

富栄養化および毒性物質を主体とした汚濁源調査（海域汚濁に関する研究）

山口大学工学部 ○中西 弘, 浦 勝, 浮田正夫, 池迫成志
公害資源研究所 松尾 信

1. まえがき

一 昨年の報告¹⁾では自浄作用におよぼす塩分および光の影響について検討したが、今回は自浄作用からみればマイナスに作用する、つまり濃縮作用や自濁作用（2次汚濁）の強い物質を対象に取りあげた。これらの物質は、たとえ少量排出されても大きな被害を与えるから、排出源で完全に除去することが要求される。調査研究の対象に選んだのは周南工業整備特別地域で、山口県瀬戸内沿岸のほぼ中央に位置し、その中心に徳山市、新南陽市および下松市がある。徳山、南陽地区には、図-1に示すような化学工業および石油精製業を母体とした石油コンビナートが形成されており、この地区の排水は徳山湾と仙島水道に排出されている。

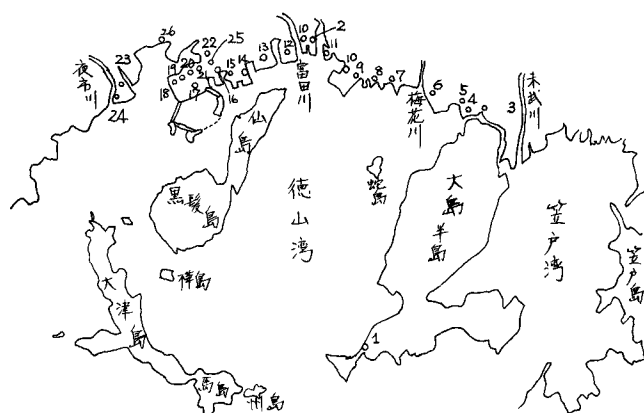


図1 周南工業地区

徳山市		新南陽市	
1 日本精糖 徳山工場	12 徳山ソーダ 南陽工場	23 世界長谷 徳山工場	
2 周南石油化学 徳山工場	13 日新製鋼 周南工場	24 (保土谷化学)	
3 帝人・帝人油化 帝人ハルキウス	14 周南石油化学 南陽工場	25 日本シカ工業	
4 徳山スレン セバ	15 東洋スター アミカル	26 キリンビール 富田工場	
5 出光石油化学 徳山工場	16 東洋ソーダ	27	
6 出光興産 徳山製油所	17 日本ポリミカル	28	
7 出光製油所	18 信越化学 南陽工場	29	
8 日本ゼオン	19 東洋エチレ	30	
9 サンアロー化学	20 徳山石油化学		
10 徳山ソーダ 徳山工場	21 徳山精糖工業		
11 武田薬品工業 徳山工場	22 日本ポリウレタン 工業		

一方、昭和32年以降、この沿岸海域一帯に赤潮プランクトンが発生し、毎年大きな被害を出している。赤潮発生に関する調査研究は、科学技術庁を中心に水産関係の研究機関や海上保安庁で進められているが、沿岸からの汚濁物の流入による富栄養化現象がその原因の1つと考えられる。

徳山、南陽地区の工場排水調査は、経済企画庁の委託によって昭和43年と44年に行なわれた。また赤潮調査に関連して任意に排水口の水質調査が行なわれてきた。しかしながらこれらのデータは温存され明らかなでない。今回の排出源調査は、以下第2節で述べる研究目的で行なった。調査にあたり、地元の徳山市公害対策室、新南陽市公害課ならびに関係工場の多大の協力を得たことに対し、先づ深謝する。

2. 研究目的

調査を通じての研究目的はつぎのとおりである。

- 1) モデルケースとして選んだある工業地区（ここでは石油コンビナート）の排出源を完全に把握する方法の検討、および富栄養化物質としてのリン、窒素と毒性物質の排出量把握、
- 2) 工場排水調査のあり方の検討、
- 3) 生産工程よりみた排水水質の予測、
- 4) 排水改善

への提言、 5) 海水が混入する臨海工業地帯の排水（種々の塩分濃度を有する）に対する水質分析法の検討、 このうち、 1) から 4) の項目は公害防止の関係者が独自で調査を進めることは困難であり、工場側の協力を得るというよりもむしろ企業内部から考えるという姿勢が必要である。

3. アンケートおよび聞き取り調査

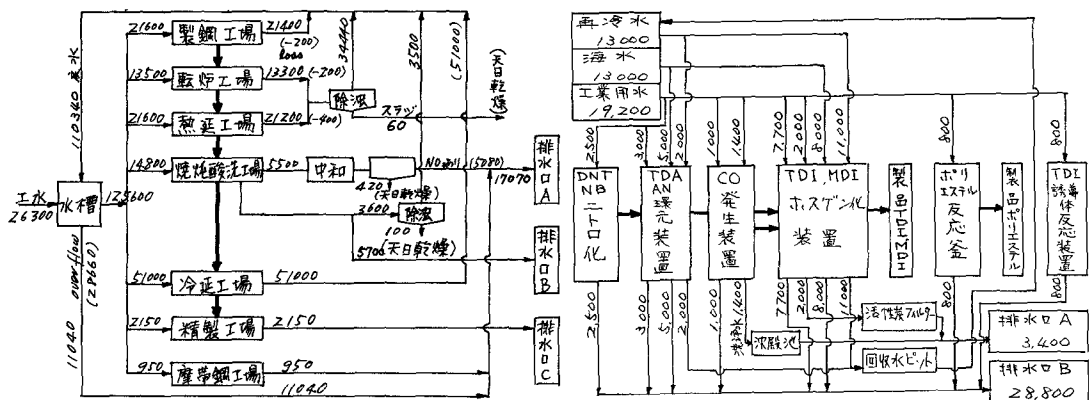
工場の実態を把握し、排水がどのような工程で排出されるかを検討するために全工場に対してアンケート調査および聞き取り調査を行った。また生活環境施設についても現地踏査を行った。なお調査は地元の行政機関を通じてのものであり、アンケート資料は山口県公害課と徳山市公害対策室のものである。アンケートの内容は工場・事業所の概況、生産の状況、取水の状況、使用水量、排水の状況、取水および排水の将来計画、用・排水を中心としたフローシートであり、その結果に基づいて聞き取り調査を行なったが、そこでは用排水経路の流量とその変動、生産工程との関連から排水路に流入される可能性のある物質、および排水処理施設の把握に重点を置いた。調査結果を表-1、表-2に示す。また、生産工程と排水経路との関係を示す2, 3の例を図-2に記す。

