

原 著

## 群馬県草津温泉の湯川における源泉起源のヒ素の挙動

木川田喜一<sup>1)</sup>, 京免賢一<sup>2)</sup>, 大井隆夫<sup>1)</sup>

(平成 21 年 4 月 9 日受付, 平成 21 年 6 月 5 日受理)

### Behavior of Arsenic in Yukawa River of the Kusatsu Hot Spring Resource Area, Gunma Prefecture, Japan

Yoshikazu KIKAWADA<sup>1)</sup>, Ken-ichi KYOMEN<sup>2)</sup> and Takao OI<sup>1)</sup>

#### Abstract

Concentrations of trivalent inorganic arsenic and pentavalent inorganic arsenic dissolved in hot spring and river waters in the Kusatsu hot spring area, Gunma, Japan were determined to discuss the influence of the river water neutralization system working in the area on the mobility of arsenic originated from the hot springs. The water of Yukawa River, into which the hot springs in the Kusatsu spa resort flow, contained a remarkable amount of pentavalent arsenic. By contrast, the dissolved arsenic in the hot springs was mostly trivalent arsenic just after the hot spring gushed out. These observations indicate that trivalent arsenic originated from the hot springs was gradually oxidized to pentavalent arsenic as the river flowed down. Pentavalent arsenic in the river was almost completely coprecipitated probably with ferric hydroxide as neutralization products after the river water was subjected to the neutralization treatment. The remaining arsenic, mostly trivalent arsenic, having escaped the coprecipitation, was oxidized to pentavalent arsenic with the water flowing down, and eventually adsorbed on neutralization products.

Key words : arsenic, river water neutralization system, Kusatsu hot spring, suspended substances, pyrrolidinedithiocarbamate

#### 要 旨

群馬県草津温泉の源泉水と、源泉水を集水する湯川の As (Ⅲ) 濃度と As (Ⅴ) 濃度から、湯川の河川中和事業が源泉起源のヒ素の運搬に与える影響を検討した。源泉由来のヒ素は元来 As (Ⅲ) であるが、湯川を流下する過程で徐々に As (Ⅴ) へと酸化される。湯川では水質改善

<sup>1)</sup> 上智大学理工学部物質生命理工学科 〒102-8554 東京都千代田区紀尾井町 7-1. <sup>1)</sup> Department of Materials and Life sciences, Faculty of Science and Technology, Sophia University, 7-1 Kioi-cho, Chiyodo-ku, Tokyo 102-8554, Japan.

<sup>2)</sup> 上智大学理工学部化学科 〒102-8554 東京都千代田区紀尾井町 7-1. <sup>2)</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Sophia University, 7-1 Kioi-cho, Chiyodo-ku, Tokyo 102-8554, Japan.

を目的とした, 石灰乳液の投入による河川中和事業が行われているが, 石灰乳液の投入後には溶存 As (V) 濃度が急減しており, As (V) が優先的に鉄水酸化物を主体とする中和生成物に吸着し, 速やかに懸濁態へと移行することが示された. 中和後の河川水に含まれる溶存態のヒ素はほぼ As (III) のみであるが, この As (III) も以後の河川の流下に伴って As (V) へと酸化されるため, 最終的にはそのほとんどが中和生成物へと取り込まれ, 懸濁態となる. すなわち, 河川の流下に伴う As (III) から As (V) への酸化が, 溶存するヒ素の効率的な除去に寄与していることを示している.

