

### 3. 高知県に発生した地下水の六価クロム汚染 (第2報)

大森真貴子・田嶋 誠・小松隆志\*

## The Groundwater pollution by hexavalent chromium in Kochi Prefecture (Part2)

Makiko Oomori, Makoto Tajima, Takashi Komatsu

【要旨】 2007年7月に、水質汚濁防止法に基づく地下水概況調査の対象井戸から、地下水の水質環境基準値(0.05mg/L)を超過する六価クロムが検出された。その後周辺調査を実施したところ、汚染は周辺地下水の流水方向に帯状に広がり、六価クロム濃度の上昇も確認できた。発見から3週間あまりで工場からの有害物質による土壌汚染であることが判明し、汚染の拡大をくい止めることができた。8年後の現在、採水回数、採水地点数は発生当初からは減少しているが、モニタリング調査は継続して行っている。現在の採水地点での六価クロム濃度は、定量下限値(0.02mg/L)未満を示し、天候にかかわらず検出することはなくなった。

key words : 六価クロム, 地下水汚染, モニタリング調査

#### 1. はじめに

一般的に、水質に関する事故においては、人の健康被害が広範囲に広がる可能性が大きいため、発見から迅速な対応が必要となる。まず、第一に関係者への情報収集と情報の周知、第二に原因の究明と発生源の対策、第三に緊急的な対応と長期的な対応が考えられる。

今回の地下水汚染は、常時監視地点の地下水水質検査の際、通常時との相違を感じた測定機関からの報告で始まり、汚染の初期段階で対応することができ、大きな汚染事故に発展しなかった。

また、汚染源の企業、住民、市町村、県関係機関が協力体制を築き、汚染に対しできる限りの対応を行ってきたことにより、健康被害への拡大を防止することができた。2007年から8年間、土壌汚染対策では短い期間であるが、一定の傾向が見え始めたことより、第1報に続き報告する。

#### 2. 地下水汚染の発見経緯

今回の地下水汚染については、高知県が水質汚濁防止法第15条に基づいて行っている地下水の常時監視によって発見された。この調査は毎年違う地点を選定しており、地下水の水位の高い時期と低い時期の年2回実施されている。今回、高水位

期である7月に採水地点の1つから0.12mg/Lの六価クロムが検出された。検出された井戸の再検査を行い、六価クロムの検出が確認されたため、地下水汚染を疑い、周辺井戸12か所について水質調査を実施した。しかし、それらの調査井戸には影響が認められなかった。その後台風による大雨のため調査は中断するが、後日の調査では周辺井戸4か所のうち2か所で六価クロムが検出された。第一発見井戸の六価クロム濃度は発見から2週間で1.1mg/Lとなった。これらことから、地下水汚染と判断され、地域住民への周知とともに、調査井戸を拡大していった。

#### 3. 汚染の状況

汚染の状況については、山中らの第1報<sup>1)</sup>において、詳細な汚染状況は述べられているため、ここでは概略だけを述べる。

汚染の原因となった工場は、薬液の漏出防止策として厚さ35cmのコンクリート壁でプール状のピットを設け、この中に処理槽を設置して六面管理をしていた。今回の六価クロムによる地下水汚染の情報を得て、行政と工場側による調査を行ったが、目視調査では異常は見つけられなかった。その後、再度工場側が自主調査を行ったところ、クロムメッキ槽の漏出防止ピットに異常が見

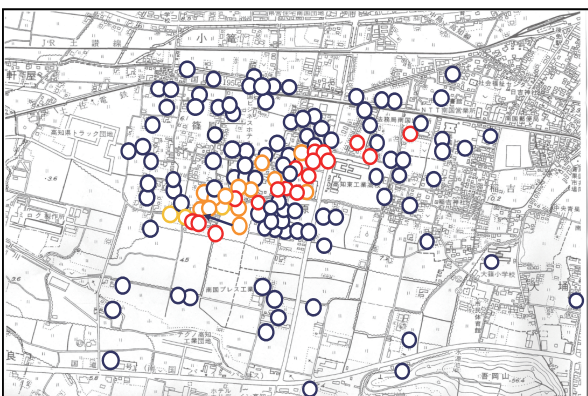
\* 現衛生研究所

つかった。メッキ槽を撤去してピット底部のコンクリートを抜き取り調査したところ、裏面にクロム漏出が確認され、土壌溶出試験で国の基準値(250mg/kg)を大幅に超える560mg/kgの六価クロムが検出された。工場側から県に報告があり、2007年7月31日に報道機関へ公表された。その後2008年2月19日に土壌汚染対策法に基づく指定区域に指定された。

