

自然界におけるヒ素の存在状態と挙動

—土壌・地質・地下水汚染への対応—

九州大学名誉教授

島田 允堯

1. まえがき

最近、ヒ素という言葉を目にする機会が多くなった。「ヒ素汚染」とか「基準を越すヒ素」という見出しがしばしば新聞紙面を賑わしているためであろう。そのきっかけは、水道水質基準の改正（1992年）によりヒ素の基準値が0.01mg/Lに強化され、地下水中のヒ素濃度を分析する機会が増えたことによる。また、土壌汚染対策法（以下、土対法）の施行（2003年）により、土壌中のヒ素をはじめ重金属等の含有量・溶出量試験が義務付けられたことにもよっている。

ヒ素と聞けば誰もが毒を連想する。この毒性を持つヒ素が身近な土壌や井戸水から検出されたとなれば、地域の社会問題になるのは当然のことかもしれない。茨城県神栖市^{1,2)}や神奈川県平塚市³⁾では井戸水からヒ素が検出され、調べてみたら有機ヒ素化合物（ジフェニルアルシン酸）であった。この種の化合物は天然には存在しないので、原因究明調査から不法投棄による人為汚染であることが判明した。

ところがヒ素は、自然由来として身近なところに存在するのであって、ある種の温泉には環境基準の数倍も含まれていること、半導体をはじめ、木材防腐剤（CCA防腐剤）や防アリ剤、殺鼠剤等に使われていて人類にとっては有用な元素であること、などは意外と知られていない。

ここでは、先ず自然界におけるヒ素の存在度と分布について概観してみよう。次に土対法に基づいて行われている調査事例等から、ヒ素に関して新たに生じているいくつかの問題を取り上げてみたい。第1は海面埋立地の土砂のヒ素溶出量、第2はトンネル工事で搬出される建設発生土（残土石または掘削ずり）から溶出するヒ素、そして第3に土対法によるヒ素の含有量・溶出量試験の方法についてである。

2. ヒ素の存在度

2.1 地圏におけるヒ素

地殻には平均して1.8 ppm (= mg/kg) のヒ素が含まれている。地殻は均質ではなく様々な地質体から構成されているので、ヒ素の存在度も地質毎に特徴がある。表-1は世界中の主な岩石類に含まれるヒ素の平均値である。これを見ると、砂岩や火成岩類にくらべて頁岩や深海底粘土は13 ppmと一桁高い。

国内の土壌および地層（岩石）別に、既存の文献からヒ素含有量（底質調査方法による）の値を集めてみ

たのが図-1である。第四紀の地層は概ね2～20 mg/kgを示し、低い方から火山灰層、砂層、粘土・シルト層の順で、茶褐色の砂礫層は最も高い。古第三紀層も地層別の傾向は第四系と変わらない。三郡変成岩類もほぼ同様な範囲を示す。ただし、滑石片岩は異常に高い値（180～440 mg/kg）を示したが、これは局部的にCo-Ni-As-S系の鉱物を含んでいたからで稀な事例と言える⁶⁾。

腐植土や泥炭、石炭も比較的ヒ素含有量が高いことで知られているが、個々の分析値は数 ppm から35,000 ppmまで極めて広範囲にわたっている（図-2）。これは堆積盆地の生成環境、後背地の地質に大きく依存するためと考えられる。

一方、金や銀などの金属資源と同様に、ヒ素が異常に濃集したところ（鉱床）が地殻中に偏在する。それが見つかるヒ素鉱石として鉱業的に採掘されるが、この場合の鉱石鉱物は硫と鉄鉱である。現在、ヒ素を含む鉱物は500種以上知られているが、比較的多く産するものは表-2のとおりである。これらは熱水性鉱床かその近傍の鉱化変質帯のような特殊な場所にしか認められない。

2.2 水圏におけるヒ素

雨水や河川水、海水についてのヒ素の濃度はほとんど同じ値（表-3）をとる。これらの水を6～7倍濃縮すれば環境基準（<0.01 mg/L）を越してしまう程度である。言いかえれば、ヒ素は微量な濃度でどこにでも身近なところに存在する。

最近（平成17年度）のわが国の水道統計を見ると、水道水の原水は日本国内の5,235箇所所で採取されており、その60%が地下水に頼っている。原水の水質分析値をみると、ヒ素濃度は22箇所所で水道水質基準（<0.01 mg/L）を超えている。また、基準値以下であっても

