



室蘭工業大学

学術資源アーカイブ

Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive



Zinc

hexamethylenedithiocarbamateによる溶媒抽出とFI-HGAASを用いた河川水中のヒ素の超微量分別定量  
(第1報)

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2007-05-16 キーワード (Ja): キーワード (En): arsenic, zinc Hexamethylenedithiocarbamate, solvent extraction, flow-injection, hydride generation, atomic absorption spectroscopy, river water 作成者: DAPAAH, Anthony R.K., 上杉, 智子, 佐々木, 絵里, 山本, 欣由, 宮本, 政明, 中村, 精次, 朝日, 秀定, 菖蒲, 明己 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10258/72">http://hdl.handle.net/10258/72</a>

# Zinc hexamethylenedithiocarbamateによる溶媒抽出と FI HGAASを用いた河川水中のヒ素の超微量分別定量 (第 1 報)

Anthony R. K. Dapaah<sup>\*1,\*2</sup>, 上杉 智子<sup>\*2</sup>, 佐々木 絵里<sup>\*2</sup>, 山本 欣由<sup>\*2</sup>,  
宮本 政明<sup>\*3</sup>, 中村 精次<sup>\*2</sup>, 朝日秀定<sup>\*4</sup>, 菫蒲 明己<sup>\*2</sup>

## Ultra-trace Determination of Arsenic in River Waters Using Solvent Extraction with Zinc hexamethylenedithiocarbamate and FI-HGAAS (the 1st report)

Anthony R. K. DAPAAH, Tomoko UESUGI, Eri SASAKI, Yosiyuki YAMAMOTO,  
Masaaki MIYAMOTO, Seiji NAKAMURA, Hideyasu ASAH and Akimi AYAME

(原稿受付日 平成 16 年 5 月 17 日 論文受理日 平成 16 年 8 月 31 日)

### Abstract

The ultra-trace determination of arsenic in river waters was performed using the two-step preconcentration method of solvent extraction with zinc hexamethylenedithiocarbamate and back-extraction with Cu(II) solution in combination with FI-HGAAS. The 73 sample waters were collected from rivers in Iburi and northeast Oshima, Hokkaido and southwest Ghana, Africa and from Mobetsu and Horikabu rivers in Hokkaido. The total arsenic concentrations for all samples except for three samples in Ghana were less than the 10 µg/l limit established by WHO.

Keywords: Arsenic, Zinc hexamethylenedithiocarbamate, Solvent extraction, Flow-injection, Hydride generation, Atomic absorption spectroscopy, River water

### 1 緒言

ヒ素は人体に有害な物質として知られているが、人体の必須元素の一つでもある<sup>(1)</sup>。適正量を超えると現れるヒ素中毒は、無機ヒ素化合物によって発症し、三価無機ヒ素化合物が最も強く、次いで五価無機ヒ素化合物、有機ヒ素化合物の順である。亜ヒ酸の致死量は70～180 mgであり、大量摂取時には心室細動、急性心不全で死亡することがある。急性中毒は、高濃度のヒ素を摂取した場合に起こり、嘔吐、筋障害、呼吸困難、腎不全、その他頭痛、全身痙攣など、中枢神

経・精神症状が現れる。慢性中毒は、数年から数十年の長期間ヒ素汚染を受けた場合に発症し、色素沈着、爪や髪の毛の萎縮、肝硬変、知覚麻痺、めまい、さらには、悪性腫瘍を引き起こすとされている<sup>(2)</sup>。以上のように、ヒ素の多量摂取は人体に悪影響を与えるので、WHO および水質汚濁防止法において10 µg dm<sup>-3</sup>以下の環境基準値が定められている。

ヒ素はクラーク数 49番目の元素であり、地球上のいたるところに存在している。インド東南部、バングラディッシュ、ベトナム、内モンゴルなどでは、地下水を飲料水に使用している。この地下水にはWHOの基準値を超えるヒ素が多く含まれていることから種々の健康被害が起き、アジア各地で問題となっている<sup>(2),(3)</sup>。日本でも、聖マリアンナ医科大学の山内 博助教授らが、日本全

\*1 現在、住友金属テクノロジー(株)

\*2 元応用化学科

\*3 機器分析センター

\*4 材料物性工学科

国41ヵ所の温泉水中のヒ素を分析した結果, 21ヵ所の温泉水から10~1000  $\mu\text{g dm}^{-3}$  を超えるヒ素が検出されたと報告し, 健康食品ブームにあやかり, 温泉水を飲用する人や料理に使用する人が増えているため, 警告を発している<sup>(4)</sup>。さらに, 新潟県信濃川下流地域の地下水汚染, 宮城県高干穂町の土呂久鉱山と岩手県松尾鉱山では亜ヒ酸製造に伴う公害も起きている<sup>(2)(5)</sup>。北海道では, 虻田町の工場敷地内の土壌から環境基準値の2300倍を超えるヒ素<sup>(6)</sup>, 札幌市の発寒川の3ヵ所から環境基準値の1.4~2.7倍のヒ素と川底から300 mg/kgのヒ素が検出されている<sup>(7)</sup>。有珠山噴火後の国道230号線新ルート工事中に基準値の8倍を超える土砂が見つかったと報道されている<sup>(8)</sup>。これらの例は人為的な要因による環境汚染である。

地殻中に存在するヒ素は降雨などにより流出し, 地表での流出, 地下深部への浸透および湧水など, 水の循環にとまらぬ最終的には海洋水中に流出する。海洋中の海草, 海棲の魚, 軟体動物, 甲殻類の体内には有機ヒ素化合物(毒性はほとんどない)として多量に体内濃縮されている。

ヒ素の主要な用途は, 殺虫剤, 除草剤, 除菌剤, 防腐剤など農薬として使用されているが, 時には医薬品として使われこともある。工業的には金属ガラスやガラス添加物として使用されているが, 近年ではガリウム-ヒ素化合物(GaAs)として半導体(電子)材料として有効利用されている<sup>(9)</sup>。

以上のように, ヒ素およびその無機化合物は人類の生活圏の中でしばしば環境汚染, 健康阻害の主要因として社会問題を引き起こしている。今後も, 予期せぬ人為的要因あるいは自然地異の結果として環境汚染が起こらぬとも限らない。これらの意味で, 身近な生活環境中のヒ素濃度を調査し明確にしておくことは重要なことである。

著者らの2名は先に, 高価なクリーンラボラトリー, 高感度質量分析装置(例えばICP-MS)などを使用せずに, 世界中何処ででも, 安価で, かつ, 高精度にヒ素を超微量定量分析する方法(ブランク値 $0.083 \pm 0.003 \mu\text{g dm}^{-3}$ ) 新規合成キレート化剤の使用, 二段階溶媒抽出, フローインジェクション, ハイドライド発生法, 原子吸光分析法を有機的に結合させた方法を完成させている<sup>(10)(11)</sup>。

本報では, この方法を用いて下記の環境試料水のヒ素の超微量分別定量分析を行った。河川水については, 日高西部地域から, 胆振全域, 渡島北部地域にわたる各河川から採水した50サンプル, および, 旧鉱山跡付近を通過する河川(鴻ノ舞鉱山<sup>(12)(13)</sup>, 住友金

