

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*

石川 靖**

キーワード ①六価クロム ②鉍滓 ③浸出水 ④イオン成分 ⑤還元試験

要 旨

北海道栗山町には、過去にクロム製錬工場の操業に伴い発生したクロムを含有する鉍滓が町内外に埋立されている。埋立地から流出してくる六価クロムは、時の経過により濃度が低下し安定的状態になったが、2013年11月にある埋立地に近い沢末流において河川水が黄色を呈していることが報告された。発生源の浸出水は400mg/Lを超える六価クロムが含まれ、早急に原因の解明と水質改善対策の実施が求められた。調査の結果、400mg/Lを超えるものと複数の数mg/Lの浸出水があることが分かり、浸出場所から鉍滓の埋立範囲がほぼ特定できた。水質改善も兼ねて実施した亜硫酸ナトリウムによる現地での還元試験は、一定の効果があることが認められた。

1. はじめに

クロム(Cr)は自然界でクロム鉄鉍($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$)として産出されることから、六価クロムの存在による環境汚染は、人為的起源と考えられる¹⁾。六価のクロム(Cr^{6+})は、三価よりも体に吸収されやすく、鼻中隔穿孔、呼吸障害等を引き起こすことが知られている。このため、カドミウム、鉛、ヒ素、水銀などと同様に公用水域の水質環境基準において基準値0.05mg/Lが定められている^{2),3)}。

北海道栗山町(以下、町)には、過去にクロム精錬工場が稼働し、それに伴い発生したクロム鉍滓が工場敷地を含む町内外に埋立てされた。時を経ずして、これらの埋立地から六価クロムを含む水が流出してきたことで、土壌や公用水域の環境汚染が問題となった。北海道(以下、道)は、操業

停止後の翌1972年に関係機関による「クロム汚染対策協議会」を設置し、道や町などが中心となって健康影響、土壌・水質汚染調査および汚染処理対策等を実施した。その結果、六価クロムの流出がおおむね安定的な状況に落ち着いたこと⁴⁾から、2000年以降、水質監視地点を整理し、引き続き六価クロムが高濃度で検出される浸出水やそれが流入する河川等において、水質調査を継続して実施している^{5,6)}。

2013年11月に、石狩川水系夕張川支流、雨煙別川小支川(通称：ごみ捨て場の沢、以下沢)の末流部において「沢の水が黄色になっている」と住民から町に連絡があった。12月にその地点で六価クロムを測定したところ、濃度は54mg/Lを示した。翌年、融雪後の3月に町が現地調査を行ったところ、沢上流の右岸において黄色水が浸出する地点を発見し、その浸出水からは環境基準の1万倍

*Concentration Change and Improve Water Quality Test of Leachate Containing a High Concentration of Hexavalent Chromium

**Yasushi ISHIKAWA ((地独)北海道立総合研究機構 環境科学研究センター) Local Independent Administrative Agency Hokkaido Research Organization Institute of Environmental Sciences

を超える530mg/Lの六価クロムが検出された。このため応急の水質改善対策として沢末流部において、木酢液散布、流水路への木炭の敷設、還元剤(硫酸第一鉄)の散布などを実施したが、水質の改善は見られなかった。このため、早急に対策を検討する必要性に迫られ、町は8月に道の試験研究機関など関係機関等を招集して検討会議を開催し、原因究明と今後の対策について話し合った。

その結果、試験研究機関は原因究明に向けた詳細な水質調査を、町は水質改善のための簡易の還元試験を実施することとした。これらの結果について報告する。

2. 調査地点と簡易還元処理

2.1 埋立された鉍滓と現地の状況

工場の稼働に伴い発生したクロム鉍滓は、約24万tと把握されている。単なる廃棄以外に、地盤改良や除草剤の目的で利用され、追跡調査からは個人による使用も含めて鉍滓の埋立場所とその面積、鉍滓埋立量はおおむね把握されている。しかし、今回問題となっている地点については、正確な面積、量とも把握されていない⁴⁾。

現地は谷地形が重なったような地形であり、そのうちもっとも谷が深く発達しているところに沢が流れている。この沢の上流部右岸は、かつて廃棄物処分場(「旧ごみ捨て場」と呼ばれている)として利用されていた。ここは、元は畑地や山林であった民有地で7,150m²の広さを有している。

