

## 北海道札幌市の定山溪温泉地域における温泉水および周辺の豊平川のヒ素濃度

Arsenic concentration of hot spring and river waters at Jyozankei hot spring area in Sapporo city, western Hokkaido, Japan.

久保田有紀<sup>1</sup> 榊原正幸<sup>2,3</sup>  
佐野 栄<sup>4</sup>

*Yuki Kubota<sup>1</sup>, Masayuki Sakakibara<sup>2,3</sup> and Sakae Sano<sup>4</sup>*

<sup>1</sup>愛媛大学理学部地球科学科

<sup>1</sup>Department of Earth Science, Faculty of Sciences, Ehime University, 2-5 Bunkyo-cho, Matsuyama 790-8577, Japan

<sup>2</sup>愛媛大学大学院理工学研究科数理物質科学専攻

<sup>2</sup>Department of Mathematics, Physics and Earth Sciences, Graduate School of Science and Engineering, Ehime University, 2-5 Bunkyo-cho, Matsuyama 790-8577, Japan

<sup>3</sup>愛媛大学防災情報研究センター

<sup>3</sup>Center for Disaster Management Information Research, Ehime University, 3 Bunkyo-cho, Matsuyama 790-8577, Japan

<sup>4</sup>愛媛大学教育学部・地学

<sup>4</sup>Earth Science Laboratory, Faculty of Education, Ehime University, 3 Bunkyo-cho, Matsuyama 790-8577, Japan

### Abstract

**Arsenic contamination of Toyohira River water is serious and lasting problem in Sapporo City, Hokkaido, Japan. The arsenic contamination in the river water seems to be directly related to Jyozankei hot spring water. Arsenic and other trace elements analyses in the Jyozankei hot spring and Toyohira River waters were performed by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). Arsenic concentration of the Jyozankei hot spring was from 3,040 to 3,850  $\mu\text{g/L}$ . The arsenic concentration of the Toyohira River water at some distance above the hot spring area was from 1.38 to 5.01  $\mu\text{g/L}$ . On the other hand, The arsenic concentration of the Toyohira River water at some distance below the hot spring area was from 57.2 to 288  $\mu\text{g/L}$ . The arsenic contamination in the Toyohira River water is inferred to be mostly caused by a hot spring welling from basement in the river.**

Key words : arsenic, cotamination, Toyohira River, Sapporo, Jyozankei hot spring, Hokkaido

### はじめに

現在、飲料水のヒ素汚染は、アジアや南米を中心として多くの国々で問題となっている（例えば、アルゼンチン、ボリビア、チリ、中国、台湾、タイ、モンゴル、インド、バングラデシュなど）（Karim, 2000；山崎ほか, 2000；吉村・赤井, 2003）。これらの国では、ヒ素の多量摂取による皮膚がん、腎臓がん、肺がん、膀胱がん、角化症や過度の色素沈着など様々な疾病が報告されている（Smith *et al.*, 2000；Karim, 2000）。

日本国内においても、自然由来のヒ素汚染は多数知られている。それらのうち、温泉水の流入・火山性噴気・鉱山廃水・鉱床や熱水変質岩の風化などによって、周辺地域の地下水、河川水や土壌がヒ素汚染を受ける事例が多数を占めている（たとえば、浦上, 1982；殿界ほか, 1996；益田ほか, 1999；益田, 2000；久

保田ほか, 2000, 2001；栗屋ほか, 2002；辰巳ほか, 2002a, b；富岡ほか, 2005；木田川, 2006；など）。

さて、北海道札幌市を流れる豊平川は、流域面積 904.8  $\text{km}^2$ 、流路延長 72.5  $\text{km}$  の一級河川で、約 200 万人の人口を抱える札幌市の水道水源の約 98% をまかなう重要な水系である。その源流は小漁岳 (1,235  $\text{m}$ ) であり、豊平峡ダム、定山溪温泉街および札幌市街を経て、石狩川へと注いでいる。

定山溪温泉は、豊平川の水道水取水口よりも上流部に位置し、以前から温泉水に由来するヒ素が問題となっている。その汚染レベルは、上水取水地点においても水道水質基準を上回っている（辰巳ほか, 2002a；辰巳ほか, 2005）。その主たる汚染源は、温泉街のホテル・旅館からの温泉排水、あるいは河床の岩盤から湧出する温泉水であると考えられている。ま



Fig. 1. Sampling localities of the Jozankei hot spring and Toyohira River waters at the Jozankei hot spa area in southwestern Sapporo City, Hokkaido. Original map is a part of 1:25,000 topographic map of “Jozankei” published by Geographical Survey Institute of Japan.

