

# クロムによる地下水汚染について

小林規矩夫 飛田修作 沢登春成  
田中久 沼田一 大木学\*

## まえがき

河川、湖沼等表流水の汚染が社会問題として取り上げられてから久しいが、最近地下水の汚染が各地において問題となっている。地下水汚染は地表水汚染と多くの点において非常に異なっており、特に一たん汚染されると長期間にわたりその回復が望めないこと<sup>1)</sup>、汚染された地下水の浄化方法は現在のところ皆無に等しいとされている<sup>2)</sup>。地下水汚染は飲料水として直接人体に、またかんがい用水として利用された場合、農作物を通して間接に悪影響を及ぼすといえる。

工場排水、廃棄物等による地下水の汚染事例としてメッキ工場の排水が地下浸透し、上水道水源として用いている井戸水がクロムにより汚染された例<sup>3)</sup>、亜鉛を含むメッキ工場排水の地下浸透により付近の井戸水が汚染された例<sup>4)</sup>、またフッ素を含むスラッジの埋立による地下水の汚染事例<sup>5)</sup>、クロムスラッジによる地下水の汚染事例<sup>6)</sup>、等各地で発生している。本県においてもクロム（六価）により井戸水が汚染された事例に遭遇、この汚染源として付近のメッキ工場の排水が地下浸透し地下水が汚染されたものと推定され、その工場に対し「人の健康に係る公害犯罪に関する法律」いわゆる公害罪法の適用が考慮された。われわれが経験した地下水汚染に関する調査結果について報告し、参考に供したい。

## 事例

昭和47年3月、甲府市T町の一住民より井戸が黄褐色に濁っているとの届出が保健所にあり、井戸水を分析した結果クロム（六価）が水道法の基準以上（2.10 ppm）検出され飲用不適とされた。その後同年10月の調査ではクロム（六価）は検出されなかったが、昭和48年3月再び井戸水が黄褐色となり井戸水を飲料水、風呂等生活用水として使用していた地域住民より更に「体がかゆい」「皮膚に赤い斑点が出た」等多くの届出があり、以後公害罪法違反の恐れがあるとして県警察本部より鑑定を依頼された。この汚染源として推定されたメッキ工場へ警察による立入り調査の結果、排水中のクロム（六価）は不検出であったが排水処理施設に入る前の排水溜槽のコンクリートがヒビ割れており、更にこの溜槽に連結しているビニール管（排水管）も一部破損し未処理のクロム

（六価）、ニッケル等を高濃度を含む排水がもれ、作業所のコンクリート床下に浸透していたことが判明した。（付近の地形を図1に示す）

## 分析方法

### 1) 井戸水、工場排水

pH；ガラス電極 pH メーターを用いて測定。

導電率；導電率計（TOA. Model CM2A）を用いて測定。

クロム（六価）、全クロム；ジフェニルカルバジドによる比色法で測定。

ニッケル；原子吸光分光光度計を用いて測定。

硬度；EDTA による滴定法で測定。

塩素イオン；硝酸第二水銀による滴定法で測定。

### 2) 土 壌

溶出クロム（六価）、全クロム、ニッケル；土壌10gに水20mlを加えて5分間振とう後濾過し、濾液について井戸水と同様の方法により測定した。

王水分解法による全クロム、ニッケル；土壌約5gに王水30mlを加え約2時間加熱後濾過し、濾液をほとんど蒸発乾固し、N-HNO<sub>3</sub>に溶解した液について直接原子吸光法により測定した。土壌中クロム成分の直接原子吸光法は種々の干渉物質の存在で問題点が多く、この点に関しては小林<sup>7)</sup>により検討され、DDTC-MIBK法は土壌、底質等の分析方法として好成績を与えることを報告した。今回はクロム含量が非常に高いため、測定濃度範囲において鉄成分等の影響は少ないものと考え直接原子吸光法により測定した。なお工場付近の土壌中のクロムについてはDDTC-MIBK法により測定した。

## 結 果

### 1) 井戸水、工場排水について（測定成績表1、表2）

pH；工場排水、溜槽中の排水ともに酸性を示したが井戸水はすべて弱酸性であり、クロム汚染とは関係なく自然状態における地下水とほぼ同一の値を示し、その差異は認められなかった。

導電率；クロム成分が検出された井戸水ではクロム成分にほぼ比例して高い値を示し、最高889 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、最低236.5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、平均390.5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ で、クロム成分不検出

