

嶺岡山系における湧水中の六価クロムに関する調査報告

—— 第 1 報 ——

湧水および蛇紋岩の化学的特徴

海保新太郎* 日野 隆信* 中西 成子* 小室 芳洵* 菊池 幸子*

I 緒 言

1976年7月、県内嶺岡山系にある鴨川市二子部落の湧水中から最高0.24ppmの六価クロムが検出された。

嶺岡山系は房総南部を東西にはしる、加茂川と曾呂川にはさまれた、鴨川市より富山町に至る標高120~300mのなだらかな丘陵である。この地域一帯は降雨量が多く飽水性に富んだ地質的条件から稜線付近各所に豊富な湧水がみられ、いくつかの集落の住民が、これを生活用水として使用している。

調査の結果、¹⁾湧水中に六価クロムが検出される原因として、次のような人為汚染又は自然現象の可能性があると明らかになった。まず人為汚染として考えられるのは、二子部落の山頂付近にある産業廃棄物の埋立処分地である。ここは、戦時中はニッケルの原料鉱石(蛇紋岩: Ni約0.2%、Cr約0.3%含有)の採掘場、兼廃鉱石の捨場であり、戦後はアルギン酸ソーダ製造過程に生ずる廃棄物の捨場となっている。次に自然現象として考えられる可能性は、嶺岡山系にはクロムを含有する蛇紋岩が広く分布しており、二子部落の山頂部一帯も蛇紋岩によって占められていることである。

そこで人為汚染と自然現象の両面から原因究明をするため、水質保全研究所、公害研究所等と共に、調査班を組織した。調査対象地域は房総半島南部を東西に横切る蛇紋岩地帯全域とし(図1参照)、廃棄物埋立処分地付近については詳細に調べた。共同調査班としての調査結果は別途報告したが、¹⁾蛇紋岩が湧水中の六価クロムの原因と考えられるに到ったので、著者等は更に六価クロム分析法の検討、²⁾六価クロムを含有する天然水の特徴、蛇紋岩の化学的特徴等について調査研究を行なった。その結果を報告する。

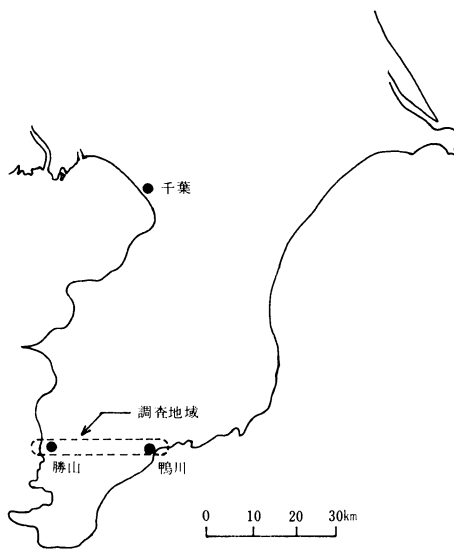


図1 房総半島の概略図と調査地域

II. 分析方法

1. 水質検査項目分析方法

- (1) pH
ガラス電極法により測定
- (2) RpH
ガラス電極法³⁾により測定
- (3) 電気伝導度
電気伝導度計により測定
- (4) 塩素イオン
上水試験方法⁴⁾(硝酸銀法)により測定
- (5) 六価クロム
別報²⁾に報告のジフェニルカルバジド吸光光度法により測定
- (6) 全クロム
ジフェニルカルバジド吸光光度法により測定。図

*千葉県衛生研究所
(1978年5月25日受理)