キーワード: ヒ素, 河川中和事業, 草津温泉, 懸濁物, ピロリジンジチオカルバミン酸

## 1. はじめに

群馬県草津温泉の主要源泉のひとつ, 万代鉱源泉では, 1980 年代半ばから 1990 年代半ばにかけて溶存ヒ素濃度が急激に上昇し (Kikawada *et al.*, 2004 ; 木川田ら, 2006), 現在の溶存ヒ素濃度は 1980 年代初めに較べ 7 から 8 倍の高濃度となっている. この万代鉱源泉は草津温泉の中で最大の湧出量を示し, 年間 40 トン以上のヒ素が源泉水とともに環境中に放出されている (木川田ら, 2006 ; Kikawada *et al.*, 2008b). 万代鉱源泉をはじめとする草津温泉の市街地周辺に湧出する源泉の場合, 未利用源泉水, 使用後の廃湯とともに温泉街中心を流れる湯川に集められるため, 源泉由来のヒ素は湯川を介して下流域へと運ばれている. 草津温泉の位置する草津白根山東麓では, 湯川, 谷沢川, 大沢川が湯川水系を構成しており, 何れの河川も強酸性の温泉水あるいは湧水の流入のために酸性である. このため湯川水系は国土交通省による酸性河川中和事業の対象となっている. この中和事業の結果, 湯川を流れる源泉由来のヒ素は, 中和生成物に吸着し, その大半が下流の品木ダムに中和生成物とともに堆積する (Kikawada *et al.*, 2008b).

無機態のヒ素は環境中で As (III) もしくは As (V) として存在し, As (III) の方がその毒性が高い. また, As (III) と As (V) とでは環境中での振る舞いが大きく異なる. そこで本稿では, 草津温泉の源泉水ならびに湯川の河川水の溶存ヒ素濃度と As (III) と As (V) との存在割合をもとに, 河川中和に伴うヒ素の挙動について検討を行った.

## 2. 実 験

### 2.1 試料の採取

湯川の上流から品木ダムを経て, その下流の白砂川に流入するまでの区間で河川水試料を採取した. また地域内の主要源泉も採水した. これら試料水の採取位置は Fig. 1 に水系図とともに示した. 今回採取した源泉の中で, 湯川に流入するのは万代鉱源泉と草津湯畑源泉であり, 香草源泉は大沢川に流入する. 布施・長島 (2008) は, 湯川が集水する源泉水の 3 割程度が万代鉱源泉水で, その残りが草津湯畑源泉に代表される温泉街に湧出する源泉であると見積もっている.

何れの試料も採水時に水温ならびに pH を測定した. また河川水の場合, 採水時にアドバンテック東洋の No. 2 濾紙を用いて濾過を行った. さらに, ヒ素の価数別定量に供するため, ピロリジンジチオカルバミン酸塩共沈処理 (PDC 共沈処理) を採水後すみやかに実施した.

### 2.2 分析操作

#### 2.2.1 主要溶存成分の分析

採水試料の主要溶存成分の分析は, アルカリ金属イオンの定量には炎光光度法, その他金属陽イオンの定量には ICP 発光分析法, 陰イオンの定量にはイオンクロマトグラフィーを用いた.

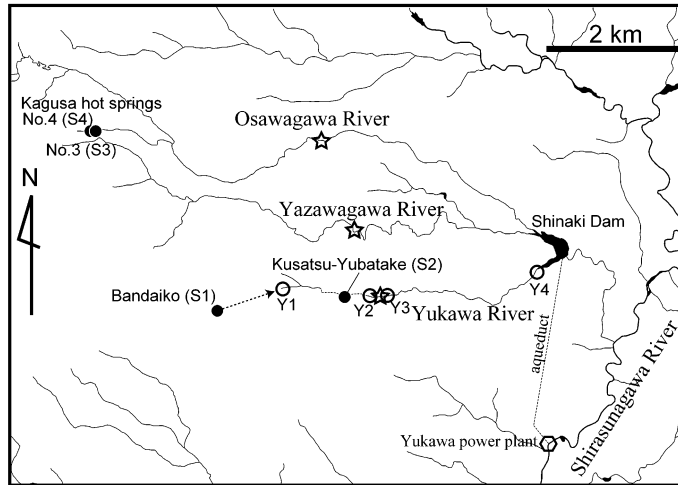


Fig. 1 Map of the river system around the Kusatsu hot spring area with sampling locations. Sampling locations are marked with closed circles for hot springs and open circles for river waters. Neutralization points are marked with stars.

