

新潟県内温泉のホウ素濃度*

植 田 信 夫**・吉 武 徹**・反 町 潤***
石 山 央 存**・大 高 敏 裕**

キーワード ①ホウ素 ②メタホウ酸 ③温泉 ④排水基準 ⑤新潟県 ⑥GIS

要 旨

新潟県内の過去の温泉分析書等のデータベースを作成し、温泉成分であるメタホウ酸の分布を調べた。その結果、メタホウ酸の過去最高含有量は489.63mg/kgであった。ホウ素濃度に換算を行い、水質汚濁防止法に定める一律排水基準値と比較したところ、利用源泉で基準値を上回るものは約12%と見積もられた。また、GISを用いてメタホウ酸およびホウ素の分布傾向を解析したところ、県内ではメタホウ酸の項により温泉に該当する源泉が広く分布するものの高濃度地域は偏在することがわかった。ホウ素濃度の高い温泉の泉質は、ナトリウム—塩化物強塩泉等であり、B/Cl モル比の多くは0.01~0.1の範囲にあった。ホウ素濃度の経年変化を見ると濃度変動が大きい場合があり注意を要すると考えられた。

1. はじめに

新潟県の温泉地数は154で全国3位にランクされ¹⁾、県民の利用に供されるほか貴重な観光資源になっている。ホウ素は海洋、堆積岩、石炭、頁岩およびある種の土壤中にホウ酸塩として存在している²⁾。また、ホウ素は温泉水中にも含まれ、ホウ素化合物であるメタホウ酸は、温泉法第二別表に従いその含有量が規定以上であれば常水と区別され温泉に該当する物質である。一方、ホウ素には、人体への健康被害を防ぐことを目的に、平成11年2月に、フッ素および硝酸性窒素とともに環境基準が設定され、これを受けて、平成13年7月には水質汚濁防止法に基づく一律排水基準が、ホウ素およびその化合物10mg/L以下(海域以

外の公共用水域に排出されるもの)として施行された。しかし、直ちに一律排水基準を達成することが著しく困難と考えられる業種には、暫定排水基準が設定され、旅館業については引き続き暫定基準が延長されている。

ホウ素を多く含む鉱泉は、北海道、岩手県、宮城県、群馬県および長野県等に存在することが報告されており³⁾、そのうち北海道では道内温泉の平均値が一律排水基準を上回ることが報告されている⁴⁾。また、岩手県の新安比温泉はメタホウ酸の含有量が6,000mg/kgを超え非常に高いことが報告されている⁵⁾。新潟県においても日本三大薬湯に数えられる松之山温泉はホウ酸を多く含むことが知られている⁶⁾。

*Boron Concentration of Hot Springs in Niigata Prefecture

**Nobuo UEDA, Tooru YOSHITAKE, Hisanobu ISHIYAMA, Toshihiro OTAKA (新潟県保健環境科学研究所) Niigata Prefectural Institute of Public Health and Environmental Sciences

***Jun SORIMACHI (新潟県佐渡地域振興局健康福祉環境部) Sado Regional Promotion Bureau of Niigata prefectural Government

鉱泉のうち、とくに治療の目的に供しうるものが療養泉として定義されるが、メタホウ酸の含有量は療養泉の泉質分類に関係せず、含有に伴う適応症は定義されない⁷⁾。しかし、ホウ酸は古くから防腐薬、消毒薬として用いられ、現在でも、目の洗浄・消毒に限定して使用されている⁸⁾ことから、殺菌作用が期待される。

当所では、県内の過去の温泉分析書等について、平成21年度にデータベース化を行った⁹⁾。本報では、この成果を用い県内温泉のメタホウ酸含有量(mg/kg)および換算して算出したホウ素濃度(mg/L)の分布を地理的分布と併せて示し、泉質等および湧出形態との関連について検討した。

温泉の泉質は、経時変化することがあり、そのため平成19年10月20日に施行された改正温泉法により10年ごとに成分を分析し、温泉成分等の揭示を変更することが義務づけられたが、複数の温泉分析書等がある源泉については、ホウ素濃度の変動について解析した。