属鉱山国富事業所<sup>(14)</sup>から採水した11サンプルである。ほかに, 主力輸出品が金であるガーナ国(アフリカ)の河川水<sup>(15)</sup>と地下水の6サンプル, 外国産の市販飲料水5サンプル, 室蘭市水道水<sup>(16)</sup> および羊蹄山の湧水(京極町)6サンプルの分析を行い考察を加えた。これらの結果は, 同地域の環境保全資料として極めて重要な情報を提供している。

## 2 実験

### 2.1 装置

用いた分析装置は, Perkin-Elmer model 3300原子吸光分析装置(AAS)と, Perkin-Elmer model FIAS-100フローインジェクションシステム(FIS)を組み合わせて用い, 空気-アセチレンフレームを使用した<sup>(10)(11)</sup>。

ヒ素のフローインジェクション-原子吸光分析装置システム, FI-HGAAS, の装置図を図1に示した。

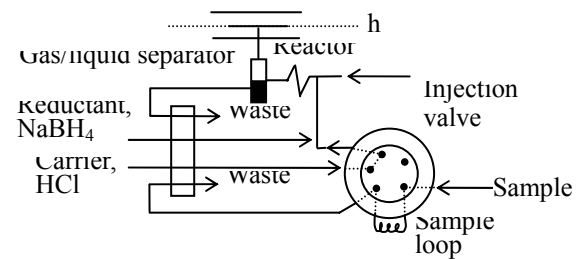
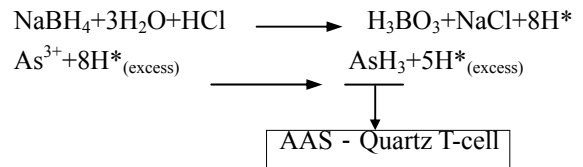


図1 FI-HGAASの装置図

500mm<sup>3</sup>サンプルループに分取されたサンプルは10% HCl キャリアーとともに還元剤の水素化ほう素ナトリウム(NaBH<sub>4</sub>)の流れと混合され反応コイルへ移送される。反応によって生成したアルシン(AsH<sub>3</sub>)は, 気-液セパレータで分離され, N<sub>2</sub>によって赤熱された石英セルに運ばれる。この時に起きている化学反応は下記のとおりである。



### 2.2 試薬

本研究で使用した試薬は最純(ultrapur; suprapur)の市販品でそのまま用いた。溶媒抽出の際のキレート化剤としてヘキサメチレンジチオカルバミド酸亜鉛((C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>NCS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Zn, 以下Zn(HMDC)<sub>2</sub>と略記)を使用した。これは, Williams and Woodstownの方法<sup>(17)</sup>と二

硫化炭素, ヘキサメチレンイミン, 硫酸亜鉛水溶液を用いて本研究室で合成したものである<sup>(18)</sup>。ジチオカルバミド酸のアルキル基をヘキサメチレン基にすると電子供与性が強化されるため, 今まで用いられてきたキレート化剤と異なり高濃度の酸領域においても安定な錯体を形成する。そのため, 不純物の原因となる緩衝溶液を加える必要がない。有機溶媒 2,6-ジメチル-4-ヘプタノン(Diisobutyl ketone: DIBK)を用いた場合の  $\text{As}(\text{HMDC})_3$  と  $\text{Zn}(\text{HMDC})_2$  の抽出定数  $\log(K_{\text{ex}})_{\text{As}}$ ,  $\log(K_{\text{ex}})_{\text{Zn}}$  はそれぞれ 8.33, 2.23 である<sup>(10)(11)</sup>。三価ヒ素 ( $\text{As}(\text{III})$ ) の標準溶液は関東化学(株) AAS 用 1000 mg  $\text{dm}^{-3}$  溶液を 10%(v/v) HCl で希釈して調製し, 0.05% NaOH と 0.5%  $\text{NaBH}_4$  の混合溶液は使用するたびに調製し 0.45  $\mu\text{m}$  フィルターで濾過して使用した。なお, 本研究で用いた水は二回蒸留脱イオン水(DDDWW)であり, FEP テフロン器具, ガラス器具, プラスチック容器はすべて 10%  $\text{HNO}_3$  に 24 時間浸漬処理したのち DDDWW で洗浄したものである。

### 2.3 試料水

環境サンプルは Nalgene 製の減圧濾過器と孔径 0.45  $\mu\text{m}$  のセルロースフィルターを用いて減圧濾過し, 500  $\text{mm}^3$  ポリエチレン容器に移した。また, ヒ素の容器への吸着を防ぎ,  $\text{As}(\text{III})$  と  $\text{As}(\text{V})$  の比を安定させるため試料水 100  $\text{cm}^3$  あたり濃 HCl 1  $\text{cm}^3$  を加えて酸性にした。

### 2.4 五価ヒ素 ( $\text{As}(\text{V})$ ) の還元

還元剤として KI を使用する場合が多い。これは 5 mol  $\text{dm}^{-3}$  の高濃度の HCl 溶液中で使用され<sup>(19)</sup>, 試薬の使用量が多く, 高濃度の酸の使用と後処理の問題があり, オペレーターの健康にも悪影響を及ぼす。

一方,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  は低い酸濃度でも  $\text{As}(\text{V})$  を  $\text{As}(\text{III})$  に還元し, 5 分以内で完全にこの反応が終了する<sup>(20)(21)</sup>。また, 測定時の吸光度への影響もないことから還元剤として  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  を用いることにした。

### 2.5 妨害イオンの抑制

環境水中にはヒ素の定量を妨害する他のイオンが溶存している。この妨害イオンの多くは遷移金属であり, 硫化物として沈殿させて分離するのが一般的な方法である<sup>(22)</sup>。本研究では  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$  をマスクング剤として用いることにした。

### 2.6 二段階前濃縮の手順<sup>(11)(18)</sup>

試料水中のヒ素濃度は  $\mu\text{g dm}^{-3}$  レベルと低く, 検出に

限界があるため,  $\text{Zn}(\text{HMDC})_2$  をキレート化剤として溶媒抽出法で濃縮した。

試料水中のヒ素は,  $\text{Zn}(\text{HMDC})_2$  を含む DIBK 溶媒と試料水を混合すると, 界面を経て水相に移動した  $\text{Zn}(\text{HMDC})_2$  は  $\text{As}^{3+}$  と反応し,  $\text{Zn}^{2+}$  と  $\text{As}(\text{HMDC})_3$  を生成する。この  $\text{As}(\text{HMDC})_3$  の抽出定数  $K_{\text{ex}}$  は  $\text{Zn}(\text{HMDC})_2$  のそれよりはるかに大きいので, 水中の  $\text{As}(\text{HMDC})_3$  は DIBK 側に完全に移動する(抽出される)。試料水 250  $\text{cm}^3$  に対して DIBK 15  $\text{cm}^3$  を使用すると, ヒ素は 16.7 倍濃縮されることになる。

さらに,  $\text{As}(\text{III})$  より大きい抽出定数を与える  $\text{Cu}(\text{II})$  を含む水溶液を用いて  $\text{As}(\text{HMDC})_3$  を含む DIBK 溶液と混合振とうすると,  $\text{Cu}(\text{II})$  は錯体  $\text{Cu}(\text{HMDC})_2$  を形成し有機相へ移動する。このとき,  $\text{As}(\text{III})$  は水相に逆抽出される。有機相 10  $\text{cm}^3$  に水相 5  $\text{cm}^3$  を使用すると 2 倍に濃縮される。よって, この二段階濃縮により 33.4 倍濃縮されることになる。試料水を増やすことにより, さらに濃縮率を大きくすることが可能である。