た、豊平川流域やダム湖底質中のシルト・粘土に吸着・沈積したヒ素が、降雨時の底泥の巻上げなどによって、豊平川下流部にまで広く流出することも確認されている(辰巳ほか, 2002b)。

本研究では、定山溪温泉周辺において、源泉、定山溪温泉街のホテルの温泉排水および周辺の豊平川におけるヒ素濃度を測定し、豊平川のヒ素汚染の要因

について検討した。

#### 試料採取と調整

分析用試料は札幌市豊平川上流部に位置する定山溪温泉周辺で採水した。採水地点は、定山溪温泉街下流部の T1、源泉の T2 ならびに T3、定山溪温泉街内のホテルの温泉排水口の約 10 m 下流の T4、ホテ



Fig. 2. Photographs of fountainheads of the Jozankei hot spring at T2 (left) and T3 (right).

ルの温泉排水の T5 ならびに T6, ホテルの温泉排水口の上流約 15 m の T7, および定山溪温泉街上流部の T8 ならびに T9 である. 採水時期は T1 および T2 では 2009 年 5 月, 7 月ならびに 10 月の 3 回, T3 では 5 月ならびに 10 月の 2 回, T4-T8 では 10 月, T9 では 5 月ならびに 7 月の 2 回である.

採水容器には, あらかじめ 5 %HNO<sub>3</sub> で洗浄した 100 mL のポリエチレンボトルを用いた. これらを用いて野外で採水する際には, 採水する水もしくは温泉で

容器を共洗いをした後, 試料を採取した. 持ち帰った採水試料は, 清浄な実験室において孔サイズ 0.45 μm のセルロース製メンブランフィルター (ミリポア社製) を用いて懸濁物を濾過した. 濾過した試料に 61 %HNO<sub>3</sub> (関東化学 電子工業用超高純度硝酸 1.38) を 0.5g と 10 ppm のロジウム・レニウム内標準液を 0.05g 添加し, 試料水で総重量を 10g に定量し, 硝酸濃度を 3% に調整したものを分析溶液とした.

Table 1. Analytical results of the Toyohira River water and Jyozankei hot spring around the Jozankei hot spring area (12 May, 2009). SD: standard deviation.

	T1		T2		T3		T9	
	Average	SD	Average	SD	Average	SD	Average	SD
Cr	6.03	0.12	21.9	0.23	181	1.51	1.79	0.05
Mn	2.18	0.93	985	3.66	1170	10.1	25.2	0.53
Co	0.09	0.01	0.43	0.02	1.22	0.03	0.39	0.01
Ni	0.74	0.06	3.54	0.07	50.5	0.55	0.80	0.09
Cu	0.76	0.02	3.21	0.06	6.62	0.03	0.64	0.01
Zn	2.17	0.29	15.9	0.34	10.2	0.17	3.76	0.15
As	57.2	0.60	3670	40.2	3850	38.5	1.38	0.10
Se	6.02	0.27	40.2	0.54	41.8	1.22	1.34	0.09
Rb	22.9	0.13	1120	5.93	1030	12.4	2.12	0.04
Sr	49.7	0.41	1330	10.5	1410	3.16	21.5	0.17
Sb	0.70	0.04	29.6	0.33	35.1	0.24	0.15	0.01
Pb	0.09	0.01	0.52	0.01	0.56	0.03	0.07	0.01

Table 2. Analytical results of the Toyohira River water and Jyozankei hot spring around the Jozankei hot spring area (3 July, 2009). SD: standard deviation.

	T1		T2		T9	
	Average	SD	Average	SD	Average	SD
Cr	10.2	0.13	23.7	0.35	1.58	0.03
Mn	1.12	0.01	937	12.7	0.44	0.01
Co	0.10	0.00	0.70	0.15	0.04	0.00
Ni	1.05	0.03	3.01	0.11	0.42	0.01
Cu	0.91	0.02	2.23	0.13	0.38	0.01
Zn	70.9	0.27	7.70	0.15	3.73	0.05
As	288	0.93	3590	26.1	3.95	0.07
Se	8.50	0.57	64.1	1.72	1.42	0.08
Rb	115	0.73	1090	8.63	5.67	0.06
Sr	151	1.57	1460	7.23	33.6	0.12
Sb	3.97	0.13	44.1	2.78	0.34	0.05
Pb	0.35	0.02	1.25	0.07	0.04	0.00

Table 3. Analytical results of the Toyohira River water and Jyozankei hot spring around the Jozankei hot spring area (15 October, 2009). SD: standard deviation.