主要工場数 20				業種				業種				
業種	無機化学工業	ソーダアルカリ工業 苛性ソーダ、炭酸ソーダ、アンモニア塩素、硝酸工業 塩素、臭素、硝酸、ホスゲン、塩化ワタウム		石油化学	1	151.0	166.8	石油精製	30	0	2.5	
		セメント工業 セメント、硫酸		"	2	7.0	61.3	"	31	0	.1	
		肥料工業 塩安、農薬		"	3	1.0	3.8	"	32	4.3	4.3	
				"	4	36.0	106.6	"	33	10.1	10.8	
				"	5	160.0	127.2	"	34	14.0	14.0	
				"	6	30.0	46.7	ソーダ工業	35	0	26.4	
石油精製業	ガソリン、ジェット燃料、灯油、軽油、アロパン、重油		"	7	290.0	398.7	"	36	0	15.0		
	石油化学工業	エチレン、ポリビニルベンゼン、塩化ビニル、酢酸、合成ゴム、ポリエチレン		"	8	0	2.0	2.2	"	37	2.4	6.4
		製鋼業	ステンレス鋼		"	9	155.0	173.3	"	38	0	21.6
					"	10	5.5		"	39	276.0	276.0
					"	11	0	77.0	"	40	288.0	264.0
					"	12	0	.1	無機工業	41	0	1.0
製びん業			ビールびん		石油化学	13	0	16.6	25.9	石油化学	42	0
	製靴業		ゴム靴		"	14	0	6.5	6.0	"	43	0
				ソーダ工業	15	0	4.2	5.5	製鋼業	44	0	26.0
				"	16	0	9.6	9.6	"	45	0	4.0
				石油化学	17	0	8.0	15.0	"	46	0	1.3
				"	18	0	3.5	8.0	"	47	0	1.0
排水量		現在 2,277,000 地域内 1741,000 536,000		ソーダ工業	19	0	367.0	367.7	"	48	0	1.7
	将来(昭和50年) 4,142,820 地域内 2,987,710 1,155,110		"	20	275.0	275.4	石油化学	49	18.7	30.0		
	内訳 海水 1,751,600 (76.9%) 地域内 1,392,600 359,000		"	21	1.2	1.2	"	50	6.8	10.0		
	淡水 525,400 (23.1%) 地域内 348,400 177,000		"	22	0	23.5	23.5	"	51	0	2.4	
	種類 冷却水 1,461,600 (海水、通冷却) 436,056 (淡水、回収補給水)		石油化学	23	0	2	.2	"	52	0	12.0	
	原料水 290,000 (淡水、臭素製造)		"	24	0	2.4	6.0	"	53	2.2	7.2	
洗淨水 89,239 (海水、一部原料水を含む、水質汚濁対策法3排水)		"	25	0	4.2	4.8	"	54	0	.5		
排水口	生産部門 83		"	26	0	.5	.5	"	55	0	1.0	
	生産工程排水口 222 要処理排水口 118 既処理排水口(含被食処理) 44		セメント	27	2.6			無機工業	56	.7	1.0	
	工場排水口 70		"	28	2.4			製靴業	57	.7	.7	
	排水路の統合(汚水系排水路と統合) 9工場 (45%)		"	29	.7			製靴業	58	1.1	1.0	
	生産工程排水処理 19 水鉦除去、中和、脱脂、脱臭、溶剤抽出、活性汚泥、汚泥脱水		* 〇 水質要注意 ② 水質特に要注意 ** 単位 X1000 m ³ /Day									
	中間排水処理 8 濃酸、ホルムアルデヒド、浮上分離、中和		河川川 NO 流量 (3412.23) 河川川 NO 流量 (3413.12)									
汚水処理施設	総合排水処理 17 濃酸、ホルムアルデヒド、浮上分離、活性汚泥、汚泥脱水		下水処理場 1 6.3 夜市川 10 41.0									
	PH HCl, H ₂ SO ₄ , H ₂ PO ₄ , NaOH, NaClO ₂ , NH ₄ OH 全体17工場、硫酸、硝酸、水素、塩素、臭素、揮発性、重口、含硫、含砒		栄川 5 13.0 栄田川 16 14.0									
	BOD, COD CH ₃ COOH, C ₆ H ₆ OH, 炭化水素(C ₆ H ₆ 系)		梅花川 7 7.7 富田川 21 104.0									
	油分 多量炭化水素を含む		下田川 1 1.3 下田川 19.0									
	富素化 窒素化合物 NH ₄ , P ₂ O ₅ , NO ₂ , 有機窒素 多少含硫、含砒、含砒											
	物質 炭化合物 PO ₄ , H ₂ O ₂ , 有機酸 防錆剤、金属防錆剤											
予想排水水質	毒性物質 重金属、塩素系、アミン系、多量毒性物質を含む											
	PH											
	BOD, COD											
	油分											
	富素化											
	物質											

表1 工業排水状況調査結果

表2 工場排水口の流量と要注意排水口

表-1に示すごとく、この地区の工場排水の平均流量、227.7万 $\text{m}^3/\text{日}$ のうち、76.9%は海水であり、その大部分は冷却水である。また淡水 52.5万 $\text{m}^3/\text{日}$ のうち、83%は冷却水であり、残り約 8.9万 $\text{m}^3/\text{日}$ が洗淨水その他の汚濁対象水である。もっとも冷却水といっても循環使用している回収水のうちには防錆剤としてのポリリン酸塩や重クロム酸塩を含むので、十分に監視する必要がある。



またこの地区の用水事情はきびしく、冬季渇水時には淡水の80%がカットされた例があり、そこには極度に合理化された用水形態がみられる。

生産工程からでる各排水は全体で 222 種類ある。そのうち約半分は水質的にみて何らかの処理が必要とみられる排水であり、**実際 44 の排水**については何らかの処理が行なわれている。また工場から外部に出る排水口は 70 個であり、排水路を統合して汚水路をまとめたところが 20 工場中 9 工場あり、かなりの努力が払われている。汚水処理施設としては 44 施設あり、中和、沈殿、オイルセパレーター、活性汚泥法、活性炭ろ過、ストリップングなどであり、pH、油分や酸素消費物質の除去に考慮が払われている。工場実態調査を通じて得られた予想汚濁物質は表-1 に示すごとく、pH、BOD、COD、油分以外に、アンモニア、硝酸、アミン、リンなどの富栄養化物質、および石油化学の触媒に関連した重金属、ソーダ工場に關係した塩素系物質、または防錆剤としてのクロム酸塩などの毒性物質であり、これらの物質が多分に含まれている可能性がある。表-2 は、工場から外部に放流される排出口および都市排水路の流量と要注意水質を示したもので、排水は放流される前に各種混合され、みかけの濃度を低くしているものが多い。またここに示した流量は平均値ではなく、後述する採水時のものである。

