

自然由来重金属等による地下水・土壌汚染問題の本質：ホウ素

島田 允堯*

The Essence of Problems on Groundwater and Soil Pollutions Caused by Naturally Occurring Heavy Metals and Harmful Elements : Boron

Nobutaka SHIMADA*

Abstract

The abundance of boron in the upper Earth's crust is 12 mg/kg. The boron content (mg/kg) in rocks varies widely depending on rock species and its locality: rhyolite (11-145), andesite (21-25), basalt (8-30), granitic rocks (2-7), gabbro (4-7), slate (5-84) and carbonate rocks (0.3-1.3) in Japan. Boron-bearing minerals have been known more than 250 species, however, the most abundant are borax, kernite, ulexite and colemanite. It is never found in the elemental form of boron in nature.

The concentration of boron in seawater is 4.5 mg/L in average, while those in rain and river waters are generally less than 0.1 mg/L. Some of hot springs in Japan show extremely high boron concentrations up to 1,559 mg/L. Hot springs containing boron more than 10 mg/L are listed up to 200 places in Japan. The source of boron in hot springs is considered either fossil water or volcanic gas.

Boron compounds are generally well-water soluble, such as boric acid has a water solubility of 5.48×10^4 mg/L at 25°C. H_3BO_3 is the dominant form at $pH < 9.25$, while $B(OH)_4^-$ is at $pH > 9.25$, although the pH boundary is lowered with increasing environmental salinity.

The groundwater with naturally occurring boron contamination is considered due to the mixing of fossil water or thermal waters. Boron isotopic composition is of great sensitivity to anthropogenic sources. High levels of boron are toxic to living organisms, so that the removal of boron from contaminated groundwater or drainage is important for dealing with the environmental problem. However, conventional water treatments such as coagulation, adsorption and filtration do not remove boron to appreciable level. Ion exchange and reverse osmosis may enable substantial reduction but are likely to be very expensive.

Keywords: boron, boron compound, fossil water, volcanic gas, hot spring.

(要 旨)

ホウ素は地殻上部に平均12 mg/kg含まれている。岩石中のホウ素の全含有量 (mg/kg) は岩石種や産地によって変動幅が大きく、日本の岩石の代表的な値は流紋岩 (11~145)、安山岩 (21~25)、玄武岩 (8~30)、花崗岩類 (2~7)、斑レイ岩 (4~7)、粘板岩 (5~84)、炭酸塩岩 (0.3~1.3) である。一方、降水・降雪、河川水のホウ素濃度は一般に0.01~0.1 mg/Lを示す。海水中のホウ素濃度は平均4.5 mg/Lで、塩化物イオン濃度に正比例する。わが国の温泉の一部には極端にホウ素濃度の高いものがあり、最大1,559 mg/Lを示す。高いホウ素濃度 (> 10 mg/L) を示す温泉は国内に少なくとも200ヶ所以上あり、成因的には化石水型と火山発散物型に分けられる。

ホウ素化合物は水に対する溶解性が高く、ホウ酸の溶解度は 5.48×10^4 mg/Lを示す。ホウ素の化学態は、低pH域 (pH < 9.25) で非解離性の H_3BO_3 が、高pH域 (pH > 9.25) で $B(OH)_4^-$ イオンが優勢に存在するが、その

* 応用地質(株)九州支社

* OYO Corporation

pH境界値は溶液の塩濃度の上昇とともに下がる。

自然由来のホウ素による地下水汚染は主に化石水の混入によるが、温泉水や地熱水の混入が原因となる場合もある。ホウ素同位体比の測定は、ホウ素の人為汚染源を特定するうえで有効である。高濃度のホウ素は生物にとって有毒であるため、汚染された地下水や排水からホウ素を除去することは重要な環境問題である。しかしながら、ホウ素含有水の処理システムとして電気凝集、吸着処理、溶媒抽出、減圧蒸発固化等による方法が提案されているものの実用化されている例が少なく、またイオン交換、膜分離法は有効であるが、いまだ経費的に大きな問題がある。

キーワード：ホウ素，ホウ素化合物，化石水，火山発散物，温泉。

目 次

1. まえがき
 2. ホウ素の性質、鉱物と用途、健康影響
 - 2.1 ホウ素の物性
 - 2.2 ホウ素の同位体
 - 2.3 主なホウ素鉱物
 - 2.4 ホウ素工業原料の産地
 - 2.5 ホウ素の用途
 - 2.6 ホウ素及びその化合物の溶解度
 - 2.7 ホウ素の毒性と健康影響
 - 2.8 ホウ素の各種規制基準
 - 2.9 ホウ素の化学分析法
 3. 地圏におけるホウ素の存在度
 - 3.1 地殻におけるホウ素の存在度
 - 3.2 各種岩石におけるホウ素全含有量
 - 3.3 海成泥質岩のホウ素全含有量
 - 3.4 石炭中のホウ素全含有量
 - 3.5 火成岩のホウ素全含有量
 - 3.6 変成岩のホウ素全含有量と電気石岩
 - 3.7 土壌中のホウ素全含有量
 - 3.8 カルシウム炭酸塩中のホウ素
 4. 水圏におけるホウ素とその存在度
 - 4.1 降水・降雪中のホウ素濃度
 - 4.2 河川水中のホウ素濃度
 - 4.3 日本の湖沼及び海外の塩湖中のホウ素濃度
 - 4.4 地下水中のホウ素濃度
 - 4.5 温泉水・地熱水中のホウ素濃度
 - 4.6 海水中のホウ素濃度
 - 4.7 火山発散物及び火山表層土壌中のホウ素
 - 4.8 海底熱水系におけるホウ素濃度
 5. ホウ素の化学態と吸着特性
 - 5.1 ホウ素のpHによる化学態変化
 - 5.2 ホウ素の地中移行特性
 - 5.3 土壌構成鉱物によるホウ素の吸着特性
 - 5.4 水溶液からのホウ素除去
 6. ホウ素同位体分析による研究成果
 - 6.1 海洋堆積物におけるホウ素濃集機構
 - 6.2 島弧マグマ中のホウ素の起源
 - 6.3 雨水中のホウ素の起源
 - 6.4 温泉水中の溶存成分の起源
 - 6.5 食料品の産地判別
 7. 自然由来ホウ素による地下水汚染事例
 - 7.1 海岸域における地下水塩水化とホウ素汚染
 - 7.2 地熱水による地下水のホウ素汚染
 8. ホウ素による人為汚染事例
 - 8.1 人為起源のホウ素
 - 8.2 愛知県常滑市の事例
 - 8.3 大阪市北区の事例
 9. 土壌溶出量、含有量の基準値の設定根拠
 10. 水質汚濁防止法と温泉排水の問題
 11. ホウ素含有水の処理システム
 - 11.1 電気凝集法
 - 11.2 吸着処理法
 - 11.3 溶媒抽出法
 - 11.4 減圧蒸発固化法
 - 11.5 膜分離法
 - 11.6 鉱物系吸着資材法
 - 11.7 水耕栽培植物による方法
 - 11.8 温泉排水処理の実証実験
 12. ホウ素汚染土壌の浄化
 - 12.1 フェイトレメディエーション法
 - 12.2 バイオレメディエーション法
 - 12.3 現位置での通水洗浄による浄化
 13. 廃棄物埋立処分場におけるホウ素問題
 - 13.1 廃棄物埋立処分場の浸出水中のホウ素
 - 13.2 石炭灰中のホウ素の洗浄除去と不溶化
- 謝辞
参考文献
1. まえがき

ホウ素（硼素）は半金属元素の一つであって、単体の比重は2.37で4よりも小さいことから重金属¹⁾ではない。しかしながら、土壌汚染対策法（以下、土対法）で定める特定有害物質のうちで天然に存在する8物質（カドミウム、六価クロム、水銀、セレン、鉛、ヒ素、フッ素、ホウ素）及びそれらの化合物を一括して重金属等と呼ぶことが多いので、ここでもその意味でホウ素を重金属等の一つとして扱うことにする。ホウ素化合物は水への溶解性が高く、そのために他の物質と結合させて不溶化することが比較的困難な物質の一

つである。

平成 21 年度地下水質測定結果²⁾によると、全国で実施された概況調査で重金属等の水質基準値を超過した井戸数は、ヒ素 63, フッ素 17, 鉛 11, ホウ素 7, 総水銀 2 となっている。ホウ素が基準値 (1 mg/L 以下) を超過した井戸数は調査井戸数 (3,068 本) の 0.23%, ホウ素が検出 (0.1 mg/L 以上) された井戸数は 35.7%であった (表-1)。

一方、平成 20 年度の水道水の原水の水質分析結果³⁾によると、全国 5,153 ケ所のうちでホウ素が水道水質基準を超えたのは 2 ケ所であり、またホウ素が検出 (0.1 mg/L 以上) されたのは 149 ケ所 (2.9%) であった (表-2)。なお、過去にさかのぼると、平成 19 年度は 5,308 ケ所中 5 ケ所、平成 18 年度は 5,242 ケ所中 4 ケ所で基準を超えていた。

これらの資料から、身近にある地下水や表流水がホウ素の水質基準を超えている事例は比較的稀といえる。しかし、ホウ素による土壌汚染事例は毎年必ずマスコミでも報道されている。例えば国内金属関連ニュース⁴⁾によると、平成 22 年度 (1 件)、21 年度 (5 件)、20 年度 (12 件)、19 年度 (13 件) となっている。これらは、汚染地がメッキ (鍍金) や製陶、セラミック、自動車部品等の工場敷地、また病院跡地等における土壌溶出量試験超過 (一部地下水汚染) であることから、人為的汚染の可能性が高いと思われる。

汚染が判明あるいは土壌溶出試験で超過する値が得られると、それが人為的なものか、それとも自然由来のものか、あるいは自然的なレベルが高い地域に起きた突発的な事例なのかが問題になり、汚染原因を迅速に判断し、早急な対策が求められる。この総説は、ホウ素による地下水・土壌汚染の原因を解明するための基礎資料を提供することを目的として、自然界における存在度ならびに化学的挙動についての従来知見・研究成果を要約したものである。なお、筆者は同様な趣旨で、今までにヒ素、フッ素、水銀、鉛についての総説を報告した^{5~8)}。

ここでいう「溶出量」は平成 15 年環境省告示第 18 号の溶出量試験によって得られ値 (単位 mg/L)、「含有量」は平成 15 年環境省告示第 19 号の含有量試験による 1 規定塩酸抽出量 (単位 mg/kg) を指す。また、「全含有量」は底質調査法 (環水管第 127 号、強酸による分解法) 等によって得られた固体試料に対する値 (単位 mg/kg) であり、地殻とか大陸、島弧等における「存在度」と同じ意味で用いた。なお、ホウ素濃度 (mg/L) は地下水等の液体試料に、ホウ素含有量また

表-1 地下水概況調査によるホウ素の環境基準超過件数

Table 1 Number of wells in which boron concentrations exceeded Environmental Quality Standards in FY 2005-2009.

平成年度	17	18	19	20	21
調査数 (本)	3,342	3,396	3,289	3,149	3,068
超過数 (本)	5	8	6	9	7

表-2 水道水の原水中の平均ホウ素濃度の分布 (平成 20 年度水道統計)

Table 2 Distribution of averaged boron concentrations in original waters for waterworks in FY2008

項目	測定地点数 合計	ホウ素濃度 (mg/L)			
		0.1 未満	0.1~1.0	1.1 以上	
全体	5,153	5,004	147	2	
内訳	表流水	1,014	996	18	0
	ダム湖沼	289	288	1	0
	地下水	3,047	2,936	110	1
	その他	803	784	18	1

はホウ素全含有量 (mg/kg) は岩石や土壌等の固体試料に対して使用した。ただし、温泉の場合は温泉水 1 kg 中のメタホウ酸量 mg で示されているが、ここではその数値をそのまま引用し mg/L で表わした。

2. ホウ素の性質、鉱物と用途、健康影響

2.1 ホウ素の物性

ホウ素 (boron) は原子番号 5, 原子量 10.81 の元素である。単体のホウ素は黒灰色を帯びた耐久性の固体で、ダイヤモンドについて硬くモース硬度は 9.5 である⁹⁾。融点が 2,080℃ と極めて高いが、密度は 2.37 g/cm³ と低い¹⁾。電気的性質は半導体特性を示し金属と非金属の中間の性質を持つことから半金属元素 (類金属元素またはメタロイド) として扱われる。原子価はもっぱら 3 価 (B³⁺) をとるが、イオン半径が 23 pm (=0.23 Å) と非常に小さいのが特徴である。化学結合は共有結合性のものが多い¹⁰⁾。

ホウ素は遊離の状態 (単体) では自然界に産しないことから、ホウ砂 (borax, Na₂B₄O₅(OH)₄·8H₂O) が最も古くから利用されてきた。紀元前 2 千年頃にバビロニア人がホウ砂をヒマラヤから持ち帰り、指輪や腕輪を作るのに使ったといわれる¹¹⁾。また、ローマ時代にはホウ砂を原料にホウケイ酸ガラスがすでに作られていた。16 世紀には加熱時に金属酸化物を融解する性質を利用して、融材として用いられた¹²⁾。1808 年に英国の H. Davy が、ホウ酸溶液の電気分解ではじめて単体のホウ素を得た。同じ頃に、フランスの J. L. Gay-Lussac と L. J. Thénard も金属カリウムを用いてホウ酸を還元し、ホウ素を単離した¹⁰⁾。ホウ素は炭素に性質が類似しているという理由で、H. Davy が borax と carbon から boron と命名したという¹²⁾。

1912 年に A. Stock がホウ素と水素の化合物である水素化ホウ素 (borane) を初めて合成したことから、その後ホウ素化学は急速に進展した¹²⁾。1960 年代前半頃までは、鉱物学の分野では金属成分の定性分析法としてホウ砂球試験がよく用いられた。この試験は、ホウ砂が高温の酸化炎で金属と反応して複ホウ酸塩をつくるが、その金属の種類によって特徴的な色調を示すので、これを応用したものである¹³⁾。

2.2 ホウ素の同位体

ホウ素の安定同位体は質量数 10 と 11 の 2 種で、存在比はおよそ $^{10}\text{B}=19.9\%$ 、 $^{11}\text{B}=80.1\%$ からなる¹⁾。天然の物質について、ホウ素同位体比が測定^{14~17)}されてからすでに久しいが、当初は全く注目されなかった。その理由は分析法にあり、技術の精度や正確さをかなり低下させるような同位体分別が分析の操作過程で生じていたためである。より正確で精度が高い技術の発達とともにホウ素同位体地球化学に大きな関心を持たれるようになったのは 1986 年頃からといわれている¹⁸⁾。現在では、表面電離型質量分析計や ICP-MS による分析で信頼できる値が得られるようになった。

ホウ素同位体組成 ($\delta^{11}\text{B}$) は次の式によって表わされる。標準物質は NIST SRM 951 のホウ酸を用いた場合、その $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ は 4.04367 である。なお、古い文献では標準物質の値として $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}=4.000$ を用いたものがあるので、要注意である。

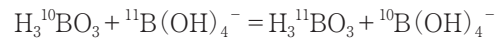
$$\delta^{11}\text{B} (\%) = \left\{ \left[\frac{(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{試料}}}{(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{標準物質}}} \right] - 1 \right\} \times 1000$$

ホウ素の地球化学で顕著な特徴は、海水のホウ素同位体組成 ($\delta^{11}\text{B}$) が $+39.5\%$ と一定であることであり、この値は大陸地殻物質の平均値 ($-10 \pm 2\%$) よりも約 50% も高い。このように異なる物質 (化学種) 間で同位体効果が大きいことから、ホウ素同位体は地球化学的なトレーサーとして有用である¹⁹⁾。したがって、ホウ素による地下水・土壌汚染の場合も、ホウ素同位体比を測定すればその原因についての大きな手掛かりが得られる可能性が高い。地球上のホウ素含有物質 (リザーバー) における同位体比の変動範囲¹⁹⁾を図-1 に示した。

ホウ素の同位体効果、言い換えると物質によって ^{11}B と ^{10}B の存在比に大きな違い (同位体分別) が生じるのはなぜであろうか。これについては、ホウ素の 2

つの化学種とホウ素の 2 種の同位体との間の関係で次のように説明されている。

まず、ホウ素同位体交換反応は次式で与えられる。



この式の平衡定数 (同位体分配係数ともいう) は 1.0194 (25°C) で 1 よりも大きい²⁰⁾。このことは、 ^{11}B は H_3BO_3 に、 ^{10}B は $\text{B}(\text{OH})_4^-$ に濃縮されることを意味している。この原因はホウ素と水酸基との結合の仕方に関係していて、 $\text{H}_3\text{BO}_3 (= \text{B}(\text{OH})_3)$ では $-\text{OH}$ 基が B 原子を中心にもつ正三角形の頂点に配位し、 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ では $-\text{OH}$ 基が B 原子を中心にもつ正四面体の頂点に配位するため、前者の B-OH の原子間距離が後者より短いことによる。

ホウ素が現代社会において重要視されているのは、 ^{10}B が ^{11}B や他の元素と異なり中性子を吸収する能力が極めて高いという特異な性質を持つ点である。そのために、工業的に ^{10}B の濃度を通常の 19.9% から 95% 以上に高めた濃縮ボロン ($\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$) がわが国でも最近商業生産されるようになり、中性子遮蔽材や臨界制御材として原子力発電所 (一次冷却水、緊急時用タンク等) をはじめとする多数の原子力機関や使用済み核燃料物質の貯蔵・輸送容器に使われている²¹⁾。

さらに医療面では、ホウ素中性子捕捉療法がガン治療に用いられるようになり、ホウ素についての関心がより身近になったといわれる。これはホウ素がガン細胞にのみ着地する (選択的に取り込まれる) 性質を利用したもので、ガン細胞にホウ素が集まったときに熱中性子を照射すると、 ^{10}B と中性子との核反応により強力な粒子線が発生するので、それによって治療する方法である。この治療方法は日本で先駆的に研究され、近年めざましい成果をあげている^{9), 22), 23)}。

2.3 主なホウ素鉱物

現在、ホウ素を含む鉱物は 250 種以上が知られている²⁴⁾。表-3(その 1) に日本産ホウ素鉱物^{25), 26)}を、また表-3(その 2) には主に海外の乾燥地帯や蒸発岩鉱床に多産し、日本にも稀に産する含水ホウ酸塩鉱物類を示した。

わが国では、ホウ素鉱物はかつて金属鉱山によって採掘されたスカルン鉱床に伴われて産した。近年特に、岡山県備中町布賀 (ふか) 鉱山のスカルン鉱床から数多くのホウ素を含む新鉱物が報告されている。

表-3 には数多くの鉱物をリストアップしたが、このリストから、天然でどのようなホウ素化合物がどのような環境で安定に存在するかを知る手がかりが得られる。例えば、最近特許権が与えられたホウ素不溶化技術²⁷⁾の内容は、化学組成だけからみれば表-3(その 2) に示したシベリア石やパラシベリア石の合成法といえる。ホウ素鉱物の物理・化学的な性質は、ホウ素を不溶化する上で、あるいは水溶性ホウ素を資源とし

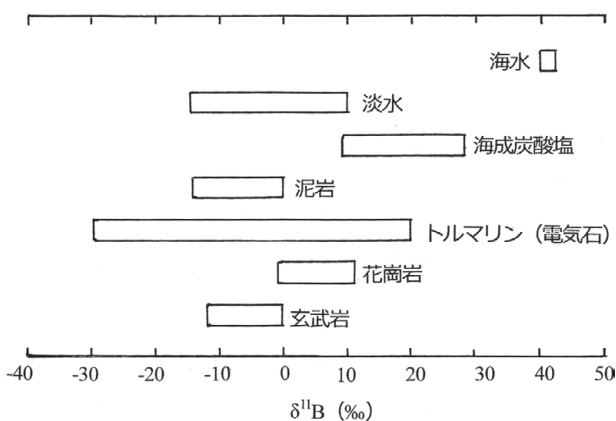


図-1 地質学的に重要なホウ素リザーバーにおける同位体組成変動

Fig. 1 Boron isotopic variations in some geologically important reservoirs.

