

19 北海道の温泉成分の化学的研究 (第6報)

北海道の温泉中の砒素, 弗素含量

北海道立衛生研究所 都 築 俊 文 中 谷 省 三
 勝 田 也 子

緒 言

鉱泉中に含まれる微量有害成分については地球化学的にも衛生的見地からも興味ある問題であり、今日鉱泉を飲用に利用する例が多い事実から特に衛生上の問題として関心が持たれている。本道鉱泉中の砒素、弗素については奥野¹⁾による道内18温泉の弗素の定量が最も古く、その後太秦、西村²⁾等による微量元素についての報告があり、また砒素、弗素については本道全般に渡つて著者等の一人が前に報告している³⁾。今回著者等は前報とはほぼ同一の泉源について著者の一人が報告した、チオナリド錯塩抽出法⁴⁾により砒素を分離定量することによつて精度を高め、前報と比較検討して砒素含量の変化の有無、他成分との相関、及び分布の詳細を再検討する目的で81温泉地について分析を行った。また弗素についても分析したのでその結果を報告する。

実験試料及び方法

1 試料

試料は昭和35年以降当所で分析した道内温泉地81ヶ所、湧出口数129件を対象とし、全て25℃以上のいわゆる温泉である。夫々については湧出地でpH、泉温、硫化水素等を測定し、他成分については試験室に持帰つたものについて分析した。試料採取については本道の温泉は火山帯に分けて考えるのが適当とされており第1図に示す如く、那須火山帯に属す渡島半島地区、支笏一洞爺地区、大雪火山帯中心の大雪地区、千島火山帯に入る千島地区の4地区に分けた。

第1図 道内温泉地名



番号	温 泉 名	番号	温 泉 名
渡 島 地 区			
1	湯の川温泉	35	奥潭温泉
2	谷地頭温泉	36	丸駒温泉
3	蓬来温泉	37	白老温泉
4	榎法華温泉	38	虎杖浜温泉
5	川汲温泉	39	定山溪温泉
6	磯谷温泉	40	小金湯温泉
7	鹿部温泉	41	薄別温泉
8	大沼温泉	大 雪 地 区	
9	駒ヶ岳温泉	42	層雲峡温泉
10	濁川温泉	43	白金温泉
11	知内温泉	44	愛山溪温泉
12	宮内温泉	45	湧駒別温泉
13	奥尻温泉	46	天人峡温泉
14	二股温泉	47	温根湯温泉
15	八雲温泉	48	塩別温泉
16	熊石温泉	49	ボン湯温泉
17	鉛川温泉	50	セトセ温泉
18	長万部温泉	51	丸瀬布温泉
19	恵山温泉	52	白滝温泉
20	銀婚湯温泉	53	十勝川温泉
21	泊温泉	54	大雪山有毒温泉
22	雷電温泉	55	然別温泉
23	湯本温泉	56	糠平温泉
24	昆布温泉	57	幌加温泉
25	ニセコ温泉	58	山田温泉
26	山田温泉	59	菅野温泉
支 笏 洞 爺 地 区			
27	登別温泉	60	オソウシ温泉
28	カルルス温泉	61	トムラウシ温泉
29	壮瞥温泉	62	十勝岳温泉
30	洞爺湖温泉	63	千代田温泉
31	臨海温泉	64	吹上温泉
32	弁景温泉	65	芽登温泉
33	幡溪温泉	66	浦幌温泉
34	北湯沢温泉	千 島 地 区	
		67	阿寒温泉
		68	野中温泉

番号	温 泉 名	番号	温 泉 名
69	雄阿寒温泉	76	養老牛温泉
70	弟子屈温泉	77	川湯温泉
71	弟子屈鑑別温泉	78	羅臼温泉
72	和琴温泉	79	薫別温泉
73	仁伏温泉	80	ウトロ温泉
74	女満別温泉	81	斜里温泉
75	池の湯温泉		

道西南部(那須火山帯)の温泉は中谷の報告³⁾の如く、渡島半島地区はHCO₃型、支笏一洞爺地区はSO₄型と泉質に著しい特徴の相違があり、また秋葉⁶⁾はこの2地区に地質的差違の存在を認めていることから渡島半島地区、支笏一洞爺地区を分けて考えるのが妥当と思われる。

2 砒素及び弗素定量法

a 砒素定量法

中谷による砒素-チオナリド錯塩有機溶媒抽出による砒素の分離定量法によつた。概略は4N硫酸ク性にした試料中の砒素を沃化カリウムで還元し、チオナリドを加えて砒素-チオナリド錯塩を生ぜしめ、これをエチルエーテルに抽出し、更に砒素を次亜臭素酸ナトリウムで酸化して水相に逆抽出し、ヘテロポリ青発色により比色定量した。

b 弗素定量法

アメリカの Standard Methods⁷⁾によつた。蒸留法により弗素を硅弗化水素酸として140~150°Cで蒸留した後、蒸留液にアリザリンレッドとジルコニル酸溶液を加えて弗素による黄色を550m μ で比色定量した。