2. 解析方法

2.1 解析対象とした温泉分析書等

平成21年度に実施した緊急雇用創出事業臨時特例基金事業「温泉成分台帳整備事業」により整備した温泉分析書等(以下、「分析書等」という。)のデータベースを用いた。データベースには、明治26年10月4日から平成21年12月10日までの分析書等のデータが入力されている。分析書等とは、温泉成分分析書又は温泉揭示、源泉台帳の記載内容を基に入力したものである。データベースに入力されている分析書等の数は1,082件であり、当所および当所の前身機関等新潟県による分析が492件で、590件は民間検査機関等によるものである。1,082件には、分析の結果温泉に該当しなかったもの25件が含まれている。

明治26年10月4日の1件は定性的な分析であり、鉱泉小分析15件およびラドンのみでの定量1件と合わせて17件はホウ酸の定量分析がなされていないと考えられ、これらを除いた1,065件を解析対象とした。1,065件には、混合泉の分析書等50件を含んでいる。また、分析書等には廃止および未利用源泉が含まれているが、今回は、ホウ素を含む源泉の分布状況および経年変化を調べるこ

を目的とし、これらを除かなかった。各源泉には1回の分析書等しかないものから6回の分析書等があるものがあり、1,065は延べ件数である。統計値(最高、最低、平均、中央値等)は、1,065件および各源泉の最新の分析567件についてそれぞれ算出した。GISを用いた分布図の作成には、最新の分析値567件を用いた。

2.2 解析に用いたソフトウェア

分析書等のデータベースはMS-Access 2003で作成しており、統計処理等はMS-Excel 2003にデータをエクスポートし解析した。濃度分布図を作成するためのGIS(地理情報システム)ソフトとしてSuperMap DeskPro 2008を用いた。GISによる濃度分布図の作成は、源泉濃度のおおまかな分布傾向を可視化することを目的とし、未湧出地域での泉質を予測するものではない。濃度分布図は、各源泉での含有量、濃度を入力データとし逆距離加重(IDW)法を用い内挿補間し作成した。IDWの設定値は、検索半径30km、最小点数10ポイント、累乗の回数2として解析を行った。内挿であるため、各最東西南北端源泉より外側の解析値は得られない。解析に用いた源泉の位置を図1に示す。

2.3 メタホウ酸含有量

ホウ素は湧出した温泉中ではホウ酸(H_3BO_3)の形態で存在すると考えられ、化学試験としてもホウ酸を定量するが、温泉分析書ではpHによりpH9.2未満のときメタホウ酸(HBO_2)として、pH9.2以上のときメタホウ酸イオン(BO_2^-)として計算されることとなっている。鉱泉分析試験法では、必ず行わなければならない試験項目として、ホウ酸(試験室)が規定されており、1,065件はホウ酸の定性と定量がなされていると考えた。分析書等には、イオン表にメタホウ酸イオン測定値の記載がある場合、非解離成分欄にメタホウ酸測定値の記載がある場合、いずれにも記載がある場合およびいずれにも記載がない場合があったが、メタホウ酸の含有量は、メタホウ酸とメタホウ酸イオンの値を単純に加算して算出した。また、「—」や記載がない場合は、定量下限値未満と考えた。なお、計算およびGIS処理において、定量下限値未満は0 mg/kgとして扱った。

