



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	豊平川水系におけるヒ素の挙動とその環境リスク評価
Author(s)	青木, 未知子; 佐藤, 裕子; 田畑, 彰久 他
Description	第6回衛生工学シンポジウム (平成10年11月5日 (木) -6日 (金) 北海道大学学術交流会館) . 2 モデリング・評価 . P2-6
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 6, 55-60
Issue Date	1998-11-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/7321
Type	departmental bulletin paper
File Information	6-2-6_p55-60.pdf



2-6 豊平川水系におけるヒ素の挙動とその環境リスク評価

○青木未知子、佐藤裕子、田畑彰久、亀井翼、眞柄泰基（北海道大学工学部）

1.背景及び研究目的

ヒ素は、環境水中のヒ素の化学形態は70%が五価の無機ヒ素、28%が三価の無機ヒ素、2%が有機ヒ素として存在するといわれているが、浄水中では酸化剤の存在により主に五価の無機ヒ素として存在する。ヒ素化合物の毒性は有機か無機かという存在形態やその原子価によって異なる。ヒ素の人為的汚染源としては染料、製革、精錬等の工場排水、鉱山排水等があり、天然にも温泉水や地表水に、高濃度に含まれていることがある。温泉水が流入する河川では高い値を示す場合があり、地熱発電においても地下水中のヒ素が問題になることがある。

札幌市の約98%の水道水をまかなっている豊平川において、ヒ素の汚染源となるのは次の2つである。一つは豊羽鉱山でありその鉱山排水は処理後、16.5km 下流に放流されている。もう一つは定山溪温泉である。本研究では、この2つのヒ素汚染源を中心とした、豊平川上流部のヒ素の挙動を明らかにし、その環境リスク評価を行うことを目的とする。

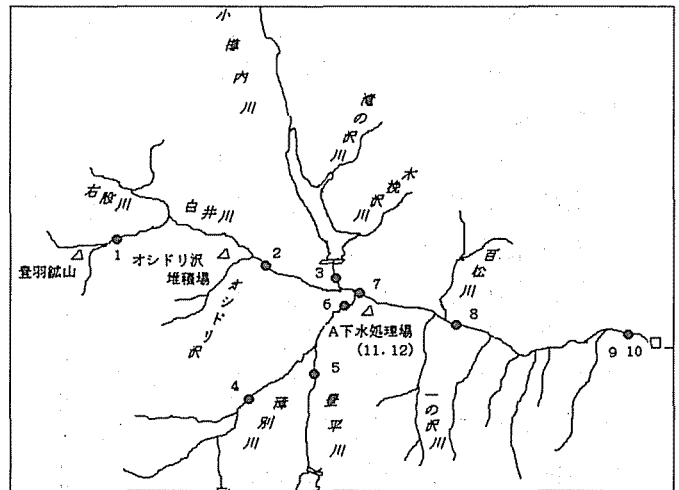
2.実験方法

2.1 サンプルング方法

1997年の12月から2月にかけて計4回サンプルングを行った。

サンプルング地点の概要を以下に示す。

1. 山鳥橋：豊羽鉱山から下流に約5kmのところに位置。(白井川)
 2. 白滝橋：豊羽鉱山から下流に約10km、豊羽鉱山の堆積場の下流に位置。(白井川)
 3. 紅葉橋：定山溪ダムの下流に位置。(小樽内川)
 4. 薄別橋：豊平川に合流する前の支流薄別川に位置。
 5. 豊橋：豊平峡ダムの下流約1km、定山溪温泉の上流部に位置。
 6. 玉川橋：定山溪温泉の下流部に位置。
 7. 一ノ沢ダム：白井川と小樽内川が合流したものと豊平川が合流する地点。
 8. 砥山ダム：支流合流地点から約5kmの地点。
 9. 10 藻岩ダム：(白川、藻岩浄水場の取水口の平均値) 白川、藻岩浄水場の取水口がある。
 11. A 下水処理場の流入水
 12. A 下水処理場の放流水
- 計12地点のサンプルングを行う。