4. 工場排水処理に関する基本的な考え方

工場実態調査より得られた結論はつぎのとおりである。 1) 工場から排出する汚濁物質は零にするのが基本原則であり、そのために排出物零を前提とした生産工程の最適化を計る必要がある。 2) 排出物を出さないようにするためには、汚濁水はできるだけ循環再使用することに努力しなければならない。 3) 汚水はできるだけ濃縮化し、少量とすること。すなわち、希釈ではなく濃縮化を前提として考えることが必要である。 4) 各生産工程からでる特殊なものについては、その排出元で処理することを原則とすべきである。 5) 共通的な水質のものについては、汚水系の排水路により、総合処理を行なうことが望ましい。 したがって、まず排出物を出さない生産工程を考えることが第1であって、これは用水の合理化や節水、ひいては排水流量を減らすことに連がる。また排水処理は才2の手段であって、生産工程の合理化を行なってもなお排出される汚濁物のみを対象とすべきである。また、処理を容易にするという見地から、さらに水質監視を容易にするという立場から言っても、排水を希釈して処理施設にもつてくる、または放流するという手段は避けるべきである。

5. 海水を含む臨海コンビナート工場排水の分析方法について

一般に臨海のコンビナートにおいては主として冷却水として海水を大量に使用しており、工場排水の分析の際、海水の影響を考慮することが必要である。 Ca^{2+} , Mg^{2+} などの金属イオンによる分析の妨害がしばしば経験されるし、 Cl^- は酸化還元反応に関与することによって妨害となることが多い。本調査において、これらのことに留意して、分析法の検討を行なったので、その成果、問題点について報告する。今回の排出源調査は赤潮の発生、富栄養に関連の深い窒素類の排出状況を明らかにすることによって一の眼目に置き、あわせて酢酸分解菌によるバイオアッセイを応用して、排水の毒性を簡単に検知することの可能性を検討した。分析項目は水温、PH、電導度、BOD、COD、 $\text{NH}_3\text{-NO}_2\text{-NO}_3\text{-N}$ 、 Alb-N 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 、全Pならびに特殊項目としてCrと酢酸分解菌の生物検定である。

1) PHは東亜電波製PHメーターにより測定した。電導度は排水中の海水混入度の目安に用いた。

2) BODは下水試験法に準じて行なった。毒性物質の消去などの前処理は行わず、むしろCOD値との比較により排水の生物分解性あるいは毒性に関する知見を得ようとした。

3) CODは下水試験法によるアルカリ性過マンガン酸カリ法を用いた。本法は脂肪酸アルコールや脂肪酸などの酸化率が低い欠点をもち、たとえばJISK102の酸性過マンガン酸カリ100℃法では若干酸化率は向上するとはいえ、塩素イオンの妨害をのぞくためには当量以上の硫酸銀を添加しなければならない。重クロム酸カリCODにおける Cl^- の妨害除去については植松の総説に詳しいが、いずれも添加する HgSO_4 や Ag_2SO_4 が大量必要であったり、やっかいな補正をしなければならず、実用性の高い方法とはいえない。したがって本調査では、 Cl^- が妨害しない下水試験法のアルカリ性法を用いた。ただし、30分間100℃加熱後、硫酸を加えて酸性にすると Cl^- が過マンガン酸カリを消費するので、先にシウ酸10mlを加えた後に硫酸を加えた。滴定はなるべく速やかに行なう必要がある。

表3 下水法CODに対する塩素イオン効果

	蒸留水blank	3%NaCl	排水 標準排水	排水 汚濁排水	排水 汚濁排水
COD PPM	0	0.18 0.00 0.16 0.28 0.14	1.76 1.68 1.62 1.66 1.52	3.55 3.55 3.63	3.35 3.35 3.48 3.40
20%NaCl	0	0.15	1.60	3.57	3.41

一旦、微紅色になったものを、しばらく置くと色が消えるが、これは Cl^- によるものである。表3に上述の方法で行なった結果を示した。3%NaClすなわち、13,700ppmの Cl^- は平均0.15ppmのCODを与えるが、これ

はまず許容できるものと思われた。

4) 窒素 窒素については $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-NO}_3\text{-N}$ は全サンプルについて行ない、一部のサンプルについて Alb-N の定量を行なった。有機の窒素を完全におさえることはできないが、50mg~100mgの試料について全窒素の分析を行なうことは困難なので省略した。

4-1) アンモニア性窒素 本調査では操作の簡便なインドフェノール法³⁾について検討した。本法ではアンモニアとフェノールを反応させ、さらに次亜塩素酸ソーダで酸化して、生ずるインドフェノールの青色を比色する。試薬) A. フェノール溶液 特級フェノールを融解して5gを秤量し、これに200mlの蒸留水と25mgのニトロアルシッドソーダを加える。B. 次亜塩素酸ソーダ溶液 アンチホルミン(5~3%の活性塩素を含む)5mlに100mlの2.5%NaOH溶液を加え、蒸留水にて200mlとする。A、Bは褐色ビンに入れ、冷蔵庫に保存する。10日~2週間安定である。ことにBは活性を失いやすく注意を要する。操作) 100ml容DOビンに50mlの検水を取り、2mlのA液を加えてゆるやかに攪拌する。次いで2mlのB液を加えてよくふりまぜる。栓をして12~15分

放置する。白沈を生じている場合は上澄をビレットして1cmセル630 mμの吸光度を測定する。同時に作成した検量線よりNH₃-Nの濃度を求める。図3に検量線の一例を示す。図中%は海水混入率と

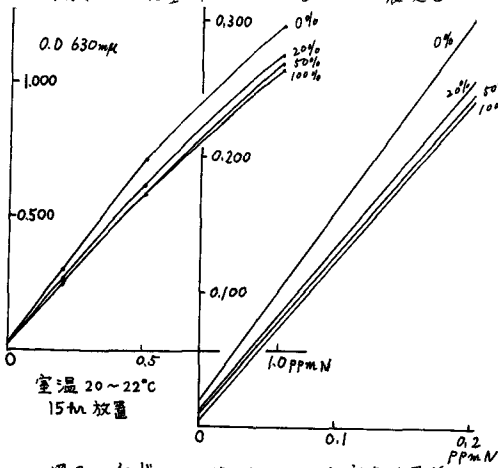


図3 インドフェノール法によるアンモニア性窒素検量線

海水による発色の阻害の原因をみるために、海水中に含まれる各種金属イオンならびに他の2~3の金属イオンについてその影響を調べた。(表4) 海水に含有する金属のレベルにおいては、Mg²⁺が70

表4 各種金属イオンのNH₃-N定量に及ぼす影響
1mg/lの発色と対色を1に比指数を表わす

NaCl		Na ₂ SO ₄		K ₂ SO ₄		MgSO ₄		CaSO ₄	
Na ⁺ ppm	O.D. 比	Na ⁺ ppm	O.D. 比	K ⁺ ppm	O.D. 比	Mg ²⁺ ppm	O.D. 比	Ca ²⁺ ppm	O.D. 比
0	1.00	0	1.00	0	1.00	0	1.00	0	1.00
100	0.99	100	1.01	10	1.00	40	0.96	10	1.02
500	0.99	500	1.00	30	1.01	100	0.85	30	1.02
1,000	1.00	1,000	0.98	60	1.01	200	0.80	60	1.06
5,000	1.00	5,000	0.97	100	1.03	400	0.76	100	1.09
10,000*	0.96	10,000*	0.96	400*	1.06	1,000	0.70	200	1.09
20,000	0.86	20,000	0.91	500	1.08	1,280*	0.70	400*	1.11

