

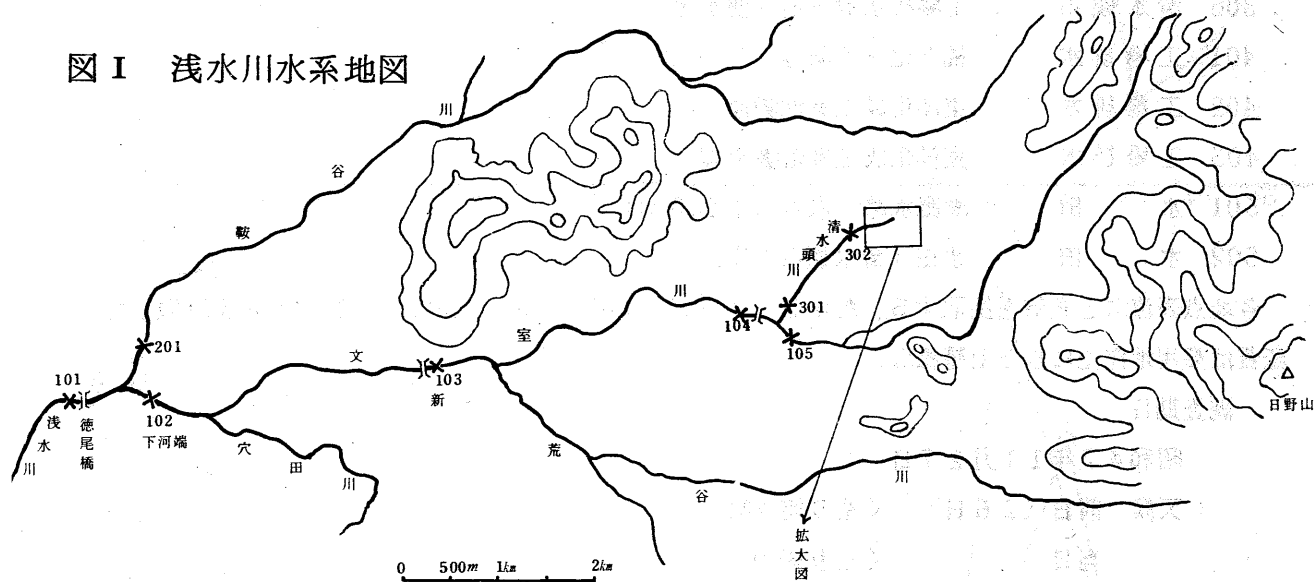
5. ビスコースーセロファンおよび二硫化炭素製造工場周辺の汚濁調査

前川 勉 田中博義 田川専照 宮永信幸
高原悦子 岸本 守 塩谷勝夫 北川貞治
(小浜市)

I はじめに

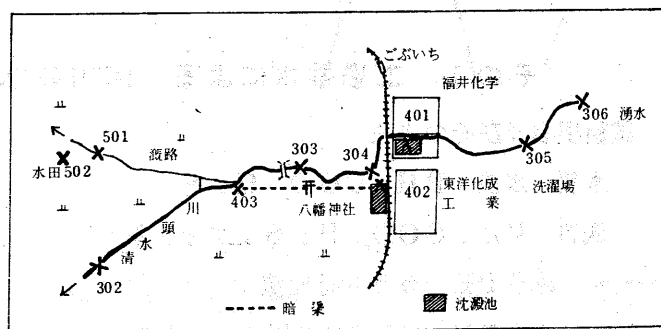
武生市味真野地区は、南の日野山系に源を発する浅水川支流、鞍谷川と文室川にはさまれた農村地帯である。真柄町には、昭和9年創業のビスコースーセロファン工場（福井化学武生工場）と二硫化炭素製造工場（東洋化成工業K.K.）がある。工場から排出される排水には、硫化水素や硫酸が含まれ、金属腐蝕や農業被害等の苦情が起こり、排水の処理プラントの設置と河川工事が行なわれたが、今なお苦情が絶えない。ところが工場排水の放流される、文室川支流一清水頭川の底質に高濃度の水銀が発見され、¹⁾新たな問題が提起された。われわれは、工場排水による水質および底質の悪化と水銀およびその他の重金属の底質汚染の実態を調査し、その原因を追求するために、本調査を企画した。

図 I 浅水川水系地図



N — S

X印は 試料採取地点



調査方法

調査地点の選定；地点を河川，工場排水及び水田に大別し，河川は，工場排水の一次放流先＝清水頭川，二次合流河川＝文室川（浅水川）の上，下流と，無関係水系として鞍谷川を選んだ。

調査地点（図 I 参照）

No. 101	浅水川	鞍谷川合流後徳尾橋下流
102	文室川	鞍谷川合流前（下河端）
103	文室川	文室川中流（新）
104	文室川	清水頭川流入直後
105	文室川	清水頭川への流入前
201	鞍谷川	浅水川への流入前
301	清水頭川	文室川への流入前
302	清水頭川	東洋化成排水放流後
303	清水頭川	福井化学排水放流後
304	清水頭川	福井化学排水放流直後
305	清水頭川	工場排水放流前（洗濯場）
306	清水頭川	工場排水放流前（湧水源）
401	工場排水	福井化学沈澱池
402	工場排水	東洋化成工業沈澱池
403	工場排水	東洋化成工業暗渠末端
501	水田	灌漑水路（取水口下 200 m）
502	水田	水田（清水頭川右岸）