表-3 主なホウ素鉱物（その1）

Table 3 Representative boron minerlas.

鉱物グループ	鉱物名	英語名	化学式	産地
電気石	苦土電気石	dravite	$\text{NaMg}_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_3(\text{OH})$	熊本県松橋
	鉄電気石	schorl	$\text{NaFe}_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_3(\text{OH})$	福島県石川
	リチア電気石	elbaite	$\text{Na}(\text{Li}_{0.5}\text{Al}_{0.5})_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_3\text{F}$	福岡県長垂
	灰電気石	uvite	$\text{CaMg}_3(\text{Al}_3\text{Mg})(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_3(\text{OH})$	長野県金倉鉱山
斧石	鉄斧石	ferroaxinite	$\text{Ca}_2\text{FeAl}_2(\text{BSi}_4\text{O}_{15})(\text{OH})$	岩手県赤金鉱山
	マンガン斧石	manganaxinite	$\text{Ca}_2\text{MnAl}_2(\text{BSi}_4\text{O}_{15})(\text{OH})$	大分県尾平鉱山
	チンゼン斧石	tinzenite	$(\text{CaMn})\text{MnAl}_2(\text{BSi}_4\text{O}_{15})(\text{OH})$	京都府玉岩鉱山
ホウ珪酸塩	ダトー石	datolite	$\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$	大分県尾平鉱山
	ダンブリ石	danburite	$\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_7(\text{O})$	
	岡山石	okayamalite	$\text{Ca}_2\text{B}_2\text{SiO}_7$	岡山県布賀鉱山
	ベーカー石	bakerite	$\text{Ca}_4\text{B}_3\text{Si}_3\text{O}_{13}(\text{OH})_5$	
	大江石	oyelite	$\text{Ca}_{10}\text{B}_2\text{Si}_8\text{O}_{29} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	
	デュモルティエライト	dumortierite	$\text{Al}_7(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_3\text{O}_3$	
ホウ酸塩	小藤石	kotoite	$\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$	岩手県根市鉱山
	神保石	jimboite	$\text{Mn}_3(\text{BO}_3)_2$	栃木県加蘇鉱山
	竹内石	takéuchiite	$\text{Mg}_2\text{MnO}_2(\text{BO}_3)$	スエーデン
	武田石	takedaite	$\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$	岡山県布賀鉱山
	島崎石	shimazakiite	$\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$	
	ホウ酸石	sassolite	H_3BO_3	北海道昭和新山
	ルドウィヒ石	ludwigite	$\text{Mg}_2\text{Fe}^{3+}\text{O}_2(\text{BO}_3)$	岩手県根市鉱山
	フォンセン石	vonsenite	$\text{Fe}_2\text{Fe}^{3+}\text{O}_2(\text{BO}_3)$	
	遂安石	suanite	$\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$	
	ワーウィック石	warwickite	$\text{Mg}_3\text{TiO}_2(\text{BO}_3)_2$	

表-3 主なホウ素鉱物（その2）

Table 3 Representative boron minerlas (continued)

鉱物グループ	鉱物名	英語名	化学式	産地	
含水ホウ酸塩	サイベリー石	szaibelyite	$\text{MgBO}_2(\text{OH})$	岩手県根市鉱山	
	サセクス石	sussexite	$\text{MnBO}_2(\text{OH})$	東京都鎌川鉱山	
	ジャクスディートリッヒ石	Jacquedietchite	$\text{Cu}_2[\text{BO}(\text{OH})_2](\text{OH})_3$	岡山県布賀鉱山	
	ウィゼル石	wiserite	$(\text{Mn},\text{Mg})_{14}(\text{B}_2\text{O}_5)_4(\text{SiO}_4)(\text{OH},\text{Cl})_8$	群馬県利根東鉱山	
	オルシャンスキー石	olshanskyite	$\text{Ca}_3\text{B}_4(\text{OH})_{18}$	岡山県布賀鉱山	
	シベリア石	sibirskite	CaHBO_3		
	パラシベリア石	parasibirskite	CaHBO_3	蒸発岩鉱床	
	ホウ砂	borax	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$		
	ティンカルコナイト	tincalconite	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		
	カーン石	kernite	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		
	曹灰ホウ石	ulexite	$\text{NaCaB}_5\text{O}_{10}(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$		
	ウラルボライト	uralborite	$\text{CaB}_2\text{O}_4(\text{OH})_4$		
	フロロフ石	frolovite	$\text{Ca}[\text{B}(\text{OH})_4]_2$		
	オルシャンスキー石	olshanskyite	$\text{Ca}_3(\text{OH})_2[\text{B}(\text{OH})_4]_4$	岡山県布賀鉱山	
	逸見石	henmilite	$\text{Ca}_2\text{Cu}[\text{B}(\text{OH})_4]_2(\text{OH})_4$		
	六水灰ホウ石	hexahydroborite	$\text{CaB}_2(\text{OH})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	蒸発岩鉱床	
	五水灰ホウ石	pentahydroborite	$\text{CaB}_2\text{O}(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		
	灰ホウ石	colemanite	$\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$		
	インヨウ石	inyoite	$\text{CaB}_3\text{O}_7(\text{OH})_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		岡山県布賀鉱山
	プライス石	priceite	$\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$		蒸発岩鉱床
	ニフオントフ石	nifontovite	$\text{Ca}_3[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		岡山県布賀鉱山
	水ホウ酸石	hydroboracite	$\text{CaMg}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		蒸発岩鉱床
	含水ホウ酸ヒ酸塩	カーナイト	cahnite		$\text{Ca}_2\text{B}(\text{OH})_4(\text{AsO}_4)$
含水ホウ酸硫酸塩	チャールズ石	charlesite	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SO}_4)[\text{B}(\text{OH})_4](\text{OH},\text{O})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$		
含水ホウ酸炭酸塩	ホウ灰石	borcarite	$\text{Ca}_4\text{Mg}[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_6](\text{CO}_3)_2$		
方ホウ石	沼野石	numanoite	$\text{Ca}_4\text{Cu}[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_6](\text{CO}_3)_2$	蒸発岩鉱床	
	方ホウ石	boracite	$\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$		
	コンゴライト	congolite	$\text{Fe}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$		

て回収する上での技術開発としても注目されている。

稀な産出だが、ホウ素鉱物の変種としてホウ素含有カリ長石 ($B=800 \sim 2,500 \text{ mg/kg}$) が知られている。この鉱物は、ギリシャの湖底堆積物中に認められ、火山ガラスが結成作用を受けてカリ長石 (KAlSi_3O_8) に変化する過程で、塩濃度が高くアルカリ性 ($\text{pH} > 9.25$) になった湖水からホウ素を結晶内に取り込んだと考えられている²⁸⁾。環境によっては常温に近い条件下でも、ホウ素が珪酸塩のアルミニウムを置換する例であり、地球化学・環境化学的にも興味深い。

愛媛県久万高原町榎ノ川産の安山岩晶洞中に産する鉱物にボトリオ石またはボドリオ石²⁹⁾がある。これは文字通りその結晶形がブドウの房状 (botryoid) を示すことからそう呼ばれているが、ダトー石の一変種である botryolite³⁰⁾ であって正式な鉱物ではない。ところで、この鉱物がなぜ美しい薄紫ないし淡いピンク色を示すのかはよくわかっていない。

2.4 ホウ素工業原料の産地

工業原料として取り扱われるホウ素鉱物 (ホウ素鉱石) は、蒸発岩鉱床に多産するホウ砂、ティンカルコナイト、カーン石、曹灰ホウ石 (ウレキサイト)、灰ホウ石 (コールマン石) 等であり、100% 海外から輸入されている³¹⁾。これらは元来、火山噴気中に含まれていたホウ酸分が雨水に溶け、それが乾燥地帯の湖に運ばれ、ナトリウムやカルシウムを含む塩分として濃集する過程で結晶として沈殿したものである。

目下、世界最大のホウ素生産国はトルコで、2010年には120万トンを生産し世界の3分の1を占めた。埋蔵量も世界一で、6千万トンと見込まれている³²⁾。西部のアナトリア地方に蒸発岩鉱床として分布する³³⁾。

第2の生産国は米国カリフォルニア州の蒸発岩鉱床で、2つの地域に分布する。第1はクラマー地域で、鮮新世に塩水湖が乾固して生じた化学的沈殿物からなる盆地 (0.8×3 km) 状の蒸発岩鉱床である。厚さ約70 mの粘土質頁岩中に灰ホウ石や曹灰ホウ石、ホウ砂、カーン石が産する。原石を水中で溶かし、それからろ過して精製する。第2はモハーベ砂漠地帯の中の干上がった塩湖 (シーレス湖、面積116 km²) に形成された第四紀の蒸発岩鉱床で、ホウ砂やカーン石を含む層 (2層からなり、厚さは計30 m以上) からなる¹¹⁾。米国における20005年の生産量は115万トンであったが、最近では企業のデータ保護を理由に生産量の公表が差し控えられている³²⁾。

その他、アルゼンチン (サルタ地方)、チリ (アタカマ砂漠)、ロシア (カスピ海地方)、ペルー (ペルー砂漠)、中国 (遼寧省や西藏自治区) 等の塩湖にもホウ素鉱物が多産する³²⁾。

ホウ素鉱石からホウ砂、無水ホウ砂、ホウ酸、酸化ホウ素等の中間製品がつくられ、各用途に使用されている。

2.5 ホウ素の用途

ホウ素の特徴は、低密度、高硬度、高融点で、しかも引っ張り強度に優れていることであり、最も多い用途はガラス繊維である。これにはガラス長繊維とガラス短繊維があり、前者は漁船やボート、プリント基板のFRP (繊維強化プラスチック) の芯材として、後者は壁材、冷蔵庫、炊飯器等の断熱材用のグラスウールとして用いられている。ついで、自動車や液晶ディスプレイ、珪瑯 (ほうろう) 等用のホウ珪酸ガラスである³¹⁾。これらの製品からホウ素が溶けだすことはほとんどない³⁴⁾。ホウ素は低密度でヤング率が大きいことから、音の伝わる速度が大きい。この特性からスピーカー等の音響材料にも使われている。

ホウ酸 (H_3BO_3) はガラス、医療品、ホウロウ、ニッケルメッキ添加、コンデンサ、防火剤、染料製造、消毒剤や目薬、殺虫剤やゴキブリ駆除用等に使用されている³⁵⁾。上述 (2.2節) したように、原子力発電所では濃縮ボロン (^{10}B が濃縮したホウ酸, $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$) が原子炉の制御や停止に必要な制御棒に利用されている³⁴⁾。このことは2011年3月に起きた福島第一原子力発電所の東日本大震災による事故報道で良く知られるようになった。

ホウ砂 (ホウ酸ナトリウム, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) はホウロウ鉄器、ガラス、陶磁器、金属ろう付、皮なめし、防腐剤、医療品、化粧品、熱処理剤、写真、顔料、洗濯用漂白剤等に使われている^{31), 34), 35)}。

2.6 ホウ素及びその化合物の溶解度

ホウ素及びホウ素化合物の水に対する溶解度を表-4に示した。ホウ素は不溶であるが、ホウ酸の溶解度は $5.48 \times 10^4 \text{ mg/L}$ (25°C) を示す。一般にホウ素化合物は水への溶解性が高く、そのため他の物質と結合させて不溶化することが比較的困難な物質の一つである。

2.7 ホウ素の毒性と健康影響

ホウ素は植物の生育にとって必須栄養素であるが、土壤中に過剰に存在すると毒性を示し植物の生育を阻害する。必須栄養素であるという事実は、Warringtonによるソラマメの研究によって1923年にはじめて見出された³⁶⁾。

動物に対しては、ホウ素が生物学的役割を果たして

表-4 ホウ素及びその化合物の水に対する溶解度

Table 4 Solubility of boron and boron compounds.

名称	化学式	溶解度 mg/L	文献
ホウ素	B	不溶	44, 45
ホウ酸	H_3BO_3	5.48×10^4 (25°C)	44
		4.72×10^4 (20°C)	44
ホウ砂	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	3.17×10^4 (25°C)	45
	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	3.13×10^4 (25°C)	44
過ホウ酸ナトリウム	$\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2.70×10^5 (21°C)	44
酸化ホウ素	B_2O_3	2.2×10^4 (20°C)	44
三フッ化ホウ素	BF_3	3.32×10^6 (0°C)	44

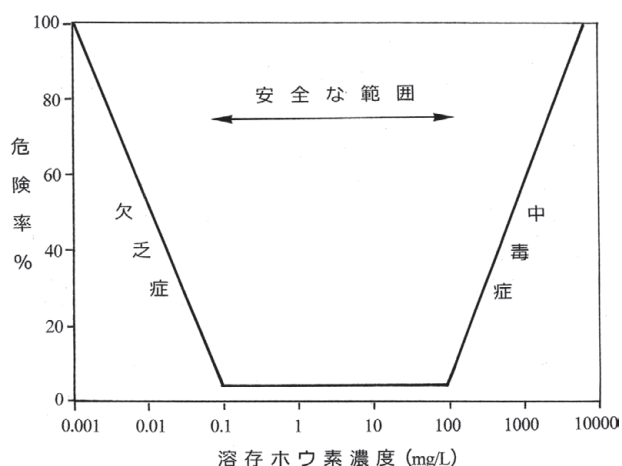


図-2 ホウ素含有水における魚（ニジマス）胚のドーズ・レスポンス曲線⁴³⁾

Fig. 2 Graph of the adverse health effects versus boron exposure in rainbow trout embryos (after Rowe et al., 1998).

いるという積極的な証拠はないという主張がある^{34), 37), 38)}が、同時に過剰摂取は人をはじめ生物に対して有毒という指摘がある^{39), 40)}。高濃度のホウ素摂取による人への健康被害としては、嘔吐、腹痛、下痢及び吐き気などの症例が報告されている。また、これまでの動物実験の結果、ラットを用いた催眠奇形性試験において胎児の体重増加抑制が認められている⁴¹⁾。このラットの実験結果から、耐容一日摂取量は体重1 kg 当たり 0.096 mg と算出され、これに基づいて水道水質基準や水質環境基準が設定された^{34), 35)}。

人がホウ素を体内に取り込む可能性があるのは、飲み水や食物による場合がほとんどである。体内に取り込まれたホウ素の大半は数日で尿に含まれて排泄される³⁴⁾。不揮発性ホウ素化合物を粉塵として吸入しても毒性はあまり高くなく、一時的に炎症をおこす程度である。これに反して揮発性ホウ素化合物の吸入はきわめて危険で、中枢神経に障害を与える¹²⁾。

図-2には、Craw et al.⁴²⁾によるホウ素含有水中での魚の胚のドーズ・レスポンス曲線を示した。この図はRowe et al.⁴³⁾によるニジマス及びゼブラダニオ（熱帯魚の一種）の胚を用いて行った詳細な実験結果を模式化したもので、ホウ素濃度が低いと欠乏症が、高いと中毒症が生じることを示している。曲線がU字型を示すので、縦軸（危険率）を上下逆にして安全率として表示すれば曲線は逆U字型、いわゆる環境グズネツ曲線になる。ホウ素は魚にとって毒にも薬にもなるが、必須で安全な暴露濃度範囲があるという主張である。

最近、製品評価技術基盤機構・化学物質評価研究機構⁴⁴⁾や食品安全委員会⁴⁵⁾はホウ素の毒性に関する科学的な知見について詳しい資料を公表している。

2.8 ホウ素の各種規制基準

ホウ素は、水質環境基準としては長らく要監視項目

とされていたが、平成11年（1999年）に環境基本法に基づく水質環境基準健康項目とされた。同時に、水道法による水道水水質基準の監視項目となった。また、環境基準化学物質管理促進法（PRTR法）の第1種指定化学物質として挙げられた。ホウ素の環境基準値及び水道水質基準値は1 mg/L以下である（表-5）。

平成13年（2001年）には、ホウ素はフッ素や硝酸性窒素や亜硝酸性窒素と同じく、水質汚濁法の有害物質とされ、同年より排水規制が実施されている。ただし、一部の業種、特に温泉を利用する旅館業については暫定排水基準が設定されている（表-5）。

2.9 ホウ素の化学分析法

ホウ素の全含有量測定には、底質調査法に採用されている湿式分析法やICP-MS分析法がある。湿式分析法には、反応試薬（メチレンブルー、アゾメチンH、H-レゾシノールなど）を用いる吸光光度法とクロマトローブ酸を用いる蛍光光度法（検出限界0.05 ppb）がある。これらはいずれも試料を溶解して行う破壊分析である。

近年、非破壊分析法の発達によりホウ素の定量分析も進展しつつある。例えば、高性能の微小部元素分析装置（FE-EPMA：フィールドエミッション型電子プローブ・マイクロアナライザ）が国内各地の大学や公的機関に設置され、超軽元素であるホウ素の定量分析が可能になってきた。また、原子炉を用いた即発ガンマ線中性子放射化分析（PGNAA）という新しい分析方法も普及しはじめた。

3. 地圏におけるホウ素の存在度

3.1 地殻におけるホウ素の存在度

地殻、特に上部地殻における元素の存在度はクラーク数と呼ばれ、ある地質における元素濃度との比較などにしばしば引用される。しかし、その値は研究者によって多少異なるので、絶対値としてよりも1つの尺度として使われる。ホウ素の地殻における存在度を表-6^{46)~54)}に示した。ここでは最も新しい提案である12 mg/kg⁵⁴⁾を採用した。