実験結果

本道鉱泉群を第1図に示す如く、4地区に分けその各地区温泉の砒素、弗素並びに泉温、pH、蒸発残渣他数成分について分析した。結果を第1、2、3及び4表に示す。

第1表 渡 島 地 区

番号	温 泉 名	泉 質	蒸発残渣 g/l	泉 温 C°	pH	Cl mg/l	H ₂ S mg/l	As mg/l	F mg/l
①	湯の川温泉(前田)	食塩泉	8.78	65	6.8	3,869	1.2	0.18	1.3
	〃 (A号)	〃	8.57	65	6.6	3,834	0.68	0.28	2.2
	〃 (ト号)	〃	8.78	66	6.4	3,905	tr	0.20	2.2
②	谷地頭温泉(市7号)	〃	24.17	54	6.6	11,963	0.51	3.73	1.36
	〃 (山内シナ1号)	〃	2.78	34	6.2	1,366	0.68	0.13	0.76
③	蓬来温泉(中村)	〃	20.65	25	5.9	9,904	—	0.20	0.7
	〃 (萩原)	〃	32.69	34	6.8	16,898	0.34	0.013	0.84
④	恵山温泉(岩間)	石膏泉	1.09	42	7.0	107	0.68	0.07	0.28
	〃 (中村)	明礬緑礬泉	7.89	49	1.8	973	0.51	0.00	9.2
⑤	川汲温泉(鶴の湯)	単純泉	0.78	47	8.4	24.6	—	0.00	0.00
⑥	磯谷温泉(はまや号)	硫化水素泉	2.27	66	6.8	573	21.2	0.00	0.00
⑦	鹿部温泉(亀の湯2号)	食塩泉	3.37	97	7.2	1,309	1.7	0.018	1.2
⑧	大沼温泉	単純泉	0.366	41	7.4	17.8	1.5	0.018	0.7
	〃 (ヘルセンター)	〃	0.115	26	7.2	10.6	0.34	0.013	0.15
⑨	駒ヶ岳温泉(駒の湯)	〃	0.902	25	6.8	100	0.31	0.10	0.52
⑩	濁川温泉(皆口)	食塩泉	2.63	64	6.9	951	1.53	0.009	0.14
	〃 (中谷1)	硫化水素泉	1.32	58	6.6	71	2.9	0.037	0.08
	〃 (中谷2)	食塩泉	1.91	56	6.4	727	0.17	0.046	0.32
⑪	知内温泉(能登谷)	〃	2.22	43	6.5	1,437	0.25	0.37	0.93
⑫	宮内温泉(加藤)	〃	2.44	57	6.4	789	0.51	0.325	0.16
⑬	奥尻温泉(湯の浜)	〃	8.71	64	6.4	4,561	0.60	0.026	0.15
⑭	二股温泉(由井)	〃	10.86	50	6.6	5,332	1.2	0.037	0.54
⑮	八雲温泉(関場)	〃	5.25	35	7.3	2,981	0.6	0.009	0.44
⑯	熊石温泉(ほやの湯)	〃	5.41	59	6.4	2,556	1.5	0.00	0.00
⑰	鉛川温泉(中外鉱業)	〃	3.54	46	6.5	1,168	—	0.00	0.46
⑱	長万部温泉(町R3号)	〃	14.14	48	8.2	8,253	1.0	0.056	0.8
⑲	樞法華温泉(松坂)	単純泉	0.718	52	8.0	56.8	1.7	0.11	0.16

番号	温 泉 名	泉 質	蒸発残渣 g/l	泉 温 °C	pH	Cl mg/l	H ₂ S mg/l	As mg/l	F mg/l
㉔	銀 婚 湯 温 泉	食 塩 泉	6.16	86	7.4	2,115	0.34	0.56	1.7
㉕	泊 温 泉 (1号)	石 膏 泉	1.25	37	7.2	81.6	0.85	0.15	1.4
	〃 (浜田)	芒 硝 泉	1.75	46	7.3	120	1.36	0.00	0.575
㉖	雷 電 温 泉 (長浜)	石 膏 泉	1.53	59	7.1	17.8	1.1	0.037	0.66
㉗	湯 本 温 泉 (チセ)	単 純 泉	0.424	59	6.8	7.3	0.37	0.00	0.00
㉘	昆 布 温 泉 (ふじや)	食 塩 泉	3.19	46	6.2	1,356	0.34	0.14	0.19
	〃 (ニセコ観光)	〃	2.27	?	6.2	852	—	0.032	0.048
㉙	ニセコ温泉 (渡辺)	芒 硝 泉	2.24	34	2.2	489	0.6	0.11	0.73
㉚	山 田 温 泉	硫化水素泉	1.98	45	5.8	146	27.7	0.00	0.00

