

水底質汚濁に関する研究 —— I

日本黒鉛工業工場廃水に関する調査

箕田冠一・村長義雄・吉原利雄

I 緒 言

日本黒鉛工業株式会社は大津市石山町瀬田川畔に所在する黒鉛製造会社である。本工場では、原鉱を物理的或いは化学的に精練して黒鉛を精製しているが、その過程から生ずる浮遊選鉱廃水、及び各種の化学物質を含む廃水等は、暗渠を通じて附近の瀬田川に放出されている。たまたま、この附近の瀬田川で、河川水を利用して大量の淡水魚を蓄養している生簀や、周辺の水域で、昭和39年夏期以降、屢々魚類の異常斃死が発生し、関係者等の間で、該廃水の悪影響が懸念されるに及び当水試では、県当局の指示に基き、該廃水の性状、排出状況、水産生物に及ぼす毒性の有無、周辺水域水底質の性状等についての調査を実施することとなった。調査及び試験は同年9月1日から11月17日に及び大量のデータとなったが、以下に重要と思われる点について報告し、参考に供する次第である。

なお、本調査の結果は県関係方面には既に報告済であり、行政的措置の一資料となっていることを附記する。

II 調査試験内容

調査試験は主に以下の点に重点をおいて実施した。

1) 理化学的調査 (現場調査)

排水路末端での該工場廃水及び問題水域の水底質の理化学的性状

2) 生物試験 (室内実験)

該廃水の毒性の有無について、コイを供試魚として急性毒性試験を実施し、有害成分、影響の度合などを確める。

3) 該工場内の調査 (現場調査、ききとり)