#### 4. 汚染の広がり

##### 4.1 汚染の広がり

地下水への汚染が見つかったからは、周辺に上水道の水源や飲用井戸があるため早急な対応が必要となった。調査を行う井戸を汚染井戸の周辺地域のみでなく、調査範囲を拡大して井戸を選定し、汚染範囲の確認を急いだ。この周辺は現在でも地下水を多く利用する地域であったこともあり、詳細な調査を行い、汚染の広がりを細かく確認することができた。当初は汚染の広がりの確認とともに、汚染源の発見も緊急を要しており、第一発見井戸から全方向に調査を広げ、合計173地点の井戸を調査した。その結果は図1に示したとおりであり、六価クロムが検出された井戸の状況より汚染源や地下水の流水方向が推定され、汚染範囲が特定できた。



赤色：検出井戸（環境基準値超過）  
 黄色：検出井戸（環境基準値以下）  
 青色：未検出井戸

図1 初期調査地点と六価クロム検出結果 (2007年8月)

##### 4.2 調査地点の変動

初期調査地点での測定結果と、地質や地形から考えられた地下水の汚染予測が合致したことにより、汚染源の推定と調査地点の絞り込みが行われ

た。その後汚染源が判明し、汚染土壌の除去や通水洗浄や地下水のくみ上げなど工場側の汚染対策が進んでいくことになった。それらの汚染対策により六価クロム濃度にも変化がみられ、これ以上の汚染拡大はなくなった。六価クロム濃度の低下に伴い、表1のように水質調査の頻度や調査地点数も変化していった。

表1 調査地点の変動

調査期間	水質調査の頻度	調査井戸数	Cr <sup>6+</sup> 検出値 (mg/L)
2007年7月～8月まで	1回のみ	154	<0.02～1.1
2007年7月	1回/日	19	<0.02～1.1
2007年8月～2009年1月まで	1回/週	16	<0.02～0.68
2009年2月～2011年12月まで	1回/月	16	<0.02～0.06
2012年1月～2013年3月まで	1回/2ヶ月	16	<0.02～0.03
2013年4月～2015年3月まで	5, 7, 9, 1月	16 (1月モニタリング井戸のみ)	<0.02
2015年4月～現在	5月	モニタリング井戸+1	<0.02
	7月	13	
	9月	モニタリング井戸+1	
	1月	モニタリング井戸	

##### 4.3 モニタリング井戸の設置

汚染源の確定後の2007年8月下旬、汚染源の工場から地下水の流水方向に位置する場所に基礎調査を行うためのモニタリング井戸を設置した。このモニタリング井戸は他の調査対象井戸よりも汚染源に近い場所に位置しており、その概要は図2のとおりである。

モニタリング井戸では汚染発見当初に連続水位測定を実施し、また採水には1mの井戸用採水器を用い、地表面から4.20m～5.20mの上層と6.55m～7.55mの中層と8.65m～9.65mの下層を撈拌することなく層別に採水した。

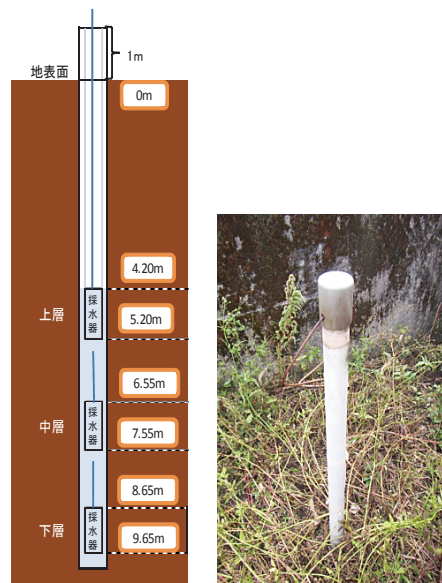


図2 モニタリング井戸の概要

## 5. 地下水モニタリング調査

### 5.1 試験項目の決定

発見当初に行った汚染井戸の水質調査の結果は、表2のとおりであり、クロム以外の項目については目立った値は見られなかった。このことから、今回の地下水汚染の試験項目については、地下水の常時監視で検出された六価クロムの測定のみとなった。その他基礎データとして、採水時には気温、水温、pH、電気伝導度の測定を行った。