3.2 各種岩石におけるホウ素全含有量

地殻における元素の存在度を示した研究には、そのもとなつた岩石別のホウ素全含有量の平均値が示されているが、その値は研究者によって大きく異なっている。例えば、花崗岩中のホウ素全含有量では1.7 mg/kg⁵³⁾から15 mg/kg⁵⁴⁾まであり、また玄武岩では5 mg/kg⁵⁴⁾から15 mg/kg⁵³⁾までである。これは取り扱った試料の産地や地質時代等によって変動するからである。

わが国に産する岩石の種類別におけるホウ素の全含有量を系統的に分析した例は知られていない。ただ

表-5 ホウ素についての各種基準値

Table 5 Various criteria for boron

法 規 等	ホウ素の基準値	備 考
環境基本法 地下水の水質汚濁に係る環境基準	1 mg/L 以下	平成9年環境庁告示第10号 基準値は年間平均値
土壤汚染対策法 土壤溶出量基準	1 mg/L 以下	平成15年環境省告示第18号 検液 pH 5.8~6.3
土壤汚染対策法施行規則 第二溶出量基準	30 mg/L 以下	第24条及び別表第4 (土壤汚染の除去)
水道法 水質基準	1.0 mg/L 以下	平成19年厚生労働省令 第135号
WHO (世界保健機関) 飲料水ガイドライン	2.4 mg/L 以下	暫定値 (0.5 mg/L) を2009年改訂
食品衛生法 ミネラルウォーター類の原水基準	5.2 mg/L 以下	平成21年法律第49号 (改正) ホウ酸として30 mg/L 以下
水質汚濁防止法 一律排水基準	10 mg/L 以下 (海域以外) 230 mg/L 以下 (海域)	平成13年7月施行
暫定排水基準 ほうろう鉄器製造業 うわ薬製造業 貴金属製造・再生業 電気めっき業 下水道業 ほう酸製造業 金属鋳業 粘土かわら製造業 うわ薬製造業 旅館業 (温泉を利用するもの)	50 mg/L 以下 50 mg/L 以下 50 mg/L 以下 50 mg/L 以下 50 mg/L 以下 80 mg/L 以下 150 mg/L 以下 150 mg/L 以下 150 mg/L 以下 150 mg/L 以下 500 mg/L 以下	平成22年環境省令第10号 (平成25年6月30日まで)
温泉法 温泉の定義	1.24 mg/L 以上	昭和23年法律第125号 メタホウ酸5 mg/kg 以上

し、産業技術総合研究所は地質標準試料を定め、その化学組成をデータベースとして一般に公表している。この地質標準物質は誰でも購入できる。その中からホウ素の定量値を引用して表-7⁵⁵⁾・⁵⁶⁾に示した。この物質を入手すれば、化学分析の標準試料として使うことができる。

3.3 海成泥質岩のホウ素全含有量

かつて1932年にGoldschmidt and Peters⁵⁷⁾は火成岩類に比べ頁岩がホウ素に富むことを指摘したが、この興味深い事実はその後の新しい分析法の進歩によっても確かめられてきた。

わが国では、相沢・赤岩⁵⁸⁾が北海道夕張炭田地方の古第三紀堆積岩中のホウ素全含有量を測定した。それ

によると、海成頁岩は $B=65 \sim 135$ mg/kg (平均100 mg/kg)、淡水成頁岩は $B=33 \sim 109$ mg/kg (平均60 mg/kg)を示した。また、海成砂岩は $B=65 \sim 79$ mg/kg (平均70 mg/kg)、淡水成砂岩は $B=19 \sim 49$ mg/kg (平均35 mg/kg)であった。佐藤ほか⁵⁹⁾は、房総半島南部において上総層群 (鮮新世~更新世)の梅ヶ瀬層についてホウ素全含有量を報告している。それによると、海成シルト層が $29 \sim 36$ mg/kg (平均32 mg/kg)、海成砂層が $12 \sim 31$ mg/kg (平均23 mg/kg)であった。

このように、堆積岩や堆積物中のホウ素の全含有量は海成層で高く、非海成層で低い。また、海成・非海成を問わず頁岩や粘土、シルト層の方が砂岩や砂層にくらべて高い傾向がある。

さらに、海成の碎屑性堆積岩中のホウ素はその中に含まれているイライト (雲母粘土鉱物) に著しく濃縮しているという指摘がなされてきた⁶⁰⁾。この考えは、粘土質堆積物ほどホウ素濃度が高いことから、古くから支持されてきた。例えば、Fredrickson and Reynolds⁶¹⁾は多くの堆積岩中のイライト量をX線回折線から算出し、ホウ素全含有量や岩石の溶出塩濃度と良い相関を示すことを指摘した。

現世の海成碎屑性堆積物については、例えばIshikawa and Nakamura⁶²⁾は、太平洋の遠洋性粘土のホウ素全含有量について $55 \sim 132$ mg/kgと報告している。しかし、遠洋性堆積物や海成堆積岩にホウ素はどの程度まで蓄積するのか、さらにそのメカニズム

表-6 ホウ素の地殻における存在度

Table 6 Abundance of boron in the Earth's crust

文 献	B (mg/kg)	備 考	文献
Goldschmidt (1954)	10	氷綽粘土	46
Taylor (1964)	10	大陸地殻	47
Bowen (1979)	10	地殻	48
Krauskopf (1979)	10	地殻	49
Mason and Moore (1982)	10	地殻	50
Wedepohl (1995)	11	上部地殻	51
Taylor and McLennan (1995)	15	上部地殻	52
Krauskopf and Bird (1995)	10	地殻	53
Ivanov (1996)	12	上部地殻	54

表-7 地質標準試料におけるホウ素全含有量値
Table 7 Boron contents in GSJ Geochemical Reference Samples.

試料	試料名	産地	B (mg/kg)
火成岩	流紋岩	JR-1 長野県和田峠(北)	117
		JR-2 長野県和田峠(南)	145
		JR-3 高知県足摺岬	11.4
	安山岩	JA-1 神奈川県真鶴町(箱根山)	21
		JA-2 香川県坂出市(さぬき石)	20.7
		JA-3 群馬県(浅間山鬼押出)	24.8
	玄武岩	JB-1 長崎県佐世保	9.35
		JB-1a 長崎県佐世保	7.88
		JB-2 東京都大島(三原山)	30.2
		JB-3 山梨県鳴沢村(富士山)	18
花崗岩	JG-2 岐阜県(苗木花崗岩)	1.78	
花崗閃緑岩	JG-1 群馬県沢入	6.87	
	JG-1a 群馬県沢入	3.95	
	JG-3 島根県三刀屋	2.15	
はんれい岩	JGb-1 福島県(移ヶ岳)	4.03	
	JGb-2 茨城県筑波山トンネル	4.9	
角閃岩	JH-1 茨城県常陸太田市西堂	10.8	
ダナイト	JP-1 北海道幌満	1.4	
堆積岩	チャート	JCh-1 栃木県足利	35.1 [#]
	粘板岩	JSI-1 宮城県登米	74.5 [#]
JSI-2 宮城県登米		84.1 [#]	
堆積岩	石灰岩	JLs-1 北海道磯部	0.29 [#]
	ドロマイト	JDs-1 栃木県鶯生	1.31 [#]
	珊瑚	JCp-1 沖縄県石垣島	47.7
	シヤコ貝	JCT-1 沖縄県久米島	19.4
	湖底堆積物	JLK-1 滋賀県琵琶湖	45.1 [#]
堆積物	河川堆積物	JSd-1 茨城県北部	7.2 [#]
		JSd-2 茨城県北部	36.0 [#]
		JSd-3 茨城県中部	63.4 [#]
	海底質	JMS-1 東京湾	81
遠洋性粘土	JMS-2 南太平洋ベンリン海盆	106	
その他	石炭飛灰	JCEA-1 神奈川県横浜市磯子	1165 [#]
	土壌	JSO-1 東京都町田市	12.0

出典：文献 No. 55 (#：文献 No. 56)

に関してもさまざまな実験が行われたが、1980年代前半ごろまではなかなか定説がなかった⁶³⁾。

というのは、堆積岩中のイライトには成因的に異なる2種類のものが認識されるからである。すなわち、陸から河川だけでなく風や降水等によって運ばれ堆積した碎屑性 (detrital) のものと、堆積後の続成過程で生成した自生 (authigenic) のものであり、顕微鏡下では粒度と形態からある程度は区別がつく。しかしながら、両者を完全に分離して取り出すことは誰が見ても不可能と思われた。

相沢・赤岩⁵⁸⁾は堆積岩を砕き、水比法により2 μm以下の粒子を取り出し、さらに塩酸処理をおこなってイライト以外の粘土鉱物を取り除き、ホウ素全含有量を求めた。その結果、イライト中のホウ素全含有量は80～1,900 mg/kgと非常に広い範囲を示した。このことから、イライトは堆積過程で海水からホウ素を取り込んだというよりも、その大部分は碎屑性起源であって堆積前になんかの量のホウ素を含んでいたと推定した。したがって、単にホウ素総含有量のみを用いて堆積環境を論ずることは危険を伴うと指摘した。

ところが最近 Srodoń⁶⁴⁾ は即発ガンマ線中性子放射化分析法 (2.9節参照) を用いて、粘土鉱物である微細粒子 (< 2 μm) 中のホウ素の定量 (全含有量) 分析に成功した。分析された試料は、世界各地の海成堆積盆地6ヶ所から得られたイライト質ベントナイト岩であり、その岩石中の粘土鉱物 (イライト/スメクタイト混合層) にホウ素が800～1,000 mg/kg含まれていた。このことは、続成作用の進展にともなってスメクタイトからイライトへ相変化する過程にある粘土鉱物 (イライト/スメクタイト混合層) にホウ素が含まれていることを証明したばかりでなく、さらに続成作用が進行すれば粘土鉱物から間隙水へとホウ素は移動するという考え方⁶⁵⁾をも支持することになった。

なお、海成イライトのホウ素に関する議論は、ホウ素の同位体研究から新たな展開をたどるが、これについては後述 (6.1, 6.2節) する。

3.4 石炭のホウ素全含有量

石炭火力発電所からの微量物質の排出実態を明らかにした報告に横山ほか⁶⁶⁾や伊藤ほか⁶⁷⁾がある。それによると、わが国の石炭火力発電所は排煙処理装置として、触媒脱硝装置、電気集塵装置、湿式脱硫装置を備えるものが多く世界的にも最高水準の環境対策が行われているという。使用されている石炭は、主にオーストラリア、アメリカ、カナダ、南アフリカ、中国、インドネシア、ロシアから輸入されている。

伊藤ほか⁶⁷⁾は国内13発電所、21ユニットで使用されている86種の石炭について、微量成分14種の平均濃度 (全含有量) を明らかにした。それによると、石炭中のホウ素全含有量はドライベースでの算術平均値で B=48.4 mg/kg (n=91) であった。産地別にみると、アメリカ及びインドネシア産石炭のホウ素全含有量は約100 mg/kgと高いが、ロシア産は約10 mg/kgと低い。

一方、石炭火力発電所 (14発電所、22ユニット) から大気中に排出しているガス中のホウ素濃度は平均 0.471 μg/m³、また発電所 (26発電所、97データ) から海域への排水中のホウ素濃度は61.8 mg/Lと試算されている⁶⁷⁾。このデータから、石炭中に含まれていたホウ素は大気中に排出されるよりも、ボイラー内で気化したものの大部分がガス温度の低下とともに飛灰中に濃縮していることが分かる。

Blowes and Ptacek⁶⁸⁾は、米国産石炭中のホウ素全含有量として5～400 mg/kg (平均75 mg/kg)、石炭灰では平均600 mg/kgという数値を挙げている。一方、Craw et al⁴²⁾によると、ニュージーランドのWangaloa炭鉱でかつて採掘された褐炭はホウ素を最大450 mg/kg含んでおり、そのズリ (いわゆるボタ) からの浸出水のホウ素濃度は最高6 mg/L (pH < 4.5) を示した。これらの数値からも、石炭におけるホウ素の濃集は顕著であることがわかる。

3.5 火成岩のホウ素全含有量

①マグマの結晶作用におけるホウ素の挙動

火成岩はマグマが冷却固結して生じた岩石の総称である。そのマグマが冷却する過程で造岩鉱物が晶出するが、それらの鉱物の結晶構造中に入りやすい元素と入りにくい元素がある。ホウ素はイオン半径が極めて小さいうえにイオン電荷は三価であるために、鉱物中には入りにくくそのまま液相のマグマに残りやすい。すなわち、ホウ素は液相濃縮元素またはインコンパチブル元素の一種なのである。

したがって、花崗岩質マグマの場合、ホウ素はマグマの冷却とともにマグマ残液に濃集する。そのために、花崗岩体頂部（ルーフ直下）に電気石濃集部（電気石グライゼン）を形成（例えば、宮崎県鹿川）したり、花崗岩体を貫いてできたペグマタイト中に電気石巨晶（例えば、福島県石川山）として産出する。また、花崗岩体からさらに離れたホウ素は高温流体相に含まれて移動し、スカルン中に電気石・石英脈（例えば、大分県尾平）を形成する。南米チリの斑岩銅鉱床（例えば、ロス・ブロンセス鉱山）では、角礫岩脈が鉱体をほぼ垂直に切る形で頻繁に認められるが、その岩脈の基質部は電気石で密に充たされている。この電気石も花崗岩マグマの残液から晶出したものである。

②日本産玄武岩中のホウ素

日本に分布する玄武岩のうちで火山フロントに沿って分布する島弧玄武岩は、海洋島玄武岩（OIB）や中央海嶺玄武岩（MORB）に比べて著しく高いホウ素全含有量を示す。この原因については次のように理解されている。すなわち、ホウ素は海洋堆積物や変質海洋地殻に多く（100 mg/kg 以上）含まれているが、マントル物質中にはほとんど含まれていない（0.3 mg/kg 以下）。したがって、島弧玄武岩中のホウ素は、プレートが海溝に沿って沈み込む際に海洋スラブから放出されたホウ素に富む流体が島弧直下のマントルに付加したものである。

東北日本の第四紀玄武岩の場合、B/Nb 比（ホウ素全含有量を規格化した値）は1～12と高い。しかもその値の分布は、火山フロントに近いほど高く、背弧側に離れるほど低い値を示した⁶⁹⁾。

一方、九州の第四紀玄武岩のB/Nb 比は、火山フロントに沿った霧島火山で5～3と高く、阿蘇火山で4～1.5、肥薩火山岩類で2.5～0.6を示したのに対し、背弧側の雲仙、多良岳、福江の玄武岩は0.5以下で著しく低く、OIB や MORB とほぼ同じであった^{70)、71)}。このことから、フィリピン海プレートの沈み込みによる海洋スラブは背弧側火山直下には達していないため、スラブ由来のホウ素に富んだ流体はマ背弧側火山直下のマントルには供給されていないと解釈された⁷⁰⁾。

3.6 変成岩のホウ素全含有量と電気石岩

変成岩中のホウ素全含有量を系統的に測定した研究

は見当たらないが、変成岩に含まれるホウ素の化学的挙動についての研究例は多い。

一般に変成作用においては、変成度は地温勾配に支配され地下深所に向って上昇し、それともなって圧力も一定の上昇率で増加するので、岩石は脱水作用を受けるとともに構成鉱物は漸移的（累進的）に相変化する。その際、岩石中のホウ素はどのような挙動を示すかが変成岩研究の一つの課題となっている。Marshall et al.⁷²⁾ はギリシャの高圧変成岩を調査し、累進変成作用における脱水作用の指標としてB/Be（ホウ素をベリリウムで規格化した値）が有効であることを示した。彼らの分析値のホウ素全含有量を見ると、ブルーシスト3～62 mg/kg、変斑レイ岩5～26 mg/kg、エクロジャイト2～5 mg/kg となっている。

ホウ素鉱物の代表的なものに電気石がある。上述（2.3節）のように、わが国では主に花崗岩類に関連したペグマタイトやスカルン鉱床、熱水鉱床に脈状に産出するのが一般的である⁷³⁾。ところが、世界的にみると脈状の産状のもの以外に、電気石に富む変成岩（電気石岩）の産出が多く地域から報告されている。この電気石岩については、泥質片岩とホウ素に富む熱水との反応物、ホウ素に富む蒸発岩が変成作用を受けたもの、碎屑性電気石を含む堆積岩が広域変成作用を受けたもの等、いくつかの成因的解釈がなされている⁷⁴⁾。

3.7 土壌のホウ素全含有量

日本をはじめ中国、アメリカ、ブラジルなどの多くの地域では土壌中のホウ素濃度が相対的に低い。これらの地域は共通して降雨量が多く、そのために土壌中のホウ素濃度が低くなる。その理由は、土壌中のホウ素は電荷を持たないホウ酸（ H_3BO_3 ）の形で存在しているため、土壌に保持されにくく、雨水により簡単に土壌から溶脱されてしまうためである³⁶⁾。雨量が多いほどホウ素の下層への移動量が多いことは、黒ボク土及び陸成未熟土を使った長期カラム試験でも確かめられている⁷⁵⁾。

一方、乾燥地域では土壌中のホウ素濃度は高くなりやすい。これは乾燥による地表面での水分の蒸発により、地下水面からの毛管水が表層土に到達し、ホウ素が表層土に集積してしまうためである。オーストラリア南部、エジプト、イラク、ヨルダン、リビア、モロッコ、トルコ、米国西部やチリ北部では土壌中のホウ素濃度が高く、植物のホウ素過剰症が問題になっている³⁶⁾。

山田ほか⁷⁶⁾ は、京都府亀岡盆地の耕作土壌におけるホウ素全含有量とその分布特性について報告した。それによると、作土層は84.8～13.3 mg/kg、平均44.9 mg/kg (n=52)、第二層は94.1～13.2 mg/kg、平均43.5 mg/kg (n=22) で、作土層と第二層で分布範囲、平均値はほぼ同じ値を示した。

一方、京都府内の母材の地質を異にする一般土壌

(14 試料, うち 12 試料は未耕作土) のホウ素全含有量は, 62.7 ~ 10.2 mg/kg, 平均 26.8 mg/kg であった。したがって, 亀岡盆地の値は京都府内の一般土壌に比べ若干高い傾向を示すが, それはこの地域を形成する土壌母材が頁岩や砂岩を主とする古生層の岩石, 花崗岩, 湖底堆積物等のホウ素の比較的多いものに由来するためと考えられた。

秋友・江口⁷⁷⁾は日本各地の土壌中のホウ素全含有量を測定し, 平均値として 30.6 ± 18.6 mg/kg ($n=100$) を得たが, そのホウ素全含有量は土壌 pH との間に相関を示さなかった。