2にその概略を示した。

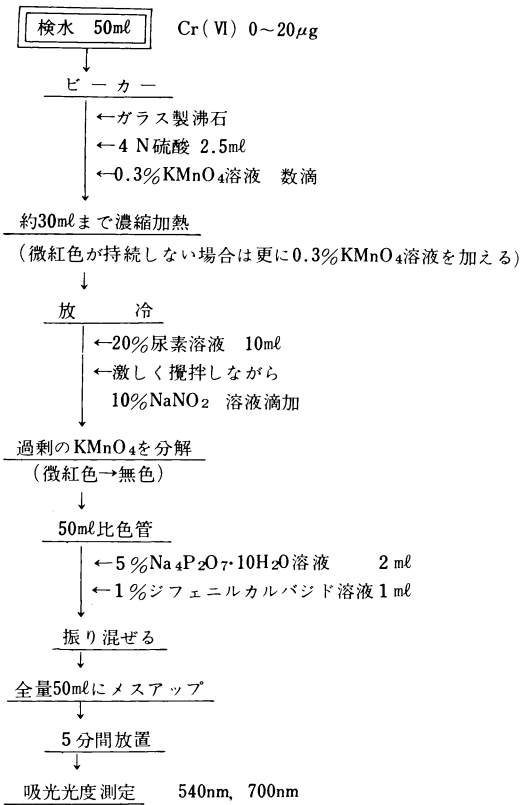


図2 全クロム分析法フローシート

(7) ニッケル
D D T C - M I B K抽出原子吸光分析法により測定。

(8) ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム
試料20mlを容量25mlの共栓付試験管に採り、塩酸0.5mlと塩化ストロンチウム溶液 (SrCl₂ · 6H₂O 30.4g / 100ml) 0.5mlを加え振り混ぜる。これを試験溶液として、原子吸光分析法により測定する。

2. 蛇紋岩の溶出試験溶液の調製

蛇紋岩を金槌で小塊状に砕き、さらに鉄製乳鉢で粉砕し、5ミリメートル目の合成繊維製ふるいにかけて通過したものを溶出試験用岩石とする。

調製した岩石試料50gを1ℓのポリびんに採り、水500mlを加え48時間振とう抽出後、抽出液を毎分3000回転で20分間遠心分離し、その上澄み液を0.20µのミリポアフィルターで濾過し、これを溶出試験溶液とする。

III. 結果及び考察

1. 水質の特徴

1976年9月から検査した天然水171検体のうち68検体から0.01ppm以上の六価クロムが検出された(表1参照)。六価クロムを含有する湧水の特徴をつかむた

表1 水質検査の実施状況

採水月日	採水地区	検査件数	六価クロム検出件数	
			0.01~0.05ppm	0.05ppm以上(注)
昭和51年9月29日	鴨川市二子-西	33	12	4
10月19日	〃 貝津	34	3	0
10月21日	〃 二子-東	36	21	0
11月24日	富山町	7	6	1
12月16日	鴨川市東	12	9	0
昭和52年11月9日	鴨川市	16	0	0
11月24日	富山町	5	3	2
11月25日	竊南町	28	3	4
		171	57	11

注) 六価クロムについての水道水の水質基準は0.05ppm以下である。

め、これらの湧水中六価クロムを0.01ppm以上含有する湧水18検体、含有しない湧水26検体については、六価クロム以外にpH、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、塩素イオン及びニッケルについても分析を行なった(表2参照)。これらの検査項目を選