Fe (II) と Fe (III) の分別定量は、採水時に 2,2'-ビピリジンを用いて溶存する Fe (II) を発色固定し、実験室に持ち帰って波長 520 nm で吸光光度法により Fe (II) を定量した。次いでチオグリコール酸ナトリウムで全ての溶存鉄イオンを Fe (II) へと還元した後に再び吸光光度法により全鉄濃度を求め、Fe (II) 濃度と全鉄濃度との差分から Fe (III) 濃度を算出した。

### 2.2.2 ヒ素の分析

溶存ヒ素濃度は、PDC 共沈処理を用いて As (III) と As (V) とを分別定量した。PDC 共沈とは、As (III) と As (V) の混合溶液から As (III) のみを選択的にピロリジンジチオカルバミン酸塩と共沈させる方法である (Sun and Yang, 1999)。本研究では Stiller *et al.* (1984) を参考に、ピロリジンジチオカルバミン酸鉛を共沈剤として用いた。PDC 共沈処理の概要を以下に述べる。

現地において採水直後に試料水の一部を分取し、酢酸もしくは酢酸ナトリウム水溶液を用いて pH を 2~4 に調整した後、アンモニウムピロリジンジチオカルバミン酸水溶液と硝酸鉛水溶液を加えて攪拌し、ピロリジンジチオカルバミン酸鉛の沈殿を生成させた。生成した沈殿物は 0.1  $\mu\text{m}$  のメンブランフィルターで濾過し、沈殿物とその濾液をそれぞれ持ち帰って以後の分析に供した。沈殿物のヒ素濃度からは As (III) 濃度が、また、濾液のヒ素濃度からは As (V) 濃度がそれぞれ求められる。本研究においては、中性子放射化分析法により沈殿物のヒ素濃度を、また、水素化物発生法による原子吸光分光法により濾液中のヒ素濃度を求めた。中性子放射化分析の中性子源としては、(独)日本原子力研究開発機構の JRR-3 もしくは JRR-4 研究炉を用いた。PDC 共沈処理の具体的な手順、ならびに中性子放射化分析における照射、測定条件は Sano *et al.* (2008) に示されている。

## 3. 結果と考察

### 3.1 源泉水の溶存ヒ素

分析結果を Table 1 に示す。万代鉱源泉 (S1) および草津湯畑源泉 (S2) は、溶存するヒ素のほぼ全てが還元態の As (III) であった。また、香草源泉群の 2 源泉 (S3, S4) も As (III) が支配的

Table 1 The analytical results for the hot spring and river waters collected in the Kusatsu hot spring area.