各地点表流水と底質を採取する。ただし，304 は水のみ，403，502，は底質のみを採取した。
底質は農用地作土に当る上層採取。

調査期日

昭和47年11月27日

天候 前日（26日） くもり時々晴

当日 くもり後雨

その1，工場排水による，河川の水質汚濁と底質の悪化

試験項目及びその方法

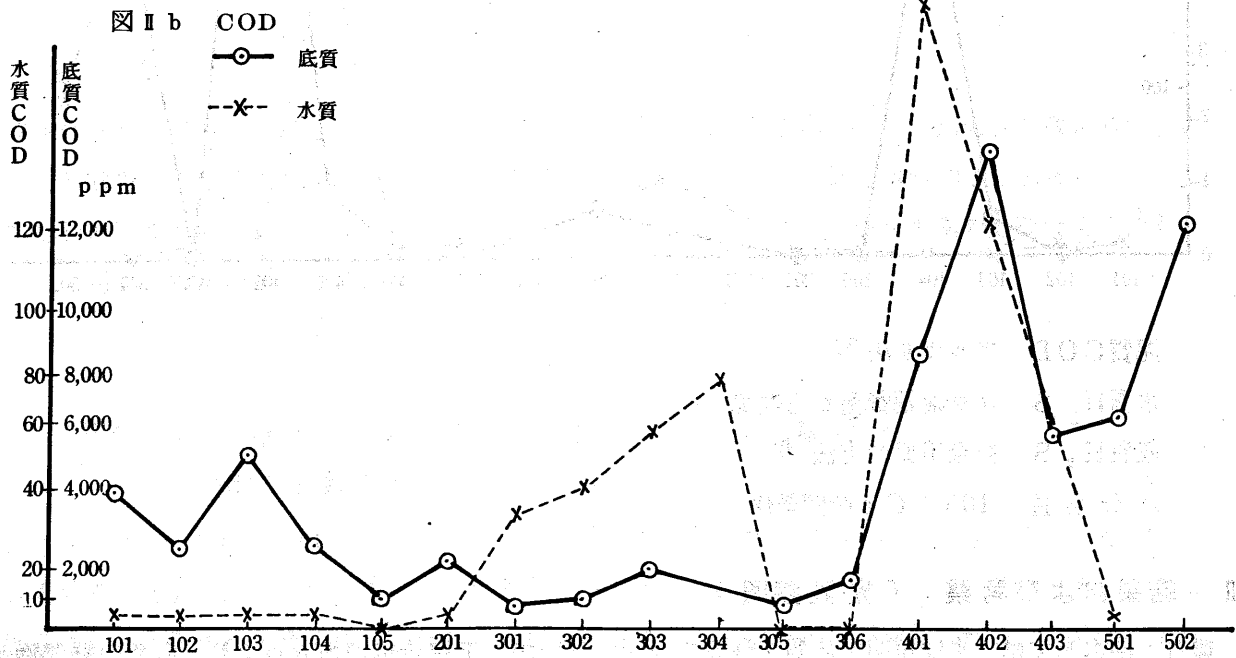
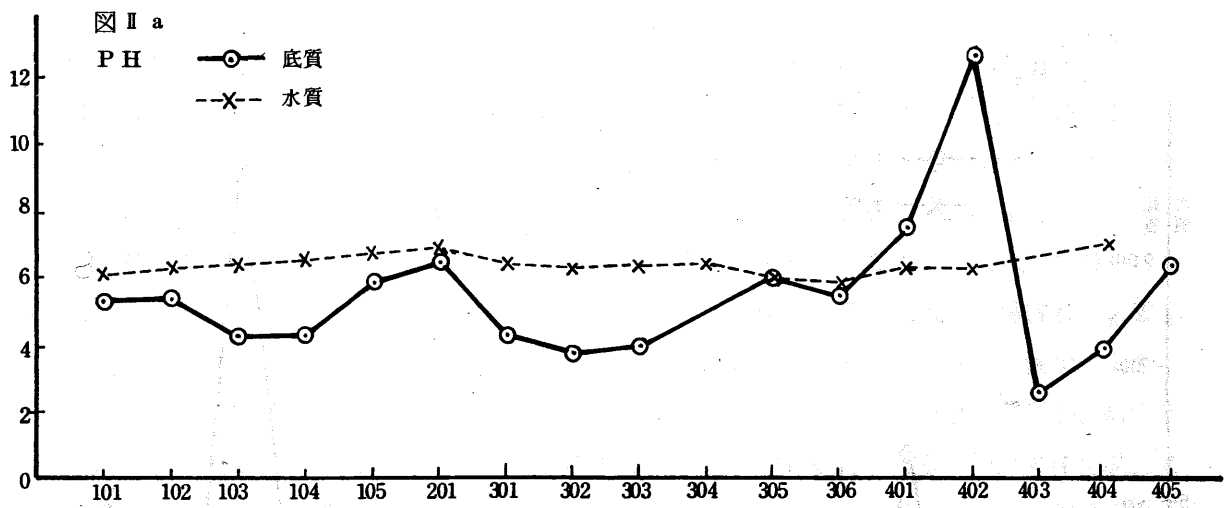
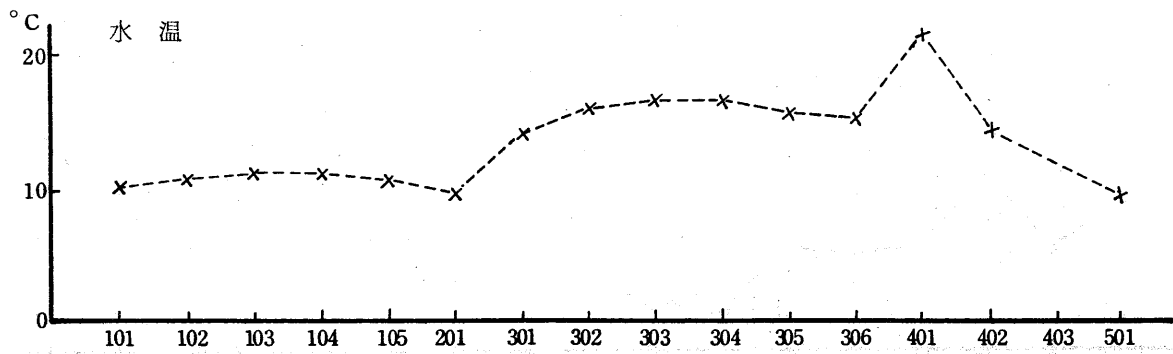
水質．水温．PH．COD． H_2S ．