### 2.7 実験の手順

$\text{As}(\text{III})$  濃度の測定は次のように行った。pH 1.0 ~ 1.7 に調製された試料水 250  $\text{cm}^3$  を 500  $\text{cm}^3$  分液ロートへ移した。これに, マスキング剤 10%  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$  水溶液 5  $\text{cm}^3$  と 0.2%  $\text{Zn}(\text{HMDC})_2/\text{DIBK}$  溶液 15  $\text{cm}^3$  を加えて 30 分振とう後, 水相を分離する。この有機相の 10  $\text{cm}^3$  を分液ロートに入れ, 100  $\mu\text{g dm}^{-3}$  の  $\text{Cu}(\text{II})$  を含む 0.1 mol  $\text{dm}^{-3}$  HCl 溶液の 5  $\text{cm}^3$  を加えて 5 分間振とうし,  $\text{As}(\text{III})$  を水相に逆抽出した。この水相を FI-HGAAS で測定した。

As 全量 ( $\text{As}(\text{total}) = \text{As}(\text{III}) + \text{As}(\text{V})$ ) 測定の場合は, マスキング剤を加える前に 25%  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  水溶液 2.5  $\text{cm}^3$  を加え, 1 分間振とう, 5 分間静置して  $\text{As}(\text{V})$  を  $\text{As}(\text{III})$  に還元した。 $\text{As}(\text{III})$  濃度は,  $\text{As}(\text{total})$  と  $\text{As}(\text{V})$  濃度の差から算出した。その他の詳細は A.R.K. Dapaah and A. Ayame<sup>(10)(11)</sup>, A.R.K. Dapaah<sup>(18)</sup> に従った。

## 3 結果と考察

試料採水地点を図 2, 図 3 に, 分析値と採取時の状況は地域ごとに区分し表 1 ~ 6 に示した。紋別地域では A01 ~ A03, 日高西部 B01, 胆振東部 B02 ~ B08, 胆振中部 B09 ~ B23, 胆振西部 C01 ~ C9, 後志南部 C10 ~ C12, そして渡島北部では D13 ~ D19 において採水した。河川水中の化学成分は, 降雨・降雪等, 季節別変化, 経年変化, また地質環境により変化する。ヒ素も同様にヒ素特有の変動を示すものと考えら

れる。

A01 ~ A03 は1997年8月2日に採水したもので, Bシリーズの採水は1998年6月18日, 7月15 ~ 16日, Cシリーズは2001年11月16 ~ 20日, Dシリーズは2002年10月28 ~ 31日に行った。なお, #1 ~ #6 のガーナ国内の試料は1997年4月23 ~ 26日に採水した。

### 3.1 室蘭市水道水

平成14年度の水道水の取水源は, 千歳川千歳系統登別川で 24,766m<sup>3</sup>/日, ちまい別水源池 10,558m<sup>3</sup>/日, ペトルル水源池 5,398m<sup>3</sup>/日, 知利別系統富岸川と鷲別川で合計 4,255m<sup>3</sup>/日採取され, 総取水量は 44,979m<sup>3</sup>/日である。室蘭の人口は約10万人で, 40,708m<sup>3</sup>/日供給されている<sup>(16)</sup>。水元地区の水道水は千歳浄水場で処理され, 供給されているものである。取水源である河川の分析値は表5のB12, B20, B21に示している。表1の室蘭市水道水試料は室蘭工業大学実験室の蛇口より一時間放水した後に採取したものである。なお, As( )の還元剤には1997年はNa<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Merck, 99.5% up)を, 2002年はNa<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Merk, 99.999%)を用いた(表2も同様である)。2001年には比較のためLシステインを用いている。

1997年3月11日の水道水のAs( )は0.18 μg dm<sup>-3</sup>, As( ) 1.10 μg dm<sup>-3</sup>, As(tl) は1.28 μg dm<sup>-3</sup>であった。As( ) /As( )は6.11と低い値を示した。2001年11月の水道水はAs( ) 0.36 μg dm<sup>-3</sup>, As( ) 0.33 μg dm<sup>-3</sup>で低い値を示している。また, As( ) /As( )は0.92であった。

2002年11月20日の試料は, As( ) 0.17 μg dm<sup>-3</sup>, As( ) 0.44 μg dm<sup>-3</sup>で, As( ) /As( )は 2.59であった。特に, 1997年3月のAs( )が比較的大きい数値を示した。大きな原因の一つには還元剤 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からのコンタミネーションが考えられる。また, 毒性をもつAs( )は1 μg dm<sup>-3</sup>以下で安定している。蛇口水道水とB12取水河川のデータ(表5)との差異は取水後の浄化処理, 配水管等からのコンタミネーションによるものと考えられるが, これらの値は, いずれにしても環境基準値以内で全く問題がない。

表1 室蘭市水道水中のヒ素濃度

採取年度	濃度 (μg dm <sup>-3</sup> )			As( ) / As( )	
	As( )	As( )	As(tl)	As( )	As(tl)
1997/ 3/11	0.18	1.10	1.28	6.11	0.141
2001/11	0.36	0.33	0.69	0.92	0.522
2002/11/20	0.17	0.44	0.61	2.59	0.279

### 3.2 羊蹄山麓湧水

羊蹄山は火山の噴火口から吹き出した熔岩が冷えて固まった岩石で構成されている。そこにしみ込んだ水が伏流水となり長い年月かかって移動し山麓から湧き出ている。羊蹄山麓湧水のAs( )は0.25 ~ 0.69 μg dm<sup>-3</sup>, As( )は2.04 ~ 2.50 μg dm<sup>-3</sup>と比較的安定しており, As(tl) は2.67 ~ 2.86 μg dm<sup>-3</sup>で変動はないが大きい傾向を示した。As( ) /As( )が3.0 ~ 9.7と変化する要因は, 伏流水であるため, 浸透する水質と岩石の変質, 流路の変化および接触年数等により左右されるようにも考えられる。

表2 羊蹄山の湧水中のヒ素濃度

採取年度	濃度 (μg dm <sup>-3</sup> )			As( ) / As( )	
	As( )	As( )	As(tl)	As( )	As(tl)
1997/ 5/ 5	0.36	2.50	2.86	6.94	0.126
1997/10/ 9	0.25	2.42	2.67	9.68	0.094
2002/10/12	0.69	2.04	2.73	2.96	0.253

### 3.3 ガーナの河川水と外国産飲料水

ガーナの主たる産業は金鉱業とココア生産であり, 金鉱床にはAsが含まれている。よって, As汚染による健康被害が社会問題となっていた<sup>(20)</sup>。現在は新しい精錬法の開発で大きく改善されている。しかし, 一度汚染された流域にはまだ余韻が残されている。著者らが先に確立した分析法の応用例として, 最初に, ガーナ国内から6個のサンプルを採水して分析を行った。そ