表-1 地圏におけるヒ素の存在度⁴⁾

地 質	存在度 (mg/kg)
頁岩	13
深海底粘土	13
玄武岩	2.2
花崗岩	1.7
砂岩	1.0
石灰岩	0.8
地殻平均 ⁵⁾	1.8

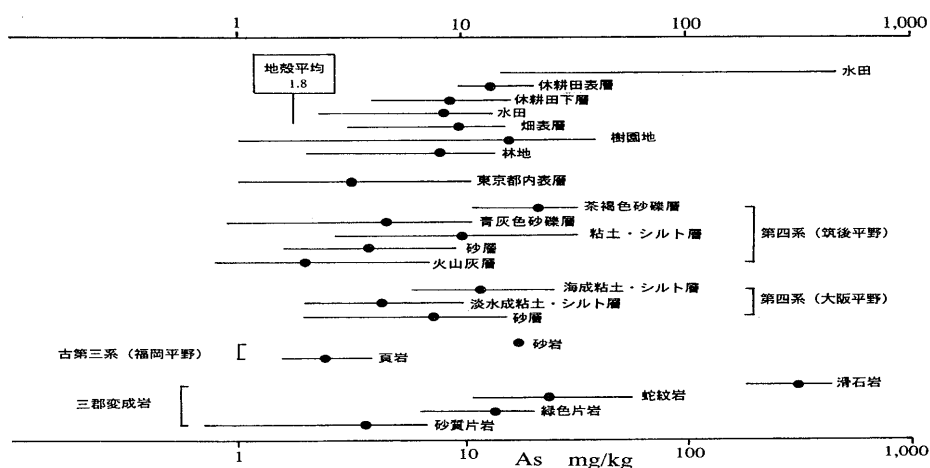


図-1 地層 (岩石) 中のヒ素含有量⁶⁾

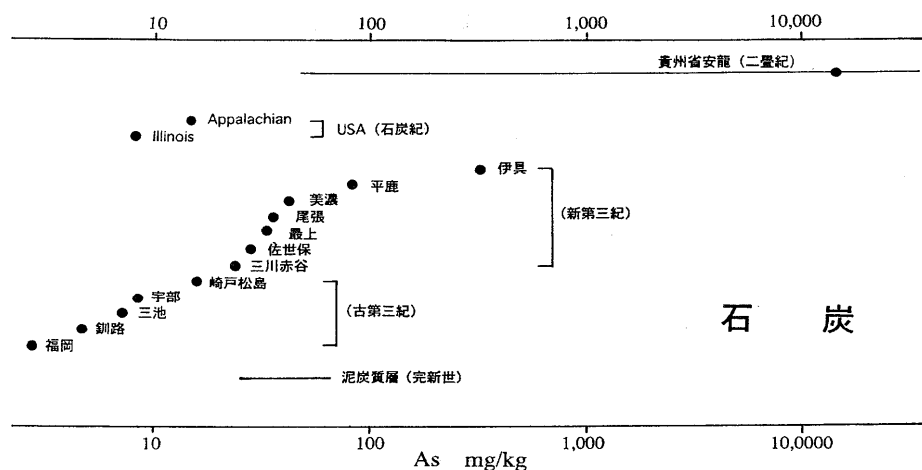


図-2 石炭, 泥炭中のヒ素含有量⁶⁾

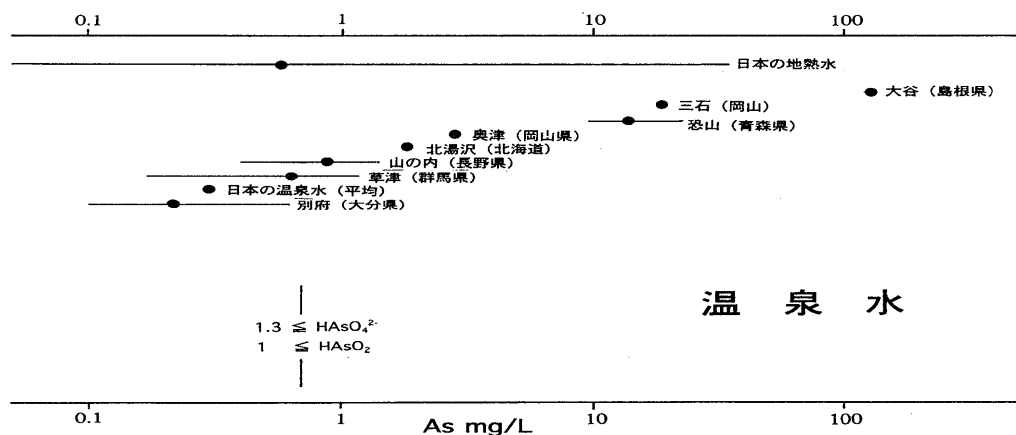


図-3 地熱水, 温泉水中のヒ素濃度⁶⁾

表-2 主なヒ素鉱物

分類	鉱物名		理想式	As wt%
元素鉱物	自然ヒ素	native arsenic	As	100
硫化鉱物	鶏冠石	realgar	As ₂ S ₂	70.0
	雄黄	orpiment	As ₂ S ₃	60.9
	硫ヒ鉄鉱	arsenopyrite	FeAsS	46.0
	ヒ鉄鉱	loellingite	FeAs ₂	72.8
	輝コバルト鉱	cobaltite	CoAsS	45.2
	紅ヒニッケル鉱	nickeline	NiAs	56.1
	硫ヒニッケル鉱	gersdorffite	NiAsS	45.2
硫酸鉱物	ルソン銅鉱	luzonite	Cu ₃ AsS ₄	19.0
	硫ヒ銅鉱	enargite	Cu ₃ AsS ₄	19.0
	ヒ四面銅鉱	tennantite	Cu ₁₀ (Fe,Zn) ₂ As ₄ S ₁₃	20.3
	淡紅銀鉱	proustite	Ag ₃ AsS ₃	15.1
酸化鉱物	方ヒ素鉱	arsenolite	As ₂ O ₃	75.7
ヒ酸塩	スコロド石	scorodite	FeAsO ₄ · 2H ₂ O	32.5

ヒ素が検出された箇所は 648 に及んでいる (表-4)。このことは、ヒ素が地下水にとっても特異なものではなく、微量成分として比較的普通に存在することを示している。

同じく地下水を原水とする飲料水にミネラルウォーターがある。これについての水質基準は食品衛生法に定められていて、ヒ素は 0.05 mg/L 以下となっている。環境基準より緩やかではあるが、市販のミネラルウォーター中のヒ素は、フランス産のもの (6 種) が 4.378~1.141 ppb、国産のもの (26 種) が 1.094~0.031 ppb⁷⁾で、いずれも 0.005 mg/L 以下で基準値よりもかなり低い。

日本の温泉水は一般にヒ素濃度が高く、平均 0.3mg/L¹⁰⁾ という報告例さえある。手近な文献から温泉水中のヒ素の分析値を拾い出してみると、検出限界 (0.001 ppm) 以下から最大 130 ppm¹¹⁾までかなり広範囲な濃度分布をとる (図-3)。特に興味深いのは、温泉法という温泉の定義にヒ素の濃度が使われていて、温泉水 1kg 中にヒドロヒ酸イオン (HAsO₄²⁻) が 1.3 mg 以上か、またはメタ亜ヒ酸 (HAsO₂) が 1 mg 以上 (いずれの場合も総ヒ素濃度で約 0.7 mg/L 以上) のものは泉質からみれば温泉に該当することである。

個々の温泉水中のヒ素の化学形態についての詳しい研究は少ない。最近、千葉ほか¹³⁾は全国の 37 の温泉水について、PIXE 分析により無機ヒ素総量および 3 価 (メタ亜ヒ酸) と 5 価 (ヒドロヒ酸イオン) の割合を明らかにした。それによると、毒性が 5 価よりも強いとされる 3 価の割合は温泉によって異なり 0~

91%にわたっていて、平均 43 %であった。ヒ素濃度が高くても浴用には問題はないが、そのような場合は飲用不可の注意書きがある。

一方、地熱水も温泉水と同様にヒ素濃度が高い (図-3)。Tanaka¹²⁾によれば、日本の地熱水の平均ヒ素濃度は 0.57 mg/L、最大 25.7 mg/L である。そのため発電に使った地熱水は付近の河川に放流することはせずに、還元井を掘って地下に戻している。地熱水がヒ素を含むのは無論日本だけではない。たとえば、ニュージーランドの深部地熱水 (深度約千 m) についての最近の分析値を見ると、Wairakei では 2.9~3.2 mg/L、Kawerau では 3.1~4.8 mg/L の As を含んでいる¹⁵⁾。

