

# 奈良盆地北部における帯水層の形成機構と 地下水の水質組成に関する研究

Chemical Characteristics of Groundwater in Nara basin

細野 義純\*

Yoshizumi Hosono

## I 研究目的

奈良市を中心とする奈良盆地北部は、古くから多くの人々が居住し、生活の営まれた地域であるが、彼らが生活のために用いられてきた水は、どのように確保されていたか、その実態については必ずしも明らかではない。また、現在でもこの地域の地下水に関するまとまった研究報告例は殆ど無く、全国的な視点からみても研究の空白域であると言える。

この研究は、このような状況下に鑑み、浅層・深層を含む地下水について、水文地質学的方法によって、奈良盆地の形成時における帯水層の生成過程と、地球化学的方法によって地下水の水質組成の特徴を把握し、奈良盆地北部の地下水の賦存機構を知り、往時の地下水の利用を探るとともに、近年の都市開発等により、現在顕在化しつつある環境汚染等に係わる水質悪化を防止し、将来において望ましい地下水環境を保全するために留意すべき条件や要因について考察する。

## II 研究方法

①調査対象：奈良盆地北部にある浅井戸および湧水、ならびに深井戸による深層被圧地下水等について、できるだけ等分布となるよう調査地点を選定し、必要量の採水と分析を行った。浅井戸については前年度に所在の確認された井戸の中から60カ所を選択したほか、新たに50カ所余を加え、分布の充実に努めた。深井戸については上水道用水源井戸のある大和郡山市、天理市についての情報提供を得た。上水道用井戸水源のない地域については事業所等の既存地質資料等の収集につとめ解析を行った。

②水質調査項目：地下水はもちろんのこと、河川等の表流水にも適用できる水質比較の方法

として、世界的に用いられているPiper (1944) によって提唱されたトリリニア・ダイアグラムによる表現法をもとに研究を行った。

この方法は水質の主要成分を、カチオンについては  $(Ca^{2+} + Mg^{2+})$  と  $(Na^+ + K^+)$ 、アニオンについては  $(SO_4^{2-} + Cl^-)$  と  $(CO_3^{2-} + HCO_3^-)$  の4グループに区分し、さらに、カチオン、アニオンの別に、それぞれの当量濃度 (epm) の比で、トリリニア・ダイアグラム上にプロットするもので、この図の内部を50%の線で区分し、Carbonate Hardness (I型)、Carbonate Alkali (II型)、Non-Carbonate Hardness (III型)、Non-Carbonate Alkali (IV型)、に区分する。この方法によれば、いくつもの異なる水質の比較を容易にできる利点がある。

この方法では、必要とする水質分析の項目は、カルシウムイオン、マグネシウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、炭酸イオン、重炭酸イオン、塩化物イオン、硫酸イオンの8項目となる。このうち、炭酸イオンはpHが8.3を越える限られた水環境下で存在することから、採水後、最初を実施するpHの測定によって、以後の分析の要不要が明らかにされる。本研究地域では、このようなpH値を示す部分は存在しなかった。

実際に自然界に溶存する水質成分は、この8種のイオンで殆どを占め、他のイオンは一般に微量か、または特殊な地質条件のもと(火山や温泉、大規模な鉱体の存在等)で形成されるものであると考えられている。

本研究では標題のように広域に及ぶ水文地質構造と帯水層の形成条件から地域に固有な自然条件としての水質組成を捉えようとするものであり、特殊な物質による環境汚染を解明するという立場をとるものではない。したがって、原則的には上記の一般的な成分を正確・適切に把握することができれば、目的を果たすことが可能と考える。

③水質調査方法についての検討：上記の各種イオンに関する水質分析の手法については、従来から多くの方法が採用されてきたが、最近では高価な機器分析に依存する部分が多くなってきた。とくに、環境基本法に基づく水質汚濁防止法の規定により、各自治体等は公共用水域及び地下水に関して、一定の測定項目及び測定頻度を定め、定期的に水質調査を実施することとしている。この測定項目の数量は環境省告示で定める相当規模のものであり、所要時間の上からも、高級な機器分析によらなければ処理できないと思われる内容のものが多くなっている。

