

重金属成分による土壤汚染 (II)

——木材薬液処理工場周辺の土壤汚染事例について——

小林規矩夫

清水源治

田中久

沼田一

結 言

さきに、筆者らは鋳山排水、メッキ排水等に起因する土壤汚染事例を調査し、カドミウム、銅、ニッケル、鉛のうち、特にカドミウムは希酸に溶出し易く、比較的作物に移行し易いことを報告した¹⁾。

今回、クロム、銅、ヒ素を高濃度に含む薬液を木材に含浸し、建築用土台を生産している工場の周辺においてこれらの有害成分が同時に土壤汚染を示した、比較的稀有な公害紛争事例を調査したので報告する。

事 例

I 産業はT市において、昭和44年3月より操業を始め木材の白蟻や腐朽菌による腐朽を防ぐ目的で、クロム化合物 ($K_2Cr_2O_7$)、銅化合物 ($CuSO_4$)、ヒ素化合物 (As_2O_5) を使用し防虫防腐処理を行っている。その工程は、あらかじめ自然乾燥した木材を加圧釜に入れ、真空脱気後金属塩混合薬液を注入、加圧含浸 ($15kg/cm^2$, 480min) する。浸透終了後、減圧 (500mmHg) して余剰薬液を除き、木材を加圧釜より取り出し、自然乾燥する。また届出によれば薬剤使用量は1日当り、クロム化合物7kg、銅化合物20kg、ヒ素化合物35kgであり、排水は完全循環方式で工場外へ排出されていない。

しかし、付近の住民よりスラッジを工場付近の水田、道路等に投棄したとの通報があり、工場に立入り調査したところ、余剰薬液の除去が不完全のまま露天で自然乾燥していたため、木材から浸み出した薬液が工場内を汚染し、これが降雨、降雪等により流出して付近の土壤を汚染したことが推測された。

試料並びに試料採取地点

工場付近の略図並びに試料採取地点を図1に示した。試料として、投棄スラッジ (No.1) 1例、工場敷地内および工場入口道路の土壤 (No.2, No.3) 2例、工場敷地に隣接した水田の土壤 (No.4~No.9) 7例、対照水田の土壤 (No.10)、工場付近の河川底質 (No.11, No.12) 2例、工場内を除雪し水田に投棄された降雪試料1

例、工場隣接水田の産米6例、薬液含浸木材1例、計21例について測定した。なお、隣接水田は工場敷地より約2mの段差で低位置にある。

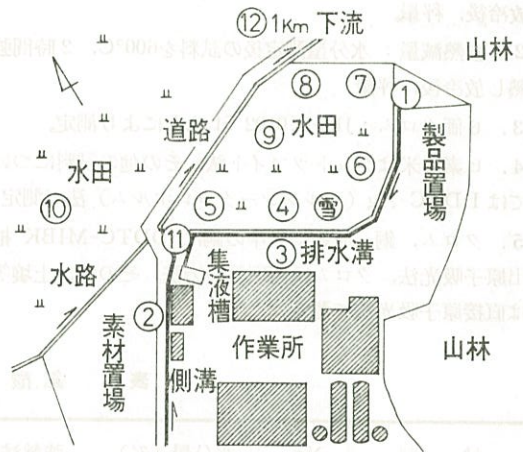


図1 試料採取地点

試 験 方 法

試料液の調製

1. 土壤、スラッジ、底質

1) 鉍酸分解

a) 王水分解: 試料5~10gをコニカルビーカー中に採取、これに王水約30mlを加えホットプレート上で2時間加熱後、ろ過 (No.5B) し、ろ液を乾固、残渣を1N塩酸に溶解する。(クロム、銅、亜鉛分析用)

b) 硫・硝酸分解: 試料10gをケルダールフラスコ中に採取、硫酸10ml、硝酸30~40mlを用い加熱分解する。(ヒ素分析用)

2) 溶出試験

a) 蒸留水による溶出試験: 試料100gに蒸留水900mlを加え、2時間振とう後、ろ過 (No.5C) する。

b) 塩酸溶液による溶出試験: 試料10gに0.1N塩酸50mlを加え、水平振とう器 (YAYOI Co. LTD. MODEL 8-1) を用い1時間振とう後、ろ過 (No.5B) する。なお、ヒ素の場合は、1N塩酸を用い30分間振とう後、ろ過する。

