

## 工場廃水に関する研究

第9報 非鉄金属工場廃水の浅海に及ぼす影響について (その1) ※

赤 築 敬 一 郎 ・ 早 山 万 彦

Studies on the Foul-water Drained from Factories.

9. On the Polluting Influence of the Waste Liquor from a  
Non-iron Metal Plant on the Shallow Waters. (Part 1.)

By

Keiichiro SYAZUKI and Kazuhiko HAYAMA

The authors have investigated three times from 1955 to 1958 how the waste liquor drained from a finishing copper plant can affect the water and bottom deposit of the shallow waters, and come to the following conclusion.

- 1) The waste liquor drained from a certain finishing copper plant contains 2—4 ppm. of copper with its pH value of 5.5—7.7 after it has been treated, while it contained 5—10 ppm of copper with its pH value of 2—4 before it being treated.
- 2) The water sampled has more copper ion in the bottom layer than in the surface layer.
- 3) Judging from the fact that the water contains more than 15% copper/L. and the bottom deposit does over 5% copper/G. the area lying within 2,000 meters of the drainage mouth is to be affected by the copper contained in the waste liquor.
- 4) The bottom deposit lying within a radius of about 0.3Km. of the drainage mouth contains more than 20% copper/G. (the maximum, 120%/G).

In other words, the area is most affected by the drained waste liquor.

### 結 言

非鉄金属工場から排棄される廃水中の主なものは金属酸洗工程に発生するもので酸洗廃水といわれ、多量の金属イオン及び遊離酸を含み水質汚濁源として主要な廃水の一群である。この種廃水中の主要成分が水棲生物に及ぼす影響に関しては多数の業績があるが、浅海に如何なる影響を与えるか、即ち本廃水の流入する浅海の水及び底質の汚濁状態に関する研究はないようである。著者等<sup>1)</sup>は先に鉄板工場廃水の浅海に及ぼす影響に就いて報告し、汚濁された浅海の水及び底泥中には多量の鉄が検出され、特に底泥中の鉄の含量によって汚濁範囲が推定出来ることを認めたと、非鉄金属工場廃水の場合も同様に汚濁浅海の水及び泥中には多量の非鉄金属を含有するものと推察されるので、昭和30年以来下関市に存在する非鉄金属工場廃水に就いて調

※ 水産講習所研究業績 第260号, 1959年2月12日 受理

査を行い、廃水及びその流入浅海の水並びに泥中の非鉄金属含量及び分布状態を明らかにした。本報告では銅関係工場廃水に関して得られた結果について報告する。

### 調査及び分析方法

調査した廃水は下関市長府町にある神戸製鋼長府工場の銅板酸洗廃水で、浅海汚濁調査を行う前に工場内設備、作業工程、廃水の発生場所及び処理装置等を視察した。廃水が流入する浅海の調査は1955年6月23日の干潮時及び1957年8月28日14時～17時の干潮時及び8月29日10時

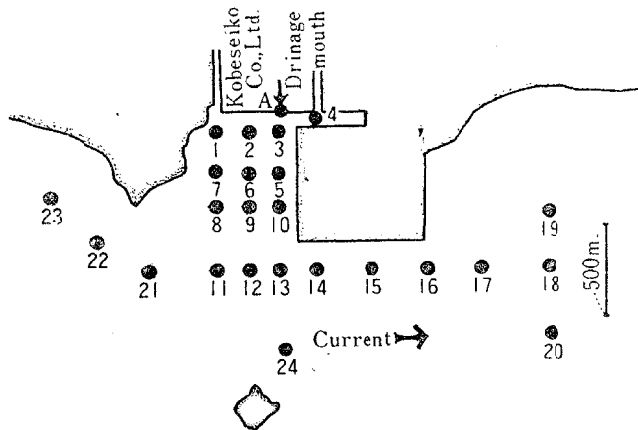


Fig. 1. Showing the stations of sampling. (June 23, 1955. Aug. 28, 29, 1957.)