今回の件を受けて、町が当時の関係者にヒアリング等を行ったところ、以下のことが明らかになった。ごみ捨て場としては1966年に供用が開始され、1976年まで可燃ごみ、不燃ごみなどの一般廃棄物のほか、建設廃材等の産業廃棄物も投棄された。クロム鉍滓の投棄は1970年から1971年頃になされたが、鉍滓の投棄に対して土地所有者から抗議があり中止された。その前後にも自然発火した火災の鎮火のために鉍滓が利用されたなどの証言もあり、正式な投棄期間や量は今回の聞き取りでも把握はできなかった。ごみ捨て場の閉鎖に伴い現地は覆土され、ハンノキが200本程度植樹され、鉍滓は投棄時のままに埋立てされた状態になった。その後は、民有地であるものの傾斜の険しい斜面であることから、今日まで人的な利用開

発はなされていない。沢には砂防ダムが2カ所設けられており、そのうち上流の砂防ダムはごみ捨て場の供用前に建設済みであった。堰堤上面は標高約37mに位置し、覆土時の資料によると、埋立てされた廃棄物の最上面は標高約60mである。

上流の砂防ダムよりさらに上流部の右岸方向には、建設廃材等が一部露呈しているが覆土した跡がある。その法面上部には流水により削られてできた溜れ沢様の溝があり、その溝の左岸下部(図1; 地点e)から黄色の浸出水が流出してきている。このごみ捨て場と沢の位置関係から、その末流地点は水質監視の対象とされ、監視開始直後は94.5mg/Lの六価クロムが検出されていたが、その後、急速に濃度は減少し1991年からは不検出になった⁷⁾。

2.2 水質調査地点と分析方法

調査地点を図1に示す。現地状況を解明するための水質調査は、2014年11月6日、11月20日の2回実施した。1回目は9地点から採取、2回目は1回目の結果を基に再調査5地点を含む6地点で行った(表1)。pH、電気伝導度(以下EC)、水温は、現地において測定(TOA-DKK製、WM-32EP)を行った。流量は、電磁流速計(ALEC電子製、AEM1-Dまたはケネック製、VP1000R)を用いて測定を行った。

採取したサンプル水は、冷蔵保存して持ち帰

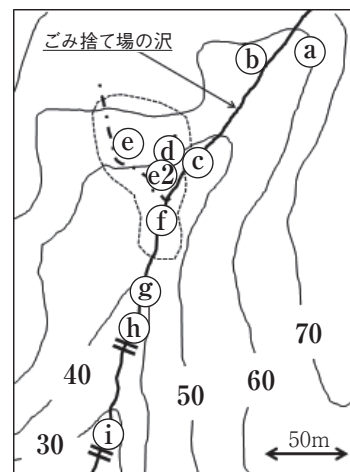


図1 調査地点概要と採水位置(1点破線は枯れ川、線は標高(m)、二重線は砂防ダム、点線は廃棄されたごみが埋まっている可能性のある地帯)

表1 六価クロム濃度と水質状況(カッコ内は2回目)

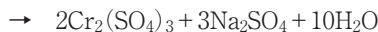
地点名	Cr ⁶⁺ mg/L	水温 ℃	pH	EC mS/m	流量 (m ³ /日)
a	ND	9.8	6.6	16.8	—
b	ND	10.4	6.4	6.53	—
c	0.15(ND)	9.7(3.8)	7.0(6.4)	6.62(28.6)	16.8(11.5)
d	0.32	10.6	8.3	164	—
e	410(470)	12.5(11.3)	12.8(12.9)	1790(1780)	1.90(1.82)
e2	(0.26)	(6.4)	(8.5)	(195)	(1.25)
f	1.93(0.40)	10.2(4.9)	7.9(8.0)	87.4(83.3)	3.40(20.9)
g	0.56	10.6	8.1	73.8	15.1
h	6.28(36.0)	10.6(5.3)	7.5(8.2)	213(209)	29.6(22.1)
i	ND(33.0)	10.9(5.1)	8.1(9.5)	211(131)	110(10.3)

六価クロム濃度の検出下限値：ND<0.02mg/L

り、直ちにガラス繊維フィルター(Whatman GF/F、粒子保持能：0.7μm)で吸引る過し、六価クロムはジフェニルカルバジドによる吸光光度法⁸⁾(HITACHI社 U-2001)、ナトリウム(Na⁺)、カリウム(K⁺)、マグネシウム(Mg²⁺)、カルシウム(Ca²⁺)、塩素(Cl⁻)、硫酸(SO₄²⁻)の各イオンは、0.2μmのシリンジフィルターでろ過してからイオンクロマトグラフィー法⁹⁾(Thermo Scientific製、Dionex ICS-2100アニオン・カチオン同時システム)により分析した。