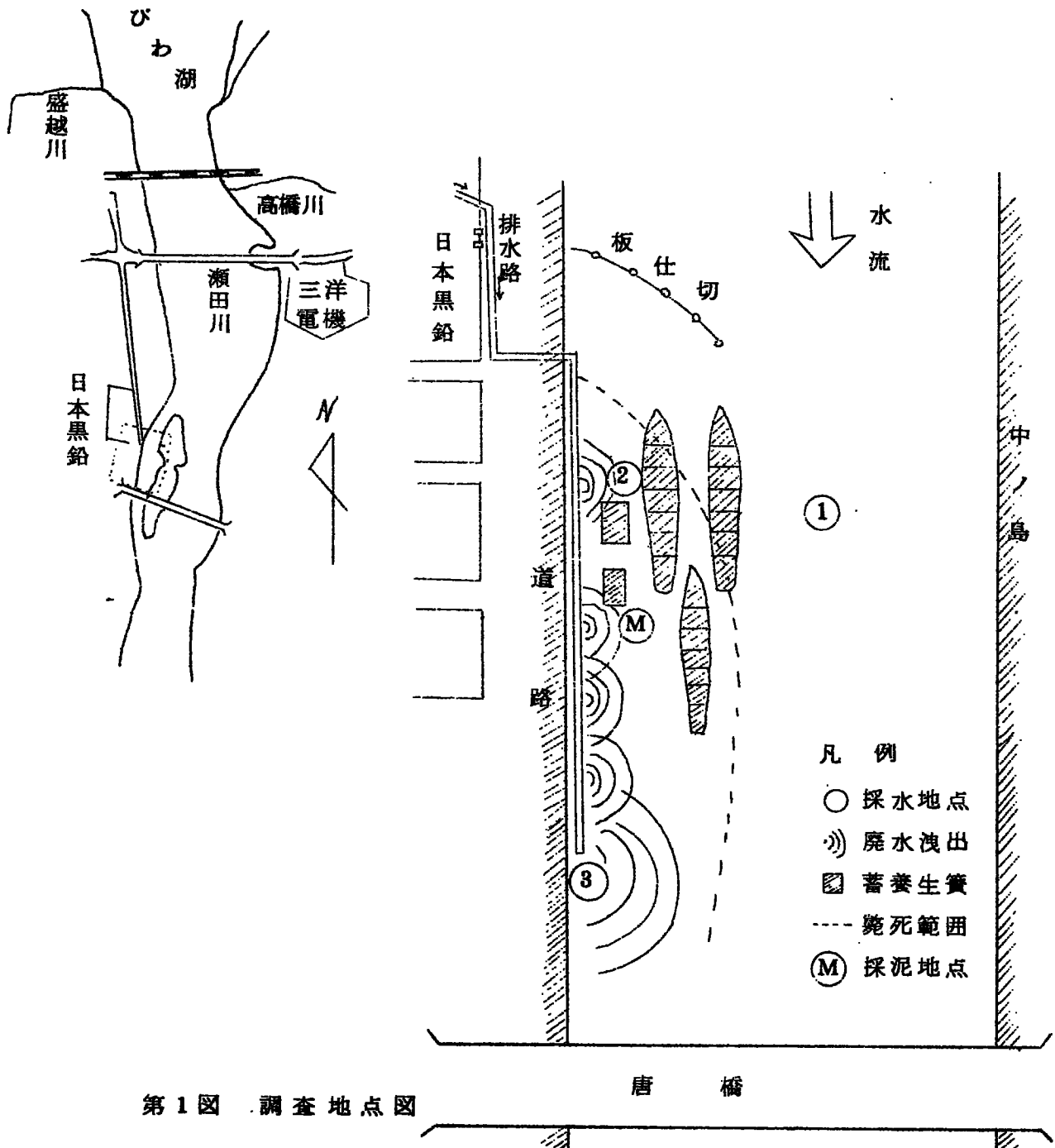
有害廃水産出の可能性、産出過程、混入物質、問題点などを明らかにする。

これらの実施期日は以下のとおりである。

回数	年月日	時刻	内容	摘要
第1回調査	昭和39年9月1日	13時	理化学的調査・一般概況	異常なし

回数	年月日	時刻	内容	摘要
第2回調査	昭和39年10月7日	13時-17時	理化学的調査・生物試験	異常なし
第3回調査	" 10月16日	9時-13時	" "	異常認める
第4回調査	" 10月22日	17時-翌1時	" "	異常なし
第5回調査	" 10月29日	1時-9時	" "	"
第6回調査	" 11月17日	8時-10時	" "	異常確認

又、調査場所及び地点は第1図のとおりである。



第1図 調査地点図

Ⅱ 結果及び考察

理化学的調査により得られた結果の主なものは第1表のとおりである。

各調査時 st 3 の水を大量に採水し、帰場後コイ *Cyprinus carpio*. L を供試魚として生物試験を実施した結果は第2表の通りである。この場合、実験容器は60ℓ入大型ガラス水槽を用い、第6回調査時のみ、恒温水槽を用いて水温を夏期程度に上げた。

これらの調査結果をもとに重要な点に考察を加えてみる。

- 1) 本廃水の主体は原鉱(グラファイト)を磨砕し、浮遊撰鉱する際の撰鉱廃水が主体であり、用水源は地下水汲上げ、水量は約400~500 ton/day である。
- 2) 撰鉱廃水中には大量の懸濁物が含有され、時に1000 ppm を越すこともあるが、懸濁物の主体は、通常の泥土、岩石などと同じ成分のもので格別有害なものではない。
- 3) 浮遊撰鉱廃水に混じる可能性のあるもので、重視されるべきものは、黒鉛中に含まれる不純物の溶解除去に用いられる強酸(HCl, H₂SO₄)及び強塩基(NH₄OH)であろう。
- 4) 第1回調査時斃死魚(キリゴイ)及び斃死寸前の魚を観察した所では、外部的に異常なく、鰓にのみ、自濁化の現象が認められた。これは、鰓葉組織の崩壊及びその上を覆う多量の粘液質の白色化したものである。(検鏡)
- 5) 斃死の起った附近の水底質環境には何ら異常な因子は認められない。
- 6) 廃水には第3回調査時、異常な酸性水が出現した。水質分析値から、HCl の混入したものと推定された。
- 7) 第6回調査は、それまでの調査により1日の内、朝方暫くのみ、異常廃水が放流される可能性が強まったのでその時間を中心に廃水のみを採水したものであるが、第3回調査時より遙かに強い酸性水の排出が観測された。この時のPHは最低2.22、時間は約9時—10時の間であった。
- 8) この時の強酸性水の原因は、水質分析結果からH₂SO₄の混入によるものと思われた。
- 9) 各調査時、瀬田川に放出されていた本廃水を大量採水(約35~40ℓ)し、コイ *Cyprinus carpio*. L. を供試魚として、生物試験を実施した結果では、第6回調査時の廃水のみ、強い影響が現れた。
- 10) 第6回調査時廃水のコイに及ぼす毒性は、原液で20~30分で致死、 $\frac{1}{3}$ 稀釈で120時間内66%致死となっている。
- 11) 解図的に120時間TL_mを求めれば、第6回調査時の $\frac{1}{32}$ の辺となる。又、安全濃度を求めれば $\frac{1}{32}$ 稀釈程度となる。
- 12) これら廃水の毒性の由来は、その中に含まれる強酸類の影響、直接的には、PHの著しい低下にあると考えられる。
- 13) 第6回調査時採水された試料は、各面で種々の異常を示したが、この時の廃水が、本工場廃水の内最も強いものだといえる根拠はない。本調査を通じてみると、廃水の排出状況は一定せず異常の程度も内容も一定していないからである。