Sakata⁷⁸⁾は, 日本各地の土壌 15 種類についてホウ素の土壌と土壌間隙水間の分配係数を測定した。さらに, ホウ素全含有量は土壌中のアルミナ全含有量との間で強い正の相関を示すことを明らかにし, それが火山灰質土壌に特有な非晶質粘土鉱物であるアロフェンの存在によると推定した。

同様にホウ素とアルミナの強い正の相関を示す事例がイタリア・トスカナ地方の地下水の帯水層でも認められている。そこでは, Al_2O_3 が 5 から 15 wt% へ増加するとき B は 50 から 150 mg/kg に増加したが, この Al_2O_3 は粘土鉱物の量を示すことから, ホウ素の起源は帯水層を構成する堆積物の基質部に由来すると考えられた⁷⁹⁾。

3.8 カルシウム炭酸塩中のホウ素

Furst et al.⁸⁰⁾は現世の二枚貝 (ヨーロッパイガイ) について分析し, ホウ素が貝殻の中のカルサイト層よりもアラゴナイト層に 1.5 ~ 2 倍も多く濃集することを明らかにした。Kitano et al.⁸¹⁾はこの事実を検証するために, 25°C でホウ酸を含む炭酸水素カルシウム溶液に塩化ナトリウム, 塩化マグネシウムを種々の割合で加える室内実験を行った。その結果, 母液のマグネシウム濃度の上昇とともに沈殿する炭酸塩中のアラゴナイトの割合が増加すること, 母液中のホウ素濃度が同じならばカルサイトよりもアラゴナイトの方にホウ素は多く含まれることを確認した。さらに, 母液中の塩化ナトリウム濃度が上昇するにしたがって, カルサイトと共沈するホウ素量は増加するが, アラゴナイトと共沈するホウ素量は減少することを確認した。これらのことから, カルサイトと共沈するホウ素の生成機構はアラゴナイトとは異なると考えた。

一方 Vengosh et al.⁸²⁾は, イスラエルやオーストラリア等の現世の海域から採取した有孔虫や腕足類, 珊瑚などの石灰質骨格部を調べた。その結果, ホウ素全含有量は生物種によって多様であり, 珊瑚 (80 mg/kg) が最も高い値を示すことから, 生物起源炭酸塩中のホウ素は鉱物組成とは無関係であろうと考えた。Klochko et al.⁸³⁾は現世の珊瑚中のアラゴナイト及び有孔虫のカルサイトの 3 試料について, マジック角回転核磁気共鳴スペクトルを測定し, その結果, どの試料においても H_3BO_3 と $B(OH)_4^-$ の両ホウ素種の間に

量的な差はなかった。これは従来の見解とは全く異なることから, 海成の炭酸塩へのホウ素の化学種についての研究はより複雑になりつつある。今後は, 生物由来の炭酸塩におけるホウ素の化学種について, より多くの試料について系統的な分析による再検討が望まれる。

高いホウ素濃度で知られている長野県松代温泉 (B = 1069 mg/L) を調査した佐藤ほか⁸⁴⁾は, その温泉水の排水溝において茶褐色及び黒色のバイオマット (微生物起源の生体鉱物) を採取し, ホウ素の全含有量を測定した。その結果, いずれのバイオマット中にもカルサイトが生じていて, そこにはホウ素が 261 ~ 1,189 mg/kg 濃集しており, これによって排水中のホウ素濃度は 40% 程度減少していた。この原因は, バイオマット中に生息するシアノバクテリアがカルサイトをつくる時に, 二酸化炭素のかわりに炭酸塩イオンを取り込むからと考えられた。

4. 水圏におけるホウ素とその存在度

4.1 降水・降雪中のホウ素濃度

大気中におけるホウ素はガス及び粒子の両方の状態で存在し, その量比はおよそ 90 : 10 である⁸⁵⁾。降水中に含まれるホウ素は, 海面からの蒸発であることが実験的に確かめられている⁶⁰⁾。Gast and Thompson⁸⁶⁾は大気圧下での実験で, ホウ素は海水表面から大気中へホウ酸の形で蒸発することを証明した。事実, 大気中における B/Cl 比は海水のそれに比べて 2 桁高い⁸⁷⁾。

武藤⁸⁸⁾は群馬県桐生において, 1951 年 9 月中旬の 3 日間に降った雨を採水し, ホウ素濃度が 0.02 ~ 0.05 mg/L ($n=4$) であったと報告した。引き続き同じ場所で, 武藤⁸⁹⁾は 1952 年 2 ~ 3 月の降雪そして同年 6 月の降水についてホウ素濃度を分析したところ, 両者とも平均値は $B=0.11$ mg/L を示した。

中国の内陸都市である貴州省貴陽市において, 降水中のホウ素濃度が 2004 年 9 月から 1 年間継続して測定された。その結果, ホウ素濃度は 0.0021 ~ 0.0048 mg/L の範囲を示した⁹⁰⁾。

姚ほか⁹¹⁾は微量ホウ素のオンライン吸光光度定量法の改良を行って, 分析時間と感度の向上に成功した。さらにそれを応用して, 沖縄県西表島の雨水 (2006 年 3 月 ~ 2008 年 9 月) 中のホウ素濃度を定量し 0.0031 ~ 0.0408 mg/L の値を得た。また, 同時に分析した雨水中の Na^+ 濃度から, 非海塩性ホウ素 (nss-B) 濃度は 0.0016 ~ 0.0167 mg/L であると報告した。

国内における雨水中のホウ素濃度の最近の分析値は 0.05 mg/L 以下である。なお, 雨水中のホウ素の起源については後述 (6.3 節) する。

4.2 河川水中のホウ素濃度

武藤⁹²⁾は桐生市南部を流れる渡良瀬川及びその支流である桐生川のそれぞれ1か所で、ホウ素濃度を22日間(1952年6月)連続して測定した。その結果、ホウ素濃度は渡良瀬川で平均0.124 mg/L(増水期0.10 mg/L, 減水期0.14 mg/L)を、また桐生川で平均0.094 mg/L(増水期0.08 mg/L, 減水期0.14 mg/L)を示した。これらの値は、同時に採水された雨水平均値0.101 mg/Lとほぼ同じであった。

さらに、武藤⁹³⁾は渡良瀬川、桐生川及び利根川において、上流から下流に向かって多数の採水地点を設けホウ素濃度を1952年夏季に測定した。その結果、ホウ素濃度の平均値として、利根川0.39 mg/L、桐生川0.23 mg/L、渡良瀬川0.20 mg/Lを得た。利根川は上流にホウ素湧出量の多い温泉や鉱泉があるために相対的に高くなっていると考えた。また、どの河川でも下流に向かうほどホウ素濃度は低くなるが、これは希釈によるよりも水酸化物沈殿にホウ素が共沈するためと説明している。

特殊な例として、箱根火山大涌谷を流れる河川水中のホウ素濃度が相川⁹⁴⁾によって分析された。それによると、 $B=0.81 \sim 0.15$ mg/L ($n=15$)を示した。水温は $18 \sim 34.8^\circ\text{C}$ の硫酸酸性水($\text{pH} 2.1 \sim 3.7$)であることから、火山噴気が混入した特殊な河川水といえる。なお、同時に分析された大涌谷内の温泉水は $B=3.7$ mg/L以下であった(4.5節参照)。

最近の河川水におけるホウ素濃度は、平成21年度公用水域水質測定結果⁹⁵⁾に示されている。それによると、全国の河川2,630地点(海域は除く)で環境基準(1 mg/L)を超過した地点は皆無であった。

4.3 日本の湖沼及び海外の塩湖中のホウ素濃度

わが国の湖沼におけるホウ素濃度は、平成21年度公用水域水質測定結果⁹⁵⁾に示されている。それによると、全国220地点(海域は除く)で環境基準(1 mg/L)を超過した地点は皆無であった。

ホウ素濃度は塩化物イオン濃度と良い相関を示すことから、世界的に見ると、塩湖のような塩分が高い水ほどホウ素濃度が高いと予想される。事実、死海では54.7 mg/L、ソールトン・シー湖(米国)では12.0 mg/Lという高濃度の報告値がある⁹⁶⁾。

4.4 地下水中のホウ素濃度

①地下水中のホウ素濃度

わが国の地下水中のホウ素濃度については、環境省の前身である環境庁時代からの統計データがある。例えば、平成6～8年度の全国調査における503個の地下水試料では、0.1 mg/Lを超えたのは58点、1.0 mg/Lを超えたのは2点のみであった⁹⁷⁾。

②房総半島中部のホウ素汚染地下水

ホウ素に汚染された地下水の存在が、千葉県陸沢町の瑞沢川流域及び市原市から大多喜町にかけての養

老川流域で知られている。ホウ素を含む井戸水は弱アルカリ性($\text{pH} 7.6 \sim 9.0$)を示す被圧地下水であり、特徴的なことは含まれるフミン酸によって茶褐色を示す点である。ホウ素濃度は最大0.92 mg/Lを示し、 Na^+ や HCO_3^- とは正の相関を、 Ca^{2+} とは負の相関を示す。ホウ素の起源としては、 Na-HCO_3 型(地質起源の深層地下水)と Na-Cl 型(化石水起源)の2種類があると考えられている⁹⁸⁾。

③熊本県の地下水におけるホウ素濃度

幸・山口⁹⁹⁾により、熊本県内の井戸1,120本における地下水中のホウ素濃度が示された。それによると、ホウ素濃度0.05 mg/L以下の割合は井戸総数(1,120本)の83.8%であり、最大値は1.54 mg/L、平均値は0.042 mg/Lで、環境基準超過(> 1.0 mg/L)は2本だけであった。ホウ素濃度が0.2 mg/L以上を示す井戸28本についてのホウ素同位体の量比($^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$)は4.2～5.1を示したが、両者の間に相関性は認められなかった。

④中国の水道水の原水(地下水及び表流水)中のホウ素濃度

中国での最近の調査¹⁰⁰⁾によると、水道水の原水採取地点(地下水及び表流水、合計98地点)におけるホウ素濃度は0.003～0.337 mg/L(平均0.046 mg/L)であった。また、同時に分析された市販のミネラルウォーター及びボトルドウォーターの平均ホウ素濃度は、それぞれ0.052 mg/L及び0.046 mg/Lを示した。これらの数値はすべて中国の飲料水基準値(0.5 mg/L以下)を満足しているが、中国国内各地に点在するホウ素工業地域の表流水や地下水に限っては、平均ホウ素濃度1.28 mg/L($n=58$)を示し基準値を超過している。

なお、この報告¹⁰⁰⁾には世界20カ国の地下水や河川水におけるホウ素濃度の文献値が丹念に収集されている。それを見ると、平均ホウ素濃度の最高はアルゼンチンの一部の地域の地下水(0.72 mg/L, $n=10$)であり、それ以外はどの国も0.4 mg/L以下となっていて、いずれも健康リスク上の問題はないようである。

⑤ バングラデシュの深層地下水中のホウ素

インド・西ベンガル州からバングラデッシュにかけての広大なベンガル盆地では、ヒ素による地下水汚染が深刻な社会問題となつてすでに久しい。その原因並びに発生機構に関してさまざまな議論が続いているが、このことだけからも自然由来のヒ素に関する複雑な地球化学的現象が起きていると言わざるをえない。詳しくは、板井¹⁰¹⁾による総説が参考になる。

地元では、汲み上げた地下水についてヒ素を除去する様々な浄化手法が提案されてきたが、いずれも多大の経費を伴うという問題があった。そのため近年、バングラデッシュで広く奨励されている対策は、深井戸(180 m以上)を掘削してヒ素濃度が低い深層地下水を利用するという方法である¹⁰²⁾。これは、バングラデッシュ全土にわたる井戸水調査の結果、浅井戸で汚

染が顕著であってヒ素濃度の極大は深度 20～40 m に現われるが、150 m 以上の深井戸になるとヒ素濃度が急激に減少する傾向が明らかになったことによる^{103), 104)}。

ところが、その深層地下水の一部にホウ素が比較的高い濃度で含まれていることが判明した。Halim et al.¹⁰²⁾によると、深層地下水中のホウ素濃度は中央値がほぼ 0.4 mg/L、最大値が 1.28 mg/L を示す。水質は Na-Cl 型を示し、ホウ素は塩化物イオンや臭素イオンと正の相関を示すことから、ホウ素含有地下水は化石水起源であろうと述べている。

⑥カナダの隕石クレーター内のホウ素・フッ素に富む地下水

カナダ・マニトバ州セントマーティンには直径 23 km の巨大なクレーターがある。これは 2 億 8 百万年前に隕石の衝突によりできたことで知られている。意外なことに、この周辺の井戸水からは、人間の健康に影響するほどの高濃度のホウ素（最高 8.5 mg/L）やフッ素（最高 15.1 mg/L）が検出される。これは、落下した隕石の衝撃により、溶けた岩石やその上の赤色層にフッ素などが多く含まれ、衝撃によって粒子サイズが小さくなって表面積が増し、そのためにホウ素やフッ素が多く溶かし込んだ深部広域地下水が限られた場所に上昇しているためと考えられている^{105), 106)}。

4.5 温泉水・地熱水中のホウ素濃度

温泉水中にホウ素を多く含むものがある。温泉法では、メタホウ酸が温泉水 1 kg 中 5 mg 以上含まれていれば、たとえ泉温が 25℃未満であっても温泉として認められる。ホウ素濃度に関しては、温泉水の pH が 9.2 未満のときはメタホウ酸 (HBO_2)、9.2 以上のときはメタホウ酸イオン (BO_2^-) として表示することが、鉱泉分析法指針¹⁰⁷⁾に定められている。

温泉水中のホウ素濃度に関しては、1929 年及び 1940 年発行の日本鉱泉分析表^{108), 109)}に非常に多くのホウ素の値が報告されていたことから、長年にわたって地球化学者の関心と呼んできた。多賀谷¹¹⁰⁾、黒田・多賀谷¹¹¹⁾、多賀谷・浅利¹¹²⁾は全国の温泉 486 ヶ所でホウ酸濃度を系統的に測定した。その後、武藤¹¹³⁾、西村¹¹⁴⁾、湯原・瀬野¹¹⁵⁾、野口・中川¹¹⁶⁾、岩崎¹¹⁷⁾、加藤・志田¹¹⁸⁾、酒井¹¹⁹⁾、福田¹²⁰⁾によって補足的な研究が行われている。岩崎¹¹⁷⁾は、日本の温泉 536 ヶ所のメタホウ酸濃度の平均値を 0.0382 mg/L ($B=0.009$ mg/L) と算出している。

従来の報告値に加えて、最近 Web で公開されている温泉の成分データをも集めてホウ素濃度が 10 mg/L 以上を示す源泉をリストアップしてみたところ、北海道から鹿児島県まで 200 以上の温泉があることが分かった。都道府県別では、北海道 (34)、群馬 (28)、秋田 (28)、青森 (27)、山梨 (17)、岩手 (12) の順に多い。泉質分析値を公表していない温泉も数多いことから、現実には高濃度のホウ素を含有している温泉

はもっと多いであろう。

そのうちで、ホウ素濃度が異常に高い温泉 ($B > 100$ mg/L) を表-8^{108)~124)}に示した。最高は岩手県新安比 (しんあつび) 温泉¹²³⁾でホウ素濃度は実に 1,559 mg/L にも達する (11.8 節参照)。

高いホウ素濃度を示す温泉は、成因的には化石水型と火山発散物型に分けられる¹¹⁴⁾。化石水型は弱アルカリ性を示し、泉温が低い冷鉱泉 (25℃未満) に多い¹¹³⁾。興味深いのは、ここでもホウ素は塩化物イオン (Cl^-) ときれいな正の相関を示す点である^{111), 113), 114), 119)}。ただし、 HBO_2/Cl 比は源泉によって異なり、特に高い比を示すのは道後 (愛媛) をはじめ、山陰地方の鳥取、池田、湯抱、温泉津温泉である¹²²⁾。一方、火山発散物型は強酸性を示し、泉温も 70～100℃と高いのが特徴である¹¹⁴⁾。

中国・チベットの Yangbajing 地熱水は、ホウ素 (119 mg/L) をはじめヒ素 (5.7 mg/L)、フッ素 (19.6 mg/L) が高いため、地熱発電プラントからの排水が流れ込んでいる Zangbo 川では環境汚染が深刻な問題となっている¹²⁵⁾。メキシコの Los Humeros 地熱地帯の地熱流体のホウ素濃度は、地熱井によって異なり 37～536 mg/kg の範囲を示すが、その濃度に関わらずホウ素同位体比はほぼ一定値 ($-0.8 \pm 1.6\%$) を示す¹²⁶⁾。

4.6 海水中のホウ素濃度

井上¹²⁷⁾によると、海水中のホウ素濃度は 4～7 mg/L である。この濃度 (B mol/L) は塩化物イオン濃度 ($\text{Cl} \%$) に比例し、 $B=2.22 \times 10^{-5} \text{Cl}$ で表わされる¹²⁸⁾。海水の平均ホウ素濃度として、Mason and Moore⁵⁰⁾や Faure¹²⁹⁾は 4.5 mg/L をあげている。

海中では H_3BO_3 あるいは $\text{B}(\text{OH})_4^-$ としてホウ素は存在する¹¹⁴⁾。ところが、ホウ素のイオン半径 (3 配位 = 0.10 Å, 4 配位 = 0.20 Å) は極めて小さいために、ホウ素溶存種のサイズも同様に小さい。そのために、逆浸透圧を利用して海水を淡水化する場合の技術的な課題になっている。逆浸透膜 (RO 膜) を使って淡水化すると、蒸留水に近い純水が得られるが、ホウ素だけは水道水質基準値 (1 mg/L 以下) や WHO 基準値 (0.5 mg/L 以下) を満足することができないからである。そこで、既設の淡水化プラントでは、通常の陸水による上水道とブレンドし、ホウ素濃度を基準値以下に下げる方法や、アルカリ雰囲気 (pH 9.5) でホウ酸イオンの形態で膜処理をする方法が行われている。現在では、さらに省エネルギーでしかも低コストを目指した新たな逆浸透膜エレメントの技術開発が進められつつある^{127), 130)}。

4.7 火山発散物及び火山表層土壌中のホウ素

昭和新山 (北海道) の噴気孔で採取された火山発散物中にはホウ素が 0.0044～0.033 mg/L 含まれていた¹¹⁶⁾。昭和新山の西 2 km に位置する有珠火山にお

表-8 ホウ素濃度の高い温泉 (B > 100 mg/L)