採水方法：ステンレス製容器により橋の上から表流水を採水。現場で前処理をし、ナルゲン製低密度ポリエチレン容器に保存した。

前処理：懸濁質に吸着しているヒ素の量も把握するために溶解性、懸濁性を分けて測定する。試料を $0.45\mu\text{m}$ のフィルターによりろ過を行ったもの（溶解性）と行っていないものと分けて採取し、その差により懸濁性を推定した。三価の五価への酸化を防ぐため、また懸濁物に吸着されたヒ素を遊離させるために、試料は酸により pH1 程度に調整し、酸化力のない酸として濃硫酸を加える。

2.2 測定項目及び測定方法

一般的水質項目（水温、pH、COND、TURB、DO）は現場で簡易式測定器によって測定した。ヒ素は先に述べた前処理を行い、測定まで冷蔵庫で保管し、水素化物発生—原子吸光光度法により測定された。本法は、水溶液中のヒ素を発生期の水素と反応させ、発生した気体状の水素化ヒ素を連続的に加熱吸収セルへ導入して、原子吸光光度法により波長 193.7nm で吸光度を測定し、ヒ素の濃度を求める方法である。⁴⁾

また、水素化ホウ素ナトリウムが五価のヒ素を容易に還元しない（とくに中性領域～アルカリ性）という性質を利用し、（中性領域で）予備還元を行わず測定したヒ素濃度を三価のヒ素、予備還元を行い測定したヒ素を総ヒ素とし、その差により五価のヒ素を求めた。

3 結果及び考察

3.1 ヒ素の汚染源

豊羽鉾山から約 5km 下流に位置する山鳥橋、オシドリ沢堆積場下流に位置する白滝橋、定山溪ダム下流に位置する紅葉橋、薄別橋、豊橋からヒ素は検出限界以下であり、豊平川上流部でヒ素は検出されなかったが定山溪温泉直下の玉川橋でヒ素濃度は最大値を示し、その後一の沢ダム、砥山ダム、白川・藻岩浄水場取水口、下流に行くに従って、ヒ素濃度は低下する傾向にあった。（図 1）

これらのことより、豊羽鉾山排水の豊平川上流に対する浸出等の汚染はないと思われる。しかし、定山溪温泉直下の玉川橋でヒ素濃度が最大値を示したことから、明らかに温泉水の影響が考えられる。定山溪地区のヒ素の流出源としては温泉の自然湧水のほか、ホテル・旅館等からの直接排水、下水処理場放流水の放流水があげられ、定山溪温泉の排水の大部分が A 下水処理場で処理され一の沢ダムに放流されている。

定山溪温泉で流出したヒ素は、白井川と小樽内川が合流したものが、豊平川と合流することで、数十倍に希釈され、その後小規模な河川の合流に伴い徐々に希釈されていくと考えられる。

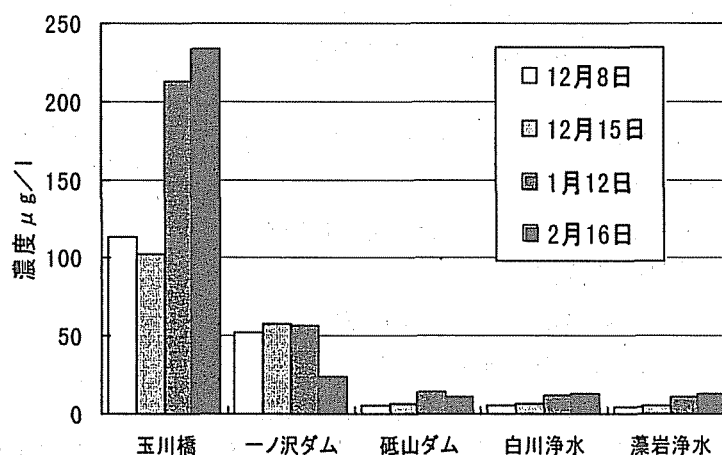


図 1. 総ヒ素 溶解性+懸濁性

3.2 三価の無機ヒ素と五価の無機ヒ素

今回の実験において溶解性ヒ素と懸濁性ヒ素を分けて測定したが、懸濁性の全体に占める割合は微少であった。溶解性ヒ素において、定山溪付近で発生した当初は三価のヒ素は全体の30～40%を占めていた。しかし流下するに従って三価のヒ素の割合は減少傾向にあり、これは定山溪で発生したヒ素が、酸化されながら流下していることを示している。測定結果では、溶存酸素は12～14mg/lと十分に酸素が含まれており、ヒ素酸化の一要因と言えよう。