第 1 表 水 質 分 析 結 果

回數	年月日	時刻	地點	氣 象					水深	水色	水溫	D O		PH		
				天候	雲量	風向	風力	氣溫				CC/l	%			
第 1 回	39. 9. 1	13.00分 13.30分	1	b					1.50	灰綠	29.7	6.21	115.6	7.62		
			2	"					1.00	"	29.4	6.07	112.4	7.71		
			3	"					0.50	灰褐	27.7	5.81	95.3	7.28		
			生糞	"					-	-	29.6	4.88	81.4	7.29		
第 2 回	39.10. 7	13 時 採 水	1	R	10	N	1	23.4		灰綠	21.7	4.37	70.2	7.23		
			2	"	"	"	"	"		暗灰綠	21.8	3.75	60.4	7.10		
			3	"	"	"	"	"		灰褐	21.3	4.10	65.4	7.33		
		15 時	1	C	10	-	-	22.5		灰綠	21.8	4.68	75.4	7.22		
			2	"						暗綠	21.7	4.71	67.6	7.25		
			3	"												
		17 時	1	C	10	-	-	-		灰綠	21.6	4.41	70.7	7.23		
			2	"						暗綠	21.6	4.31	69.1	7.23		
			3	"						灰褐	22.2	4.42	71.7	7.33		
		第 3 回	39.10.16	9 時	1	C	10	NW	1	16.0		灰綠	19.0	5.00	78.3	7.21
					2	"						暗黑	18.9	4.11	62.7	7.10
					3	"						褐	20.8	4.71	74.5	4.80
11 時	1			b	2	NW	1	19.3		灰綠	20.3	5.59	87.6	7.18		
	2			"						暗黑	19.8	4.74	73.6	7.12		
	3			"						灰黑	20.3	5.04	78.9	7.28		
13 時	1			b c	5	NW	1	20.5		灰綠	20.2	5.60	87.5	7.40		
	2			"						暗黑	20.4	5.54	86.9	7.32		
	3			"						灰黑	20.4	5.13	80.5	7.72		
第 4 回	39.10. 22 23	17 時	1	R	10	-	-	19.2		灰綠	19.6	5.05	78.0	7.30		
			2	"						暗綠	19.6	4.56	70.4	7.30		
			3	"						黑灰	20.0	4.93	76.7	6.90		
		19 時	1	R	10	-	-	18.0			19.6	5.27	81.4	7.30		
			2	"							19.6	4.73	73.1	7.23		
			3	"							20.2	4.51	70.4	7.00		
		21 時	1	R	10	-	-	19.0			19.6	4.66	72.0	7.20		
			2	"							19.4	3.85	59.3	7.10		
			3	"							19.7	4.39	67.9	7.00		
		23 時	1	R	10	-	-	17.6			19.5	4.63	71.4	7.20		
			2	"							19.2	4.21	64.5	7.12		
			3	"							19.8	4.55	68.9	7.15		
		1 時	1	R	10	-	-	17.6			19.6	4.43	68.4	7.09		
			2	"							19.2	3.95	60.5	7.10		
			3	"							19.8	4.22	65.4	7.09		