Sampling location	Location No.	Sampling date	Water Temp. /°C	pH	Content/mg/L													
					Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Al <sup>3+</sup>	T-Fe*	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	T-As**	As (III)	As (V)
Bandaiko	S1	27-May-07	95.6	1.62	119	67.2	66.5	8.4	8.4	0.0	121.1	87.8	3.1	832	2102	7.12	7.07	0.06
		3-Aug-07	91.0	1.47	115	62.2	62.7	7.9	7.8	0.2	118.4	83.9	3.2	881	1737	6.42	6.42	0.00
		2-Nov-07	94.9	1.44	112	68.9	53.0	8.1	7.7	0.4	107.4	70.5	2.8	852	1865	5.65	5.65	0.01
Kusatsu-Yubatake	S2	28-May-07	51.7	1.82	63.3	26.7	68.3	20.0	19.9	0.1	98.4	54.5	1.9	364	967	0.34	0.34	0.00
		31-Jul-07	49.3	1.82	62.3	25.4	63.7	19.8	18.8	0.9	94.1	51.1	2.1	412	1088	0.11	0.10	0.00
Kagusa No. 3	S3	4-Aug-07	55.6	1.54	105	63.7	326	263	258	4.9	232	142	5.6	2066	3665	0.42	0.36	0.06
Kagusa No. 4	S4	4-Aug-07	58.8	1.37	134	98.8	551	461	365	96.7	296	179	7.1	3452	5864	1.15	0.84	0.31
Yurugi-ishi	Y1	3-Aug-07	72.4	1.58	118	64.3	64.3	6.9	3.6	3.3	124	82.5	3.1	922	2033	7.88	2.87	5.01
		1-Nov-07	75.4	1.49	116	69.6	53.2	8.0	5.8	2.3	109	73.4	3.0	869	1881	6.70	4.53	2.17
Ootakinoyu	Y2	28-May-07	34.3	1.79	51.0	24.1	44.2	8.7	6.5	2.2	71.4	41.4	1.5	316	747	1.76	0.67	1.09
		31-Jul-07	35.3	1.90	50.4	22.2	42.1	9.3	6.5	2.8	74.2	37.5	1.5	312	777	1.60	0.70	0.89
		31-Oct-07	33.7	2.05	45.5	22.7	33.7	9.1	6.1	3.0	58.1	30.5	1.2	288	722	1.28	0.60	0.69
Mutsumi Bridge	Y3	27-May-07	34.5	4.51	51.9	24.3	13.4	5.6	5.1	0.6	455	40.5	1.4	326	664	0.33	—	—
		31-Jul-07	34.4	4.10	48.2	20.5	16.5	5.4	5.3	0.1	363	35.0	1.4	366	669	0.22	0.16	0.06
		1-Nov-07	33.1	4.45	44.6	21.7	10.7	5.0	4.9	0.2	303	30.3	1.1	273	631	0.22	0.18	0.03
Shinaki Bridge	Y4	1-Nov-07	24.3	4.91	40.5	20.2	5.6	3.9	3.9	0.1	287	27.1	1.4	251	570	0.06	0.04	0.01

\* T-Fe=Fe<sup>2+</sup>+Fe<sup>3+</sup>

\*\* T-As=As (III)+As (V)

である。これは溶存鉄濃度における Fe (II) と Fe (III) との濃度比と整合的である。一方、全溶存ヒ素濃度を見た場合、万代鉱源泉が圧倒的に高いヒ素濃度を示し、主要成分的には最も高濃度の香草 4 号泉に較べさらに 5~6 倍高いヒ素濃度を有している。万代鉱源泉は草津温泉の源泉の中で湧出量が最も多く、この地域の河川に供給される源泉由来のヒ素のほとんどが実質的に万代鉱源泉由来である (Kikawada *et al.*, 2008a, b)。

### 3.2 湯川の溶存ヒ素

湯川の起点のひとつとなっている「ゆるぎ石 (Y1)」(ゆりかご橋) は、万代鉱源泉の余剰源泉水が放流されている地点である。Table 1 を見てわかるとおり、この地点の湯川は本質的に万代鉱源泉水そのものである。ただし、万代鉱源泉ではヒ素の全てが As (III) であるのに対し、「ゆるぎ石」では As (V) が相当量含まれており、湧出後「ゆるぎ石」へと到達するまでの間に As (III) の酸化が進行していることが確認される。同様に、鉄においても Fe (II) から Fe (III) への酸化が認められる。

この後、湯川は温泉街中心部を流れ下りながら、草津湯畑源泉をはじめとする市街地の源泉水と、温泉街からの廃湯を取り込んで中和地点へと達する。この間、ヒ素濃度の高い万代鉱源泉水が、ヒ素の濃度の低い温泉街の源泉水により希釈されることになる。中和地点直前の「大滝の湯横 (Y2)」での全溶存ヒ素濃度は 1~2 mg/L であるが、この値は万代鉱源泉水や「ゆるぎ石」のヒ素濃度の数分の 1 である。しかし、市街地中心で流入する草津湯畑源泉に較べれば数倍高濃度である。今回の分析結果からは、「ゆるぎ石」と「大滝の湯横」とで、As (V) と As (III)、および Fe (III) と Fe (II) の溶存比に明らかな違いを見ることはできず、河川の流下に伴った As (III) と Fe (II) の酸化は明瞭ではない。