Table 8 Hot springs showing very high concentrations of boron in Japan

都道府県	泉名	源泉名	ホウ素濃度 mg/L		泉温 °C	pH	文献	
			HBO ₂	B				
北海道	鬼鹿鉱泉		628	155	—	—	108	
	瑠辺斯温泉		567	140	46	—		
	豊富温泉			632	156	—	—	110
				600	148	42	7.9	114
	常盤鉱泉		882	218	—	—	109	
	勇知油田塩水	R10		440	109	19	7.2	114
十勝川温泉	長谷川信治		433	107	42.9	8.0	120	
青森	恐山温泉	修羅王地獄(1966)	1,554	383	98.4	5.4	116	
		修羅王地獄(1967)	1,394	344	100.0	7.3		
		賭博地獄(1966)	830	205	98.2	4.8		
		賭博地獄(1967)	1,255	310	98.0	4.8		
		寺院横の源泉1	640	158	86.2	2.7		
		寺院横の源2	595	147	91.0	2.7		
		湖畔源泉1	563	139	26.0	2.7		
		湖畔源泉2	686	169	84.5	6.5		
男風呂源泉	640	158	58.0	2.2				
秋田	銭川の湯温泉	No. B	434	107	96.0	8.3	112	
	後生掛温泉	湯沼(温)	770	190	95.0	2.8		
	上トコロ温泉		420	104	98	8.0	122	
岩手	七時雨鉱泉		3,263	805	16.0	6.4	111	
	湯の澤鉱泉		434	107	23.0	6.0		
	浄法寺鉱泉	海上鉱泉		3,247	801	12.0	6.5	108
				2,838	701	—	—	
	寺田村鉱泉		2,973	733	—	6.2	109	
新安比温泉	安比温泉		6,320	1,559	32.4	6.9	123	
宮城	実沢鉱泉		1,381	341	—	—	108	
群馬	磯部温泉	アルカリ泉	462	114	—	—	110	
			563	139	19.0	8.0	119	
	原市口式	一号井		612	151	—	—	110
	西牧鉱泉			473	117	—	6.5	109
	八塩鉱泉	神水館の湯		794	196	—	—	110
			667	165	20.0	7.0	119	
神奈川	箱根温泉	仙境楼No. 6号	470	116			122	
新潟	焼山温泉		467	115	88.0	0.4	109	
長野	松代温泉	新第3号泉	906	223	45.2	6.7	124	
		有明湯	1,700	419	81.0	—	115	
兵庫	有馬温泉	天満宮の湯	496	122	99	6.6	122	
			2,344	578	94.0	5.8	122	

いて, Perez et al. ¹³¹⁾ は山頂付近の土壌 (150ヶ所) 中のホウ素全含有量を系統的に測定し, 最高 1.3 mg/kg の値を得た。そのホウ素全含有量の分布は一様でなく, 濃度コンターから得られた高アノマリー地点付近からは, 調査から1年半後に火山噴火が起きた。土壌中のホウ素濃度分布から近い将来の噴気活動地点を予測することの可能性が示された。

4.8 海底熱水系におけるホウ素濃度

You et al. ¹³²⁾ は世界中の海底熱水系におけるホウ素濃度の体系的研究を行った。それによると, 太平洋中央海嶺から噴出している熱水のホウ素濃度は 0.36 ~ 0.70 mM, 平均 0.52 mM (=5.6 mg/L) で, 熱水噴出

孔 23ヶ所の場所による差は小さい。最近の東ラウ拡大中心における熱水の化学分析値 ¹³³⁾ を見ても, ホウ素濃度は 5.4 ~ 11.9 mg/L で従来の報告値とほとんど変わらない。それに比べて, 背弧海盆から噴出している熱水はホウ素濃度が高く, 南西太平洋のラウ海盆やマリアナ・トラフでは平均 0.81 mM, 沖縄トラフに至っては平均 2.75 mM (=29.7 mg/L) を示す ¹³²⁾。

特筆すべきは鹿児島湾海底にある若尊(わかみこ)カルデラ内で噴出している熱水で, そのホウ素濃度は異常に高く 10 mM (=108.1 mg/L) を示す ¹³⁴⁾。若尊カルデラや沖縄トラフは, 他と違って有機物を含む海底堆積物が海底面を覆っていることから, この有機物が熱分解されてホウ素が熱水中に混入していると考え

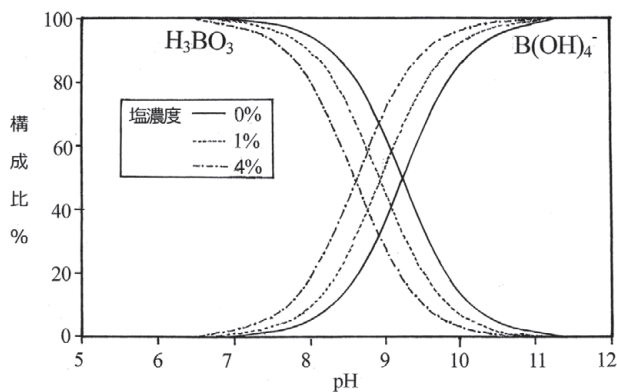


図-3 水中におけるホウ素の化学種と pH の関係図

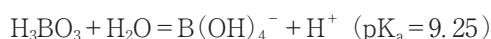
Fig. 3 Distribution of aqueous boron species versus pH

られている¹³⁴⁾。

5. ホウ素の化学態と吸着特性

5.1 ホウ素のpHによる化学態変化

ホウ素は岩石や水の中では常に酸素と結合しているが、この結合は H_3BO_3 または $B(OH)_4^-$ のいずれかであり、還元化学種は存在しない。 H_3BO_3 は非解離物質であり、熱すれば順次水を失い HBO_2 を経て B_2O_3 になる。水中における H_3BO_3 と $B(OH)_4^-$ の安定関係は下記の式で表わされ、常温での酸解離定数 (pK_a) は 9.25 である¹³⁰⁾。したがって、高 pH 域 ($pH > 9.25$) では $B(OH)_4^-$ が、低 pH 域 ($pH < 9.25$) では H_3BO_3 が優先種として存在する (図-3)。ただし、pH 境界値は溶液の塩濃度の上昇とともに図-3 のように下がる^{135), 136)}。



5.2 ホウ素の地中移行特性

図-3 から明らかなように、水中におけるホウ素 (ホウ素濃度が $0.025 M = 270 \text{ mg/L}$ 以下の場合) は、pH が 7 以下では H_3BO_3 として、pH が 12 以上では $B(OH)_4^-$ として存在する。pH が 7 ~ 12 のときは、pH が上昇するにつれ $B(OH)_4^- / H_3BO_3$ の比が増加する。そのとき、 $pH = 9.25$ で両化学種のモル分率は等しくなる。したがって、弱アルカリ性の水溶液 ($7 < pH < 12$) の場合、その水溶液中にたとえアルミノケイ酸塩鉱物や水酸化鉄鉱物が共存していても、それらの表面電荷はマイナスに帯電しているために $B(OH)_4^-$ は吸着されず、主に有機物 (脂肪族や芳香族) と結合している。一方、酸性の水溶液 ($pH < 7$) の場合、 H_3BO_3 は電荷を帯びていないため、鉱物類には吸着されにくい。このような理由により、ホウ素は一般的な地下水 ($pH 6.5 \sim 7.5$) 中ではその大部分が荷電を有しない形態、すなわち H_3BO_3 で存在することから、他

の微量元素に比べて移動度が高いと思われる。そこで、ホウ素の土壌・地下水での吸着・移行挙動をより詳細に明らかにするために五十嵐・下垣¹³⁷⁾ は異なる 3 方法 (バッチ試験, ミニカラム試験, 大型ライシメータ試験) で土壌への吸着挙動を検討した。その結果、ホウ素の吸着はヘンリーの式で評価できること、共存イオンの影響を受けないこと、弱アルカリ性で最大吸収量を示すことを確認した。さらに、このことから 20 mg/L 程度以下の比較的低濃度のホウ素の地中移行挙動は、地下水の pH 変化を伴わない場合、土壌固有の分配係数をバッチ試験のような簡便な方法で測定すれば溶出ホウ素の移行を予測・評価できると結論した。

5.3 土壌構成鉱物によるホウ素の吸着特性

農業地の土壌の pH は一般に 3 ~ 9 を示す¹³⁸⁾。その土壌によるホウ素の吸着にとって最も重要なのは酸化アルミニウム及び酸化鉄である¹³⁹⁾。酸化アルミニウムにはギブサイト ($Al(OH)_3$)、ペーマイト ($AlO(OH)$)、非晶質水酸化アルミニウム ($Al_2O_3 \cdot nH_2O$) 等が、また酸化鉄には赤鉄鉱 (Fe_2O_3)、磁鉄鉱 (Fe_3O_4)、ゲーサイト ($FeO(OH)$)、非晶質水酸化鉄 ($Fe_2O_3 \cdot nH_2O$) 等がある。これらの鉱物について、Goldberg and Glaubig¹³⁹⁾ はバッチ法によるホウ素の吸着実験を行った。その結果、いずれの鉱物も pH 4 付近からホウ素の吸着量は上昇して pH 7 ~ 8 付近で最大に達し、pH 8 ~ 10 では降下するベル型の吸着特性を示すことが明らかになった。ここで特に注目されるのは、非晶質水酸化アルミニウム及び非晶質水酸化鉄によるホウ素の吸着量は際立っていて、その他の鉱物にくらべて 5 ~ 10 倍も高い値を示した点である。この理由は表面錯形成モデルを用いて吸収データから近似的に求められた極限錯形成定数によって説明された¹³⁹⁾。なお、ここでいう非晶質とは X 線回折で明瞭なピークを示さないものを意味している。

坂田¹⁴⁰⁾ は、北海道から静岡県までに分布する 10 種類の土壌試料についてホウ素の吸着実験を行い、分配係数 K_d を測定した。その結果、黒ボク土 3 試料と褐色森林土 1 試料のみが高い値 ($K_d = 7 \sim 18$) を示した。さらに、 K_d 値と粘土含有率、全炭素量、可溶性 Fe 及び Al 量との関係を検討した。その結果、ホウ素の K_d 値は可溶性 Al 量、すなわち土壌中に主に無定形の水和酸化物やアロフェン (無定形の珪酸アルミニウムからなる粘土鉱物) として存在する Al 量、との間に高い正の相関があることを見出した。一般に黒ボク土のような火山灰土壌では遊離の Al 水和酸化物やアロフェンが多量に含まれていることが知られているので、この種の土壌はホウ素吸着効果が期待できる。

ところで、粘土鉱物自体は粒径が小さく表面積が大きいために、水 (間隙水) に接していれば表面電荷 (変異電荷または pH 依存電荷ともいう) を持つ。そのため pH に対してベル型の吸着特性を示す。しか

し、粘土鉱物によるホウ素の吸着量は非晶質水酸化アルミニウムや非晶質水酸化鉄にくらべれば極めて少ない^{141), 142)}。

5.4 水溶液からのホウ素除去

水溶液からホウ素を除去するために種々のホウ素吸着剤が開発されているが、その場合の重要な点は、ホウ素の分配係数(吸着された量(mg/kg)÷水溶液濃度(mg/L))のpH依存性である。

ホウ素の分配係数は酸性から弱アルカリ性ではpHの増加とともに増加し、pH 9付近で最大値を示すが、それよりもアルカリ性(pH > 9.2)になると分配係数は逆に減少する。この傾向はすでに多数の研究で知られており、酸性-弱アルカリ性領域では H_3BO_3 よりも $B(OH)_4^-$ の方が吸収されやすいが、さらにアルカリ性が強くなると OH^- イオンと $B(OH)_4^-$ とが競合するためと説明されている^{138), 139), 141~143)}。

いくつかの吸着剤のpH依存性を見てみよう。50年以上も吸収精度の高さを誇るn-メチルグルカミンの場合、pHが酸性から弱アルカリ性に変化するにしたがって水中のホウ素除去率は上がるが、pHが9を超すと低下する¹⁴⁴⁾。アミン基修飾タンニンゲルも同様で、pHが9から11に上昇するにしたがってホウ素除去率が上がる¹⁴⁵⁾。天然産粘土であるベントナイト、イライトやセピオライトを、変性剤の一種であるノニルアンモニウム・クロリドで処理したものはホウ素除去剤として効果があるが、この場合も吸着能はpHによって大きく変わるのでpH調整が必要である¹⁴⁶⁾。

6. ホウ素同位体分析による研究成果

6.1 海洋堆積物におけるホウ素濃集機構

海成の碎屑性堆積物や堆積岩にホウ素は多く蓄積されている(3.3節)が、それはなぜか、ホウ素はどのような機構で取り込まれるのか、という疑問に対して古くから多くの論争がなされてきた。最近、この問題に対しては、ホウ素同位体研究からのアプローチが新たな展開を示してきた。

Szwarcz et al.¹⁴⁷⁾はイリノイ州産のイライト試料を合成海水に浸す室内実験を行い、イライトはホウ素を吸着すること、さらにホウ素中の ^{11}B よりも ^{10}B を30~40%も多く取り込むことを明らかにした。そして海水が ^{11}B に富むのは、海底堆積物中の粘土鉱物(イライト)が海水からホウ素を吸着するときに同位体効果が生じるためと結論した。

6.2 島弧マグマ中のホウ素の起源

Nomura et al.¹⁴⁸⁾は日本の多くの活火山において噴気ガスを採取し、その凝縮水についてホウ素の同位体の量比($^{11}B/^{10}B$)を測定した。その結果、東北日本弧及び琉球弧の火山ガスは4.07を示すが、伊豆-マリアナ弧の火山ガスは4.11と高い値を示した。その原

因として、後者の重いホウ素は海底堆積物が太平洋プレート沈み込みによって日本列島の地殻に付加されたことによってもたらされたと考えた。

この考えは、第四紀玄武岩のホウ素含有量が火山フロントに近い火山ほど高い(3.5節参照)という事実から導かれたシナリオと調和的である。さらに、ホウ素同位体組成($\delta^{11}B$)で比較すると、島弧火山岩は中央海嶺玄武岩(MORB)よりも正の値を示した。言い換えると $\delta^{11}B$ はホウ素(B/Nbで規格化した値、3.5節参照)と正の相関を示すのである。このことからホウ素に富む海洋堆積物や変質海洋地殻が海洋プレートの沈み込みによって島弧マグマに取り込まれたことが裏付けられた¹⁴⁹⁾。

6.3 雨水中のホウ素の起源

Sakata et al.¹⁵⁰⁾は、日本海沿岸の3か所において雨水を2006年3月までの4年3か月間連続して採取し、水質分析とホウ素同位体分析を行った。その結果、年間平均ホウ素濃度は 3.6×10^{-3} mg/L(秋田県能代市)、 2.9×10^{-3} mg/L(石川県中能登町)、 2.9×10^{-3} mg/L(長崎県松浦市)を示した。一方、ホウ素同位体組成($\delta^{11}B$)は3か所とも最大値+39.5%、平均値+26~+28%であった。最大値は海水の $\delta^{11}B$ に一致し、平均値は北太平洋域で採取された降水の $\delta^{11}B$ に近似している。また、3か所とも $\delta^{11}B$ と $(nss-SO_4^{2-}/B) \times 10^3$ との間に明瞭な負の相関が認められた。これらのデータから、雨水中のホウ素は2つの端成分を起源として、両者の混合で説明できる。第1は海水起源の雨水($\delta^{11}B$ が高く、 $nss-SO_4^{2-}/B=0$)、第2は人為汚染を受けた雨水($\delta^{11}B$ が低く、 $nss-SO_4^{2-}$ に富む)である。そして、後者については長距離輸送モデルの成果を適用して、アジア大陸における石炭燃焼によるホウ素と結論した。

Zhao and Liu⁹⁰⁾は中国貴陽市において降水中のホウ素濃度(4.3節参照)を求め、さらにホウ素同位体比を求めた($\delta^{11}B=2\sim30\%$)。そして、ホウ素の起源を海水、有機物やバイオマス、石炭燃焼の3者と仮定し、それぞれについてホウ素濃度とホウ素同位体比を求めて、3者の混合百分率としてそれぞれ32%、49%、19%を得た。このことから、貴陽市の大気環境は人為汚染の影響を強く受けていると結論し、さらに、ホウ素同位体比は人為汚染源を特定する上で非常に感度のよい観測武器になると指摘した⁹⁰⁾。

6.4 温泉水中の溶存成分の起源

Oi et al.¹⁵¹⁾は、鹿児島県指宿地域に分布する温泉水を37か所の泉源で採取し、ホウ素同位体比を測定した。その結果、 $\delta^{11}B$ 値は+2.1~39.4%の広い範囲を示し、各種温泉水のホウ素並びに含まれる溶存成分の起源は火山ガス(約+6%)と海水(+39%)の混合で説明された。この結果は従来の見解^{152), 153)}を支持している。

6.5 食料品の産地判別

日本人の主食であるコメは、ある時期、ブランド米の市場価格が高騰したために、産地虚偽表示が顕在化して社会問題になったことがある。そのため新食糧法（改正 JAS 法）が施行され、平成 13（2001）年度からコメの品種、産地、産年の表示が義務づけられた。その施行に際して、農業環境技術研究所においてコメの品種と産地を科学的に判別する技術開発がすすめられた。その結果、ホウ素及びストロンチウムの同位体比を測定すれば、国内産米、中国・ベトナム産米、カリフォルニア産米、オーストリア産米等の判別が可能であることが示された¹⁵⁴⁾。

Coetzee and Vanhaecke¹⁵⁵⁾は南アフリカ、フランス、イタリア産のワインについてホウ素同位体比を測定し、この方法が産地の識別に有効であることを明らかにした。

コメやワイン以外にも牛肉やミルク、チーズなど多くの食料品についても、多元素分析と各種安定同位体比測定を組み合わせることによって産地を特定する方法が数多く提案されている¹⁵⁶⁾。

7. 自然由来ホウ素による地下水汚染事例

7.1 海岸域における地下水塩水化とホウ素汚染

海岸付近では、地下水を汲み上げ過ぎると、海水が混ざり塩水化が生じる。淡水と塩水では微かな密度差（約 0.03 g/cm³）があるために、海水は地下水帯水層の下層部に侵入してくることから塩水侵入と呼ばれる。塩水侵入の形状がくさび（楔）状であることから塩水域は塩水くさびと呼ばれる。海水は潮汐や風等により水位が変動するし、地下水も降水や揚水等によって水位が変わり、さらに流動している。そのために、塩水地下水と淡水地下水の間には両者が混合した汽水域が形成される¹⁵⁷⁾。

海岸帯水層から地下水を揚水すると、淡水域の圧力水頭の低下により汽水域が上昇する。海水にはホウ素が高い濃度（4.5 mg/L）で含まれているため、汽水域の地下水のホウ素濃度は淡水よりも高い。これが海岸付近の地下水汲み上げにより生じるホウ素汚染である。

