

地球表層部のヒ素の分布と環境汚染の要因

Arsenic in the Earth's crust and hydrosphere and factors of its environmental pollution

益田 晴恵*

Harue MASUDA *

大阪市立大学大学院 理学研究科
Graduate School of Science, Osaka City University

摘 要

天然におけるヒ素の存在状態と循環過程、それに関わる人間の社会活動の影響について概説する。地球表層部での天然由来のヒ素汚染の原因は主に、1) 鉱床、2) 熱水、3) 新生代堆積物の三つである。このことは、ヒ素の一次供給源はマグマ活動に伴う流体に由来することを示している。また、鉱床などに由来するヒ素は化学的風化作用と運搬・堆積作用によって新生代の堆積物中に濃縮する。水圏の天然由来ヒ素汚染は、ヒ素の置かれた自然環境を取り巻く物理化学的要因、特に接触する水の酸化還元状態の変化に伴って発生する。生物学的作用も、ヒ素の移動に関与する。しかし、ヒ素汚染が拡散する要因は複数あり、単一の化学過程では説明できない。人間の活動は、ヒ素を含有する鉱石の製錬や石炭の燃焼、農薬・殺虫剤の散布などにより、ヒ素を自然環境に拡散させる。

キーワード：地質学的ヒ素循環、ヒ素含有鉱物、硫化物鉱床、水-岩石反応

Key words：Geological arsenic cycle, As-bearing minerals, sulfide ore deposits, water-rock interaction

1. はじめに

ヒ素は、微量ではあるが地殻周辺では比較的ありふれた元素であり、自然状態でも環境汚染が発生することがある。更に、人がその循環システムに関わることで汚染が拡大する。1990年代以降、ヒ素汚染地下水による慢性ヒ素中毒が急激に拡大したことをきっかけとして、ヒ素汚染に関する研究はさまざまな方面から急速に発展した。本稿では、天然のヒ素の存在形態と循環過程、人為に関わることによるヒ素の環境汚染と拡大機構について、これまでに得られた知見に基づいて概説する。

2. 地球表層のヒ素と地質学的循環

ヒ素は全ての岩石や堆積物、土壌中に数 mg/kg 程度は含まれている(表 1)。図 1 には人間の社会活動を伴わないヒ素の移動と濃縮に関わる地質学的循環における重要な反応過程を模式的に示した。

ヒ素は火成作用に伴って地球内部から供給される。表 1 に示されるように、玄武岩中では濃度が 100 mg/kg を超えることがあるが、中性～酸性岩では低濃度である。このことは、マグマの分化過程

の比較的初期の段階でヒ素がマグマから分離することを示唆している。このように、ヒ素は比較的低温で気体や熱水中に移動する性質があるために、マグマの中に残存しにくい。その結果、温泉水・熱水性鉱床や火山噴気中でしばしば高濃度のヒ素が見られる一方で、火成岩体中には低濃度にしか残らない。

ヒ素を主成分として含む鉱物は、2014年までに568種が知られている¹⁾。この中でマグマ性・熱水性鉱床で形成される鉱物として重要なものには、鶏冠石(realgar, As₄S₄)や雄黄(orpiment, As₂S₃)、硫ヒ鉄鉱(arsenopyrite, FeAsS)や硫ヒ銅鉱(enargite, CuAsS)などの硫化鉱物が多い。熱水中のヒ素は、イオウのフュガシティー(fugacity)が高く鉄濃度が低い条件を除けば、亜ヒ酸やヒ酸などの酸素酸として溶解していると考えられてきた^{例えば2)}。しかし、玄武岩を母岩とするアイスランドの地熱水中で、ヒ素の大部分はAs(OH)S₂²⁻、AsS₃H²⁻、AsS₃³⁻、As(SH)₄⁻などの硫化物錯イオンとして存在しており、浅所でイオウが酸化されることに伴って亜ヒ酸やヒ酸などに變化したと報告されている³⁾。ヒ素とイオウは共有結合するため強固な結合状態を保っており、As-Sは-2価の陰イオンとしてふるまう⁴⁾。そのため、+2価の金属イオンと結合して硫ヒ鉄鉱や硫ヒ銅鉱などの

受付：2016年11月30日、受理：2017年3月28日

* 〒558-8585 大阪府大阪市住吉区杉本3-3-138, e-mail: harue@sci.osaka-cu.ac.jp

硫化金属鉱物を生成しやすい。したがって、マグマ性・熱水性鉱床中のヒ素を主成分とする、あるいはヒ素を不純物として含む多くの硫化鉱物は、もともと熱水中に存在していた AsS^{2-} と反応して沈殿したのであろう。ヒ素を含む硫化鉱物の溶解度は低い、水と酸素が共存する環境下では硫化物・ヒ化物が不安定となり、分解されやすい。

ケイ酸塩鉱物や炭酸塩鉱物などは本来的にはヒ素を主成分とする鉱物ではないが⁵⁾、ヒ素を含むこれらの鉱物も多く出現する。ケイ酸塩中のヒ素はケイ素を置換しており、イオウが少ない環境で生成する。その多くが、熱水や火山噴気と関係して形成される。例えば、カムチャツカで火山噴火時に発見された filatovite ($K[(Al,Zn)_2(As,Si)_2O_8]$) は長石類の鉱物である⁶⁾。秋田県の地熱発電所の熱水沈殿物から発見されたスメクタイト (smectite) に 1,500–4,000 mg/kg のヒ素が不純物として含まれていた例もある⁷⁾。また、熱水の通り道にある花コウ岩中のザクロ石の周辺では、熱水の沸騰現象に伴ってヒ素を多く含む成分が成長していることが観察されている⁸⁾。

ヒ素を高濃度を含む熱水の河川への流入による水質汚染は、米国のイエローストン国立公園など世界各地の温泉地帯で知られている^{例えは9)}。火山噴気中からは、方ヒ素華 (As_2O_3) などの酸化物として観察される。これは、地表近くあるいは大気中で、気体状のヒ素(ないしはヒ素化合物)が酸化されることで形成する。ヒ素酸化物はエアロゾルとなり、大部分は飛散せずに近傍に堆積する。方ヒ素華などの酸化ヒ素は水に易溶性で、地表では溶解してヒ酸や亜ヒ酸などとして土壌から水圏に移動する。

表1に見られるように、ヒ素は堆積性の地質体でしばしば高濃度になる。このことはヒ素が地質学的サイクル(図1)の中で、浸食・運搬・堆積過程を経て二次的に濃縮することを示している。特に、ヒ素を含む鉱床の風化浸食・流出と再堆積は二次的なヒ素の濃縮に重要な過程である。ヒ素鉱床で観察される化学的風化・土壌化作用に伴う典型的なヒ素担体鉱物の変化の例は、岩石(arsenopyrite/löllinite) → 腐食岩石(ヒ素含有酸水酸化鉄 / scorodite → pharmacosideite → arsenosiderite) → 土壌(ヒ素含有針鉄鉱)である⁵⁾。スコロド石 (scorodite, $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$) や arsenosiderite ($Ca_3Fe_4(OH)_6(AsO_4)_4 \cdot 3H_2O$) など、