SrSO ₄		ZnSO ₄		MnSO ₄		FeSO ₄		CuSO ₄	
Sr ²⁺ ppm	O.D. 比	Zn ²⁺ ppm	O.D. 比	Mn ²⁺ ppm	O.D. 比	Fe ²⁺ ppm	O.D. 比	Cu ²⁺ ppm	O.D. 比
0	1.00	0	1.00	0	1.00	0	1.00	0	1.00
0.5	0.92	0.3	0.97	0.3	1.07	1	1.03	0.1	0.98
1	0.98	0.6	1.00	0.6	1.07	3	1.02	0.3	0.77
3	0.98	1	1.02	1.0	1.10	5	1.07	0.5	0.71
5	1.00	3	0.99	1.5	1.08	8	1.05	0.6	0.69
7	0.96	5	1.01	2.0	1.09	10	1.07		
10	1.01	10	0.98						

*は標準海水中の各金属イオンの濃度のレベルを表す

つきが多くなる傾向がある。分析におよぼす海水の影響もMg²⁺の影響が大きいものと考えられる。海水混入の試料の分析精度をあげるためには、なお検討を要するが、臨海工場排水のアンモニア性窒素の分析には、インドフェノール法は非常に簡便で感度も充分ではないと思われる。

4-2) アルブミノイド性窒素 下水処理場、尿処理場放流水中の有機性窒素や工場排水中のアミン類等をおさえるために、予想される一部の排水についてはAlb-Nの分析を行なった。方法は下水試験法の蒸留滴定法に準じ、NH₃-Nの分別を省略し、NH₃-N、Alb-Nの含量を求めた。

4-3) 亜硝酸性窒素ならびに硝酸性窒素 NO₂-N、NO₃-Nは「水の分析」による酢酸アニリン法を用いた。NO₃-Nの定量法の一部を次のごとく改変し、また塩素イオンの影響をマスクするためNaClを多量に添加することを検討した。操作) 換水25mlを50ml比色管にヒリ10°C~15°C

で、Na⁺が96%にまで発色をおさえ、Ca²⁺が111%、K⁺が106%に発色を促進している。又工場排水に含まれる可能性のある金属イオンについては、Cu²⁺ 0.6 ppmで70%にまで発色抑制、Fe²⁺ 10 ppm Mn²⁺ 2 ppmでそれぞれ107%、109%にまで発色を促進した。Mg²⁺がかわるともやもやした白沈を生ずる。Mg²⁺ 400 ppm以上では、若干ばら

に保つ。酢酸アニリン溶液 2ml を添加する。(湯とうの操作を省略) さらに酢酸ナトリウム 1g 次いで亜鉛 2g を速やかに加えた後、比色管の栓をして、20回逆さにして攪拌、4分放置、20回攪拌、4分放置、20回攪拌、計 15分反応させ、あらかじめ用意した 100ml ナスシリンダーにろ過する。(以下「水の分析」に同じ) 図 4 より $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$ の定量に対する Cl^- の影響は Cl^- の

図 4 $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$ の定量に及ぼす NaCl の影響

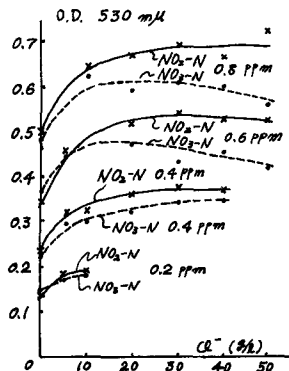
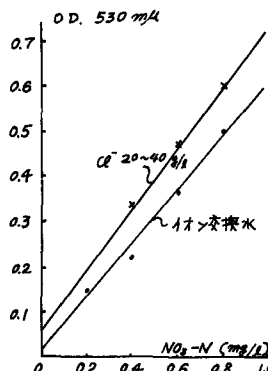


図 5 $\text{NO}_2\text{-N}$ 検量線



20g/l から 40g/l の間でほぼ一定であることがわかる。したがって 20g/l になるように、25ml の検水に対しては 0.5g の NaCl を添加すれば、 Cl^- の妨害はマスクすることができ。また $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$ の感度は最大 20% 程度 $\text{NO}_2\text{-N}$ の方が高く、実験ごとに少々その関係は変化するが、本地区工場排水においては、 $\text{NO}_2\text{-N}$ は $\text{NO}_3\text{-N}$ に比して量的にかなり少なく、工場排水調査の性格からしても、この方法は実用に耐えるものであると思われる。酢酸アニリン添加後の放置時間のちがいによる $\text{NO}_2\text{-N}$ の感度の増減など今後検討すべき問題であるが、本調査ではとりあえず、25ml の検水に対して 0.5g の NaCl を添加して定量を行ない、図 5 の検量線より、 $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$ の含量の濃度を算出した。

5) リン リンの分析は正りん酸と全りんについて行なった。正りん酸は Harwood⁴⁾ らの方法により分析し、全りんは Harwood⁵⁾ らの 550°C $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 添加による灰化法と、Gale⁶⁾ らの常圧過硫酸カリ分解法の二法について検討した。正りん酸の定量における比色は分光光度計の性能により、やむを得ず 810mμ で行なった。表 5、表 6 にリンの分析の一例を示した。Harwood⁴⁾ らは藻類、消化脱氮液、水生植物などの主として生物性の全りんの分解率は両法とも満足のものであることを報告しているが、工場排水のごとく複雑な系においては充分でないようである。過硫酸カリ法では、分解時の加熱の状態や、時間によってかなり回収率が異なるし、灰化法について 550°C、30 分の条件に比して 650°C、90 分の条件ではかなり回収率の向上がみられる。また試料によっては、時間の経過とともに、分析値の大幅な減少がみられることは注意すべきである。pH、Ca、Mg などの各種共存イオン、有機物などの条件によって、りんの不溶化が進行するものと思われる。したがって、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 、全 P の分析とむづきただけ時間をあやすに行なうことが望ましい。

表 6 リンの分析例(Ⅱ)

	電導度 μmhos/cm	pH	過硫酸カリ法 全 P 49/l				灰化法 全 P 49/l			
			15ml 30ml 15ml 30ml	15ml 30ml	15ml 30ml	15ml 30ml	15ml 30ml	15ml 30ml	15ml 30ml	15ml 30ml
Na35(ノリ総合)	27,000	7.52	2,500	210			5,350	520		
"	26,000	7.45	1,600	270				4,200		
"	27,000	7.47	320	210				11,500		
Na36(ノリ総合)	29,000	3.20	4,200	4,800			4,500	410		
Na38(ノリ総合)	38,000	9.05	7,500	120				1080		
"	37,000	9.10	2,200					7900		
Na41(リカル)	130	9.12	4,000	1,140				18,000		
Na42(油化)	34,000	6.70	1,800				890	70		
Na43(油化)	400	7.50	9,600							
Na61(油化)	29,000	4.75	1,300							
"	28,000	4.92	1,100							
Na48(製鋼)	1,100	7.22	2,200	50			3,360			
"	1,000	7.20	5,700	20						
尿処理場	2,450	8.23	6,400							
本陣川	190	7.50	2,200	1,500						

