)	0.00153	0.00232
海水	0.00105	0.00083
化石水(大上)	0.00091	0.00073

ブルのホウ素／塩素モル比を示した。化石水のホウ素／塩素モル比(B/Cl)は、それぞれ0.00073~0.00232程度であり、海水の0.00083とあまり変わらない。養老川流域で温泉用に利用されている6本の地下水では、0.00181~0.01065程度の値になっており、海水に比較的近い値を示す。しかし、一般家庭の井戸から採取した汚染地下水のホウ素／塩素モル比は、0.01508~0.26059の間であり化石水のホウ素／塩素モル比とは明らかに異なる。ホウ素／ナトリウムモル比についても同じような傾向を示す。

図4は、ホウ素濃度が旧指針値を超過していたサンプル、旧指針値の半分以上の値を示したサンプル、定量限界以下だったサンプル、化石水、海水などをトリリニアダイアグラムにプロットしたものである。ホウ素濃度の高いサンプルは、アルカリ非炭酸塩型と、アルカリ重炭酸塩型に大きく

分けられた。前者には海水や、化石水と考えられる地下水が該当し、後者には、その他のホウ素濃度の高いサンプルが該当する。

5. 汚染源の推定

5.1 汚染源の推定

ホウ素による地下水汚染について、第1章で述べたような汚染源が従来考えられていたが、本研究対象地域における汚染源は従来明らかになっていない汚染源とは別のものであると考えられる。対象地域付近は火山地帯ではなく、海岸からも数km離れている。また、人為的な汚染源となりえるような工場や飛灰(フライアッシュ)などの処分施設もない。

汚染源を推定するために、旧指針値を超過した21サンプルの水質データにクラスター分析を適用した。クラスター分析の手法については、水質データにクラスター分析の各手法を適用し、得られたデータを検討した結果ウォード法を採用した。図5のデンドログラムに示したように、この地域の地下水は大きく3つに分類できた。表2にそれぞれの分類の平均水質を示した。これをヘキサダイアグラムで表現すると図6のようになる。以上の解析から3つの分類はそれぞれ次のような特徴をもつ地下水であることが判明した。type AはCl:Naが海水に近いことから化石水型(アルカリ非炭酸塩型)の地下水といえる。ECは海水の10分の1程度である。ホウ素の平均濃度は0.88mg/Lと高い値を示している。このタイプに分類された4本のサンプルはいずれも温泉用もしくはガス採取用として採水されているものである。海水や化石水に代表されるようなアルカリ非炭酸塩型の地下水といえる。type Bの地下水は、type Aの地下水と近似しているが、ECの値がtype Aの半分ほどであり、また、Na⁺の値(543mg/L)に比べCl⁻の値(267mg/L)が低くなっている。このタイプの地下水も温泉として利用されているものである。type CはNa⁺、HCO₃⁻、ECなどが高い値をとる。アルカリ重炭酸塩型の地下水といえる。これは陽イオン交換の進んだ被圧地下水に特徴的な水質である。Type Bは、デンドログラムのステージを一段あげると、Type Cに分類されるものであるが、

図4 ホウ素濃度別に分類したトリリニアダイアグラム
Fig. 4 Trilinear diagram by the concentrations of boron.

表2 タイプ別の平均水質
Table 2 Mean chemical composition by the water quality types.

	構成数	pH	EC	Cl	NO ₃	SO ₄	HCO ₃	B	Si	Ca	Mg	Na	K	TOC
A	4	7.72	4703	1230	0.0	0.0	1100	0.88	26.5	19.4	17.7	1150	43.8	30.4
B	1	8.42	2460	267	0.0	0.0	1110	0.87	23.2	5.7	3.9	543	17.9	21.3
C	16	8.22	691	12.7	10.7	14.0	365	0.38	21.7	17.4	5.8	165	25.1	5.1

(単位はECが $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、Clより右は mg/L)

Type A と type C の中間型と考えられる。

以上の考察から、ホウ素を高濃度を含む地下水の類型には、主にアルカリ非炭酸塩型とアルカリ重炭酸塩型の2種類に分類できる。アルカリ非炭酸塩型の汚染地下水については、そのホウ素/塩素比などから主な汚染源は化石水であると考えられる。また、アルカリ重炭酸塩型の地下水に関してはホウ素を多く含む海成堆積層からの地質起源の汚染が推定される。