この様な社会的背景のもとで、本学のように、高級な機器分析の用意のない条件のもとでは、本研究で用いようとする分析方法が、これらの機器分析から得られる結果に見劣りすることなく、匹敵できる精度が得られるかという点は重要な課題であった。検討の結果は本研究で用いる方法は原理においても劣るものではなく、場合によっては、むしろすぐれた面すらあることが確認された。ただし、所要時間に関しては手間暇を要することは致し方はないが、結果においては、一部の成分を除けば十分に自信を持って提示できるものであることを確認した。

本研究で取りあげる分析項目とその試験方法は、現在、一般的に運用されている分析方法とどのような違いがあるか明らかにしておきたい。

前記の環境基準をはじめ、告示の定め等を含め、一般に定着している水質分析方法としては、

工業標準化法に基づいて、日本工業標準調査会の審議を経て主務大臣（経済産業大臣）が日本工業規格（JIS）として制定し、5年を経過する日までに上記調査会の審議に付され、速やかに、確認、改正又は廃止されることとなっている。

水質分析に関しての現用の規格は、工業用水試験方法（JIS K0101-1998）〔以下、「K0101」と記す〕。工場排水試験方法（JIS K0102-1998）〔以下、「K0102」と記す〕。が最新のものとなっている。

これらの規格中に採用されている方法と、本研究で実施した方法を、それぞれの水質ごとに比較し、規格に記されている精度を列記すると、以下のように整理される。

ナトリウムイオン；K0101ではフレイム光度法（繰り返し分析精度：変動係数で3～10%）、フレイム原子吸光法（繰り返し分析精度：変動係数で2～10%。「装置、測定条件によって異なる」の添記）、イオン電極法（繰り返し分析精度：変動係数で5～20%）、イオンクロマトグラフ法（繰り返し分析精度：変動係数で2～10%。「装置、測定条件によって異なる」の添記）。K0102ではフレイム光度法、フレイム原子吸光法、イオンクロマトグラフ法が採用されている。精度はK0101のそれと同じである。

本研究では、ヘキサ科学製・炎光光度計FP-3B形を供用した。JISに適合したものであるか否かについては明らかではない。かつてのJIS（K0101-1966）に炎光分析装置（精度：±3%）の記載があったが、この名残りの機器と思われる。

カリウムイオン；K0101、K0102とも同様な記載で、フレイム光度法、フレイム原子吸光法、炎光光度法、イオンクロマトグラフ法が採用されている。精度に関する記述はナトリウムイオンの場合と同じである。

本研究ではナトリウムイオンの場合と同様に、ヘキサ科学製・炎光光度計FP-3B形を供用した。かつてのJIS（K0101-1966）の炎光分析装置の記載では、カリウムイオンの場合には、精度：±5%と記載されている。

全硬度・カルシウムイオン・マグネシウムイオン；K0101、K0102とも同様な記載で、キレート滴定法、フレイム原子吸光法（繰り返し分析精度：変動係数で2～10%。「装置、測定条件によって異なる」の添記）、ICP発光分光分析法（繰り返し分析精度：変動係数で2～10%。「装置、測定条件によって異なる」の添記）、が採用されている。結果の数値を導く手順は機器分析の場合と滴定の場合とでは若干異なっている。カルシウムイオン・マグネシウムイオンは、それぞれカルシウム硬度・マグネシウム硬度から計算する（硬度はいずれも炭酸カルシウム濃度で表現する、単位は $\text{mg CaCO}_3/\text{l}$ ）。そして、全硬度=カルシウム硬度+マグネシウム硬度の関係にある。機器分析の場合では、カルシウム濃度・マグネシウム濃度を最初に決定し（単位は $\text{mg}/\text{l}$ ）、それから全硬度を計算するが、機器分析によらないキレート滴定法の場合では、EDTA（エチレン・ジ・アミン・四酢酸二ナトリウム）試薬により、最初に全硬度を滴定に

よって決定し、次いで滴定によってカルシウム硬度を決定する。さらに、全硬度からカルシウム硬度を減じて、マグネシウム硬度を算出する。また、当量と分子量から導かれた、分子に固有な一定の係数を硬度の値 ( $\text{mg Ca CO}_3 / \text{l}$ ) に乗ずることにより、濃度の値 ( $\text{mg} / \text{l}$ ) を算出する。