3. ヒ素の存在状態と挙動

3.1 ヒ素の化学形態

水の存在下でのヒ素は+5 価、+3 価および 0 価として存在する。これらのヒ素およびヒ素化合物の安定領域は、酸化還元電位 (Eh) と水素イオン指数 (pH) で表すると理解しやすい。図-4 にヒ素の Eh-pH 図を示した。ここでは 25℃、1 気圧下での水の安定領域内でのヒ素 (As = 10⁻⁶ mol/L = 0.075mg/L のとき) の化学形態が示されている。注目したいのは、ヒ素はその大部分がオキシアニオン (H₂AsO₄²⁻, HAsO₄²⁻, AsO₄³⁻, H₂AsO₃⁻, HAsO₃²⁻, AsO₃³⁻) の形で存在し、陰イオンとして動く点である。これは陽イオンで動く鉛やカドミウムとは基本的に異なるため、後述のように化学的な挙動に著しい特徴がある。

表-3 水圏におけるヒ素の存在度

項 目	ヒ素濃度 mg/L
雨 水 ⁸⁾	0.0016
河川水 ⁴⁾	0.0017
海 水 ⁹⁾	0.00145
温泉水 ^{10,11)}	0.3 (max 130)
地熱水 ¹²⁾	0.57 (max 25.7)

表-4 日本の水道水原水におけるヒ素濃度¹⁴⁾

項 目	原水採取箇所	ヒ素検出箇所*)	ヒ素基準超過**)
全 体	5,235	648	22
内			
表流水	1,031	143	7
ダム・湖沼水	310	26	0
地下水	3,115	392	12
訳 其他	779	87	3

*) 0.001~0.010 mg/L, **) > 0.01 mg/L

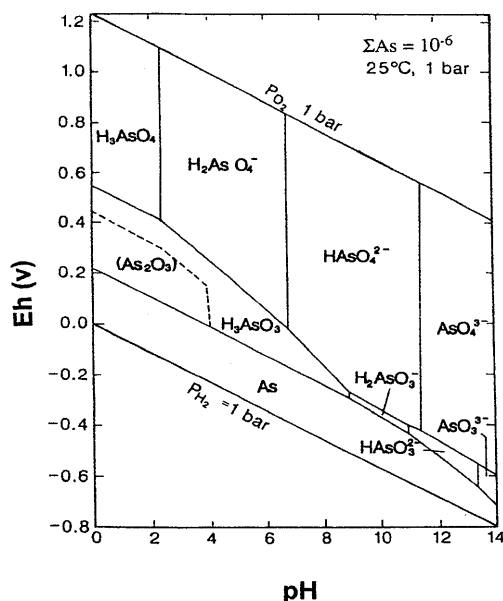
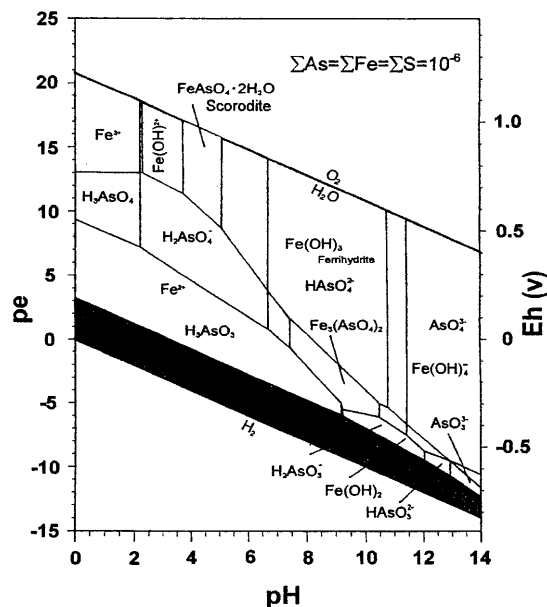
天然水中にヒ素が検出 ($\text{As} > 0.001\text{mg/L}$) される場合, $\text{As-H}_2\text{O}$ 系 (図-4) よりも $\text{As-Fe-S-H}_2\text{O}$ 系に近い水質を示す水が多い (図-5)。後者の場合, 酸化還元電位が高い (酸素分圧が高い) 環境では, ヒ素は鉄と結びついてスコロド石 ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) として存在するか, フェリハイドライト ($5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$?) に吸着されて存在する。図-5 には示されていないが, 硫黄の濃度によってはフェリハイドライトの領域内にシュベルトマナイト ($\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6(\text{SO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$) が生じる。シュベルトマナイトやフェリハイドライトは低結晶質の準安定相であり, 時間経過とともにこれらは脱水してゲーサイト (FeOOH), そして赤鉄鉱 (Fe_2O_3) へと変化する^{18,19)}。

3.2 黄鉄鉱からのヒ素の溶出機構

表-2 に示したヒ素鉱物は, その産出が熱水性鉱床やその近傍に限られていて, 通常の土壌や身近な岩石中に見出されることはない。ところが, 一般的な岩石である緑色岩, 変質安山岩類, 海成粘土層, 黑色頁

岩・粘板岩には, しばしば黄白色の金属光沢を示す硫化鉱物がルーペで確認できる程の大きさで認められることがある。これは黄鉄鉱であって, 理想式は FeS_2 で示されるが, 実際に分析してみると微量の Cu , Co , Ni とともに As を含んでいる。分析値から化学式を求めると $(\text{Fe}, \text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni})(\text{S}, \text{As})_2$ となり, ヒ素は硫黄の一部を置換して存在していることがわかる。

黄鉄鉱に含まれるヒ素の含有量は EPMA (X線マイクロアナライザ) によって定量分析が可能である。図-6 に含金石英鉱脈 (菱刈鉱山) 中の黄鉄鉱²⁰⁾, 黒鉄鉱石 (上北鉱山) 中のコロフォーム黄鉄鉱²¹⁾, 黒色粘板岩中のフランボイダル黄鉄鉱, それぞれのヒ素含有量をヒストグラムで示した。この図から, 黄鉄鉱にはヒ素を含むものと含まないものがあり, 後者では 0.3~3 wt% のものが多く, 最大 9.2 wt% に達することが分かる。したがって, 黄鉄鉱は最も身近な地質環境にあるヒ素含有硫化物態といえる。

図-4 $\text{As-H}_2\text{O}$ 系における Eh-pH 図¹⁶⁾図-5 $\text{As-Fe-S-H}_2\text{O}$ 系における Eh-pH 図¹⁷⁾