5.2 着色水との関係

高濃度のホウ素を含む地下水には、もうひとつの特徴がある。研究対象地域付近の一部の地下水は着色していることが知られているが、ホウ素により汚染されていた地下水は着色しているものが多かった。

千葉県における着色地下水の研究には、竹内(1971)、石井(1973)などによるものがある。竹内(1971)は、着色水を明らかに茶褐色を示す地下水

ユークリッド距離

グループ化段階

図5 旧指針値を超過した21サンプルによるクラスター分析結果

Fig. 5 Dendrogram of the 21 contaminated samples.

と定義したうえで、着色水には水温が高いものがあること、ECの値が大きいこと、アルカリ重炭酸塩型の水質を示し、陽イオン交換のすんだ履歴をもつ被圧地下水と考えられることなどを指摘した。石井(1973)は、養老川に沿って市原市養老地区から大多喜町葛藤地区にかけての着色水について検討し、その分布範囲が養老川流域の市原市柿木台から徳氏、古敷台、平野を経て高滝まで連続しており、地表面からの勾配約1/10で着色水帯の分布がみとめられること、また葛藤、戸面、石神、大久保と続く着色した地下水帯も、勾配がほぼ1/10でその連続性が推定されることなどを指摘している。柿ノ木台層や梅ヶ瀬層をはじめこの付近の地層は、砂岩・泥岩の互層といわれており、透水性が小さいことが推定されている。着色水が柿ノ木台層と、その下位の砂泥互層に多く分布しているのは、地下水循環が、遅いかほとんど停滞

図6 タイプ別のヘキサダイアグラム

Fig. 6 Hexadiagrams by the water quality types.

している地層中で、堆積している有機物が溶出して地下水を着色している(石井、1973)ためと考え

られる。着色が著しい地下水は、地質の影響を強く受けていると考えられる。ハウ素を高濃度を含む地下水の特徴のひとつに茶褐色を呈していることが多いということがあるが、特に養老川流域の旧指針値以上にハウ素が検出された地下水は、すべて明らかに茶褐色を呈していた。茶褐色の原因物質は、フミン酸と考えられている。フミン酸は、樹木組織の主成分であるリグニンやセルロースが、樹木枯死倒壊後、水中でバクテリア・菌類による分解を受け、生化学的変化を受けて生成する物質である(佐々木・長谷川, 1979)。そして、着色水が陽イオン交換のすすんだ履歴をもつ滞留性の被圧地下水であることは前述したように竹内(1971)の研究で明らかとなっている。着色している地下水の多くは地質の影響を強く受けているアルカリ重炭酸塩型である。着色水がみられる地域において、ハウ素濃度が高い地下水が、茶褐色を呈しているということは十分に考えられることである。

6. まとめ

ハウ素が指針値を越えて検出されたサンプルでは Na^+ 、 Cl^- 、 HCO_3^- や EC 濃度などが高くなる傾向があった。トリリニアダイヤグラムでは、ハウ素濃度の高い地下水はアルカリ重炭酸塩型の水質を示し、濃度が低い地下水ほどアルカリ土類重炭酸塩型の水質に遷移していくことが判明した。

そして、クラスター分析の結果、ハウ素が多く含まれる地下水には、アルカリ非炭酸塩型とアルカリ重炭酸塩型の2種類があることが明らかとなった。アルカリ非炭酸塩型の汚染地下水については、ハウ素の主な供給源は化石水であると考えられる。また、アルカリ重炭酸塩型の地下水に関しては地質起源の汚染が推定される。地質の影響を受けやすい被圧地下水でハウ素濃度が高くなる傾向があり、地質の影響がより少ないアルカリ土類重炭酸塩型を示す浅層地下水ほどハウ素濃度が低くなっているからである。粘土鉱物を多く含む海成堆積岩には、一般に火成岩に比べて多量のハウ素が含まれており、本地域の地層中にもハウ素が高濃度で存在していることが予想される。また、高等植物においては細胞の成熟と分化の過