第2表 支 笏, 洞 爺 地 区

番号	温 泉 名	泉 質	蒸発残渣 g/l	泉 温 °C	pH	Cl mg/l	H ₂ S mg/l	As mg/l	F mg/l
㉛	登 別 温 泉 (恒の湯)	硫化水素泉	1.70	85	2.3	170	9.52	0.028	0.208
	〃 (鹿野)	明礬緑礬泉	2.26	80	1.8	46.1	20.7	0.82	0.45
	〃 (ウタリ協会)	食 塩 泉	1.45	51	7.8	411	0.5	0.074	0.18
	〃 (第一滝本)	〃	4.20	78	7.0	2,431	0.85	3.17	0.8
	〃 (登別観光)	硫化水素泉	2.31	78	6.2	527	21.4	0.028	0.28
㉜	カルルス温泉 (木村)	単 純 泉	0.746	50	7.0	78.1	1.19	0.78	1.84
	〃 (〃)	〃	0.364	39	7.2	26.6	1.36	0.72	0.4
㉝	壮 瞥 温 泉 (小野寺)	〃	0.912	66	7.2	200	1.36	1.58	2.56
	〃 (大東館)	食 塩 泉	3.60	44	7.0	1,483	0.85	0.52	1.3
㉞	洞 爺 湖 温 泉 (協組)	〃	2.27	53	7.3	710	0.5	0.51	0.96
	〃 (協組4号)	〃	1.51	48	7.2	323	1.2	0.32	0.95
㉟	臨 海 温 泉 (住友石炭)	重 曹 泉	1.67	54	7.0	15	1.02	0.31	1.04
	〃 (石川)	食 塩 泉	2.78	45	8.0	816	1.0	0.07	0.56
	〃 (3号)	芒 硝 泉	2.65	45	7.8	228	tr	0.18	0.62
㊱	弁 景 温 泉	単 純 泉	0.963	65	8.8	226	—	1.03	2.3
㊲	幡 溪 温 泉	〃	1.110	68	7.8	288	1.02	0.00	0.00
㊳	北 湯 沢 温 泉	〃	0.33	48	7.4	59.1	1.1	0.23	0.55
	〃 (難波)	〃	0.677	85	7.4	145	1.2	1.1	1.9
㊴	奥 潭 温 泉 (千歳市)	食 塩 泉	1.12	—	6.9	276	—	0.93	0.66
㊵	丸 駒 温 泉	〃	1.81	—	8.4	422	—	0.00	0.00
㊶	白 老 温 泉 (近藤)	硫化水素泉	1.90	25	7.2	394	19.38	0.00	0.032
㊷	虎 杖 浜 温 泉 (安部)	単 純 泉	0.24	37	8.0	36.9	1.36	0.093	0.00
㊸	定山溪温泉 (ヘルスセンター)	食 塩 泉	2.92	49	6.6	1,278	0.34	3.73	0.73
	〃 (神谷)	〃	3.25	67	6.4	1,420	1.1	4.57	0.76
	〃 (山田)	〃	2.87	60	6.2	1,278	1.2	3.87	0.85
	〃 (飯坂)	〃	3.19	81	6.2	1,668	1.8	7.46	1.7
㊹	小 金 湯 温 泉 (陰元)	硫 黄 泉	0.539	27	8.2	132	—	0.00	0.00
㊺	薄 別 温 泉 (札開建)	硫化水素泉	0.837	34	6.8	29.0	2.38	0.27	0.6

