

# 工場廃水に関する研究

## 第7報 笠戸湾に及ぼす廃水の影響に就いて\*

赤 築 敬 一 郎 ・ 早 山 萬 彦

Studies on the Foul-water Drained from Factories.

7. On the Influence of the Waste Liquor on the Kasado Bay.

By

Keiichirō SYAZUKI and Kazuhiko HAYAMA

Investigation of chief harmful components of waste liquor from Kudamatsu Factory, Tōyō-Kōhan Co., flowing in the Kasado Bay, and also of effects of the waste liquor on water and bottom deposit of the Bay gave the following results:

- 1) The waste liquor samples from the drainage mouth contain 80—200 mg/L. of phenols and tr—80 mg/L. (as Fe) of ferrous sulfate, with pH values at 2.8—10.5.
- 2) So far as phenol contents are concerned, remarkable mixing of the waste liquor with sea-water is recognized in upper layer extending about 0.4 sq. km. in a semicircular area with its center at the drainage mouth and with a radius of 0.5 km.
- 3) Contamination of bottom mud by iron (as  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) so intense as more than 6% covers 0.5 sq. km. extending 300 m. off shore. On the other hand, pollution of it by the same stuff so low as 5% stretches 500 m. off shore covering 1 sq.km.

### 緒 言

山口県笠戸湾に排棄される東洋鋼板株式会社下松工場廃水の有害成分及びその水質汚濁に就いては前報<sup>1)</sup>で著者の一人が報告したが、その後工場の生産原料及び製造工程の変化に伴つて従来の主要有害成分であつた鉄板酸洗工程より生ずる酸洗廃水中の硫酸第一鉄及び遊離硫酸以外に鉄板焼鈍用石炭ガス製造工程より発生するガス洗滌廃水中に含まれる石炭酸類及び鉄板アルカリ洗工程よりの廃水中に存在する遊離アルカリが注目される。

著者等は廃水の有害成分を再検討し、更に笠戸湾の汚濁状態を調査して該湾に及ぼす工場廃水の影響を明らかにしたので、茲に報告する。

\* 水産講習所研究業績 第198号

## 調査及び分析方法

**廃水成分調査** 1954年3月以降に酸洗、アルカリ洗及び石炭ガス水洗廃水を夫々の排水路で、亦上記三種廃水の混合した実際の排棄廃水を排水口で適時に採取し直ちに主要有害成分の分析を行った。

**汚濁調査** 1955年3月10日及び5月27日に夫々第1及び第2図に示す地点にて海水及び底泥

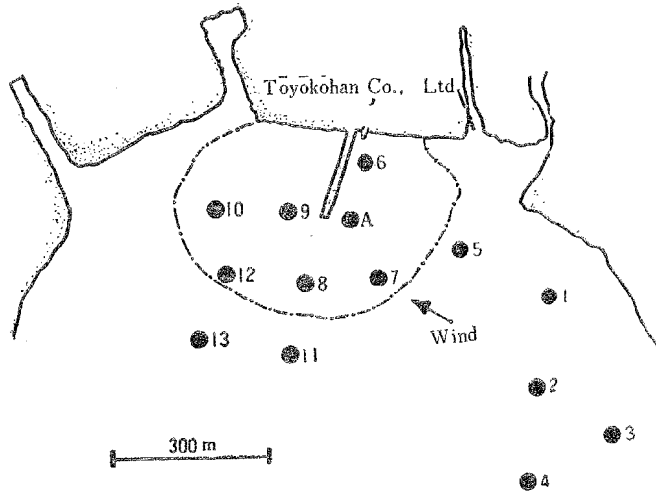


Fig. 1. Showing the stations of water sampling.