表1 天然におけるヒ素の原因物質。
(Smedley and Kinniburgh¹⁰⁾, Boyle and Jonasson¹¹⁾ から抜粋)。

岩石	平均ヒ素濃度 (mg/kg)	濃度範囲 (mg/kg)
火成岩		
玄武岩	2.3	0.18–113
安山岩	2.7	0.5–5.8
花崗岩	1.3	0.2–15
変成岩		
スレート	18	0.5–143
堆積岩・堆積物		
泥岩/海底泥質岩	3–15	<490
砂岩	4.1	0.6–120
石灰岩/ドロマイト	2.6	0.1–20.1
蒸発岩	3.5	0.1–10
富鉄質堆積岩		1–2,900
河川・湖沼堆積物	5	<1–13,000
土壌		0.4–100
ピート質土壌	13	2–36
石炭		0.3–35,000

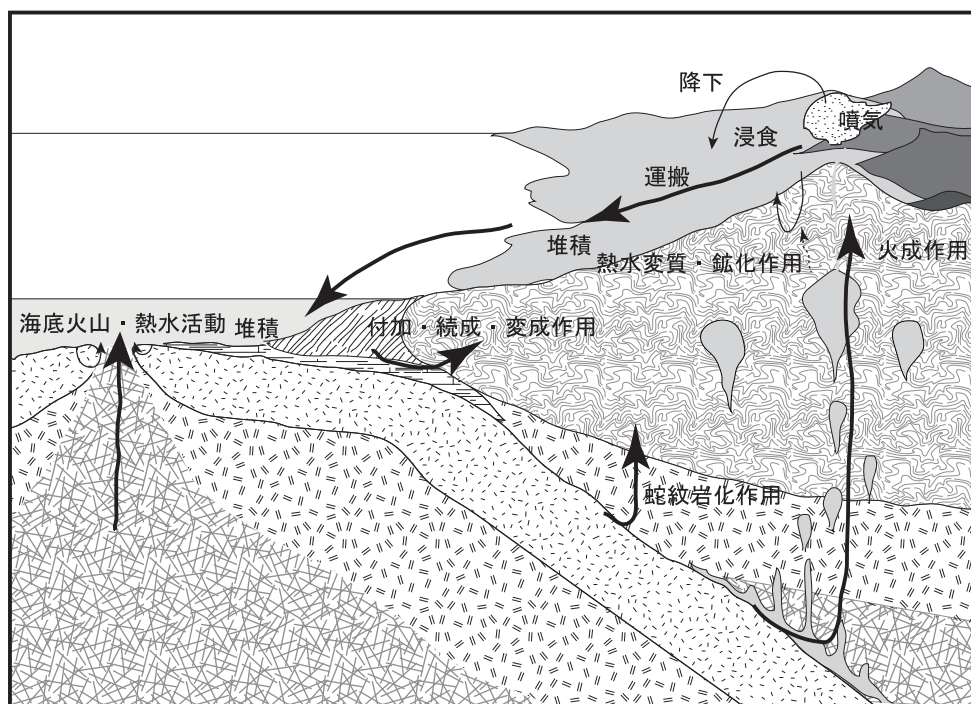


図1 地球表層部のヒ素の移動過程。

化学的風化作用の生成物としては金属を含む含水ヒ素酸化鉱物が重要であるが、鉄が高濃度に存在する環境にあつては第二鉄イオンが鉱物形成に重要な役割を果たす。風化生成物の電子顕微鏡観察により、酸性条件では硫酸塩であつたものが、中性～アルカリ性ではヒ酸塩イオン(AsO_4^{3-})が硫酸イオン(SO_4^{2-})を置換していることが確認されている¹²⁾。すなわち、ヒ素は高温・還元状態では硫化物イオンと、低温・好気的環境では硫酸イオンと親和性が高いことがわかる。同時に、温度と酸化還元状態によらず、鉄やその他の遷移金属・卑金属類と親和性が高い。ただし、ヒ酸塩や亜ヒ酸塩は、pHが強い酸性条件でなければ溶解度が高いものが多いため、鉱床の風化帯や残滓などを除けば、産出は極めて限定的である。

ヒマラヤ山脈で、前弧マントルの変質によって形成されたと考えられる、不純物としてヒ素を含む蛇紋石(serpentine)が発見された¹³⁾。蛇紋石中のヒ素は沈み込むスラブの流体から供給されたと考えられている。このことは、火成作用を含む地下深部からのヒ素が水圏や地殻表層から地球深部に戻り、流体として再び地殻に戻るリサイクルを繰り返していることを示している。

ヒ素汚染が発生するかどうかは、単に地質体中のヒ素濃度だけが問題ではない。低濃度であっても毒性の高い形態のヒ素が大気圏や水圏に移動しやすい条件が揃っているかどうか依存する。例えば、世界最大のヒ素汚染地下水の出現地域であるガンジスデルタの堆積物中のヒ素濃度は、他の地質体の含有量と比べて、特別高いわけではない(表1)。したがって、ヒ素を不純物として含む比較的ありふれた鉱物もまた、汚染原因として重要である。例えば、黄

鉄鉱は火成岩・堆積岩を問わず頻出する鉱物であり、しばしば高濃度にヒ素を含む。そのため、黄鉄鉱がヒ素汚染の原因となるケースは比較的好く見られる。

3. ヒ素汚染とその原因

ヒ素の毒性は古代から知られている。中国、インド、ギリシャ、エジプトなどの古代国家で既に採掘が行われ、青銅器時代には青銅の光沢を出すのにも使われていたという¹⁴⁾。中世から毒薬として用いられてきたが、その毒性は、農薬・殺虫剤などとしても便利に用いられてきた。これらのヒ素使用によって環境汚染がもたらされたことは想像に難くない。図2にヒ素の主な貯留槽と貯留量、フラックスを示した。この図から、人間の社会活動(人間圏)と生物活動(生物圏)は、ヒ素循環における重要な要素であることが明らかである。

図3に世界各地の主なヒ素汚染報告地域をその原因別に示した。この地図に現れた報告例は、汚染原因が明確であり、かつ、文献上の一部であることに注意しなければならない。実際には、ヒ素汚染はもっと広範囲に観測されている。例えば、全米の3万点以上の飲用に用いられている井戸のスクリーニングの結果、20%程度の井戸でWHOの基準である10 ppbを超えるヒ素が検出された。10%の井戸は50 ppbを超えていた¹⁵⁾。しかし、天然に存在するヒ素を原因とする汚染拡大のメカニズムを考える上では、図3は重要な情報を提供している。すなわち、自然由来ヒ素による水圏の汚染には三つの大きな原因があることを示している。鉱床と地熱活動、