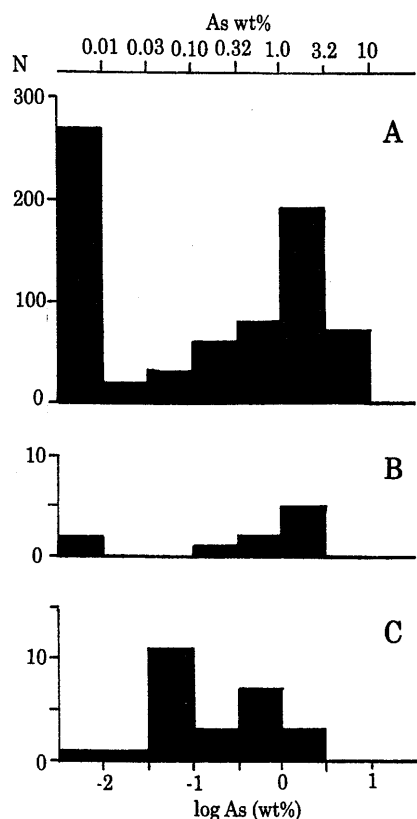
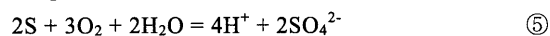
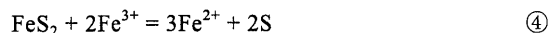
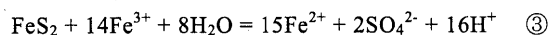
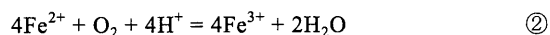
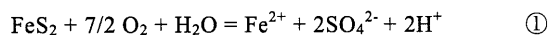


図-6 黄鉄鉱中のヒ素含有量。

- A : 菱刈鉱山含金石英脈中の黄鉄鉱²⁰⁾
 B : 上北鉱山黒鉄鉱床中の頃フォーム黄鉄鉱²¹⁾
 C : 黒色粘板岩中のフランボイダル黄鉄鉱

フランボイダル黄鉄鉱は海成粘土層や黒色頁岩・粘板岩中に特徴的に含まれている。フランボイド (fremoid) とはフランス語の木イチゴの実に由来し、直径が約 20 μm 以下の球状を示すものを言う。その内部には、微細で等粒状の黄鉄鉱結晶 (径 1 μm 以下の五角十二面体)²²⁾ が多数密集し、まさにイチゴ様の形態をとる。未固結な海成の粘土やシルトの場合、水に懸濁させれば、その疎水性のために水面に浮いてくるので実体顕微鏡で観察できる。また、黒色頁岩や泥岩、粘板岩の場合は、研磨して反射顕微鏡で見ると容易に見つかる。フランボイダル黄鉄鉱はしばしば有孔虫類の殻の内部に産することから、バクテリアの作用により海底ないし河口堆積物中で還元的な環境のもとで生成すると信じられてきた。しかし、最近では FeS から合成されたことから、無機的にも生成すると考えられている²³⁾。

黄鉄鉱は還元的な環境で安定な鉱物であり、大気環境下では酸化分解して硫酸イオンと水素イオンを増大させて、環境の硫酸酸性化をきたす。その反応過程は Singer and Stumm²⁴⁾ によって次のように説明されている。



ここで注目されるのは、式②の反応速度が極めて遅いことであり、笹木²⁵⁾が指摘しているように式②が全体の反応を律速している点である。また、式②で生じた Fe^{3+} は式④の反応によってすぐに消費されるために、ただちに水酸化鉄 (フェリハイドライト) が生じることはない。ところが鉱山の古い坑道廃水のようなところでは、生息している鉄酸化細菌 (*Thiobacillus ferrooxidans*) の作用により式②の反応速度が加速される。たとえば常温、強酸性の条件下では、鉄酸化細菌によって式②の反応速度は 20 万～50 万倍も加速される²⁶⁾。

このようにして式①および式③のように黄鉄鉱が酸化分解されると、黄鉄鉱に含有されていたヒ素は H_2AsO_4^- の形で溶出する。同時に生じた鉄は 2 価であり、水酸化鉄はすぐには沈殿しないので、ヒドロヒ酸イオンは溶液中に存在する。

しかし、②式が生物作用によって加速され、十分な Fe^{3+} が生じ、同時に強酸性から弱酸性へと溶液が変化していくと、上述のようにスコロド石の沈殿によってヒ素は固定されるか、シュベルトマナイトやフェリハイドライトの沈殿物にヒ素は吸着されて共沈する。

3.3 pH 変化による吸着態からのヒ素の溶出

ヒ素は、水酸化鉄や粘土鉱物等のコロイド様微細粒子 (径 1 μm 以下) に吸着されやすいために、これらはヒ素の吸着態と呼ばれる。(非晶質ケイ酸アルミニウム、腐植物、炭酸塩もヒ素の吸着態ではあるが、あまり一般的とはいえない。)

この吸着機構は次のように説明されている。一般にコロイドは、粒径が小さく表面積が大きいために粒子表面が帯電している。その表面電荷は水素イオンの活動度 (pH) に依存するので、pH が小さい場合はプラス、pH が大きい場合はマイナスを示す。粒子表面の荷電量は酸性ほどプラスの大きな値をとり、pH が上がるにしたがって次第に弱くなり、等電位点をへて次第にマイナスの値が大きくなる。したがって、マイナスイオンで動くヒ素は、溶媒の pH が等電位点 (IEP または PZNPC, PPZC) より小さい場合は水酸化鉄や粘土鉱物に吸着するが、等電位点より大きくなるとヒ素は脱着する。

等電位点は、非晶質の水酸化鉄 (またはフェリハイドライト) が pH 8.5～8.8、ゲーサイトが pH 5.9～6.7 である²⁷⁾。また、粘土鉱物の場合、Faure⁴⁾によればモンモリロナイトが pH 2.5、カオリナイトが pH 4.6 である。ただし、これらは鉱物の粒度や結晶度によって左

右されるし、等電位点 (pH) の前後での荷電量は弱いので、概略の数値として理解すべきであろう。

ヒ素に汚染された水を浄化する場合、塩化第二鉄などの鉄塩を添加する水酸化鉄共沈法が一般的である。これは、添加によって水酸化鉄を生成させ、その水酸化鉄にヒ素を吸着させる方法にほかならない。この場合 pH は弱酸性から中性に調整する必要がある。なぜなら、強酸性になると吸着材としての水酸化鉄は消失するし、弱アルカリ性になれば水酸化鉄からヒ素イオンは脱着して水中に溶出するからである。

3.4 還元条件下での水酸化鉄からヒ素の溶出

図-5 から明らかなように、浅層地下水や河川水の環境 (pH 6~7.5, Eh 0.5~0.7V) では、水酸化鉄は安定である。したがって、河川の底質に沈殿する水酸化鉄は、河川水中の微量のヒ素を吸着して赤褐色の砂礫層の基質を形成する。それが次第に地下深く埋没されていく続成過程では、主に有機物との反応で地下水中の溶存酸素が消費され、次第に還元環境 (Eh < 0.2 V) へと変わっていく。そうすると水酸化鉄は不安定になって分解するので、吸着していたヒ素も地下水に溶け出す。