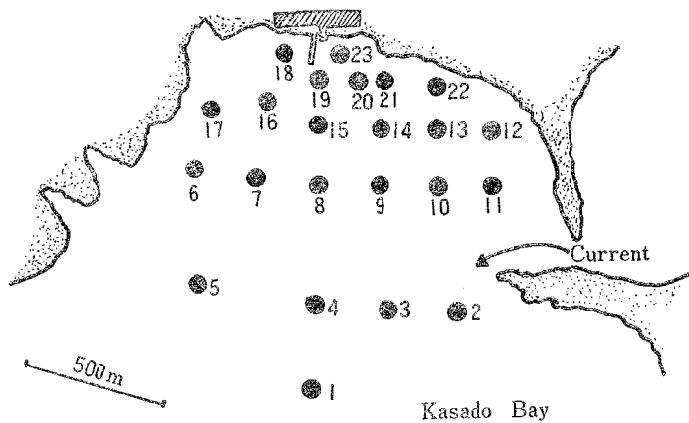


Fig. 2. Showing the station of bottom deposits sampling

を採取した。採水は北原式中層採水器及び手製の簡単なサイフォン式採水器で行い試水に固定剤として硫酸銅を1g/L.の割合に添加した。採泥には丸川式採泥器を使用し試泥に50% NaOHを2%容添加して分析に供した。

**分析方法** 廃水のC.O.D.は富山・末富両氏の方法<sup>2)</sup>、 $Fe^{++}$ は過マンガン酸カリ滴定法<sup>3)</sup>、全鉄は重量法<sup>4)</sup>、酸及びアルカリは滴定法<sup>3)</sup>、により定量し、石炭酸類は試水を硝子磨合蒸溜器で蒸溜し、その溜液の一定量につき臭素滴定法<sup>3)</sup>により定量した。海水中の微量の石炭酸類の定量は2・6 Dibromoquinone chorimideを使用する比色法<sup>5)</sup>を用いた。泥のC.O.D.は荒川・新田両氏の方法<sup>6)</sup>、硫化物は富山・神崎両氏の方法<sup>7)</sup>、有機炭素はTiurin氏の方法<sup>8)</sup>、鉄は重量法及びドータイト試薬を用いる容量法<sup>9)</sup>により分析した。

## 結果及び考察

### 1. 廃水成分

酸洗、アルカリ洗及び石炭ガス水洗廃水の主要有害成分含有量は第1表に示す通りである。

酸洗廃水は無色透明で分析値及び前報<sup>1)</sup>で述べた鉄板酸洗作業より見て硫酸第一鉄及び硫酸の平均含量は夫々500mg/L.及び $5 \times 10^{-3}N$ 程度と推定されるが、時間的にかんがりの変化を示す。アルカリ洗廃水は排棄前に貯水槽に蓄えられ不溶解物が沈澱除去される。槽中の廃水面が一定の水位に達すると自動的にポンプにより多量の廃水が短時間で槽外に排出される仕掛になっており、その排出廃水のNaOHは $1 \times 10^{-2} \sim 2 \times 10^{-2}N$ 範囲の濃度を示す。鉄板アルカリ洗作業で生成する石鹼分は貯水槽内で殆んど除去される故本廃水もほぼ無色である。

Table 1. The ingredients of waste liquor.

Date	Hour	Acid-quickling liquor			Alkali-cleaning liquor		Gas-washing liquor	
		FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O (mg/L)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1×10 <sup>-3</sup> N)	pH	NaOH (1×10 <sup>-3</sup> N)	C.O.D. (O <sub>2</sub> -mg)	Phenols (mg/L.)	C.O.D. (O <sub>2</sub> -mg)
1954. 3.19	10.30	854	4.43	2.2	12.14	65.4	418	2151.2
" "	11.50	641	7.36	2.1	6.43	55.4	394	2027.6
" "	13.30	515	4.90	2.4	12.31	61.0	392	2098.8
" "	14.50	1047	1.32	2.6	tr.	44.0	420	2162.4
" 3.20	10.30	tr.	9.59	2.0	13.70	—	573	2710
" 3.25	10.30	212	9.69	2.0	18.46	—	432	2204
" 4.10	10.30	872	6.34	2.2	0.71	—	563	2640
Displacements per day(ton)		720			480		720	

石炭ガス水洗廃水は赤褐色を呈し石炭酸類濃度は400~600mg/L.の範囲で時間的な変化は余り著しくない。これ等三種廃水の排出量は何れも30m<sup>3</sup>/時.内外(総排水量;約2000m<sup>3</sup>/日)で排水口直前で混合するから第2表に示す如く排水口に於いて採取した廃水の成分は相互稀釈

Table 2. Components of waste liquor sampled at the drainage mouth.