2.3 簡易還元処理試験

六価クロムを含む汚染水の処理としてさまざまな方法があるが、今回は現地において簡便で実施が可能な方法で、応急対策として水質改善効果も期待される亜硫酸ナトリウムによる還元処理方法¹⁰⁾を検討した。本法では六価クロムは以下のような反応で三価に還元される。



この反応は硫酸酸性下でクロムは完全に還元されるが、今回は現地での簡易処理であることや、取扱いや試験設備の管理を考慮し、硫酸は用いずに六価クロムの還元効率について検討を行った。

上式より、クロム酸塩(六価クロム)1kgの還元に必要な亜硫酸水素ナトリウム量は1.56kgとなる¹⁰⁾。しかし、硫酸を用いないこと、クロム濃度が変動することなどを想定して、亜硫酸水素ナトリウム量はやや多めの2kgとなるように溶液を調整し還元試験を行った。処理工程は、地点e

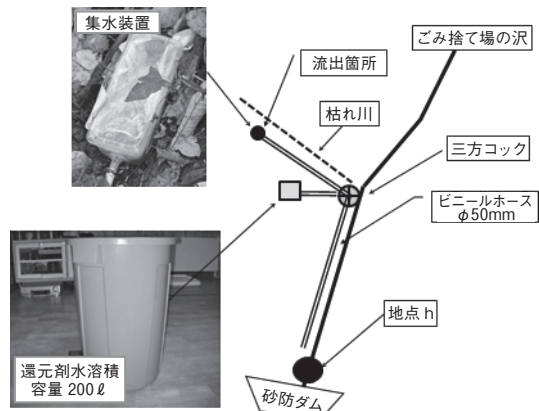


図2 現地還元試験概要図

を含む周辺の浸透水を集水し、その水が亜硫酸ナトリウム溶液とおむね水量比で1:1となるように三方コックを調節してビニールホースに通して反応させ、約200m先の砂防ダム(地点h)より約2m上流に放流した(図2)。

試験実施(9月4日から12月4日)に合わせ、浸出水と沢の上流にある地点hにおいて流量測定と六価クロム濃度の測定をほぼ毎日行った。流量測定は採水用バケツを用いて一定時間にたまる容量から浸出水や沢の水量を算定した。また、六価クロム濃度の測定は現地においてパックテスト(共立理化学研究所製 WAK-Cr⁶⁺)を用いて行った。浸出水に影響する降雨量は札幌管区気象台長沼気象観測所のアメダスデータ¹¹⁾を用いて検討を行った。

表2 主な浸出水における水質におけるイオンバランス表(単位: mg/L)

地点名	Cr ⁶⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
a	ND	5.8	1.0	5.9	7.8	11.5	35.5
b	ND	9.4	1.2	4.8	8.1	10.4	23.0
d	0.32	180	31.4	14.8	33.9	40.1	108.0
e*	440	2460	95.7	0.3	0.8	300	1840
e2	0.26	367	38.7	26.2	62.2	70.4	128
山本埋立地下水	11.6	92.3	6.4	0.4	355	15.7	5.6
錦川上流, 下水	5.72	48.1	6.0	0.3	166	21.1	6.4
工場排水	3.19	21.2	2.8	3.1	24.1	19.1	76.8
クロム鉍滓主成分**		—	—	13.2-14.3	29.1-31.3	—	—

* 複数回の調査のため平均値で示した

** 重量比%, CaはCaO, MgはMgO(栗山町公共下水道クロム対策検討会議まとめ 1982)

3. 結 果

3.1 埋立土壌から発生する六価クロム濃度と その地点の特徴

調査した全地点における六価クロム濃度に関する測定結果を表1に示す。

六価クロムが高濃度で浸出する地点eでは、2回の調査において400mg/Lを超える高濃度が検出された。この浸出水について還元処理試験を効率的に実施するために集水したところ(図2)、地点eから沢の合流点までの流水がなかったことから、高濃度の浸出水は地点eに限られることが明らかになった。その他の地点(a, b, d, e2)にも浸出水が見られた。そのうち、地点a, bから六価クロムは検出されず、この流域にクロム鉍滓は埋立てされていないと推測され、他の水質成分からもそれは裏付けられた(表2)。地点d, e2は地点eの下部に位置し、地点dはごく微量の浸出水が傾斜面から湧き出し、地点e2は植生がほとんど見られない地表面に浸み出しが集まり沢に合流する手前の地点である。この2地点の六価クロム濃度は、それぞれ0.32, 0.26mg/Lであった。これらのことから、地点e, e2, dを結んだ地帯を中心とした周辺に鉍滓が埋まっていると考えられた。