温泉法では、メタホウ酸の含有量が5 mg/kg以

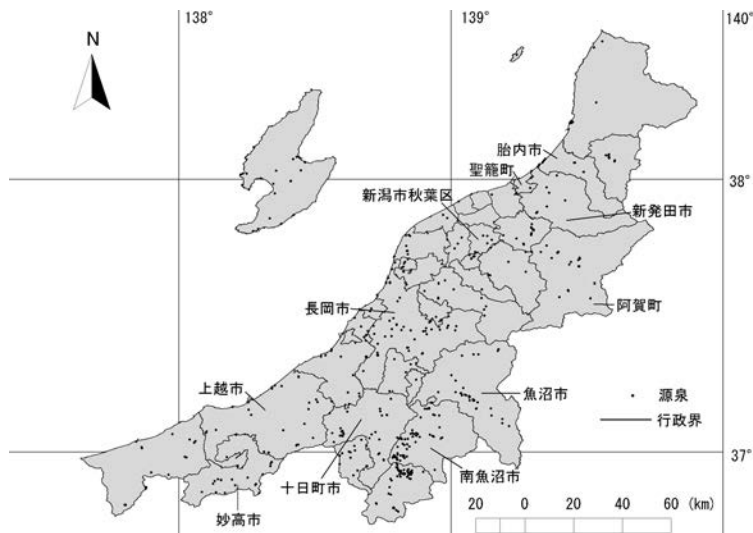


図1 源泉位置図

上であれば温泉に該当する⁷⁾。メタホウ酸の含有量の統計値および5 mg/kg を超える割合について解析した。

2.4 ホウ素濃度の算出

水質汚濁防止法では、ホウ素およびその化合物に対して排水基準が設定されており、検液1L中のホウ素濃度(mg/L)で規制される。メタホウ酸およびメタホウ酸イオン含有量を排水基準と比較するため次のような換算を行った。

ホウ素濃度(mg/L) = メタホウ酸(mg/kg) × 密度(g/cm³) × 0.2467 + メタホウ酸イオン(mg/kg) × 密度 × 0.2525

密度は、1,065件中110件について測定値の記載がなかった。密度は、蒸発残留物との相関があると考えられるので、密度の測定値がないものは、密度と蒸発残留物から得られる相関式から推定した密度を用いた。さらに、蒸発残留物の値もない場合は、成分総計から密度を推定するなどして求めた。

温泉排水に水質汚濁防止法の排水基準が適用されるのは、旅館業など特定事業場のみである。また、現在温泉を利用する旅館業には暫定排水基準(500mg/L)が適用されているが、比較の目安として海域以外の公共用水域へ排出する場合の一律排水基準である10mg/Lを用いた。

表1 メタホウ酸の含有量統計値

	全ての分析書等	最新の分析書等	単位
データ件数	1,065	567	
最大値	489.63	434.99	mg/kg
最小値	定量下限値未満	定量下限値未満	mg/kg
平均値	29.01	29.67	mg/kg
中央値	5.90	5.10	mg/kg
定量下限値未満等件数(%)	76 (7.1)	45 (7.9)	(%)
定量値のある件数 (%)	989(92.9)	522(92.1)	(%)
5mg/kg を超える件数 (%)	562(52.8)	284(50.1)	(%)

2.5 泉質、塩化物イオンおよび湧出形態との関係

データベースを用いて、ホウ素濃度の高い源泉および低い源泉の泉質を調べた。その上で、塩化物イオンとの関係を調べた。また同様に、ホウ素濃度の高い源泉の湧出形態についても調べた。

2.6 ホウ素濃度の変動

複数の分析書等がある源泉について、ホウ素濃度の変動について解析した。混合泉については、混合の組み合わせや割合の変更による要素が考えられるため解析対象から除いた。

3. 解析結果

3.1 メタホウ酸の状況

県内源泉のメタホウ酸の含有量統計値等を表1

に示す。全1,065件中メタホウ酸とメタホウ酸イオンを単純に加算した値は、最大値が489.63mg/kg(胎内市村松浜温泉)、最小値が定量下限値未満、平均は29.01mg/kg、中央値は5.90mg/kgであった。メタホウ酸の定量値がある分析書等は989件(92.9%)で、温泉法上の温泉の該当要件であるメタホウ酸を5 mg/kg以上含む分析書等は562件(52.8%)であった。また、各源泉の最新の分析567件では、最大値が434.99mg/kg(村松浜温泉)、最小値が定量下限値未満、平均は29.67mg/kg、中央値は5.10mg/kgであり、5 mg/kg以上含む分析書等は284件(50.1%)であった。県内源泉はメタホウ酸を含む場合が多く、約半数の源泉がメタホウ酸の含有量で温泉に該当することになる。ただし、ほとんどの源泉は温度など他の要件でも温泉に該当するため、メタホウ酸の項によってのみ温泉に該当する分析書等は1件にすぎないと考えられる。