\* 消費生活センター

の井戸水の成績値、最高 330.5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、最低225 $\mu\text{S}/\text{cm}$  平均 265.7 $\mu\text{S}/\text{cm}$ と有意の差異を示していた。なお工場排水は最高 19150 $\mu\text{S}/\text{cm}$  と高い値を示した。

塩素イオン：工場排水は2100ppmと高く、また井戸水においては導電率と同一な傾向を示し表1でみるごとく

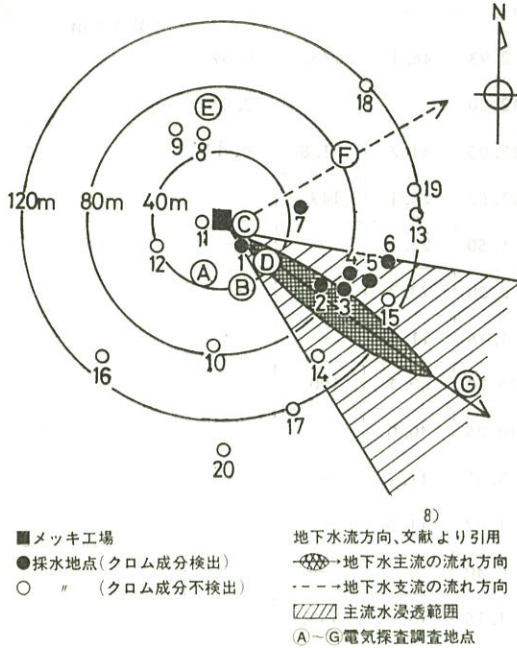


図1 調査地点

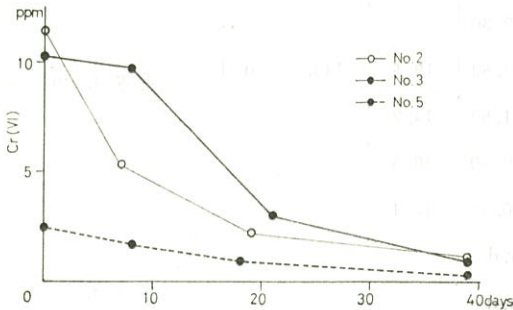


図2-1 クロム(六価)濃度の経日変化

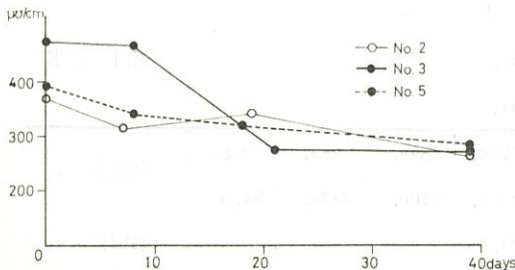


図2-2 導電率の経日変化

クロム汚染井戸水は、最高46.1ppm、最低8.7ppm、平均22.8ppm、クロム非汚染井戸水は最高10.5ppm、最低7.4ppm、平均7.8ppmであった。

硬度：pHと同様汚染、非汚染に関係なく自然状態における地下水とほぼ同一の値であった。

クロム成分：井戸水は20地点中クロム(六価)が検出されたのは5地点であり、最高値はNo.2の12.70ppmと水道法の基準値0.05ppmのほぼ250倍を示し、全クロムの最高値は同様No.2の13.05ppmでありその大部分はクロム(六価)で占めていた。

No.2, 3, 5, の井戸水について工場が操業を停止した昭和48年3月12日からの経日濃度変化をみると図2-1に示すように、その減少は初めの濃度に比較して、No.2で7日後47%、19日後20%、39日後10%、No.3で同様に、95%、30%、8.7%、No.5では68%、36%、12%となっており経過日数に比例して減少した。また導電率(図2-2)、塩素イオンも同様に減少したがクロム(六価)のように顕著な傾向はみられなかった。

工場排水の処理前のはクロム(六価)1120~3500ppm、全クロム1280~4500ppmであり地下浸透した排水も同程度のクロム含量であったことが推定される。なお処理後の排水口で採取した排水ではクロム(六価)は検出されず、全クロムが71.25ppmと一応クロム(六価)は還元された状態にあった。

ニッケル；工場排水中の濃度は24.5ppmと低い値を示したがクロム(六価)が検出された井戸水からはほとんど検出されず、ただ工場から約20mの距離にあるNo.1の井戸水より0.87ppm検出されたにすぎなかった。