結 果

2. 雪

室温で溶解し、ろ紙 No.5B を用いる過する。

3. 木材

10cm×4cm×3cm に切断した木片約 100g を蒸留水 900ml 中に 20°C, 5 日間浸し、その溶出液を試料液とする。

4. 米

試料 10g に硫酸 5ml, 硝酸 50ml を加え室温に 1 夜放置後、加熱分解（硝酸 50ml を 2 回追加）し、50ml にメスアップする。

測定方法

1. 水分量：試料約 20g をとり、105°C, 4 時間加熱し放冷後、秤量。
2. 強熱減量：水分量測定後の試料を 600°C, 2 時間強熱し放冷後、秤量。
3. 6 価クロム：JIS K0102 51,2,1 により測定。
4. ヒ素：米はグットツアイト法、その他の試料については DDTC-Ag（プルシン-クロロホルム）法で測定。
5. クロム、銅、亜鉛：米中の銅は DDTC-MIBK 抽出原子吸光法、クロムは西垣²⁾の方法。その他、土壌等は直接原子吸光法で測定。

1. 金属成分濃度

1) スラッジ、土壌および底質：鉍酸分解による試料中の金属成分濃度は表 1 に示した。スラッジ並びに工場敷地内あるいは道路の土壌は極めて高濃度に汚染され、クロムは約 2~4%, 銅は約 2~5%, ヒ素は 0.35~15% となっており、工場内はこれら薬液汚染のため褐緑色を呈していた。

隣接水田の土壌中、特に No.6 地点は汚染が著しく、クロム 3,320 μ g/g, 銅 783 μ g/g, ヒ素 152 μ g/g を示し対照地点 (No.10) のそれぞれ約 86 倍、5 倍および 27 倍の濃度であった。また他の地点も No.6 地点と比較し汚染が少ないものの、クロム 62.9~235 μ g/g, 銅 190~344 μ g/g, ヒ素 8.8~43.1 μ g/g を示し対照地点のそれぞれ約 1.6~6 倍、1.3~2.4 倍および 1.6~7.7 倍とクロム、ヒ素成分において高い汚染が観察された。なお、亜鉛については No.1~No.3 の試料を除いて各地点とも明らかな差は認められなかった。

底質は工場付近の試料 (No.11) のヒ素が高い値を示したが、クロム、銅については、両底質ともほぼ同一の値を示した。

表 1 鉍酸分解の測定結果

(μ g/g·dry)

試料	No.	水分量 (%)	強熱減量 (%)	T-Cr	Cu	As	Zn
スラッジ	1	57.9	33.2	15,600	22,100	151,000	299
土壌 道路 工場内	2	46.4	22.3	40,300	49,400	10,400	646
	3	22.8	8.8	33,900	26,900	3,550	449
水田土壌	4	22.0	14.0	235	344	43.1	158
	5	15.8	9.1	155	270	16.0	122
	6	16.5	12.9	3,320	783	152	160
	7	10.5	15.1	92.2	211	14.7	137
	8	9.5	12.4	128	227	16.5	158
	9-1*	12.0	16.8	89.3	190	10.3	106
	9-2**	16.7	17.5	62.9	200	8.8	114
対 照	10	17.1	14.1	38.8	146	5.6	109
底 質	11	3.9	2.9	104	236	30.1	155
	12	21.2	11.1	100	259	5.9	341

9-1* 表層 (0~15 cm)

9-2** 下層 (15~30 cm)