3.2 採水地点における水質的な特徴

表2に主な浸出水のイオンバランスを表す指標成分を比較したものを示す。表には、過去に六価クロムが継続して高濃度で検出された3地点⁷⁾において2005年に行った再調査の結果も示した。な

お、これらの3地点に係る鉍滓の埋立場所は把握されている。

六価クロムが不検出の地点a, bと比較し、地点eのNa⁺, K⁺, Cl⁻, SO₄²⁻の各濃度が突出して高く、逆にMg²⁺とCa²⁺は検出限界値に近い低さであった。近接の地点dとe2でもNa⁺, K⁺, Cl⁻, SO₄²⁻は同様に高い傾向が見られたが、地点eより濃度は低く、逆にMg²⁺とCa²⁺の濃度は高かった。2005年調査の3地点もNa⁺, Ca²⁺, Cl⁻の濃度は比較的高い。しかし、六価クロムが検出されている地点における六価クロム濃度とこれらの各イオン成分の相関は見られなかった。

この要因は、鉍滓が製錬過程で生み出される残渣であることから組成が均一ではないこと、埋立地の地質環境や各所の埋立後の封込め対策に違いがあること、鉍滓に接触する雨水や地下水の洗出しの時間、六価クロムが溶けた水が地表面に浸出するまでのメカニズムが様々であるためと考えられる。

3.3 浸出水の流量変動の特徴

還元試験期間中の地点eにおける浸出水の流量変動および日降雨量の日変化を図3に示す。還元試験は9月1日から行われたが、流量測定は9日から開始し試験最終日まで54回測定した。この間の最大流量(27.9L/min)は9月19日に観測され、一方、最少流量(1.1L/min)は9月9日など、16回観測された。期間中流量はおおむね安定していたが、9月11日と19日は降雨の影響で増大している。前者は2日前の日降雨1mmから始まり、

2.5mm, 47.5mm と続き、9日に流量9L/min, 翌日も23.5mmの降雨があり2.7L/minと、他日の晴天時と比較して高い流量を示した。後者は3日前から4mmの降雨があり、2mm, 27mm, 15mmと続いた19日に27.9L/minが観測された。この2回を除くと期間中の平均は1.5L/minと計算され、この流量が地下水由来の水量と考えられる。

3.4 簡易試験による浸出水の濃度変動と流出量

還元試験期間中のバックテストによる地点eの六価クロム濃度変動と日流出量の変動を図4に示す。六価クロム濃度の測定は9月5日から43回実施した。最小濃度は流量が最大であった9月19日の12mg/Lで降雨による希釈と考えられる。最大濃度は10月29日の310mg/L, 次いで9月24日など300mg/Lが6回観測された。測定開始から10月中旬までは降雨の影響を反映して濃度変動が大きかったが、それ以降は降雨があっても230mg/Lを下回ることはなかった。

