

温泉排水中のヒ素による環境汚染

沼田 一

河西正男*

緒 言

ヒ素化合物はかつて医薬、農薬、殺虫剤、防腐剤、顔料等として広く使用され、また、これによる中毒は歴史的にもいろいろな話題を提供してきた。

一方、ヒ素は自然界にもきわめて広く分布し、地殻中における存在量は平均 1.8mg/kg、河川水にあっては $2\mu\text{g/l}$ また海水では $2.6\mu\text{g/l}$ とされ¹⁾、とくに火山地域、酸性温泉、非鉄金属鉱床や石炭鉱床（頁岩）地帯には特徴的に多く含まれ²⁾、本県においても、かつて含ホウ酸放射能食塩泉中より As_2O_3 として最高 18.49mg/l のヒ素含有温泉の存在を認めている³⁾。水質汚濁防止法では公共用水域の環境基準値を 0.05mg/l 、事業場の排水基準を 0.5mg/l （ただし1974年以前からの利用温泉水は除く）と規制している。今回、通年調査において温泉排水の流入で常時 $10\text{--}20\mu\text{g/l}$ のヒ素が検出されている河川を中心とし、これら地域における河川水、底質についてヒ素による環境汚染状況を調査した。

また、ヒ素の吸光光度分析法の前処理として、最近微量金属成分濃縮法で、その捕集能力がすぐれているとの報告のあるジルコニウム共沈法^{4,5)}についても検討した

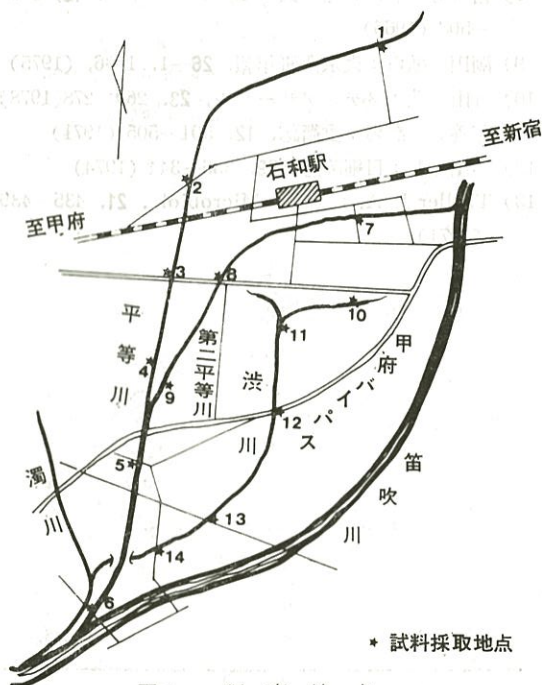


図1 調査地点

ので報告する。

調査方法

1. 調査地点

甲府市に隣接する石和町（人口約16,000人）は近年温泉地として発展、その旅館数も約230に達し、これらの温泉排水は平等川および渋川に流入し、さらに両河川は笛吹川へ合流している。平等川はその源を秩父連山に発し河川延長 12.94km、笛吹川より取水した第二平等川は石和町内を貫流して平等川に合流し、その河川延長 3.6km、石和町内の排水を取水して流れる渋川は濁川に合流後笛吹川に流入（河川延長 6.72km）している。今回の調査地点は図1に示したとおりであり、河川水26、底質19、計45試料についての調査を行なった。

2. ヒ素の定量

(1) 河川水

(a) 鉄共沈法：試料水 500ml を用い JIS K0102 48.1k にもとづいて硝酸酸性で過マンガン酸カリウム溶液を用いて酸化後、水酸化第二鉄と共沈濃縮し、ジエチルジチオカルバミン酸銀プルシンクロロホルム溶液を試薬とするジエチルジチオカルバミン酸銀吸光光度法⁶⁾により測定を行なった。（測定波長 510nm）

(b) ジルコニウム共沈法：試料水500ml にジルコニウム試液（塩化ジルコニウム $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 3.53g + 水 100ml）1ml を加えたのち、メタクレゾールペーパーを指示薬とし、紫色（約 pH 9）になるまでアンモニア水（1+2）をかくはんしながら加えた。約1時間放置後 No.5C のろ紙でろ過し、沈でんを少量の 2% アンモニア水で水洗後、鉄共沈法と同様沈でん物を硫酸（1+5）18ml と塩酸（1+1）2ml を用いて溶かし、水で 40ml としたのちジエチルジチオカルバミン酸銀吸光光度法により測定した。

(2) 底 質

試料をポリエチレン製バット上で約10日間風乾後、フルイ目 2mm のサラン製篩を用いて篩別調製した試料 10g をケルダールフラスコ中に秤取、硫酸および硝酸を用いて分解を行なった。分解液をガラス繊維ろ紙でろ過し、ろ紙上の残留物を水洗後、ろ液を合わせ定容としたも