Date	Hour	Phenols. (mg/L.)	pH	Fe (mg/L.)
1954. 3.19	10.30	200.0	3.8	81.6
" "	11.50	133.8	2.8	43.2
" "	13.30	93.1	10.2	24.4
" "	14.50	153.4	2.8	77.0
" 3.20	10.30	92.2	10.1	tr.
" 3.25	10.30	80.6	10.5	8.4

や化学的变化により毒性がかなり弱まっている。即ち、石炭酸類は80~200mg/L., 鉄はtr.~80mg/L., pHは2.8~10.5の範囲に低下を示す。著者等がハゼの一種を用いて行つた致死量試験の結果では石炭酸の致死限界濃度は5~7mg/L., Fe<sup>++</sup>は7~8mg/L.<sup>10)</sup>, pHは3及び11であつた, 故に本廃水の毒性は主に石炭酸類, 次いで硫酸第一鉄に起因すると考えられる。排水口で採取した廃水のpHが酸性やアルカリ性を示すのは前記した如くアルカリ洗廃水が間歇的に排出される為で, 若し一定量ずつ常

時排出するように改めれば, 本廃水のアルカリ濃度と酸洗廃水の硫酸濃度とより考えて, 混合廃水のpHは弱アルカリ性となり, その結果として酸洗廃水中の硫酸第一鉄は難溶性水酸化鉄に変化するからpH及びFe<sup>++</sup>による毒性は殆んど消失すると推察される<sup>11)</sup>。

## 2. 海水の汚濁状態

本廃水は黒褐色を呈し, 亦廃水中のFe<sup>++</sup>は海水中で酸化されFe<sup>+++</sup>に変じて赤褐色のコロイド状水酸化第二鉄を生成するから廃水の混在する海域は褐色に着色する。海水中の石炭酸類

Table 3. Determination of phenols in the sea water sampled from the stations shown in Fig.1.

Station	Phenols (p.p.m.)	Station	Phenols (p.p.m.)	Station	Phenols (p.p.m.)
1	0.00	6	2.56	11	0.00
2	"	7	2.05	12	0.16
3	"	8	0.34	13	0.00
4	"	9	0.43		
5	"	10	0.31		

の分析結果は第3表に示す通りで、着色海域の表層水に認められ、底層水や無着色区域の表層水には石炭酸類は検出されない。亦着色区域内のA点に於ける石炭酸類の垂直分布は第4表に示す如く表面以下50cmの間に検出され、特に10cm以浅層の含量が大きい。此等の結果より廃

Table 4. Relation between phenols contents and depth, at the station A shown in Fig. 1.

Depth (cm)	Phenols (p.p.m.)
0	7.40
10	1.07
25	0.36
50	0.02
75	tr.
100	0.00
200	"
* Surface	3.0

\* Sampling by water sampling apparatus devised by Kitahara.

水は排出後表層水にのみ混入すると考えられ、調査時に於ける廃水の石炭酸濃度は110mg/Lであつたから海水の自浄作用を考慮にいれないと廃水はA点の表面水で、約15倍、10cm以浅層約25倍に稀釈されておることが推定される。廃水中の $Fe^{++}$ は前報の酸洗廃水稀釈実験の結果よりみて、20倍以上に稀釈された場合は比較的短時間に安全な $Fe^{+++}$ に変化するから海水汚濁物質として余り危険ではないが、石炭酸類は $Fe^{++}$ の如く急速な化学変化を起さず、亦バクテリア類による生物化学的分解も受けない故、相当時間海水中に残存すると考えられ海水汚濁物質として水棲生物に危害を及ぼす恐れがある。表層水中の石炭酸濃度は排水口を遠ざかるにつれ減少するが、これは主

### 3. 海底泥の汚濁状態

泥質分析結果は第5表に示す通りで、排水口を中心とした半径200mの半円内の泥は黒色を呈し、硫化水素の悪臭が強く硫化物、C.O.D.、鉄等の分析値も異常に大きく明らかな汚濁状態を示す。本廃水中には多量の有機物(灼熱減量; 500~1000mg/L)及び鉄を含むから泥中のそれ等の含量より本廃水の影響範囲を察知出来るはずである。