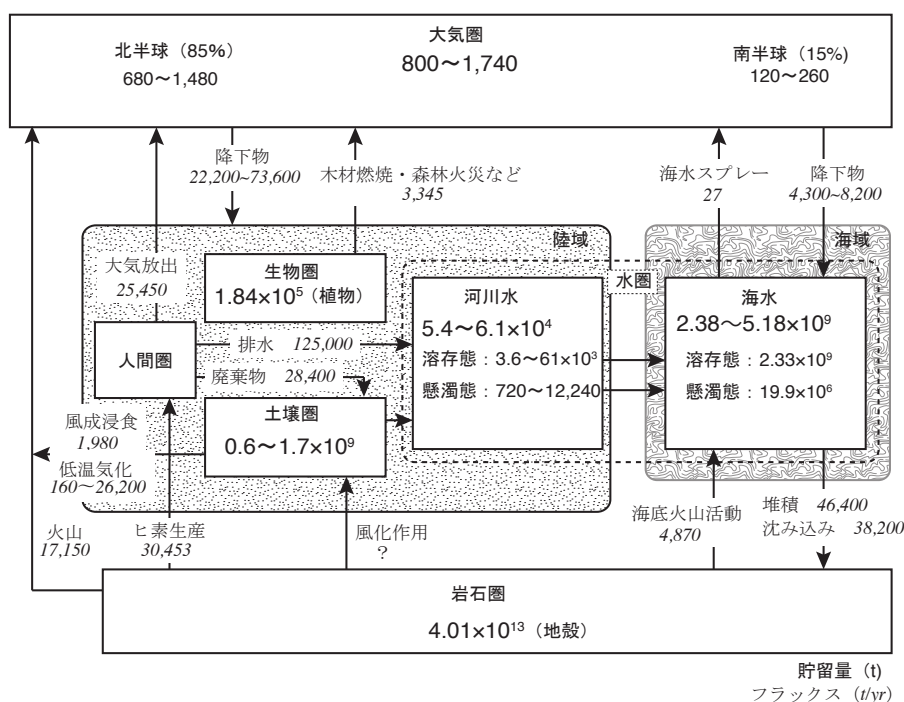


図2 地球表層部のヒ素の貯留量とフラックス。(Matschullat¹⁴⁾を編集)

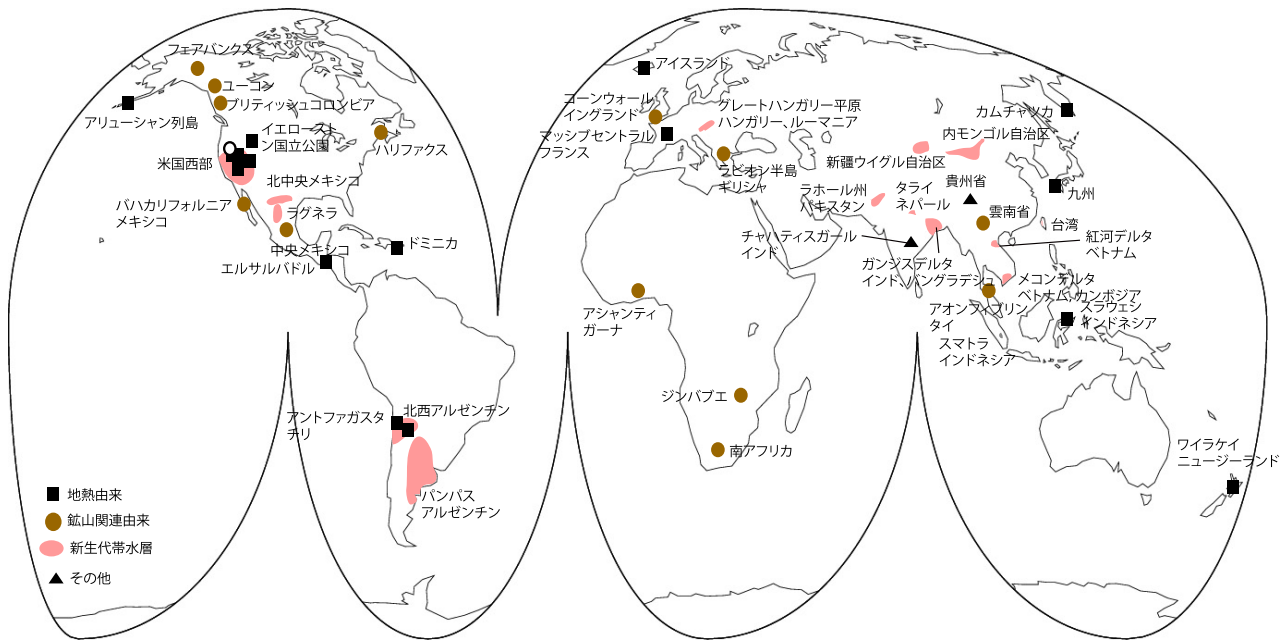


図3 主なヒ素汚染の出現地域と原因。
(Smedley and Kinniburgh¹⁰⁾と本文中の文献より作成)

第四紀の帯水層である¹⁰⁾。

3.1 ヒ素汚染と社会活動

人間活動によるヒ素の大気中への放出の最大の原因は、ヒ素を含む銅や鉛・亜鉛などの鉱石の精錬、ついで石炭の燃焼によって排出されるものである。除草剤としての散布、森林や草地の人工火災なども大気中へのヒ素放出源である。これらを合わせて、大気中に放出されるヒ素の90%以上は金属ヒ素・硫化物・酸化物などの粒子状物質であるとされる。大気中に放出されたヒ素は地表に堆積し、土壤汚染の原因となる。土壤の直接的汚染原因の多くはヒ素を含むさまざまな物質の散布や廃棄であり、中でも最大の原因は廃棄物の投棄である。しかし、前述の大気中粒子状物質は大きな割合を占めている¹⁴⁾。

鉱床を原因とするヒ素汚染では、自然的要因よりも鉱山開発に伴う周辺への汚染拡大の方が重要かもしれない。硫化物鉱床では精錬時に発生する煤塵が環境汚染の原因となることもあり、メキシコ¹⁶⁾、¹⁷⁾や中国・雲南省¹⁸⁾、イギリス¹⁹⁾、カナダ²⁰⁾など、世界各地で知られている。ヒ素を高濃度に含む石炭も、しばしばヒ素汚染の原因となる。たとえば、中国の貴州省では、家庭内で燃料として使用する石炭が原因でヒ素中毒が発生することが知られている²¹⁾。

自然由来のヒ素の拡散は反応がゆっくりと進行するため、あまり高濃度にならないことが多い。一方で、鉱山開発に伴う鉱山排水や岩滓などの流出により水圏・土壌圏での汚染が生じる。たとえば、アリゾナ州のSalt River流域では、稼行中の銅鉱山や温泉がある。河川に流入するヒ素の原因としてこれらに由来するものは少なく、洪水期に懸濁物が流入して形成されたヒ素を濃縮する湖成堆積物からの流出

が大きいと報告されている²²⁾。カリフォルニア州のMother Lode金鉱山では、化学的風化作用を受けた岩滓がもとの鉱石や岩滓よりも高濃度にヒ素を含んでいることが報告されている²³⁾。これらの観察事実は、鉱山開発がなければヒ素汚染は低レベルであった可能性を示すと同時に、ヒ素が化学的風化作用と運搬・堆積を繰り返すことで濃縮することを示している。