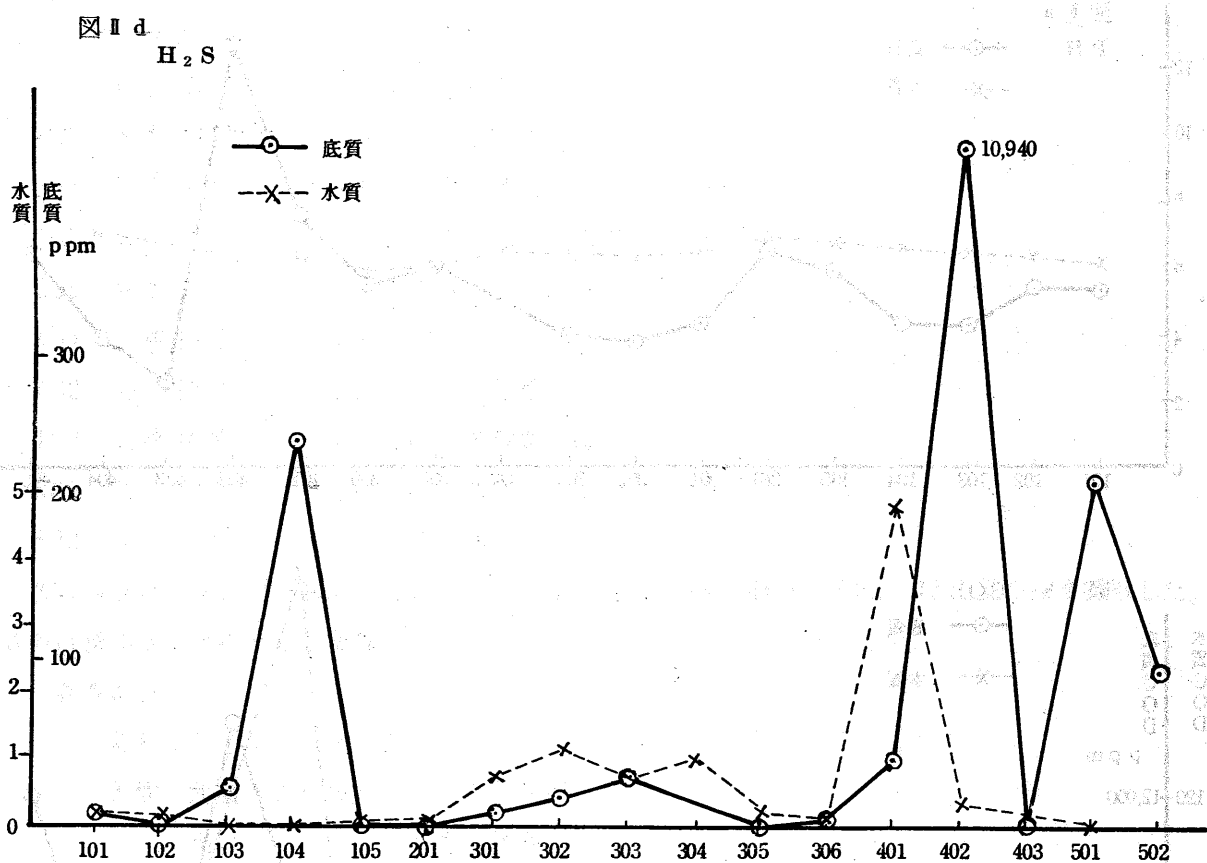
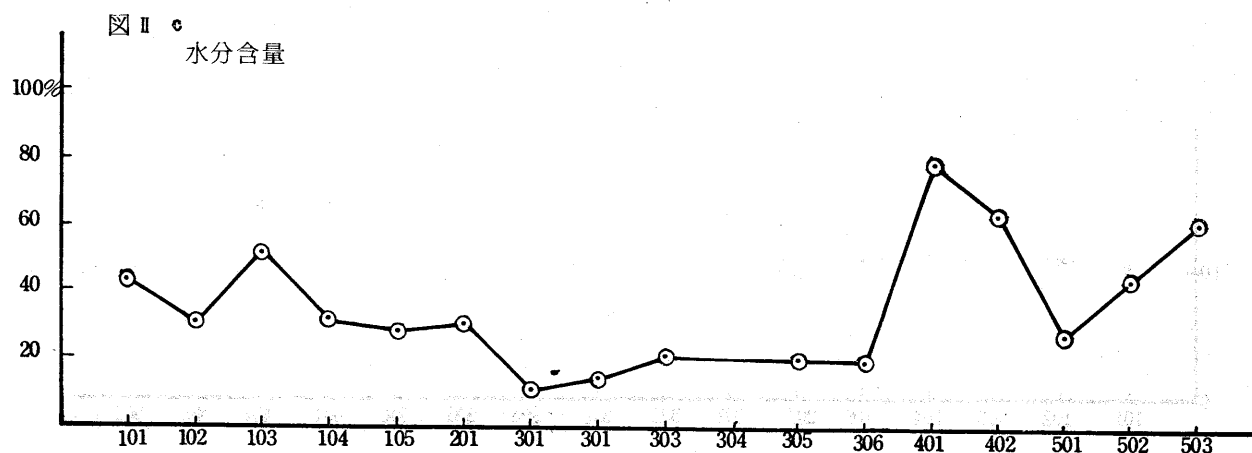
底質．PH．COD． H_2S ．水分含量．

水質PH ガラス電極法

底質PH 25 倍量の脱イオン水を加えて，混合した上澄。ガラス電極法

水質COD JIS-K 0102





泥質COD アルカリ法²⁾

水質 H_2S ヨウ素消費量から換算

底質 H_2S 神奈川県の方法²⁾

水分含量 $105^{\circ}C$ 4時間乾燥

II 結果および考察；（別表参照）

概況；湧水源では、水は澄明で底質も砂質で臭気もないが、工場排水の流入点より、白色の懸濁物が浮遊し、底質表面は、イオウコロイドのため白色であるが、下層は硫化物で黒色であり、硫化水素臭が

ある。臭気は清水頭川下流では、ほとんど感知されないが、底質は清水頭川下流まで、白色で、下層は黒色である。文室川、流出後 104 には右岸底質に黒色堆積物があるが、以後、感覚的な異常は認められない。工場排水は比較的澄明であるが硫化水素臭がある。清水頭川から取水する灌漑路は、取水は止まっているが、取水口付近から数 10 メートルは底質表面は灰白色化している。地点 501 には、別系路から水が流入し、底質の外観も異常は認めなかった。

PH ; 水質の PH は全般に異常がないが、底質では図 - II a に示すとおり明瞭な差がある。すなわち、二工場排水口下流の清水頭川と文室川中流まで、PH 値が約 2 単位低下している。灌漑路 501 も PH 3.9 と同じように低い。これらの底質の PH の低下は、二工場排水の流入によるものと考えられるが、排水の中和処理のされている現在も、正常値まで回復していない。また東洋化成工業の沈澱池底質が PH 12.6、排水溝底質が PH 2.6 であることは、工場排水の処理が適切に行なわれていないことを示すと考えられる。

COD と硫化水素 ; 水質については、清水頭川の工場排水口下流で COD が、異常に高く、その低下が、著しく早い (1.5 km で半減)。硫化水素も清水頭で高く、硫化水素臭がある。工場排水においても COD と硫化水素が多いことより、清水頭川の COD は、工場排水の硫化物がその一因であると考ええる。しかし、COD と硫化物の量的関係は一致しない。これは、試験法のヨウ素と過マンガン酸カリウムの酸化力の違いと、硫化物の形態の多様性によると考える。底質については、COD は水分含量 (図 III b : c) と類似のパターンを示し、異常は認められない。硫化物は、工場排水の影響を明瞭に示している (図 II d)。文室川への流入点に、とくに高濃度を示すのは、流速の減少により、堆積がおこるためであると考えられる。灌漑路と水田においては、硫化物と COD の関係が逆転することより、灌漑路が工場排水により汚染されていることが明らかであると考ええる。一方東洋化成工業の沈澱池底質には 10900 PPM と高濃度の硫化水素が含まれ、二次汚染も考えられるので適切なスラッジの処理が望まれる。

III ま と め

福井化学および東洋化成工業の排水は、浅水川水系とくに、清水頭川と文室川および清水頭川から取水する灌漑路の底質を悪化させている。その原因はおもに酸排水と硫化水素であると考えられる。排水処理の行なわれている現在でも、底質は正常値に回復していなく、硫化水素の処理は現状でも不十分で、適切な処理が望まれる。

その 2、工場排水による重金属汚染とその原因調査一

特に底質の水銀汚染について

武生市の調査¹⁾において清水頭川底質に、高濃度の水銀が検出され、その実態の調査とその原因を追求することを目的とした。水銀の汚染源として、①福井化学および東洋化成工業の排水 ②水銀系農業により汚染された農用地 ③天然の地質中水銀による土壌起源等が考えられる。とくに、水源である日野山系には銅、鉛、亜鉛の廃抗があり、清水頭川は 2 工場の上流約 500 m に湧水として、源を発している。