2) 雪, 木材および米

a) 雪: 水田に投棄された雪試料の溶解ろ液中の金属成分濃度は表2に示したごとく, クロム5.5 $\mu\text{g/g}$, 銅4.1 $\mu\text{g/g}$, ヒ素2.0 $\mu\text{g/g}$ で, 特にクロムはほとんど6価クロムであった。

b) 木材: 木材を蒸留水中に浸せきしたところ, この溶出液からクロム4.3 $\mu\text{g/g}$, 銅1.4 $\mu\text{g/g}$, ヒ素3.6 $\mu\text{g/g}$ を検出, 乾燥後の葉液処理木材からも金属成分が溶出していた。

c) 米: 工場に隣接する水田で収穫された玄米および精米中の金属成分を測定した結果, クロム, ヒ素は0.1

$\mu\text{g/g}$ 以下であり, 銅は精米で平均3.1 $\mu\text{g/g}$, 玄米で平均3.8 $\mu\text{g/g}$ であった

2. 溶出試験による金属成分濃度

1) 蒸留水による溶出試験: 降雨, 降雪等による溶出を考慮し土壌, スラッジについて, 蒸留水を用いて, クロムおよび銅成分の溶出試験を行なった結果を表3に示した。スラッジ(No.1)からの金属成分溶出量はクロム713 $\mu\text{g/g}$, 銅420 $\mu\text{g/g}$, 溶出率4.6%および1.9%であり, 一方, 土壌(No.2, No.3)からの溶出量は, クロム476, 201 $\mu\text{g/g}$, 銅20.5, 40.2 $\mu\text{g/g}$, 溶出率は平均0.9%および0.07%とスラッジに比較し, 溶出量, 溶出率ともに少なかった。また水田土壌(No.4~No.8)では銅は溶出せず, クロムはNo.5, No.6で検出され, その大部分は6価クロムであった。なお, No.6のクロム溶出率は湿試料(採取時と同一条件下のもの)で9.3%に対し乾試料(室温で5日間, 風乾したもの)では0.3%と低下していた。

2) 塩酸溶液による溶出試験

a) 湿試料: 湿試料を用い0.1N塩酸(ヒ素については1N塩酸)で溶出試験を行った結果を表4に示した。

塩酸溶液を用いた場合, 蒸留水の場合に比較して, 一般的に溶出率は上昇し, 汚染成分を高濃度に含む試料(No.1~No.3)ではクロム6.2~8.2% (平均7.1%), 銅33.2~65.2% (48.4%), ヒ素43.2~80.2% (63.4%)を示し, また, 水田土壌ではクロム0~5.8% (1.9%), 銅9.7~21.9% (15.2%), ヒ素1.6~11.4% (4.9%)であった。

表2 雪, 木材, 米の測定結果 ($\mu\text{g/g}$)

試料	pH	導電率 ($\mu\text{S/cm}$)	T-Cr	Cr(VI)	Cu	As
雪の溶解液	6.4	46.4	5.5	4.8	4.1	2.0
木材の溶出液	—	—	4.3	<0.05	1.4	3.6
精米	—	—	<0.1	—	3.1	<0.1
	—	—	<0.1	—	3.1	<0.1
	—	—	<0.1	—	3.1	<0.1
玄米	—	—	<0.1	—	3.7	<0.1
	—	—	<0.1	—	3.8	<0.1
	—	—	<0.1	—	3.8	<0.1

表3 蒸留水による溶出試験結果(湿試料)

($\mu\text{g/g}\cdot\text{dry}$)

No.	pH	導電率 ($\mu\text{S/cm}$)	T-Cr	Cr(VI)	Cu
1	3.6	301	713 (4.6)	665	420 (1.9)
2	7.2	214	476 (1.2)	466	20.5 (0.04)
3	6.7	101	201 (0.6)	192	40.2 (0.1)
4	7.1	34.4	<0.1 (0)	<0.05	<0.05 (0)
5	7.1	36.0	7.6 (4.9)	6.9	<0.05 (0)
6	7.2	298	309 (9.3)	302	<0.05 (0)
6*	7.5	544	11.7 (0.4)	11.6	<0.05 (0)
7	4.7	320	<0.1 (0)	<0.05	<0.05 (0)
8	5.1	307	<0.1 (0)	<0.05	<0.05 (0)

6* は乾試料 () は溶出率(%)

表4 塩酸溶液による溶出試験結果(湿試料)

($\mu\text{g/g}\cdot\text{dry}$)