透明度 (M-O)	酸度 (P-P)	C-O-D	I ₂ 消比量	Ca	Cl	SO ₄	Fe	SiO ₂ Si	NH ₄ -N	NO ₂ -N	NO ₃ -N	PO ₄ -P	懸濁物 乾量
PPm	PPm	PPm	PPm	PPm	PPm	PPm	PPm	PPm	PPm	PPm	PPm	PPm	PPm
28.3	13.4	4.27	3.50	9.14	4.4	5.0	0.00	1.18	0.12	0.003	0.003	0.000	2.0
33.8	13.2	4.22	5.00	9.39	4.3	3.5	0.00	1.18	0.09	0.002	0.000	0.000	2.0
56.2	32.1	3.91	5.00	18.64	7.1	24.0	0.93	>10.4	0.79	0.249	0.411	0.000	226.0
29.9	17.3	4.46	1.50	9.01	4.1	4.0	0.00	1.25	0.33	0.011	0.043	0.000	1.0
26.2	5.2	3.87	2.00	10.35	9.7	< 3.5	0.09	0.98	0.09	0.000	0.010	0.030	7.0
28.9	6.3	4.52	1.50	11.86	9.5	< 3.5	0.17	1.12	0.09	0.000	0.010	0.040	6.0
62.0	9.1	2.89	7.10	19.91	10.0	15.0	0.19	>10.0	0.00	0.000	0.090	0.040	247.0
26.9	5.1	3.43	2.00	10.24	9.1	< 3.5	0.12	0.77	0.09	0.000	0.000	0.030	7.0
28.7	5.6	2.03	2.00	9.90	8.6	< 3.5	0.17	2.24	0.19	0.000	0.010	0.060	7.0
31.2	4.6	2.06	0.00	9.42	9.1	< 3.5	0.12	0.56	0.09	0.000	0.010	0.020	9.0
32.5	6.4	2.01	0.00	11.24	9.4	< 3.5	0.12	1.50	0.06	0.000	0.010	0.040	6.0
53.5	7.7	3.91	4.00	15.06	10.3	< 3.5	0.43	>10.0	0.00	0.000	0.120	0.030	42.0
30.3	8.5	1.53	3.00	9.77	7.9	6.0	0.05	0.63	0.27	0.009	0.043	0.000	7.0
33.1	10.8	2.35	0.50	9.64	8.1	8.5	0.19	2.26	0.15	0.000	0.059	0.000	9.0
3.6	54.9	3.60	0.00	21.43	46.8	23.0	0.33	>10.0	5.36	0.128	0.565	0.000	1117.0
30.9	8.3	2.03	1.00	9.56	8.0	10.0	0.02	0.56	0.19	0.000	0.021	0.000	7.0
33.6	10.2	2.01	1.00	10.62	8.8	7.0	0.08	2.53	0.12	0.000	0.053	0.000	6.0
65.0	17.7	2.60	1.50	22.43	10.9	28.0	0.11	>10.0	0.62	0.009	0.151	0.000	99.2
29.2	7.7	3.27	0.00	9.90	8.2	5.5	0.14	0.56	0.27	0.000	0.021	0.000	7.0
32.5	9.5	2.35	3.00	10.25	9.3	13.0	0.08	1.99	0.12	0.000	0.027	0.000	7.0
52.4	10.6	2.28	0.50	22.35	11.6	23.0	0.25	>10.0	0.88	0.009	0.161	0.000	1272.0
22.4	5.9	1.61	0.00	9.42	8.3	7.0	0.05	0.66	0.32	0.006	0.018	0.010	6.0
33.2	5.9	2.65	0.00	11.35	9.1	8.5	0.11	2.39	0.35	0.006	0.006	0.020	16.0
44.2	9.7	2.75	0.00	13.63	10.2	20.0	0.14	7.68	1.29	0.015	0.116	0.020	44.0
33.0	5.9	2.36	0.00	10.21	8.5	11.0	0.05	0.31	0.38	0.005	0.015	0.010	6.0
37.4	6.7	2.01	1.00	10.02	8.8	8.5	0.11	0.66	0.35	0.009	0.021	0.040	7.0
35.1	5.7	1.61	0.00	10.97	8.2	11.0	0.08	3.89	0.55	0.011	0.062	0.030	13.0
31.8	4.7	1.85	0.00	8.46	9.4	8.0	0.05	0.89	0.38	0.008	0.021	0.020	7.0
30.2	5.1	2.04	0.00	9.69	9.6	8.0	0.08	1.74	0.58	0.009	0.036	0.050	22.0
38.0	7.1	2.07	0.00	11.35	8.7	12.0	0.11	6.23	0.72	0.011	0.052	0.050	13.0
34.2	6.4	1.72	0.00	10.10	9.5	9.0	0.00	1.01	0.45	0.011	0.027	0.030	7.0
37.0	6.9	2.07	0.00	10.11	8.7	11.0	0.05	1.82	0.48	0.011	0.033	0.050	7.0
35.8	5.3	2.67	0.00	10.72	7.4	11.0	0.08	4.76	0.58	0.011	0.069	0.030	9.0
34.8	7.1	1.75	0.00	10.02	8.9	9.0	0.02	1.08	0.45	0.011	0.027	0.020	7.0
36.0	5.9	2.07	0.00	10.56	9.5	9.0	0.11	2.14	0.55	0.014	0.039	0.050	9.0
38.9	8.0	2.75	0.00	10.60	8.7	13.0	0.19	>10.00	0.65	0.011	0.147	0.060	16.0