福岡県筑後平野では、複数ある帯水層の单元毎の水質、pH, Eh 等を測定した結果、基準値 (>0.01 mg As/L) を超える地下水は深度 40m 以深にある帯水層の Na-HCO₃ 型の水質を示す典型的な停滞性地下水中に限って認められ、ヒ素は水酸化鉄の分解によって地下水へ溶出していることが明らかになった^{28,29)}。最近では、同様な事例が愛知県西部³⁰⁾や沖縄県³¹⁾で知られている。

4. 土壌・地質汚染・地下水汚染調査におけるヒ素の問題点

土対法は、人の健康を守るという目的を掲げて土壌の特定有害物質による汚染の状況把握・措置を定めた画期的な法律との評価があるが、同時に当初から次のような課題が指摘されてきた。①土壌とは地圏の最表層部にあり、動植物の活動の場であって、地下水を胚胎する地下深くの地層までも土壌とするのは間違いである³²⁾。②人為的な有害物質で地質環境の機能が損なわれる現象は地質汚染³²⁾というべきで、土壌汚染は地質汚染の一形態である³³⁾。③土壌は基本的に地下水を涵養する媒体であるにも関わらず、この法律は地下水汚染については定めていないので、「地下水の水質汚濁に係る環境基準 (環境庁告示第 10 号)」を適用することになり、法と運用との複雑さから混乱を招きかねない³⁴⁾。④この法律に基づく調査は、機械的にサンプリングした土壌試料についてのラボ分析法であるため、現場で迅速に汚染状況を確認できない欠点があり³⁴⁾、また帯水層单元³⁵⁾を全く考慮しないので汚染機構の真の解明を目指したものではない³⁴⁾。⑤自然的原因に

よる汚染は法の対象外としているが、自然的原因であるかどうかの判定方法 (環水土第 20 号) は画一的であり、また地域性を考慮したバックグラウンド調査の必要性を指摘しながらその方法を定めていないことから、調査によっては自然由来を人為汚染と見なして土壌浄化・除去工事が行われるという過剰投資の危険性がある³⁶⁾。

以下、土対法に基づいた調査事例等からヒ素に関して新たに生じている 3 つの問題点を取り上げるが、これらは土対法施行に対して当初から懸念されていた上記の課題から派生しているといえる。

4.1 海面埋立地におけるヒ素溶出量の意味

10 数年前から博多湾内の一角に広大な埋立地が建設されている。その工事の最中に、事業者は情報公開請求を受けてヒ素等 32 項目の海洋汚染防止法 (以下、海防法) に基づく試験結果を公表した。それには溶出量分析値とともに、海防法と土対法の両方の指定基準が付記されていた³⁷⁾。

試験結果を見ると、海防法の基準値はすべてクリアしていたが、一部の試料で水銀、鉛、ヒ素の溶出量が土対法の指定基準を超過していた。事業者は海防法に基づいて事前調査・分析し埋立工事を行ってきたと主張したが、「人工島土砂に有害物質」という報道がなされ社会問題化した。

この騒ぎの発端は、海防法と土対法の溶出量基準値が異なっていて、海防法にくらべて土対法の値は 10 倍強化された値になっているからである。ただし、2 つの法律による溶出量には、試験法にも違いがあつて厳密には比べられない。

海防法はその名の通り海水中における有害物質の溶出を規制するために定められたものであり、これによる溶出量試験は、粒径 5mm 以下の風乾試料と溶媒 (純水に苛性ソーダを加え pH が 7.8~8.3 となるようにしたもの) を重量体積比 10% の割合で混合し、その混合液が 500mL 以上になるようにする。一方、土対法での溶出量試験は粒径 2mm 以下の風乾試料と溶媒 (純水に塩酸を加え pH が 5.8~6.3 に調整したもの) とを、同じく重量体積比 10% の割合で混合し、その混合液が 500mL 以上になるようにする。このように調整された試料液について定められた方法により分析した濃度 (mg/L) を、どちらも溶出量と呼んでいる。

両試験法での大きな違いは溶媒の pH であり、もちろん、それぞれが海水と地下水の pH をもとにしている。地下水の pH は、降水起源の表流水が土壌と反応した値になっている。現在、わが国における降水の平均値は、環境省が実施した酸性雨対策調査 (1983~2000 年度) によると、地点別全期間 (20 年間) の全平均値は pH 4.5 である。したがって、日本中いつでもどこでも酸性雨 (pH<5.7) が降っている。しかし、土壌にしみ込む過程ですぐに鉱物との反応で緩衝されるし、天

然水は炭酸水素イオンによる酸緩衝能を持つので、井戸水や河川水は通常 pH 7 付近の値を示している。それから見ると、土対法の溶出量試験はより安全側の値といえる。

ここで述べた海面埋立地の土壌からのヒ素溶出量については、現在の法律はどのように対処しようとしているのであろうか。環境省は「土壌汚染対策法の施行について」（環水土第 20 号）という通知を出しているが、その第 5 の 2(2)①には、「専ら自然的原因により高濃度の特定有害物質を含む土壌又は水底土砂が、同様の土壌又は水底土砂の存在する周辺の地域において盛土や海面埋立等により土地の造成に用いられた場合には、造成された土地は自然的原因により指定基準に適合しないものと解する」と述べている。

そこで、上記埋立地では、第三者委員会のもとで土対法に基づく試験を新たに実施したところ、重金属等の含有量は基準値以下だったが、ヒ素の溶出量だけ一部の試料で基準値を超過した。そのためにさらに、土砂の供給元である採石場を調査し、ヒ素は黄鉄鉱を含む緑色岩の風化土のものであることを突き止め、ヒ素は自然由来であると結論づけた。

しかし、自然由来のヒ素なら法の適用を受けないといくら説明しても、それだけではこの地にすでに居住している住民の納得は得られない。では、このような場合どう対応すればよいだろうか。答えは根本的なところにあった。海面埋立地を掘削すればどこでも海水が出るので、そこに飲用を目的にした井戸を掘ることは将来ともに考えられない。したがって、地下水を飲用することによる健康被害を問題にする必要はないという説明である。また、埋立地は舗装並びに客土層によって、埋立土砂とは遮断されるため経口リスクの心配もないとの説明が付け加えられた。

ここでの問題は、海面埋立地の土砂に複数の溶出量の基準が適用されている法律上の矛盾である。また、地下水を飲用することはありえない場所での土対法による意味のない溶出量基準の適用である。