湯川中和工場 (中和地点) では、石灰乳液の中和剤が投入される。中和剤の投入後、湯川の河川水は白濁した中和剤と、中和沈殿物の生成のために激しく懸濁し、中和直後の河床には鉄を多く含む赤褐色の中和生成物が沈着する。中和地点からおおよそ 150 m ほど流下した「睦橋 (Y3)」における全溶存ヒ素濃度は 0.2~0.3 mg/L となり、中和前に較べて大きな濃度減少が認められる (Fig. 2a)。全溶存ヒ素濃度の低下は、中和生成物にヒ素が吸着したためである。なお、河川水に懸濁する淡黄色の中和生成物 (乾燥時に淡褐色を呈する) には、乾燥質量比で約 1% のヒ素が、また、河床に沈着した褐色の中和生成物には乾燥質量比で約 10% のヒ素が含まれることがすでに明らかになっている (Kikawada *et al.*, 2008b)。中和後の溶存ヒ素は明らかに

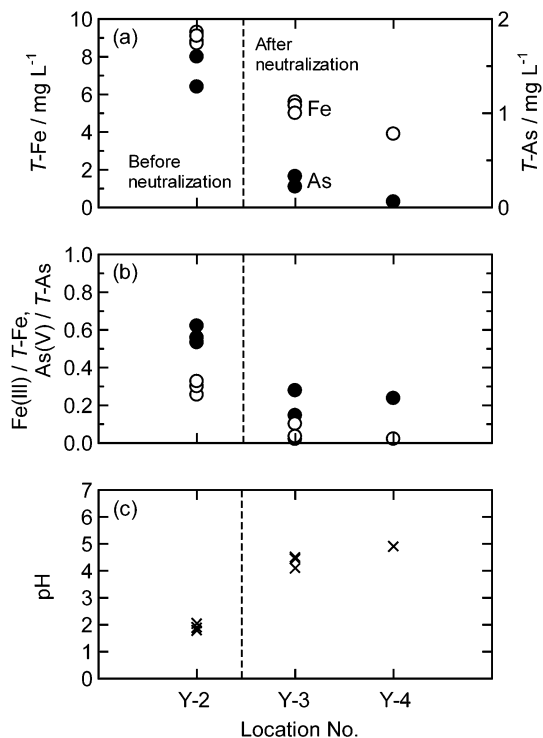


Fig. 2 The plots of (a) concentrations of iron (open circle) and arsenic (closed circle), (b) molar proportions of Fe (III) (open circle) and As (V) (closed circle) to T-Fe and T-As, respectively, and (c) pH in Yukawa River waters before and after neutralization.

As (III) が支配的であり, As (V) が著しく減少していることから (Fig. 2b), 中和生成物には As (V) が選択的に取り込まれているものと推察される。「睦橋」での溶存成分組成には, 中和剤の投入によるカルシウム濃度の上昇と, 中和沈殿物の生成によるアルミニウムおよび鉄濃度の減少が明瞭に表れており, 溶存する鉄はほぼ Fe (II) のみであることから Fe (III) が水酸化物 (懸濁物) を生じたと見られる (Fig. 2b). 鉄のオキシ水酸化物が As (V) のオキソ酸を吸着することは広く知られており (たとえば, Pierce and Moore, 1982), したがって, 中和により生じた Fe (III) の水酸化物が速やかに As (V) を共沈させていると考えられる. また一般に As (III) から As (V) へ空気酸化はゆっくりとしたものであるが, Fe (II) が存在した場合には, Fe (III) への空気酸化と Fe (III) 水酸化物の生成が As (III) の As (V) への酸化を促進することが実験的に確かめられており (伊田ら, 2004), このようなプロセスが河川水中からのヒ素の除去をより効果的に行っているものとも考えられる.