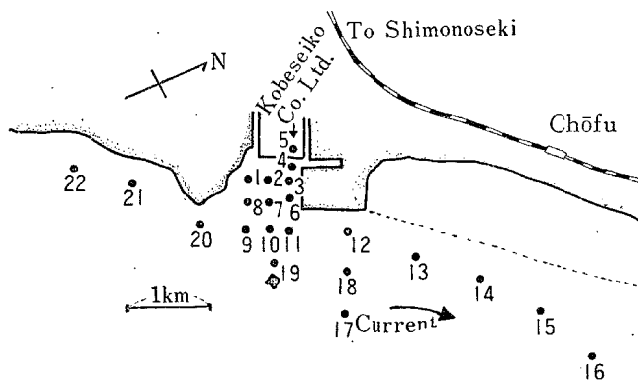


Fig. 2. Showing the stations of sampling, Oct. 24, 1958.

～12時の満潮時に第1図に示す地点、1958年10月24日10時30分～12時30分の干潮時及び16時～17時の満潮時に第2図に示す地点で行った。

採水には北原式中層採水器、採泥には丸川式採泥器を使い、水はトルエン、泥は飽和昇汞液で固定して分析に供した。

分析方法としては水の pH は比色法、同じく C. O. D は富山・末富の方法<sup>3)</sup>、泥の硫化物は富山・神崎の方法<sup>3)</sup>、同じく C. O. D は荒川・新田の方法<sup>4)</sup>、有機炭素は Tiurin の簡易定滴法<sup>5)</sup>、全窒素はキエルダール法<sup>6)</sup>、銅はドータイト試薬<sup>7)</sup>及びヂチゾーン試薬<sup>8)</sup>を用いる比色法によった。尚供試泥は1号目の篩を通した細泥を用い、底泥中の銅の分析試料は試泥 2g に抽出液 (塩化カリウム 3.73g に氷醋酸 4 cc を加え蒸溜水にて 1 L にする) 50cc を加え 30 分間振盪して 1 日間放置した後、上澄液を静かに分取し、残渣に再び抽出液 50cc を加え同様に操作して得た上澄液を前日の上澄液と合したものをを用い

た。

### 結果及び考察

廃水成分：神戸製鋼長府工場では1955年に石灰石中和槽及び沈澱槽を設置し銅板酸洗廃水の処理を行っているが、処理前の廃水の主要有害成分は硫酸及び硫酸銅で、前者は pH にして 2～4、後者は Cu にして 5～10mg/L 範囲の含量変化を示す。処理槽から出た処理廃水の pH は 4.5～6.0、Cu は 3～8 mg/L を示し、処理によって遊離硫酸の大部分と Cu の一部が除去され

る。処理廃水は海に排棄される前に工場内の他の使用水で更に稀釈されるが、実際排水口で採取した試水の pH は 5.5~7.7, Cu は 2~4 mg/L の範囲であった。従って本工場廃水は石灰石中和処理を施せば pH の点では一応安全となるが Cu の除去は不十分である。銅イオンの水棲生物に及ぼす影響に関しては、高安<sup>9)</sup>、大谷<sup>10)</sup>等、大島<sup>11)</sup>、Belding<sup>12)</sup>、富山<sup>13)</sup>等の業績があり、又著者等がハゼの一種を用い、水温 20°C 内外、pH は中性の条件下で硫酸銅の毒性を試験した結果では銅イオンの致死限界濃度は 1~1.5 ppm, 嫌忌限界濃度は約 0.5 ppm, 摂餌限界濃度は約 0.25 ppm であった。種々の実験値から見て 0.1~0.2 ppm の微量で水棲生物に被害を及ぼす故、Cu に対しては充分な考慮を払う必要がある。

海水の汚濁状態：1955年6月23日の調査は予備的に行ったが表層海水の Cu 分析値は第1表に示す通りである。廃水口より500m以内では30γ/L以上のCuを含み Cu の定量により廃水の影響範囲を大体推察出来ることを認めた。

Table 1. Copper in the sea water sampled from the upper layer of the stations shown in Fig. 1., June 23, 1955.