4.2 トンネル掘削ずりの溶出量試験における前処理問題

トンネル、特に山岳トンネルの場合、掘削によって発生する土石（掘削ずり）にヒ素が含まれていることは珍しくない。これは、場所から見ても自然的原因によると判断されるので、全く法の適用対象にはならない。しかし、上記の通知（環水土第 20 号）の別紙 1 の 2 項には、「自然的原因によるものと判断され、の適用対象にはならない場合にも、指定基準に適合しない土壌が当該土地の外に搬出され、不適切に処分等されることは適当ではなく、都道府県と相談して適切に措置がなされるよう指導することとされた」とある。

したがって、トンネル掘削ずりの処分の仕方が検討課題になり、事前地質調査の段階から掘削ずりについ

ての土対法に準拠した試験（溶出量、含有量）が実施されてきた。その事例は、例えば青森県八甲田トンネル^{38,39)}や福島県甲子トンネル⁴⁰⁾、秋田県雪沢第二トンネル⁴¹⁾の工事で実施された詳細な調査の報告に見ることが出来る。これらは、計画ルートが鉱化変質帯を通ることから、掘削ずりから硫酸酸性水が生じる可能性が指摘されていたのであり、その検討と対策のための前例のない調査が行われた。そして、地域地質特性を把握しながらの掘削ずりからの短期・長期にわたる重金属等溶出の可能性評価と対策工の検討は非常に入念に行われた。その後、これらの調査事例が、全国と同様な建設工事に伴う掘削ずりの調査・対策の手本となっている。

しかし、すでに貫通した八甲田トンネルでは、土捨て場浸出水のモニタリング結果から、掘削ずりからの酸性水溶出に関する判定法は十分安全側であったとの評価⁴²⁾がなされ、今後はより経済的な処理方法の基礎的な検討が求められている。

土対法における重金属等の含有量・溶出量試験に関しては、その試料調整法が環境省告示第 18 号によって定められている。すなわち、採取した土壌を風乾し、中小礫を、木片等を除き、土塊、団粒を粗砕石した後、非金属製の 2mm の目のふるいを通過させて得た土壌を十分混合する、というものである。

ところが、トンネルの場合は一般に堅硬な岩盤を掘削し、そこから掘削ずり（岩屑）が搬出される。この土壌とは全く異質なもののについて土対法に準拠して試験を行おうとしても、試料の採取の仕方や前処理の方法を定めたものは何もない。試験用試料をどういう基準で、どういう場所から、どれ位選べば、膨大な量の掘削ずり全体を評価できるかという差し迫った問題が生じるし、粉碎方法、粒度調整等の方法論も現場ごとに模索しながら、地質状況に合ったと思われる方法が試行錯誤で実施されている。そのため、結果的にはより安全側の判定がなされてきたといえよう。

この基本的な問題については、すでに土木研究所は民間 5 社と共同研究を行っていて、最近 5 年間の研究成果を暫定版として公表した⁴³⁾。その内容は建設現場において試行されている数多くの事例から、調査・判定法、試験法を網羅したもので、重要な知見を集約・整理する形となっている。さらに、掘削ずりのタイプ分けに長期リスク試験を取り入れようとしていて、この点は評価できる。だが、総括して新しい指針を提案するまでには至っていない。早急に対応マニュアルが完成することを期待したい。

現実問題として、掘削ずり試験の事例では、ボーリングコアから代表的なものを適量取り出し、2mm のフルイを通過するまで全部の試料を砕く例が多い。しかしながら、粉碎の装置・道具、粉碎時間等はさまざまになるので、得られた試料の粒度分布に再現性が期待

できないし、さらに粉碎物から分析用試料を抜き取る時にも恣意的になりやすい。

これに関して一つの例を示そう。あるトンネル予定地で実施したオールコアボーリングの花崗岩試料について、土対法に基づく溶出量を分析専門会社（A 社）に依頼した。そのとき、A 社では岩石を粉碎する装置がないというので、事前に、大きなビニール袋内でハンマーを用いて数 mm 以下に砕いた試料（1 試料は約 500 g）を現場で用意し、A 社に送付した。その結果、ヒ素溶出量はすべて指定基準を超過していた。花崗岩でヒ素が溶出する例は珍しいと思えたので、分析会社を訪問して環境計量士に色々と尋ねてみた。そこで判ったことは、受け取った試料をさらに粉碎する道具も時間もなかったの、見掛け上最も細かい部分（シルトサイズ以下）のみを選別して試験に供したということであった。もちろん、粒度についても試料の選別法についても何も規定はないのだから、そのやり方が間違っている訳ではないが、これで果たして試料を代表する値が得られたかは疑問であった。そこでクロスチェックのために、ほぼ同じ深度のボーリングのコア数個（各 30cm 長）を別の分析会社（B 社）に送って試験した。その際、B 社には専用の岩石粉碎室があるので、コアすべてを 2mm 以下に粉碎し、よく混合してから試料を選び、試験するよう指示した。その結果、ヒ素溶出量はすべて定量限界以下であった。

この例は、岩石試料の場合、試料の前処理の仕方、特に粒度によって結果が大きく変わること示している。先に述べたように、ヒ素は岩石中に均質に分布する訳ではなく、微細な鉱物に硫化物態として、あるいは吸着態として含まれているからである。したがって、砕く試料の量（コア長）はどうするか、どの程度の粒度にまで粉末にするかは重要な問題であり、どの方法がもっとも掘削ずりの状態に近くなるかという判断につながる。

ところで、土対法では ppb オーダーまでの精密な分析をするのであるから、破碎やフルイを行う際に生じる粉末試料の相互混入や粉塵によるコンタミを防ぐためには、特に試料の前処理の段階で最善の注意が必要である。ヒ素の場合は特に試料の粉末部に偏在するからなおさらである。したがって、前処理はコア全部をジョークラッシャー等で粉碎する場合も、試料毎に装置内のクリーニングには十分な配慮が必要で、さらに試料間のコンタミを防ぐために「とも洗い」は不可欠である。しかし、粉碎作業は現場近くの特設ラボ等で行う場合、そこまでの理解が十分得られているケースは多くない。

4.3 ヒ素含有量・溶出量の意味と試験方法の見直し

前述したように身近な地質環境では、ヒ素は硫化物態（主に黄鉄鉱）、あるいは吸着態（水酸化物、粘土鉱物等）として存在する。しかし、地質試料によって存在

度は多様であり、また地質時代や地域によっても変動する。一方、水圏におけるヒ素イオンは主に硫化物態から酸化溶解するか、吸着態との間で吸着・脱着を繰り返すかであり、それらの挙動は Eh や pH の変化によってセンシティブに変化する。このような理解にたつと、土対法で定められているヒ素含有量・溶出量は自然現象を反映したものかという疑問がわき、試験方法自体を再検討し、見直す必要性を感じる。