	T1		T2		T3		T4	
	Average	SD	Average	SD	Average	SD	Average	SD
Cr	7.70	0.11	81.1	1.02	71.0	1.68	1.83	0.08
Mn	46.8	0.22	1180	5.14	950	7.35	19.3	0.13
Co	1.34	0.02	11.6	0.22	10.3	0.38	1.39	0.03
Ni	4.01	0.06	4.52	0.35	5.13	0.13	0.82	0.02
Cu	4.14	0.05	60.1	0.60	45.8	0.66	3.80	0.05
Zn	11.0	0.17	15.0	0.41	10.0	0.31	4.56	0.09
As	119	0.42	3530	25.0	3040	23.52	5.01	0.25
Se	9.33	1.25	101	11.9	97.3	4.85	9.90	1.55
Rb	52.8	0.72	1090	7.88	1300	13.2	5.98	0.11
Sr	101	0.33	1360	13.7	1180	13.0	30.8	0.21
Sb	2.18	0.34	40.0	2.04	0.21	0.03	0.39	0.04
Pb	0.49	0.02	10.0	0.26	8.32	0.28	0.17	0.01

	T5		T6		T7		T8	
	Average	SD	Average	SD	Average	SD	Average	SD
Cr	41.4	0.86	44.3	0.44	2.31	0.36	1.56	0.07
Mn	442	9.85	477	7.38	27.7	0.58	24.1	0.32
Co	3.52	0.13	3.54	0.12	1.52	0.06	1.44	0.06
Ni	3.26	0.07	4.46	0.12	1.01	0.02	1.01	0.03
Cu	29.3	0.29	27.0	0.35	2.37	0.05	2.02	0.02
Zn	7.45	0.20	8.67	0.10	3.78	0.09	3.16	0.07
As	1930	17.3	1910	9.59	3.96	0.24	3.53	0.25
Se	34.4	3.59	35.9	2.41	10.9	3.69	9.11	2.11
Rb	563	5.49	562	1.82	5.09	0.11	5.33	0.25
Sr	747	4.43	746	3.53	36.8	0.84	33.7	0.66
Sb	15.0	0.28	15.2	0.29	0.39	0.04	0.35	0.03
Pb	4.40	0.05	4.42	0.05	0.17	0.03	0.13	0.01

### 分析方法

採水した試料の化学分析は、愛媛大学総合研究支援センターに設置している高周波誘導結合質量分析装置(ICP-MS)(バリアン社製 810/820-MS)を用いて行った。定量分析した元素はクロム、マンガン、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ヒ素、セレン、ルビジウム、ストロンチウム、アンチモンおよび鉛の12元素である。ヒ素に関しては、アルゴンガスに起因する干渉が予想されるため、コリジョン・リアクション・インターフェース(CRI)を用いて水素ガスによる干渉の除去を行った。分析方法は、外部検量線法とロジウムによる内標準法を併用した。検量線用の標準試料には、パーキンエルマー社の多元素標準溶液を用い、検量線の分析確度を確認するためにNIST1643e標準水試料をモニターとして

分析した。

### 分析結果

今回の分析結果は採取時期ごとに Table 1 から 3 に示した。これらの結果に基づく、定山溪温泉街の下流側の豊平川における河川水のヒ素濃度は、T1 地点では5月、7月および10月のすべての試料において、環境基準値の10 µg/Lを大幅に超過している。定山溪温泉北東側、すなわち下流側のT1 地点では、河川水のヒ素濃度は57.2-288 µg/Lで、融雪期の増水や短期間の集中的な降雨などによって、河川水のヒ素濃度は大きく変動しているが、河川水の最も少ない7月で最大となった。一方、定山溪温泉の上流部のT8およびT9 地点における河川水のヒ素濃度は、T8で3.53 µg/L、T9で1.38-3.95 µg/Lと、すべて5 µg/L以下

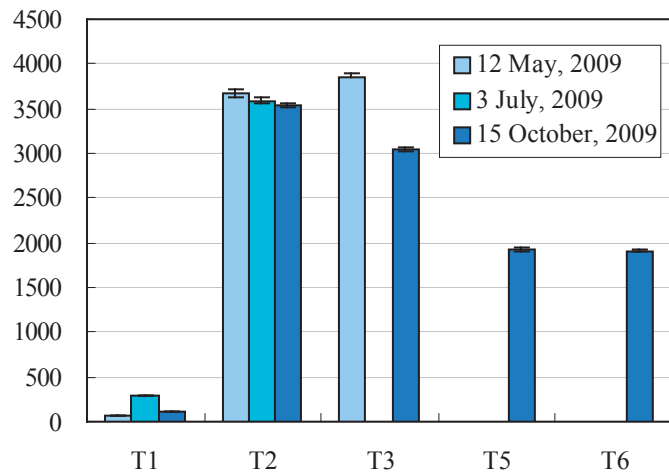


Fig. 3. Arsenic concentration of T1, T2, T3, T5, and T6 (µg/L).