3.3 A 下水処理場

A 処理場は定山溪温泉街を処理区とした全域分流式の処理場で、温泉街のはずれに位置している。汚水処理方法は標準活性汚泥法であるが、温泉水に起因するヒ素の除去のため塩化第二鉄をエアレーションタンクに注入している。なお、A 処理場の放流口は白川浄水場の上流に位置するため、次亜塩素酸ソーダにより常時消毒を行い放流している。

総ヒ素、五価のヒ素において約90%以上、三価のヒ素においては約80%以上の、ともに高い除去率が得られた。

(図2) 10,000m³/日の下水を流入水約800μg/lから処理水約50μg/lにまで処理していることは豊平川のヒ素の負荷を少なくしていることに貢献している。

鉄凝集は鉄塩を処理対象水に加えることによって、ヒ素と鉄との難溶解性結合物をつくり、沈殿させるという方法である。この鉄凝析においてより高い除去率を得るためにはヒ素の酸化が重要な鍵となる。A 下水処理場がこれだけの高い除去率が得られるのは流入水の総ヒ素に対する五価のヒ素の割合が90%を超えることも一つの要因として考えられよう。

この結果によると、流入水にくらべ放流水のほうが懸濁性の割合が高くなる傾向が見られた。

(図3) これは、溶解性と懸濁性では溶解性の方が除去されやすいのではなく、塩化第二鉄が加えられた後、溶解性ヒ素の大部分は懸濁性ヒ素となり、最終沈殿地において沈殿しきれなかった微粒子が五価の懸濁性ヒ素として存在するためと思われる。

A 下水処理場において更に除去率あげるためには、ばっ気槽での反応の結果生じた懸濁性ヒ素の流出を抑えること、すなわち沈殿池における活性汚泥フロックの流出を少なくすることが必要であると思われる。