気候は表層水圏だけでなく地下水圏にも影響を与える。乾燥～半乾燥地域では、アルカリ性の水環境がヒ素汚染の要因となることがある。先述のカリフォルニア州のMother Lode金鉱山では、半乾燥気候のもとでアルカリ性となった排水池で高濃度にヒ素を溶存させている²⁴⁾。パキスタン・パンジャブ地方では、ヒ素とフッ素の複合汚染が発生している²⁵⁾。この地域のヒ素とフッ素の起源は単一ではなく、一部は石炭灰、肥料や工場排水などの人為汚染である²⁶⁾、²⁷⁾。年間降水量が500 mm程度の半乾燥気候のこの地域では、雨季の化学的風化作用の進行と乾季の方解石の沈殿によって好気的でアルカリ性の地下水環境が出現している。そのため、ヒ素(ヒ酸)は酸水酸化鉄や帯水層の鉱物表面に吸着されず、フッ素はフッ化鉱物として除去されないため、両成分が地下水中で高濃度となる。

廃棄物の中には、廃棄時にはそれなりに処理されたものであっても、長時間経過して存在が忘れ去られた頃になって汚染が出現することがある。ドイツでは、第一次世界大戦中にイオウを製造していた硫化物鉱山で、スラグを閉じ込めて放置されていたコンクリート塊に長年の雨水による溶解作用で亀裂が入り、溶け出したヒ素が周辺の地層中に浸透し

て地下水汚染を起した例がある²⁸⁾。

世界保健機関(WHO)は、1993年に飲料水のヒ素の基準値を50 ppbから10 ppbに引き下げた。日本はこの直後に、WHOの基準値に沿って国内の環境基準値の引き下げを行った。しかし、世界的には基準の見直しは少し遅れて始まった。米国で基準値の変更が行われたのは2001年である。オーストラリアは2004年にWHOの基準値より厳しい7 ppbに引き下げた。カナダは2007年に10 ppbに引き下げを行っている。これらの国では、羊毛や材木の殺虫、綿花栽培の農薬などに大量のヒ素化合物を用いており、環境汚染を発生させてきた²⁹⁾。したがって、水や土壌中のヒ素の基準値の見直しと同時に、環境中に放出されるヒ素の総濃度は2000年当時から大きく減少している可能性がある。しかし、発展途上国では、現在でも旧基準値である50 ppbをそのまま用いている国が多い。これは、基準値を満たさない水が多いというだけでなく、微量のヒ素を分析するための装置の不備が理由であることも多い。

3.2 地熱活動に伴うヒ素の拡散

先にイエローストン国立公園の例を挙げたが、自然湧出する熱水が周辺河川に流入して河川水中のヒ素濃度を上昇させている例は、大規模な火山性温泉ではしばしば観察される。国内では、1950年代頃から盛んに分析がされており、玉川温泉³⁰⁾、箱根・湯河原温泉³¹⁾、別府温泉³²⁾、豊平川³³⁾など、著名な温泉とその下流の河川の多くで報告例がある。比較的最近の報告では、草津温泉の湯川がその典型的な例と言える。源泉の一つにおいて、1980年代半ばから1990年代半ばにかけてヒ素濃度が増加し、最高で7 mg/Lのヒ素が検出され、年間40 tものヒ素が周辺環境に排出されていると推定された³⁴⁾。当時の湯川のヒ素濃度は1-2 mg/Lにもなっていたが、現在は中和化対策がとられて、0.1 mg/L以下に低下している³⁵⁾。

地熱開発を行っている地域での報告例も数多くある。比較的最近では、インドネシア・スラウェシで、地熱井からのヒ素の流出により周辺地下水が汚染された事例がある³⁶⁾。国内には現在19カ所の地熱発電所がある。地熱水には多かれ少なかれ、環境基準値を超えるヒ素を含むことが多い。たとえば、葛根田発電所の地熱水には3.4 mg/Lのヒ素が含まれている³⁷⁾。

熱水に由来するヒ素が特異な水域環境で高濃度になる例がある。前述したように、乾燥～半乾燥地帯では、水質がアルカリ性になることがある。東部カリフォルニアの砂漠地帯にある二つの湖では、流入する熱水起源の塩類により形成されたpHが9.8というアルカリ性の環境下で、溶存ヒ素が濃縮して15,000 ppbと292,500 ppbのヒ素を溶存している^{38), 39)}。

3.3 鉱床・岩体を原因とするヒ素汚染

自然環境が保全されている場合でも、鉱床由来と

言える汚染は発生する。これらの多くは「化石地熱系」からのヒ素放出と言うこともできる。例えば、ニュージーランド北島北部には500万年前から形成が始まった水銀鉱床があるが、鉱床形成に関わった熱水から断層に沿って沈殿したヒ素を含む白鉄鉱(marcasite)の分解によるヒ素汚染が報告されている⁴⁰⁾。インドの中央部でも、花崗岩体中の熱水脈に起因すると考えられるヒ素汚染が知られている⁴¹⁾。

大阪府北部の北摂山地では、中古世代の堆積岩からなる丹波層群を湧出母岩とする湧水が環境基準値を超えるヒ素を含んでいる。泥岩などに含まれる黄鉄鉱が原因物質であった^{42), 43)}。最近の研究により、黄鉄鉱は炭花崗岩体のマグマ活動に伴う鉱染作用により形成されたことが明らかになった⁴⁴⁾。この地域には、白亜紀～新生代始め頃に形成された熱水性の鉱床が多くある。しかし、ヒ素汚染はこれらの鉱床近くではなく、花崗岩体を取り囲む堆積岩中の河川水に広がっている。マグマ貫入初期に活動した分化の程度が低い閃緑岩マグマの活動時期に周辺に移動したマグマ性流体とともに、ヒ素は周辺岩体に移動したと推定される。

米国では、マグマ活動と関連しない超塩基性岩を母岩とする裂か水に、蛇紋岩とマグネサイトに含まれているヒ素が化学的風化作用によって溶出していることが観察されている⁴⁵⁾。

ここで挙げたヒ素汚染には断層の存在が大きく関与している。つまり、断層に沿って好氣的な地表からの地下水浸透があることが、ヒ素を溶出させる原因となっている。

3.4 新生代帯水層中でのヒ素汚染

1990年代以降に広範囲に拡大した地下水ヒ素汚染は、三つ目のケースである。このタイプのヒ素汚染は図3に示した地域だけに留まらず、世界各地で見られる。特にアジアでは、ヒマラヤ・チベットを源流とする大河の流域に汚染地域が広がっている⁴⁶⁾。ヒ素の原因物質は自然由来であることが多いが、汚染に至る過程は一様ではない⁴⁷⁾。汚染された帯水層には好氣的環境にあるものと嫌氣的環境にあるものとがあまねく分布しており⁴⁸⁾、酸化分解反応と還元反応の両方でヒ素汚染が発生する。ここでは、ヒ素汚染過程がよく理解されている例を取り上げて、典型的でかつ重要な反応過程を紹介する。