表2 汚染井戸の水質測定結果

元素	単位 (mg/L)		
	汚染井戸 1		汚染井戸 2
	2007.7.11	2007.7.17	2007.7.17
B	<0.0004	0.021	0.017
Al	0.0087	0.0013	<0.0002
Cr	0.227	0.337	0.064
Mn	<0.00003	0.0022	<0.00003
Fe	0.161	0.28	0.017
Ni	<0.00001	<0.00001	<0.00001
Cu	0.0025	<0.00002	<0.00002
Zn	<0.0002	<0.0002	<0.0002
As	<0.000008	<0.000008	<0.000008
Se	0.0035	<0.0005	<0.0005
Mo	<0.00007	<0.00007	<0.00007
Cd	<0.000003	<0.000003	<0.000003
Sb	<0.000002	<0.000002	<0.000002
Pb	<0.00003	0.00008	0.00028
Cr <sup>6+</sup>	0.20	0.27	0.07

	Anion (mmol/L)					Cation (mmol/L)					Ratio			
	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Anion	Cation	C/A
汚染井戸 (2007/7/19)	0.83	0.15	0.28	0.27	0.00	0.00	0.27	0.04	1.42	0.22	0.01	1.54	1.95	1.26
	0.94	0.17	0.28	0.29	0.00	0.00	0.29	0.03	1.31	0.19	0.01	1.69	1.83	1.09
	0.86	0.17	0.25	0.16	0.00	0.00	0.28	0.02	1.04	0.24	0.01	1.43	1.60	1.12
非汚染 井戸 (2007/7/19)	0.83	0.16	0.26	0.17	0.00	0.00	0.29	0.02	1.08	0.22	0.01	1.43	1.62	1.14
	0.9	0.15	0.27	0.24	0.00	0.00	0.27	0.03	1.29	0.19	0.01	1.55	1.79	1.15
	1.07	0.16	0.28	0.28	0.00	0.00	0.28	0.04	1.42	0.22	0.01	1.79	1.96	1.10

### 5.2 試験方法

六価クロムの測定については、JIS K 0102のジフェニルカルバジド吸光光度法で行った。試験管に検体10mLを採取し、(1+9)硫酸0.5mL、ジフェニルカルバジド溶液0.2mLを加えて発色させ、15分以内に波長540nmで吸光度を測定した。定量下限値は0.02mg/L、有効数字未満は切り捨てとした。

## 6. 結果

### 6.1 六価クロムの検出状況と今後

2007年7月3日の地下水の水質概況調査により汚染が発見された地点（以下、「汚染発見井戸」という。）で0.12mg/Lの六価クロムが検出され、その後、同じ汚染発見井戸について、7月19日には六価クロム濃度が発見時の10倍の1.1mg/Lと急激な増加を示した。他の調査井戸についても、上昇傾向を示したが、汚染発見井戸の検出濃度までは上昇しなかった。

高濃度が7月末まで検出され続けたが、その後1.1mg/L以上を示すことはなく減少傾向になり、2007年末までに発見時の濃度以下である0.06mg/Lまで低下した。その後ゆるやかな減少に変化し、2008年末には定量下限値の0.02mg/Lとなった。発生当時から現在までの継続調査の井戸の状況を図3に示した。

減少後も低濃度での検出は続き、第1報で述べたように、地下水の水位の上昇によっては再度上昇することがあり、2010年8月までは水質環境基準値0.05mg/Lを超えて検出することがあった。しかし、現在は降水量が増加して水位が上昇してもほとんど変化はなく、環境基準値以下の濃度が続いている状況である。汚染発見井戸とモニタリング井戸の六価クロムの検出状況と降水量を図4に示す。

また、汚染範囲についても図5に示すとおり縮小しており、2010年8月にモニタリング井戸で0.10mg/L検出されたのが最後となり、現在は全調査地点で地下水の環境基準値以上の六価クロムは検出されていない。

汚染源の工場は土壤汚染対策法に基づく指定区域のため、現在も汚染対策が継続して行われている。調査井戸の六価クロム濃度は定量下限値(0.02mg/L)未満を示しており、汚染対策が適切に行われていると考えられ、今後も工場側の通水洗浄等の汚染対策は継続していく必要があると思われる。また、モニタリング調査についても、汚染源の工場が同じ汚染対策を継続している間は、現状の継続が望ましいと考える。しかし、モニタリング調査の実施方法については、地域住民と協議のうえ、調査頻度や調査時期の見直しの時期に来ていると思われる。