メタホウ酸含有量をIDW法により補間計算し、5 mg/kg以上の地域と未満の地域に色分けした結果を図2に示す。県内ではメタホウ酸の項により温泉に該当する源泉が広く分布していることが明らかになった。一方、阿賀町や魚沼市南部および南魚沼市北部では、メタホウ酸の含有量が低いことが目立ち、他地域にもメタホウ酸含有量が低い源泉が点在していることがわかった。

3.2 ホウ素の状況

県内源泉のホウ素の濃度統計値等を表2に示す。全1,065件では、最大値は123.42mg/Lであり、これは一律排水基準10mg/Lの約12倍に相当したが、暫定排水基準の500mg/Lを超えなかった。また、平均値は7.23mg/L、中央値は1.46mg/Lであった。10mg/Lを上回る分析書等は158件(14.8%)であった。一方、各源泉の最新の分析567件では、最大値は109.55mg/Lであり、一律排水基準の約11倍に相当した。平均値は7.39mg/L、中央値は1.26mg/Lであった。10mg/Lを上回る分析書等は89件(15.7%)であったが、廃止、休止および未稼働等により約半数は利用されておらず、現在利用されているのは47件程度と推定される。新潟県内の利用源泉数は383(平成21年度末)¹⁰⁾であるので、一律排水基準値を上回るホウ素濃度の利用源泉は12%程度と見積もられた。567件のホウ素濃度のヒストグラムを図3に示す。図では定量

表2 ホウ素の濃度統計値等

	全ての分析書等	最新の分析書等	単位
データ件数	1,065	567	
最大値	123.42	109.55	mg/L
最小値	定量下限値未満	定量下限値未満	mg/L
平均値	7.23	7.39	mg/L
中央値	1.46	1.26	mg/L
10mg/Lを超える件数(%)	158(14.8)	89(15.7)	(%)