程がハウ素に依存することが明らかとなっており、フミン酸を多く含む滞留性の地下水に、腐植質起源のハウ素が含まれている可能性も十分に考えられる。以上の考察から、本地域での温泉水、かん水(アルカリ非炭酸塩型地下水)中のハウ素については主に化石水起源、温泉やかん水以外のその他の汚染地下水(アルカリ重炭酸塩型地下水)におけるハウ素は地質起源であると推定する。また、温泉水、かん水のサンプルにも着色がみられるものがあり、それらの地下水には地質起源のハウ素も汚染源の一つになっていることが推定される。

また、本研究対象地域で得られたデータをかぎりでは、温泉やガス採取用などの、特殊な井戸を除いた地下水からは、新環境基準の1.0mg/Lを超過したサンプルはなかった。ちなみに、環境庁(1999)の報道発表資料によると、平成6～8年度に調査した503サンプルの地下水では、0.1mg/Lを越えたものは58点あったが、1.0mg/Lを超過したものは2点のみであった。

謝 辞

本研究は平成10年度クリタ水・環境科学振興財団研究助成「ハウ素による地下水汚染の実態の解明」(代表: 田瀬則雄)による成果の一部である。千葉県睦沢町の今関雄一氏および合同資源産業株式会社の江澤晴雄、樋口康則の両氏には、調査の際御協力頂きました。また、筑波大学応用生物化学系の東照雄教授および査読者の方から数多くの貴重な御意見を賜りました。記して感謝の意を表します。

参考文献

- 五十嵐敏文・下垣久(1998): バッチ法およびカラム法によるハウ素の地中移行特性. 地下水学会誌、40-2、121-132.
- 石井皓(1973): 着色自噴水について. 榎根勇編「地下水資源の開発と保全」、水利科学研究所、234-239.
- 石川剛志・中村栄三(1989): ハウ素の同位体地球・宇宙化学. 地球化学、23、23-34.
- 磯崎昭徳(1975): 天然水中の微量ハウ酸とテトラフル

- オロホウ酸イオンの分別定量, 516-520.
- 内海諭・磯崎昭徳(1967):天然水中のホウ素の抽出吸光光度定量. 日本化学会誌、**88**-5、545-549.
- 大森昌衛・端山好和・掘口万吉(1986):「日本の地質 3 関東地方」共立出版、246-247.
- 環境庁(1999):平成10年度地下水質測定結果について.
- 金子文宜(1995):千葉県における地下水の特性とその農業利用に関する研究. 千葉県農業試験場特別報告、29、1-62.
- 建設省建設技術協議会技術管理部会水質連絡会(1997):「河川水質試験方法(案)1997年版試験方法編」. 技法堂出版、801-809.
- 桜井弘・田中英彦(1993):「生体微量元素」廣川書店、154-156.
- 佐々木清一・長谷川寿喜訳(1979):「土壌学」博友社、58-78.
- 佐藤一男・坂田昌弘(1988):各種元素の土壤中移行機構(その1)―土壤中移行過程のモデル化―. 電力中央研究所報告、T86096、1-29.
- 竹内皓(1971):千葉県小糸川流域の深層地下水の水質について. ハイドロロジー、**4**、5-9.
- 西村雅吉(1955):温泉のホウ素含有について. 日本化学会誌、**76**-6、584-588.
- 日本化学会編(1992):「季刊化学総説 NO.14、陸水の化学」学会出版センター、92p.
- 日本環境管理学会(1994):「新水道水基準ガイドブック」丸善株式会社、167-168.
- 眞柄泰基・相沢貴子・幸喜稔・月川由紀子・日野隆信・渡部高弘・黒河雄幸・徳永則正・西村哲治(1993):「平成6年度水質管理調査報告書」厚生省、90p.
- 武藤覚(1954):硼素の地球化学的研究(第9報)本邦における硼素を多く含む鉱泉の特色(1). 日本化学会誌、**75**-4、59-62.
- Davidson, G.R. and Basset, R.L.(1993): Application of Boron Isotopes for Identifying Contaminants such as Fly Ash Leachate in Groundwater. Environ. Sci. Technol, **27**, 172-176.
- Leenhouts, J. M, Basset, R.L. and Maddock, T. (1998): Utilization of Intrinsic Boron Isotopes as Co-Migrating Tracers for Identifying Potential Nitrate Contamination Sources. Ground Water, **36**-2, 240-250.
- (受付:1999年6月28日、受理:2000年4月8日)