調査方法

調査地点；工場排水、地質、水田の影響を考慮して選定した。底質は、その影響を考慮し、農用地の土壌試験で行なわれる作土（地表より15cm）を採取した。（図1）

試験項目

水銀（Hg） カドミウム（Cd） 亜鉛（Zn） 鉛（Pb） 銅（Cu） ニッケル（Ni）
ヒ素（As）

試験方法

Hg；加熱気化法（JIS-K 0102）による。底質は、風乾細土（2mm以下）を酸素雰囲気中で加熱揮散し、過マンガン酸カリウムで捕集したものをジチゾン抽出し、加熱気化法で検出する。あとで水分を補正する。

Cd, Zn, Pb, Cu, Ni, As；

前処理として風乾細土（2mm以下）を105℃ 4時間乾燥したものを①0.1N-塩酸浸出法^{注1}、②過塩素酸分解法^{注2}、④で処理し、1N-塩酸溶液とした。

分析；Cd, Zn, Pb, Cu, Niについては、前記前処理したものをジチゾン-クロロホルム溶液で抽出し、クロロホルムを揮散後、硝酸、過塩素酸で分解し、0.2N-塩酸溶液として、原子吸光光度法で検出した。Asの分析は、前記前処理したものをヒ化水素として揮散させ、ジエチルジチオカルバミン酸銀-ブルシオン-クロロホルムで捕集、発色し、吸光光度法で検出した。^⑤

注1；0.1N HCl 可溶性金属は、植物生理的に、活性な分画として考える。

注2；HClO₄ 可溶性金属は、将来、土壌になつて、植物生理的に活性なものに変化する分画として考える。いずれも、農用地におけるZn, Cu, Cd等を対象とする前処理法であり、元素により、検討される必要があるが本調査では、一応の目安として採用した。

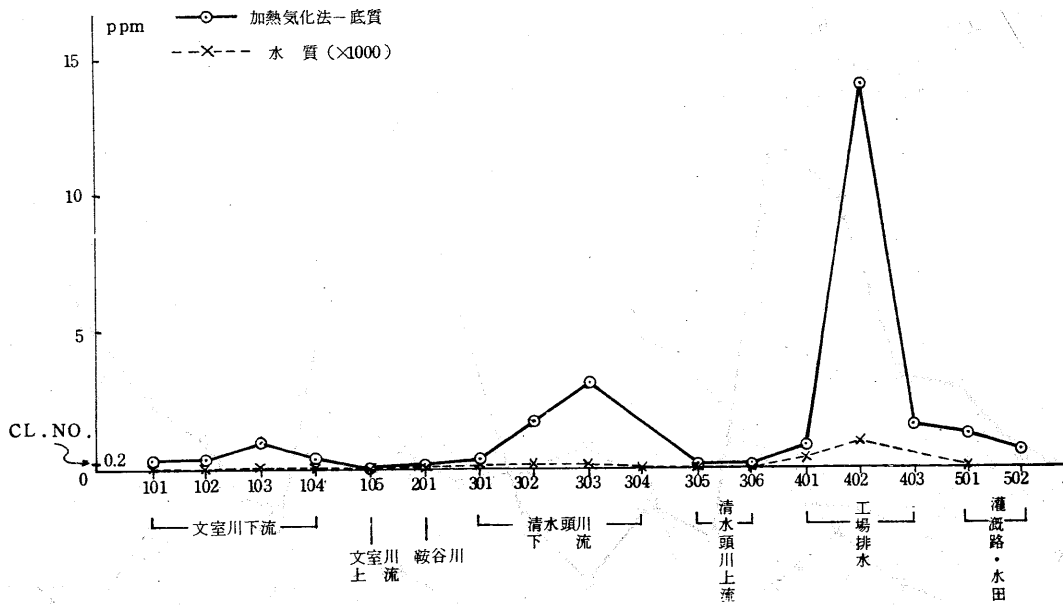
結果および考察（別表参照）

その1で述べたように、工場排水により、PHおよび硫化水素による底質の悪化が見られるが、重金属においては、元素により、傾向の異なる結果を得た。

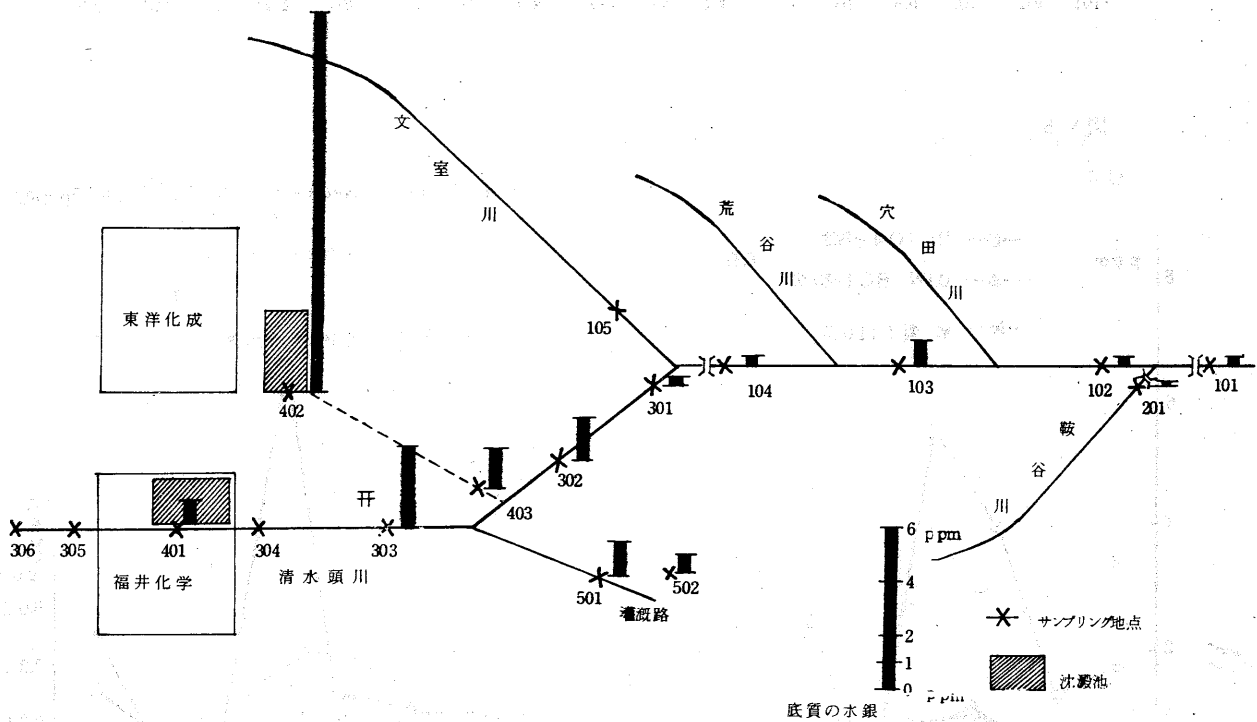
水銀（Hg）；水銀については図Ⅲ a, b に示すとおりである。すなわち、水質においては、工場排水に福井化学0.3ppb、東洋化成0.9ppb検出され、清水頭川の排水口下流で痕跡程度であるが、上流および他の河川では検出されない。一方、底質においても、東洋化成沈澱池14.0ppmを最高に、工場排水の流入部に、高濃度で検出される。清水頭川上流や、工場排水に無関係の地点で殆んど検出されないことより、工場排水に原因すると考えられる。農業の影響については、清水頭川より取水する灌漑路には1.18ppm検出され、水田の2倍もあり、むしろ灌漑路の水銀の方が水田のそれに原因していると考えられる。底質の水銀は、浅水川まで、わずかではあるが、影響していると認められ、これは、 10^{-4} を除けば、底質の硫化物と、類似の傾向を示している。このことは、水銀の底質への蓄積に、同工場排水から排出される硫化水素が関与することを示している。現在の水質の水銀濃度から底質への蓄積する率を試算すれば、 1.5×10^{-4} （東洋化成沈澱池）～ 2.6×10^{-3} （福井化学沈澱池）であり、硫化水素の含まれる排水においては、排水基準以下の排水（0.02ppm以下）においても、かなりの底質汚染を招くことが考えられる。なお、福井化学の