Station	Copper γ/L	Station	Copper γ/L	Station	Copper γ/L
1	33	6	48	11	16
2	60	7	62	12	17
3	35	8	23	13	21
4	18	9	16	A	2550
5	67	10	40		

1957年8月28日及び29日に採取した海水の pH, C. O. D. 及び Cu の分析結果は第2表、1958年10月24日に採取した海水の pH 及び Cu の分析結果は第3表に示す通りである。

Table 2. Sea water obtained from the stations shown in Fig. 1.

Date	Station	Layer	Depth (m)	Temp. (°C)	pH	C.O.D. (O <sub>2</sub> -mg/L)	Cu (γ/L)
Aug. 28, 1957	1	S	—	27.2	7.7	1.93	188
	1	B	2.5	26.8	7.8	1.68	65
	2	S	—	27.1	8.0	1.53	142
	2	B	5.0	26.1	7.8	2.30	55
	3	S	—	27.0	7.7	1.81	120
	3	M	2.5	26.2	7.9	1.87	56
	3	B	5.0	26.1	7.7	1.82	48
	4	S	—	27.1	7.8	1.29	56
	4	B	5.0	26.5	8.0	0.86	96
	5	S	—	26.8	7.8	1.13	41
	5	B	6.0	26.1	8.0	1.41	70
	6	S	—	27.0	7.8	1.73	35
	6	B	5.2	26.2	8.0	2.15	59
	7	S	—	27.1	7.9	1.88	11
	7	B	5.5	26.1	8.2	1.77	44
	8	S	—	26.6	7.9	1.58	15
	8	B	5.6	26.2	8.0	1.44	51
	9	S	—	26.9	7.9	1.77	24

Aug. 28, 1957	9	B	5.2	26.2	8.0	2.64	60	
	10	S	—	26.5	7.9	1.74	18	
	10	B	4.6	26.3	7.9	1.45	59	
	11	S	—	26.6	8.2	1.61	32	
	11	B	6.5	26.2	7.9	2.36	57	
	12	S	—	26.5	8.2	1.45	23	
	12	B	6.0	26.2	7.9	1.29	72	
	13	S	—	26.3	8.1	1.25	7	
	13	B	4.6	26.2	7.9	1.60	100	
	14	S	—	26.6	7.9	1.55	12	
	14	B	5.0	26.2	8.2	1.90	86	
	16	S	—	26.8	8.2	1.44	21	
	16	B	9.0	26.5	8.2	1.39	43	
	17	S	—	26.9	8.0	1.37	38	
	17	B	4.0	26.6	8.0	1.42	45	
	18	S	—	27.0	8.2	1.37	40	
	18	B	3.5	26.6	8.2	1.95	44	
	19	S	—	27.0	8.2	1.10	27	
	19	B	3.0	26.7	8.0	1.85	50	
	20	S	—	26.9	8.0	2.08	20	
	20	B	4.0	26.6	8.2	1.84	36	
	Aug. 29, 1957	A	—	—	29.2	5.9	3.99	3360
		1	S	—	26.1	7.9	1.53	30
		2	S	—	26.2	8.0	1.61	60
3		S	—	26.2	7.8	1.44	66	
3		B	6.3	25.8	7.8	3.13	58	
4		S	—	26.3	7.8	2.67	19	
5		S	—	26.1	7.8	2.65	140	
6		S	—	26.4	8.0	1.12	14	
6		B	7.0	25.8	7.9	1.88	34	
7		S	—	26.4	8.0	1.65	32	
8		S	—	26.4	7.8	0.78	13	
8		B	7.4	25.9	7.9	1.61	45	
9		S	—	26.3	7.8	1.73	21	
10		S	—	26.2	7.8	1.96	15	
11		S	—	26.6	7.9	1.10	9	
12		S	—	26.0	7.9	2.19	21	
13		S	—	26.5	7.9	1.77	8	
21		S	—	26.8	7.8	1.29	7	
21		B	10.0	26.2	8.0	1.57	65	
22		S	—	26.6	7.8	1.39	8	
22		B	5.0	26.8	8.0	1.73	50	
23		S	—	26.5	8.0	2.09	13	
23		B	7.2	25.9	7.9	1.92	40	
24		S	—	26.5	8.0	1.02	6	
A	~	—	—	28.5	5.7	6.25	3380	

Table 3. Copper and pH in the sea water sampled from the stations shown in Fig. 2.