① 含有量試験：ヒ素等の含有量試験は環境省

告示第 19 号によるもので、1 規定塩酸による溶出量試験といえる。2 mm のフルイを通過した時点での試料から 6 g 以上を選別して使う。ところが、結果が指定基準以下であっても、自然由来かどうかの判断するにはさらに全量分析という別の分析方法による値が必要とされる。これは底質調査方法（環水管 127 号）によるもので、ヒ素の場合は約 2 g の試料についての硝酸、硫酸、過塩素酸による溶出試験である。どちらの試験も極めて少量の試料でもよいことから、ここでも試料の均質性、特に粒度による影響が大きい。その点、蛍光 X 線分析（XRF）はマトリックス効果を小さくするために、均質化した粉末試料（75 μ m 程度以下）を使うので、分析値のバラツキがより小さくなること、非破壊分析であり繰り返し分析や試料の保存が可能なこと等から見ても、分析法としては優れている。XRF 携帯型装置ならば、費用が安い分、オンサイト分析によって状況判断をしながら分析試料数を増やすことができ、またヒ素等の重金属類分布の偏在性の有無が迅速にわかる⁴⁴⁾。XRF による試料調整法や分析法についても細かな手順を定める必要があるので、試験マニュアルや標準物質を早急に定めることが望ましい。

② 溶出量試験：これは環境省告示第 18 号による試験である。

この試験の結果、ヒ素の溶出量が指定基準（ < 0.01 mg/L）を超えると、たとえ溶出の原因が自然由来と結論されても、ヒ素の場合、それだけでは土地取引上はなかなか理解が得られない。そのような場合、行政は先ず環境基準（水道水質基準も同じ）の定められた根拠を示すべきであろう。これについては、厚生労働省の見解があり、基準は毎日 2 リットルを生涯にわたって連続的に飲み続けても人の健康に影響を及ぼさない水準を基にしているのであって、一時的に基準値をある程度超えても直ちに健康上の問題に結びつくものではない、というものである。同様に次の基準の説明も重要である。温泉法で定められている温泉飲用利用基準は、1 日あたりの飲用の総量（ $1,000 \times 0.3/A$ mL、A = 当該温泉の 1kg 中に含まれる総ヒ素量(mg)）および成分の総摂取量（ヒ素：0.3 mg）となっている。

溶出量についての疑問は、ある土地の土壌試料の溶出量が指定基準を超えても、その敷地内にある既存の井戸からはヒ素が検出されない場合である。これには地質的要因が考えられなくもないが、それよりも試験

法自体が自然現象を反映していない可能性の方が大きい。このような事例を集めて総合的に検証するとともに、現行の溶出量試験の方法を水・土壌（岩石）相互作用に基づいた基礎的実験によって見直すことを主張したい。特に疑問に思うのは、重量体積比 1:10 がはたして自然現象を再現する妥当な比率かである。その根拠は、使う溶媒の pH を 5.8~6.3 に調整して振とう試験を行っても、得られた検液の pH は強酸性（4 以下）あるいはアルカリ性（8 以上）を示すことが少なくないからである。このような検液からヒ素をはじめ重金属類が検出されるのは当然あり得るが、通常の飲用地下水（pH 6~7.5）ではあり得ない水質だからである。

最後に指摘したいのは、含有量・溶出量試験における口過である。両試験では 0.45 μ m のメンブランフィルターで口過して検液を得るが、この検液中にコロイド状のヒ素吸着態（水酸化鉄、粘土鉱物）が含まれている可能性がある。もしそうならば、現行の試験方法は自然現象を反映していないことになる。したがって、0.45 μ m を通過した口液にヒ素が検出された場合、さらに細かいフィルター（たとえば 0.2 μ m）でろ過し、その口液についてヒ素濃度を分析する基礎的な実験を提案したい。天然水中でもヒ素を吸着した非常に微細なコロイド粒子は存在し得るが、それは地下水のような極めてゆっくりと移動するか、ほとんど停滞している地下水の中では当然沈降しているので、現行の溶出量試験は自然状態からかけ離れた値を生み出している可能性があるからである。

5. まとめ

自然由来のヒ素について概観し、ヒ素の分布と挙動からみた、土対法における 3 つの問題点を述べた。

- ①海面埋立地におけるヒ素溶出量試験は意味がない。
- ②トンネル掘削ずりの溶出試験における試料調整法は定められていないので、これを土対法に準拠して行う場合、ヒ素は硫化物態または吸着態として濃集している点を考慮した試料の前処理法を確立し、早急にマニュアル化すべきである。
- ③現行のヒ素についての含有量・含有量試験は自然状態を反映していない可能性がある。

引用文献

- 1) 環境省・茨城県・神栖町(2003) 神栖町における汚染源調査結果について。(<http://www.env.go.jp/chemi/gas_inform/kamisu_hokoku.pdf>)
- 2) 楡井久 (2004) 神栖町有機ヒ素汚染・地質汚染・土壌汚染。産業と環境, No. 4, 56-62.
- 3) 環境省・神奈川県・平塚市(2006) 平塚市における環境調査の結果について。
<http://www.env.go.jp/chemi/gas_inform/local/061128_hiratsuka-result.pdf>
- 4) Faure, G. (1991) *Principle and Applications of Inorganic Geochemistry*. 626 pp., Macmillan Pub. Co.
- 5) Mason, B. and Moore, C. B. (1982) *Principles of Geochemistry*. 4th ed., 344 pp., John Wiley & Sons.
- 6) 島田允堯 (2003) ヒ素に汚染された地下水の起源と問題点。資源地質, **53**, 161-172.
- 7) 廣中博見(2005) 市販のミネラルウォーター中の砒素。福岡市保健環境研究所研究発表会（要旨）
<<http://www.fch.chuo.fukuoka.jp/1130happyokai/hiso/hiso.htm>>
- 8) 一国雅巳(1972) 無機地球化学. 148 pp., 培風館
- 9) Norman, N. C. (1998) *Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth*. 483 pp., Blackie Academic & Prof.
- 10) 保田茂次郎(1980) 環境のヒ素と海洋生物のヒ素化合物。生態化学, **3**, 41-44.
- 11) 岩崎岩次(1970) 火山化学. 229 pp., 講談社.
- 12) Tanaka, T. (1990) Arsenic in the natural environment. Part II: Arsenic concentrations in thermal waters from Japan. *Appl. Organometallic Chem.*, **4**, 197-203.
- 13) 千葉啓子・網中雅仁・山中博・世良耕一郎(2002) 温泉水に含まれる発ガン性微量元素の PIXE 分析。NMCC 共同利用研究成果報文集, (10), 195-199.
- 14) 社団法人日本水道協会編：水道水質データベース (<<http://www.jwwa.or.jp/mizu/list.html>>)
- 15) Simmons, S. F. and Brown, K. L. (2007) The flux of gold and related metals through a volcanic arc, Taupo volcanic zone, New Zealand. *Geology*, **35**, 1099-1102.
- 16) Brookins, D. G. (1988) *Eh-pH diagrams for Geochemistry*. 176 pp., Springer-V.
- 17) Zhu, Y. and Merkel, B. J. (2001) The dissolution and solubility of scorodite, FeAsO₄ · 2H₂O evaluation and simulation with PHREEQC2. *Wiss. Mitt. Inst. Fur Geologie, TU Bergakademie Freiberg, Germany*, **18**, 1-12.
- 18) Bignam, J. M., Schwertmann, U., Carlson, L. and Murad, E. (1990) A poorly crystallized oxyhydroxysulfate of iron formed by bacterial oxidation of Fe(II) in acid mine waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 2743-2758.
- 19) Yu, J-Y., Heo, B., Cho, J-P. and Chang, H-W. (1999) Apparent solubilities of schwertmannite and ferrihydrite in natural stream waters polluted by mine drainage. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**, 3407-3416.
- 20) Shimada, N., Nakamura, T., Morinaga, Y. and Shikama, Y. (2005) Invisible gold from the Hishikari epithermal gold deposit, Japan: Implication for gold distribution and deposition. *Resource Geol.*, **55**,