Ⅲ a Hg

Hg - Clarke Number 2×10^{-5} (0.2 ppm)



図Ⅲ - b 浅水川水系の水銀 (底質)

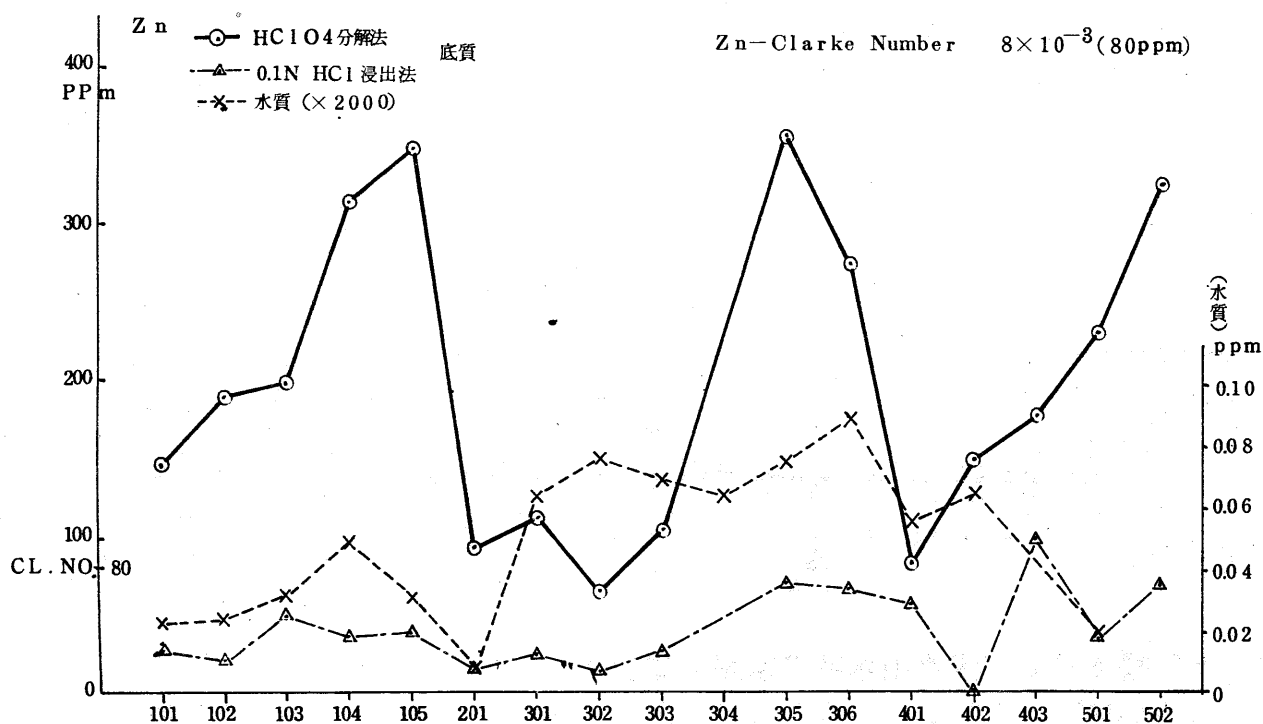


排水には、この調査では、水銀はかなり低値であるが、東洋化成の排水口の土流% 303において、3.04 ppm (底質) と高濃度であることより、福井化学においても、過去に水銀を含む排水を排出していたことを示していると考えられる。

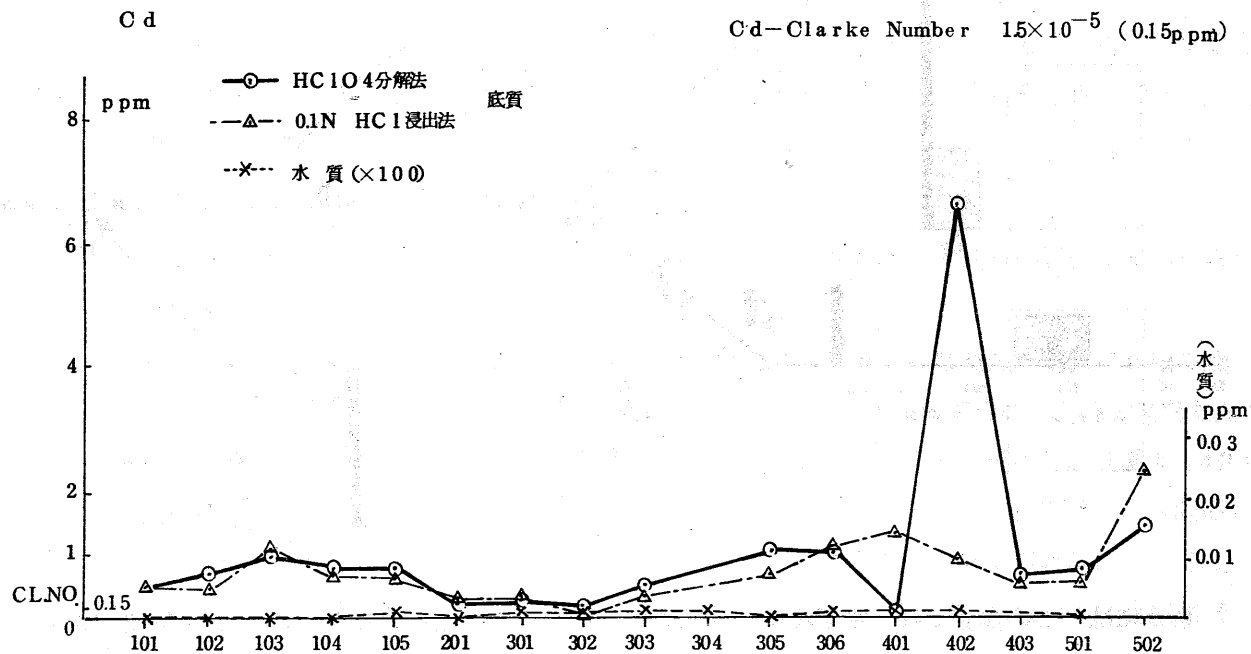
その他の重金属 (Cd, Zn, Pb, As, Cu, Ni,) については、図Ⅳ a, b, c, d e, f に示した。Hg のように明瞭なパターンは示さず、元素により異なっている。