Station	Layer	Depth (m)	pH	Cu (γ/L)	Station	Layer	Depth (m)	pH	Cu (γ/L)
1	S	—	7.9	56	12	S	—	8.1	18
1	B	5.0	8.1	66	12	M	5.0	8.1	42
2	S	—	8.1	28	12	B	10.0	8.1	32
2	M	3.0	8.1	24	13	S	—	8.1	10
2	B	6.5	8.2	48	13	B	5.0	8.1	28
3	S	—	8.0	20	14	S	—	8.1	14
3	B	7.0	8.1	44	14	B	4.0	8.2	20
4	S	—	8.0	36	20	S	—	8.1	22
5	S	—	7.7	2,300	20	M	2.5	8.1	46
6	S	—	8.1	28	20	B	5.0	7.9	32
6	M	2.0	7.9	32	21	S	—	8.1	9
6	B	4.0	8.1	34	21	B	3.5	8.1	16
7	S	—	7.9	16	22	S	—	8.1	8
7	B	5.0	8.0	28	22	B	5.0	8.1	12
11	S	—	8.2	10					
11	B	5.0	8.2	26					

pHは7.7~8.2及びC.O.Dは0.86~3.13 ppmの範囲で著しい異常値は認められない。Cuの含量は7~188γ/Lで場所により大きな差異がある。天然水中のCuの含量について森田氏<sup>19)</sup>が名古屋附近の陸水で調査した結果では河川水 0.4~3.2γ/L, 湧水 0.2~1.3γ/L, 池水 1.6~3.1γ/L, 下水で汚染した河水はやや多く2.6~8.4γ/Lで、海水の平均組成表では3~12γ/Lである。浅海の海水は河川水、都市下水の影響を受けるから海水の平均Cu含量よりも可成えられるが、15γ/L以上のCuを含む海水は本工場廃水の影響を受けた海水と考えて、今Cuのり高いと考含量を15γ/L以下, 15~30γ/L, 30~50γ/L及び50γ/L以上の4段階に分けて1957年度の干潮及び満潮時に於けるCu分布図を画くと夫々第3及び第4図の通りとなる。表層水の

Cuは干潮時には潮流方向に可成り遠方まで15γ/L以上の含量を示すが満潮時には排水口を中心として約400~500m範囲がCu汚濁を呈するに過ぎない。底層水のCuは表層水に比べて何れの地点も多く、干満潮を問わず30γ/L以上のCu汚濁水が排水口より2Km附近の遠方にまで分布している。表層水に比べて底層水にCuの多い理由は廃水中の銅イオンは海水中に流入後、海水溶存物質と化学反応を起して難溶性物質に変化し沈澱物として漸次沈降し底層水中に混在するためと考えられる。これは下記の通り海底泥中に多量の可給態銅が含まれる事によっても明らかである。

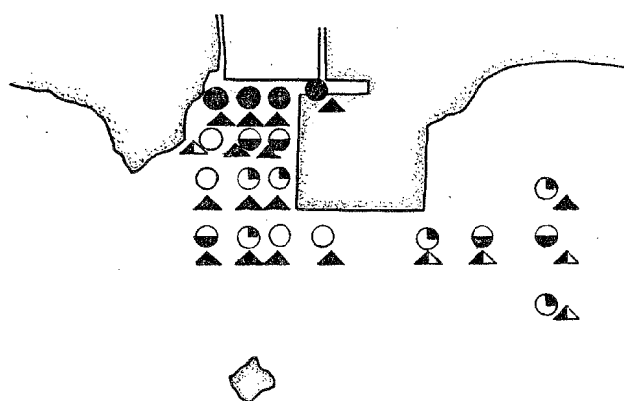


Fig. 3. Distribution of Cu in the sea water, Aug. 28, 1957.