* 300ml 三角フラスコに試料適量とリ全量 50ml とし、15ml の常硫酸と 0.5g の過硫酸カリを添加して 550°C 30min

種共存イオン、有機物などの条件によって、りんの不溶化が進行するものと思われる。したがって、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 、全 P の分析とむづきただけ時間をあやすに行なうことが望ましい。

表 5 リンの分析例(Ⅰ)

	OD- ppm	pH	過硫酸カリ法 全 P 49/l		灰化法 全 P 49/l	
			0日後	8日後	0日後	8日後
Na7 石油化学	18,060	8.15	20	0	30	1120
Na13 合成ゴム	3,220	6.70	160	0	1040	1,200
Na 42 石油化学	13,00	8.90	160	120	120	580
Na18 医薬	2,770	8.30	140	40	340	720
下水処理場	1,720	7.55	3,850	4,600	2200	6,920

* 300ml 三角フラスコに試料適量とリ全量 50ml とし、20ml の常硫酸と 10g の過硫酸カリを添加して 550°C 30min

全りんの分析についてはもっと回収率の安定した分解法の確立が必要と思われるが、Jenkins は⁷⁾ 1~1.3 気圧加圧の過硫酸カリ分解法、800°C の灰化法について紹介している。海水と Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} の各イオンの正りん酸の分析におよぼす影響、ならびにりん酸の不溶化の進行に与える効果について実験を行なったところ、 Ca^{2+} で 1,000 ppm、 Mg^{2+} で 1,200 ppm、 Fe^{3+} で 20 ppm、 Al^{3+} で 120 ppm まで正りん酸の分析に影響がなかった。海水についてその影響はみとめられなかった。(表 7)

表 7 正りん酸の定量に及ぼす海水混入の影響

海水混入量 (%)	時間 (hr)	2				24				100			
		0	25	50	100	0	25	50	100	0	25	50	100
ミドリ ア 海水 0.22 μ	0	○	242	495	963	○	240	488	963	○	246	501	952
	25	○	240	491	950	○	247	503	963	○	232	480	922
	50	○	247	490	955	○	260	504	944	○	246	476	952
	95	○	251	492	954	○	257	502	982	○	254	493	1017
海水 0.22 μ	95	○	249	483	977	○	259	495	960	○	245	483	987

表中数字は O.D. x 1,000 の値、各 blank を 0 とした。

また試料を室温に放置して、海水試料で 100 時間各金属イオンの試料で 36 時間後においても、正りん酸の不溶化の進行はみられなかった。おそらく不溶化は pH や共存イオン等の複雑な条件によって進行するものと思われる。

6) クロム JIS K102 のジフェルカルバジト法により、全クロムと 6価のクロムの測定を行なった。

7) 酢酸分解菌による毒性検定法 工場排水の毒性検定法として、糞類、ミジンコ、緑藻類、*E. coli*、*Pseudomonas fluorescens* などを用いて試みられてはいるが、わずかに糞類についての TL_m 法¹⁰⁾ がかなり普及している現状である。これらはいずれも被検生物の入手、確保、検定操作においてそれほど容易ではない。井上らによって提案されている酢酸分解菌による毒性試験法は自浄作用に重要な役割を果たす酢酸分解菌群を混合培養のまま、被検生物として用いるものであり、操作、材料の入手とも容易であり、興味深いものであると考えられる。筆者らは本試験法を臨海石油コンビナート排水の毒性検定に応用するため、IC の意味、海水の影響などに関する基礎的検討を行ない原報の方法に若干の改変を加えた。

① 滅菌操作の省略 本試験法は混合培養であり、シャーレの乾熱、培地のオートクレーブなどの滅菌操作は省略してもいいものと考えられる。実際、接種量にある程度大きくとればバツキは問題になる程ではない。その他の操作も特に無菌的であることを要しない。

② 供試菌の調整と接種量 被検生物が単一の純粋種ではなく混合種であるため、一回ごとの検定の被検生物が一定しないところに問題がある。また原報においては、河川水 1 ml を接種するとある

図 6 接種量 (淡水種)

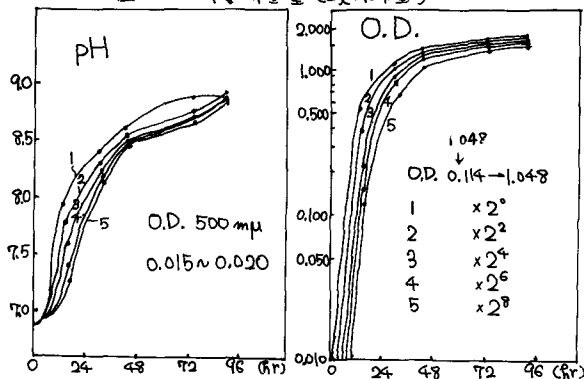
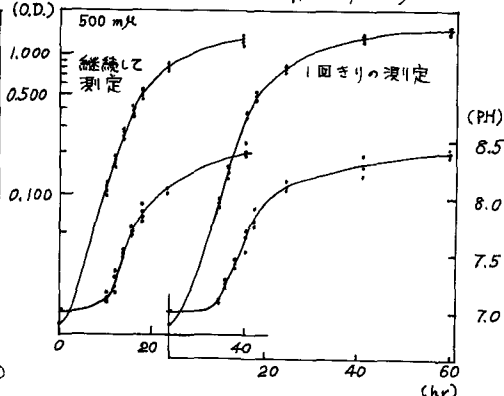