三価五価推移

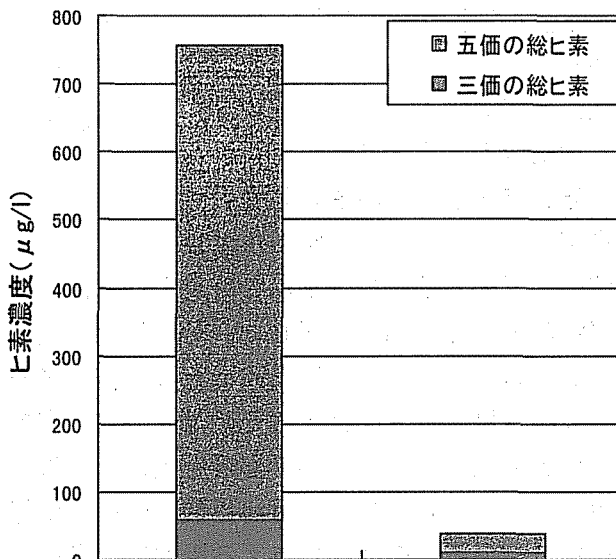


図 2.12/15 形態別除去状況

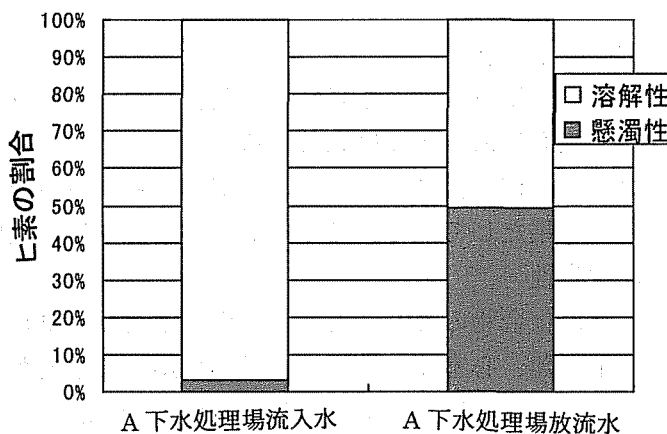


図 3.溶解性・懸濁性の比較

3.4 濃度と流量の関係

豊平川の水は飲料水、水力発電等多目的に利用されており、水の流入・流出が激しい。また、そのためのダムや堰も多く、それらのダムや発電所からの放流量はそれぞれが時間単位で独立して変動するため、それらの放水量から温泉の湧水量を把握するのは難しいと思われる。

ヒ素濃度は豊水期には低下し、渇水期には上昇する傾向が見られた。そこで札幌市の過去4年間の測定データをもとにし、定山溪温泉

下流の藻岩ダム地点の豊平川の河川水量と、

ヒ素濃度の関係を図4に示した。その結果、負の相関がえられた。実際に今回の実験による測定値をプロットしたが、回帰式にそった結果が得られた。

温泉排水は一部時間帯をのぞけば比較的一定であり、定山溪温泉下流のヒ素濃度は水源ダム運用による大きな水量変動の影響を受けている。

定山溪温泉のヒ素の負荷は河川流量の増加に伴って減少するが、渇水期には希釈されず高濃度になり、温泉水の河川に与える影響は大きいものとなる。ヒ素の問題を扱うとき、最も負荷の多いときの対応を考えなければならない。

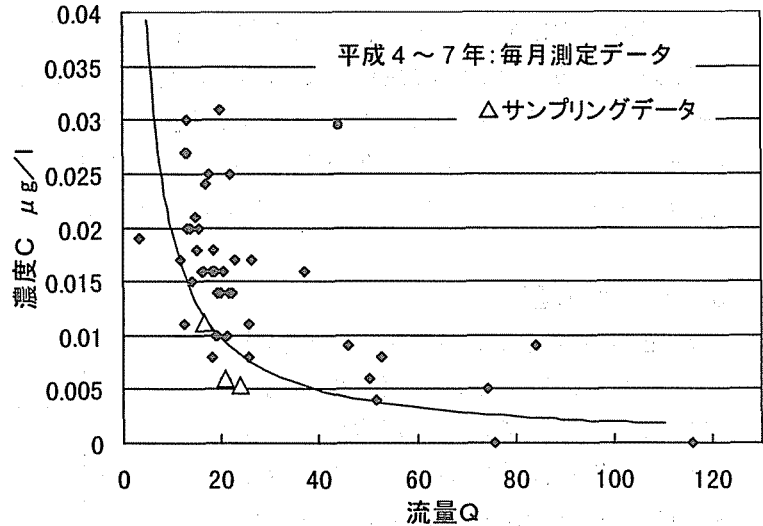


図4. 河川流量と濃度の関係

3.5 リスク評価

本研究において最も高いヒ素濃度を示したのは、1月サンプリングの玉川橋 213 μg/l であった。最もリスクが高いと思われる玉川橋についてリスク評価を行う。

ヒ素の生体影響は暴露量にのみで決定されるものではなく、その化学形態と化学構造が重要な役割を果たしている。ここでは、人に対する毒性について検討した。

急性毒性

無機化合物の 70~200mg の摂取により、コレラのような嘔吐、下痢、脱力感、筋肉痙攣、嚥下困難、心室性不整脈、皮膚びらん等の損傷が現れ、昏睡後死亡する。

致死量は、アルシン (AsH₃) で 0.10~0.15g、亜ヒ酸 (As₂O₃) では 0.1~0.3g 程度であるとの報告がある。また、ほかの報告によると、経口摂取での致死量は 1.43mg/kg、急性・亜急性中毒の症状は 1 回に数 10mg/day 以上を数週間で現れる。経口摂取における急性中毒の症状は、消化管の粘膜障害から嘔吐、下痢があり、脱水によるショック症状、神経炎の発生もみられる。