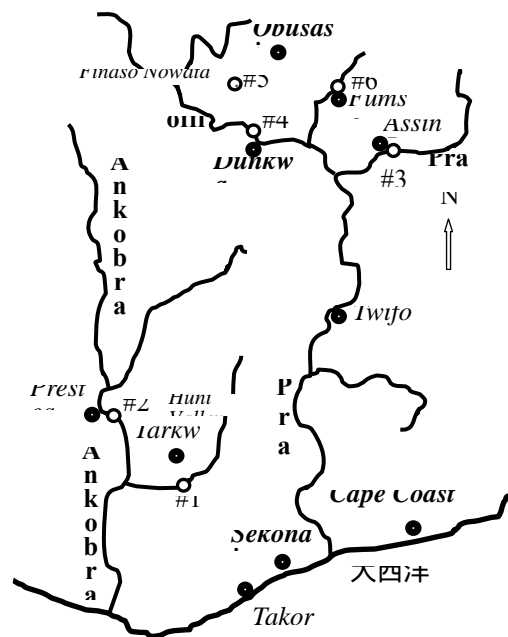


図2 ガーナの試料採水地点

表 3 ガーナ国河川水及び外国産飲料水中のヒ素濃度

国名	試料	採取日	試料採取地点	near City or Town	pH	水温 ( )	濃度 ( $\mu\text{g dm}^{-3}$ )			As( )	As( )
							As( )	As( )	As(tl)	$\frac{\text{As( )}}{\text{As( )}}$	$\frac{\text{As( )}}{\text{As(tl)}}$
ガーナ	# 1	1997/4/23	Ankobra River	Tarkwa	6.25	25.7	1.78	9.81	11.6	5.51	0.154
	# 2		Ankobra River	Prestea	6.72	29.0	51.2	42.5	93.7	0.83	0.547
	# 3	1997/4/25	Pra River	Assin Praso	7.30	28.4	1.47	3.41	4.88	2.32	0.301
	# 4		Offin River	Dunkwa	7.02	28.8	3.53	26.1	29.6	7.38	0.119
	# 5		Groundwater in borehole	Finaso Nkwanta	6.20	—	0.35	—	—	—	—
	# 6	1997/4/26	Fum stream	Fumso	6.64	26.5	0.12	0.22	0.34	1.84	0.352
カンボジア			飲料水		—		0.86	3.05	3.91	3.55	0.220
イギリス			飲料水		—		0.22	0.12	0.34	0.55	0.647
イタリア			飲料水		—		0.21	0.45	0.66	2.14	0.318
中国			飲料水		—		0.58	0.44	1.02	0.76	0.569
チェコ			飲料水		—		0.96	0.68	1.64	0.71	0.585

表 4 紋別市地域、共和町地域の河川水のヒ素濃度

	試料	試料採取地点	採取日	水温 ( )	pH	濃度 ( $\mu\text{g dm}^{-3}$ )			As( )	As( )	備考 (天気)
						As( )	As( )	As(tl)	$\frac{\text{As( )}}{\text{As( )}}$	$\frac{\text{As( )}}{\text{As(tl)}}$	
						As( )	As( )	As(tl)	$\frac{\text{As( )}}{\text{As( )}}$	$\frac{\text{As( )}}{\text{As(tl)}}$	
網走支庁 紋別市	A01	藻籠川 (鴻ノ舞) 上流	1997/ 8/ 2	14.8	6.87	0.48	2.22	2.70	4.63	0.178	C
	A02	藻籠川 (鴻ノ舞) 支流		10.6	6.37	0.55	2.56	3.11	4.65	0.177	C
	A03	藻籠川 (鴻ノ舞) 下流		15.2	6.46	0.60	2.67	3.27	4.45	0.183	C
後志支庁 共和町	C12	セトセ川 セトセ橋上流 50m	2001/11/20	8.4	6.32	0.25	0.66	0.91	2.64	0.275	F
	C13	シマツケナイ川 新鷹橋上流 30m		8.7	6.38	0.26	0.36	0.62	1.38	0.419	F
	C14	辰五郎川 辰五郎橋下		7.6	6.42	0.32	1.07	1.39	3.34	0.230	F
	C15	堀株川 国道 20 号線 堀株橋上流 200m		7.1	6.62	0.18	0.61	0.79	3.39	0.228	F
	C16	堀株川 鎧橋上流 50m		7.0	6.25	0.69	0.80	1.49	1.16	0.463	F

備考(天気): F:晴れ R:雨 C:曇り 前日から小雨

の分析結果を表3, 採水地を図2 に示した。上流域に金鉱山精錬所のある河川, Tarkwa町のAnkobra川 (#1), Prestea町のAnkobra川 (#2), Dunkwa市内を流れる Offin川 (#4) のAs(tl) はそれぞれ11.6, 93.7, 29.6  $\mu\text{g dm}^{-3}$ でWHOの基準値を超えている。特に, #2 (Ankobra川) の毒性の強いAs( ) の濃度は51.2  $\mu\text{g dm}^{-3}$ で深刻な問題を提起している。ところが, Pra川の上流(Assin Praso, #3) およびFum stream (Fumso, #6) のAs(tl)はそれぞれ4.88, 0.34  $\mu\text{g dm}^{-3}$ で誠に清らかな川である。さらに, Finaso Nkwanta の地下水(ポンプアップ水)のAs( )は0.351  $\mu\text{g dm}^{-3}$  でFum streamに近い清水とみられる。したがって, #1, #2, #4地点のヒ素による汚染は明らかに人為的(産業)活動の結果によるものである。

表3にはカンボジア, 中国, チェコ, イギリス, イタリア産の市販されている PET ボトル入り飲料水の分析を行ってみた。それらの分析値は産地の特長を明確に示唆する結果となっている。ただし, PET容器の器壁に吸着している可能性があるので分析値の取り扱いには注意を要する。これらの結果を表1, 表2の結果と比較すると室蘭市水道水, 羊蹄山の湧水の特長が良くわかる。いずれも飲料水としては適切である。

以上, 表1, 表2, 表3の結果は, ここで用いたヒ素超微量分別定量法 が河川水等の微量なヒ素イオンの分析と環境状態等の比較調査活動 に使用し得る分析法であることを実証している。

これらの結果をふまえて, 著者らは北海道内の旧鉱事業所近くを流れる2河川と, 胆振, 渡島北部の約40河川(支流を含めて)の水に含まれるヒ素の分別定量を行い, 現在の状況を明確にしておく。

### 3.4 旧鉱山周辺河川

(a) 日本 もしくは東洋の金鉱山として名高かった紋別市の鴻ノ舞金山の鉱業所(1915~1973年) は藻麓川沿いに位置していた(金73Mg, 銀1243 Mgを産出)。現在は完全な廃鉱である。この鉱山跡の上流 A01, 下流A03, そして小さな支流の1つ A02で採水した。A01 ~ A03 のpHは6.4~6.9で変わらず, As( )は0.48, As( )は2.22, As(tl)は2.70  $\mu\text{g dm}^{-3}$ であった。下流 A03 においてはAs( )は0.60  $\mu\text{g dm}^{-3}$ とやや増加したが As(tl)は3.27  $\mu\text{g dm}^{-3}$ で, 上流とほぼ同じであった。支流 A02の湧水の分析値ではAs( )は若干小さいがAs(tl)は上・下流と同じであった。他地域の河川水中の As(tl)値と比較すると藻麓川のAs(tl) の2.70 ~ 3.27  $\mu\text{g dm}^{-3}$ は, 羊蹄山の湧水(表2)と同程度で大きい(例外は表5の登別温泉のB11のAs(tl) 4.45  $\mu\text{g}$