フッ素濃度も同じで、汽水域の地下水では海水起源のフッ素による汚染がしばしば認められる。ただし、興味深いことは、汽水の水質は海水と淡水（地下水）との機械的な混合に比べて、相対的に Ca²⁺に富み、Na⁺や SO₄²⁻、K⁺、B は減少している点である。これは、帯水層内での地下水は次第に水-岩石相互作用が進行するためであり、特にホウ素の場合はある種の粘土鉱物に吸着され易い⁹⁶⁾・¹⁴⁶⁾からである（11.6 節参照）。

環境地下水学分野では通常汽水域を無視して、淡水地下水と塩水地下水はシャープな界面（塩水-淡水界面）を境にしていると見なし、ガイベン・ヘルツベル

グの式やグローバーの式を用いて限界揚水量を算定して地下水の塩水化を防止するための対策を行っている¹⁵⁷⁾。

沿岸付近の地下水が過剰な汲み上げによって水位低下を引き起こすと、塩水の侵入を招く。その結果、地下水の塩分濃度が上がりイオン強度が上昇すると、それが引き金になって帯水層内の基質を占める粘土に吸着していたホウ素が脱着しやすくなる。したがって、沿岸地域の帯水層中の粘土量はホウ素による地下水汚染を評価するうえで重要な要素になり得る⁷⁹⁾。

7.2 地熱水による地下水のホウ素汚染

日本における地熱水や温泉水による地下水ホウ素汚染についての研究事例が見つからないので、ギリシャにおける事例を引用し、どのような調査手法から結論が導かれたかを見てみよう。Dotsika et al.¹⁵⁸⁾によると、ギリシャ国の中央マセドニア地方の地下水は EU の飲料水基準（1 mg/L）を超えていて、最高 6.45 mg/L に達している。ホウ素の起源を解明するために、地下水の安定同位体（酸素、水素、ホウ素、ストロンチウム、硫黄）が測定された。その結果、 $\delta^{11}\text{B}$ は 0 ~ 1‰ を示し、地熱地帯の熱水の組成に近似し、また Cl/B 比は海水のそれに比べて低いことから、ホウ素は地熱水起源であり、地下水が深層循環する過程で火成岩との水-岩石相互作用を反映していると考えられた。また ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比は、ストロンチウムの起源が深層地下水の帯水層母岩である花崗閃緑岩であり、石灰岩を帯水層とする浅層地下水は δD 及び $\delta^{18}\text{O}$ から天水起源であることが判明した。

8. ホウ素による人為汚染事例

8.1 人為起源のホウ素

地下水の環境基準にホウ素およびホウ素化合物が新たに測定対象項目として追加されたのは平成 9 年（1997 年）であり、これを受けて排水基準についても平成 13 年（2001 年）に水質汚濁法が定められた（表-5 参照）。しかし、排水基準はその後長らく暫定基準で運用されている（表-5）ので、顕著な排水汚染事例は少ないようである。一方、平成 15 年（2003 年）に土対法が定められたことから、ホウ素による土壌汚染（特に溶出量の基準値超過）が知られるようになった。

人為起源のホウ素としては、金属表面の処理工場・ガラス工場・エナメル工場等からの排水、石炭焼却灰の処分施設、半導体等を生産する工場等が考えられる¹³⁶⁾。事実、大阪市の製薬工場、川崎市の食品工場、四日市市の化学工場、大阪市の塗料工場等から地下水・土壌汚染が見つかった¹⁵⁹⁾。

海外では、肥料や殺虫剤、また家庭用洗剤に用いられているホウ素が原因で地下水や排水が過度に汚染されている事例が散見されるが、わが国ではこれが問題になった事例は少ないようである。

8.2 愛知県常滑市の事例

2002年に、愛知県常滑市の陶器工場の地下水から56.7倍のホウ素が検出され、土壤汚染も確認された。過去に使用したほうろう浴槽の釉薬が原因と考えられたが、周辺地域への拡散は認められなかった¹⁵⁹⁾。

8.3 大阪市北区の事例

2003年2月、大阪市北区梅田の超高層マンションを建設する予定地の土壤から、環境基準を上回る鉛・ヒ素・フッ素・ホウ素が検出された。予定地は、関西珪瑯(ほうろう)工場跡地であり、ほうろうや魔法ビンの原料や顔料に鉛・ヒ素・フッ素・ホウ素・水銀・カドミウム等の化合物を使用したり、ほうろう製品の廃棄物を敷地内に埋めたために、土壤が人為的に汚染されたと推定された¹⁶⁰⁾。調査の結果、深度7mのシルト層まで汚染が及んでいたため、汚染土壌の全量掘削除去と地下水揚水処理が実施された^{160), 161)}。

9. 土壤溶出量、含有量の基準値の設定根拠

ホウ素の基準値1 mg/Lの根拠は次のように説明されている。ラットを用いた催奇形性試験による最大無毒性量(NOEL)9.6 mg/kg/dayに基づき、不確定係数100を適用して、耐容一日摂取量(TDI)0.096 mg/kg/dayが設定された。次に、TDIに水の寄与率40%、体重50 kg、飲用量2 L/dayとして、基準値(環境基準値、水道水質基準値)は1 mg/L以下とした³⁵⁾。これらの基準値にしたがって、土対法の土壤溶出量の基準値も1 mg/L以下と定められている。

なお、環境基準は毎日2リットルを生涯にわたって連続的に飲み続けても人の健康に影響を及ぼさない水準を基にしているのもあって、一時的に基準をある程度超えても直ちに健康上の問題に結びつくものではない、という厚生労働省の見解¹⁶²⁾は分析値から健康リスクを判断する上で重要である。

一方、土壤含有量基準は、環境省における「土壤の含有量リスク評価検討会報告書¹⁶³⁾」の中で要措置レベルとして示されていて、ホウ素の場合、TDIの10%程度を割り振ると4,000 mg/kgとなると説明されている。なお、ここでの健康リスクは、土壤及び巻き上げられた土壤粒子の皮膚吸収や口からの土壤粒子の摂食を意味している。

10. 水質汚濁防止法と温泉排水の問題

上述(8章)のように、水質汚濁防止法が2001年(平成13年7月)に改正され、ホウ素はフッ素や硝酸性窒素とともに新しい排水基準の規制対象になった。ホウ素の場合10 mg/L(海域に排出する場合は230 mg/L)以下というのが新たな排水基準である(表-5)。この法律は、工場や事業所等からの排水中のホウ素などの濃度を規制するのが本来の目的である。そ

の基準に直ちに対応できない業種については猶予期間が与えられ、その間暫定排水基準(表-5)が適用されている。

ところが、その業種に温泉旅館が含まれていたので大きな社会問題になった。というのは、上記のように温泉水にホウ素を高濃度(11~1,559 mg/L)含む例は少なくなく、その温泉をかけ流しで利用している旅館は多いからである。さらに深刻な問題は、排水からホウ素を除去し処理するためには、装置の面で莫大な費用がかかる(11.8節参照)。したがって、現状のまま猶予期間が終了すれば旅館業の死活問題にもなりかねないからである。

環境省はフッ素・ホウ素除去装置のコストに見合う技術開発支援を環境技術実証事業(フッ素等廃水処理技術分野)⁴¹⁾として行ってきたが、平成18年度に2件の実証試験データが公表されただけで、技術の認証・認可は実現せず、暫定基準の適用をさらに3年間延期して平成25年6月末までとした。

11. ホウ素含有水の処理システム

ホウ素の処理方法には、①電気凝集法、②吸着処理法、③溶媒抽出法、④減圧蒸発固化法、⑤膜分離法、⑥鉱物系吸収資材法などが知られ、これらを組み合わせる場合もある^{136), 164), 165)}。ただし、実用化されている例は少なく、今後の改良あるいは新たな開発の余地が多い技術といわれている。

11.1 電気凝集法

文字通り凝集剤を用いてホウ素を電氣的に凝集・沈殿させる方法である。ホウ素は一般に水溶液中ではホウ酸(H_3BO_3)として存在するので、溶液をアルカリ性にしてホウ酸イオン($B(OH)_4^-$)に変える必要がある(図-3参照)。そのために、消石灰($Ca(OH)_2$)を添加して溶液をアルカリ性にし、さらに凝集剤である硫酸アルミニウム($Al_2(SO_4)_3$ 、硫酸バン土ともいう)を加えて、エトリンガイト($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$)を生成・沈殿させている。エトリンガイトの SO_4^{2-} はホウ酸イオンと容易に置換するので、溶液中のホウ素が効率的に除去される^{136), 164)}。

堀内・川口¹⁶⁶⁾は、ホウ素濃度が5 mg/L以下の地下水の電気凝集法による処理に対しては、アルミニウム電極に代えて鉄電極材を採用することによって除去率80%を達成できること、また、ホウ素濃度が25 mg/L以上の地下水に対しては、塩化マグネシウムを添加することによって環境基準値以下に低減できることを示した。

電気凝集処理は消費電力が小さい。そのため、コストが比較的安い点が長所である。今後は、太陽光などの自然エネルギーを活用した低環境負荷型の水処理技術の開発が期待される¹⁶⁶⁾。短所としては、ホウ素濃度にもよるが、多量の凝集剤が必要であり、結果的に

汚泥発生量も多量になることである。この点を改善するために、セッコウを添加し pH を 10～13 に調整すると、ホウ素除去率が向上するという提案¹⁶⁴⁾もあるが、さらなる検討が必要である。

11.2 吸着処理法

吸着剤によってホウ素を吸着除去する方法である。吸着剤にはイオン交換樹脂、酸化マグネシウム (MgO)、酸化ジルコニウム (ZrO₂)、酸化セリウム (CeO₂)、酸化アルミニウム (活性アルミナ)、活性炭、シリカゲルなどが用いられている^{136)、167)}。特に水酸化セリウム (Ce(OH)₄) はホウ素除去率が極めて高い¹⁶⁸⁾。

なお、酸化マグネシウムを用いた場合、処理過程で 2 次的に Mg(OH)₂ が生じるとホウ素吸着効果が減少するが、酸化マグネシウムに「おが屑」を混ぜて使うとカルボン酸が溶出し、吸収効果が改善されるという¹⁶⁹⁾。

最も吸着選択性が良く、各樹脂メーカーが採用しているのがキレート樹脂 (n-メチルグルカミン基を含むキレート樹脂、5.4 節参照) である¹⁷⁰⁾。使用後の樹脂は酸を通水して再生でき、ホウ素が回収できる点及び汚泥を発生しない点が長所である。一方、短所は吸着量に限界があり、再生コストが高い点である。ホウ素を吸着したイオン交換樹脂から回収する技術として、早川¹⁷¹⁾ は 2・3 のリサイクルシステムを紹介している。

11.3 溶媒抽出法

水には溶けにくい溶媒を用いて水中のホウ素を抽出除去する方法である。抽出剤には、ホウ素を物理的に溶解する薬剤、ホウ素と反応して中性のエステルをつくる薬剤、高 pH 域でホウ素と反応して沈殿を形成する薬剤に分けられる。ホウ素を沈殿物 (結晶) として回収するので、除去率も高いが、溶媒による 2 次汚染に対する注意が必要である。コストは高い^{165)、170)、172)}。

11.4 減圧蒸発固化法

排水を減圧状態で加熱し、水分を蒸発させ、ホウ素を残渣として除去する方法である。大型プラント運転になるため、電気等の消費が大きくコスト高である⁴¹⁾。

11.5 膜分離法

海水淡水化装置で使われている方法である。逆浸透 (RO) 膜を用いて排水中のホウ素を濃縮水へと移動させ、さらに得られた濃縮水を水分蒸発固化などの方法により再処理する⁴¹⁾。ランニングコストが高いのが難点である¹⁶⁵⁾。

11.6 鉱物系吸着資材法

環境省により、2008 年の環境技術実証モデル事業 (ETV) として選定された方法にボロン-C ホウ素除去システムがある。㈱ソフィアが開発した方法である。同社の紹介記事¹⁶⁵⁾を見ると、二液混合型の資材を添加してホウ酸イオンを沈殿させる一種の凝集沈殿法のようなのであるが、資材についての詳細は明らかでない。

Karahan et al.¹⁴⁶⁾ は粘土鉱物であるベントナイト及びイライトに塩化ノニルアンモニウムを表面修飾した鉱物系資材を開発し、それが水溶液からのホウ素の吸着除去に効果があることを実証的に示した。

福永ほか¹⁷³⁾ は火山性土壌混合物 (赤玉土にクリストバル岩を 1:1 に混合) を用いて、これに消石灰や硫酸アルミニウムを少量加えて 30 分間反応させたところ、ホウ素含有水の濃度が大幅に減少したと報告している。同様に、有馬ほか¹⁷⁴⁾ は火山灰によるホウ素の溶出低減効果について報告している。この場合、あるトンネル工事で発生した岩盤ズリ (白亜紀の石灰質泥岩) から基準値をこえてホウ素が溶出した (1.12 mg/L, pH=10.8) ことから、非晶質アルミニウム・鉄を多く含む火山灰を吸着層として用いた場合の効果を室内カラム試験で評価・検討した。その結果は良好で、火山灰の pH 緩衝能が作用したために浸出水の pH は中性付近で安定し、それによってホウ素濃度は低減したと考えられた。

村上ほか¹⁷⁵⁾ は、ハイドロタルサイト (Mg-Al-Cl 型合成ハイドロタルサイト) によるホウ素の吸着実験を行った。その結果、ハイドロタルサイトは希薄溶液 (10 mg/L 以下) の場合、ホウ素を短時間で吸着することを明らかにした。ただし、吸着はハイドロタルサイトによるものではなく、その一部が崩壊して生じた水酸化アルミニウムによると推察した (5.3 節参照)。

11.7 水耕栽培植物による方法

田村ほか¹⁷⁶⁾ は、排水中のホウ素低減策として水耕栽培植物を活用する方法を検討した。まず、約 50 種の植物から水耕栽培法に適し、しかもホウ素に対する抵抗性のある植物を選定し、次に選定された植物についてホウ素を含む培養液中でホウ素吸収能 (ホウ素処理能力) を調べた。その結果、ナス、タチアオイ、コナギ、クールミント、ツクサ、セリ、オランダガラシ等がホウ素の排水処理に利用できることを明らかにした。

11.8 温泉排水処理の実証実験

環境省は平成 20 年度に開いた検討会において、優先的にホウ素・フッ素等の排水対策を進めるべき温泉地を選定した。選定条件は、排水中のホウ素またはフッ素濃度が非常に高い、及び排水中の共存物質の種類が多くて濃度も高いである。これを受けて翌年度には、実施試験実施企業を公募した。応募してきた 8 社

11 技術の中から、ホウ素処理に対しては、① n-メチルグルカミン基を結合させた樹脂を用いる吸着技術、及び②粉体の無機性天然鉱物をペレット状にした「アドソープ」を用いる吸着技術を選定し、新安比温泉と松代温泉根で実証実験を行った。その結果、イニシアルコストは約 2.4～2.5 千万円、年間のランニングコストは 6.6～8.7 千万円と試算された¹⁷⁷⁾。

12. ホウ素汚染土壌の浄化

12.1 ファイトレメディエーション法

ファイトレメディエーションとは植物を用いた浄化方法である。土壌中のホウ素は、植物の根や茎にくらべて葉への集積度が高い。特に、木本類ではヤマグワ、エノキ、ムクノキ、ニワトコ、キョウチクトウなどが、また草本類ではヨウシュヤマゴボウ、ブタクサ、ツクサが有効である¹⁷⁸⁾。ホウ素汚染水の浄化に対しては、サンショウモ (*Salvinia natans*) が有効であるというポーランドにおける報告¹⁷⁹⁾がある。サンショウ (山椒) の葉に似た浮遊性水生シダで、わが国でも本州以南の水田や湖沼に自生する。

12.2 バイオレメディエーション法

バイオレメディエーションとは生物を用いた浄化方法であり、広義にはファイトレメディエーションをも含むが、微生物による浄化に限定して用いることもある。

上述 (3.8 節) したように、シアノバクテリアはカルサイトを作り出すことによってホウ素を沈殿させ、温泉水中のホウ素濃度を軽減する働きがある。これによって温泉水中のホウ素の 40% が除去されている事例があり、今後のホウ素処理システムとしての検討が望まれる。

Miwa and Fujiwara¹⁸⁰⁾ はトルコのホウ素汚染土壌等からホウ素を効果的に蓄積するバクテリアを分離し特定することに成功した。一方、生物の遺伝子レベルでは、ホウ素を輸送する媒体 (トランスポーター) が解明されていなかったため、生物のホウ素吸収や輸送を制御することは不可能とされていた。しかし、最近になってホウ素の輸送活性を持つ遺伝子が単離され、人為的にホウ素輸送を制御する技術へと発展する可能性が出てきた^{36), 181)}。この分野における今後の研究が期待される。

12.3 原位置での通水洗浄による浄化

上述したように、土壌中のホウ素が H_3BO_3 で存在する場合は土粒子に吸着されずに地下水によって拡散される。この理由から、三浦ほか¹⁸²⁾ はホウ素汚染土壌に対して原位置洗浄法が有効であろうと考え、原位置での通水洗浄の実証実験を行った。結果は良好でホウ素汚染地盤が浄化されることが示された。ただし、彼らは実証実験に先立って、現地の帯水層の土壌及び

地下水を採取し、2・3 の室内実験をもとにトリータビリティ試験を事前に行っている。

13. 廃棄物埋立処分場におけるホウ素問題

13.1 廃棄物埋立処分場の浸出水中のホウ素

国立環境研究所と地方自治体との共同で行われた廃棄物処分場浸出水の全国一斉調査 (1994～1997 年度) によると、一般廃棄物か産業廃棄物かを問わず、ほとんどすべての埋立地において浸出水が高濃度のホウ素 (0.13～84 mg/L, 中央値 1.4 mg/L) を含有することが明らかになった¹⁸³⁾。引き続き行われた調査 (1998～2000 年度) では、ある特定の一般廃棄物埋立処分場を対象として浸出水中のホウ素濃度が長期間 (15 カ月間) モニタリングされた¹⁸⁴⁾。その結果、期間中の代表値 (中央値) としては、浸出水 1.3 mg/L > 沢水 0.062 mg/L > 降水 0.0021 mg/L が得られた。降水中のホウ素は、水の蒸発散量を無視した場合、土壌を浸透することで約 30 倍、廃棄物を浸透することでさらに 20 倍濃度が上昇するといえる。また、浸出水中のホウ素の起源は廃棄物にあり、その起源は統計学的手法から焼却灰、飛灰、鉱滓、ガラス・陶磁器屑、FRP と推測した。