中和後の湯川はさらに流下し, 品木ダムにおいて谷沢川, 大沢川と合流する. 湯川の品木ダムへの流入口にあたる「品木橋 (Y4)」では, 全溶存ヒ素濃度は 0.1 mg/L を下回り, 品木ダムに流入する河川水には溶存態のヒ素はほとんど含まれていない. As (V) と As (III) の溶存比を見ると, 溶存濃度はきわめて低いものの As (III) が支配的となっており (Figs 2a, 2b), 「睦橋」から「品木橋」へと流下する過程で, 溶存態として存在していた As (III) が徐々に As (V) へと酸化され, 中和生成物に吸着することで河川水中の溶存ヒ素濃度を一層低下させているものと考えられる.

#### 4. ま と め

群馬県草津温泉の湧泉水および湧泉水が流入する湯川の溶存ヒ素濃度を As (III) と As (V) とに分けて定量した. 湧出直後の湧泉水に溶存しているヒ素は, そのほとんどが As (III) であったが, 湧泉水が引湯, 流下する過程で As (III) の一部が As (V) に酸化され, 湯川の河川水では As (V) が相対的に増加する. 湯川では酸性河川中和事業による石灰乳液による中和が行われており, As (V) が中和生成物に優先的に取り込まれることで懸濁態へと移行する. この時 As (V) を取り込むホストは, Fe (III) の水酸化物であると考えられる. 中和後の湯川になお溶存する少量の As (III) は, 流下とともに As (V) へと酸化されることで懸濁粒子に取り込まれるものと見られ, 中和前には 1~2 mg/L であった湯川の溶存ヒ素濃度は最終的に 0.1 mg/L を下回る値にまで低下する. このことは, 源泉起源のヒ素のほとんどが最終的には中和生成物に取り込まれ, 湯川の河床や品木ダムに沈着あるいは堆積することを意味する.

#### 謝 辞

2名の匿名査読者には, 丁寧な査読をしていただき, きわめて有益なご助言をいただいた. ここにお礼申し上げます. 本研究の一部は (財)住友財団環境研究助成ならびに原子力機構施設利用共同研究により行われた. ここに記して謝意を表します. また試料の採取においては, 国土交通省関東地方整備局品木ダム水質管理所にお世話になった. 関係各位に御礼申し上げます.

#### 引用文献

- 布施正美, 長島秀行 (2008): 群馬県草津温泉の湯畑系源泉と万代鉍源泉における水温, pH および湧出量の経年変化. 温泉科学, 58, 99-110.
- 伊田健司, 鈴木 章, 平野洋一, 川瀬義矩 (2004): ヒ素の水環境中における存在形態とその挙動. 埼玉県環境科学国際センター報, 5, 141-144.

- Kikawada, Y., Fuji, H., Ohno, Y. and Oi, T. (2008a) : Mobility of arsenic in hot spring water accompanying its penetration into the ground. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **278**, 323-326.
- Kikawada, Y., Kawai, S. and Oi, T. (2004) : Determination of arsenic and bromine in hot spring waters by neutron activation analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **261**, 381-386.
- 木川田喜一, 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.
- Kikawada, Y., Kawai, S., Shimada, K. and Oi, T. (2008b) : Arsenic originating in Kusatsu hot springs, Gunma, Japan, and arsenic pollution status of Kusatsu rivers. *J. Disaster Res.*, **3**, 261-269.
- Pierce, M.L. and Moore, C.B. (1982) : Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide, *Water Res.*, **16**, 1247-1253.
- Sano, J., Kikawada, Y. and Oi, T. (2008) : Determination of As (III) and As (V) in hot spring and river waters by neutron activation analysis with pyrrolidinedithiocarbamate coprecipitation technique. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **278**, 111-116.
- Stiller, M., Mantel, M. and Rapaport, M.S. (1984) : The determination of trace elements (Co, Cu and Hg) in the dead sea by neutron activation followed by X-ray spectrometry and magnetic deflection of beta ray interference. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **83**, 345-352.
- Sun, Y.C. and Yang, J.Y. (1999) : Simultaneous determination of arsenic (III, V), selenium (IV, VI), and antimony (III, V) in natural water by coprecipitation and neutron activation analysis. *Anal. Chim. Acta*, **395**, 293-300.