表2 蛇紋岩地帯の湧水の水質分析表

	六価クロム ppm	pH	ナトリウム ppm	カリウム ppm	マグネシウム ppm	カルシウム ppm	ニッケル ppm	塩素イオン ppm	
二子・久保山	1	0.00 (0.00) *	7.50	14.8	0.33	14.0	33.2	0.000	18.1
	2	0.00 (0.00)	7.68	17.4	0.38	10.4	35.6	0.000	27.6
	3	0.06 (0.06)	8.20	24.0	0.60	74.0	8.0	0.002	67.4
	4	0.00 (0.01)	11.88	10.0	0.53	3.7	140.0	0.002	184.0
	5	0.02 (0.02)	9.01	19.6	0.51	55.2	7.4	0.002	49.6
	6	0.18 (0.18)	8.28	52.0	1.22	152.0	10.0	0.003	127.0
	7	0.04 (0.04)	8.42	14.2	0.21	44.8	5.4	0.001	34.8
	8	0.00 (0.00)	7.78	15.4	0.26	22.6	36.4	0.002	16.3
	9	0.05 (0.05)	8.22	5.0	0.19	38.8	7.6	0.001	13.1
	10	0.05 (0.06)	8.12	5.0	0.14	36.0	4.8	0.007	13.8
	11	0.02 (0.04)	8.72	4.8	0.18	32.0	4.6	0.002	12.8
富山	1	0.06	8.12	7.9	0.12	47.0	4.4	0.001	20.2
	2	0.06	8.42	7.9	0.14	47.0	4.4	0.001	20.2
	3	0.01	8.33	7.7	0.50	12.6	11.6	0.004	9.9
	4	0.01	8.28	7.2	0.36	27.6	8.8	0.003	10.6
	5	0.00	7.40	14.0	0.17	11.8	25.0	0.000	9.9

項目	六価クロム ppm	pH	ナトリウム ppm	カリウム ppm	マグネシウム ppm	カルシウム ppm	ニッケル ppm	塩素イオン ppm	
地区名									
鎌 南	1	0.00	7.48	50.0	0.59	10.6	31.0	0.005	34.8
	2	0.00	7.55	73.0	2.04	14.6	53.0	0.000	68.8
	3	0.01	7.62	23.6	1.08	62.0	20.6	0.009	36.2
	4	0.01	7.33	65.0	2.78	36.5	32.0	0.003	57.4
	5	0.00	7.56	25.8	3.14	21.8	38.5	0.002	28.4
	6	0.00	7.52	33.2	3.43	21.4	31.0	0.008	29.1
	7	0.07	7.73	19.4	0.75	46.0	11.8	0.003	26.9
	8	0.08	7.88	16.0	0.77	51.5	11.0	0.002	26.6
	9	0.10	8.11	19.4	0.82	47.0	10.4	0.006	29.8
	10	0.04	7.98	21.2	0.96	51.5	11.2	0.006	30.5
	11	0.10	8.09	17.6	0.83	39.0	10.2	0.005	26.2
	12	0.00	6.90	10.6	5.00	12.6	6.0	0.019	8.9
	13	0.00	8.30	37.6	4.96	31.4	14.4	0.014	57.4
	14	0.00	8.40	73.0	3.28	2.6	9.0	0.000	22.7
	15	0.00	8.08	50.0	2.89	2.2	5.2	0.000	24.8
	16	0.00	7.95	36.0	4.21	3.4	18.4	0.000	18.4
	17	0.00	7.81	46.5	5.64	6.6	44.0	0.002	20.6
	18	0.00	7.13	39.4	2.18	8.4	28.4	0.003	39.0
	19	0.00	7.40	119.0	3.86	2.8	18.4	0.002	38.3
	20	0.00	7.69	50.0	5.54	8.2	43.0	0.001	23.4
	21	0.00	6.42	21.2	5.46	4.7	8.6	0.003	23.4
	22	0.00	6.50	27.4	8.80	6.8	14.4	0.002	33.3
	23	0.00	7.24	28.5	4.57	4.4	22.2	0.002	17.0
	24	0.00	7.24	27.6	3.96	5.8	16.0	0.002	31.2
	25	0.00	7.19	20.2	4.64	4.4	11.0	0.002	19.1
	26	0.00	7.03	92.0	4.93	16.3	20.6	0.002	64.5
	27	0.00	7.51	29.4	2.68	2.0	5.4	0.000	12.8
	28	0.02	7.60	21.8	1.21	87.0	23.6	0.015	22.7