第3表 大 雪 地 区

番号	温 泉 名	泉 質	蒸発残渣 g/l	泉 温 °C	pH	Cl mg/l	H ₂ S mg/l	As mg/l	F mg/l
④②	層 雲 峽 温 泉 (矢 野)	硫化水素泉	0.812	43	5.9	17.7	2.4	0.033	0.48
	〃 (荒 井)	単 純 泉	0.462	50	7.0	21.8	0.85	0.15	1.04
	〃 (ホテル層雲)	硫化水素泉	0.785	52	6.4	8.8	23.9	0.00	0.25
④③	白 金 温 泉 (混 湯)	芒 硝 泉	5.48	44	6.4	958	0.8	0.13	0.28
	〃 (8 号)	石 膏 泉	6.05	39.5	6.7	873	0.5	0.17	0.18
	〃 (10 号)	芒 硝 泉	6.04	40.5	6.4	894	tr	0.93	0.34
④④	愛 山 溪 温 泉 (町 役 場)	重 曹 泉	1.59	46	7.8	102	—	0.00	0.37
④⑤	湧 駒 別 温 泉 (小 西)	石 膏 泉	1.79	44	8.0	296	—	0.00	0.125
④⑥	天 人 峽 温 泉 (佐 々 木)	〃	2.13	49	6.8	292	1.02	0.028	0.28
④⑦	温 根 湯 温 泉	硫 黄 泉	0.35	54	8.2	77.4	—	0.00	0.00
④⑧	塩 別 温 泉	〃	0.159	30	8.5	10.6	—	0.005	0.28
④⑨	ポ ン 湯 温 泉	単 純 泉	0.306	38	8.2	57.8	—	0.032	16.5
⑤⑩	セ ト セ 温 泉	〃	0.137	43	9.0	17.8	—	0.00	0.00
⑤⑪	丸 瀬 布 温 泉 (町)	〃	0.862	28	7.8	249	0.85	0.008	0.14
⑤⑫	白 滝 温 泉 (小 出)	〃	0.295	27	7.5	44.2	0.42	0.00	0.34
⑤⑬	十 勝 川 温 泉 (横 田)	〃	0.209	25	6.7	21.3	0.15	0.078	0.58
⑤⑭	大 雪 山 有 毒 温 泉 (1 号)	酸性硫化水素泉	0.970	55	2.8	319	49.3	0.09	1.17
	〃 (2 号)	〃	0.502	48	2.6	117	136.0	0.13	0.38
⑤⑮	然 別 温 泉 (湖 畔 ホテル)	硫化水素泉	2.43	65	6.4	1,047	13.2	0.1	0.78
	〃 (福 原 荘)	〃	1.96	53	6.9	886	2.25	0.007	0.00
⑤⑯	糠 平 温 泉 (富 士 見 館 A)	単 純 泉	0.875	50	7.2	248	1.0	0.018	3.2
	〃 (島)	〃	0.856	45	7.4	265	0.68	0.00	0.00
⑤⑰	幌 加 温 泉 (東)	硫化水素泉	2.68	55	6.4	891	2.38	0.018	0.42
	〃 (A)	食 塩 泉	1.66	66	6.9	514	0.5	0.001	0.52
⑤⑱	山 田 温 泉 (薬 師 の 湯)	単 純 泉	0.422	41	7.4	53.2	1.2	0.015	0.2
⑤⑲	菅 野 温 泉	食 塩 泉	3.12	56	7.9	905	1.3	0.028	0.45
⑥⑰	オ ソ ウ シ 温 泉	硫 黄 泉	0.198	27	9.8	5.0	—	0.007	1.47
⑥⑱	ト ム ラ ウ シ 温 泉	硫化水素泉	1.22	95	7.7	379	4.59	2.68	1.36
⑥⑲	十 勝 岳 温 泉 (会 田)	緑 礬 泉	3.26	58	1.6	812	4.76	28.0	23.4
⑥⑲	千 代 田 温 泉 (服 部)	食 塩 泉	5.58	31	7.6	3,140	—	0.057	0.56
⑥⑲	吹 上 温 泉 (海 江 田)	単 純 酸 性 泉	0.523	33	2.8	71.0	0.68	0.005	0.7
	〃 (〃)	〃	0.711	32	2.8	120	0.60	0.005	0.99
⑥⑲	芽 登 温 泉 (伊 東)	硫 黄 泉	0.230	58	8.4	24.8	0.032	0.00	0.7
⑥⑲	浦 幌 温 泉 (佐 藤)	〃	0.167	31	8.2	24.8	—	0.011	0.67

第4表 千 島 地 区

番号	温 泉 名	泉 質	蒸発残渣 g/l	泉 温 °C	pH	Cl mg/l	H ₂ S mg/l	As mg/l	F mg/l
⑦⑰	阿 寒 温 泉 (赤 坂)	硫化水素泉	0.668	73	2.5	3.5	3.7	0.00	0.225
	〃 (前 田)	単 純 泉	0.576	55	6.8	49.7	0.85	0.013	0.33
⑦⑱	野 中 温 泉 (岡 崎)	石 膏 泉	3.71	43	5.6	568	25.8	0.00	0.37
⑦⑲	雄 阿 寒 温 泉	単 純 泉	0.659	50	6.4	33.8	—	0.00	0.00
⑦⑲	弟 子 屈 温 泉 (町)	食 塩 泉	3.00	66	7.2	1,437	0.51	0.37	0.93
	〃 (坂 井)	単 純 泉	0.892	54	7.8	312	0.76	0.15	0.85