本研究ではEDTAによるキレート滴定法を用いている。ただし、カルシウム硬度を得るプロセスの一部で、検水がpH12付近でEDTAがカルシウムイオンと錯化合物をつくる性質を利用する段階で、塩酸ヒドロキシアミンとシアン化カリウム10%溶液を加える規定があるが、当該試薬は極めて危険な毒薬であるために万が一の事態を考慮して使用を躊躇し、塩酸ヒドロキシアミンの使用のみにとどめている。両試薬の使用目的が何であるかについては規格に記載はないので明らかではないが、多分妨害イオンとしての鉄イオンの除去ではないかと想像している。今のところ、目立った不都合は感じていないが、本報告でのデータをも含め、今後、解釈と運用にあたっては、このプロセス変更の結果、生じる誤差の発生等の可能性には留意しておく必要がある。

重炭酸イオン；K0101, K0102には、ともに重炭酸イオンについての規定はない。従来から伝統的にメチルオレンジとプロムクレゾールグリーンを混合した指示薬を用意し、pH4.8に至るまでの酸消費量を炭酸カルシウム濃度で定め、これをM-アルカリ度と称した。このM-アルカリ度の値に重炭酸イオンに対する当量比を乗じることによって重炭酸イオンの濃度を求めることとしている。K0101, K0102には酸消費量 (pH4.8) といった規定がある。これまで、曖昧であった部分が明確になったと評価することもできよう。ただし、微妙な違いも認められる。そのひとつは従来から滴定のために使用されてきた硫酸がK0102では塩酸に代えられている。K0101では、従来通りの硫酸が採用されている。理由についての記載はない。酸消費量の終点の判定には指示薬による方法と、別にJISに規定されたpH計による方法が併記されている。K0101では指示薬による方法について規定し、指示薬による変色が明らかでない場合にはpH計を使用することが備考として注記されている。逆にK0102ではpH計による操作法が規定されており、備考としてpH計に代え、指示薬を用いて滴定してもよいと注記されている。

本研究では従来どりの、メチルオレンジ・プロムクレゾールグリーンの混合指示薬によりN/50硫酸で滴定し、これをMアルカリ度と定める。そして、Mアルカリ度 ( $\text{mg Ca CO}_3 / \text{l}$ ) に1.22を乗じた値を重炭酸イオンの濃度 ( $\text{mg} / \text{l}$ ) とする方法を用いている。

Mアルカリ度と全硬度との関係から炭酸塩硬度と非炭酸塩硬度が導かれる。

Mアルカリ度 < 全硬度ならば、 全硬度 - Mアルカリ度 = 非炭酸塩硬度、

Mアルカリ度  $\geq$  全硬度ならば、 硬度はすべて炭酸塩硬度

となる。炭酸塩硬度は従来から言われてきた一時硬度。非炭酸塩硬度は永久硬度に相当する。

塩化物イオン；K0101では、チオシアン酸水銀吸光光度法 (繰り返し分析精度：変動係数で2~10%)、硝酸水銀(II)滴定法、硝酸銀滴定法、イオン電極法 (繰り返し分析精度：変動係数

で5~20%)、イオンクロマトグラフ法(繰り返し分析精度:変動係数で2~10%)が採用されている。K0102では、K0101に採用されているもののうち、硝酸銀滴定法、イオン電極法、イオンクロマトグラフ法のみが採用されている。これらのうち、機器分析によらないものは、硝酸水銀(Ⅱ)滴定法、硝酸銀滴定法であるが、K0102では硝酸水銀(Ⅱ)滴定法は外されている。その理由は何であるか明らかではない。硝酸水銀(Ⅱ)滴定法は、定量下限範囲にしてみても、精度的にみても、硝酸銀滴定法よりも優ると思われるのだが、あるいは、水銀が有害であるということかも知れないが、とするとK0101で採用されているのは何故であるのか分かり難い。ますます機器分析に傾いてしまうのではないだろうか。本研究では、0.0141Nの硝酸第二水銀による滴定法によっている。この方法は硝酸銀法よりも新しい方法であるが、すでに半世紀近くの期間、利用され続けてきた事実は信頼に値するものとして受け入れたい。精度等については、JIS K0101-1966の記述によれば、定量範囲0.2~5 mgで、精度は $\pm 10 \sim \pm 2\%$ とされていた。