*六価クロム分析値欄の括弧の数値は全クロム分析値である。

扱したのは次のような理由である。六価クロムを含有する湧水は電気伝導度、硬度が全般的に高かったが、電気伝導度、硬度の値の内容は複雑で、六価クロムとの関連が把握しづらい。そのためこれらの値の主要な構成要素であり、地質との関連も深いナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム及び塩素イオンを検査項目とした。又、ニッケルは蛇紋岩中に0.2~0.3%含まれているため、クロムとの関連性を考えて測定した。

(1) pHと六価クロムの関係

湧水のpHと六価クロム濃度の関係を図3に示した。湧水のpHと六価クロム濃度との相関係数は0.044で、二つの変量の間には相関関係はなかった。しかし、六価クロムを含有する水のpHと含有しない水のpHとに分類すると、六価クロムを含有する水のpHは平均8.130、標準偏差0.396であり、含有しない水のpHは平均7.646、標準偏差1.006となりWelch-Aspinの統計的手法により有意水準5%で平均値に有意差があった。

六価クロムを含有する湧水のpHが含有しない湧水のpHより高いのは、次のような水の蛇紋岩浸食

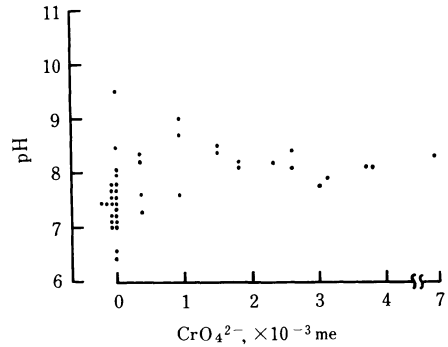


図3 pHと六価クロム濃度の分布

作用の結果ではないかと考える。蛇紋岩は、 $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ の組成であらわされる蛇紋岩を主成分とした超塩基性火成岩であるが、一般的にケイ酸塩を主成分とする岩石は水によって加水分解される。この加水分解作用は、炭酸などの酸により著しく促進される。⁵⁾蛇紋岩が炭酸を含有する天然水に接触すると岩石中のマグネシウムが溶け出し、その結果水中のOHイオンが増加し、pHが高くなると考えられる。

蛇紋岩の浸食を実験的に確かめるために、蛇紋岩(100~200メッシュ)1gに純水及び炭酸ガス飽和水50mlを加え、18時間振とう後、0.20μミリポアフィルターを通過した濾液についてpH、RpH、カリウム、カルシウム、マグネシウムを測定した。表3の実験結果が示すように、純水と炭酸ガス飽和水では蛇紋岩に対する浸食力が著しく異なるが、いずれも加水分解により抽出水のRpHがアルカリ性になることを確認した。

表3 蛇紋岩に対する純水及び炭酸ガス飽和水の浸食

項目	pH	RpH	カリウム (ppm)	カルシウム (ppm)	マグネシウム (ppm)
試料					
純水	7.3	7.7	0.21	0.14	1.0
炭酸ガス飽和水	6.3	8.1	0.30	0.51	16.5

(2) カルシウム及びマグネシウムと六価クロムの関係
カルシウム及びマグネシウムと六価クロムの関係を図4、5に示した。六価クロムを含有する水と含有しない水のMg(me)/Ca(me)+Mg(me)の差は統計的処理でも1%の有意水準で有意差があった。六価クロムを含有しない水のMg(me)/Ca(me)+Mg(me)の母平均の99%信頼区間は0.305~0.477であり、一方六価クロム含有水では0.805~0.924と