番号	温泉名	泉質	蒸発残渣 g/l	泉温 °C	pH	Cl mg/l	H ₂ S mg/l	As mg/l	F mg/l
	弟子屈温泉(土沼)	単純泉	0.28	26	8.0	12.9	0.68	0.075	0.00
	〃(小林)	食塩泉	2.66	—	7.2	1,091	1.02	1.12	0.76
㉑	弟子屈鑑別温泉(大鵬荘)	単純泉	0.968	62	7.8	238	1.02	0.1	0.88
	〃(釧鉄)	〃	0.959	52	6.8	242	0.85	0.11	1.07
	〃(渡辺)	単純硫黄泉	0.891	66	8.0	220	2.04	0.00	0.00
㉒	和琴温泉(小野寺)	単純泉	0.481	67	7.0	24.6	1.36	0.027	0.66
	〃(西堀)	〃	0.313	89	6.6	21.0	1.36	0.012	0.59
㉓	仁伏温泉(1号)	〃	0.667	44	7.4	105	0.85	0.16	5.64
	〃(2号)	〃	0.629	45	7.4	94	1.36	0.14	9.2
㉔	女満別温泉(富田)	〃	0.452	25	8.0	152	0.34	0.018	0.72
㉕	池の湯温泉(酒井)	重曹泉	1.08	45	6.5	106	0.85	0.082	0.71
㉖	養老牛温泉	食塩泉	1.53	72	6.9	451	0.42	0.72	1.1
	〃(熊坂)	芒硝泉	1.73	85	7.1	486	1.0	1.45	1.68
㉗	川湯温泉(平川)	酸性明礬緑礬泉	6.53	53	1.5	1,705	4.2	0.40	20.3
	〃(石田)	〃	1.98	58	2.2	495	2.04	0.784	2.56
	〃(釧鉄)	〃	5.35	53	1.2	1,518	4.08	0.98	19.8
	〃(岩崎1号)	〃	6.02	62	1.2	1,757	3.46	1.21	21.2
	〃(寺尾3号)	〃	4.86	48	1.4	1,314	4.08	1.6	12.0
㉘	羅臼温泉(島田)	硫黄泉	3.79	96	8.8	1,583	0.02	0.054	1.04
	〃(2号)	硫化水素泉	0.37	38	2.9	37.3	12.2	0.018	1.06
	〃(1号)	食塩泉	1.05	57	6.7	347	1.36	0.022	0.2
㉙	薫別温泉	〃	5.40	66	6.9	2,662	0.51	2.61	0.3
㉚	ウトロ温泉(赤木)		2.68	49	6.6	248	0.85	0.018	2.5
	〃(豊島)		15.07	29	7.6	8,023	0.34	0.011	0.42
㉛	斜里町		0.227	25	7.6	15.8	0.34	0.00	0.07

考 察

1 道内温泉の砒素、弗素含量

本道鉱泉に含まれる砒素、弗素含量の平均値(測定された全ての泉源についてその値の総計を湧出口数で割つた値)は夫々0.654ppm、1.67ppmである。個別にみて砒素含量の最も多いのは十勝岳温泉で28.0ppm、次いで定山溪温泉の平均4.91ppm、谷地頭温泉(市7号)の3.73ppm等があり、弗素では砒素同様十勝岳温泉が23.8ppmと最も多く、ポン湯の16.5ppm、川湯の15.17ppm(5件平均)、仁伏の7.42ppmと続く。前報では砒素、弗素平均含量は夫々0.222ppm、1.44ppmであつたが、今回の砒素含量増加については定量法の精度の差、個別で前報にない十勝岳温泉の含まれた点が原因であろう。また弗素量の増加は定量法は同一なので、十勝岳、仁伏温泉等弗素含量の多い例によるものと考えられる。砒素、弗素含量と泉源数を示したのが第5、6表である。

砒素は0.00~0.10ppmの温泉が最も多く81温泉中45温泉、また0.50ppm以下の温泉が66温泉と全体の81%を占める。弗素は0.10~0.50ppmの温泉が最も多く25件、次

いで0.50~1.00ppmの23件で、5.00ppm以下の温泉が81温泉中77件と全体の95%である。前報と比べて弗素は大幅な変化はないが、砒素は0.50ppm以上の温泉が30件中3件だつたが、今回は81件中15件と増え、砒素含量の多い温

第 5 表

砒素含量	温泉数	砒素含量	温泉数
2.00ppm以上	5	0.10ppm以上	13
1.00 〃	4	0.00 〃	45
0.50 〃	6	0.00ppm以下	8

注 平均 0.654ppm, 最高 28.0ppm

第 6 表

弗素含量	温泉数	弗素含量	温泉数
10.00ppm以上	3	0.50ppm以上	23
5.00 〃	1	0.10 〃	25
1.00 〃	15	0.10ppm以下	14