一方、長谷川ほか¹⁸⁵⁾ は様々な廃棄物中のホウ素全含有量及び溶出量 (環境省告示 46 号試験法に準拠) を測定し、以下のように結論している。① 廃棄物中の焼却灰、燃えがら、飛灰、ばいじん、鉱滓等のホウ素含有量中央値は約 100 mg/kg で、他の廃棄物よりも有意に高いが、それでも土壌平均の 3 倍程度である。② 浸出水中のホウ素の起源としては、含有量よりも溶出濃度の高い廃棄物である燃えがら、ばいじん、フライアッシュ、鉱滓、ガラス・陶磁器屑、FRP に注目すべきである。

13.2 石炭灰中のホウ素の洗浄除去と不溶化

最終処分場に石炭灰を埋め立てると、石炭灰中のホウ素が溶出し、その濃度が排水基準をも超えることが多い。その対策として、石炭灰からホウ素を除去する方法及び石炭灰中のホウ素を不溶化する方法が提案されている。

甚野・久保¹⁸⁶⁾ は石炭灰を埋立処分する前に、石炭灰を洗浄してホウ素を除去するための検討を行った。石炭灰試料は粒子密度が 2.20, 2.28, 2.39 g/cm³ の 3 種類があり、いずれも石英及びムライトを主成分にし、微量成分として酸化カルシウム、酸化マグネシウム、ルチル等を伴っていた。洗浄液としては水道水、海水、硫酸マグネシウム液、塩酸、シュウ酸等が、また固液比、洗浄回数、洗浄温度、攪拌時間等を様々な条件に設定して実験が行われた。その結果、希塩酸で洗浄することによって石炭灰中のホウ素の大部分が除去できることが明らかになった。

引き続き甚野・久保¹⁸⁷⁾ は、石炭灰からのホウ素の

溶出を抑制するために、5種類の添加材について不溶化処理効果を検討するための実験を行った。その結果、高炉セメントB種または石灰+石膏を用いた場合、ホウ素溶出量が土壌環境基準(1 mg/L以下)を満足した。これらの実験から、高炉セメントB種では固化体のpHが12以上に保持されること、一方、石灰+石膏ではエトリンサイト(11.1節参照)の生成が石灰のホウ素の不溶化に有効であると考えられた。

謝辞

本総説作成に際し、九州大学大学院工学研究院の笹木圭子教授には原稿を校閲していただいた。同理学研究院地球惑星科学部門の石橋純一郎准教授には海底熱水鉱床に関して貴重なご意見を賜った。ここに記して謝意を表する。

参考文献

- 1) 長倉三郎・井口洋夫・江沢 洋・岩村 秀・佐藤文隆・久保亮五(編)(1998):岩波理化学辞典. 第5版, 1854p., 岩波.
- 2) 環境省水・大気環境局(2011):平成21年度地下水質測定結果, 87p.
- 3) 日本水道協会(2010):水道水質データベース:水質分布表(原水)平均値. <www.jwwa.or.jp/mizu/list.html> [accessed Sep. 24, 2011].
- 4) 渡部和男(2011):国内重金属関連ニュース. <www.maroon.dti.ne.jp/bandaikw/news/metal/japan/japanmetal.htm> [accessed Sep. 26, 2011]
- 5) 島田允堯(2009):自然由来重金属等による地下水・土壌汚染問題の本質:ヒ素. 応用地質技術年報, No. 29, 31-59.
- 6) 島田允堯(2011a):自然由来重金属等による地下水・土壌汚染問題の本質:フッ素. 応用地質技術年報, No. 30, 3-29.
- 7) 島田允堯(2011b):自然由来重金属等による地下水・土壌汚染問題の本質:水銀. 応用地質技術年報, No. 30, 33-61.
- 8) 島田允堯(2013):自然由来重金属等による地下水・土壌汚染問題の本質:鉛. 応用地質技術年報 **32**, 1-27.
- 9) 桜井 弘(1997):元素111の新知識. 431p., 講談社.
- 10) 馬淵久夫 編(1994):元素の事典. 304p., 朝倉書店.
- 11) 長沢敬之助・M. クズヴァルド(1989):工業原料鉱物資源. 280p., 修学館.
- 12) 水町邦彦・後藤佐吉(1985):ホウ(硼)素. 平凡社大百科事典, 13, 865-866.
- 13) 原田準平(1973):鉱物概論. 第2版, 351p., 岩波.
- 14) Inghram, M. C. (1946): The isotopic constitution of tungsten, silicon, and boron. *Phys. Rev.*, **70**, 653-660.
- 15) Thode, H. G., MacNamara, J., Lossing, F. F. and Collins, C. B. (1948): Natural variation of the isotopic content of boron and its chemical atomic weight. *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 3008-3011.
- 16) McMullen, C. C., Cragg, C. B. and Thode, H. G. (1961): Absolute ratio of ^{11}B : ^{10}B in Searles Lake borax. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **23**, 147-149.
- 17) Shima, M. (1963): Geochemical study of boron isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **27**, 911-913.
- 18) Palmer, M. R. and Swihart, G. H. (1996): Boron isotope geochemistry: An overview. In E. S. Grew and L. M. Anovitz, eds., *Boron Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 709-744, Miner. Soc. America.
- 19) J. ヘフス著, 和田秀樹・服部陽子訳(2007):同位体地球化学の基礎. 383p., シュプリンガー・ジャパン.
- 20) Kakihana, H., Kotaka, M., Satoh, S., Nomura, M. and Okamoto, M. (1977): Fundamental studies on the ion-exchange separation of boron isotopes. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **50**, 158-163.
- 21) 谷内廣明・下条 純・萬谷健一(2003):濃縮ボロン製品の今後の展望. 神戸製鋼技報, **53**, (3), 23-25.
- 22) 梶原鳴雪(1980):元素の不思議な力—ライフサイエンスへの効用. 230p., 工業調査会.
- 23) 医用原子力技術研究振興財団(2011):ホウ素中性子捕捉療法(BNCT)とは. <www.antm.or.jp/06_bnct/01.html> [accessed May 1st, 2011].
- 24) Perroud, P. (2009): *Athena Mineralogy*. Department of Mineralogy, Faculty of Earth Science, University of Geneva. <http://un2sg4.unige.ch/athena/mineral/mineral.html> [accessed May 1st, 2011].
- 25) 櫻井欽一博士還暦記念事業会(1973):櫻井鉱物標本. 177p.
- 26) 大西政之(2009):岡山県布賀鉱山から発見された新鉱物・沼野石. 岩石鉱物科学, **38**, 25-27.
- 27) 伊藤秀章・笹井 亮・板倉 剛(2010):水中溶存ホウ素の不溶化分離方法, ホウ素溶存廃水の無害化方法及びホウ素資源の回収方法. 特許第4615234号.
- 28) Stamatakis, M. (1989): A boron-bearing po-

- tassium feldspar in volcanic ash and tuffaceous rocks from Miocene lake deposits, Samos Island, Greece. *Am. Miner.*, **74**, 230-235.
- 29) ボドリオ石 <<http://user.shikoku.ne.jp/peke/koudonol.html>> [accessed Nov. 15, 2010]
- 30) Dana, E. S. and Ford, W. E. (1965) : *A Text book of Mineralogy*. 4th ed., Modern Asia Ed., 851p., Charles Tuttle Co.
- 31) 吉田國夫(1992) : 鉍産物の知識と取引—工業用鉍物編—. 219-233, 通商産業調査会.
- 32) U.S.G. S. (2011) : Boron. *Mineral Commodity Summaries 2011*, 32-33, United States Geological Survey.
- 33) 松本茂野・目次英哉(2008) : トルコのほう素鉍業とその鉍石処理技術. JOGMEC 金属技術トピックス, 08-01号, 1-9.
- 34) 環境省(2009) : ほう素化合物. リスクコミュニケーションのための化学物質ファクトシート(2008年版), 818-884.
- 35) 環境省(2004) : 環境基準項目等の設定根拠等: ほう素. <<http://www.env.go.jp/council/toshin/t090-h1510/02.pdf>> [accessed Nov. 15, 2010]
- 36) 田中真幸・三輪京子・藤原 徹(2010) : 植物におけるホウ酸輸送の分子機構と制御. 生化学, **82**, 367-377.
- 37) 木村 優(1990) : 微量元素の世界. 190p., 裳華房.
- 38) ジョン・レニハン, 山越幸江訳(1991) : 証人席の微量元素. 258p., 地人書館.
- 39) Nable, R. O., Bañuelos, G. S. and Paull, J. G. (1997) : Boron toxicity. *Plant Soil*, **193**, 181-198.
- 40) Nielson, F. H. (1997) : Boron in human and animal nutrition. *Plant Soil*, **193**, 199-208.
- 41) 環境省(2005) : ほう素等排水処理技術について. 環境省環境技術実証事業検討会, 非金属資料, 16-1, 1-7.
- 42) Craw, D., Rufaut, C. G., Haffert, L. and Todd, A. (2006) : Mobilisation and attenuation of boron during coal mine rehabilitation, Wangaloa, New Zealand. *Sci. Total Environ.*, **368**, 444-455.
- 43) Rowe, R. I., Bouzan, C., Nabili, S. and Eckhart, C. D. (1998) : The response of trout and zebrafish embryos to low and high boron concentrations is U-shaped. *Bio. Trace Element Res.*, **66**, 261-270.
- 44) 製品評価技術基盤機構・化学物質評価研究機構(2008) : 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. 74p., 新エネルギー・産業技術総合開発機構. <http://www.safe.nite.go.jp/risk/files/pdf_hyoukasyo/304riskdoc.pdf> [accessed Nov. 15, 2010]
- 45) 食品安全委員会(2011) : 清涼飲料水評価書(案) ホウ素. 第11回化学物質, 汚染物質専門調査会清涼飲料水部会, 資料1-1, 46p. <www.fsc.go.jp/fscis/meetingMaterial/show/kai-20110221ko1/> [accessed Nov. 17, 2010]
- 46) Goldschmidt, V. M. (1954) : *Geochemistry*. A. Muir (ed.), 730 p., Clarendon Press.
- 47) Taylor, S. R. (1964) : Abundance of chemical elements in the continental crust : a new table. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **28**, 1273-1285.
- 48) Bowen, H. J. M. (1979) : *Environmental Chemistry of the Elements*. 333p., Acad. Press.
- 49) Krauskopf, K. B. (1979) : *Introduction to Geochemistry*, 647p., McGraw-Hill.
- 50) Mason, B. and Moore, C. B. (1982) : *Principles of Geochemistry*. 4th ed., 344 p., John Wiley & Sons.
- 51) Wedepohl, K. H. (1995) : The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, 1217-1232.
- 52) Taylor, S. and McLennan, S. M. (1995) : The geochemical evolution of the continental crust. *Rev. Geophys.*, **33**, 241-265.
- 53) Krauskopf, K. B. and Bird, D. K. (1995) : *Introduction to Geochemistry*. 3rd ed., 647p., McGraw-Hill.
- 54) Ivanov, V. V. (1996) : In R. Salminen et al., eds., 2004, *Geochemical Atlas of the Eastern Barents Region*. Elsevier, 548p.
- 55) 岩石標準試料 <<http://riodb02.ibase.aist.go.jp/geostandard/welcomej.html>> [accessed May 3, 2011]
- 56) 寺島 滋・岡井貴司・谷口政碩(1998) : アルカリ融解/誘導結合プラズマ発光分析法による地質標準試料中のホウ素の定量及び吸光光度法との比較. 分析化学, **47**, 451-454.
- 57) Goldschmidt, V. M. and Peters, C. (1932) : Zur geochemie des bors. *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math-Phys. Kl.* 528-545.
- 58) 相沢省一・赤岩英夫(1979) : 北海道夕張炭田地方に分布する古第三紀堆積岩のホウ素含量—古堆積環境指示元素としてのホウ素—. 地球化学, **13**, 32-40.
- 59) 佐藤賢司・酒井豊・石渡康尊・田中正生・楠田隆(2001) : 井戸水中ふっ素・ほう素の由来調査事例. 日本地質学会第108年学術大会講演要旨, 179.
- 60) 一国雅巳(1972) : 無機地球化学. 148p., 培風館.
- 61) Frederickson, A. F. and Reynold, R. C. Jr. (1960) : How measuring paleosalinity aids exploration. *Oil Gas J.*, **58**, 154-158.
- 62) Ishikawa, T. and Nakamura, E. (1993) : Bo-

- ron isotopes systematics of marine sediments. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **117**, 567-580.
- 63) Spivack, A. J., Palmer, M. R. and Edmond, J. M. (1987) : The sedimentary cycle of the boron isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**, 1939-1949.
- 64) Środoń, J. (2010) : Evolution of boron and nitrogen content during illitization of bentonites. *Clays Clay Miner.*, **58**, 743-756.
- 65) You, C. F., Spivack, A. J., Gieskes, J. M., Rosenbauer, R. and Bischoff, J. L. (1995) : Experimental study of boron geochemistry : Implication for fluid processes in subduction zones. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, 2435-2442.
- 66) 横山隆壽・朝倉一雄・関 照夫 (1989) : 石炭火力発電所排煙中微量物質の挙動調査. 電力中央研究所調査報告, T88087.
- 67) 伊藤茂男・横山隆壽・朝倉一雄 (2002) : 石炭火力発電所の微量物質排出実態調査. 電力中央研究所横須賀研究所調査報告, 通号02002, 19p.
- 68) Blowes, D. W. and Ptacek, C. J. (2004) : The geochemistry of acid mine drainage. In B. S. Lollar ed., *Environmental Geochemistry*, 149-204.
- 69) Moriguti, T., Shibata, T. and Nakamura, E. (2004) : Lithium, boron and lead isotope and trace element systematics of Quaternary basaltic volcanic rocks in northeastern Japan : mineralogical controls on slab-derived fluid composition. *Chem. Geol.*, **212**, 81-100.
- 70) 三好雅也・長谷中利昭・佐野貴司・福岡孝昭 (2009) : ホウ素を用いたスラブ由来流体の寄与の見積り—フィリピン海プレートの沈み込みと九州の第四紀火山活動—. 地球惑星科学関連学会合同予稿集, J240-016.
- 71) Miyoshi, M., Shimono, M., Hasenaka, T., Sano, T., Mori, Y. and Fukuoka, T. (2010) : Boron systematics of Hisatsu and Kirishima basaltic rocks from southern Kyushu, Japan. *Geochem. J.*, **44**, 359-369.
- 72) Marschall, H. R., Altherr, R., Gmeling, K. and Kasztovszky, Z. (2009) : Lithium, boron and chlorine as tracers for metasomatism in high-pressure metamorphic rocks : a case study from Syros (Greece). *Miner. Petrol.*, **95**, 291-302.
- 73) Shimada, N. (1977) : Lead-zinc ore deposits of the Tsushima Islands, Nagasaki Prefecture, with special reference to Shigekuma-type mineralization. *Mem. Fac. Sci., Kyushu Univ., Ser. D, Geol.*, **23**, 417-480.
- 74) Čopjaková, R., Buriánek, D., Škoda, R. and Houzar, S. (2009) : Tourmalinites in the metamorphic complex of the Svatka unit (Bohemian Massif) : a study of compositional growth of tourmaline and genetic relations. *J. Geosci.*, **54**, 221-243.
- 75) 秋友 勝・児崎章憲 (2006) : ホウ素の溶脱量および土壌中ホウ素の移動量に及ぼす雨量の影響. 日本土壌肥科学会講演要旨集, (52), 150.
- 76) 山田秀和・服部共生・下村 眞・人見 悟 (1985) : 土壌のほう素含量とその分布について. 京都府立大学学術報告, 農学, **37**, 195-202.
- 77) 秋友 勝・江口 亨 (1999) : ホウ素の土壌中における動態と作物に及ぼす影響 (第5報) —日本各地の土壌および作物のホウ素含量について—. 日本土壌肥科学会講演要旨集, (45), 228.
- 78) Sakata, M. (1987) : Relationship between adsorption of arsenic (III) and boron by soil and soil properties. *Environ. Sci. Technol.*, **21**, 1126-1130.
- 79) Pennisi, M., Bianchini, G., Muti, A., Kloppmann, W. and Gonfiantini, R. (2006) : Behaviour of boron and strontium isotopes in groundwater-aquifer interactions in the Cornia Plain (Tuscany, Italy). *Applied Geochem.*, **21**, 1169-1183.
- 80) Furst, M., Lowenstam, H. A. and Burnett, D. S. (1976) : Radiographic study of the distribution of boron in recent mollusk shells. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **40**, 1381-1386.
- 81) Kitano, Y., Okumura, M. and Idogaki, M. (1978) : Coprecipitation of borate-boron with calcium carbonate. *Geochem. J.*, **12**, 183-189.
- 82) Vengosh, A., Kolodny, Y., Starinsky, A., Chivas, A. R. and McCulloch, M. T. (1991) : Coprecipitation and isotopic fractionation of boron in modern biogenic carbonates. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 2901-2910.
- 83) Klochko, K., Cody, G. D., Tossell, J. A., Dera, P. and Kaufman, A. J. (2009) : Re-evaluating boron speciation in biogenic calcite and aragonite using ^{11}B MAS NMR. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **73**, 1890-1900.
- 84) 佐藤和也・田崎和江・奥野正幸・久保 博 (2010) : 長野県・松代温泉におけるバイオマットへのホウ素の濃縮. 地球科学, **64**, 63-75.
- 85) Fogg, T. and Duce, R. A. (1985) : Boron in the troposphere : distribution and fluxes. *J. Geophys. Res.*, **90**, (D2), 3781-3796.
- 86) Gast, J. and Thompson, T. (1959) : Evaporation of boric acid from seawater. *Tellus*, **3**, 344-347.