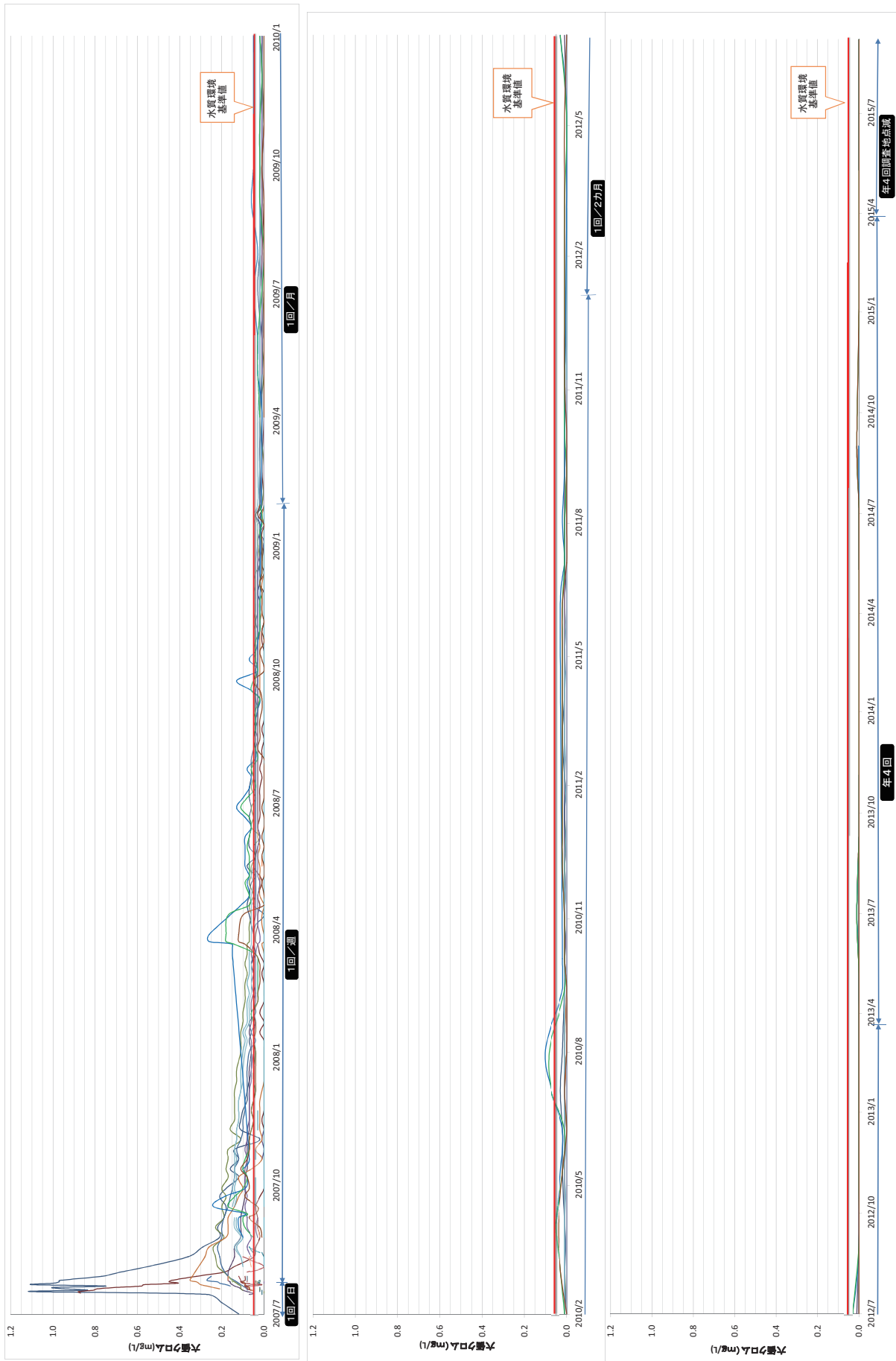


図3 調査井戸の六価クロム検出の推移 (2007年7月～2015年9月)