注 平均 1.67ppm, 最高 23.4ppm

泉の出現と相俟つて定量法精度の向上したことを意味している。全国的な砒素、弗素に関する報告はないが著者の手許にある報告⁸⁾を第7表に例示する。

第7表 本邦鉱泉中の砒素含量例

温 泉 名	泉 質	砒素含量 (ppm)
島根県 豊川温泉	酸性明礬緑礬泉	130.02
山梨県 甲斐鉦泉	〃	73.97
宮崎県 金磯鉦泉	〃	46.09
栃木県 城山温泉	〃	27.17
岡山県 三石鉦泉	〃	18.74
新潟県 焼山鉦泉	明礬緑礬泉	1.10
群馬県 萬座温泉	酸性明礬緑礬泉	0.58
山梨県 北原鉦泉	〃	0.42
兵庫県 長谷温泉	緑 礬 泉	0.37
静岡県 熱海温泉	食 塩 泉	0.49(4件の平均)
〃 修善寺温泉	〃	0.18(〃)
〃 伊東温泉	単 純 泉	0.06(〃)
神奈川県 箱根湯元温泉	〃	0.18(〃)

これによると 100ppm を越える例もあるが、本道鉱泉中、前述の十勝岳温泉 (28.0ppm) も相当多い部類に入ることが分る。

2 砒素、弗素の道内分布

道内4地区の砒素、弗素含量平均値を第8表に示す。

第8表 道内4地区砒素、弗素平均含量

地 区 名	渡島地区	支笏、洞爺地区	大雪地区	千島地区
温 泉 地 数	26	15	25	15
調 査 湧 出 口 数	36	28	34	31
砒 素 平 均 ppm	0.191	1.157	0.963	0.395
弗 素 平 均 ppm	0.802	0.797	1.710	3.424

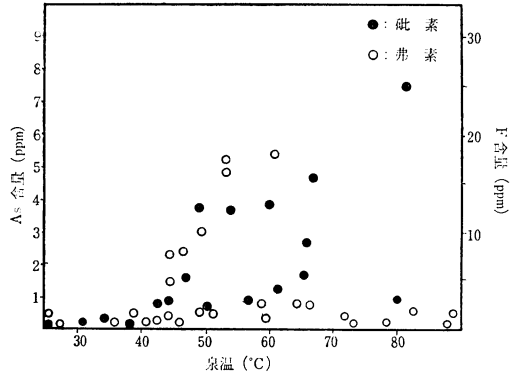
砒素は支笏一洞爺地区が 1.157ppm と多く、定山溪温泉の平均 4.91ppm を始め 0.50ppm 以上の温泉が 58% と半数以上を占め、全体的にこの地区の温泉は砒素を多く含んでいる傾向がある。大雪地区も 0.963ppm と多いが、十勝岳温泉の 28ppm を除くと他の33件中31件が砒素含量 0.50ppm 以下の温泉で、平均含量も 0.142ppm と下がり4地区中最も低い。これ等は前報とはほぼ同様の傾向である。弗素は千島地区が最も多く平均 3.424ppm、次いで大雪地区の 1.71ppm である。個別でも川湯温泉の平均 15.17ppm、仁伏温泉の 7.42ppm は前者に、十勝岳温泉の 23.4ppm、ポン湯の 16.5ppm は後者に属し、前報同様この2地区の温泉は弗素を多く含んでいる傾向がある。奥野⁹⁾は鉱泉中の弗素平均含量を 1.00ppm 前後と報告しているが、渡島地区の 0.802ppm、支笏一洞爺地区の 0.797ppm をみてもうなずける。以上より砒素は道南の支笏一洞爺地区に、弗素

は道東の千島火山帯に属する千島、大雪地区に多く、那須火山帯に属す渡島地区の温泉には砒素、弗素含量で顕著な例もなく、また平均値も低い。

3 砒素、弗素含量と温泉の関係

第2図に砒素、弗素と泉温の関係を図示する。

第2図 泉温と砒素、弗素の関係



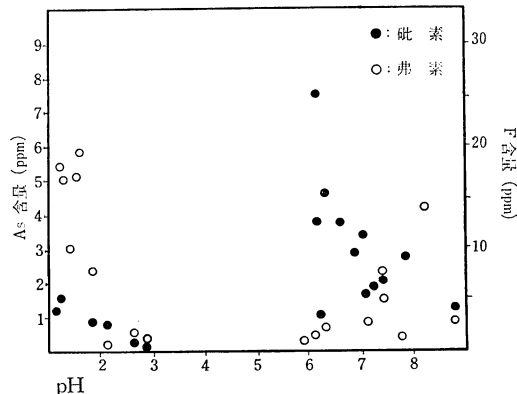
前報で砒素は比較的高温にその含量が多いと報告されているが、今回も 1.00ppm 以上含む例15件の中、50°C 以下は2件でこの2件も夫々 48°C、49°C であるところから、砒素は 50°C 以上の高温に含まれ泉温との間にはほぼ正の関係がみられる。弗素は前報同様有意な関係は認められないが、第2図より 60°C 前後に含量のピークを見ることが出来る。本邦鉱泉中の砒素含量例 (第7表) によると、上位13件の例中8件が 25°C 以下の鉱泉で、5件が温泉 (25°C以上) と低温にも砒素は含まれており、我々の報告と異なるがこの点については今後更に検討するつもりである。