り、六価クロム含有水はマグネシウムがカルシウムに比べて著しく多い。

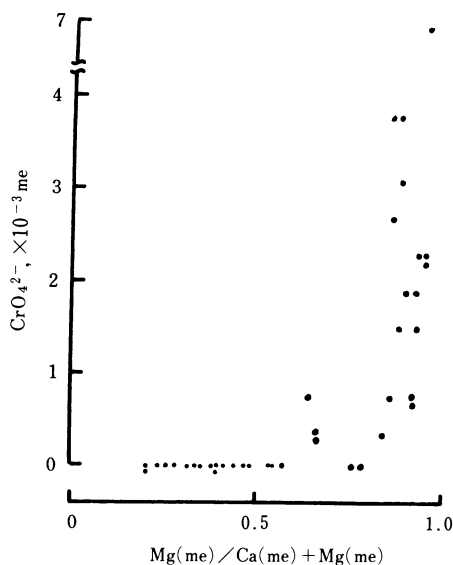


図4 カルシウムおよびマグネシウムと六価クロム濃度の分布

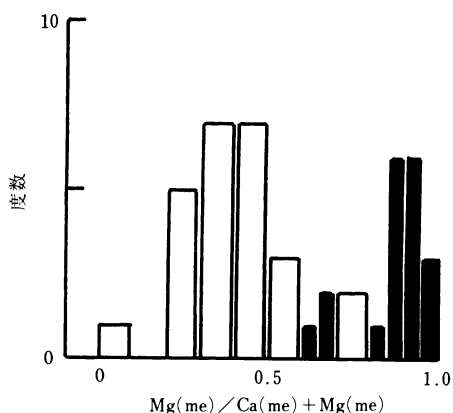


図5 カルシウムおよびマグネシウムにみた六価クロムを含む湧水と含まぬ湧水の比較
黒棒は六価クロムを含む湧水、白棒は含まぬ湧水の度数を示す。

通常の天然水のカルシウムとマグネシウムのミリ当量比は、カルシウムの方が多いか又は、ほぼ同じであるので、六価クロムを含有する湧水は蛇紋岩をかなり浸食してきた水であると言える。

(3) ニッケルと六価クロムの関係

湧水のニッケル含有量は、六価クロムを含有する水では、範囲：0.000~0.015ppm、平均値：0.0040ppm、六価クロムを含有しない水では、範囲：0.000~0.019ppm、平均値：0.0029ppmであり、両者の間には差がなかった。また、六価クロムを含有する

水の六価クロム濃度と、ニッケル濃度間には何ら相関関係は認められなかった。

蛇紋岩の浸食によりニッケルも同時に溶出するが蛇紋岩帯の大部分の湧水が弱アルカリ性であるためニッケルイオンは水酸化コロイドとなり、土壤に吸着されるので湧水の六価クロムとニッケル含有量との関係をつかむことができなかったと思われる。

2. 湧水中のクロムの溶存状態

表2の六価クロムと全クロムの濃度差から明らかに、湧水中に溶存するクロムの大部分は六価クロムとして存在している。現在、蛇紋岩中のクロムの化学形態は明確にされていないが、けい光X線分析結果からも三価クロムが主体であることは確かである。しかし、六価クロムを含んだ湧水中に三価クロムが殆んど検出されないのは、これらの水のpH領域においては、三価クロムイオンの大部分は水酸化クロム $\text{Cr}(\text{OH})_3$ として沈殿してしまうためと、三価クロムイオンの土壤に対する吸着性が大きいためと考えられる(図6, 7参照)