## 2) 排水汚染土壌について(測定成績、表3)

土壌はすべてクロム(六価)による汚染と思われる黄褐色を帯び5分間振とうした後の上澄液は濃黄色から淡黄色を示していた。

pH；3.40~5.20と通常の土壌に比べやや酸性側の値を示した。

導電率；174~4050 $\mu\text{S}/\text{cm}$ と高い値を示し、水に溶出するイオン成分を多量に含んでいた。

クロム成分；溶出全クロムは作業所内のビニールパイプ内に詰まっていた土壌から5500ppmまた作業所地下1mの土壌においても46.8ppmと高く、一方溶出クロム(六価)はビニールパイプ内のものから4140ppm、1mのものから46.3ppmを示し、王水分解法による全クロムは310~13500ppmと非常に高い値を示した。さらに排水溜槽地下の土壌も同様に高い値を示しクロム成分による土壌汚染が明らかに認められた。

ニッケル；クロム成分と同様の傾向を示したが深さ30cmの土壌では溶出ニッケルは0.95ppmと低い値とな

表1 井戸水(クロム成分検出), 工場排水の試験成績

採水地点 No.	試料採取日	pH	導電率 ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	クロム (六価) (ppm)	全クロム (ppm)	塩素イオン (ppm)	硬 度 (ppm)	ニッケル (ppm)	備 考
1	S. 47. 3.11	5.96	889.0	n. d	tr.	—	—	—	深さ 5 m
	3.14	5.95	881.0	tr.	tr.	—	—	—	
	S. 48. 3.16	6.33	460.5	2.90	2.93	46.1	173.	0.59	
	S. 50. 3.10	6.50	610.0	12.00	12.20	—	—	0.87	
2	S. 48. 3. 9	6.50	510.0	12.70	13.05	44.7	91.8	n. d	
	3.12	6.40	372.5	11.40	11.52	27.1	149.	—	
	3.19	6.62	317.5	5.30	5.50	21.1	—	—	
	3.31	6.60	341.5	2.25	2.30	23.7	—	—	
	4.20	6.35	264.0	1.13	1.16	11.3	—	—	
3	S. 48. 3.12	6.60	472.5	10.25	10.70	42.1	190.	—	
	3.20	6.67	469.0	9.75	10.25	40.0	—	—	
	4. 2	6.75	273.5	3.05	3.05	17.9	—	—	
	4.20	6.48	270.0	0.89	1.02	11.3	—	—	
4	S. 47. 3.12	6.54	336.5	0.36	0.40	—	—	—	
	S. 48. 3. 9	6.80	298.0	0.54	1.15	13.9	115.	—	
	3.14	6.45	343.0	0.32	0.36	—	—	—	
5	S. 47. 3. 7	8.25	448.0	2.10	2.20	—	—	—	深さ 4.9m
	3.14	6.50	473.5	2.20	2.30	—	—	—	
	S. 48. 3.12	6.70	391.5	2.50	2.52	19.5	148.	n. d	
	3.20	7.08	362.0	1.68	1.80	14.2	—	—	
	3.30	6.85	320.5	0.89	0.90	10.5	—	—	
	4.20	6.45	284.5	0.28	0.30	12.1	—	—	
6	S. 47. 3. 9	6.58	250.0	n. d	n. d	—	—	—	深さ 4.9
	3.14	6.42	236.5	n. d	n. d	—	—	—	
	S. 48. 3.12	6.80	258.5	tr.	0.05	8.7	100.	n. d	
7	S. 47. 3.11	6.43	271.5	n. d	n. d	—	—	—	蛇口で採水
	3.14	6.35	270.0	n. d	tr.	—	—	—	
	3.14	6.45	258.5	tr.	tr.	—	—	—	
工場排水	S. 48. 3.12	1.50	19150.	1120.	1280.	894.	263.	0.82	処理前
	3.15	3.40	8265.	3500.	4500.	2100.	2720.	24.5	
	S. 47. 3. 8	4.75	2425.	n. d	71.25	—	—	—	処理後

表2 井戸水（クロム成分不検出）の試験成績

採水地点 No.	試料採取日	pH	導電率 ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	塩素イオン (ppm)	硬 度 (ppm)	備 考
8	S. 48. 3. 16	6.65	230.0	7.4	117.	
9	〃	6.72	225.0	7.4	—	
10	〃	6.70	248.5	7.6	103.	
11	3. 8	6.80	269.0	—	—	
12	3. 16	6.62	265.0	8.9	115.	
13	3. 10	6.60	330.5	—	—	
14	〃	6.60	311.5	—	—	深さ 5.5m
15	〃	6.58	286.5	—	—	〃 12m
16	〃	6.50	244.0	—	—	
17	3. 11	6.50	263.5	—	—	〃 7.2m
18	3. 9	6.60	254.0	—	—	
19	3. 11	6.42	262.0	—	—	
20	〃	6.70	264.5	—	—	