硫酸イオン; K0101では、クロム酸バリウム-ジフェニルカルバジド吸光光度法(繰り返し分析精度:変動係数で3~10%)、クロム酸バリウム吸光光度法(繰り返し分析精度:変動係数で5~10%)、重量法(古くから知られた手法で硫酸イオンを硫酸バリウムとして沈殿させ濾過後、濾紙を灰化させて重量を測定する方法で、定量範囲10mg以上、繰り返し分析精度:変動係数で2%)、イオンクロマトグラフ法(繰り返し分析精度:変動係数で2~10%)。K0102には、クロム酸バリウム吸光光度法(K0101と同じ内容)、重量法(K0101と同内容)、イオンクロマトグラフ法(K0101と同内容)、が採りあげられており、K0101で採りあげられているクロム酸バリウム-ジフェニルカルバジド吸光光度法は採りあげられていない。

本研究では島津製作所製分光光度計UV1200型を供用し、同時にオプションとしての水質測定プログラムパックを用いることとした。このセットで使用する試薬は共立理化学研究所が指定した1検水ごとにパックされた専用の試薬を用いることとなっている。硫酸イオンの場合、測定原理は硫酸バリウム比濁法と明記されている。かつては光電比色(濁)計を使い、検水中に塩化バリウム溶液を注ぎ、硫酸バリウムの白濁液を作り、光電管の光路中に当ててその減衰状況を電気計器の指示により、既知濃度の標準液から作成した検量線により、硫酸イオンの濃度を決定するもので、手間はかかるが重量法よりも短時間で処理が可能である。ただ疑問に思うのは分光光度計はセルの光路長が10mmであり、短か過ぎる気がする。筆者の記憶では径20mmの石英管、特注として40mmの太径のものも使用した記憶がある。光路長10mmが短いことによるものか、再現性があまり良くない上、ND(non detect)となるものが多かった感がある(公称測定範囲5 mg~300mg)。

### Ⅲ 研究結果

本論文では、全体を総観的に理解する目的で、2種の表を用意した。一つは電気伝導度に関する地域別・地形区分別に示した頻度である。

総合研究所所報

表1 電気伝導度の地域別、地形区別、頻度分布

電気伝導度 μS・25℃	全体計 件数	地域別		地形区別											
		奈良市 件数	大和郡山市 件数	沖積低地		扇状地		下位段丘面		中位段丘面		上位段丘面		丘陵地等	
				奈良市 件数	大和郡山市 件数	奈良市 件数	奈良市 件数	奈良市 件数	大和郡山市 件数	奈良市 件数	大和郡山市 件数	奈良市 件数	奈良市 件数	奈良市 件数	奈良市 件数
50未満	1	-	1	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
50以上100未満	7	7	-	1	-	2	-	-	3	-	1	-	-		
100以上150未満	14	11	3	5	3	-	3	-	2	-	-	-	1		
150以上200未満	25	22	3	4	1	-	4	1	12	1	-	-	2		
200以上250未満	20	17	3	4	3	2	3	-	8	-	-	-	-		
250以上300未満	10	6	4	1	4	1	1	-	2	-	1	-	-		
300以上350未満	8	7	1	2	1	-	2	-	3	-	-	-	-		
350以上400未満	7	3	4	3	3	-	-	-	-	1	-	-	-		
400以上450未満	4	2	2	1	1	-	-	1	1	-	-	-	-		
450以上500未満	5	2	3	3	3	-	-	-	-	-	-	-	-		
500以上550未満	2	-	2	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-		
550以上600未満	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
600以上650未満	1	1	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
650以上700未満	2	1	1	1	-	-	-	1	-	-	-	-	-		
件数計	106	79	27	25	22	5	13	3	31	2	2	3			
最大値	695.6	669.7	695.6	699.7	567.0	277.0	319.0	695.6	435.6	421.0	277.0	155.2			
最小値	48.3	54.3	48.3	88.3	48.3	73.6	99.4	158.8	54.3	150.7	82.3	136.2			
平均値	247.0	224.9	320.4	276.8	311.9	181.7	201.0	426.6	202.3	265.7	164.7	149.8			
標準偏差	131.9	108.6	163.9	161.1	150.7	98.3	69.6	268.5	77.3	135.7	-	9.4			

