

コンクリート工場廃水の毒性について

津 田 勉

昭和43年9月に茨城県下館市川島地先の鬼怒川において魚類の大量斃死事故が発生した。附近には日本コンクリート並びに日立化成の工場があり、それらの廃水が事故現場附近に流入している。

当水産試験場では、その斃死原因を追求するために工場原廃水について生物試験を実施した。本報告は、そのうちのコンクリート工場廃水の魚への影響について試験を行なった結果について報告するものである。

試験の実施にあたり開発部公害課の御援助をいただきここに厚く御礼申しあげる。

1 試験方法

i) 供試水

供試水は昭和44年1月10日、1月30日の2回にわたって、日本コンクリート工場から県公害課の手によつて採取されたものである。

ii) 供試魚

供試魚には全長70mm~85mmの大阪産カワチブナが用いられた。このカワチブナは当水産試験場附属手野養魚で卵からふ化され飼育されたもので、試験の2~3日前に実験室の水槽に移し、試験に供した。

iii) 方法

生物試験は50cm×30cm×30cmのポリ水槽を用い止水方式で行なった。供試水が10ℓの場合には10尾のフナを用い、また5ℓの試水で実験が行なわれた場合には8尾のフナを使用した。

稀釈水には当水産試験場の地下水を使用した。

実験中の水温は12℃~19℃であり、TLMはDoudoroffの方法により24時間の値を求めた。

2 実験結果

i) 第1実験

供試水は昭和44年1月10日に同一場所で同時に3本の20ℓポリ瓶で採用されたものであるが、pH・アルカリ度には若干の相違が認められ分析結果は第1表のとおりであった。

実験をはじめるとあつて、これら3本の試水は、成分において全く同一のものと考えたので、3本の試水を混合することなく別々に実験を行なった。実験結果は第2表のとおりである。

第1表 原廃水の水質

供試水番号	pH	8.4アルカリ度	4.3アルカリ度
1	11.62	3.54 me/l	4.39 me/l
2	11.66	3.71	4.43
3	11.81	4.11	4.71

第2表 生物試験結果表(第1実験)

試水番号	濃度 (%)	PH	8.4アルカリ度 (me/l)	4.3アルカリ度 (me/l)	生存率 (%)	備考
対照	井戸水	8.30	0	2.00	100	試水10ℓに10尾のフナを使用
1	100	11.62	3.54	4.39	0	〃
	60	10.80	2.05	3.27	100	〃
	40	10.33	1.50	2.96	100	〃
	25	9.79	0.84	2.53	100	〃
	10	9.40	0.42	2.32	100	〃
	5	9.00	0.13	2.13	100	〃
2	90	11.55	3.38	4.22	0	〃
	80	11.25	2.94	3.99	0	〃
	70	11.10	2.61	3.73	50.0	〃
	60	11.03	2.26	3.45	87.5	〃
3	70	11.26	2.85	3.85	12.5	〃
	60	11.02	2.50	3.60	75.0	〃
	50	10.73	2.02	3.30	100	〃
	45	10.70	1.96	3.16	100	〃

第2表の結果から供試水では24時間のTLMの値は原廃水の70%の濃度であり、供試水3では第1図に示すDoudoroffの方法により63.5%が24時間のTLMと決定される。