表1, 2および町が実施した調査では、六価ク

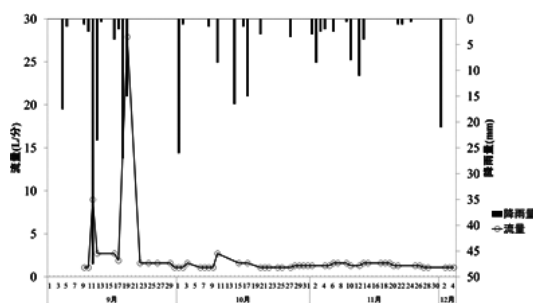


図3 地点eにおける流量変動と日降雨量

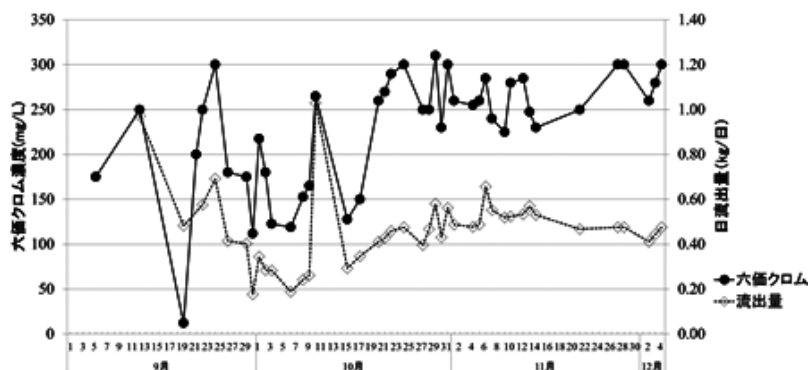


図4 地点eにおけるバックテストによる濃度と流出量変動

ロムの分析は吸光光度法により行っており、地点eの濃度はいずれも400mg/Lを超える高い値となっている。両分析法を比較してはいないが、バックテストの結果は、表1との比較で最大濃度は100~160mg/L, 吸光光度法より低い値を示している。バックテストには、発色に影響する共存物質とその濃度に関する記載があり、表2に示した一部の共存イオンについても、1,000mg/Lを超えて含まれる場合、発色を妨害する可能性があることが示唆されている。地点eの浸出水には、妨害するとされる Na^+ や SO_4^{2-} が1,000mg/Lを超えて含まれることから、発色が不十分であった可能性がある。

バックテストで得られた結果から、地点eの六価クロム流出量は0.2~1kg/dayと算定された。上記したように、バックテストによる六価クロムの濃度は100mg/Lほど低い可能性がある。したがって、実際の流出量はこの計算値より2~3割多いものと考えられ、地点eから年間200kgを超える流出が見込まれる。廃棄された鉍滓のうち行方不明分は約4,800tとされるが、その多くがこの旧ごみ捨て場に廃棄されたと仮定すると、六価クロムの流出は今後も長期にわたり継続することが想定される。

3.5 六価クロム含有水の現地における簡易還元試験

現地における簡易還元試験装置の概要は図2に示している。5月に行った事前調査において、地点eで410mg/Lであった六価クロムは流下に伴い希釈され、地点iでは43mg/Lと約1/10になった。地点hに放流された還元処理水中の六価ク

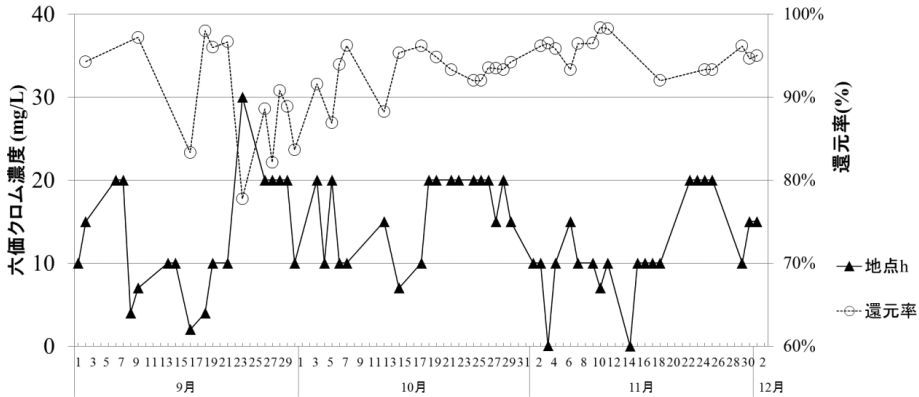


図5 地点hにおける六価クロム濃度と還元率

ロム濃度変動と、地点eと還元処理水の濃度から算出された六価クロムの還元率を図5に示す。バックテストによる地点hの平均濃度は14 mg/L、還元率は平均で約92%と計算された。バックテストでは、地点eの六価クロム濃度は低く判定されていること、汚染水と亜硫酸ナトリウム溶液は1:1で混合させていることによる希釈の影響など、濃度を基に求めた還元率に誤差要因があるものの、吸光光度法(表1)の分析結果から還元率を求めると約95%になり、バックテストの還元率と同様の結果が得られた。したがって、硫酸を添加しなくても9割前後の還元率が期待できることが明らかになった。

なお、本試験において亜硫酸ナトリウム水溶液の水位低下による還元剤の供給量が減少、ビニールパイプに空気が混入し放水流が安定しないことなどといった問題があり、安定的に還元処理装置を稼働させるためには、いくつかの改良が必要である。

4. ま と め

クロム鉍滓が埋立てされた旧ごみ捨て場の近辺を流れている沢から高濃度の六価クロムが検出され、汚染源は旧ごみ捨て場からの浸出水であることが明らかになった。ごみ捨て場閉鎖時に覆土・植栽が行われたものの、降雨等の影響で長年にわたり表土の一部が掘り流された結果、地下からクロムを含む汚水が浸出してきたと考えられる。