表3 汚染土壌の試験成績 (乾重量 ppm)

採取場所	外 観	pH	水分量 (%)	導電率 ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	溶出液の 色	溶出全ク ロム (ppm)	溶出クロ ム(六価) (ppm)	溶出ニッ ケル (ppm)	王水分解 全クロム (ppm)	王水分解 ニッケル (ppm)
作業所 ビニールパイプ内	帯黄褐色 の砂礫	3.50	14	4050.	濃黄色	5500.	4140.	43.5	13500.	118.
作業所 地下 30 cm	〃	5.10	12	2030.	〃	1130.	610.	40.5	3980.	43.0
作業所 地下 35 cm	茶黄褐色 の砂	5.20	23	336.5	淡黄色	96.0	91.3	0.90	2190.	40.0
作業所 地下 60 cm	〃	3.70	18	332.0	〃	90.0	88.0	0.87	1390.	27.0
作業所 地下 100 cm	〃	4.02	10	174.0	〃	46.8	46.3	0.90	310.	19.5
作業所外東側溜槽	〃	3.40	13	3130.	濃黄色	1000.	954.	17.0	3390.	62.5
作業所外東側溜槽 下 30 cm	〃	4.35	18	1865.	〃	613.	530.	15.5	3490.	55.0

表4 工場付近の土壌、地下水の試験成績 (土壌は乾重量 ppm)

採取位置	土 壌				地 下 水				
	水分量 (%)	溶出クロ ム(六価) (ppm)	王水分解 全クロム (ppm)	王水分解 ニッケル (ppm)	pH	導電率 ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	クロム (六価) (ppm)	全クロム (ppm)	ニッケル (ppm)
表 層	20	n. d	10.3	8.1	—	—	—	—	—
深さ 0.6 m	11	〃	6.2	7.0	—	—	—	—	—
〃 1.0 m	4	〃	4.5	5.2	—	—	—	—	—
〃 1.5 m	7	〃	5.6	5.4	—	—	—	—	—
〃 2.0 m	16	〃	4.6	5.8	7.12	434.8	n. d	n. d	n. d
〃 2.5 m	17	〃	7.2	6.1	7.26	587.5	0.10	0.11	〃
〃 3.0 m	12	〃	7.3	6.5	6.39	329.0	1.28	1.30	〃
〃 4.0 m	9	〃	8.3	6.3	6.68	302.0	1.40	1.45	〃
〃 4.5 m	10	〃	9.3	6.8	—	—	—	—	—

り、深さ1mの土壌の王水分解法においても19.5ppmと通常の土壌の常態値よりやや高い値を示したにすぎなかった。

### 3) 工場付近の土壌、地下水について (測定成績, 表4)

昭和50年3月, No.1の井戸水が再び着色, クロム(六価)が12.0ppmと高濃度に検出されたため, この工場周辺の土壌のクロム汚染状況を把握するため同年4月工場よりNo.1の方向に約10mの地点を深さ4.5mまで掘り50cm毎に土壌を採取, 同時に2.0mからは地下水も採取し分析した。土壌中のクロム, ニッケルともバックグラウンド値とほぼ同一の値を示し土壌汚染は広範囲に及んでいないことを知った。一方地下水については2.5~4.5mまで深くなるに従ってより高濃度(0.10~1.40ppm)のクロム(六価)を検出した。

### 4) 吸着実験について (測定成績, 図3-1, 3-2)

表4に示す土壌(表層と深さ4.5m)を内径1.4cmのカラムに高さ25cmとなるように充てんし, これにクロム(六価)( $K_2Cr_2O_7$ ), ニッケル( $NiCl_2$ )各20ppmの液を流出速度10ml/2.5分で通し溶出液を10mlずつ分取しそれぞれ原子吸光法によって分析した。結果は図3-1に示すようにクロム(六価)はほとんど土壌に吸着されず深さ4.5mの土壌では約60mlの液量で, 表層の土では約90mlの液量でもとの濃度(20ppm)と同じくなり100%回収されている。引続いてこの状態におけるクロム吸着カラムに蒸留水を流出液とし溶出した場合(表層の土壌を充てんしたカラム)約60mlの液を流すことによりクロム(六価)はすでに検出されなかった(図3-2)。一方ニッケルは表層の土壌を用いた場合600ml通水ですべて吸着され溶出液からは全く検出されず, また深さ4.5mの土壌の場合でも260mlからわずかに検出され, 600mlで4ppmと初濃度20ppmの20%が回収されたに過ぎなかった。