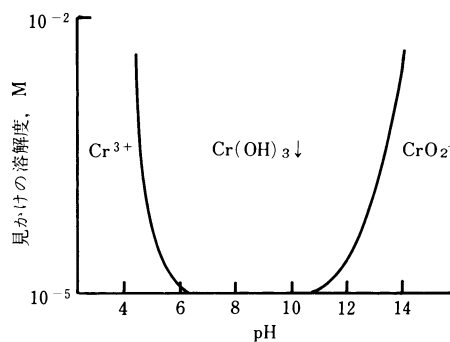


図6 $\text{Cr}(\text{OH})_2$ の見かけの溶解度とpHの関係⁶⁾

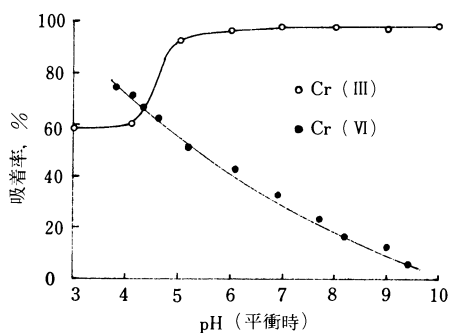


図7 pHとクロムの土壤への吸着率との関係⁷⁾

3. 蛇紋岩の溶出試験と分析

(1) 蛇紋岩の溶出試験

1976年10月の現地調査で嶺岡林道上の廃棄物埋立処分地付近の蛇紋岩を持ち帰り、溶出試験を行ない

六価クロムが溶出していることを確認した。

その後の現地調査で異なった地域の蛇紋岩を集め

ることが出来たので、現在これらについても溶出試験を行なっている。その結果の一部を表4に示した。

表4 蛇紋岩の溶出試験結果

採取地区	項目	六価クロム (ppm)	総クロム (ppm)	pH	ナトリウム (ppm)	カリウム (ppm)	マグネシウム (ppm)	カルシウム (ppm)	ニッケル (ppm)	鉄 (ppm)	塩素 (ppm)
1. 産廃捨場内		0.016	0.02	8.90	0.77	0.07	5.8	0.28	0.001	0.003	2.1
2. 産廃捨場付近		0.002	こん跡	8.63	4.00	0.25	2.3	0.09	0.001	0.003	2.1
3. 竜光山西へ500m		0.000	"	9.22	1.30	0.25	7.0	2.30	0.002	0.002	0.7
4. 竜光山		0.000	"	9.62	0.76	0.13	5.8	0.83	0.000	0.000	0.0
5. 富山地区		0.002	"	9.31	0.74	0.13	4.9	0.68	0.002	0.002	1.8
6. 富山地区 (風化の著しい岩)		0.001	"	8.72	0.54	0.20	16.0	1.90	0.003	0.000	2.5

全般に六価クロムの溶出量が少ないので、測定にはジフェニルカルバジド-n-アミルアルコール抽出法²⁾を用いて、1ppbまで求めた。六価クロムを溶出する蛇紋岩でも最高0.02ppm程度で高濃度に六価クロムを含有する湧水に較べると、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウムもはるかに低濃度であった。

この地帯の湧水の供給源は蛇紋岩層および他の地層に貯えられた雨水によるものと考えられ、海岸地帯でもあるためナトリウム、塩素イオンを豊富に含み、土壤等からもアルカリおよびアルカリ土類イオン等を溶出する。このように塩類を含む天然水と実験的に行なったイオンを含まない純水とでは溶出力、溶出の機構等が著しく異なっていると考えられる。これらの溶出機構についてはなお今後の課題である。

(2) 蛇紋岩の分析

採取岩石を蛇紋岩であると判定するために、主成分の元素分析を行ない、文献の分析値との比較によって確認した。分析は100メッシュ以下に粉碎した岩石2gを王水分解し、硫酸白煙処理した後、けい酸については重量法、それ以外は原子吸光法によった。表5に主な成分について採取蛇紋岩の分析値と文献値^{8),9)}を比較して示した。

表5 蛇紋岩の分析表

	SiO ₂ (%)	MgO (%)	NiO (%)	Cr (%)	Cr(VI)溶出濃度 (ppm)
文献値 1 ⁸⁾ (風化の著しい部分)	37.4	37.1	0.30	—	—
2 ⁸⁾ (新鮮な部分)	35.5	39.0	0.32	—	—
3 ⁹⁾	—	—	0.20	0.32	—
1 (風化の著しい部分)	38.6	34.5	0.28	0.42	0.02
分析値 2 (光沢のある岩)	38.8	38.2	0.25	0.31	N D