Note: ○ △ <15γ/L Cu      ● ▲ 15~30γ/L  
 ◐ ◑ 30~50γ/L      ◒ ◓ >50γ/L  
 ○ Surface layer.      △ Bottom layer.

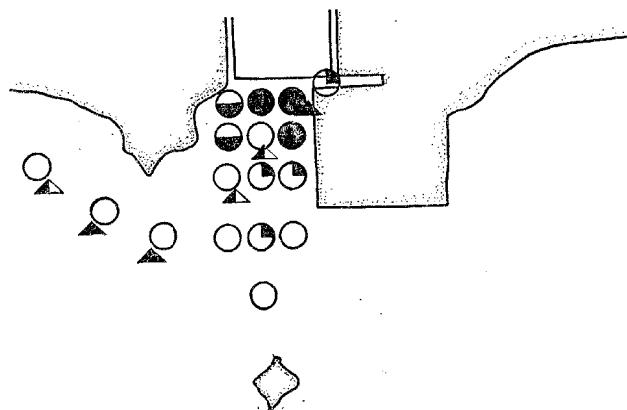


Fig. 4. Distribution of Cu in the sea water, Aug. 29, 1957.

狭範囲である。

海底質の汚濁状態：1955年、1957年及び1958年度に於ける海底泥質分析結果は夫々第4、第5及び第6表に示す通りである。

1958年及び1958年度の海水中のCu含量は1957年度に比べて一般に少ないが、これは調査時に於ける工場廃水中のCuが少ないため海水中のCu含量は同じ海況下では排棄されている廃水のCu濃度に支配されると考えられるから若し未処理の廃水を排棄した場合は海水の汚濁度も高まり直接水棲生物に被害を及ぼす恐れもあり得る。本工場廃水は比較的Cu含量が少ない故水棲生物に被害を及ぼすCu濃度0.1~0.2 ppmの汚濁範囲は排水口附近の

Table 4. Bottom deposits sampled from the stations shown in Fig. 1., June 23, 1955.

Station	Small grain	Sulphide	C.O.D.	Organic carbon	Total nitrogen	Copper	Loss on ignition
	%	‰	‰	‰	‰	γ/G	%
1	89	0.61	14.6	14.8	0.84	41.0	7.2
2	81	1.21	14.1	20.4	1.13	71.0	9.8
3	59	2.04	24.3	23.3	1.55	120.0	10.5
4	76	1.62	29.0	15.5	1.48	44.3	8.7
5	99	0.46	14.7	20.4	1.46	38.8	10.1
6	99	0.83	17.7	21.1	1.50	35.8	9.9
7	100	0.77	21.0	24.2	1.71	42.9	11.1
8	73	0.88	18.6	21.8	1.70	17.8	10.4
9	56	0.64	17.0	17.0	1.12	4.01	11.4
10	95	0.66	19.5	14.2	1.13	7.0	10.8
11	61	0.26	18.1	16.4	1.50	3.6	7.6
12	54	0.01	20.8	19.9	1.15	9.8	11.3
13	49	0.00	11.0	10.0	0.74	2.4	6.3

Table 5. Bottom deposits sampled from the stations shown in Fig. 1., Aug. 28, 29, 1957.

Station	Depth	Small grain	Sulphide	C.O.D.	Organic carbon	Total nitrogen	Copper
	m	%	‰	‰	‰	‰	γ/G
1	3	60	0.00	1.2	1.0	0.15	26.0
2	5	93	0.97	19.8	23.8	1.56	56.0
3	5	94	1.41	10.6	13.2	1.05	80.5
4	5	100	1.40	20.4	23.0	1.78	112.0
5	6	46	0.35	7.8	9.6	0.72	22.0
6	5	98	0.57	18.0	21.5	1.60	26.0