Cd ; 東洋化成沈澱池に他の地点とは明瞭な差がある、6.72 ppm を示す。これを亜鉛の量と比較すると、むしろ亜鉛は少なく、亜鉛に付随するカドミウムとは考えられず、過塩素酸分解法と塩

図Ⅳa



図Ⅳb

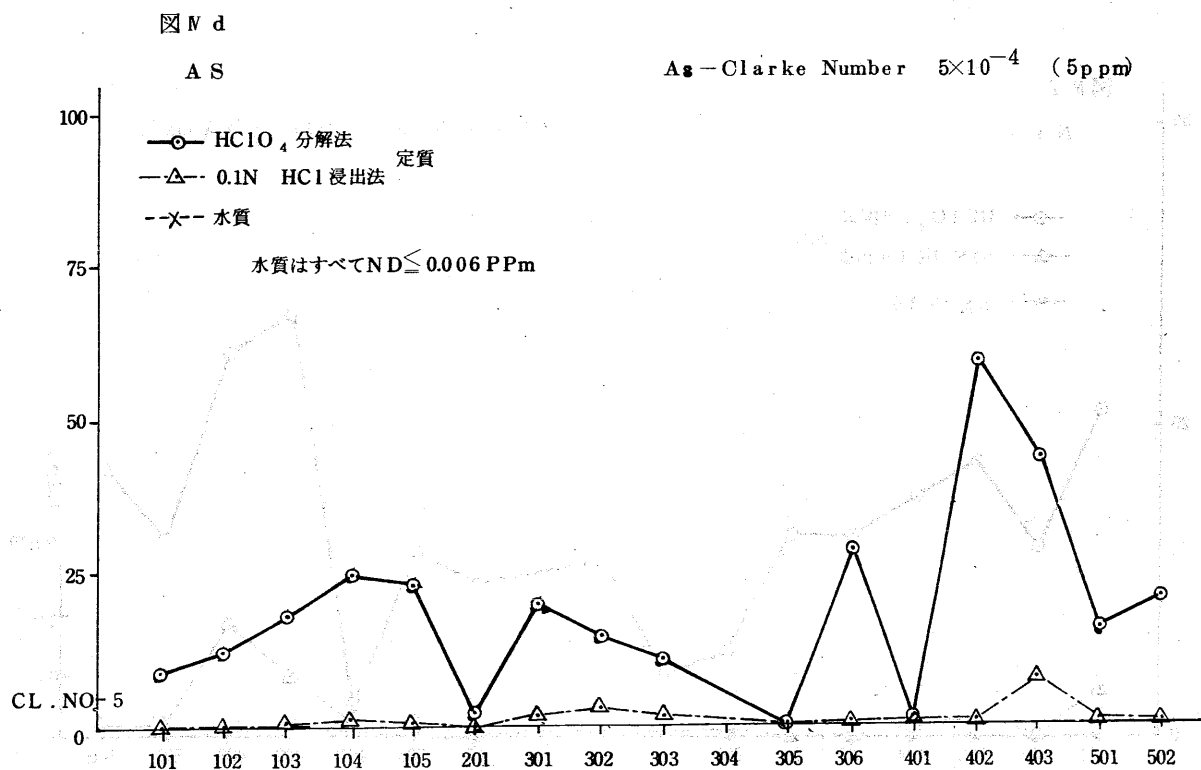
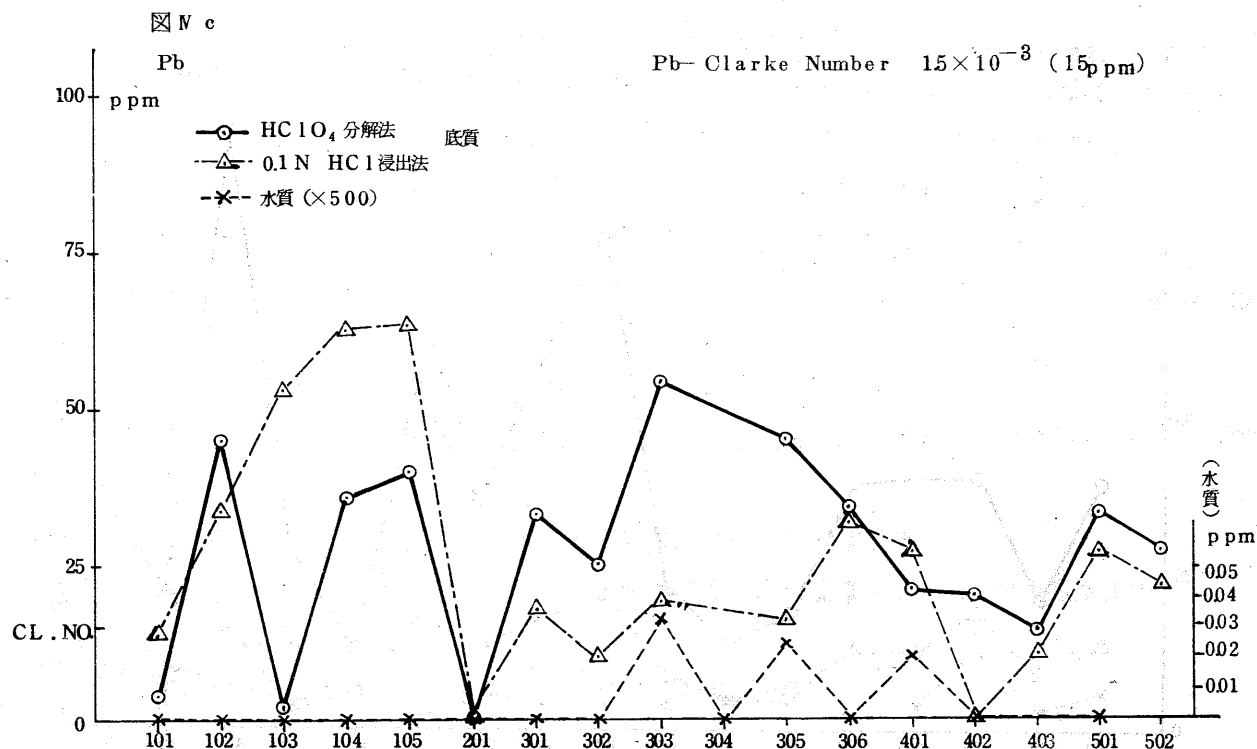