4 砒素、弗素含量と pH の関係

第3図に砒素、弗素含量と pH の関係を図示する。

pH 2 以下の温泉は川湯温泉、十勝岳温泉、恵山 (中村温泉)、登別 (恒の湯) の4件で、pH 3~5 の温泉はその例を見ない。砒素は 2.00ppm 以上の例9件中アルカリ側は1件で他は酸側である。pH 1~3、5~9 の各々の範囲においては pH が酸側のもの程砒素含量が多く、またその含

第3図 pH と砒素、弗素含量の関係

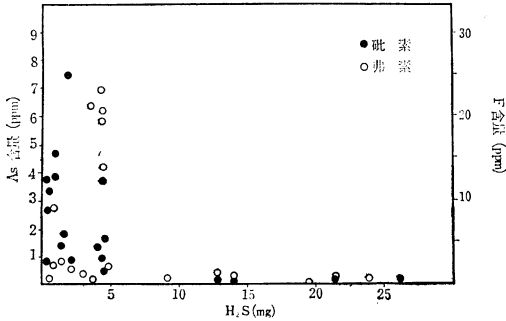


量の比較的多い例を見ると pH7 以下の酸性側に分布しており、坂上¹⁰⁾の報告とも一致する。弗素は pH 3~6 を頂点に酸側、アルカリ側へ拋物線状に分布しているが、特に明確な傾向は見られず奥野の報告^{11) 12)}でも道内10温泉、36件について酸側平均が 1.75ppm (17件)、アルカリ側平均が 1.99ppm (15件)と大差のない結果が出ている。

5 砒素、弗素含量と硫化水素の関係

第4図にこの関係を図示する。

第4図 硫化水素と砒素、弗素の関係

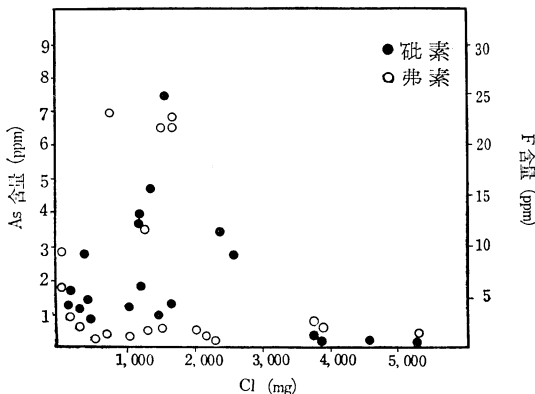


両方共負の関係が見られ、砒素を 1.00ppm 以上含む湧出口16件中12件が硫化水素含量 2.00ppm 以下 (2.00ppm 以上は硫化水素泉となる) であり、硫化水素含量 5.00ppm 以上の例では砒素は痕跡に近いことから概して砒素と硫化水素は相反する関係にあると思われる。弗素は 1.00ppm 以上含む湧出口が34件、その中 8 件が硫化水素量 2.00ppm 以下である。従つて弗素も砒素同様、硫化水素とは負の相関関係にあると思われる。前報において砒素は硫化水素と有意な関係はなく、弗素は硫化水素含量の増加に伴いその含量も増すとあり今回の結果と相異なるが、これは前報の場合硫化水素含量 2.00ppm 前後の関係を載せているのに比べ、今回は大雪山有毒温泉等硫化水素含量の相当多い例も対象に入れた為であろう。

6 砒素、弗素含量とクロールイオンの関係

第5図にこの関係を図示する。

第5図 クロールイオンと砒素、弗素の関係



砒素はクロールイオン含量の増加に伴いその含量は増え、クロールイオン含量が 1,500~2,000ppm でピークに達しそれ以降は減少してゆき、5,000ppm 前後では痕跡程度では前報と一致する。弗素はクロールイオン含量が 0~2,000ppm の間では相当含量多きものも認められるが、3,000ppm 以上では全て 2.00ppm 以下の低値であり、弗素量 1.00ppm 以上の温泉 34件中クロールイオン含量 2.00ppm以上の例は5件に過ぎない。つまり砒素はクロールイオン含量の 1,500~2,000ppm で最も多く含まれる傾向があり、弗素はクロールイオン含量増加に伴いその含量は減少してゆく傾向が見られる。

7 砒素、弗素含量と泉質の関係

第9表にこの関係を示した。

第9表 泉質別砒素、弗素含量

泉 質	単純泉	食塩泉	酸性明礬 緑礬泉	硫化水 素泉	その他
件 数	35	41	8	17	28
砒素 ppm	0.255	0.956	4.850	0.219	0.296
弗素 ppm	2.190	0.778	13.600	0.499	0.752