## 考 察

西宮<sup>8)</sup>の調査結果によればKメッキ工場付近の地層は厚い河成堆積層が分布し, 未固結状態の砂, 砂礫および礫層が主であり, 表層(第一層)は約1mで湿った砂土からなり, 第二層は約2.5m前後の厚さで乾燥砂層, 第三層は約7.5m前後で帯水砂層となっている。付近の井戸はほとんどこの層に達した深度である。また第四層は主としてシルト層および粘土層から構成され, 不透水性層と考えられる。さらに地下水の流れの方向については第三層の傾斜がC→Fへ2~3度, A→B→Dへは5~20度, C→Dへはかなり強く地表の高低差等を考慮し地下水は図1に示したように流れていると推定している。

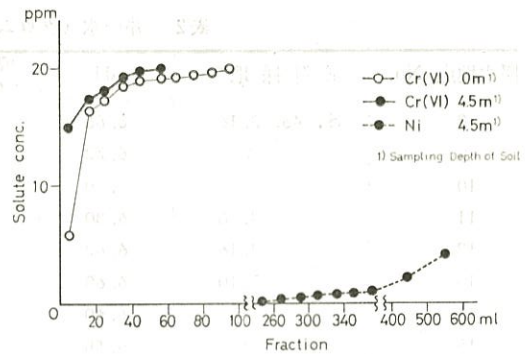


図3-1 土壌吸着実験(クロム六価, ニッケル)

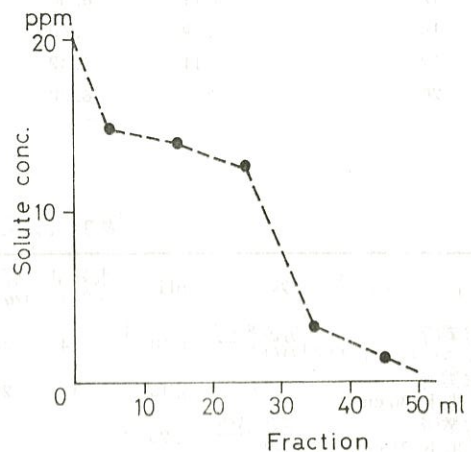


図3-2 蒸留水による溶出(クロム六価)

(A~F地点は図1に示す)

一般に土壌は陰に帯電しているので陽イオンをよく吸着し陰イオンはほとんど吸着しないため汚染物質が地下水中で陽イオンの形態をとれば, その分配係数は大きく逆に陰イオンあるいは分子の形態をとれば分配係数は小さいと考えられている。井上<sup>9)</sup>は汚染物質の地中移動について理論的考察を加え, カドミウム, シアン, クロム(六価)等の有害物質が単独で地下水中に存在する場合の分配係数を求めており, 主要化学形態が陽イオンであるとされるカドミウムは178.1 (ml/g)と非常に大きな値を示し, 陰イオンあるいは分子と考えられているクロム(六価), シアンはそれぞれ0.29, 0.31 (ml/g)と小さい値を示している。今回の吸着実験においても同様にクロム(六価)成分はニッケル成分と異なりほとんど吸着されず, 実際今回の事例では約80m離れた井戸から12.7ppmと高濃度のクロムのみが検出されており, 溶出クロム成分は地下水とほぼ同速度で移動しているものといえる。ニッケルは陽イオンのため大部分土壌に吸着され付近の井戸水からはほとんど検出されず, わずかに工場より約20m離れたNo.1の井戸水より0.89ppm検

出された。

以上の調査からこの汚染源について考えた場合、(1)工場内の排水管の破損、排水溜槽のヒビ割れした工場内地下の土壌より高濃度のクロム(六価)、ニッケルが検出されたこと。(2)クロム(六価)が検出された地点が工場付近の地下水流方向とよく一致していること。(3)工場が操業を停止してから No. 2, 3, 5 の地点においてクロム(六価)、導電率、塩素イオンが経日的に減少していること。(4) No. 1 の地点でクロム(六価)とともにニッケルが検出されたこと、等の結果からみて K メッキ工場の排水が地下浸透し付近の井戸水が汚染されたと容易に推定できよう。また新井ら<sup>10)</sup>によれば一たん汚染された地下水は1年後においても回復しなかったと報告しているが、今回の事例でも2年後の昭和50年3月の調査で No. 1 の井戸水より 12.00 ppm のクロム(六価)が再び検出されたことと、表4に示したように昭和50年4月工場付近の地下水(深さ2.5~4.5m)からクロム(六価)が 0.10~1.40 ppm 検出されたこと等から依然として局地的ではあるが土壌汚染は解消せず地下水が浄化されていないことが判明した。