玉川橋のヒ素濃度は約 200 μg/l なので急性毒性の心配はないと考えられる。

慢性毒性

慢性中毒は約 0.5~1mg/day の長期連続摂取により発症している報告がみられる。3~6mg/l の水の長期摂取によってもヒ素の慢性毒性は発症する。一般には目・鼻・喉等の粘膜炎症に続き、筋肉の弱化、食欲減退の症状がみられ、さらに進行すると、皮膚の黒色素沈着、脱着角化、脱毛症等の皮膚障害が特徴的にみられるようになる。なお、皮膚癌の危険性については、0.2mg/l を生涯摂取した場合、5%の危険性があることを WHO は示唆している。玉川橋の水を長期に摂取した場合、慢性中毒の危険性は極めて高いと言える。

発癌性

無機ヒ素はヒトに対する発癌性物質であることは立証されている。ヒ素濃度の高い水を摂取している集団では、皮膚癌やその他の癌の発生率が摂取量や年齢の増加につれて高くなっている。

癌と飲料水中のヒ素の摂取との関係に関するデータでは、リスクを定量的に評価するには不十分である。しかしながら、ヒトの飲料水中のヒ素に関するいくつかの発癌の報告により、皮膚癌になる生涯リスクは、多段階モデルを用いて推定できる。

EPA で使用されている他段階線形発癌外挿モデルによると、基準値の濃度に汚染された飲料水を一生飲み続けた場合の発癌性のリスクは 2.5×10^{-3} となっている。この値は、EPA が通常用いている発癌性リスク評価の許容リスクである 10^{-5} ~ 10^{-6} と比較して飛びぬけて高い値であるが、健康管理の良好な地域では致命的な状況に陥ることは極めてまれである。この多段階線形外挿モデルから求められた既知のヒ素の皮膚癌発生リスク値から式を求め、玉川橋のリスクを求めた。

玉川橋の総ヒ素量を $200 \mu\text{g/l}$ として皮膚癌発生率を求めると 1.0×10^{-2} になった。これは皮膚癌の発生率が 100 人に 1 人の割合であり、かなり高いリスクであると言える。

札幌市の浄水場では、ヒ素の濃度は約 $2.3 \mu\text{g/l}$ (今回の実験によるデータより) まで低減しており、ヒ素のリスクは 1.4×10^{-4} まで下げられている。

4.まとめ

豊平川のヒ素の汚染源は定山溪温泉であり、そのヒ素の負荷は流量に依存し、ヒ素の濃度は渇水期に高くなるので、注意を払う必要がある。

豊平川の水を直接飲用した場合、急性中毒の危険性は無いが、慢性中毒を考える上で、豊平川のヒ素濃度は無視できない値であり、また皮膚癌の発生率は 100 人に 1 人というかなり高い値となった。けれどもヒ素濃度は自然希釈により、藻岩ダムでは約 $10 \mu\text{g/l}$ 、浄水場の処理により、札幌市のヒ素濃度は $2.3 \mu\text{g/l}$ まで下げられている。

札幌市の上水は基準を満たしてはいるが、皮膚癌のリスクを 4 章で述べた多段階線形モデルから求めると 1 万人 1 人という、一般に安全といわれている 100 万人に 1 人の割合と比較すると、高い値になった。

この多段階線形モデルは、栄養状態の悪い地域での皮膚癌の発生率から求められており、また浄水においては三価のヒ素より毒性の弱い二価のヒ素の占める割合が高くなるため、札幌市においてこれほど高いリスクになるとは一概に言うことはできないが、今後更に検討していく必要性があると思われる。

参考文献

日本水道協会：ヒ素に関する調査報告書

建設省河川局：河川水質試験方法、技報堂

札幌市下水道局施設部：維持管理年表

日本水道協会：上水試験方法

E.O.Kartinen.Jr.and.C.J.Martin：Desalination103(1995)78-88

World Health Organization：Guidelines for drinking water quality