アルゼンチンのパンパス平原は半乾燥地域であるが、短い降水時期に地下水涵養が起こる。この涵養に伴ってヒ素とフッ素の地下水汚染が発生しており、深刻な健康被害が発生している。ヒ素の原因物質は土壌中の流紋岩質火山灰である。強い化学的風化作用と蒸発によって形成されたアルカリ性の地下水によって火山ガラスが分解することが、これらの有害元素が地下水中に溶け出す原因だと説明されている⁴⁹⁾。火山灰は広範囲に降り注ぐことから、汚染範囲が拡大しがちである。また、半乾燥地の地下水

は、雨季(涵養期)には強度の化学的風化作用が発生し、乾季には蒸発濃縮により炭酸塩の沈殿が起こる。これらの繰り返しによりナトリウムを多く含むアルカリ性の水質になりやすい。火山ガラスは溶解しやすいが、アルカリ性だとケイ酸の溶解度が増加するため、更に溶解が進みやすい。アルカリ性では、ヒ素(特にヒ酸)が脱着しやすく、カルシウム・マグネシウムがあまり溶存していないために、高濃度のフッ素が地下水中に溶存する。

ヒマラヤやチベットを源流とする大河の流域で出現する大規模なヒ素汚染地下水の多くは、還元的地下水環境で発生している。したがって、好気的水域で起こる化学的風化作用とは異なり、還元反応が卓越していることが多いと考えられてきた。一般的には、この反応過程は次のように説明されている。源流域の岩石中のヒ素を含む硫化鉱物が、化学的風化作用によって酸化・分解し、酸水酸化鉄に吸着して運搬され、下流で堆積する。地表から地下水帯水層に水が浸透する過程で、微生物活動により地下水が還元される。このことにより、酸水酸化鉄が分解し、担体を失ったヒ素は地下水中へ溶出する。このことは、ガンジス・ブラマプトラ川の流域にあるネパール・インド・バングラデシュ、ベトナムの紅河やメコン川下流のカンボジア・ベトナムなどのデルタ⁵⁰⁾、黄河流域⁵¹⁾での多くのヒ素汚染地下水の発生メカニズムをよく説明している。

数は少ないが、酸水酸化鉄以外にヒ素の担体を求める研究者もいる。例えば、雲母類⁵²⁾、⁵³⁾や黄鉄鉱⁵⁴⁾である。ヒ素の担体の化学的風化作用(酸化・分解)は、帯水層の上部で起こっているという報告がある。例えば、バングラデシュのガンジスデルタ下流にあるミュンシュガンジでは、地下水位の変動に伴って、好気的な地下水の流入時にヒ素を含む黄鉄鉱が酸化・分解されて、酸水酸化鉄へ吸着された後にヒ素の脱着が起こることが、ヒ素汚染地下水の形成初期の反応であると説明されている⁵⁵⁾。ヒ素の担体鉱物は黒雲母だという指摘もある⁵⁶⁾、⁵⁷⁾。ただし、シヨナルガオのケース⁵⁶⁾では、後にヒ素は緑泥石に含まれていることが判明し、緑泥石の化学的風化作用がヒ素を地下水中に溶出される一次的反応であるとされた⁵⁸⁾、⁵⁹⁾。この地域でも、酸水酸化鉄からのヒ素の溶出はヒ素濃度をコントロールする重要な要因である⁶⁰⁾。これらの研究結果は、酸水酸化鉄はヒ素の一次供給源ではないが、ヒ素をいったん帯水層の堆積物に濃縮した後に二次的に地下水中に溶出させる原因となっていることを示唆する。

4. ヒ素移動に関わる生物活動

ヒ素は生物に濃縮する性質が強い物質であり、地球表層、特に水圏におけるヒ素の挙動は生物化学作用との関係が強い。生物によるヒ素の濃縮機構につ

いては本特集号に詳しい概説がある⁶¹⁾ - ⁶⁴⁾。ヒ素はリンと同族元素であり、生物によって取り込まれやすい性質がある。また、その毒性はヒ素の化学態によって異なる。ヒ素を有機化して無毒化する生物は多いが、ヒ素を積極的に代謝に用いるバクテリアも、ヒ素を還元するものと亜ヒ酸を酸化するのが多数知られている⁶⁵⁾。湖沼や海底の堆積物には光合成生物の遺骸によってヒ素が蓄積される。先述したヒ素を含む熱水が流入する Soda Lake ではヒ素を代謝するバクテリアが発見されているが、低層水中ではヒ酸の嫌氣的生物活動による還元と、好氣的活動によるチオ亜ヒ酸の酸化の両方が観察される³⁷⁾、³⁸⁾。

無機的な酸化還元反応は平衡に達するまでの時間が長いことが多く、生物活動によって促進されることはしばしばある。

洪水性の堆積物が多いアジアの大河流域でもヒ素の溶出に関しては直接・間接的に生物活動が関与している。例えば、酸水酸化鉄に吸着されているヒ素が担体からはずれるきっかけは、バクテリアによる地下水の還元であると推定されている⁶⁶⁾、⁶⁷⁾。ガンジスデルタの嫌氣的な堆積物に酢酸を加えた培養実験で、第二鉄が還元されて亜ヒ酸が溶出することが確認された⁶⁸⁾。さらに、米国・ニューアーク盆地に分布する黒色頁岩を用いた実験では、黄鉄鉱の酸化分解に伴うヒ素の溶出が、微生物培養を行った場合に無機的反応の7倍の速度で進行したことを実験的に示した⁶⁹⁾。しかし、還元反応がさらに進行して、硫化物イオンが卓越する環境になるとヒ素は黄鉄鉱などを形成して地下水中から除去される⁷⁰⁾。ヒ素が生物活動によって有機物やフランボイダル黄鉄鉱に濃縮されていることが報告されている⁷¹⁾。一方で、酸水酸化鉄が分解しない程度の還元状態である場合にも、ヒ素は脱着しえる⁷²⁾。

5. 我が国のヒ素汚染

自然由来、天然由来を問わず、ヒ素中毒事件は世界各地で発生してきた⁷³⁾。火山と鉱床の多い日本では、既に記述してきたように、鉱山や温泉に起因するヒ素汚染が多く見られてきた⁷⁴⁾。ここでは、我が国での三つの事例を取り上げたい。

硫と鉄鉱から亜ヒ酸を製造する過程で発生した健康被害が宮崎県土呂久鉱山・松尾鉱山や島根県笹ヶ谷鉱山などで報告されてきた。最大規模の被害が知られる土呂久鉱山では、1820年頃から1962年に閉山されるまで断続的に亜ヒ酸の製造が行われていた。1972年に環境省がこの地域の慢性ヒ素中毒症を公害病と認定して以降、1990年に最高裁で和解が成立し、146人が患者として認定された⁷⁴⁾。