7	6	92	0.75	22.2	23.1	1.67	24.4
8	6	54	0.39	21.0	25.0	1.28	6.0
9	5	48	0.21	11.5	14.4	1.42	4.3
10	5	70	0.73	11.0	19.0	1.17	6.5
12	6	51	0.23	10.8	13.7	0.86	6.5
13	5	41	0.37	8.8	11.0	0.64	6.3
14	5	79	0.14	6.1	7.2	0.72	7.8
15	5	68	0.81	10.8	12.4	1.21	5.8
16	9	95	0.33	16.3	13.8	1.15	4.6
17	4	48	0.50	11.0	18.8	1.22	7.0
18	4	92	0.57	16.2	17.7	1.56	5.5
19	3	91	0.44	12.5	11.7	0.82	4.3
20	5	50	0.32	15.6	21.5	1.49	5.0
23	7	28	0.00	2.5	9.4	0.76	7.5

Remarks : stations 11, 21, 24—Sand

Table 6. Bottom deposits sampled from the stations shown in Fig. 2.

Station	Depth	Sulphide	Organic carbon	Total nitrogen	Copper
	m	%	%	%	γ/G
1	5	0.31	14.8	1.12	27.0
2	7	0.65	30.2	1.91	19.6
3	7	0.22	33.1	2.42	28.0
4	4	0.63	22.6	1.68	86.0
6	4	0.08	19.7	1.14	6.8
7	5	0.27	27.5	2.09	6.6
8	6	0.60	26.1	1.27	6.0
9	7	0.20	13.6	1.22	11.0
11	5	0.14	13.4	1.17	3.6
12	10	0.20	29.2	2.16	5.4
13	5	0.24	17.8	1.14	8.0
14	4	0.58	23.9	1.98	2.2
15	4	0.33	12.0	1.04	2.4
16	4	0.41	16.6	1.25	2.4
17	5	0.27	18.0	1.42	2.0
18	5	0.14	10.4	0.99	2.6
22	5	0.14	10.8	1.09	10.8

Remarks : stations 5, 10, 19, 20, 21.—sand

本工場廃水の有機物は比較的少いにも拘らず泥中には多量の有機物が含まれ、又硫化物も多く有機汚濁泥が広範囲を占めている。これは工場廃水の排棄される内湾に都市下水の混合した小河川水が流入するためである。泥の有機性汚濁については別に検討を加えることにし、本報では泥中の可給態銅に関して汚濁状態及び範囲等を考察することにする。前述の通り海水に混入した廃水中の銅イオンは白色の不溶性物質に変化して海底に沈澱し底泥中に混在するから本廃水の影響泥は当然 Cu を多く含むはずである。しかし銅関係の汚水によって汚染されていな

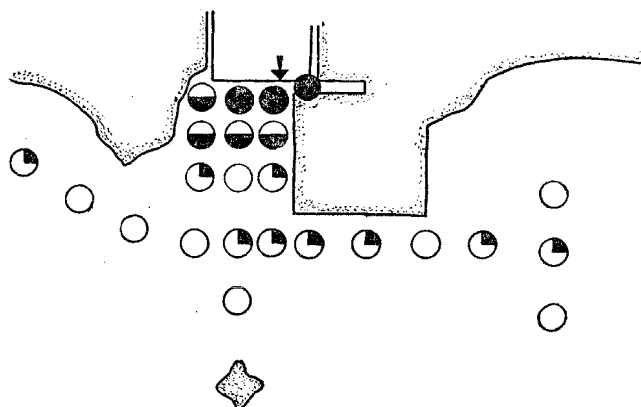


Fig. 5. Distribution of Cu in the bottom deposit, Aug. 28, 1957.

note; ○  $< 5 \gamma/G$ .      ●  $5 \sim 20 \gamma/G$ .  
 ◐  $20 \sim 50 \gamma/G$ .      ◑  $> 50 \gamma/G$ .