- 91-100.
- 21) 島田允堯(2003) ヒ素の地球化学的サイクルにおける黄鉄鉱の役割. 日本ヒ素研究会第11回ヒ素シンポジウム講演要旨集, 59-60.
 - 22) Butler, I., Rickard, D. and Grimes, S. (2000) Framboidal pyrite: Self organization in the Fe-S system. *Goldschmidt Conference 2000, Abstract*, **5**, 276-277.
 - 23) Wilkin, R. T. and Barnes, H. L. (1997) Formation processes of framboidal pyrite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61**, 323-339.
 - 24) Singer, P. C. and Stumm, W. (1970) Acid mine drainage: The rate-determining step. *Science*, **167**, 1121-1123.
 - 25) 笹木圭子(1998) 黄鉄鉱の常温酸化溶解に関する実験地球化学的研究. 鉱物学雑誌, **27**, 93-103.
 - 26) Lacey, D. T. and Lawson, F. (1970) Kinetics of the liquid-phase oxidation of acid ferrous sulfate by the bacterium *Thiobacillus ferrooxidans*. *Biotech. Bioengineer.*, **12**, 29-50.
 - 27) Langmuir, D. (1997) *Aqueous Environmental Geochemistry*. 600 pp., Prentice Hall.
 - 28) Shimada, N. (1996) Geochemical conditions enhancing the solubilization of arsenic into groundwater in Japan. *Appl. Geochem. Organometallic Chem.*, **10**, 667-674.
 - 29) 島田允堯 (1998) 砒素含有地下水の地質環境—福岡県南地域を例にして—. 砒素をめぐる環境問題, 湊秀雄監修, 日本地質学会環境地質研究委員会編, 95-116, 東海大学出版会.
 - 30) 坂井田稔・久米茂行・高田文子・岡田登・中村建次・田中庸央(2000) 愛知県における地下水中の砒素に関する一考察. 愛知県環境調査センター所報, (28), 43-48.
 - 31) 普天間朝好・与儀喜真・嘉数江美子・宮城俊彦・新垣和代(2001) 県内 As 検出地下水の水質特性について. 沖縄県衛生環境研究所報, (35), 137-140.
 - 32) 鈴木喜計 (2002) 地質汚染—調査と浄化技術. 220 pp., オーム社.
 - 33) 楡井久(1989) 環境資源としての地下水—21世紀への贈り物—. 日本地質学会・日本地質学会関東支部シンポジウム「地質汚染と地下水汚染」演旨集, 1-24.
 - 34) 上砂正一(2004) 間違いだらけの土壌汚染調査—こゝも違う帯水層単元—. 第6回地質汚染調査浄化シンポジウム講演要旨集, 15-22, NPO 日本地質汚染審査機構.
 - 35) 楡井久・鈴木喜計・佐藤賢司・古野邦雄 (1995) 地質環境における新しい単元の形成. アーバンクボタ, (34), 10-49.
 - 36) 和田信彦(2004) 土壌汚染・地層の措置対策の現状と問題点—重金属汚染を例として—. 第6回地質汚染調査浄化シンポジウム講演要旨集, 23-33, NPO 日本地質汚染審査機構.
 - 37) 福岡市 (2005) 第1回アイランドシティ土壌調査専門委員会, 資料 2-7.
<<http://www.city.fukuoka.lg.jp/download/1591053130898.pdf>>
 - 38) 服部修一・蓼沼慶正・太田岳洋・木谷日出男(2002) 八甲田トンネルにおける鉱化変質岩の評価方法の検討. 応用地質学会研究発表会講演論文集, 2002, 45-48.
 - 39) 佐々木幹夫・木村裕俊・赤澤正彦・長谷川利晴(2005) 八甲田トンネルで発生する鉱化変質岩の環境対策. 土と基礎, **53**, 8-10.
 - 40) 岩淵誠・篠田耕二・原淳二・新居直人(2006) 重金属と突発湧水への対応—国道 289 号甲子トンネル—. トンネルと地下, **37**, 831-839.
 - 41) 細川迭男・菅井皇人・山崎充 (2007) 自然的原因により重金属等を溶出するトンネル掘削土判定と処理—日本海沿岸東北自動車道大館～小坂雪沢第二トンネル—. 応用地質, **47**, 346-353.
 - 42) 服部修一・太田岳洋・菊地良弘(2007) 八甲田トンネルにおける掘削残土の酸性水溶出に関する判定方法の評価. 応用地質, **47**, 323-336.
 - 43) 独立法人土木研究所・応用地質㈱・大成建設㈱・三信建設工業㈱・住鉱コンサルタント㈱・日本工営㈱ (2007) 建設工事における自然由来の重金属汚染対応マニュアル(暫定版). 岩石に由来する環境汚染に関する共同研究報告書, 整理番号第 358 号, 91p.
 - 44) 丸茂克美・氏家亨・小野木有佳(2006) 微量重金属分析用蛍光 X 線分析装置の土壌環境評価への応用. X 線分析の進歩, **37**, 75-97.