1993年にWHOの勧告に伴い、国内での環境水中のヒ素の基準値を50 ppb から10 ppbに引き下げた際に、各地で環境基準値を超えるヒ素が引用井戸

から検出され大きな問題となった。その中で最大規模の検出件数があったのは、佐賀県・福岡県・熊本県に広がる筑後平野の浅井戸であった。中でも福岡県大川市を中心として県南部では総数 11,673 件の井戸のうち 2,635 件(22.6%)が環境基準値を超えて地元での社会問題となった⁷⁵⁾。これは最終的には、堆積物中の水酸化鉄に吸着したヒ素が還元されて溶出したと結論づけられている⁷⁶⁾。言わば、アジア地域で広域に発生している大河流域でのヒ素汚染と共通した事例である。ただし、幸運にも、この事例ではヒ素中毒患者は出ていない。

公害が大きな社会問題となった高度成長期を過ぎて以降、我が国では環境汚染に関する社会的関心の高まりとともに法整備も進み、大規模な環境汚染事件(=公害)はあまり見られなくなった。しかし、時おり、過去の遺物による汚染問題が発覚することがあり、ヒ素もその例外ではない。2003年、茨城県神栖市で被害者を出して大きな話題になった事例は廃棄物が原因であった。何者かによって投棄されたジフェニルアルシン酸を含むコンクリート塊から溶け出したヒ素が地下水に混入した⁷⁷⁾。この事例は本特集号で詳しい経緯が説明されている⁷⁸⁾。

6. まとめ

ヒ素による環境汚染は、地熱発電所や鉱山開発・精錬などでは汚染原因が明確であり、発生国が先進国である場合には適切な対策がとられるため、近年では大きな社会問題に発展することは少ない。しかし、発展途上国では、現在でも大きな問題であり続けている。また、世界各地の新生代帯水層で見られるヒ素汚染地下水のように、地域ごとに複合する汚染原因があって、未だに原因を特定できず、積極的な対策がとられていないケースもある。地域によっては、地下水以外の代替水源を確保できないこともある。このような場合、適切な浄化法の導入が必要となる。

災害に関する記憶の継承は、自然災害の多い我が国で大きな課題となっている。将来環境汚染を引き起こす可能性のある廃棄物の処理に関して、ヒ素廃棄物が引き起こした、我が国では「歴史」となった環境汚染史も、核廃棄物の処理などの今日的課題の教訓となりえる。

引用文献

- 1) International Mineralogical Association (IMA) (2014) The new IMA list of minerals. A work in progress. Updated: March 2014. [http://pubsite.uws.edu.au/ima-cnmc/IMA_Master_List_\(2014-03\).pdf](http://pubsite.uws.edu.au/ima-cnmc/IMA_Master_List_(2014-03).pdf). (2017年3月16日最終確認)
- 2) Nordstrom D. K., J. Majzlan and E. Königsberger (2014) Thermodynamics properties for arsenic minerals and aqueous species. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 79, 217-255.
- 3) Sigufusson B., S. R. Gislason and A. A. Meharg (2011) A field and reactive transport model study of arsenic in a basaltic rock aquifer. *Applied Geochemistry*, 26, 553-564.
- 4) O' Day P. A. (2006) Chemistry and mineralogy of arsenic. *Elements*, 2, 77-83.
- 5) Majzlan J., P. Drahota and M. Filippi (2014) Parageneses and crystal chemistry of arsenic minerals. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 79, 17-184.
- 6) Vergasova L. P., S. V. Krivovichev, S. N. Britvin, P. C. Burns and V. V. Ananiev (2004) Filatovite, $K[(Al,Zn)_2(As,Si)_2O_8]$, a new mineral species from the Tolbachik volcano, Kamchatka peninsula, Russia. *European Journal of Mineralogy*, 16, 533-536.
- 7) Charnock J. M., D. A. Polya, A. G. Gault and R. A. Wogelius (2007) Direct EXAFS evidence for incorporation of As^{5+} in the tetrahedral site of natural andraditic garnet. *American Mineralogist*, 92, 1856-1861.
- 8) Pascua C., J. Charnock, D. A. Polya, T. Sato, S. Yokoyama and M. Minato (2005) Arsenic-bearing smectite from the geothermal environment. *Mineralogical Magazine*, 69, 897-906.
- 9) Nimick D. A., J. N. Moore, C. E. Dalby and M. W. Savka (1998) The fate of geothermal arsenic in the Madison and Missouri Rivers, Montana and Wyoming. *Water Resources Research*, 34, 3051-3067.
- 10) Smedley P. L. and D. G. Kinniburgh (2002) A review of source, behavior and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17, 517-568.
- 11) Boyle R. W. and I. R. Jonasson (1973) The geochemistry of arsenic and its use as an indicator element in geochemical prospecting. *Journal of Geochemical Exploration*, 2, 251-296.
- 12) Fernández-Martínez A., G. J. Cuello, M. R. Johnson, F. Bardelli, G. Póman-Ross, L. Charlet and X. Trillas (2008) Arsenate incorporation in gypsum probed by neutron, X-ray scattering and density functional theory modeling. *Journal of Physics and Chemistry A*, 112, 5159-5166.
- 13) Hattori K., Y. Takahashi, S. Guillot and B. Johanson (2005) Occurrence of arsenic(V) in