酸浸出法との明瞭な差を考慮すると、このカドミウムが、一度精練をされたものであると認められる。しかし、清水頭川上流の天然に存在する濃度から、この工場からのカドミウムの影響は認められない。

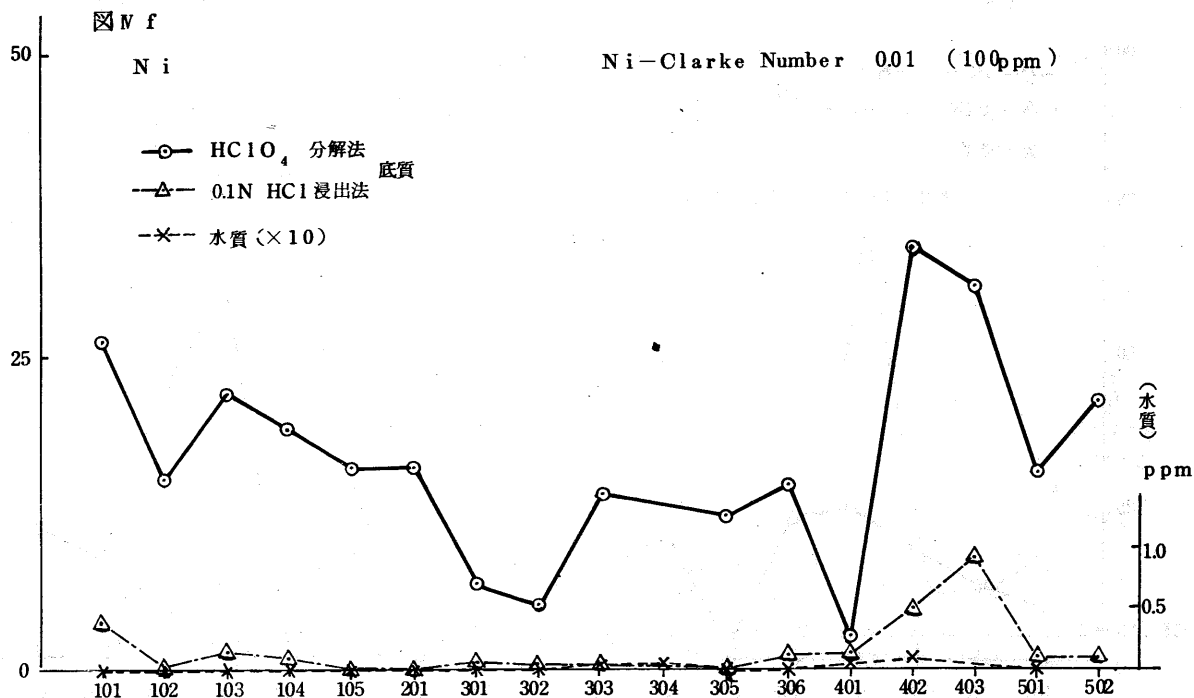
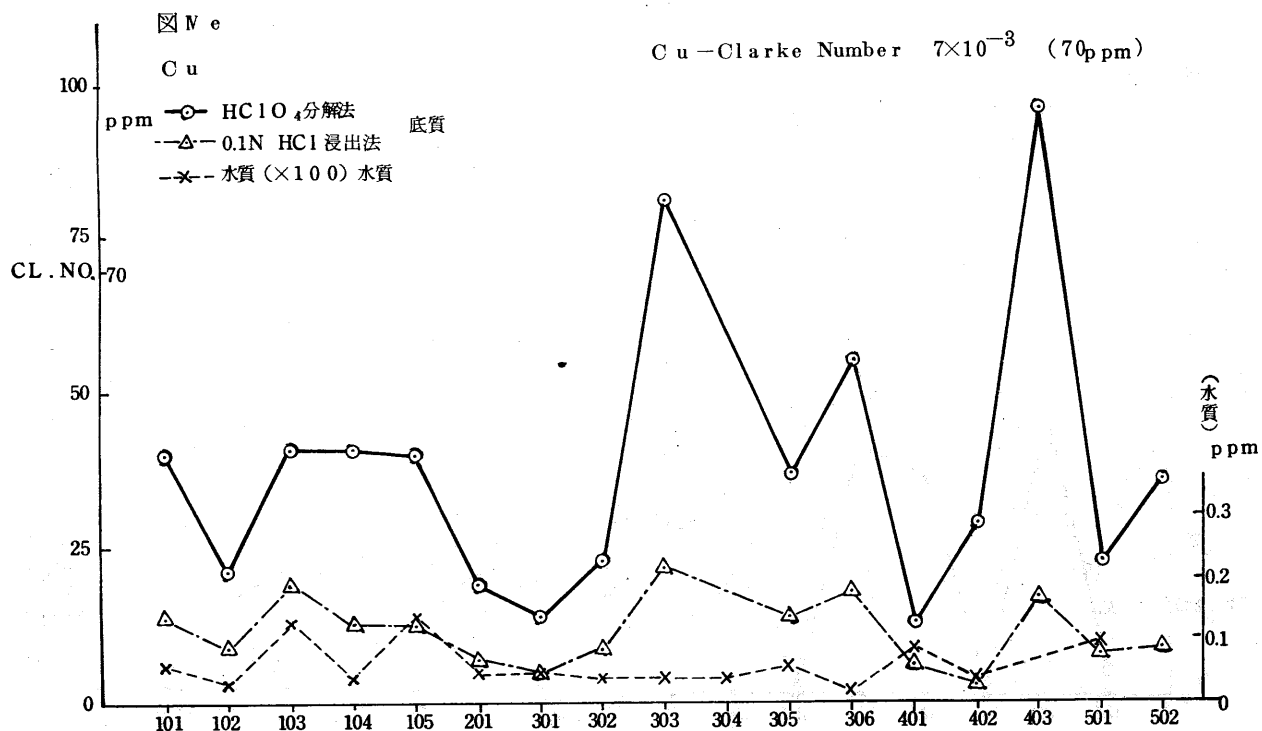
工場排水（底質）に高濃度で検出される金属；Hg, Cd,

工場排水（底質）にも濃度が高いが、地質的にも多い金属；Cu, Ni, As

工場排水（底質）に少なく、地質的にも多い金属；Zn, Pb



過塩素酸分解法の方が、塩酸浸出法より常に高値である金属；Cu, Ni, As,
 過塩素酸分解法が、塩酸浸出法より低値になることがある金属；Cd, Zn, Pb,
 クラーク数よりも、大きいと認められる金属；Hg, Zn, Cd, Pb, As,
 過塩素酸分解法と塩酸浸出法との相違は、十分に目的を果さなかったが、この原因として金属による、