(3) 蛇紋岩のX線分析

破壊分析法では全クロムの量を定量することはできるが、蛇紋岩中の六価クロムの総量を求めることはできない。

非破壊分析法の一つとしてX線スペクトルを利用する方法がある。固有X線スペクトルは通常元素に固有なものであるが、高分解能の分光器で測定してみると多くの線にわずかではあるが化学結合の影響がある。クロムの場合酸化状態の影響はKβスペクトルに現われ、酸化数の増加と共にエネルギーは減少する。この方法でクロムの状態をつかむことができる。^{10),11)}

試料の調製は岩石をハンマーで砕いて小片とし、更にメノウ乳鉢ですりつぶし、80メッシュで篩分け試料とした。測定は、東芝AFV701型を原型とする二結晶けい光X線分析装置を用いX線エネルギー5961.5026eVから5922.4459eVの間を196に分割しマルチチャンネルアナライザーによりX線強度を計数値とした。得られた計数値は電算機TOSBAC5400T SSへインプットした。このデーターを合志等の方法により波形分離した。^{10),11)}

今回の実験ではバックグラウンドエミッションが大きくて六価クロムの存在を確認出来なかったが、今後はくり返しの積算回数を多くとるなどして蛇紋岩中のクロムの化学形態の解明に努力したい。

4. 六価クロム含有水の分布

1976年10月に六価クロムを溶出する可能性のある物質として採取した林道上の廃棄物埋立処分地内の土、産業廃棄物 (主に海草からアルギン酸ソーダーを製造する際の濾過残渣)、戦前にこの付近の蛇紋岩からニッケル製錬を行なった際のニッケル鉱滓、六価クロムが検出された井戸近辺の土および捨場付近の蛇紋岩に

ついで六価クロムの溶出試験を行なった結果、III-3-1(1)に述べたように蛇紋岩から六価クロムが溶出することが明らかになった。

蛇紋岩は蛇紋石を主成分とする岩石で、かんらん岩、輝石などが変成してできた一種の変成超塩基性火成岩であり、灰緑色または光沢のある暗緑色を呈している。

蛇紋岩帯は、世界的に見ると造山活動の激しかった地帯に広く分布している。一例としてアジアの蛇紋岩帯の分布を図8に示した。¹²⁾

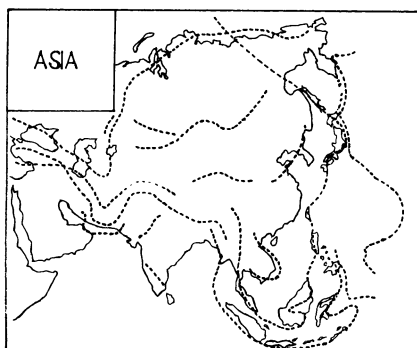


図8 アジアの蛇紋岩帯¹²⁾

日本列島には南北に長い蛇紋岩帯が北海道、房総半島、中国地方、九州を貫いて通っている。房総半島の蛇紋岩帯は、鴨川市嶺岡林道を中心として東西に大きな岩帯を露出しており、さらに西の富山町、鋸南町にも小さな岩帯が露出している。

水質調査は蛇紋岩の分布地図¹³⁾を基に(図9参照)、

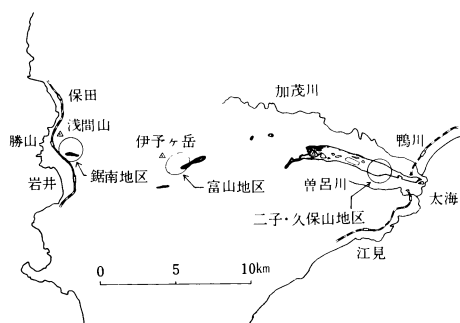


図9 房総半島の蛇紋岩の分布¹³⁾と採水地点

嶺岡林道、富山町、鋸南町の蛇紋岩地帯とその周辺の水道水源、湧水および自家用井戸を対象とした。表2に示したように、二子・久保山地区、富山地区、鋸南地区のいずれの水からも六価クロムが検出されており、蛇紋岩地域の分布と一致している。しかし蛇紋岩地帯