複数ある浸出水の六価クロムは、高濃度と低濃度に分類されイオンバランスもさまざまであつ

た。また、浸出水の位置と過去の投棄年次から鉍滓の埋立範囲がおおむね特定できた。

現地で行った亜硫酸ナトリウムによる六価クロムの還元試験は、一定の還元効果が認められ、簡便な施設により処理を行うことが可能であることが明らかになった。現地で推定される埋存量からは長期にわたり還元処理を行うことが必要と思われることから、抜本的な封込め対策や掘り返しの無害化処理等の検討も合わせて必要と考えられた。

近年、地方自治体の人材や財政の不足から汚染状況が安定したとして水質のモニタリングが休止、あるいは廃止されることも少なくない。しかし、本事例のように恒久的対策として種々の対策が行われたとしても時間の経過とともにさまざまな要因で突発的に汚水が再流出するケース¹²⁾もある。たとえ汚染対策が実施されたとしても、対策の効果は長期的に見ると劣化することも踏まえ、モニタリングを継続することで、異変を把握し、いち早く環境保全や復元対策に取組むことが必要である。

謝 辞

現地還元試験は町環境生活課の職員のみなさまにご協力をいただきました。本調査における地図、地形解析については当センター契約職員の岩倉大氏に多大なるご協力を得ました。記して感謝申し上げます。また、本稿作成に当たり元当センター研究員沼辺明博道総研フェローよりご助言をいただきました。記して感謝申し上げます。

—引用文献—

- 1) 日本薬学会編：衛生試験法注解2000, pp.721-724, 金原出版, 東京, 2000
- 2) 桜井宏：元素111の新知識, pp.134-138, 講談社, 東京, 1997
- 3) 北海道環境生活部環境室環境政策課編：北海道環境白書'04, pp.202, 2005.
- 4) 石川靖, 斉藤修, 沼辺明博：対策後の公共用水域等における六価クロム濃度の長期変動評価. 水環境学会誌, **27**, 423-429, 2004
- 5) 石川靖：鉍滓から流出した六価クロム濃度の追跡調査結果. 道環境科学研所報, **32**, 81-84, 2005
- 6) 石川靖：鉍滓から流出した六価クロム濃度の追跡調査結果(第2報). 投稿中
- 7) 北海道環境科学研究センター編：北海道栗山町におけるクロム汚染対策調査報告書, pp.4-20, 2000
- 8) 日本分析化学会北海道支部編：水の分析 第3版, pp.321-324, 化学同人, 京都, 1981
- 9) 日本分析化学会北海道支部編：水の分析 第5版, p.260, 化学同人, 京都, 2005
- 10) 公害防止の技術と法規編集委員会編：新・公害防止の技術と法規2009(水質編)分冊Ⅱ, pp.212-217, 丸善, 東京, 2009
- 11) 気象庁：過去の気象データ検索, <http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/index.php>
- 12) 北海道環境科学研究センター編：北海道の鉍山—水環境から見たおもな金属鉍山—追補版, pp.21-23, 2004

—文 献—

- 1) 環境庁水質保全局：水質調査方法(環水管第30号). 1971
- 2) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課：化学物質環境実態調査実施の手引き(平成20年度版). 2009
- 3) 高橋忠勝, 杉原大介, 岩屋隆夫：都内中小河川感潮域の流量変化と水質特性. 都土木技術センター年報, 171-178, 2008
- 4) 二渡了, 楠田哲也, 粟谷陽一, 古賀憲一, 古本勝弘：六角川感潮部における水質変動特性. 第13回環境問題シンポジウム講演論文集, 38-43, 1985
- 5) Minomo, K., Ohtsuka N., Hosono, S., Kawamura, K.: Seasonal change of PCDDs/PCDFs/DL-PCBs in the waters of Ayase River, Japan: Pollution sources and their contributions to TEQ. *Chemosphere*, **85**, 188-194, 2011
- 6) 埼玉県環境部水環境課：<http://www.pref.saitama.lg.jp/page/901-20091217-7.html>(2015年2月時点)
- 7) 細野繁雄, 大塚宜寿, 蓑毛康太郎, 王効挙, 杉崎三男：古綾瀬川における底質中ダイオキシン類の濃度分布と汚染の特徴. *環境化学*, **22**, 89-96, 2012
- 8) 大塚宜寿, 蓑毛康太郎, 野尻喜好：指標異性体を用いた総TEQの推算方法とダイオキシン類測定における品質管理への利用. *環境化学*, **21**, 79-84, 2011