$\text{dm}^{-3}$ )。さらに, As( )/As( )は4.45~4.65で変わらず, 鴻ノ舞鉱山周辺の地質構造および地質環境を反映している。

(b) 岩内郡共和町の国富鉱床では, 銀, 銅, 鉛, 亜鉛などが産出し鉱業(住友金属鉱山(株))が営まれていた。現在は, 電子・磁気先端材料の製造が行われている。国富事業所の周辺を多くの堀株川支流が流れている。セトセ川C12のAs( )は0.25, As( )0.66, As(tl) 0.91  $\mu\text{g dm}^{-3}$ であった。シマツケナイ川C13ではAs( )が0.36  $\mu\text{g dm}^{-3}$ と小さかった。C14の辰五郎川においては, As( )は上記2支流と変わらないと判断されるが, As( )は1.07  $\mu\text{g dm}^{-3}$ と大きかった。As( )/As( )の比を含めて上記の3支流の分析値はそれぞれの水源の特性を示しているように思われる。これらが合流した後の堀株川上流のC15ではAs( )0.18, As( )0.61, As(tl) 0.79  $\mu\text{g dm}^{-3}$ とAs( )となり平均化されている。一方, C16の堀株川下流においてはAs( )とAs( )がともに大きくなり0.69, 0.80  $\mu\text{g dm}^{-3}$ となっていた。この濃度の増加の原因を特定する作業はしていないが, この流域の水質はフミン酸を含んだような薄い茶色を呈して汚れていたため、生活排水の影響も否定できない。

### 3.5 胆振東部地域

胆振東部の河川は夕張山地南端を水源とする鶴川, 厚真川, 安平川, 樽前山地を水源とする勇払川, 樽前川, 白老川, 徳舜暫山 オロフレ山を水源とする敷生川, 飛生川から採水した。鶴川・花岡治水ダムB02のAs( )は0.07  $\mu\text{g dm}^{-3}$ と非常に低かったが, As( )/As( )は12.7と大きかった。厚真川・上厚真治水ダムB03のAs(tl) 0.96  $\mu\text{g dm}^{-3}$ はB02と同じであったが, B03のAs( )はB02の7倍の濃度を示し, As( )/As( )は0.92と小さかった。両河水は厚真町穂別町 鶴川町にわたる分水嶺で水脈は分かれているが水源は同じと思われる。営農地内を流れているためかB02のpHは7.31と高かった。通年測定をすると, 上記の差異は明確になるであろう。なお, 日高支庁の西部, 芽室岳 ペケレベツ岳 パピイロ岳西側を水源と沙流川のB01のAs( )の分析値は0.15  $\mu\text{g dm}^{-3}$ と小さかった。

水源を異にするが, 勇払原野内を流れ河口付近(B04)で合流している勇払川と安平川の水はAs( )0.65, As( )0.99  $\mu\text{g dm}^{-3}$ , As( )/As( )1.52といずれも厚真川, 鶴川より大きかった。

樽前山台地から流れ出る樽前川B05のAs( )は0.40  $\mu\text{g dm}^{-3}$ , As( )は0.05  $\mu\text{g dm}^{-3}$ でAs( )/As( )





表 5 胆振東部, 中部地域の河川水中のヒ素濃度

地域	試料	試料採取地点	採取日	水温( )	pH	濃度 (µg dm <sup>-3</sup> )			As( )	As( )	備考 (天気)
						As( )	As( )	As(tl)	As( )	As(tl)	
日高西部	B01	沙流川 門別町 平取町境界線付近	1998/ 6/18	19.4	7.03	0.15	—	—	—	—	F
胆振東部	B02	鵜川 花岡治水ダム	1998/ 6/18	18.4	7.31	0.07	0.89	0.96	12.7	0.073	F
	B03	厚真川 上厚真治水ダム		17.4	6.57	0.50	0.46	0.96	0.92	0.521	F
	B04	勇払川と安平川合流後 勇払橋上流 50m	1998/ 6/18	19.1	6.86	0.65	0.99	1.64	1.52	0.396	F
	B05	樽前川 樽前ガロー川下		13.0	6.58	0.40	0.05	0.45	0.13	0.889	F
	B06	白老川 高速道路上流 500m	1998/ 7/15	18.1	6.57	0.67	0.35	1.02	0.52	0.667	F
	D01		2002/10/28	8.3	4.92	0.36	0.18	0.54	0.50	0.666	LR
	B07	敷生川 高速道路上流 250m	1998/ 7/15	20.2	6.57	0.56	0.37	0.93	0.66	0.602	F
	B08	飛生川 敷生川合流地点から上流 400m		16.7	6.30	0.56	0.85	1.41	1.52	0.397	F
胆振中部	B09	登別川 高速道路上流 400m	1998/ 7/15	17.9	6.39	0.14	0.97	1.11	6.93	0.126	F
	B10	クスリサンベツ川支流 わさび園湧き水		11.7	7.95	0.41	0.14	0.55	0.34	0.745	F
	B11	クスリサンベツ川 登別温泉石水亭紅葉館裏手		18.9	2.80	—	—	4.45	—	—	F
	B12	千歳川 カルルス温泉鈴木旅館楓園横		15.4	4.53	0.31	0.13	0.44	0.42	0.704	F
	B13	来馬川 高速道路上流 150m		16.3	6.55	0.47	1.02	1.49	2.17	0.315	F
	B14	幌別川本流 鉦山橋不動の滝側 上流 200m		13.4	6.38	0.08	0.58	0.66	7.25	0.121	F
	B15	幌別川支流 ホロベツ川カマンベツ橋下		13.0	6.43	0.04	0.23	0.27	5.75	0.148	F
	B16	幌別川 支流鷺別来馬川*川股橋上流 砂防ダム		12.1	6.32	0.24	0.93	1.17	3.88	0.205	F
	B17	幌別川 幌別ダム上 (砂防ダム上流 150m)	1998/ 7/15	14.7	6.47	0.23	0.58	0.81	2.52	0.284	F
	D02		2002/10/28	8.5	6.36	0.14	0.23	0.37	1.64	0.378	LR
	B18	富岸川 高速道路上流 2km	1998/ 7/16	13.1	6.62	0.22	0.23	0.45	1.05	0.489	F
	B19	鷺別川 日鋼鷺別水源池ダム下	1998/ 7/16	14.1	6.72	0.08	0.93	1.01	11.6	0.079	F
	D03		2002/10/28	9.7	6.44	0.23	0.22	0.45	0.96	0.511	C
	B20	ちまい別川 水源池横	1998/ 7/16	12.6	6.93	—	—	0.55	—	—	F
	B21	ペトルル川 水源池直ぐ上流	1998/ 7/16	12.1	6.94	0.28	0.42	0.70	1.50	0.400	F
B22	ペトルル川 石川町幡野橋下	1998/ 7/16	14.6	6.92	0.18	0.16	0.34	0.89	0.529	F	
D04		2002/10/28	9.0	6.50	0.09	0.17	0.26	1.89	0.346	F	
B23	ちまい別川 石川町南稀府 バイパス橋下	1998/ 7/16	14.5	7.05	0.09	0.44	0.53	4.89	0.170	F	
D05		2002/10/28	9.0	6.58	0.07	0.27	0.34	3.86	0.206	F	