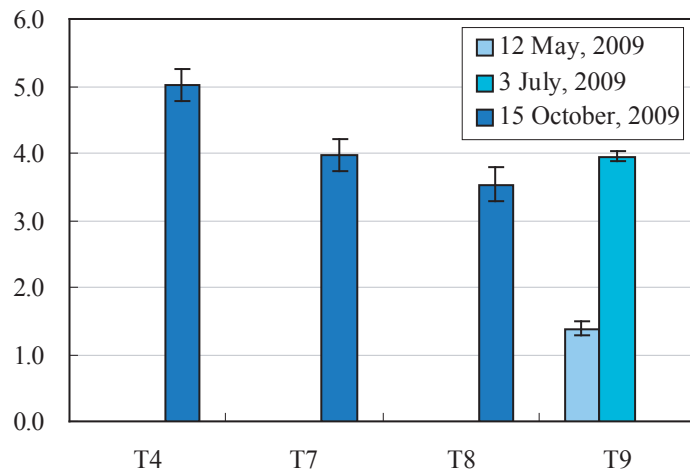


Fig. 4. Arsenic concentration of T4, T7, T8, and T9 (µg/L).

で、環境基準値を上回るヒ素濃度は検出されなかった (Table 1, 2 および 3)。

今回、採取した定山溪温泉源泉の温泉水は、ヒ素、セレン、マンガンおよびアンチモンに関して、環境基準値もしくは水道水質基準値を超過していた。ヒ素に関しては、すべての試料でその濃度が 3,000 µg/L を超過し、その最大値は T2 地点で 3,670 µg/L、T3 地点で 3,850 µg/L であった。セレンに関しては、環境基準値および水道水質基準値 (ともに 10 µg/L 以下)、マンガンは水道水質基準値 (50 µg/L 以下)、そしてアンチモンに関しては、水道管理目標値 (15 µg/L 以下) を超過していた。各元素の最大濃度は、セレンが 101 µg/L、マンガンは 1,180 µg/L、およびア

ンチモンが 44.1 µg/L であった。また、源泉のヒ素および他の微量元素濃度の季節による変動は小さく、ほぼ一定であることが明らかになった (Table 1, 2 および 3)。

また、定山溪温泉街内に位置するホテルから T5 および T6 地点において直接排出されている温泉排水のヒ素濃度は 1,910-1,930 µg/L であり、温泉使用後のヒ素濃度は源泉の約 50 % 程度であるものの、依然としてヒ素を高濃度に含む水が河川に排出されていることが明らかとなった。しかしながら、このホテルの温泉排水口の上流側約 15 m (T7) と下流側約 10 m (T4) の地点で採取した河川水は、上流側 (T7) では 3.96 µg/L、下流側 (T4) では 5.01 µg/L と、下流側でわずかなヒ素濃度の上昇が見られるものの、温泉排水の混合

による有意なヒ素濃度の上昇は認められなかった (Table 3).

### 考 察

定山溪地域における豊平川の高ヒ素濃度の要因は、同温泉街の上・下流における急激なヒ素濃度の変化に基づく、定山溪温泉水がその主因であることは明瞭である。ただし、その汚染源は、少なくとも T4 地点と T1 地点の間に位置していることになる。また、T4-T7 のヒ素濃度のデータに基づく、ホテル・旅館などが使用した温泉排水は、河川の水量および温泉排水の水量ならびにヒ素濃度によるマテリアルバランスから考えて、河川水のヒ素濃度を急激に高めているとは考えにくい。したがって、T4 地点および T8 地点の間の月見橋および高山橋周辺の川底の岩盤から湧出する温泉水 (浦上, 1982) が、主たる汚染源であると考えることが妥当であろう。今後は、より密な河川水の温度・pH・ヒ素濃度測定に基づいて、汚染源を特定することが必要であろう。

また、セレン、マンガンやアンチモンなど他の微量元素の源泉と河川水との濃度比は、ヒ素のそれとは大きくずれている。この結果は、これら重金属元素の起源や形態の変遷、すなわち、沈殿や底質との相互作用など、を検討する上で極めて興味深い。