図 7 淡水菌の生育パターン



が、実際においては河川水中の酢酸分解菌の種構成、数は場所的にも時間的にも大きな変動がある。通常河川水の直接接種では、生育のバラツキは大きく、生育速度も予想することができず、判定時間が伸びのびになったりして不安定である。しかし一旦前培養にて菌をエニリッケしたのち、それを適当に希釈して接種源とすれば、検定をより安定なものにすることができ、一般に接種量を大きくとればシャーレのよごれなどによる菌の生育のバラツキは少なくすることができ、ラグタイムが短くなり菌の生育は遅かになる。図6は河川水を接種してエニリッケした菌を用いて接種量の影響をみたものである。またICの意味を明らかにするために、同様にO.D 500 mμ 0.020の菌サスペンション1mlを接種し、一つのシャーレを継続して測定する場合と一回きりの測定の場合を比較したのである。IC判定時と接種後15hr程度とするにはO.D. 0.015~0.020の1mlを接種すれば、(15hrで、ちょうどpH 0.5上昇)よい。pH継続測定と一回きりの測定では、若干前者の方が大きくなっていく傾向はあるが、バラツキはあまりなく、各シャーレについて生育にレたかい時々pHやO.D.を測定してむさしつかえない。図8は数多くの検体のpHとO.D.の関係をプロットしたものであるが、原級の1ICに相当するpH 0.2上昇のO.D.は0.1程度であり、また0.5上昇はO.D. 0.250に相当する。それ故、1ICとは、対数増殖期において40%程度に生育を阻害する毒性強度であると考えられる。生育カーブを完全に描くには、15, 24, 36, (48), 60, 84, (108) hrにpHの測定とにゴりの観察を行なうとよい。工場排水が混入するとpHカーブは対象のそれとは異なってくるのでにゴりの観察が毒性の判定に重要な役割をもつ。シャーレを横からみてにゴってないものを

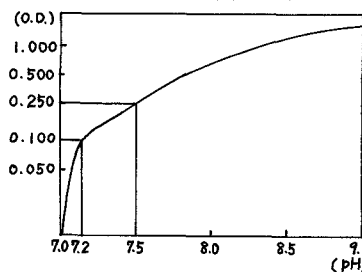


図8. pHとO.D.の関係

0, ほとよくににゴっているものを2(O.D. 0.1程度), 上からみて明らかににゴっているものを5として, 0から5くまで7段階のにゴりを記録する。接種量による毒性判定のちがいは認められない。

③ 接種菌の菌令と毒性判定 接種菌のageは若い方が概して低いICを与える。(図9) したがって、培養2日後でO.D. 1.0前後のもの種として希釈して用いるように定めておく方がよい。

④ 工場排水の除菌と試料保存中のICの減衰 工場排水の毒ミリガアロ通の効果(0.45-4) 海水法

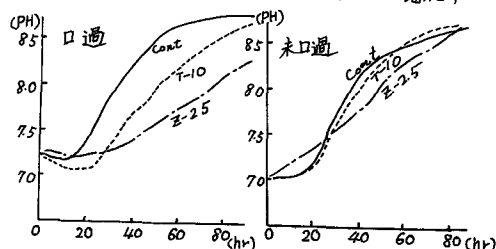
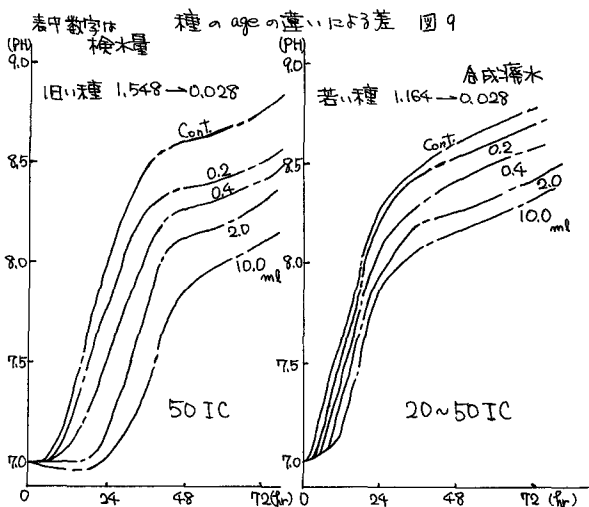
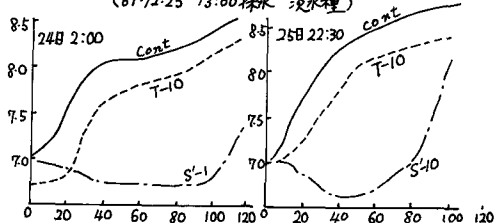


図11 試料放置による毒性の減少 (67/2.23 13:00 排水 淡水種)



性に馴致した菌や多数存在する酢酸分解菌による誤差を減くためにミリポアフィルター(0.22 μ)によって排水をろ過したる液について供試した、図10は0.45 μ のろ過でもかなりの効果があることを示している。また試料保存中に生物分解、吸着などによって毒性の減少することみられる。(図11)

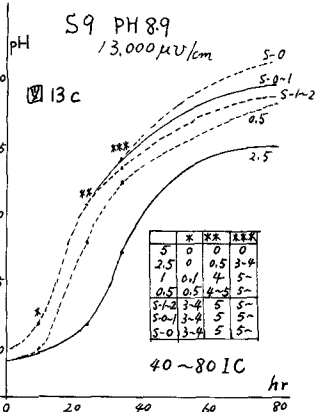
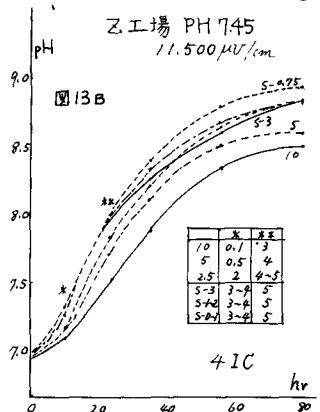
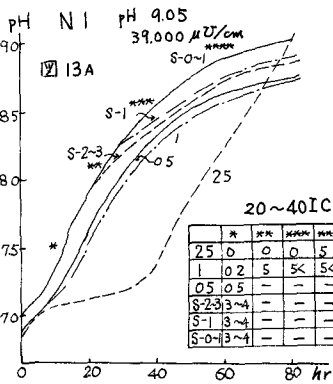
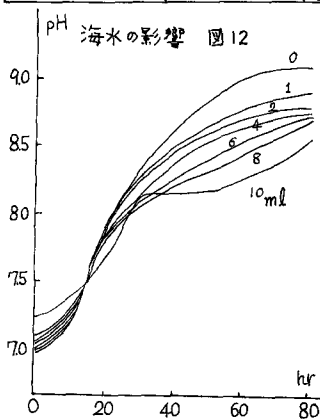
⑤ 海水の影響 排水に含まれる海水により、淡水性の酢酸分解菌は阻害を受ける。日本海沿岸水を換水として淡水種の生育をみた。(図12)海水の混入によりpHカーブはかなり異なったものとなるし、生育も若干阻害される。その程度はその時の種によって異なり一定しないので、一回ごとに各海水濃度の対象を同時に行なう必要がある。海水培地に海水種を接種する海水法も試みたが、この場合は逆に蒸留水混入の効果かその時々によって一定せず、生育速度も淡水種では比較的稳定しているが、海水種ではかなりの変動を示した。おそらくりん酸の不溶化により、りん酸の供給が制限されるためと思われる。表8に淡水法と海水法の比較を示した。感度は概して淡水法の方がよく、海水法ではにがりのために判定が困難なこともしばしば経験する。法ではにがりのために判定が困難な