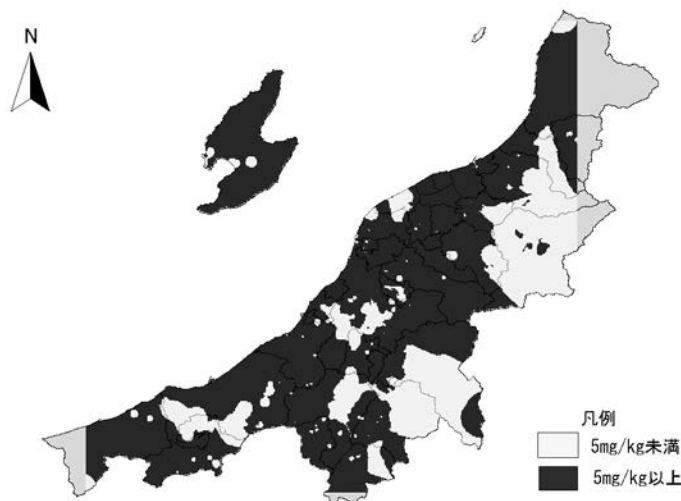


図2 メタホウ酸含有量が5 mg/kg以上の地域

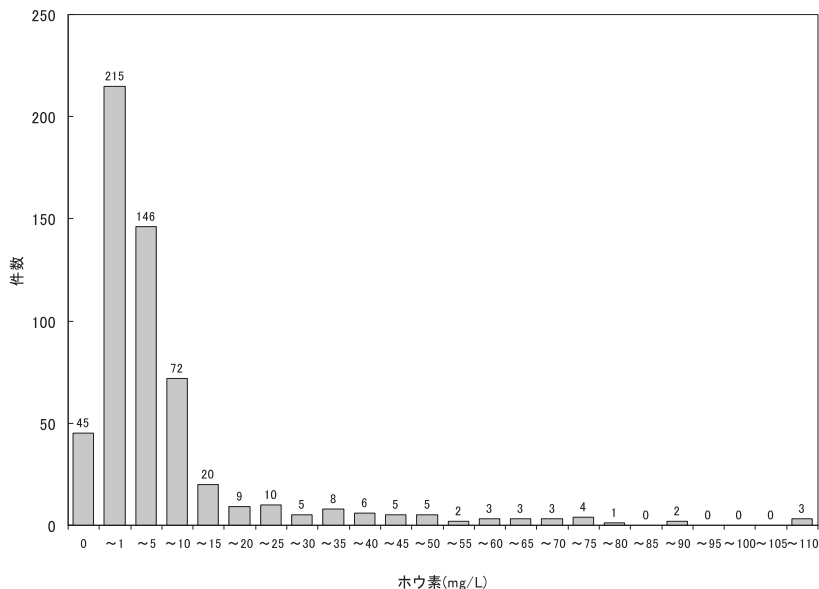


図3 源泉のホウ素濃度ヒストグラム

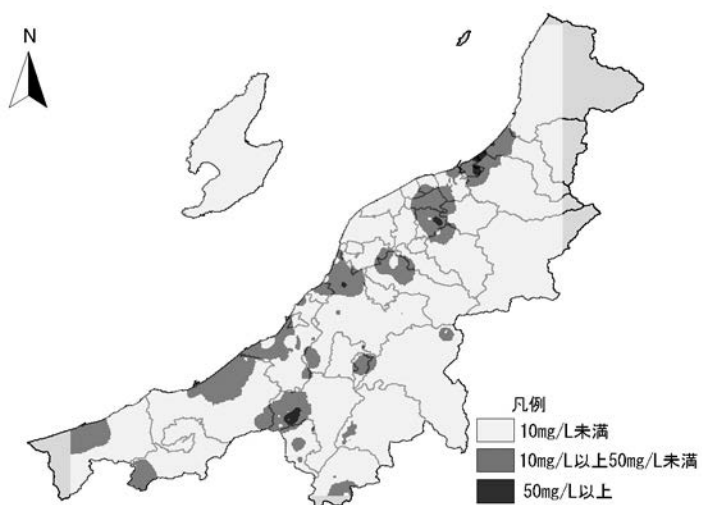


図4 ホウ素濃度の高い源泉が分布する地域

下限値未満を0 mg/Lと表記している。ホウ素の環境基準値である1 mg/L以下の源泉は、定量下限値未満の45件と合わせて260件で45.9%を占めた。10mg/Lを上回る源泉の濃度分布は、低濃度域が多く高濃度になるに従って減少する傾向が見られた。

ホウ素濃度をIDW法により補間計算し、濃度分布図として示したのが図4である。県内では、ホウ素濃度10mg/Lを上回る源泉が分布する傾向

がある地域は灰色で示す地域に偏在していることがわかる。さらに、50mg/Lを超える高濃度の地域が胎内市から新発田市にかけての海岸部、聖籠町、新潟市秋葉区、長岡市与板地区、十日町市松之山地区などに点在していた。