砒素は酸性明礬緑礬泉に平均 4.85ppm と相当多いが、前記十勝岳温泉の 28.00ppm を除くと平均値は 0.963ppm で食塩泉の 0.956ppm とほぼ同含量となる。本邦鉱泉中の砒素含量を示した第4表によると圧倒的に砒素は酸性明礬緑礬泉に多いが、道内での同泉質の代表的な例としての川湯温泉における砒素含量平均値は 0.995ppm とそれ程多くはない。硫化水素泉の砒素含量平均値は 0.219ppm と最も低い。これは中谷によつても報告されているし、第4図の砒素と硫化水素の関係からも明らかである。この様に硫化水素泉に砒素の少ないのは、恐らく砒素が硫化水素により硫化物として沈澱してしまうものと思われる。食塩泉には砒素が多く第5図からも想像されるが、前報にもある通りクロール量 5,000ppm 以上の油田塩水と呼ばれるものの中には砒素は殆んど存在しない。弗素は砒素同様、酸性明礬緑礬泉に非常に多く川湯温泉の平均含量は 15.17ppm である。単純温泉では 2.19ppm と比較的多く含まれているが、実際 1.00ppm 以上弗素を含む例が22件中 8 件あり、仁伏温泉の如く 9.20ppm も含む例もある。これは硫化水素泉の硫化水素や食塩泉のクロールイオンの様な、弗素含量と相反すると考えられる成分が少ないのも原因ではなからうか。

結 語

昭和35年以降当所で分析した温泉地 81 ヶ所、湧出口数 129 件砒素、弗素平均含量は夫々 0.654ppm、1.67ppm である。前報に比べ砒素は 0.432ppm、弗素は 0.23ppm 増加したが、十勝岳温泉の如く砒素、弗素を多量に含む試料が加えられ、また砒素定量法の精度の高まつたことが原因で

あろう。砒素は支笏一洞爺地区に、弗素は千島火山帯及びそれと連なる大雪火山帯を含む道東部地区に多く分布し前報と一致する。

鉱泉を飲用する時の砒素、弗素の許容標準含量については現在のところ特別に定められていないが、昭和31年に厚生省より出された砒素含有温泉の飲用に関する指示では飲料水水質規準に定められている標準量を基に砒素、弗素はこの3倍量を許容量と見做している。つまり鉱泉飲用量は飲料水飲用量の約1/3と考えられる為であり、これによると砒素許容量は0.15ppm、弗素は2.40ppmである。全道81ヶ所の温泉地の中、鉱泉飲用上砒素含量が許容量を越えている例は、23ヶ所で全体の28%に当り、この中10ヶ所は支笏、洞爺地区に属する。また弗素については5ヶ所がその許容量を越えており、中4ヶ所は千島、大雪地区である。従つてこれ等の温泉地にて鉱泉を飲用に供する場合は充分注意を要する。

終りに臨み終始御助言、御校閲を頂いた本研究所三沢部長に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) 奥野久輝: Studies on Fluorine in the Mineral Springs, 北海道大学理学部紀要, Vo. III, No. 3, 1924.
- 2) 西村雅吉: 分光分析による北海道諸温泉の微量金属成分の研究, 日化, 79, No. 2, 1957.
- 3) 中谷省三: 本誌, 10, 94 (1959).
- 4) 中谷省三: 分析化学, 12, 241 (1963).
- 5) 中谷省三: 温泉工学会誌, 2, No. 1, 26 (1964).
- 6) 秋葉: 新生代の研究 (札幌新生代研究会編) 27, 22 (1958).
- 7) Standard Methods for the Examination of Water, Sewage and Industrial Wastes: APHA · AWWA · ESIWA. 1955.
- 8) 無機化学全書 (丸善株式会社), IV-3, 93.
- 9) 奥野久輝: 日化, 63, 871 (1942).
- 10) 坂上正信: 日化, 81, 242 (1960).
- 11) 奥野久輝: 日化, 62, 234 (1941).
- 12) 奥野久輝: 日化, 62, 1154 (1941).

19 Studies on Chemical Compositions of Mineral Springs in Hokkaido (Part 6) Contents of Arsenic and Fluorine in the Hot spring Water in Hokkaido.

Toshifumi Tsuzuki, Shyozo Nakaya, Nariko Katsuta
(Hokkaido Institute of Public Health)

As a result of chemical analysis of 129 specimens from 81 hot springs in Hokkaido, the average values

of arsenic contents and fluorine contents were 0.654 ppm and 1.67 ppm respectively.

The highest value of the formers and that of the latters were found to be 28.00 ppm and 23.4 ppm respectively at Tokachidake hot spring.

The hot springs at Shikotsu-Toya area contained relatively high amount of arsenic, those at Daisetsu and Chishima areas, however, relatively high amount of fluorine.

There seemed to exist a tendency that the content of arsenic is higher in acid spring than in the other kinds of spring.