No.	水分量 (%)	T-Cr	Cu	As	Zn
1	57.9	962 (6.2)	14,400 (65.2)	66,200 (43.2)	66.8 (22.3)
2	46.4	2,800 (6.9)	16,400 (33.2)	6,940 (66.7)	187 (28.9)
3	22.8	2,910 (8.2)	12,600 (46.8)	2,850 (80.2)	42.6 (9.5)
4	52.2	3.8 (1.5)	75.3 (21.9)	0.7 (1.6)	12.2 (7.7)
5	40.5	2.4 (1.5)	36.9 (13.7)	0.7 (4.4)	6.8 (5.6)
6	53.7	192 (5.8)	76.3 (9.7)	17.3 (11.4)	21.3 (13.3)
7	49.8	n. d. (0)	29.2 (13.8)	0.4 (2.7)	6.8 (5.0)
8	47.9	1.1 (0.9)	38.6 (17.0)	0.7 (4.2)	11.2 (7.2)

()は溶出率(%)

表5 塩酸溶液による溶出試験結果(乾試料)

($\mu\text{g/g}\cdot\text{dry}$)

No.	水分量 (%)	T-Cr	Cu	As	Zn
4	22.0	4.8 (1.9)	54.6 (15.9)	2.1 (4.9)	15.6 (9.7)
5	15.8	5.1 (3.3)	42.2 (15.6)	1.2 (7.5)	10.8 (8.9)
6	16.5	113 (3.4)	183 (23.4)	28.1 (18.5)	19.9 (12.4)
7	10.5	2.1 (2.3)	19.4 (9.2)	0.4 (2.7)	8.5 (6.2)
8	9.5	3.4 (2.7)	23.1 (10.2)	0.8 (4.8)	14.4 (9.1)
9-1	12.0	5.6 (6.3)	16.9 (8.9)	1.3 (12.6)	13.8 (13.0)
9-2	16.7	3.2 (5.1)	20.6 (10.3)	0.9 (10.2)	12.1 (10.6)
10	17.1	0.4 (1.0)	24.4 (16.7)	0.7 (12.5)	14.6 (13.4)

()は溶出率(%)

b) 乾試料：いわゆる土壌汚染防止法では銅およびヒ素の検定方法として、風乾試料を用いることが規定されている。このことから、風乾後の試料について塩酸溶液による溶出試験を行なった結果を表5に示した。溶出率は対照(No.10)を除き、クロム1.9~6.3% (3.6%)、銅8.9~23.4% (13.4%)、ヒ素2.7~18.5% (8.7%)であり、一方溶出量は各成分ともNo.6が最高値を示しクロム113 $\mu\text{g/g}$ 、銅183 $\mu\text{g/g}$ 、ヒ素28.1 $\mu\text{g/g}$ であった。

考 察

従来、クロム、銅、ヒ素等の有害成分による環境汚染事例については、しばしば報告されており、本県においても、鉱山排水による銅、カドミウム汚染事例¹⁾、クロム汚染事例²⁾、またヒ素汚染事例⁴⁾等に遭遇している。今回の事例では、クロム、銅、ヒ素が同時に工場内および

工場入口道路の土壌中に%オーダーで検出され、極めて高濃度の汚染を示していた。

一般的に、水質汚濁に起因する水田土壌の金属による汚染パターンは水口>中央>水尻と次第に汚染濃度が減少する傾向にある⁵⁾といわれているが、今回の事例ではこのパターンと異なり、工場との境界付近の水田土壌において、特に高い汚染が観察された。この要因として、工場の排水は完全循環方式で工場外へ排出されなかったが、工場内は使用薬液によって高濃度に汚染されておりこれが降雨、降雪等により、低位置の水田に流出したものと推定される。このことは、雪溶解液、木材、土壌、スラッジ等の蒸留水による溶出試験の結果から、明らかにうらづけられ、実際、工場と水田の境界にある石垣は薬液により部分的に褐緑色に着色していた。