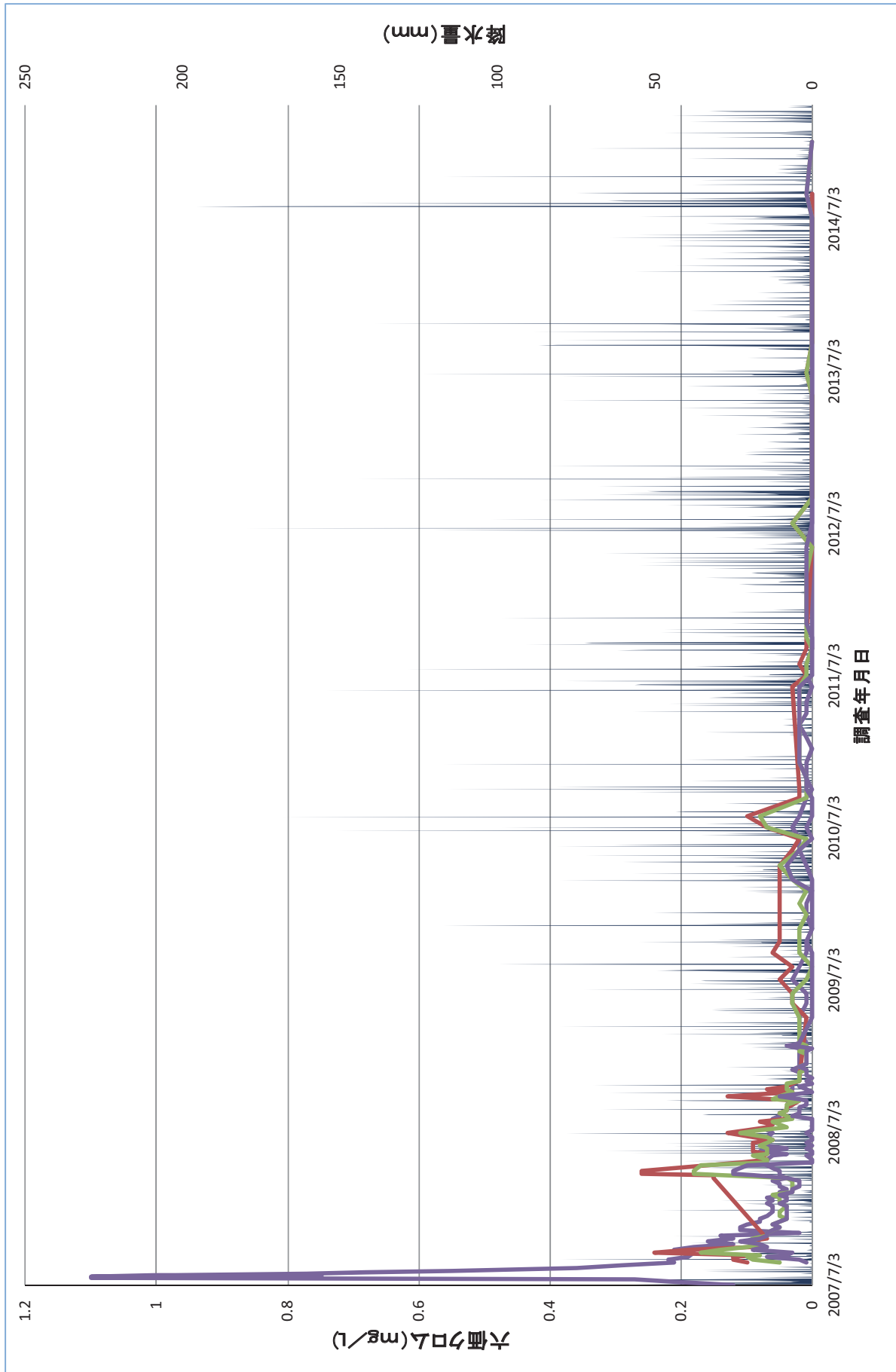


図4 汚染発生井戸及びモニタリング井戸の六価クロム検出と降水量

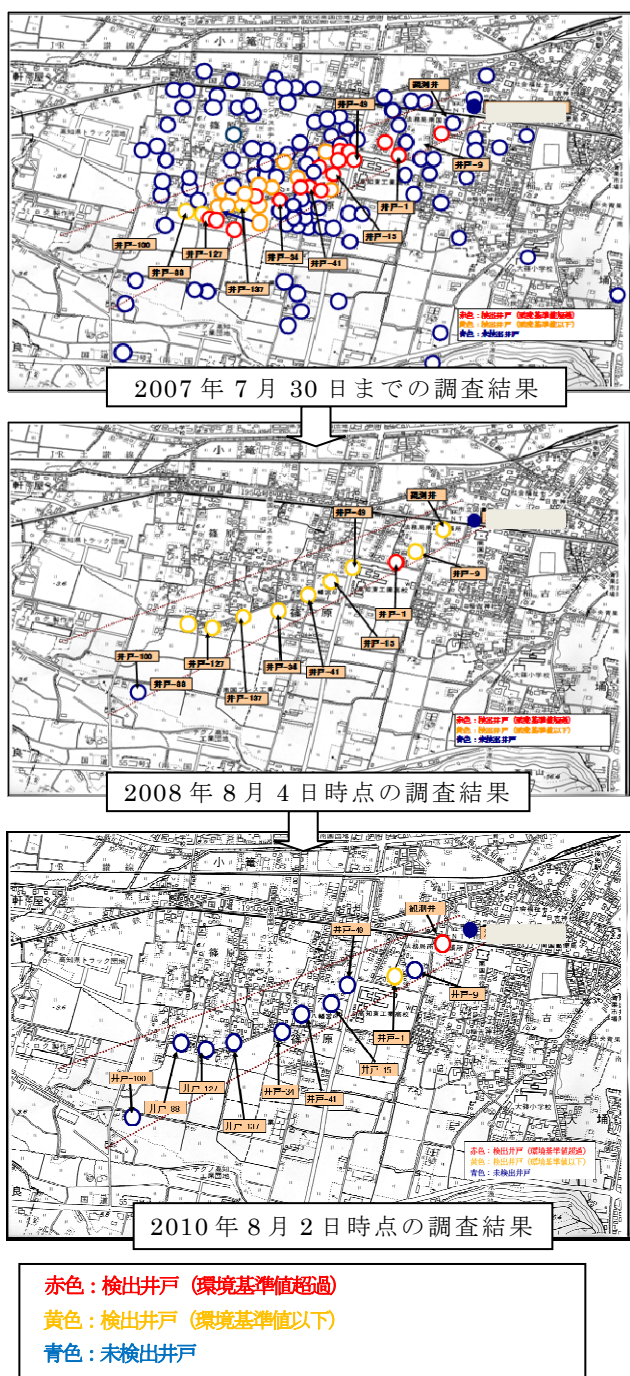


図5 六価クロム検出の状況

## 6.2 現在の調査井戸の金属濃度

現在の調査井戸では六価クロムについては、定量下限値の0.02mg/L未満であり、大きく変動することがなくなってきた。クロムの存在を確認するため全クロムの測定を行ったところ、表3となった。その測定値は低濃度であるが、調査井戸が汚染源から離れるとともに全クロムの検出値も減少する傾向を示した。

また、全クロムの測定と同時に他の微量元素の測定を行ったところ表4、図6となり、全クロムについては他の金属との相関は見られなかった。また、全調査地点でホウ素が0.02mg/Lで推移している一方で、他の金属については井戸ごとに変動があり、アルミニウムと鉄とマンガン間で強い相関が見られた。これらは、土壌の混入や井戸の打込み管の腐食等の影響が考えられる。

全クロムについては調査井戸間では大きな違いは見られないが、自然由来のホウ素との相関も小さいことから、土壌からの微量の六価クロムの溶出がまだ少しは存在すると考えられる。（表5）

表3 調査井戸の六価クロムと全クロム

	単位 (mg/L)	
	六価クロム	全クロム
井戸-0-1	<0.02	0.011
井戸-0-2	<0.02	0.010
井戸-0-3	<0.02	0.0076
井戸-9	<0.02	0.0028
井戸-1	<0.02	0.0081
井戸-49	<0.02	0.0095
井戸-15	<0.02	0.0081
井戸-41	<0.02	0.0071
井戸-34	<0.02	0.0039
井戸-137	<0.02	0.0047
井戸-127	<0.02	0.0045
井戸-88	<0.02	0.0033
井戸-100	<0.02	0.00013

(調査日2014年7月)