表8 淡水法・海水法による毒性判定の比較

検液	濃度	毒性強度 IC		備考
		淡水法	海水法	
CuSO ₄	100ppm	40以上(IC=5)	40以上	IC=5 ppm
Pb(NO ₃) ₂	200	40 < IC=5	にがりのため判定困難	IC=12.5
HgCl ₂	4	40以上(IC=0.1)	20~40	IC=0.2
NaAsO ₂	5,000	5 (IC=1,000)	10	IC=800
KCN	100	20 (IC=5 ppm)	10~20	IC=5
工場排水No43		20	20	Cr 2.6 ppm 冷却水 300 μ V/cm
No13		8	2~4	合成JL 製造 冷却水 70,000 μ V/cm
No16		8	にがりのため判定困難 全試料に生育なし	石油化学工業 冷却水 45,000 μ V/cm

⑥ 検定例 各種海水濃度の対象をとった淡水法によって行なった例を図11に示した。グラフの添字は排水あるいはS-の場合に海水の採取量を示し、各*印の時点におけるにがりの段階を表示した。各排水の電導度より算出した海水混入率に応じて、実線同志、点線同志で試料と対象の比較を行なった。

⑦ 本法は操作簡便であり、手軽に行なえる利点はあるが、感度精度はそれほど高いものを期待できない。総合排水などではすでに大きな希釈を受けており、微量毒物の検知は困難である。本調査においては、ソーダ工業におけるCl₂、冷却水中防食剤のCr、石油化学工業における製品、副成物が一部排水に混入したものとがICに貢献しているものが多かった。淡水法は筆者らの経験では、かなりよい再現性をもち、充分実用に供しうるものと思われる。BODを利用したTC50とともに、もっと広く採用されることが期待される。



6. 排出源水質調査

アンケートおよび聞き取り調査によって、主要な排出源が明らかとなったので、その結果に基づいて総合水質調査を行なった。調査は徳山昭和44年12月23日、南陽45年3月12日、および徳山、南陽45年9月29日に行ない、工場排水については合計2回、都市排水については1回の調査である。

採水場所は工場排水58ヶ所、都市排水31ヶ所である。採水は3、4班に分かれて行なった。また流量の明らかなところは採水時に測定した。なお流量の多いところはウェイトを持たし数回採水・測定し、その平均値を出した。調査に先立ってあらかじめ工場側に連絡をとり、了解をとっておいなので、予定通りの採水を行うことができたが、こうした調査時の水質が平常時の水質を表わしているかどうかは明らかでない。しかし現状ではこれが限度である。理想から言えば水質調査は抜打ち検査にすべきであり、今後こうするための努力を払わねばならない。

7. 水質調査結果

表9に各排水口の水質負荷値を示す。この結果より、工場排水および都市排水の水質負荷値をまと

排水口	COD ㎎/日		BOD ㎎/日		全N ㎎/日		全P ㎎/日		全Cr ㎎/日		IC 負荷		排水口	COD ㎎/日		BOD ㎎/日		全N ㎎/日		全P ㎎/日		全Cr ㎎/日		IC 負荷			
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B		A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B		
1	3970	1668	6930	1934	0	28	664.0	128			0-2	151	42	21	7	14	4	1.8	neg.	3.0	neg.						
2	130	324	79	326	14	15	0	15	tr.		0	0	43	1	3	3	1	1.8	neg.	12.0	neg.	16.0	0	20	120		
3	135	241	182	193	8.2	4	0	1			0	0	44	42	63	156	1	69.6	186	52.0	1	0.94	4	0-2	104	12	
4	752	588	183	313	5.6	34	0	18			0	0	45	11	38	22	7	1.9	195	0	1	1.25					
5	1720	824	3420	139	22.1	35	0	50			0	0	46	6	12	15	7	6.5	11	2.0	2						
6	327	312	39	5	32	16	0	20					47	2	4	10	4	4.7	4	1.0	neg.						
7	1130	2631	0	0	41.9	82	0	tr.			1-2	435	48	10	44	5	6	16.1	11	7.0	1	tr.	1	0	1.7		
8	36	31	23	14	5.3	5	0	neg.					49	1070	391	617	239	149.6	59	148.0	4		0				
9	2440	1071	93	0	43.4	45	0	54					50	265	816	171	178	8.1	13	16.8	1	Z	0	13.6			
10	548		210	1.0	0	0	0	neg.			Z	110	51	44	440	132	0	0	13.9	3.0	61						
11	1610	62	0	0	0	0	0						52	1594	3324	0	0	0	14.0	5.0							
12	2	2	2	2	0	0	0				0	0	53	48	37	8	3	0.3	3	1.0	1						
13	1570	1797	535	891	127.0	4.9	17.0	8			Z-10	Z-4	54	7	5	5	5	0.5	neg.	1.0	neg.						
14	217	137	228	231	12.8	3	0	7	250				55	14	9	19	3	0.7	3	2.0	neg.	6.9	6.13	12	8	12.0	12
15	51	79	15	72	11.5	4	30.0	2	0.51		Z	Z	56	8	8	6	3	0.2	1	0	1						
16	784	2150	663	377	219.2	866	0	282			B=100	ZD=30	57	11	4	5	0	0.4	3	0	neg.						
17	332	924	1080	219	2030.4	267	0	1			10	0	58	12	6	7	7	0.4	0	2							
18	225	1580	330	384	1.4	1	0	1					①	318		150		30.3		13.7							
19	13700	8530	12900	750	4560	164.9	0	51					②	5		7		22.5		0.5							
20	6050	4344	2720	628	113.5	9.7	38.5	33				0	③	1		0		29.8									
21	22	20	8	0	25.1	18	neg.				10	12	④	489		430		199.4		99.4							
22	306	245	490	147	139.3	35.8	2.5	2	tr.			0	⑤	260		121		27.9		61.1							
23	4	2	4	1	0.1	neg.	3.5	neg.					⑥	218		394		30.4		26.2							
24	29	62	14	0	0.6	37	0.4	1	0.175		5-40	ZD=40	⑦	181		398		71.8		15.4							
25	79	79	83	10	2.4	6	0	2				15-96	⑧	98		250		14.0		6.3							
26	6	4	0	1	4.3	34	0	tr.				0	⑨	138		150		259.0		21.5							
27	37		22		1.2	0	0						⑩	513		213		21.7		12.0							
28	35		35		0.6	0	0						⑪	8		14		5.8		0.8							
29	9		9		0.2	0	0						⑫	22		24		0.7		1.0							
30	51		11		1.0	0	0						⑬	146		218		3.9		2.0							
31	1		0		0	0	0						⑭	85		108		2.3		6.9							
32	60	34	4	1	0.1	1	0	Z					⑮	1		2		0.1		0.1							
33	127	64	0	9	0	2	0	5					⑯	3		154		13.3		24.0							
34	192	116	140	72	1.9	2	0	3					⑰							24.0							
35	192	203	158	0	37.5	123	103.0	8	7.92	tr.	16	10-142	⑱	256		197		76.7		7.0							
36	144	68	42	29	11.9	13	73.5	156					⑲	267		92		7.2		16.5							
37	28	43	14	19	46.5	6.5	2.0	tr.					⑳	224		345		43.0		28.6							
38	335	210	50	22	101.7	9	199.0	16			5-40	4-8	㉑	1926		468		225.0		135.0							
39	417	1347	828	157	74.0	55.7	911.0	193		tr.	6	5	㉒	704		80		32.2		3.0							
40	1123	1742	403	172	0	11.9	490.0	277		tr.	40	ZD	㉓	299		264		110.3		15.4							
41	1	7	7	2	0.7	1	4.0	6					㉔	12		6		0.6		0.5							