- 87) Martens, C. S. and Harris, R. C. (1976) : Boron in coastal North Florida rainfall. *J. Geophys. Res.*, **81**, 6371-6375.
- 88) 武藤 覚(1952) : 硼素の地球化学的研究(第3報) 雨水中の硼素(予報(2)). 日本化学雑誌, **73**, 446-448.
- 89) 武藤 覚(1953) : 硼素の地球化学的研究(第6報) 雨水および降雪中の組成成分の比較(2). 日本化学雑誌, **74**, 420-423.
- 90) Zhao, Z. Q. and Liu, C. Q. (2010) : Anthropogenic inputs of boron into urban atmosphere : Evidence from boron isotopes of precipitations in Guiyang City, China. *Atoms. Environ.*, **44**, 4165-4171.
- 91) 姚 俊学・吉村和久・栗崎弘輔・井倉洋二・高相徳志郎(2011) : クロマトロープ酸を担持した陰イオン交換カラムを用いる超微量ホウ酸のオンライン濃縮/HPLC 定量法の改良と沖縄県西表島の天然水分析への応用. 分析化学, **60**, 785-789.
- 92) 武藤 覚(1953) : 硼素の地球化学的研究(第5報) 河川中の硼素の降水による影響(4). 日本化学雑誌, **74**, 99-101.
- 93) 武藤 覚(1953) : 硼素の地球化学的研究(第7報) 普通河川の流程による組成成分の変化について(4). 日本化学雑誌, **74**, 576-578.
- 94) 相川嘉正(1977) : 箱根火山大涌谷における温泉及び河水のホウ酸含量. 温泉科学, **27**, 143-153.
- 95) 環境省水・大気環境局(2010) : 平成21年度公共用水域水質測定結果. 114p. <www.env.go.jp/water/suiki/h21/full.pdf> [Accessed Oct.15, 2011]
- 96) Vengoh, A. (2005) : Salinization and saline environments. In B. S. Lollar ed., *Environmental Geochemistry*, 333-365, Elsevier.
- 97) 環境庁(1999) : 平成10年度地下水質測定結果について. <www.env.go.jp/water/chikasui/chikasui_h10/index.html> [accessed July 25, 2011]
- 98) 高井健太郎・田瀬則雄(2000) : 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. 地下水学会誌, **42**, 145-157.
- 99) 幸 健・山口勝也(2005) : 熊本県における地下水中のほう素濃度の分布について. 熊本県保健環境科学研究所報, No. 35, 123-125.
- 100) Xu, R. J., Xing, X. R., Zhou, O. F., Jian, G. B. and Wei, F. S. (2010) : Investigations on boron levels in drinking water sources in China. *Environ. Monit. Assess.*, **165**, 15-25.
- 101) 板井啓明(2011) : ベンガル平野における天然由来のヒ素による大規模な地下水汚染の発生機構. 地球化学, **45**, 61-97.
- 102) Halim, M. A., Majumder, R. K., Nessa, S. A., Hiroshiro, Y., Sasaki, K., Saha, B. B., Saepulon, A. and Jinno, K. (2010) : Evaluation of processes controlling the geochemical constituents in deep groundwater in Bangladesh : Spatial variability on arsenic and boron enrichment. *J. Hazard. Mat.*, **180**, 50-60.
- 103) Harvey, C. F., Swartz, C., Badruzzaman, A. B. M., Keon-Blute, N., Yu, W., Ashraf Ali, M., Jay, J., Beckie, R., Niedan, V., Brabander, D., Oates, P., Ashfaq, K. N., Islam, S., Hemond, H. F. and Ahmed, M. F. (2002) : Arsenic mobility and groundwater extraction in Bangladesh. *Science*, **298**, 1602-1606.
- 104) Mitamura, M., Masuda, H., Itai, T., Minowa, T., Maruoka, T., Ahmed, K. M., Seddique, A. A., Dipak, B. K., Nakaya, S., Li, X. D., Uesugi, K. and Kusakabe, M. (2008) : Aquifer structure of arsenic contaminated groundwater in Sonargaon, Narayanganj, Bangladesh. *Jour. Geol.*, **116**, 288-302.
- 105) Leybourne, M. I., Peter, J. M., Johannesson, K. H., and Boyle, D. R. (2008) : The Lake Sait Martin bodied has a big impact on groundwater fluoride concentrations. *Geology*, **36**, 115-118.
- 106) Desbarats, A. J. (2009) : On elevated fluoride and boron concentrations in groundwaters associated with the Lake Sait-Martin impact structure, Manitoba. *Applied Geochem.*, **24**, 915-927.
- 107) 環境省自然環境局(2002) : 鉍泉分析法指針(改訂). 79p., 環境省.
- 108) 内務省東京衛生試験所(1929) : 日本鉍泉分析表. 衛生試験所彙報, (34), 1-240.
- 109) 厚生省東京衛生試験所(1940) : 日本鉍泉分析表. 衛生試験所彙報, (54), 1-195.
- 110) 多賀谷健夫(1942) : 硼素の地球化学的研究(第1報). 本邦鉍泉の硼酸含有量. 理化学研究所彙報, **21**, 165-180.
- 111) 黒田和夫・多賀谷健夫(1942) : 硼素の地球化学的研究(第2報). 東北地方の鉍泉の硼酸含有量. 理化学研究所彙報, **21**, 181-187.
- 112) 多賀谷健夫・浅利民彌(1942) : 硼素の地球化学的研究(第3報). 理化学研究所彙報, **21**, 188-189.
- 113) 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鉍泉の特色(1). 日本化学雑誌, **75**, 407-410.
- 114) 西村雅吉(1955) : 温泉の化学的研究(第30報) 温泉のホウ素含量について. 日本化学雑誌, **76**, 584-588.
- 115) 湯原浩三・瀬野錦蔵(1969) : 温泉学. 293p., 地人書館.

- 116) 野口喜三雄・中川良三(1970):青森県恐山温泉水およびその沈殿物のヒ素. 日本化学雑誌, **91**, 127-131.
- 117) 岩崎岩次(1970):火山化学. 229p., 講談社.
- 118) 加藤武雄・志田 勇(1971):秋田駒ヶ岳周辺の温泉および陸水. 火山, 第2集, **16**, 90-97.
- 119) 酒井幸子(1981):群馬県下の温泉水中のホウ酸含量. 温泉科学, **31**, 128-138.
- 120) 福田 理(1985):日本のホウ素資源と水溶型ホウ素鉱床—その2. 地質ニュース, (371), 40-55.
- 121) 野口喜三雄・相川嘉正・今橋正征・国友香子・米田礼子・荒木 匡(1974):群馬県四万温泉の地球化学的研究. 温泉科学, **24**,
- 122) 野口喜三雄(1979):温泉の化学成分. 温泉科学, 29, 213-236.
- 123) 新安比温泉静流閣 <www.mizuhiroba.jp/material/images/waterdb/seiryu_sampledata.gif> [accessed Nov. 22, 2011]
- 124) 国民宿舎松代荘 <www.matusirosou.com/f-hotspa/matusiro.pdf> [accessed Nov. 22, 2011]
- 125) Guo, Q., Wang, Y. and Liu, W. (2008): B, As, and F contamination of river water due to wastewater of the Yangbajing geothermal power plant, Tibet, China. *Environ. Geol.*, **56**, 197-205.
- 126) Bernard, R., Taran, Y., Pennisi, M., Tello, E. and Ramirez, A. (2011): Chloride and boron behavior in fluids of Los Humeros geothermal field (Mexico): A model based on the existence of deep acid brine. *Applied Geochem.*, **26**, 2064-2073.
- 127) 井上岳治(2004):逆浸透膜. 繊維と工業, 60, 163-165.
- 128) 北野 康(1990):炭酸塩堆積物の地球化学—生物の生存環境の形成と発展. 391p., 東海大出版会.
- 129) Faure, G. (1991): *Principles and Applications of Inorganic Geochemistry*. 626 p., MacMillan Pub.
- 130) Magara, Y., Tabata, A., Kohki, M., Kawasaki, M. and Hirose, M. (1998): Development of boron reduction system for sea water desalination. *Desalination*, **118**, 25-34.
- 131) Pérez, N., Hernández, P., Castro, L., Salazar, J., Notsu, K., Mori, T. and Okada, H. (2002): Distribution of boron and ammonia in soil around Usu volcano, Japan, prior to 2000 eruption. *Bull. Volcanol. Soc. Japan*, **47**, 347-351.
- 132) You, C. F., Butterfield, D. A., Spivack, A. J., Gieskes, J. M., Gamo, T. and Campbell, A. J. (1994): Boron and halide systematic in sub-marine hydrothermal systems: Effect of phase separation and sedimentary contributions. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **123**, 227-238.
- 133) Mottl, M. J., Seewald, J. S., Wheat, C. G., Tivey, M. K., Michael, P. J., Proskurowski, G., McCollom, T. M., Reeves, E., Sharkey, J., You, C.F., Chan, L.H. and Pichler, T. (2011): Chemistry of hot springs along the Eastern Lau spreading center. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **75**, 1013-1038.
- 134) Ishibashi, J., Nakaseama, M., Seguchi, M., Yamashita, T., Doi, S., Sakamoto, T., Shimada, K., Shimada, N., Noguchi, T., Oomori, T., Kusakabe, M. and Yamanaka, T. (2008): Marine shallow-water hydrothermal activity and mineralization at the Wakamiko crater in Kagoshima bay, south Kyushu, Japan. *J. Vol. Geotherm. Res.*, **173**, 84-98.
- 135) Choi, W. -W. and Chen, K. Y. (1979): Evaluation of boron removal by adsorption on solids. *Environ. Sci. Technol.*, **13**, 189-196.
- 136) 恵藤良弘・朝田裕之(1999):新規健康項目に追加されたホウ素の対策. 用水と廃水, **42**, (10), 53-58.
- 137) 五十嵐敏文・下垣 久(1998):バッチ法およびカラム法によるホウ素の地中移行特性. 地下水学会誌, **40**, 121-132.
- 138) Goldberg, S., Suarez, D. L. and Shouse, P. J. (2008): Influence of soil solution salinity on boron adsorption by soils. *Soil Sci.*, **173**, 368-374.
- 139) Goldberg, S and Glaubig, R. A. (1985): Boron adsorption on aluminum and iron oxide minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **49**, 1374-1379.
- 140) 坂田昌弘(1986):土壌へのヒ素とホウ素の吸着特性. 電力中央研究所報告, No. 285049, 29p.
- 141) Keren, R., Gast, R. G. and Bar-Yosef, B. (1981): pH-dependent boron adsorption by Na-montmorillonite. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **45**, 45-48.
- 142) Keren, R. and Gast, R. G. (1983): pH-dependent boron adsorption by montmorillonite hydroxyl-aluminum complexes. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **47**, 1116-1121.
- 143) Keren, R. and Communar, G. (2010): Boron sorption on waste water dissolved organic matter: pH effect. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **73**, 2021-2025.
- 144) Li, X., Liu, R., Wu, S., Liu, J., Cai, S. and Chen, D. (2011): Efficient removal of boron acid by N-methyl-D-glucamine functionalized silica-polyallylamine composites and its adsorp-

- tion mechanism. *J. Colloid Interface Sci.*, **361**, 232-237.
- 145) Morisada, S., Rin, T., Ogata, T., Kim, Y. H. and Nakano, Y. (2100) : Adsorption removal of boron in aqueous solutions by amine-modified tannin gel. *Water Res*, **45**, 4028-4034
- 146) Karahan, S., Yurdakoc, M., Seki, Y. and Yurdakoc, K. (2006) : Removal of boron from aqueous solution by clays and modified clays. *J. Colloid Interface Sci.*, **293**, 36-42.
- 147) Schwarcz, H. P., Agyei, E. K. and McMullen, C. C. (1969) : Boron isotopic fractionation during clay adsorption from sea-water. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **6**, 1-5.
- 148) Nomura, M., Kanzaki, T., Ozawa, T., Okamoto, M. and Kakihana, H. (1982) : Boron isotopic composition of fumarolic condensates from some volcanoes in Japanese island arcs. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**, 2403-2406.
- 149) Ishikawa, T. and Nakamura, E. (1994) : Origin of the slab component in arc lavas from across-arc variation of B and Pb isotopes. *Nature*, **370**, 205-208.
- 150) Sakata, M., Natsumi, M. and Tani, Y. (2010) : Isotopic evidence of boron in precipitation originating from coal burning in Asian continent. *Geochem. J.*, **44**, 113-123.
- 151) Oi, T., Ikeda, K., Nakano, M., Ohsaka, T. and Ohsaka, J. (1996) : Boron isotope geochemistry of hot spring waters in Ibusuki and adjacent area, Kagoshima, Japan. *Geochem. J.*, **30**, 273-287.
- 152) Sakai, H. and Matsubaya, O. (1974) : isotopic geochemistry of the thermal waters of Japan and its bearing on the Kuroko ore solutions. *Econ. Geol.*, **69**, 974-991.
- 153) 池見洋明・千葉 仁(1993) :薩南地熱地域における天水 - 海水 - 岩石相互作用の熱水組成に対する影響. 日本地熱学会学術講演会講演要旨集, 44.
- 154) 織田久男・川崎 晃(2002) :微量元素の同位体比測定による米の産地国判別. ぶんせき, 2002年2月号, 678-683.
- 155) Coetzee, P. P. and Vanhaecke, F. (2005) : Classifying wine according to geographical origin via quadrupole-based ICP-mass spectrometry measurements of boron isotope ratios. *Anal. Bioanal. Chem.*, **383**, 977-984.
- 156) Kelly, S., Heaton, K. and Hoogewerff, J. (2005) : Tracing the geographical origin of food : The application of multi-element and multi-isotope analysis. *Trends Food Sci. Technol.*, **16**, 555-567.
- 157) 藤縄克之(2010) :環境地下水学. 354p., 共立出版.
- 158) Dotsika, E., Poutoukis, D., Kloppmann, W., Guerrot, C., Vputsa, D. and Kouimtzis, T. H. (2010) : The use of O, H, B, Sr and S isotopes for tracing the origin of dissolved boron in groundwater in Central Macedonia, Greece. *Applied Geochem.*, **25**, 1783-1796.
- 159) 日本地下水学会編(2006) :地下水・土壤汚染の基礎から応用—汚染物質の動態と調査・対策技術. 313p., 理工図書.
- 160) 畑 明郎(2004) :拡大する土壤・地下水汚染. 220p., 世界思想社.
- 161) 姜 永根(2003) :土壤汚染問題とリスクコミュニケーション. 安全工学, **42**, 421-427.
- 162) 厚生労働省(2002) :現行の水質基準の考え方について. 第2回厚生科学審議会生活環境水道部会水質管理専門委員会資料, 4. (2) 化学物質に係る基準.
- 163) 環境省環境管理局水環境部土壤環境課(2001) :土壤の直接摂取によるリスク評価等について. 土壤の含有量リスク評価検討会報告書(平成13年8月2日報道発表).
- 164) 工藤 聡・坂田昌弘(2002) :硫酸アルミニウムと消石灰による排水中のホウ酸の凝集沈殿処理—セッコウ添加によるホウ酸除去率の向上—. 日本化学会誌, **2002**, (2), 265-268.
- 165) 占部正尚(2008) :鉍物系吸着資材を用いたホウ素・フッ素の低コスト処理対策. 環境浄化技術, **7**, 30-34.
- 166) 堀内澄夫・川口正人(2011) :電気凝集法による排水からのホウ素除去. 清水建設研究報告, No.88, 107-114.
- 167) 谷藤浩介・清家 泰・奥村 稔(2009) :シリカゲルによる水中のホウ素の吸着除去. 分析化学, **58**, 767-770.
- 168) 四元利夫(2010) :ホウ素吸着剤とセリウム系凝集剤による汚泥負荷の少ないホウ素処理技術. 資源環境対策, **46**, (7), 73-75.
- 169) Sasaki, K., Takamori, H., Moriyama, S., Yoshizawa, H. and Hirajima, T. (2011) : Effect of saw dust on borate removal from groundwater in bench-scale simulation of permeable reactive barriers including magnesium oxide. *J. Hazardous Materials*, **185**, 1440-1447.
- 170) 朝田裕之(2008) :最新のホウ素処理技術. 環境浄化技術, **7**, 18-22.
- 171) 早川 智(2004) :排水中のホウ素リサイクルシステム. 化学装置. 2004年8月号, 65-71.
- 172) 朝田裕之・恵藤良弘(2000) :フッ素とホウ素の処

- 理技術・環境技術, **29**, 283-289.
- 173) 福永 均・星 幸二・榊原一彦・安井克幸(2005): 無機系吸着剤によるホウ素除去. 愛知県産業技術研究所常滑窯業技術センター研究報告, No. 4, (PDF 版).
- 174) 有馬孝彦・佐藤大樹・五十嵐敏文・田本修一・龍原毅(2011): 天然火山灰吸着層を用いた掘削ずりからのヒ素およびホウ素の溶出低減. 応用地質, **52**, 88-96.
- 175) 村上崇幸・荒川浩輔・大島久満・桑原智之・佐藤利夫(2008): 無機層状イオン交換体ハイドロタルサイト化合物を用いた排水からのフッ素・ホウ素回収技術に関する検討. 日本海水学会会誌, **62**, 152-156.
- 176) 田村良三・結城 修・北嶋永一(2008): ホウ素の排水処理技術開発のための基礎的検討(植物を利用した排水中のホウ素の低減策). 新潟県保健環境科学研究所年報, **23**, 95-98.
- 177) 環境省(2009): 平成21年度ほう素, ふっ素, 硝酸性窒素等に係る排水基準検討調査. 平成21年度温泉排水処理技術開発普及等調査検討報告書, 12p. <www.env.go.jp/water/onsen-haisui/tech/rep_h21.pdf> [Accessed Dec. 30, 2011]
- 178) 浅田素之・海見悦子(2005): 植物を用いた浄化手法(ファイトレメディエーション) 実用化の展望. 環境技術, **34**, 264-271.
- 179) Holtra, A., Traczewska, T. M., Sitarska, M. and Zamorska-Wojdyla, D. (2010): Assessment of the phytoremediation efficiency of boron-contaminated waters by *Salvinia natans*. *Environ. Protection Engineering*, **36**, (4), 87-94.
- 180) Miwa, H. and Fujiwara, T. (2009): Isolation and identification of boron-accumulating bacteria from contaminated soils and active sludge. *Soil Sci. Plant Nutrition*, **55**, 643-646.
- 181) Tanaka, M. and Fujiwara, T. (2008): Physiological roles and transport mechanisms of boron: perspective from plants. *Pflügers Arch - Eur. J. Physiol.*, **456**, 671-677.
- 182) 三浦俊彦・井出一貴・久保 博・藤井研介・西田憲司(2007): ほう素汚染土壌地盤への現位置洗浄処理の適用. 大林組技術研究所報, No. 71, 1-26.
- 183) 白石寛明(1999): 廃棄物埋立処分に起因する有害物質暴露量の評価手法に関する研究. 国立環境研究所特別研究報告, SR-28-99', 54p. <<http://www.nies.go.jp/kanko/tokubetu/pdf/972219-1.pdf>> [accessed Sep. 11, 2011]
- 184) 森田昌敏・安原昭夫(2001): 廃棄物埋立処分における有害物質の挙動解明に関する研究. 国立環境研究所特別研究報告書, SR-40-2001, 65p., 国立環境研究所.
- 185) 長谷川陽一・松脇崇晃・吉永 淳・柳沢幸雄・貴田晶子・安原昭夫・中杉修身・松江秀明・米沢伸四郎(2001): 廃棄物のホウ素含有量と溶出量. 環境化学, **11**, 17-25.
- 186) 甚野智子・久保 博(2002): 石炭灰の酸洗浄によるほう素除去野基礎的実験. 大林組技術研究所報, No. 65, 95-100.
- 187) 甚野智子・久保 博(2003): 石炭灰のほう素不溶化処理に関する研究. 大林組技術研究所報, No. 66, 89-94.