回数	年月日	時刻	地点	気象					水深	水色	水温	D・O		PH	
				天候	雲量	風向	風力	気温				cc/l	%		
第 5 回	39.10.29 30	1時	1	b	-	-	-	102			168	5.15	75.1	7.11	
			2								160	4.30	61.7	7.12	
			3								167	4.51	65.7	7.10	
		3時	1	b	-	-	-	84			168	5.61	80.2	7.20	
			2								152	4.32	61.0	7.10	
			3								164	4.40	63.7	7.07	
		5時	1	b	-	-	-	82			162	5.15	74.3	7.13	
			2								154	4.32	61.2	7.12	
			3								162	4.46	64.3	7.10	
		7時	1	b	2	S	1	90		灰緑	16.2	5.00	72.1	7.11	
			2							暗緑	15.2	4.27	60.5	7.00	
			3							灰褐	19.0	5.18	79.2	7.30	
		9時	1	b	3	-	-	-		灰緑	16.5	5.57	80.8	7.10	
			2							暗緑	16.4	4.85	70.2	7.08	
			3							灰褐	18.2	5.03	75.6	7.40	
		第 6 回	39.11.17	8.15分	3										7.00
				30"	3										7.20
				9.00"	3										6.42
30"	3												2.22		
34"	3												3.38		
36"	3									18.6	4.98	75.5	5.90		
10.00"	3												6.20		
15"	3												6.90		
30"	3									18.3			6.90		

註 D・O：ウィンクラ法 PH：硝子電極 PHメータによる。第6回調査時は現場に携行して測
 SO₄：BaCl₂による直接比濁法 懸濁物乾量：遠心沈殿 3,000回転/分 10分で沈殿したもの