表2 全硬度の地域別、地形区別、頻度分布

全硬度 mg・CaCO <sub>3</sub> / l	全体計 件数	地域別		地形区別											
		奈良市 件数	大和郡山市 件数	沖積低地		扇状地		下位段丘面		中位段丘面		上位段丘面		丘陵地等	
				奈良市 件数	大和郡山市 件数	奈良市 件数	奈良市 件数	奈良市 件数	大和郡山市 件数	奈良市 件数	大和郡山市 件数	奈良市 件数	奈良市 件数	奈良市 件数	奈良市 件数
20未満	9	8	1	-	-	2	1	-	3	1	1	1	1		
20以上40未満	21	19	2	4	2	-	3	-	9	-	1	2			
40以上60未満	26	22	4	7	3	-	5	1	10	-	-	-			
60以上80未満	17	13	4	5	4	1	2	-	5	-	-	-			
80以上100未満	12	7	5	2	3	2	-	1	3	1	-	-			
100以上120未満	9	5	4	2	4	-	2	-	1	-	-	-			
120以上140未満	4	3	1	3	1	-	-	-	-	-	-	-			
140以上160未満	2	-	2	-	2	-	-	-	-	-	-	-			
160以上180未満	2	-	2	-	2	-	-	-	-	-	-	-			
180以上200未満	1	-	1	-	1	-	-	-	-	-	-	-			
200以上220未満	1	1	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-			
220以上240未満	1	1	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-			
240以上250未満	1	-	1	-	-	-	-	1	-	-	-	-			
件数計	106	79	27	25	22	5	13	3	31	2	2	3			
最大値	242.00	238.80	242.00	238.80	182.00	80.00	115.60	242.00	118.00	90.08	29.20	39.60			
最小値	7.20	7.20	18.00	23.20	28.50	13.60	16.00	60.00	7.20	18.00	12.40	11.20			
平均値	89.24	56.42	97.99	81.35	99.21	52.96	55.17	120.87	49.89	60.50	21.80	30.13			
標準偏差	56.33	40.11	55.07	52.29	46.50	34.40	29.62	106.54	25.03	-	-	32.79			

電気伝導度は地下水の測水作業と採水の後、最初に測定するのを常とする。水中の溶存イオン量が多くなれば電気の導通はよくなる事実によるもので、一般には地下水が流動するに従って溶存成分は増加する。従って電気伝導度が大きい値を示すことになる。電気伝導度の単位は S (ジーメンス)。地下水では値が小さいので、ミリ、マイクロの単位で整理する。この地域では、丘陵地、上位段丘面が小さく、沖積地は大きくなる傾向が感じとれる。特徴的と思われることは中位段丘がかなり大きいことで、次いで下位段丘が大きい。地下水の流動速度が遅いのがこの地域の特徴であるから、電気伝導度が大きい地域は、現に人間の居住が密集している部分で、地形区分とも合致しているといえるのではあるまいか。

ただし、この傾向は固定的に捉えてはならない。かつて浦和水脈説が提唱され誤った結果を導いたことがあったが、その決定の根拠が比抵抗（電気伝導度の逆数）であったことに留意すべきであろう。

次に、全硬度について、同様に総観的な地域別、地形区分別に頻度の出現を表示した。この場合、沖積低地・下位段丘に大きな値が集中しているように見える。とくに、農業地域に大きい値を示す部分が存在することが感じとられた。硬度には炭酸塩硬度と非炭酸塩硬度があることは、すでに述べた。奈良市南部から大和郡山市東方にかけての地域一帯には炭酸塩硬度からなる高い硬度を示す部分が多かったという感じをもった。

以上は総観的に水質をみたもので、さらに詳細な検討を加える必要があることは言うまでもない。

すべての水質分析の結果は、3年度間の結果を総括して、観測点の分布図によって、所在を示すとともに、個々の分析データは表形式によって一括し、別掲論文中に示すこととした。(奈良盆地北部における浅層地下水の賦存特性について、奈良大学総合研究所所報、第11号 p27~40)

#### IV 参考文献

Piper, A. M. (1944) ; A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses :Trans. Amer.Geophys. Union, vol. 25.x