反応性のちがいと試験法の検討の不完全にあると考える。

ま と め

福井化学および東洋化成工業の工場排水の重金属による水域の底質汚染を調査した。水銀について

は、工場排水の流入する河川の底質の汚染と、灌漑路の底質の汚染をしていることおよび、硫化水素がそれに関与し、高い濃縮をうける。また水質においては、検出されなくても、底質は、汚染物質の積分値として、過去の水銀の排水を予測できた。

これらの2工場では、原料として水銀を使用していないことより、原料または試薬等に含まれる不純物の水銀が硫化物として沈澱し、蓄積されて、底質の汚染を招く危険性を示唆していることは、重大な問題である。

文 献

- 1) 鯖武地区水質の化学的研究Ⅱ 武生、鯖江、丹生地区の河川の水質および泥質について；高岡和則ら（福井工専工業化学科）；1972年
- 2) 公害関係の分析法と解説；神奈川県公害対策事務局：昭和47年
- 3) 土壌および作物体中の重金属の分析法；農林水産技術会議事務局；0.1 N塩酸浸出法
- 4) 同上；過塩素酸分解法
- 5) 山本勇麓ら，分析化学 21, 379-387 (1972)

別表 水質調査結果

項目 採取地点番号	サンプル 及び処理	水 温 ℃	PH	COD p p m	H ₂ S p p m	水分含量 %	Cu p p m	Zn p p m	Cd p p m	Pb p p m	Ni p p m	As p p m	Hg p p m
101	水 質	10.0	6.1	5.02	0.19		0.0076	0.0216	ND	ND	ND	ND	ND
	底 質1		5.3	4090	7.19	43.7	14.0	27.3	0.51	13.6	3.92	0.03	0.28
	底 質2						40.2	145.2	0.48	4.0	26.8	8.82	
102	水 質	10.4	6.3	4.69	0.20		0.0027	0.0229	ND	ND	ND	ND	ND
	底 質1		5.4	2420	0.0	31.4	9.0	19.5	0.45	33.5	0.36	0.19	0.28
	底 質2						21.4	188.8	0.68	45.2	15.4	12.10	
103	水 質	11.0	6.4	5.26	0.02		0.0129	0.0307	ND	ND	ND	ND	ND
	底 質1		4.3	5250	23.98	52.4	19.3	49.3	1.10	53.3	1.47	0.48	0.93
	底 質2						41.2	197.6	1.00	2.0	22.6	18.02	
104	水 質	11.2	6.6	5.18	0.04		0.0043	0.0479	ND	ND	ND	ND	ND
	底 質1		4.3	2560	230.3	31.8	13.0	35.0	0.68	62.8	0.98	1.22	0.33
	底 質2						41.2	314.6	0.80	36.0	19.4	24.53	
105	水 質	10.5	6.8	0.62	0.10		0.0139	0.0303	0.00073	ND	ND	ND	ND
	底 質1		5.9	937	0.0	28.6	12.5	38.3	0.65	63.6	0.12	0.34	0.01
	底 質2						40.2	349.2	0.88	40.0	16.6	23.02	
201	水 質	9.4	6.9	5.47	0.13		0.0047	0.0079	ND	ND	ND	ND	ND
	底 質1		6.5	2080	1.04	31.0	7.1	11.8	0.27	1.7	0.12	0.03	0.15
	底 質2						19.1	92.8	0.20	0.0	16.4	2.02	
301	水 質	13.9	6.4	35.4	0.74		0.0052	0.0632	0.00093	ND	ND	ND	Tr
	底 質1		4.3	726	8.93	11.1	4.8	23.3	0.34	17.8	0.61	1.52	0.29
	底 質2						14.2	111.2	0.28	32.8	6.9	19.85	
302	水 質	15.8	6.3	43.6	1.19		0.0037	0.0749	0.00093	ND	ND	ND	Tr
	底 質1		3.8	952	17.11	15.6	8.8	12.3	0.14	10.3	0.49	2.91	1.63
	底 質2						22.8	64.8	0.20	25.2	5.3	14.58	
303	水 質	16.5	6.4	60.4	0.72		0.0041	0.0678	0.00126	0.032	0.038	ND	Tr
	底 質1		4.0	1850	28.99	22.1	21.8	26.3	0.34	19.0	0.42	1.73	3.04
	底 質2						80.8	104.0	0.52	54.4	14.3	10.40	
304	水 質	16.4	6.4	76.0	1.03		0.0043	0.0631	0.00120	ND	0.064	ND	ND
305	水 質	15.4	6.0	0.16	0.25		0.0059	0.0741	ND	0.024	ND	ND	ND
	底 質1		6.0	795	0.31	20.3	14.0	70.5	0.72	16.1	0.0	0.29	0.08
	底 質2						37.1	357.2	1.08	44.8	12.4	0.00	
306	水 質	15.2	5.8	0.00	0.22		0.0018	0.0875	0.0011	ND	ND	ND	ND
	底 質1		5.5	1530	4.57	20.8	18.4	65.5	1.16	31.8	12.2	0.81	0.08
	底 質2						54.8	274.8	1.08	34.0	15.0	28.65	
401	水 質	21.3	6.3	189.0	4.85		0.0092	0.0549	0.0011	0.020	0.048	ND	0.00028
	底 質1		7.5	8320	40.05	78.7	5.8	57.0	1.40	27.3	1.34	0.72	0.78
	底 質2						12.6	81.6	0.07	20.8	2.8	1.05	
402		14.2	6.2	123.5	0.37		0.0041	0.0640	0.0013	ND	0.099	ND	0.00092
	底 質1		12.6	14400	10.940	64.0	2.7	0.0	0.96	0.0	5.03	0.68	1.40
	底 質2						29.0	151.6	6.72	20.0	34.3	59.27	
403													
	底 質1		2.6	5840	0.0	28.1	16.8	98.8	0.58	10.7	9.32	7.67	1.48
	底 質2						96.0	178.4	0.68	14.4	31.2	43.47	
501	水 質	9.5	6.9	3.95	0.03		0.0102	0.0191	0.0007	ND	ND	ND	ND
	底 質1		3.9	6410	208.0	44.5	8.2	36.0	0.58	27.3	0.98	0.65	1.18
	底 質2						22.7	233.2	0.80	33.2	16.2	16.10	
502													
	底 質1		6.4	12230	94.8	61.8	9.2	70.3	2.43	21.5	1.04	0.58	0.59
	底 質2						36.0	327.6	1.52	27.2	21.7	20.85	
備 考	底 質1は0.1N HCl浸出法 底 質2は過塩素酸分解法 底 質の結果は乾燥重量当たりのp p m								ND< 0.00066	ND< 0.013	ND< 0.032	ND< 0.006	ND< 0.00007 ≤Tr <0.00014
クレーク数							7×10 ⁻³ (70ppm)	8×10 ⁻³ (80ppm)	1.5×10 ⁻⁵ (0.15ppm)	1.5×10 ⁻³ (15ppm)	0.01 (100ppm)	5×10 ⁻⁴ (5ppm)	2×10 ⁻⁵ (0.2ppm)