アルカリ度	酸度	C.O-D	I ₂ 消費量	Ca	Cl	SO ₄	Fe	SiO ₂ Si	NH ₄ -N	NO ₂ -N	NO ₂ -N	PO ₄ -P	懸濁物乾量
29.3	10.8	1.91	0.00	10.21	7.2	5.5	0.14	0.66	0.21	0.008	0.020	0.020	6.0
34.2	12.4	2.54	6.50	10.26	7.7	7.0	0.22	4.89	0.42	0.011	0.030	0.070	7.0
34.4	12.1	2.17	2.00	10.44	7.2	6.0	0.22	2.57	0.42	0.011	0.040	0.020	7.0
30.2	10.3	2.18	15.20	10.03	6.8	9.0	0.08	0.66	0.09	0.005	0.010	0.010	6.0
34.6	9.8	2.01	0.00	10.11	7.0	7.0	0.19	3.44	0.39	0.011	0.010	0.070	7.0
34.7	11.9	2.01	3.50	10.31	6.9	11.0	0.19	3.04	0.42	0.011	0.030	0.030	7.0
29.5	9.3	0.62	0.00	10.21	6.8	5.5	0.08	0.52	0.09	0.005	0.010	0.010	6.0
34.6	11.1	2.68	2.50	10.27	7.0	6.0	0.19	3.89	0.45	0.008	0.190	0.070	6.0
32.3	11.1	2.00	5.00	10.44	6.7	6.0	0.14	1.98	0.29	0.008	0.020	0.030	6.0
31.4	10.1	1.72	3.00	10.05	6.4	6.0	0.14	0.59	0.21	0.005	0.010	0.010	7.0
33.6	11.8	1.75	3.50	10.44	7.2	7.0	0.17	3.23	0.26	0.007	0.020	0.060	9.0
45.7	14.5	2.27	6.50	11.99	6.5	15.0	1.00	>10.00	測定不能	0.005	0.030	0.030	9.0
29.5	8.5	2.58	5.50	9.90	6.7	6.0	0.11	0.59	0.12	0.005	0.004	0.010	9.0
33.0	12.1	2.54	3.00	10.33	7.7	6.5	0.22	2.98	0.12	0.007	0.020	0.060	9.0
58.0	12.8	4.18	6.50	21.10	10.0	11.0	1.98	>10.00	測定不能	0.003	0.060	0.050	100.0
48.3	20.0	4.97	0.00	14.85	10.4	47.0	0.42	29.8	1.20	0.011	0.165	0.000	-
M.O 0.0	PP 174 MO 44	491	0.00	24.19	152	189.0	5.12	298	7.34	0.070	0.230	0.080	6050
70.0	21.2	3.03	0.00	-	15.6	54.0	0.09	23.6	0.36	0.087	0.357	0.000	940.0

定した。 C-O-D : 酸性 KMnO₄ 法により算出 Ca : EDTA法
 他は大体常法通りの分析法に従った。

第 2 表 生物試驗結果

回数	採水年月日	採水時刻	供 試 水			供 試 魚 コ イ			水 温
			種類	稀釈率	水量	全 長	体 重	尾数	
第 1 回									
第 2 回	39. 10. 7	13.00 分	廃水	1/1	40 ℓ	125 ± 15 ^{cm}	27.8 ± 14.1 ^{gr}	5 尾	182 ~ 210 ^{°C}
		17.00 分	"	1/1	40 ℓ	"	"	"	
第 3 回	39. 10. 16	9.00 分	廃水	1/1	20 ℓ	125 ± 15	27.8 ± 14.1	5 尾	18.0 ~ 19.3
		9.00 分	"	"	15 ℓ	"	"	"	17.0
		11.00 分	"	"	20 ℓ	"	"	"	18.0 ~ 19.3
		13.00 分	"	"	20 ℓ	"	"	"	
第 4 回	39. 10. 22 23	17.00 分	廃水	1/1	20 ℓ	125 ± 15	27.8 ± 14.1	5 尾	15.2
		19.00 分	"	"	"	"	"	"	
		21.00 分	"	"	"	"	"	"	
		23.00 分	"	"	"	"	"	"	
		1.00 分	"	"	"	"	"	"	
第 5 回	39. 10. 30	1.00 分	廃水	1/1	20 ℓ	125 ± 15	27.8 ± 14.1	5 尾	16.0
		3.00 分	"	"	"	"	"	"	
		5.00 分	"	"	"	"	"	"	
		7.00 分	"	"	"	"	"	"	
		9.00 分	"	"	"	"	"	"	
第 6 回	39. 11. 17	9.30 分 } 9.34 分	廃水	1/1	25 ℓ	125 ± 15	27.8 ± 14.1	1 尾	27.4
			"	"	10 ℓ	8.0 ± 1	7.0 ± 2.7	3 尾	28.5
			"	1/2	"	"	"	"	27.5 ~ 29.2
			"	1/3	"	"	"	"	27.4 ~ 30.4
			"	1/4	"	"	"	"	27.5 ~ 30.7
			"	1/5	"	"	"	"	26.9 ~ 29.6
			"	1/25	"	"	"	"	26.8 ~ 29.8
			Blank	"	"	"	"	"	26.9 ~ 29.6
			"	"	"	"	"	"	27.5 ~ 30.5