のすべての湧水から六価クロムが検出されるわけではなく、湧水が六価クロムを含有するには、蛇紋岩層を通り、蛇紋岩を浸食することが必要条件であり、III-1-1(2)に示したように湧水の $Mg(me)/Ca(me)+Mg(me)$ の値がその湧水の蛇紋岩層の通過と蛇紋岩の浸食を示している。

なお、六価クロム含有水の分布と地質の関係については、六価クロム調査班による実地踏査の結果を別報¹⁾で報告した。

IV. 今後の課題

人為汚染のない天然水中から六価クロムが検出されるということは、今までに例を見ないことであり、また天然のクロムの存在状態についての一般的概念にはないことでもあった。著者らは、六価クロム溶出のメカニズムやこの蛇紋岩帯の湧水を生活用水としている人達の将来に渡る影響も考えて、これからの調査目標として次の項目を解明して行きたい。

1. 六価クロム含有水の飲用による生体への影響。
2. 定期観測による水質の変化と将来の予測。
3. 蛇紋岩から六価クロムが溶出するメカニズム。
4. モデル実験による六価クロム生成のメカニズム。

V. 要約

1. 六価クロムを含有する天然湧水があった。
2. 湧水中のクロムの化学形態は大部分が六価クロムであった。
3. 蛇紋岩帯の湧水で、六価クロムを含有する水と含有しない湧水のpHおよび $Mg(me)/Ca(me)+Mg(me)$ に明確な差があった。
4. 六価クロムの溶出源は蛇紋岩であった。
5. 蛇紋岩中のクロムの化学形態は、まだ明らかにならない。

おわりに、現地調査、採水等について御尽力を頂いた県衛生部衛生指導課、関係保健所並びに市町の職員の方方、地質全般についての助言とアジアの蛇紋岩帯の分布についての資料をいただいた県公害研究所地盤沈下研究室の楢井久室長、原雄技師およびけい光X線分析とその解析をして下さった東芝総合研究所河本彰氏に深謝いたします。

文献

- 1) 千葉県嶺岡帯六価クロム調査班：嶺岡山系蛇紋岩帯における湧水中のCr(VI)について、日本地質学会誌投稿中。

- 2) 中西成子, 他: 水中の微量クロム(VI)の分析法, 千葉県衛生研究所研究報告, 2号, 7~13, 1978
- 3) 半谷高久: 水質調査法, 169, 丸善, 1973
- 4) 小野寺昇編: 上水試験方法1970年版, 日本水道協会, 1972
- 5) 川口桂三郎, 他: 土壌学, 35~36, 朝倉, 1970
- 6) G・シャルロー著, 曾根興三, 田中元治 訳: 定性分析化学II, 310, 共立, 1974
- 7) 早川亮太, 他: 埋立処分にもなうクロムの土壌への吸着について, 全国環境衛生大会環境衛生指導研究会資料集, 133~136, 1976
- 8) 肥田昇: 千葉県嶺岡鉱山およびその附近の蛇紋岩について, 地質調査所月報, 3巻(3号), 152~155, 1952
- 9) 岡田啓, 他: 環境バックグラウンド地図の提案と試案, 公害と対策, 13巻(1号), 12~19, 1977
- 10) 合志陽一: 分光研究, 18巻, 235, 1969
- 11) 合志陽一, 柳ヶ瀬健次郎: 高分解能けい光X線分析法による石炭中の硫黄の状態分析, 燃料協会誌, 52巻(560号), 926~930, 1973
- 12) H・H・ヘス著, 山本博達訳: 造山運動・造陸運動と蛇紋岩, 地球科学, 43号, 32~38, 1959
- 13) 地質調査所編: 東京湾とその周辺地域の地質, 1976