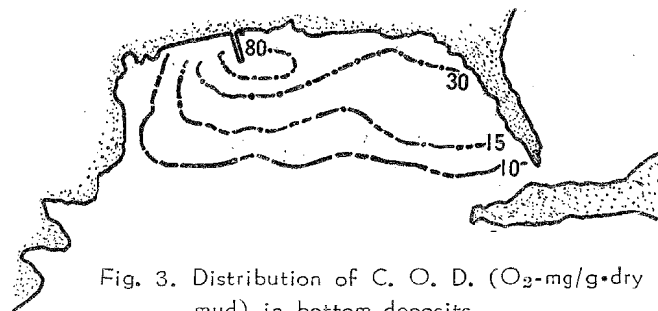
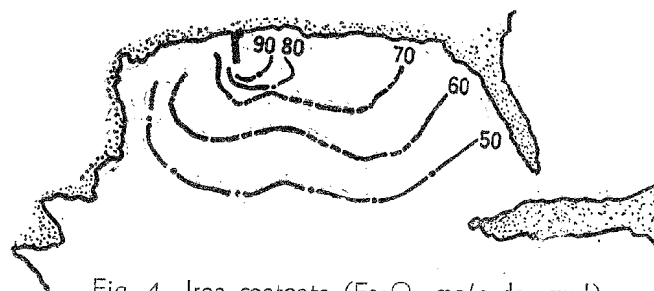
笠戸湾底泥のC.O.D.及び鉄\*\*の分布は、夫々第3及び第4図に示す通りで、両者とも岸壁を離れるにつれて漸減する。荒川・新田両氏<sup>6)</sup>によれば、広島県呉市広湾に於ける泥のC.O.D.は2%以下特に1%以下の場合が多く、加藤氏<sup>12)</sup>が北海道西北海域の海底腐植量を定量した結果では灼熱減量及び有機炭素の平均値は夫々9.68%及び1.87%を示し、亦浜口氏<sup>13)</sup>の駿河湾泥質分析結果によれば有機炭素の平均値は0.54%である。この様に泥中の有機物量は場所によつて異なるから廃水の影響を受けない底質所謂正常泥中の有機物限界量を定める事は困難であり、亦本湾泥中の有機物は都市污水や隣接する日本石油株式会社下松工場廃水にも起因する故、C.O.D.の分布状態のみで、本廃水による泥質汚濁範囲を推定する事は至難である。一方日本土壌の多数の分析結果によれば、鉄の平均含量は3.26%であり<sup>14)</sup>、加藤氏の<sup>15)</sup>の北海道西北海域に於ける泥中無機物分析結果では、鉄は3.08~5.86%の範囲を示し、著者等が1955年に調査した、岩国市山陽パルプ及び東洋紡績工場附近の海底泥中の鉄は4%以下であつ

\*\* 土壌中の鉄は何れも $Fe_2O_3$ で表わした

Table 5. Experimental values of bottom deposits sampled from the stations shown in Fig. 2.

Station No.	Depth (m)	Total sulphide (S—mg/g·dry mud)	Consumed oxygen demand (O <sub>2</sub> —mg/g·dry·mud)	Organic carbon (C—mg/g·dry mud)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mg/g·dry·mud)	Loss on ignition. (%)
1	15.5	0.06	11.60	6.90	44	—
2	16.5	—	5.48	5.66	36	—
3	12.0	0.18	15.10	14.78	47	11.1
4	10.0	0.22	12.25	15.50	64	10.7
5	8.0	0.24	15.45	18.38	55	10.3
6	10.0	0.13	10.60	11.26	50	7.7
7	10.5	0.17	10.00	11.66	48	7.7
8	11.5	0.44	13.60	13.56	52	7.7
9	11.0	0.15	10.46	12.28	50	9.1
10	10.0	0.28	19.42	15.86	55	10.4
11	13.5	0.28	15.00	15.33	56	10.9
12	12.5	0.23	12.80	14.86	60	9.6
13	10.0	0.23	17.53	20.30	60	10.4
14	12.0	0.22	13.22	17.38	80	10.7
15	7.0	0.91	20.19	16.48	59	8.2
16	6.0	0.32	17.64	12.93	64	8.0
17	4.0	0.08	5.28	4.84	44	4.4
18	7.5	1.90	37.64	23.13	62	10.7
19	8.0	8.00	107.31	86.70	105	18.4
20	8.0	10.00	83.84	71.20	82	16.4
21	8.0	1.31	29.28	22.70	70	10.0
22	13.0	2.12	30.90	29.55	72	12.0
23	9.0	8.30	79.21	53.30	82	14.0