* 現在、甲府保健所

のを試験溶液とし、以下、ジエチルジチオカルバミン酸銀吸光度法により測定を行なった⁷⁾。

結 果

1. ジルコニウム共沈法の検討

ジルコニウム共沈時における試液添加量の検討を行なった結果、表1に示したごとくヒ素添加量 50 μg (AsIII) に対する回収実験で試薬量 0.5~5ml (Zr : 5~50mg) の範囲において差異はみられず、このことから以後ジルコニウム試薬添加量は 1 ml で行なった。

標準物質 As_2O_3 および $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を用い精製水に 2, 5 および 10 μg を加え、鉄共沈法ならびにジルコニウム共沈法により回収率を求めた結果、表2に示したごとく前者 81.7 \pm 5.3% (CV=6.60%) に対し、後者の場合 98.6 \pm 2.6% (CV=2.67%) と良好な結果が得られた。また、ジルコニウム共沈法の場合、鉄共沈法の操作行程での過マンガン酸カリウム酸化を必要とせず、かつ3個および5個化合物の間に回収率の差異が認められない。この方法を用いての全国分析統一精度管理調査(1976)の結果は表3に示したごとく、異常値の検討を行なった後の解析結果の平均値 \bar{X} : 0.0747mg/l⁸⁾ と全く一致した成績値を示し、また河川水の測定例でも鉄共沈法と比較し高い測定値を示していた。

2. 調査地域におけるヒ素濃度値

河川水：1975年の調査において河川水中のヒ素濃度は対照地点 (No. 1, No. 2) では平均 3 $\mu\text{g}/\text{l}$ であったのに対し、温泉排水が集中して流入している平等川の No. 3 地点では13—16平均 14 $\mu\text{g}/\text{l}$ 、第二平等川の No. 8 地点では平均22.5 $\mu\text{g}/\text{l}$ と明らかなヒ素濃度の上昇が観察され、平等川流末では12—18平均 15 $\mu\text{g}/\text{l}$ と対照地点の数倍値を示し、とくに石和町内の排水を集めて流れている渋川では最高36平均 25 $\mu\text{g}/\text{l}$ に達していた。その後、地点 No. 3 の測定値が1976年 8 $\mu\text{g}/\text{l}$ 、1977年 9 $\mu\text{g}/\text{l}$ と低下がみられたものの、No. 5 地点付近 (大黒橋) における24時間通日調査 (1977年 9月, 1日 7回) の結果は15—18平均 16.6 $\mu\text{g}/\text{l}$ 、平等川流末で13—17平均 15.1 $\mu\text{g}/\text{l}$ 、また、渋川の御成橋地点 (No. 14) で 22—28 平均 25.4 $\mu\text{g}/\text{l}$ のヒ素濃度値を示しており⁹⁾、経年的に明らかなヒ素濃度の減少は認められなかった。

底質：底質中のヒ素濃度は河川中の濃度値とほぼ一致した傾向を示し、かつ、下流に進むに従ってヒ素濃度の上昇が観察されている。すなわち、表4に示したごとく対照地点 (No. 1, No. 2) のヒ素濃度は平均 4.19 $\mu\text{g}/\text{g}$ であったのに対し、No. 3 地点で平均 7.38 $\mu\text{g}/\text{g}$ 、No. 8 地点で 6.48 $\mu\text{g}/\text{g}$ 、平等川流末では平均 10.23 $\mu\text{g}/\text{g}$ と対照地点の約 2 倍値を示し、とくに河川水の場合と同様渋

表1 ジルコニウム試薬添加量の検討 (As 添加量 50 μg)

ジルコニウム試薬		As 回収成績	
ml	Zr mg	回収量 μg	回収率 %
0.5	5	47.8	95.6
1.0	10	48.3	96.6
2.0	20	46.7	93.4
3.0	30	49.5	99.0
4.0	40	48.0	96.0
5.0	50	47.5	95.0

表2 鉄共沈法およびジルコニウム共沈法による回収試験

As 添加量	Fe 共沈法		Zr 共沈法	
	回収量 μg	回収率 %	回収量 μg	回収率 %
2 μg	1.55	77.5	1.90	95.0
	1.50	75.0	2.00	100.
	1.55	77.5	1.85	92.5
	1.55	77.5	2.00	100.
	1.60	80.0	1.90	95.0
	1.40	70.0	2.00	100.
	1.45	72.5	2.00	100.
5 μg	4.25	85.0	5.00	100.
	4.30	86.0	4.95	99.0
	4.25	85.0	4.80	96.0
	4.35	87.0	4.85	97.0
10 μg	8.20	82.0	10.3	103.
	8.70	87.0	9.90	99.0
	9.00	90.0	10.2	102.
	8.45	84.5	9.80*	98.0
	8.35	83.5	9.80*	98.0
	8.25	82.5	10.0*	100.
	8.40*	84.0	10.0*	100.
8.60*	86.0	—	—	
平均値	—	81.7	—	98.6