備考(天気): F :晴れ LR :小雨 C :曇り \*別名 ホロベツワシベツ川 10月25日は雨

は0.13と最も低かった。この流域には農地はないので樽前山台地からの湧水のもつ特性と判断できる。

一方、白老川B06ではAs( )とAs( )はおのおの0.67, 0.35  $\mu\text{g dm}^{-3}$ , それらの比は0.52となった。この川にはホロホロ山東側及び白老岳を水源とする支流が合流しており、敷生川B07の分析値とほぼ一致している。両河水は瓦斯山-ホロホロ山の分水嶺で分かれている。敷生川の西側の飛生川B08はオロフレ山下から本流が出ており、白老川、敷生川より高いAs( )0.85  $\mu\text{g dm}^{-3}$  を示し、As( )/As( )は1.52 と高かった。なお、白老川については4年後に採水したところ、As( ), As( )はともに半減していたが、As( )/As( )の比は全く変わらなかった。これは雨のため水量が増大し希釈されたため、水系としては安定している。

### 3.6 胆振中部地域

この地域の河川の水源は登別温泉郷のクスリサンベツ川とオロフレ山からの千歳川が下流域で合流している(登別川)。来馬川は来馬岳を水源とする川である。幌別川はオロフレ山 鷲別岳(別称室蘭岳)の分水嶺の東側を水源としており、この水源には旧鉦山跡がある。富岸川、鷲別川、ちまい別川、ペトルル川は鷲別岳を水源とする。

B10 はクスリサンベツ川に流れ込んでいるワサビ園の湧水である。pHは7.95とやや高いが、As( ), As( ), As(tl)はそれぞれ0.41, 0.14, 0.55  $\mu\text{g dm}^{-3}$ , As( )/As( )は0.34で、この地域の湧水の特性を示している。B11の水には温泉水が流れ込んでいるためpHは2.8と下がり、As(tl)は4.45  $\mu\text{g dm}^{-3}$ と大きかった。千歳川の上流B12ではpH4.53とやや酸性でAs( )0.31  $\mu\text{g dm}^{-3}$ , As( )/As( )は0.42であった。B10とはpHは異なるが、ヒ素濃度の特長はほぼ同じであった。B10 ~ B12の支流と登別温泉水、生活排水の流れ込んでいるB09の分析値ではAs( )とAs(tl)はおのおの0.14, 1.11  $\mu\text{g dm}^{-3}$ となり、As( )/As( )は6.93であった。

B13来馬川のAs( )は1.02  $\mu\text{g dm}^{-3}$ と近隣の河川水の中では大きかった。図3に示したように幌別川B17の上流には、オロフレ山下を水源とする不動の滝側の支流B14、幌別鉦山跡を流れるホロベツ川B15、および鷲別岳東側を水源とする鷲別来馬川B16の3支流がある。B13 ~ B16の中ではB16のAs(tl)が1.17  $\mu\text{g dm}^{-3}$ と最も大きかったが、これらの支流のAs( )は0.04 ~ 0.24  $\mu\text{g dm}^{-3}$ と小さかった。幌別ダム上流B17では上記の平均的な数値を示していた(3支流の中

ではB15の水量が最も少なかった)。また、前日降雨のあった2002年10月28日の採水ではAs( )0.14, As( )0.23  $\mu\text{g dm}^{-3}$ と1998年に比べ約1/2であった。以上の結果、幌別鉦山跡の影響は皆無に近い(排水処理されている)と判断される。富岸川水源の分析値は鷲別岳東側を水源とする河川(幌別来馬川と鷲別川)と同程度のAs( )を示した。幌別来馬川のAs( )がこれらの河川の中で大きな0.93  $\mu\text{g dm}^{-3}$ を示した原因は上流部に川又温泉があるためであろう。鷲別川の採水はダム下で行っているため、前日降雨のあった2002年10月28日のデータが正しいかもしれない。鷲別岳西側のちまい別川、ペトルル川の水源地の分析値はAs(tl)0.55, 0.70  $\mu\text{g dm}^{-3}$ と小さく、pHも6.93で中性であった。下流域ではAs( )の低下が見られた。4年後の分析値もやや希釈効果は見られるものの、低い値を示した。

全般的に、オロフレ山、鷲別岳の湧水を水源とする河川のヒ素濃度は低く、良好な水質を有していると判断できる。

### 3.7 胆振西部地域

胆振西部の最大の河川は長流川である。この川には水源の異なる支流、鉦山(または旧鉦山)、温泉などがあり、化学組成は変化に富み、ヒ素についても例外ではないと思われる。よって、できるだけ多くの支流と本流から採水を行った。ここでは上流にある支流から順に説明を加える。美笛峠下を水源とする左沢川C09はAs( )0.21, As( )1.40, As(tl)1.61  $\mu\text{g dm}^{-3}$ と大きい値を示し、As( )/As( )も6.67と高かった。後述の三階滝川C08と比べると濃度は大きく、As( )/As( )も高い。この差異はこの地域の火山性地質環境が反映しているためであろう。白老岳を水源とする三階滝川C08はAs(tl)0.78  $\mu\text{g dm}^{-3}$ , As( )/As( )は1.33を示した。1年後のD09はAs(tl)0.63  $\mu\text{g dm}^{-3}$ , As( )/As( )は2.00であった。

オロフレはアイヌ語で「赤い川」を意味する。オロフレ峠北西部側を流れる白水川は、川底が鉄酸化物で赤茶色となっていた。C07のAs(tl)は1.29  $\mu\text{g dm}^{-3}$ であったがAs( )/As( )は8.21でAs( )が多かった。しかし、1年後の分析(D08)では、As(tl)は0.85  $\mu\text{g dm}^{-3}$ , As( )/As( )は2.27となっていた。C07とD08の分析値の差異は雨水による水量の増加が関与しているのかもしれない。貫気別山南東端に水源をもつレルコマベツ川の上流ではコンクリートでせき止められ、土管より水が放出され、下流の岩石、砂礫などは鉄の酸化物で覆われていた。C06におけるAs( )は0.93,