従来、クロム成分の毒性について多数の報告があり急性中毒として経口的に摂取した場合、胃腸カタルを発し嘔吐、腹痛、下痢を招き、致死量はクロム酸塩の場合6~8gとされている。また皮膚接触、あるいは吸入による慢性中毒として皮膚炎、穿孔性潰瘍、アレルギー性湿疹が知られている<sup>11~13, 15)</sup>。一方クロム製造工場等における職業病として鼻中隔穿孔以外に肺臓癌、気管支癌などの呼吸器癌も問題とされており<sup>14~17)</sup>、また2.5 mg/l のクロム酸液を飲料水として経口摂取せしめたハツカネズミでは肺肉腫の出現率が数倍高い<sup>18)</sup>等クロムによる発癌作用も認められている。

今回の事例は公害罪法の適用は免れたが、クロム成分の毒性は上述のように明らかであり公害罪法を適用する場合「公衆の生命、または人体に危険を生じさせた」ことが必須条件となっているが慢性中毒等による危険の予知は極めて困難であり、今後この法律の運用に際しこの点についても十分考慮する必要があるのではなかろうか。

## ま と め

某メッキ工場において排水溜槽ならびに排水送水管が破損し、浸透した未処理のクロム排水により地下水が汚

染、公害罪法の適用が考慮された事例について調査を行ない次の結果を得た。

1) 汚染源を中心とし約100mの範囲内において地下水の流れと一致した地点に位置する井戸水5件よりクロム(六価) 0.36~12.7 ppm を検出、このクロム成分は操業停止後経日的に40日で10%に低下、導電率、塩素イオンも同様な減少傾向を認めた。

2) 汚染源地下土壌については王水分解法による全クロム量を求めた結果、最高13500 ppm、地下1mの土壌で310 ppm、5分間振とう後の溶出クロム(六価)量は最高4140 ppm、地下1mの土壌は46.3 ppmを示していた。

3) クロム( $K_2Cr_2O_7$ )ならびにニッケル( $NiCl_2$ )成分について工場周辺の土壌を用いて吸着実験を行なった結果、クロム成分は土壌にほとんど吸着せず容易に溶出、一方ニッケル成分は大部分土壌に吸着し溶出し難いことを認めた。

## 文 献

- 1) 山本荘毅, 第7回水質汚濁研究に関するシンポジウム講演集, 15 (1974)
- 2) 井上頼輝, 森沢直輔, 公害と対策, 10, 919(1975)
- 3) 寺田精介他, 水処理技術, 9, (12) 5 (1968)
- 4) 秋山知行, 水処理技術, 8, (7) 27 (1972)
- 5) 井上頼輝, 赤木文行, 用水と廃水, 14, 1412(1972)
- 6) 浅見輝男, 日本土壌肥科学雑誌, 44, 223 (1973)
- 7) 小林規矩夫, 環境技術, 4, 179 (1975)
- 8) 西宮克彦, 山梨県警察本部本部長あて鑑定報告書, 昭和48年5月22日
- 9) 井上頼輝, 赤木文行, 水処理技術, 14, 801(1973)
- 10) 新井丑松, 福田尚二, 栃木県公害研究所年報, 1, 75 (1971~1974)
- 11) 池田良雄他, 毒物学, 124 広川書店(1968)
- 12) 堀内一弥他, 労働科学, 33, 543 (1957)
- 13) 堀内一弥他, 労働科学, 34, 244 (1958)
- 14) 久保田重孝, 職業病の知識, 173 四季社(1957)
- 15) 田坂定孝, 臨床中毒学, 42 金原出版(1960)
- 16) 倉恒匡徳, 職業病とその対策, 396 興生社(1969)
- 17) 長谷川弘道, 公害関連物質の毒性, 234 講談社(1974)
- 18) ウィルバー著 長瀬隆子訳, 水質汚染の生物学的研究, 86 厚生閣(1972)