3.3 ホウ素濃度と泉質

各源泉の最新の分析567件のうちホウ素濃度が高い源泉上位50件(ホウ素濃度25.74mg/L以上)の泉質を図5に示した。上位50件のうち、もっと

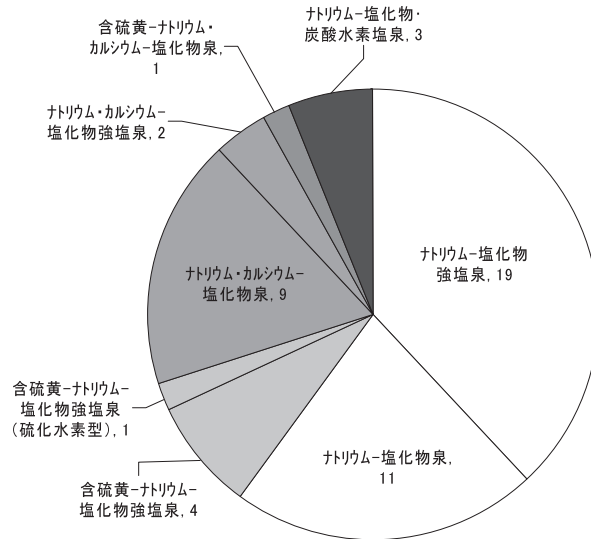


図5 ホウ素濃度の高い源泉上位50件の泉質

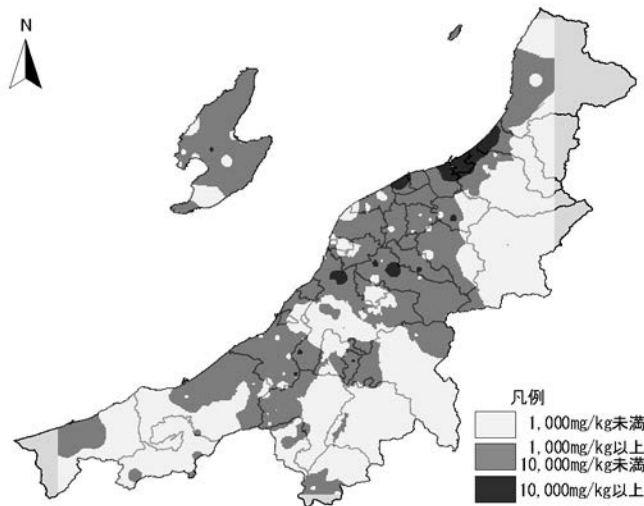


図6 塩化物イオン含有量の高い地域

も多いのはナトリウム—塩化物強塩泉の19件で、県内で最高濃度の源泉の泉質もこれに該当した。ナトリウム—塩化物強塩泉は、ナトリウム—塩化物物泉のうちナトリウムイオンと塩化物イオンを規定以上含む温泉である。50件の全てが塩化物物泉であり、陽イオンの主成分はナトリウムであった。副成分として、陽イオンはカルシウム、陰イオンは炭酸水素イオンを含むものもあった。また、特殊成分として硫黄を含むものもあった。県内の場合、ホウ素濃度が高い源泉は、ナトリウム—塩化

物泉系統の温泉であり、副成分や特殊成分を含むものもあるといえる。また、これらの多くは、化石海水型の温泉であると考えられる⁶⁾。なお、567件中の塩化物物泉の割合は285件(50.3%)であった。

また、メタホウ酸が定量下限値未満の源泉45件の内訳は、32件が単純温泉、10件が療養泉に該当しない源泉、3件が塩類泉であり、溶存物質の少ない源泉が多かった。

3.4 塩化物イオンとの関係

各源泉の最新の分析567件のうち塩化物イオン

濃度の記載のない1件を除く566件について、塩化物イオン含有量をIDW法により補間計算を行った結果を図6に示す。図4との比較で、ホウ素濃度の高い源泉が分布する地域は、塩化物イオン含有量の高い地域にほぼ包含されていることがわかる。ホウ素モル濃度と塩化物イオンモル濃度は正の相関(相関係数 $r=0.71$)があり、塩化物イオン濃度が高い源泉でホウ素濃度が高い傾向があるが、濃度のばらつきは大きかった。ホウ素と塩化物イオンのモル比(B/Clモル比)は、温泉や地下水の分類に有効であるとされている¹¹⁾。メタホウ酸が定量下限値未満のデータ45件を除き、521件についてホウ素モル濃度と塩化物イオンモル濃度を両対数表示したのが図7である。B/Clモル比0.001~1の線と比較のため海水のB/Clモル濃度を図7中に示す。B/Clモル比の最大値は2.16、最小は0、平均値は0.0381、中央値は0.0156であった。県内のホウ素濃度の高い源泉上位20件を見ると、B/Clモル比は0.01~0.1の範囲にあり海水(約0.0008)よりかなり大きな値を示した。また、県内の源泉の多くは、海水のB/Clモル比よりも一般に大きく、海水起源(海岸温泉)および海水の混入の影響を大きく受けた源泉は少ないと考えられる。また、B/Clモル比が0.1を超える源泉は、塩化物イオン濃度が低い場合に見られ