表 6 胆振西部, 渡島北部地域の河川水中のヒ素濃度

地域	試料	試料採取地点	採取日	水温( )	pH	濃度 (µg dm <sup>-3</sup> )			As( )	As( )	備考 (天気)
						As( )	As( )	As(tl)	As( )	As(tl)	
胆振西部	C01	長流川 北海道糖業(株)横	2001/11/16	7.6	6.57	0.47	0.76	1.23	1.62	0.382	F
	C02 D06	長流川 下立香橋上流 50m	2001/11/16	6.5	6.42	0.46	0.72	1.18	1.57	0.390	F
			2002/10/31	7.7	6.27	0.28	0.38	0.66	1.36	0.424	C▲
	C03	長流川 上立香橋上流 2km	2001/11/16	6.8	6.06	0.42	0.70	1.12	1.67	0.375	F
	C04	長流川支流 バンケ川合流地点上流 1km	2001/11/16	5.5	6.41	0.43	1.10	1.53	2.56	0.281	F
	C05	長流川支流 弁慶川小弁慶橋上流 50m	2001/11/16	5.7	6.57	0.50	0.93	1.43	1.86	0.350	F
	C06 D07	長流川支流 レルコマベツ川 コマベツ橋上流 50m	2001/11/16	5.1	6.57	0.93	0.64	1.57	0.69	0.592	F
			2002/10/31	7.5	6.75	0.24	0.38	0.62	1.58	0.387	C▲
	C07 D08	長流川支流 白水川合流地点 上流 50m	2001/11/20	6.6	5.42	0.14	1.15	1.29	8.21	0.109	F
			2002/10/31	7.3	6.14	0.26	0.59	0.85	2.27	0.306	C▲
	C08 D09	長流川支流 三階滝川 滝上流 100m	2001/11/20	5.2	6.25	0.34	0.44	0.78	1.33	0.436	F
			2002/10/31	6.4	6.52	0.21	0.42	0.63	2.00	0.333	C▲
C09	長流川支流 左沢川 左沢橋上流 500m	2001/11/20	5.7	6.71	0.21	1.40	1.61	6.67	0.130	F	
D11	貫気別川 北海水力豊浦発電所向い	2002/10/29	8.0	6.66	0.24	0.13	0.37	0.54	0.649	C▼	
D12	礼文華川 道道 344 号線沿いの脇道奥	2002/10/29	8.7	6.45	0.22	0.43	0.65	1.95	0.338	R	
後志支庁 尻別川	C10 D10	ソーケシュオマベツ川 276 号線右入ル 境橋上流 50m	2001/11/20	4.5	5.97	0.38	0.36	0.76	0.95	0.500	F
			2002/10/31	6.1	6.68	0.42	0.24	0.66	0.57	0.636	C▲
	C11	尻別川 倶知安町 富士見橋上流 100m	2001/11/20	6.0	6.36	0.30	0.42	0.72	1.40	0.417	F
渡島北部	D13	二股川 大峰覆道上流 100m	2002/10/29	7.5	6.69	0.27	0.59	0.86	2.19	0.314	LR▼
	D14	長万部川 新長万部橋上流 200m		9.4	6.81	0.15	0.21	0.36	1.40	0.417	LR▼
	D15	紋別川 紋別橋下上流 3m		9.6	6.70	0.16	0.12	0.28	0.75	0.571	LR▼
	D16	国縫川 国縫 I.C から 600m		9.3	6.97	0.08	0.41	0.49	5.13	0.163	LR▼
	D17	遊楽部川 遊楽部公園横		8.1	6.68	0.12	0.46	0.58	3.83	0.207	LR▼
	D18	落部川 下の湯橋下流 100m		7.7	7.04	0.19	0.17	0.36	0.89	0.528	C▼
	D19	濁川 東邦清掃(株)別荘上流 1km		8.9	6.79	0.25	0.56	0.81	2.24	0.309	C▼

備考(天気): F:晴れ LR:小雨 C:曇り ▼ 前日 10月 28日は雨 ▲ 10月 27日に雨

As( )は0.64, As(tl)は1.57  $\mu\text{g dm}^{-3}$  とこの地域の河川水と類似の数値を示したが, As( )/As( )は0.69と低かった。北海道地質調査所の遠藤氏の私信によると、「この川の上流に位置する釜谷鉾山では、廃水の中和処理を行っていない」とのことであった。ところが、1年後にはレルコマベツ川上流域まで河川改修整備が施行され、前年見られた鉄酸化物の沈着は見られなかった。このときのD07の分析値は, As( )は0.24  $\mu\text{g dm}^{-3}$  とC06の4分の1に, As( )も0.38  $\mu\text{g dm}^{-3}$  と減少し, As( )/As( )は1.58になった。

来馬岳西麓を水源とするC05の弁慶川には幌別鉾業所の排水が中和処理後放流されている。河床は緑色凝灰岩で、表面には鉄酸化物が沈着していた。ヒ素濃度はAs( )が0.50  $\mu\text{g dm}^{-3}$ , As( )が0.93  $\mu\text{g dm}^{-3}$  とやや大きいAs( )/As( )は1.86で他の支流とほぼ同じ値を示した。よって、幌別鉾業所の排水処理効果は有効に働いていると考えられる。パンケ川C04 は長流川の支流であるが、そのヒ素濃度は, As( )は0.43  $\mu\text{g dm}^{-3}$ , As( )は1.10  $\mu\text{g dm}^{-3}$  で、後者がやや多かった。

長流川最下流の採水は北海道糖業(株)の横で行った(C01)。河口に近いことから流れはよどんだ状態であった。C01の分析結果, As( )は0.47, As( )は0.76, As(tl)は1.23  $\mu\text{g dm}^{-3}$  であり, As( )/As( )は1.62になった。C04 ~ C09の支流のすべてが合流した後の上立香橋付近C03からC01までの下流においてAs( )は0.42 ~ 0.47, As( )は0.70 ~ 0.76  $\mu\text{g dm}^{-3}$ , As( )/As( )は1.67 ~ 1.62で変化がなかった。長流川下流のヒ素の溶存状態は安定した状態にある。なお、2002年10月の分析値D06は数日前の雨水の影響を受けて希釈された値となっている。この地域には長流川以外に貫気別川、礼文華川の2河川がある。貫気別山、洞爺湖西側外輪丘、昆布岳を水源とする貫気別川下流D11ではAs( ) 0.24, As( ) 0.13  $\mu\text{g dm}^{-3}$  でAs( )/As( )も0.54と低かった。礼文華川東側の礼文華川 D12 の As( ), As( )はそれぞれ0.22, 0.43  $\mu\text{g dm}^{-3}$ , As( )/As( )は1.95であり、貫気別川よりはAs( )が多かった。

中山峠近くの蓬萊山を水源とするソーケシュオマベツ川のAs(tl)は0.76  $\mu\text{g dm}^{-3}$ , As( )/As( )は0.95であった。1年後のD10ではAs(tl)が0.66  $\mu\text{g dm}^{-3}$ , As( )/As( )は0.57となりややAs( )が少ないが1年前と大差ない。一方、尻別川中流域では多くの支流と羊蹄山の伏流水等が合流して大河を構成している。倶知安町での採水の結果(C11)では, As(tl) 0.72  $\mu\text{g dm}^{-3}$ , As( )とAs( )の比は1.40であった。よって、ヒ

素濃度は平均化されている。

### 3.8 渡島北部地域

この地域には、長万部岳から流れ出る二股川とこれに写万部山北側からの支流が合流した長万部川がある。長万部岳 美利河峠 坊主山の分水嶺東側に紋別川、国縫川がある。さらに遊楽部川、鍋岳 狗神岳北西部の落部川、狗神岳東北部を水源とする濁川がある。他にも河川があるが、上記7カ所から採水して分析した。但し、採水日とその前日は雨天でかなりの雨が降っているのでヒ素濃度は低くなっている。

D13の二股川上流にはpH 7.1の二股ラジウム温泉と石灰華ドームがある。採水は同温泉の下流で行った。pHは6.69でAs( )は0.27, As( )は0.59  $\mu\text{g dm}^{-3}$ であった。即ち、ラジウム温泉が存在してもヒ素濃度に変化は起きてない。D14の長万部川上流には、pH 8.0の長万部温泉があるが、pHは6.81であった。また、As( )とAs( )はそれぞれ0.15, 0.21  $\mu\text{g dm}^{-3}$  と小さく、写万部山側の支流の流れ込みで希釈されているようである。D15の紋別川では、As(tl)が0.28  $\mu\text{g dm}^{-3}$ , As( )/As( )は0.75と渡島北部の川の中では最も低い値であった。国縫川D16のAs( )は0.41  $\mu\text{g dm}^{-3}$ であったがAs(tl)は0.49  $\mu\text{g dm}^{-3}$ で、遊楽部川D17もAs( )は0.46, As(tl)が0.58  $\mu\text{g dm}^{-3}$  であり、両河川の分析値は近かった。落部川上流には上の湯と下の湯温泉があり上の湯温泉のpHは8.4と弱アルカリ性であるが、D18地点ではAs( )が0.19, As( )は0.17  $\mu\text{g dm}^{-3}$ とこの地域では最も低い濃度を示していた。As( )/As( )も0.89と低かった。濁川の上流にはpH 6.9を示す中性の濁川温泉、五色の湯があるが、D19の試料採水時のpHは8.9の弱アルカリ性を示した。濁川のAs( )は0.25, As( )は0.56  $\mu\text{g dm}^{-3}$ , As( )/As( )は2.24で平均的な数値であった。pHの大きな変化の原因については不明である。