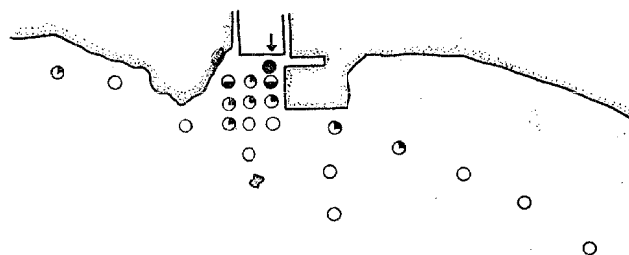


Fig. 6. Distribution of Cu in the bottom deposit, Oct. 24, 1958.

Km 程度と推察される。泥中の不溶性銅化合物が水棲生物、特に底棲生物に如何なる影響を及ぼすかは明らかでないがこれについては今後検討を行いたい。

## 摘 要

1. 銅板工場廃水が浅海の水質及び底泥質に及ぼす影響を下関市長府沿岸浅海で、1955年、1957年及び1958年の3回に亘って調査した。
  2. 下関市神戸製鋼長府工場廃水中の有害成分濃度は処理前には銅 4~10 ppm, pH 2~4 で、処理後には銅 2~4 ppm, pH 5.5~7.7である。
  3. 銅含有廃水の影響を受けない浅海の底泥中の可給態銅含有量は山口県沿岸の浅海では 5  $\gamma/G$ 以下である。
  4. 調査した浅海の底層水は表層水に比べて銅含量が多い。
  5. 銅含量からみた本廃水の影響区域は干満潮流の方向に排水口より約 2 Km の範囲である。
  6. 排水口より約 300m 以内の海底泥は 20  $\gamma/G$ 以上 (最大 120  $\gamma/G$ ) の銅を含み汚濁が著しい。
- 終りに臨み試料の採取及び分析に御協力を賜った本所の武居薫氏、赤崎寧、山本信博、鬼塚正光、寺田和夫、滝口良爾、古川馨の諸氏並びに研究費の御援助を賜った下関市に深謝の意を表する。



## 文 献

- 1) 赤築敬一郎・早山万彦：1957. 工場廃水に関する研究, 7. 笠戸湾に及ぼす廃水の影響に就いて. 水産講習所研究報告, **6** (2), 249~254.
- 2) 富山 哲夫・末富寿樹：1937. 水の微量分析法に関する研究, 3. 過マンガン酸加里消費量の一新微量定量法について. 水産研究誌, **32** (12), 624~634.
- 3) 富山 哲夫・神崎嘉瑞夫：1951. 底土に含まれる硫化物の少量定量法. 日本水産学会誌, **17** (5), 1~7.
- 4) 荒川 清・新田忠雄：1953. 工場廃水の研究, 第一報. 海底泥の分析法に関する研究. 内海区水産研究所研究報告, **3**, 27~32.
- 5) 関 豊太郎・白石疆一：1937. Tiurin氏腐植炭素迅速滴定法に関する実験. 日本土壤肥料学雑誌, **11**, 295~298.
- 6) 京都大学農芸化学教室：1950. 農芸化学分析書. 朝倉書店, 東京.
- 7) 上野 景平：1956. キレート滴定法. 南江堂, 東京.
- 8) 太秦 康光：1942. 化学実験学, 分析化学Ⅱ. 河出書房, 東京.
- 9) 末広 恭雄：1951. 魚類学. 岩波書店, 東京.
- 10) 大谷 武夫・薄井与兵衛・木俣正夫・石井亀好：1939. 水中に溶存する化学物質の魚介類に及ぼす影響 (第1報). 日本水産学雑誌, **7** (5), 281~287.
- 11) 大島 信夫：1931. 仔鰻に対する塩類電解質の致死濃度並びに被害現象に就て. 水産試験場報告, **2**, 139~193.
- 12) BELDING D. L. : 1927. Toxicity experiments with fish in reference to trade waste polluting Transactions of the American Fisheries Society, **57**.
- 13) 森田 良美：1950. 銅及び亜鉛の分布に関する研究, Ⅲ. 陸水に於ける銅及び亜鉛の分布. 日本化学学会誌, **71**, 209~213.