* $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 他は As_2O_3 を標準物質として使用

川におけるヒ素濃度は極めて高く、最高 45.4 $\mu\text{g/g}$ に達していた。

考 察

水質、底質等環境中のヒ素分析法として従来、グートツァイト法、モリブデン青法、ジエチルジチオカルバミン酸銀法が、また、近年は原子吸光光度法等により測定が行なわれている^{6,10)}。今回は水質汚濁防止法の検定方法として用いられているジエチルジチオカルバミン酸銀法によりブルシクロロホルム溶液を試薬として河川水および底質中のヒ素濃度の測定を行なった。河川水中の微量のヒ素の濃縮法として JIS 法では過マンガン酸カリウム液でヒ素を5価に酸化後、水酸化第二鉄と共に共沈濃縮を行なっている。一方、佐藤⁴⁾はジルコニウム共沈—無炭原子吸光法により海水中のヒ素・クロムおよび鉛を定量、本法は再現性、正確性ともに良好であり、かつ前処理の簡易性、迅速性が図られ特にルーチン分析法として適していることを報告、また鈴木ら⁵⁾は水酸化ジルコニウムの共沈現象を利用した原子吸光法による重金属の定量は全体的に95%以上の回収率、変動係数10%以下の良好な結果を得ている。これらのことから、今回ジルコニウム共沈法によるヒ素の濃縮方法について検討を行

表3 鉄共沈法およびジルコニウム共沈法によるヒ素測定例

試料	試験法	Fe 共沈法	Zr 共沈法	Fe/Zr %
		$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$	
全国分析統一精度管理調査試料 (1976)	第1回	68	74	—
	第2回	72	76	—
	第3回	72	74	—
	平均値 \bar{X}	70.7	74.7	—
	範囲 R	0.4	0.2	—
	河川水	A	11.2	12.8
8.2			9.6	85.4
B		7.2	8.0	90.0
		6.0	5.6	107
C		10.0	10.4	96.2
		7.6	8.2	92.7
D		0.0	0.0	—

なった結果ジルコニウム添加量10mgでヒ素の回収率は98.6 \pm 2.6% (CV=2.67%)と鉄共沈法の81.7 \pm 5.3% (CV=6.60%)と比較し、回収率、再現性の点ですぐれた成績値を示し、このことは全国精度管理調査試料、河川水等の実際の測定例からも明らかであった。なお、今

表4 平等川・渋川流域におけるヒ素濃度値

河川	調査地点		試料採取年月日	河川水* $\mu\text{g/l}$	底質 $\mu\text{g/g}$ 乾重量
	No.	地点名			
平等川	1	山沢橋	1975. 7. 3	2	3.98
	2	盆橋	1975. 7. 3	4	4.39
	3	平等橋	1975. 3. 5	16	6.28
			1975. 5. 13	13	8.49
			1975. 7. 3	13	—
			1976. 4. 22	8	—
			1977. 6. 8	9	—
	4	第二平等川合流点	1975. 5. 13	11	7.24
	5	梅木橋	1975. 3. 5	18	—
			1975. 5. 13	16	18.7
	6	流末地点	1975. 3. 5	18	8.40
			1975. 5. 13	16	14.7
			1975. 7. 3	12	—
			1976. 4. 22	13	—
1977. 6. 8			12	—	
7	東文化橋	1975. 3. 5	—	7.59	
		1978. 3. 5	—	7.59	
第二平等川	7	東文化橋	1975. 7. 3	7	4.39
	8	甲運橋	1975. 3. 5	22	—
			1975. 5. 13	23	6.48
9	平等川合流点	1975. 5. 13	16	9.86	
渋川	10	小林公園前	1975. 7. 3	14	13.6
	11	石和町内地点	1975. 5. 13	32	9.95
			1975. 7. 3	33	—
	12	甲府バイパス横断地点	1975. 5. 13	35	8.97
	13	渋川橋	1975. 5. 13	36	36.7
	14	御成橋	1975. 3. 5	29	45.4
			1975. 5. 13	21	34.9