た。B/Clモル比がとくに高い(>1)源泉は、妙高市南西部および上越市南部に見られ、その泉質は単純温泉および単純硫黄冷鉱泉であった。

3.5 ホウ素濃度が高い源泉の湧出形態

上記のホウ素濃度の高い源泉上位50件の湧出形態について表3にまとめた。湧出形態としては、掘削自噴がもっとも多く29件で、自然湧出の2件と合わせると自噴に分類されるものは31件で62%にのぼった。一方、県内源泉全体では自噴の割合は43.1%であり¹⁰⁾、ホウ素の高い源泉は、他に比べ自噴が多い傾向が見られた。自噴泉は、利用されない場合でも公共用水域中に排出される可能性がある。

3.6 ホウ素濃度の変動

3.6.1 温泉の分析間隔

複数の分析書等がある源泉は320件であり、分析回数ごとの源泉数および延べ件数を表4に示した。各源泉について、最古の分析年と最新の分

表3 ホウ素濃度が高い源泉の湧出形態

湧出形態	件数
掘削自噴	29
自然湧出	2
動力揚湯	19
計	50

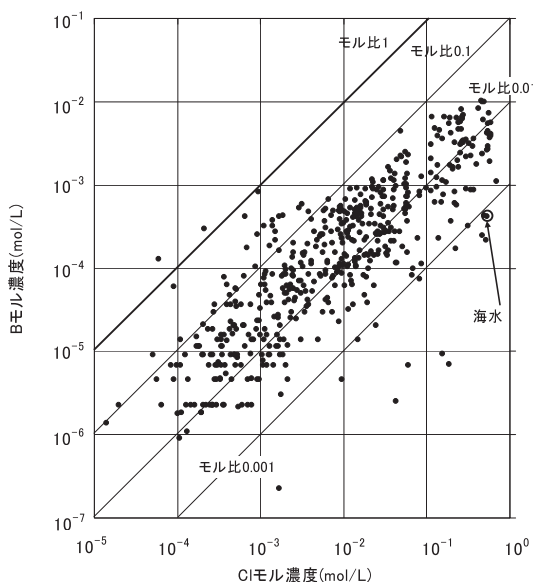


図7 ホウ素モル濃度と塩化物イオンモル濃度

析年の経過年数および分析回数から分析間隔を求めた。分析間隔は、最大で53年、最小は1年以内(3カ月)、平均15.6年、中央値は14年であった。

3.6.2 濃度の変動

複数の分析書等がある源泉320件について、ホウ素濃度の変動を調べた。分析値の変動が少ないものもあるが、中には変動が大きいものも見られた。変動が大きいものの例を図8に示す。ホウ素が過去最大値を記録した源泉(a)については、その後3回の分析では減少を続け約1/2の濃度に減少した。また、ホウ素濃度が92.0mg/Lと高かった源泉(b)も次回の分析で6.2mg/Lまで減少しており、これが濃度減少としてはもっとも大きかった。一方、濃度が増加する場合もあり、源泉(c)は36.7mg/Lから次回の分析では82.6mg/Lに増加しその後やや減少した。また、源泉(d)では11.1mg/Lから74.4mg/Lに増加しており、これが濃度

増加としてはもっとも大きな例であった。その他、図に示したように10mg/Lを跨いでの増加または減少が見られた。最小値が10mg/L以下で最大値が10mg/Lより大きいものは21件あり、うち最小が定量下限値未満で、最大が10mg/Lより大きいものも3件あった。したがって、ホウ素の排水対策を検討する際は、原水濃度を設定する場合、1回の分析結果だけで設定するのではなく、濃度の変動を考慮する必要があると考えられる。

4. ま と め

(1) 県内の源泉のメタホウ酸含有量の過去最大値は489.63mg/kg、平均値は約30mg/kgであった。

メタホウ酸の定量値がある分析書等は9割以上で、うちメタホウ酸の含有量で温泉に該当する5mg/kg以上のものが約半数あった。

(2) ホウ素濃度に換算すると、過去最大値は123.42mg/Lであり、一律排水基準(10mg/L)を上回ったが、暫定排水基準値(500mg/L)を上回る例は見られなかった。ホウ素濃度の平均値は一律排水基準を下回ったが、各源泉の最新の分析書等を抽出し利用状況を勘案すると利用源泉の約12%が一律排水基準値を上回ると見積もられた。