### 謝 辞

本研究を進めるにあたり、愛媛大学総合科学研究支援センター設置の高周波誘導結合質量分析装置 (ICP-MS) を使用した。分析では、愛媛大学大学院理工学研究科の Nguyen Thi Hoang Ha 氏、内海あずさ氏および彦田真友子氏に御世話になった。ここに記して謝意を表す。また、本研究では、(財)河川環境管理財団による平成 21 年度の河川整備基金助成事業助成金 (助成番号: 21-1214-03, 代表者: 榊原正幸, 助成事業名: 重金属超集積植物による河川水の重金属濃度低減に関する基礎的研究) を使用した。

### 文 献

栗屋 徹・大山正雄・石坂信之・板寺一洋, 2002, 箱根・湯河原地域における河川水と温泉のヒ素負荷量. 神奈川県温泉地学研究所報告, 33, 49-59.  
Karim M., 2000. Arsenic in groundwater and health problems in Bangladesh. *Water Research*, Vol. 34(1), pp. 304-310.

木田川喜一・川井智・大井隆夫, 2006, 草津温泉主要源泉における溶存ヒ素濃度経年変化とヒ素負荷量の見積, *地球化学*, 40, 125-136.  
久保田善裕・石山豊・横田大樹, 2000, 新潟平野における表層地質中のヒ素濃度分布 - 地下水ヒ素汚染問題におけるヒ素の供給源の検討 その 2-. *地球科学*, 54, 369-379.  
久保田喜裕, 横田大樹, 石山 豊, 2001, 新潟平野, 宍道低地帯における温泉水中のヒ素濃度 - 地下水ヒ素汚染問題におけるヒ素の供給源の検討 その 2 -. *地球科学*, 55, 11-22.  
益田晴恵・伊吹祐一・殿界和夫, 1999, 大阪府北摂地域浅層地下水の天然由来ヒ素による汚染メカニズム, *地下水学会誌*, 41, 3, 133-146.  
益田晴恵, 2000, 地殻表層付近のヒ素の挙動と地下水汚染の拡大機構, *地下水学会誌*, 42, 4, 295-313.  
Smith A. H., Lingas E. S., Rahman M., 2000, Contamination of drinking-water by arsenic in Bangladesh: a public health emergency. *World Health Organization*, Vol. 78(9), pp. 1093-1103.  
辰巳健一・中埜渡丈嘉・成田隆広・眞柄泰基・橘 治国, 2002a, 豊平川における砒素化合物の動態. *水環境学会誌*, 25, 5, 289-296.  
辰巳健一・中埜渡丈嘉・三浦勝巳・成田隆広・神和夫・眞柄泰基・橘 治国, 2002b, 豊平川におけるヒ素の降雨時流出特性. *環境工学研究論文集*, 39, 257-266.  
辰巳健一・神 和夫・橘 治国, 2005, 豊平川におけるヒ素流出負荷量の定量評価. *水環境学会誌*, 28, 2, 109-115.  
富岡祐一・広吉直樹・恒川昌美, 2005, ヒ素含有鉱物に由来する環境汚染と修復に関する研究の動向 - 特に鉱滓堆積場におけるヒ素の溶出と固定について -. *環境資源工学*, 52, 145-150.  
殿界和夫・三田村宗樹, 1996, 湧水・地下水中の砒素と地質影響 - 大阪府北部の湧水・地下水中の砒素とその起源 -. 「砒素をめぐる環境問題」, 湊秀雄監修, 東海大学出版会, 63-94.  
浦上晃一, 1982, 北海道定山溪温泉における温泉水位の経年変化. *温泉科学*, 33, 2, 47-58.  
山崎静子・石賀裕明・道然香緒里・東直子・Ahmed F.・三瓶良和・Rahman M.H.・Islam M.B., 2000, バングラデシュ, ガンジスデルタ堆積物の元素組成 - ヒ素はピートから溶出する? -. *地球科学*, 54, 81-

93.

吉村尚久・赤井純治，2003，土壤および堆積物中の  
ヒ素の挙動と地下水汚染－総説－，地球科学，57，  
3，137-154.

## 訂 正

愛媛大学理学部紀要第 15 巻に掲載されました  
榊原ほか論文 (p.17-26) の著者所属に以下の誤  
りがありました。訂正し、深くお詫びいたします。

誤：内海あずさ<sup>1</sup>      榊原正幸<sup>1</sup>  
    佐野 栄<sup>2</sup>        世良耕一郎<sup>3</sup>  
    川又明德<sup>4</sup>

<sup>5</sup> 愛媛県立総合科学博物館

正：内海あずさ<sup>1</sup>      榊原正幸<sup>1,2</sup>  
    佐野 栄<sup>3</sup>        世良耕一郎<sup>4</sup>  
    川又明德<sup>5</sup>

<sup>5</sup> 愛媛県総合科学博物館