以上、渡島北部地域の河川のトータルヒ素濃度(As(tl))は0.28 ~ 0.86  $\mu\text{g dm}^{-3}$ と低く、As( ) < As( )であった。As(tl)の大きい河川は二股川と濁川の2河川で、双方とも特異な泉質を有する天然温泉を上流にもっている。総じて渡島北部の河川は清浄である。

## 4 まとめ

はじめにも記したように、ヒ素は人体にとって必須元素の一つであるが、摂取量が多くなると様々な健康障害・病気を引き起こす。WHOは飲料用水中のヒ素濃度を10  $\mu\text{g dm}^{-3}$ 以下にするよう定めている。日本の水

質汚濁防止法でも同じ数値が採用されている。しかし、インド東南部、バングラディシュ、ベトナム、内モンゴルなどの地下水は地質的要因によってヒ素に汚染されている。また、アフリカのガーナにおいては金鉱山・精錬所からの排水による河川のヒ素汚染が進んだ時期があった。このように、ヒ素は濃淡を問わなければ地球上のいたるところ存在するが、所によっては自然に濃縮された状態で存在する。それが上記の国々である。我が国でも、亜ヒ酸製造所は勿論、重金属の鉱業所などの産業活動を通してヒ素は濃縮され、ときには排水の中に含まれてくる。近年はガリウム ヒ素半導体産業の活動もあって、監視は緩められないであろう。

自然のままであれば拡散した状態(低濃度)で安全なヒ素が何らかの人為的行為によって濃縮された場合には大きな社会問題を誘発する場合があります。これが、いつ何処でどのように起こるかを予見することはほとんど不可能に近い。仮にこのような問題が発生したときには、必ず、その問題が発生する前の状態の把握が求められる。

著者らは先に安価で簡便な超微量ヒ素分析法を確立したので、その応用例の一つとして、ガーナ国内の河川、羊蹄山伏流水および市販飲料水等の分析を行ったところ、 $\mu\text{g dm}^{-3}$  レベルで有意差のある分析値が得られた。発展的に、北海道胆振支庁、渡島支庁北部などの河川水の分析をし、現在の状況を出来るだけ正確に把握しておくことにした。それら分析結果を表 1～表 6 に示した。

地質構造に由来して、登別温泉のクサリサンベツ川上流部では全ヒ素(As(tl))は  $4.4 \mu\text{g dm}^{-3}$  と最も大きく、 $2 \sim 3 \mu\text{g dm}^{-3}$  の As(tl) を含む河川水として紋別市の藻鱈川、羊蹄山湧水(京極町)があった。  $1 \sim 2 \mu\text{g dm}^{-3}$  は勇払川、飛生川、登別川、来馬川、鷲別来馬川、長流川水系、堀株川水系で見られたが、それ以外の河川は  $1 \mu\text{g dm}^{-3}$  以下であった。上記河川の中には廃鉱、鉱山近くを流れる川があるが、問題になるとヒ素濃度は観測されていないので、それらの排水処理・管理が十分施されているものと考えられる。なお、市販 PET 入り飲料水の中で、カンボジア産、チェコ産のものがそれぞれ  $3.9, 1.6 \mu\text{g dm}^{-3}$  であった。

以上に示した北海道内の河川水のヒ素濃度はいずれも WHO の環境基準値以下であり、現在のところは全く問題なく、安全である。

## 謝 辞

本研究の一部は(財団法人)住友財団の研究助成金(No.963170)で行われたものである。試料採水に御

協力いただいた松田学、岡田雅希、山形勝浩、船水直樹の諸氏に感謝いたします。

## 文 献

- 1) 木村 優, 「微量元素の世界 必須微量元素」, 裳華房, (1990), p.96-100.
- 2) 地学団体研究会, 「地学教育と科学運動-特別号: アジア地下水ヒ素汚染問題を考える」, あかつき印刷, (1997), p.6-13.
- 3) A. Chatterjee, D. Das, B. K. Mandal, T. R. Chowdhury, G. Samanta, D. Chakraborti, *Analyst*, **120**, 643(1995).
- 4) “温泉水のヒ素, 飲みすぎ注意”, 朝日新聞-朝刊, 13 版, (2001 年 6 月 20 日), P.30.
- 5) 加須屋 実, 「環境毒性学: 複合汚染の恐怖-上巻」, 日刊工業新聞社, (1977), p.94-98.
- 6) “虻田町工場敷地, 高濃度のヒ素検出”, 北海道新聞-朝刊, 16 版, (2001 年 4 月 24 日), p.37.
- 7) “発寒川, ヒ素基準値越える”, 朝日新聞-朝刊, (2001 年 6 月 20 日)
- 8) “有珠山噴火 国道 230 号工事 新ルートから有害物質, ヒ素は基準値の 8 倍”, 北海道新聞-朝刊, 16 版, (2002 年 9 月 12 日), p.36.
- 9) 日本化学会編, 「第四版 実験化学講座-15 巻 分析」, 丸善, (1991), p.194.
- 10) A. R. K. Dapaah, A. Ayame, *Anal. Chim. Acta*, **360**, 43(1998).
- 11) A. R. K. Dapaah, A. Ayame, *Anal. Sci.*, **13-Suppl.**, 405(1997).
- 12) 端山 好和, 「新版 地学事典」, 平凡社, (1970), p.367.
- 13) 八幡 正弘, 田近 淳, 黒澤邦彦, 松波武雄, 「5 万分の一地質図幅説明書-丸瀬布北部」, 北海道立地下資源調査所, (1988), p.86-93.
- 14) 広川 治, 村山 正朗, 「5 万分の一地質図幅説明書-岩内」, 地質調査所, (1945), p.23-26.
- 15) E. H. Amonoo-Neizer, J. Kambo-Dorsa, D. Nyamah, *Ghana J. Chem.*, **1**, 491(1995).
- 16) 室蘭市水道部, 「河川別取水量年報 浄水量・送水量年報」(平成 14 年度)
- 17) I. Williams, and N. J. Woodstown, US Patent 2187719(1940); *Chem. Abstr.*, **34**, 35378 (1940).
- 18) A. R. K. Dapaah, Doctor's Thesis, Muroran Inst. Tech.(1997), Study on Solvent Extraction of Arsenic by Zinc Hexamethylenedithiocarbamate and Its Ultra-trace Determination Using FI-HAAS, P141
- 19) R. K. Anderson, M. Tompson, and E. Culbard, *Analyst*, **111**, 1143(1986).
- 20) W. M. Mok, N. K. Shah, C. M. Wai, Extraction of Arsenic( ) and Arsenic( ) from natural waters for neuron Activation Analysis. *Anal. Chem.*, **58**, 113(1986),
- 21) A. M. Yusof, Z. B. Ikhsan, A. K. H. Wood, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **179**, 277(1994).
- 22) F. Basolo and R. C. Jonson (山田 祥一郎訳) 「配位化学-第2版」, 化学同人, (1987), p.11.