* 1975年：Fe 共沈法、1976年以降：Zr 共沈法

回の河川中のヒ素測定は1975年は鉄共沈法により、ジルコニウム共沈法検討後の1976年以降、前処理法として後者の方法により実施した。

ヒ素による環境汚染地帯としては宮崎県土呂久地区をはじめとし、宮城県気仙沼市および本吉町¹¹⁾、青森県正津川流域²⁾等多くの報告がみられ、とくに正津川流域の場合恐山火山活動と密接な関連を推測、温泉活動のもっとも盛んな中央温泉帯に存在する噴気、熱水口からの熱排水中には多量のヒ素が含まれ最高 26.2 $\mu\text{g}/\text{l}$ に達している。もちろん地殻中にヒ素が存在する以上、当然そのよう水中にはこの地殻成分を溶解して含まれることは予想されることであり、これら水中に含まれる有害物質についての存在量と挙動については十分検討しておく必要がある。とくに地熱開発に伴ってこれらの点については無視出来ない問題になりつつあり、地熱発電の際の熱水中の脱ヒ素処理法として現段階では鉄との共沈法が効果的かつ経済的との報告もみられる¹²⁾。

石和町並びに隣接する春日居町は1972年、温泉の湧出に伴って急激に発展し、現在その湧出量は1分間 21.9 m^3 、1日約 32,000 m^3 に達し、平等川および渋川における合計流量 241 $\times 10^3\text{m}^3$ の約13%を占めている⁹⁾。この地域の泉質は単純温泉であり、この中には HAsO_2 として 0.00—0.533 平均 0.18 mg/kg ($n=12$) のヒ素が含まれている¹³⁾。これから推測するとこの地域の河川水中にはヒ素濃度として約 20 $\mu\text{g}/\text{l}$ 前後含まれることが予想され、実際1975年の測定値は平等川流末で平均 15.3 $\mu\text{g}/\text{l}$ 、渋川で平均 25 $\mu\text{g}/\text{l}$ を示し、この地域のヒ素は温泉水に起因していることは明らかである。その後の経年的調査において、この地域の河川中のヒ素濃度は一応環境基準内にあるものの底質では最高 45.4 $\mu\text{g}/\text{g}$ を示しており、またヒ素の汚濁負荷量は1977年の通日調査の結果平等川流末で 1.35 $\text{kg}/\text{日}$ 、渋川で 1.71 $\text{kg}/\text{日}$ に達しており、農業用水等地域利用に供されるような場合、この点十分留意しておく必要がある。

結 論

1) 河川水中のヒ素定量法としてジルコニウム共沈法によるヒ素濃縮法は再現性、正確性の点ですぐれておりまた、簡易性、迅速性の点で前処理法として有望な方

法である。

- 2) 温泉排水の流入に起因し、石和地区の河川水中のヒ素濃度は明らかに影響され、対照地区の濃度値平均 3 $\mu\text{g}/\text{l}$ に対し、平等川流末で 8—18 $\mu\text{g}/\text{l}$ 、第2平等川で 7—23 $\mu\text{g}/\text{l}$ を示し、また石和町内排水が流入している渋川では 14—36 $\mu\text{g}/\text{l}$ に達していた。
- 3) 底質中のヒ素濃度は対照地区 4.19 $\mu\text{g}/\text{g}$ に対し、平等川で 6.28—18.7 $\mu\text{g}/\text{g}$ 、第2平等川 4.39—9.86 $\mu\text{g}/\text{g}$ 、渋川 8.97—45.4 $\mu\text{g}/\text{g}$ であった。

文 献

- 1) 松田俊治、栗原英也、村上俊幸：用水と廃水，18，1111—1118 (1976)
- 2) 原子 昭、橋本康孝、臼谷三郎：日本公衛誌，25，398—403，445—448 (1978)
- 3) 沼田 一、雨宮英子、久保田寿々代：衛生化学，6，129—132 (1958)
- 4) 佐藤 彰：分析化学，25，663—667 (1976)
- 5) 鈴木 清、兔本文昭：奈良衛研年報，10，68—72 (1975)
- 6) 環境庁企画調整局研究調整課編：環境測定分析参考資料 (第4分冊) 139—142 (1978)
- 7) 環境庁水質保全局水質管理課編：底質調査方法，21—23 (1973)
- 8) 日本環境衛生センター：環境測定分析統一精度管理調査報告書 (昭和51年度環境庁委託調査) 昭和52年3月
- 9) 小林規矩夫ら：山梨衛公研年報，21，32—37 (1977)
- 10) 山泉 登、大喜田敏一編、岩島 清、葛原由章著：環境汚染分析法，4，重金属 (水・土壌・食品)，93—106，大日本図書 (1973)
- 11) 日本公衆衛生協会：環境保健レポート，No. 21，131—145 (1973)
- 12) 植田安昭：学術月報，31，239—243 (1978)
- 13) 環境化学科業務報告：山梨衛研年報，15，25 (1971)，16，18 (1972)，17，1 (1973)，18，14 (1974) 山梨衛公研年報，19，3 (1975)，20，2 (1976) 21，4 (1977)