(3) GISを用いて源泉中のホウ素濃度の地域的

表4 複数の分析書等がある源泉

分析回数	源泉数	延べ件数
2回	233	466
3回	60	180
4回	18	72
5回	3	15
6回	6	36
計	320	769

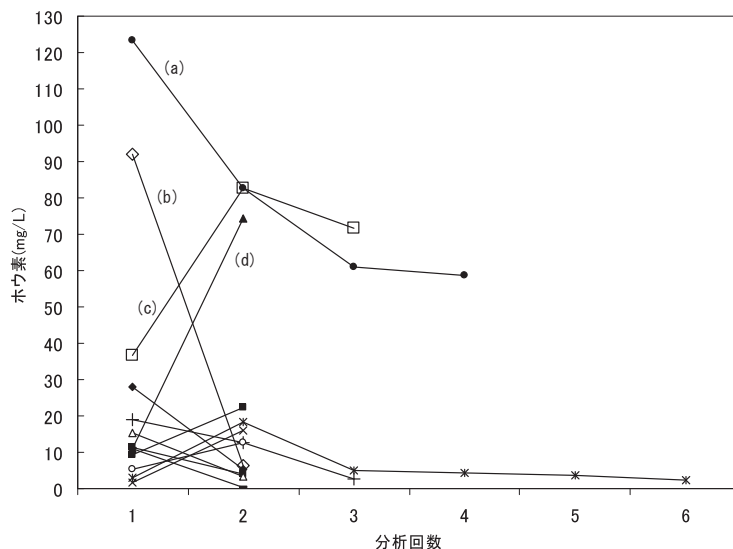


図8 ホウ素濃度の変動の大きい例

な傾向を解析したところ、一律排水基準を上回る源泉が分布する地域は偏在し、とくに、胎内市から新発田市にかけての海岸部、聖籠町、新潟市秋葉区、長岡市与板地区、十日町市松之山地区などにホウ素濃度が50mg/Lを超える地域が見られた。

- (4) ホウ素濃度が高い源泉は、ナトリウム—塩化物強塩泉等であり、B/Cl モル比は0.01～0.1の範囲にあるものが多かった。
- (5) ホウ素濃度の高い源泉は他に比べ自噴泉が多い傾向が見られた。
- (6) ホウ素濃度の経年変動を見ると、大きく変化する場合もあり、ホウ素の排水対策を検討する際は、原水濃度を設定する場合、1回の分析結果だけで設定するのではなく、濃度の変動を考慮する必要があると考えられる。

—参考文献—

- 1) 環境省：平成21年度温泉利用状況，2011
- 2) 独製品評価技術基盤機構：化学物質の初期リスク評価書 Ver.1.0 No.127 ほう素及びその化合物，p8，2008
- 3) 土屋悦輝，中室克彦，酒井康行編：水のリスクマネジメント実務指針，p84，サイエンスフォーラム，東京，1998
- 4) 内野栄治，青柳直樹，市橋大山，中山憲司：湧出形態別に見た道内温泉のホウ素濃度，日本温泉科学会第63回大会講演要旨集，p49，2010
- 5) 後藤達夫：岩手県の温泉の化学的特徴について(3)，水，**42**，8，p82，2000
- 6) 鳥津光夫：新潟温泉風土記，p60，p24，野島出版，新潟，2001
- 7) 環境省自然保護局：鉱泉分析法指針(改訂)，2002
- 8) 環境省：化学物質ファクトシート—2008年度版—，p881，東京，2009
- 9) 植田信夫：温泉成分分析結果のデータベース化について．新潟理化学，**35**，1，2010
- 10) 新潟県：温泉利用状況報告書(集計表)，2010
- 11) 石坂信之：地下水、非火山性温泉、火山性温泉のホウ素—塩素のよる分類とその意味，日本地球化学会年会講演要旨集，p270，1993