- forearc mantle serpentinites based on X-ray absorption spectroscopy study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69, 5585–5596.
- 14) Matschullat J. (2000) Arsenic in geosphere—a review. *The Science of the Total Environment*, 249, 297–312.
 - 15) Welch A. H., D. B. Westjohn, D. R. Helsel and R. B. Wanty (2000) Arsenic in groundwater of the United States: Occurrence and geochemistry. *Ground Water*, 38, 589–604.
 - 16) Gutiérrez-Camínero L., B. Weber, J. Wurl and M. Carrera-Muñoz (2015) Tracing toxic elements sources using lead isotopes: An example from the San Antonio-El Triunfo mining district, Baja California Sur, México. *Applied Geochemistry*, 59, 23–32.
 - 17) Razo I., L. Carrizales, J. Castro, F. Díez-Barriga and M. Monroy (2004) Arsenic and heavy metal pollution of soil, water and sediments in a semi-arid climate mining area in Mexico. *Water, Air and Soil Pollution*, 152, 129–152.
 - 18) Cui B., M. Zhu, Yang Jiang, Yanxue Jiang and H. Cao (2014) Identification of the sources of metals and arsenic in river sediments by multivariate analysis and geochemical approaches. *Journal of Soils and Sediments*, 14, 1456–1468.
 - 19) Camm G. S., H. J. Glass, D. W. Bryce and A. R. Butcher (2004) Characterisation of a mining-related arsenic-contaminated site, Cornwall, UK. *Journal of Geochemical Exploration*, 82, 1–15.
 - 20) Paktunc D., A. Foster and G. Laflamme (2003) Speciation and characterization of arsenic in Ketz River Mine tailings using X-ray absorption spectroscopy. *Environmental Science and Technology*, 37, 2067–2074.
 - 21) An D., Y. G. He and Q. X. Hu (1997) Poisoning by coal smoke containing arsenic and fluoride. *Fluoride*, 30, 29–32.
 - 22) Baker L. A., T. M. Qureshi and M. M. Wyman (1998) Sources and mobility of arsenic in the Salt River watershed, Arizona. *Water Resources Research*, 34, 1543–1552.
 - 23) Savege K. S., T. N. Tingle, P. A. O' Day, G. A. Waychunas and D. K. Bird (2000) Arsenic speciation in pyrite and secondary weathering phases, Mother Lode Gold District, Tuolumne County, California. *Applied Geochemistry*, 15, 1219–1244.
 - 24) Savage K. S., R. P. Ashley and D. K. Bird (2009) Geochemical evolution of a high arsenic, alkaline pit-lake in the Mother Lode Gold District, California. *Economic Geology*, 104, 1171–1211.
 - 25) Farooqi A., H. Masuda and N. Firdous (2007a) Toxic fluoride and arsenic contaminated groundwater in Lahore and Kasur districts, Punjab, Pakistan and possible contaminant. *Environmental Pollution*, 145, 837–849.
 - 26) Farooqi M., H. Masuda, M. Kusakabe, M. Naseem and N. Firdous (2007b) Deteriorating quality and large extent of arsenic and fluoride contaminated alluvial aquifers from east Punjab Pakistan and factors controlling contaminant's behavior. *Geochemical Journal*, 41, 213–234.
 - 27) Masuda H., M. Mitamura, A. M. Farooqi, N. Muhamad, M. Owada, K. Okazaki and A. A. Seddique (2010) Geologic structure and geochemical characteristics of sediments of fluoride and arsenic contaminated groundwater aquifer in Kalalanwala and its vicinity, Punjab, Pakistan. *Geochemical Journal*, 44, 489–505.
 - 28) Sommer-von Jarmersted Ch., U. Maiwald, A. Pecdeger and M. T. Schafmeister (1998) Hydrogeochemical investigation on arsenic contamination of a shallow aquifer. *Proceedings of the 9th International Symposium on Water-Rock Interaction*. A.A. Balkema, 185–187.
 - 29) 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, 295–313.
 - 30) 南英一・佐藤弦・綿抜邦彦(1958)秋田県玉川温泉水のヒ素および鉛の含有量について(第2報). 日本化学雑誌, 79, 860–865.
 - 31) 粟屋徹・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, 49–70.
 - 32) 川上弘泰・野崎秀俊・古賀昭人(1956)別府温泉の化学的研究(第2報) 別府温泉の微量成分(その2) ヒ素の分布. 日本化学雑誌, 77, 1785–1789.
 - 33) 神和夫・小林智・武内伸治・辰巳賢一・三浦勝巳・成田隆広(2012)HPLC-ICPMS法による豊平川河川水中のヒ素(三価, 五価)の定量及び卵巢のヒ素化合物の同定. 北海道衛生研究所報告, 62, 35–41.
 - 34) 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付加量の見積. 地球化学, 40, 125–136.
 - 35) 木川田喜一・京免賢一・大井隆夫(2009)群馬県草津温泉の湯川における温泉起源のヒ素の挙動. 温泉科学, 59, 81–87.
 - 36) Iskandar I., K. Koike and P. Sendjaja (2012) Identifying groundwater arsenic contamination

- mechanisms in relation to arsenic concentrations in water and host rocks. *Environmental Earth Science*, 65, 2015–2016.
- 37) 岡田秀彦・多田朋弘・千葉晶彦・中澤 廣・三橋和成・小原健司(2002)地熱水の無害化ーヒ素の除去. 低温科学, 37, 331–337.
- 38) Oreland R. S., J. F. Stoltz and J. T. Hollibaugh (2004) The microbial arsenic cycle in Mono Lake, California. *FEM Microbiology Ecology*, 48, 15–27.
- 39) Oreland R. S., T. R. Kulp, B. J. Switzer, S. E. Hoeft, S. Baseman, L. G. Miller and J. F. Stoltz (2005) A microbial arsenic cycle in a salt-saturated, extreme environment. *Science*, 1305–1308.
- 40) Craw D., D. Chappell and A. Reay (2000) Environmental mercury and arsenic sources in fossil hydrothermal systems, Northland, New Zealand. *Environmental Geology*, 38, 875–887.
- 41) Acharyya S. K., B. A. Shah, I. D. Ashyiyi and Y. Pandey (2005) Arsenic contamination in groundwater from parts of Ambagarh-Chowki block, Chhattisgarh, India: source and release mechanism. *Environmental Geology*, 49, 148–158.
- 42) 益田晴恵・伊吹祐一・殿界和夫(1999)大阪府北摂地域における浅層地下水の天然由来ヒ素汚染メカニズム. 地下水学会誌, 41, 133–146.
- 43) 伊藤浩子・益田晴恵・日下部 実(2003)大阪北摂地域における地下水のヒ素含有量変動とその要因. 日本地下水学会誌, 45, 3–18.
- 44) Even E., H. Masuda, T. Shibata, A. Nojima, H. Chiba and T. Yamanaka (2016) Geochemical distribution and fate of arsenic in water and sediments of rivers from the Hokusetsu area, Japan. *Journal of Hydrology: Regional Studies*, 9, 34–47.
- 45) Ryan P. C., J. Kim, A. J. Wall, J. C. Moen, L. G. Coremthal, D. R. Chow, C. M. Sullivan and K. S. Bright (2011) Ultra-mafic derived arsenic in a fractured bedrock aquifer. *Applied Geochemistry*, 26, 444–457.
- 46) Fendorf S., H. A. Holly and A. van Geen (2010) Spatial and temporal variations of groundwater arsenic in south and southeast Asia. *Science*, 328, 1123–1127.
- 47) Mukherjee A., P. Bhattacharya, K. Savage, A. Foster and J. Bundschuh (2008) Distribution of geogenic arsenic in hydrologic systems: Controles and challenges. *Journal of Contaminant Hydrology*, 99, 1–7.
- 48) Amini M., K. C. Abbaspour, M. Berg, L. Winkel, S. J. Hug, E. Hoehn, H. Yang and C. A. Johnson (2008) Statistical modeling of global geogenic arsenic contamination in groundwater. *Environmental Science and Technology*, 42, 3669–3675. doi: 10.1021/es702859e.
- 49) Blanes F. S., E. E. Buchhamer and M. C. Giménez (2011) Natural contamination with arsenic and other trace elements in groundwater of the Central-West region of Chaco, Argentina. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 46, 1197–1206.
- 50) Charlet L. and D. A. Polya (2006) Arsenic in shallow, reducing groundwaters in southern Asia: An environmental health disaster. *Elements*, 2, 91–96.
- 51) Smedley P. L., M. Zhang, G. Zhang and Z. Luo (2003) Mobilization of arsenic and other trace elements in fluviolacustrine aquifers of the Huhhot Basin, Inner Mongolia. *Applied Geochemistry*, 18, 1453–1477.
- 52) Charlet L., D. Bosbach and T. Peretyashko (2002) Natural attenuation of TCE, As, Hg linked to the heterogeneous oxidation of Fe(II): an AFM study. *Chemical Geology*, 190, 303–319.
- 53) Charlet L., S. Chakraborty, S. Varma, C. Tournassat, M. Wolthers, D. Chatterjee and G. Roman-Ross (2005) Adsorption and heterogeneous reduction of arsenic at the phyllosilicate-water interface. In: P. O' Day, D. Vlassoropoulos, X. Meng, L. G. Benning, eds *Advances in Arsenic Research: Integration of Experimental and Observational Studies and Implications for Mitigation. American Chemical Society Symposium Series*, 915, 41–59.
- 54) Nickson R., J. M. McArthur, P. Ravenscroft, W. Burgess and K. M. Ahmed (2000) Mechanism of arsenic release to groundwater, Bangladesh and West Bengal. *Applied Geochemistry*, 15, 403–413.
- 55) Pollizzotto, M. L., C. F. Harvey, S. Sutton and S. Fendorf (2005) Processes conducive to the release and transport of arsenic into aquifers of Bangladesh. *Proceedings of National Academy of Science US*. 102, 18819–18823.
- 56) Breit, G. N., A. L. Foster, R. F. Sanzalone, J. C. Yount, J. W. Whitney, A. H. Welch and M. N. Islam (2001) Arsenic cycling in eastern Bangladesh: the role of phyllosilicates. *Geological Society of America Abstract Program*, 32, A192.
- 57) Seddique A. A., H. Masuda, M. Mitamura, K. Shinoda, T. Yamanaka, T. Itai, T. Maruoka, K. Uesugi, K. M. Ahmed and K. B. Dipak (2008)