現在、土壌汚染防止法では、カドミウム、銅、ヒ素

(銅, ヒ素は水田に限る)が特定有害物質に指定され, 銅, ヒ素についての検定方法は, 0.1N 塩酸(銅), 1N 塩酸(ヒ素)で溶出試験を行ない, その溶出量から政令で定める算式により濃度を算出することが定められ, 基準値は銅 125 $\mu\text{g/g}$, ヒ素 15 $\mu\text{g/g}$ となっている。しかしながら, この方法により測定した結果, 水田土壌が対照地点に比較し明らかに, 銅, ヒ素により汚染されているにもかかわらず, 基準値を越えた地点は1地点(No.6)だけで, また, この水田全域について総理府令の算式により濃度を算出すると, 銅 116 $\mu\text{g/g}$, ヒ素 10.5 $\mu\text{g/g}$ と基準値以下になり, 法的に何らの対策を要しないことになる。

一方, 土壌中のクロム, 銅, ヒ素は植物体への移行が少なく, ヒ素の場合, 土壌中に 100~200 $\mu\text{g/g}$ 蓄積した宮崎県土呂久地区, その他の地区の調査によっても, 米中には 0.1~0.2 $\mu\text{g/g}$ 程度に過ぎないとされている^{6,7)}。今回の産米についての測定結果でも, クロム, ヒ素は 0.1 $\mu\text{g/g}$ 以下, 銅は精米で平均 3.1 $\mu\text{g/g}$ と常態値⁸⁾の範囲内にあった。

しかし, Grantら⁹⁾は銅, クロム, ヒ素木材防虫防腐剤(CCA)汚染土壌に栽培した植物の生育について検討し CCA 薬液の汚染土壌では正常な生育は困難で, 収穫物も危険であると報告している。さらに, 水田土壌中より最高 302 $\mu\text{g/g}$ が検出された6価クロムの植物に対する被害発生限界濃度値は5~10 $\mu\text{g/g}$ といわれている⁶⁾こと等から今事例に対しての公害対策はもちろん, 今後法的に十分考慮する必要があると考えている。

要 約

クロム, 銅, およびヒ素化合物の混合薬液を用い, 木材の防虫防腐処理を行なっている工場周辺土壌の汚染事

例について調査を行ない, つぎの結果を得た。

- 1) 工場内における土壌中の金属成分濃度は最高, クロム 40,300 $\mu\text{g/g}$, 銅 49,400 $\mu\text{g/g}$, ヒ素 10,400 $\mu\text{g/g}$ であり, 投棄スラッジではヒ素濃度 151,000 $\mu\text{g/g}$ に達していた。
- 2) 工場に隣接する水田土壌は工場との境界に沿って汚染されており, 最高, クロム 3,320 $\mu\text{g/g}$, 銅 783 $\mu\text{g/g}$, ヒ素 152 $\mu\text{g/g}$ を示していた。この要因として, 工場内の汚染された土壌が降雨, 降雪等により流出, また溶出したものが浸透したと推定された。
- 3) 産米中の金属成分濃度はクロム, ヒ素 0.1 $\mu\text{g/g}$ 以下であり, 銅は精米で 3.1 $\mu\text{g/g}$ と常態値の範囲内であった。
- 4) 土壌汚染防止法にもとづく検定方法により濃度を算出すると, 銅 116 $\mu\text{g/g}$, ヒ素 10.5 $\mu\text{g/g}$ で基準値以下となり今事例のように局所的な土壌汚染に対しても, 今後法的に再考する必要があるものとする。

文 献

- 1) 小林規矩夫, 沼田 一: 山梨衛研年報, 16, 32—34 (1972)
- 2) 西垣 進ら: 東京衛研年報, 24, 231—237 (1972)
- 3) 小林規矩夫ら: 山梨衛公研年報, 18, 74—79(1974)
- 4) 沼田 一, 河西正男: 同上 22, 40—43 (1978)
- 5) 高橋一三: 水処理技術, 13 (2), 1—14 (1972)
- 6) 環境庁土壌農薬課編: 土壌汚染, 164—228 白亜書房 (1973)
- 7) 坂井 弘監修: 農業公害ハンドブック, 122—138 地人書館 (1974)
- 8) 広田朱美, 木川 寛: 横浜市衛研年報, 17, 93, (1977)
- 9) Grant, C. and A. J. Dobbs: Environ. Pollut. 14, 213—226 (1977)