た事及び本湾には東洋鋼板工場廃水以外に特別な鉄混入源は考えられない事よりみて6%以上の鉄を含む泥は、明に本廃水の影響を受けた汚濁泥と考えられるこの汚濁泥範囲はC.O.D.の15mg/g以上の範囲とほぼ一致しており、その面積は約0.5km<sup>2</sup>である。海岸線より約500m沖合の泥も鉄5%以上C.O.D. 10mg/g以上の場合が多く本廃水の影響が及ぶ範囲と考えられ、この泥面積は約1km<sup>2</sup>と概算される。海岸線より沖合500~700mの間は潮流の激しい所謂潮通しで、その底質は砂礫よりなり全く汚濁を示していない。潮通し以遠の地点に於いても鉄が5%以上を示す場所があるが、潮流の関係

Fig. 3. Distribution of C. O. D. (O<sub>2</sub>-mg/g·dry mud) in bottom deposits.Fig. 4. Iron contents (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-mg/g·dry mud) contained in bottom deposits

で海水中に浮遊する水酸化鉄の微粒子が運搬沈積した為と考えられる。1951年に行つた汚漬調査結果に比べて沖合の泥中の鉄が増大しておるのは廃水の影響が年々拡大されつつある事を示す。然し泥中の鉄含量が底棲生物に如何なる影響を与えるかに就いては明らかでない故、此の点に関しては今後検討を加える必要がある。

## 摘 要

1. 笠戸湾に排棄される東洋鋼鉄株式会社下松工場廃水の有害成分並びに湾内水及び底泥質に及ぼす影響を調査した。

2. 廃水中の有害成分含量は石炭酸類 80~200mg/L, 硫酸第一鉄 tr~80mg/L. (鉄として) である。

3. 海水中に石炭酸類の検出される区域を工場廃水の影響区域と見ればその汚漬水塊範囲は排水口を中心とした半径約 0.5kmの半円内で、その移動面積は約 0.4km<sup>2</sup>である。

4. 鉄を6%以上含む泥を汚漬泥とすると、泥質汚漬範囲は海岸線より約 300m 沖迄で、その面積は約 0.5km<sup>2</sup>であり、亦鉄を5%以上含む泥を廃水の影響を受けたものとする、廃水影響泥範囲は沖合500m迄で面積は約 1 km<sup>2</sup>である。

終りに臨み研究費の御援助並びに実験上種々の御便宜を与えられた東洋鋼鉄株式会社下松工場に深謝の意を表します。

## 文 献

- 1) 赤築敬一郎：1953. 工場廃水に関する研究, 2. 金属工場廃水の有害成分と水質汚漬に就いて, 水産講習所研究報告, 3 (2), 181~185.
- 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) 高木誠司：1951. 容量分析法, 共立出版, 東京.
- 4) 京都大学農芸化学教室：1950. 農芸化学分析書, 朝倉書店, 東京.
- 5) American Public Health Association : 1936. Standard Methods of Water Analysis, NewYork.
- 6) 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.
- 7) 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.
- 8) 関豊太郎・白石蘆一：1937. 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.
- 9) 梶川豊明：1954. 水産養殖業における客土の利用, 水産時報, 12, 17~15.
- 10) 赤築敬一郎・早山万彦：1954. 工場廃水に関する研究, 5. 金属工場酸洗廃水の水棲動物に及ぼす影響に就いて, 水産講習所研究報告, 4 (2), 167~172.
- 11) 赤築敬一郎：1954. 工場廃水に関する研究, 6. 金属工場酸洗廃水の処理に就いて, 水産講習所研究報告, 4 (2), 173~178.
- 12) 加藤健司：1951. 海洋底質の化学的研究, 第3報. 北海道西北海域に於ける海底腐植の分布に就いて, 北海道大学水産学部研究彙報, 2 (1), 10~30.
- 13) 浜口 博：1941. 深海底土の化学的研究 (其の12) 深海底の化学的組成 (第5報), 日本化学会誌, 63, 1700~1703.
- 14) 大杉 繁：1948. 一般土壤学, 朝倉書店, 東京.
- 15) 加藤健司：1951. 海洋底質の化学的研究, 第4報. 北海道西北海域における海底土の化学組成について, 北海道大学水産学部研究彙報, 2 (3), 134~144.