表4 調査井戸の金属組成

元素	単位 (mg/L)												
	井戸-0-1	井戸-0-2	井戸-0-3	井戸-9	井戸-1	井戸-49	井戸-15	井戸-41	井戸-34	井戸-137	井戸-127	井戸-88	井戸-100
B	0.022	0.022	0.023	0.021	0.021	0.023	0.022	0.023	0.023	0.022	0.023	0.023	0.022
Al	0.015	0.025	0.63	0.0048	0.031	0.0025	0.0015	0.0013	0.52	0.0029	0.0017	0.00011	0.0010
Cr	0.011	0.010	0.0076	0.0028	0.0081	0.0095	0.0081	0.0071	0.0039	0.0047	0.0045	0.0033	0.00013
Mn	0.0011	0.0015	0.029	0.000093	0.0023	0.00025	0.000011	0.000086	0.058	0.00014	0.00012	0.00000	0.0010
Fe	0.018	0.025	0.72	0.0029	0.32	0.0030	0.00057	0.0040	0.57	0.0021	0.0012	0.00052	0.050
Ni	0.00086	0.00036	0.0011	0.00017	0.00026	0.00007	0.00003	0.00005	0.00081	0.00007	0.000042	0.00054	0.00030
Cu	0.0020	0.0019	0.0034	0.0053	0.0047	0.0023	0.0082	0.0013	0.0051	0.0012	0.0024	0.044	0.019
Zn	0.012	0.0031	0.0042	0.0012	0.024	0.00085	0.00038	0.00034	0.0021	0.0015	0.00067	0.016	0.015
As	0.00008	0.00007	0.00022	0.00006	0.00006	0.00006	0.00005	0.00005	0.00012	0.00006	0.00005	0.00005	0.00004
Se	0.00043	0.00044	0.00044	0.00038	0.00031	0.00041	0.00025	0.00037	0.00036	0.00033	0.00033	0.00035	0.00017
Mo	0.00027	0.00026	0.00017	0.00023	0.00031	0.00019	0.000054	0.00021	0.00028	0.00016	0.00017	0.00013	0.00039
Cd	0.00001	0.00001	0.00001	0.0000018	0.0000084	0.000003	0.0000023	0.000002	0.0000053	0.000002	0.000033	0.0000026	0.0000085
Sb	0.00005	0.00006	0.00005	0.000033	0.000047	0.000027	0.000014	0.000023	0.00024	0.000021	0.000023	0.000030	0.000010
Pb	0.00035	0.00025	0.00081	0.00050	0.00023	0.00026	0.00029	0.00010	0.00063	0.00014	0.00013	0.00091	0.00039
Cr <sup>6+</sup>	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02

(調査日：2015年9月)