A { S44.12.23 調査(T市)
S45.3.12 調査(N市)

B S45.9.29 調査

1~34 T市工場排水

35~58 N市工場排水

①~⑤ 都市排水

全Nは NH₃-N、
Alb-N、NO₃-Nの和

IC 負荷は
IC × ㎎³/日 × 10⁻³

A) S44.12.28 調査(T市)
S45.3.12 調査(N市)

B S45.9.29 調査

1~34 T市工場排水

35~58 N市工場排水

①~⑤ 都市排水

全Nは $\text{NH}_3\text{-N}$,
 Alb-N , $\text{NO}_3\text{-N}$ の和

IC負荷は
 $\text{IC} \times \text{m}^3/\text{日} \times 10^{-3}$

表9 工場排水口および都市排水路の水質負荷

めれば表10となる。表10で明らかなように、多量に取水する海水や淡水中にはある程度の汚濁物質が

		COD (kg/Day)				BOD (kg/Day)		全N (kg/Day)		全P (kg/Day)		全Cr (kg/Day)		Cr ⁶⁺	IC 負荷	
		A	B	C	D	A	B	A	B	A	B	A	B		A	B
工場排水	T市 (%)	36.447	28.059	35.646	40.198	30.514	19.721	7.477	3.678	756	686	20.1	20.1	20.1	1503	498
	(75.7)	(83.6)	(54.1)	(67.3)	(75.9)	(90.8)	(65.3)	(64.2)	(22.8)	(39.8)		(39.3)	(39.6)	(25.2)	(6.5)	
	N市 (%)	5.496	5.506	30.229	29.218	6.021	1.080	2.748	2.047	2.049	1.037	30.8	31.1	30.6	4.454	7.144
	(11.4)	(16.4)	(45.9)	(32.7)	(15.0)	(9.2)	(24.0)	(35.8)	(61.7)	(60.2)		(60.7)	(60.4)	(74.8)	(93.5)	
都市排水	T市 (%)	41.943	33.565	65.875	89.416	36.535	11.801	10.225	5.725	2.805	1723	30.8	51.2	50.7	5.957	76.42
	(87.2)	(100)	(100)	(100)	(90.8)	(100)	(89.4)	(100)	(84.4)	(100)		(100)	(100)	(100)	(100)	(100)
	N市 (%)	1.708				1.800		676		242		A: S. 4.4. 12.23 調査				
	(3.5)					(4.5)		(5.9)		(7.3)		45. 3 12 "				
小計 (%)	4.466					1.885		542		276		B: 45. 9 29 "				
	(9.3)					(4.7)		(4.7)		(8.3)		C: 44 山口県調査				
	6.174					3.685		1.218		518		D: 37 "				
	(12.8)					(9.2)		(10.6)		(15.6)		40 "				
総計 (%)		48.117				40.220		11.443		3.323		*人口1人当りの排出量計算				
		(100)				(100)		(100)		(100)						
工場排水 net (%)		30.824	22.446	54.756	78.297	31.890	7.156	8.956	4.456	2.771	1.629	表10 工場排水と都市排水の汚濁物質負荷				
		(83.3)	(78.4)	(89.9)	(92.7)	(89.6)	(66.0)	(88.0)	(78.5)	(84.0)	(75.8)					
取水	淡水	3.403				275	4.370	4.645	361	908	1.367	26	68	94		
	海水	7.716				11.119										
合計		11.119														

表10 工場排水と都市排水の汚濁物質負荷

含まれており、これを差し引いた工場の正味の排出汚濁物質はいく分減じるが、CODで総排出量の78.4～92.7%，BODで66%と89.6%，全窒素で78.5%と88%，全リンで75.9%と84%は工場排水からきている。この排水のBOD:N:Pの比は100:28:9または100:62:23であり、BODに対する窒素やリンの比率、とくにリンの比率が高い。したがってこの地域の排水は富栄養物質に富むと言えよう。さらにICで示される毒性物質については、5で述べたように塩素やクロムが考えられ、塩素については懸念することはないが、防錆剤として冷却水中に含まれているクロム、とくにその大部分を占めている6価のクロムは問題となる。その他未知の毒性物質については、今後検討を重ねていかねばならない。ここで示したIC負荷はICと流量の積で、毒性量の相対的な評価の指標である。表10中の*印は1人当りのBOD排出量33g/日、窒素排出量11g/日、リン排出量1.9g/日として、人口13万人を掛け合わせて求めたものであり、BODや窒素は実測値に近い。リンについては、実測値の約半量である。

8. むすび 周南工業地区を対象に富栄養化物質と毒性物質を主体とした排出源調査を行った。まず工場排水の実態を生産工程との関連において把握し、つづいて塩分を含む排水の水質試験法の検討を行ない、前述のような点が多岐にわたったが、塩分濃度の異なる種々の排水について正確な値を得ることは非常に困難であり、今後に残された問題も多い。2回の総合排水調査の結果、この地域の汚濁物排出量が明らかになり、BODやCODなどの酸素消費物質に比べて窒素やリンの量が多く、この海域に富栄養物質が相当排出されていることが判った。今後海域中、とくに底質との関連において窒素やリンの挙動を追求し、排出源と合わせて海域汚濁の原因を究明していきたい。

- 1) 中西ら; 宇久回衛生工学研究討論会論文集 (1969)
- 2) 植松喜徳; 工業用水 114号, 8-21 (1968)
- 3) T. Sagi; The Oceanogr. Magazine 18, 43-51 (1966)
- 4) J. Harwood et al; Wat. Res. 3, (6) 417 (1969)
- 5) J. Harwood et al; Wat. Res. 3 (6) 425 (1969)
- 6) M. Gale et al; J. Am. Wat. Wrb. Ass. 58 1363 (66)
- 7) D. Jenkins; Adv. Chem. Ser. 73, 265 (1968)
- 8) D. Mengel et al; Limnol. Oceanogr. 10, 28 (1965)
- 9) J. Legg et al; Soil Sci. Soc. Am. Proc. 19, 139 (1955)
- 10) 井上・木多ら; 水処理技術, 11, (12) 7 (1966)
- 11) 琵琶湖の排水水質の予測に関する調査 報告書 土木学会 (昭44)