PH	斃 死 率		試 験 実施期日	備 考
	24 h	120 h		
				実施しない
7.20	0	0		採泥試料も供試
7.11	0	0		"
3.80 ~ 6.65	0	0	10.17 ~ 24	泥も供試
4.20 ~ 6.60	0	0		泥供試せず
7.28	0	0		泥供試
7.72	0	0		"
6.90	0	0		
7.00	0	0	10.27 ~ 11.2	
7.00	0	0		
7.15	0	0		
7.09	0	0		
7.10	0	0		
7.07	0	0	11.2 ~ 7	
7.10	0	0		
7.30	0	0		
7.40	0	0		
3.00	30分死			
3.10	100	100	11.17 ~ 30	20分以内致死
4.0 ~ 3.8	100	100		2時間以内致死
5.5 ~ 6.4	66	66		2尾は1日以内致死
6.0 ~ 7.2	0	0		異常なし
6.0 ~ 7.2	0	0		"
7.1 ~ 7.7	0	0		"
7.3 ~ 7.8	0	0		"
7.6 ~ 8.0	0	0		"

- 14) 現場の状況は排水路の不備のためか、蓄養生簀近くで各所に洩水ヶ所が認められた。
- 15) 瀬田川に放流された廃水が、時に、第6回調査時の如き性状をもつのであるから、附近一帯は斃死被害の起る危険性は大きいと云える。しかし、水量は少ないので、稀釈の状態、流の状態（これは下流南郷洗堰の開閉、風向などで決る）、水温などの条件によって、危険性の度合いが大きく左右されると考えられる。

Ⅳ 摘 要

我々は、昭和39年夏期、大津市石山町、瀬田川においてしばしば発生した魚類の斃死事故に関連して、近くに排出されている、日本黒鉛工業株式会社工場廃水を中心に、昭和39年9月から11月にかけて、現場調査、生物試験などを実施したが、その結果は大要以下の如きものであった。

- 1) 斃死事故発生現場附近の瀬田川の自然的環境（水質、底質）には、斃死を誘発すると認められるような要素は見出されない。
- 2) 瀬田川放流直後の本工場廃水には、時に、著しい酸性の場合があり、その原因は、 HCl の場合もあり、 H_2SO_4 の場合もあるようである。
- 3) 廃水の主体は、グラフアイト（黒鉛の原鉱）の浮遊懸濁廃水で、用水源は地下水、500 t/day 程度の少水量で顕著な濁りを示すが、毒性は殆んどない。これに、上記酸性水がごく短時間混入して、廃水全体が酸性化する模様である。
- 4) 酸性化した時の本廃水は魚類にとって強い有害性を持って居り、第6回調査時の廃水でコイを供試魚とした生物試験では、稀釈率 $1/1$ で20～30分内に供試魚を斃死せしめ、 $1/3$ では120時間内に66%を斃死せしめる。

生物試験結果からこの時の廃水は120時間 TL_{m1} は $1/3.2$ 稀釈程度、又、安全濃度は $1/32$ 程度と推定された。

- 5) 強酸性廃水の排出の状況は、一日の内、朝9時～10時位の短期間の場合が多いようである。
- 6) 本廃水の排出状況、性状は上記の如きものであるので、水量は比較的少ないが、排出口附近の水域が時により魚類等にとって著しく危険な状態となることは否定し難い所であり、又、諸般の状況によっては多少離れた地点でも、その稀釈状態によりかなりの危険性が考えられる。
- 7) なお、本工場でのきょとり調査から、黒鉛の精練の過程で、不純物溶解除去のため、強酸類、強アルカリ等が、相当量使用される事実が明かにされ、調査分析結果に表れた異常が裏付けられることとなった。

Ⅴ 文 献

- 1) 松江吉行編：水質汚濁調査指針，恒星社厚生閣・東京・1—384．1961
- 2) P. Doudoroff et al（町田喜弘訳）：魚類に対する産業廃水の急性毒を評価するための生物学的定量法．水産増殖．3—(2)．1955
- 3) California洲水質汚濁防止庁〔一文字正三外訳〕：水質基準．日本鉱業協会．東京．1959

- 4) 西片武治：飲料水の判定標準とその試験方法，3版，日本水道協会，東京，1957
- 5) 半谷高久：水質調査法，1版，丸善，東京，1960