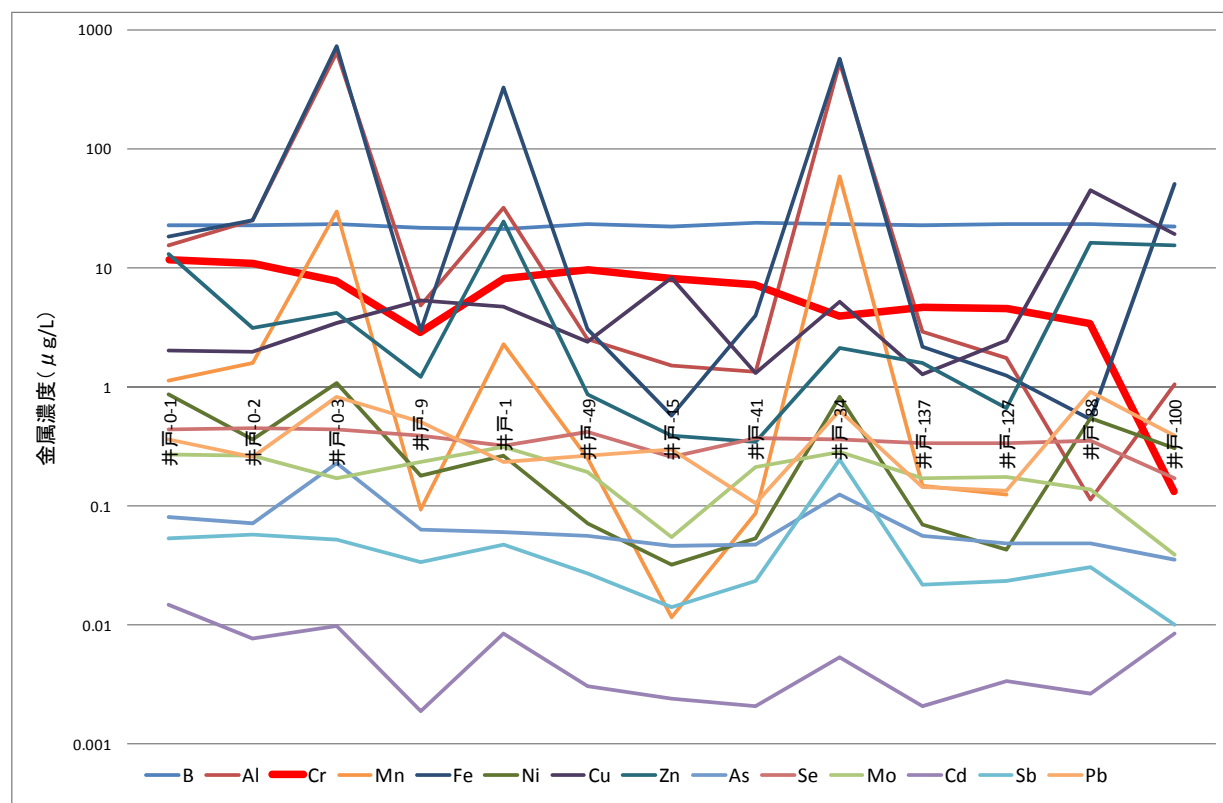


図6 調査井戸の金属の濃度変動

表5 調査井戸の金属相関表

	B	Al	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Cd	Sb	Pb
B	1													
Al	0.207	1												
Cr	0.077	-0.026	1											
Mn	0.180	0.903	-0.129	1										
Fe	-0.020	0.945	-0.001	0.844	1									
Ni	0.129	0.752	0.149	0.650	0.711	1								
Cu	0.038	-0.148	-0.479	-0.122	-0.154	0.128	1							
Zn	-0.491	-0.153	-0.067	-0.163	0.092	0.259	0.482	1						
As	0.178	0.926	0.180	0.697	0.875	0.788	-0.220	-0.131	1					
Se	0.368	0.290	0.634	0.172	0.200	0.406	-0.335	-0.287	0.484	1				
Mo	-0.120	0.188	0.457	0.286	0.291	0.277	-0.438	0.112	0.220	0.657	1			
Cd	-0.183	0.271	0.414	0.161	0.353	0.689	-0.151	0.514	0.403	0.206	0.294	1		
Sb	0.096	0.663	-0.048	0.906	0.622	0.528	-0.126	-0.101	0.420	0.209	0.498	0.141	1	
Pb	0.079	0.579	-0.282	0.486	0.510	0.720	0.628	0.227	0.558	0.158	-0.098	0.144	0.331	1

## 7. 考 察

- ① 今回の地下水汚染は、工場の有害物質の入った処理槽からの漏出を確認及び防止するためのピットからの漏出が原因であった。土壤汚染対策法の改正により、有害物質による土壤汚染防止のための対策と点検が必要となった。今回は漏出防止ピットの設置を行っていたにもかかわらず、有害物質が漏出してしまった。今後、日常点検で漏出等が十分に確認できる設備であるかということが重要になってくる。
- ② 今回の地下水汚染に関しては、発見が早かったことに加え、汚染源の工場側の十分な対策により汚染の拡大を防ぐことができたと思われる。今後、有害物質を使用する業種については、汚染防止のための設備の設置と点検はもちろんのこと、汚染発生の際の対策も重要になってくると考える。
- ③ 今回は常時監視が有効に作用した事例であり、有害物質等による目視確認できない環境汚染では、今後も早期対応への有効な手段となると感じた。  
有害物質のモニタリング調査は検出されないことが多く、経費削減の対象になりやすいが、今回の事例により重要性が再認識されることとなった。
- ④ 調査井戸の六価クロム濃度も2010年8月以降は地下水の環境基準値を超過することがなくなり、2012年7月以降は定量下限値未満で継続している。このことから、降水量増加に伴う水位の上昇による六価クロムの溶出は少なくなったと考えられる。今後の調査方法についても、当

該地下水の妨害物質は少なく、パックテストなどによる簡易検査で確認することもできると考える。

- ⑤ 今回の地下水汚染については、周辺住民、汚染源の企業、各関係機関による十分な協議が行われたことにより汚染の拡大を防ぎ、終息に向かっていると考えられる。

## 謝 辞

第1報に続き、この調査においては多くの関係各部署や民間の方々から多くの御協力を得ました。ここに記して感謝いたします。

## 文 献

- 1) 山中律ら：高知県に発生した地下水の六価クロム汚染とその対策，高知県環境研究センター所報，25，17-35，2008
- 2) 高宮真美ら：六価クロムによる地下水汚染，高知県衛生研究所所報，55，55-59，2009
- 3) 桑尾房子：高知県における地下水質，高知県環境研究センター所報，20，51-66，2003
- 4) 金田妙子ら：香南地域における地下水水質の類型化，高知県衛生研究所報，49，55-60，2003
- 5) 齊藤亨治：日本の扇状地，p266，1998，古今書院
- 6) 5万分の1地形図（高知），2000，国土地理院，2008
- 7) 石川靖：高濃度の六価クロムを含有する浸出水の挙動と処理対策，全国環境研会誌，40，47-53，2015