- Biotite releasing arsenic into Holocene groundwater aquifer in Bangladesh. *Applied Geochemistry*, 23, 2236–2248.
- 58) Masuda H., K. Shinoda, T. Okudaira, Y. Takahashi and N. Noguchi (2012) Chlorite-source of arsenic groundwater pollution in the Holocene aquifer of Bangladesh. *Geochemical Journal*, 46, 381–391.
- 59) Masuda H., K. Okabayashi, S. Maeda, A. A. Seddique, M. Mitamura and K. Shinoda (2013) Sequential chemical extraction of arsenic and related elements from the Holocene sediments of Sonargaon, Bangladesh, in relation to formation of arsenic-contaminated groundwater. *Geochemical Journal*, 47, 651–661.
- 60) Itai T., Y. Takahashi, A. A. Seddique, T. Maruoka and M. Mitamura (2010) Variations in the redox state of As and Fe measured by X-ray adsorption spectroscopy in aquifers of Bangladesh and their effect on As adsorption. *Applied Geochemistry*, 25, 34–47.
- 61) 長谷川 浩・宗林由樹(2017)陸水におけるヒ素の化学形態と一次生産に伴う生物変換. 地球環境, 22, 13–24.
- 62) 石川 覚(2017)水稻のヒ素輸送機構とヒ素低減対策. 地球環境, 22, 61–66.
- 63) 宮下振一(2017)海洋生物由来ヒ素化合物の体内挙動と毒性影響. 地球環境, 22, 67–82.
- 64) 姫野誠一郎(2017)ヒトにおけるヒ素の多様な生体影響. 地球環境, 22, 83–92.
- 65) Lloyd J. R. and R. S. Oremland (2006) Microbial transformations of arsenic in the environment: from Soda Lake Aquifers. *Elements*, 2, 85–90.
- 66) Radloff K. A., A. R. Manning, B. Mailloux, Y. Zheng, M. M. Rahman, M. R. Huq, K. M. Ahmed and A. van Geen (2008) Considerations for conducting incubations to study the mechanisms of as release in reducing groundwater aquifers. *Applied Geochemistry*, 23, 3224–3235.
- 67) Quichsall A. N., B. C. Bostick and M. L. Sampson (2008) Linking organic matter deposition and iron mineral transformations to groundwater arsenic levels in the Mekong delta, Cambodia. *Applied Geochemistry*, 23, 3088–3098.
- 68) Islam F. S., A. G. Gault, C. Boothman, D. A. Polya, J. M. Charnock, D. Chatterjee and J. R. Lloyd (2004) Role of metal-reducing bacteria in arsenic release from Bengal delta sediments. *Nature*, 430, 68–71.
- 69) Zhu W., L. Y. Young N. Yee M. Serfes E. D. Rhine and J. R. Renfelder (2008) Sulfide-driven arsenic mobilization from arsenopyrite and black shale pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72, 5243–5250.
- 70) Saunders J. A., M.-K. Lee, M. Shamsudduha, P. Dhakal, A. Uddin, M. T. Chowdury and K. M. Ahmed (2008) Geochemistry and mineralogy of arsenic in (natural) anaerobic groundwaters. *Applied Geochemistry*, 23, 3205–3214.
- 71) Akai J., K. Izumi, H. Fukuhara, H. Masuda, H. Nakano, T. Yoshimura, H. Ohfuji, H. Md. Anawar and K. Akai (2004) Mineralogical and geomicrobiological investigations on groundwater arsenic enrichment in Bangladesh. *Applied Geochemistry*, 19, 215–230.
- 72) van Geen A., S. Thoraj, J. Rose, J. M. Garnier, Y. Zheng and J. Y. Bottero (2004) Decoupling of As and Fe release to Bangladesh groundwater under reducing conditions, part II: evidence from sediment incubations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 3475–3486.
- 73) Mandal B. K. and K. T. Suzuki (2002) Arsenic round the world: a review. *Talanta*, 58, 201–235.
- 74) 島田允堯(2009)自然由来重金属などによる地下水・土壌汚染問題の本質：ヒ素. 応用地質技術年報, 29, 31–59.
- 75) 山口哲司・島田允堯(1996)地下水汚染の対応—福岡県南地域地下水汚染原因調査から. 資源処理技術, 43, 17–22.
- 76) 島田允堯(1998)砒素含有地下水の地質環境. ヒ素をめぐる環境問題, 95–116. 東海大学出版会.
- 77) 環境省・茨城県・神栖市(2015)ジフェニルアルシン酸による健康被害について 茨城県神栖市における有機ヒ素化合物汚染, 改訂第3版, 24pp.
- 78) 荒尾知人・馬場浩司・前島勇治(2017)ジフェニルアルシン酸及びその関連有機ヒ素汚染—検出法と動態解析. 地球環境, 22, 53–60.



益田 晴恵/Harue MASUDA

山口県で生まれ、大阪府で育つ。1986年大阪市立大学大学院理学研究科後期博士課程修了。現在、大阪市立大学大学院理学研究科教授。地球表層と地殻浅部での水圏での物質移動と鉱物の化学反応が専門で、熱水活動や海底堆積物の続成作用、地下水の移動に伴う有害元素の拡散などを、主として野外調査と化学分析を組み合わせて研究してきた。JICA計画調査監理委員、日本学術会議連携会員、大阪府環境審議会委員、兵庫県環境影響評価審査会委員など歴任。著書として、『都市の水資源と地下水の未来』（京都大学出版会、共著）など。