ii) 第2実験

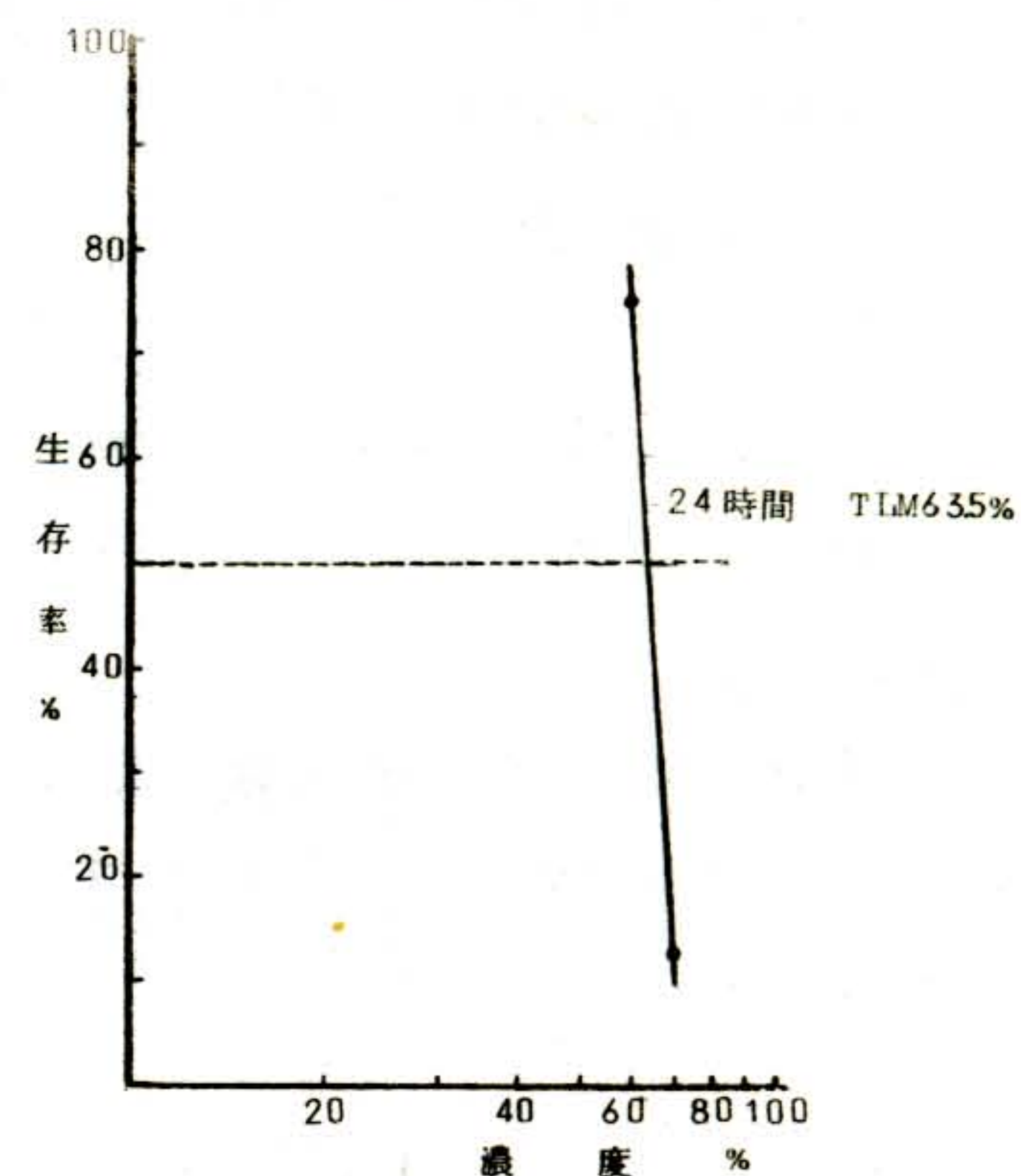
第2実験に用いられた試水は1月30日に2本の20ℓポリ瓶で採水されたものであるが、第1実験の結果から採水日時・採水場所が同一でも若干の水質変化がみられたので、それぞれの供試を混合して40ℓとし実験に供した。

実験の結果は第3表に示したが、実験の下手際から生残率50%の線をはさんで隣り合う2つの実験を組込むことができなかつた。したがってDoudoroffの方法による正確なTLM値を求められないうが、24時間TLMは75~80%の間にあり約77%程度と考えられる。正確なTLMを求めるためには、この値に近い濃度の実験を組込めばよい筈であるが、後述するようにコンクリート工場廃水は、空気中にさらしておくと溶液は不安定で希望する濃度を設定し難いので実験を追加して行なうことをしなかつた。

3 考察

今回の2回の実験において、そのTLM値は原廃水の63.5~77%の濃度であつた。これらの廃水の特徴は第1表、第3表に示したとおりPH 11.8~11.3, 8.4アルカリ度 3.29~4.11 me/l

第1図 Doudoroff方法によるコンクリート工場廃水のTLM



第3表 生物試験結果表(第2実験)

廃水濃度 %	PH	8.4アルカリ度 me/l	4.3アルカリ度 me/l	生存率 (%)
0対照水	7.70	0	1.92	100
100	11.32	3.29	4.10	0
90	11.22	2.91	3.92	0
80	11.02	2.69	3.61	0
75	11.02	2.45	3.50	61.1
70	10.84	2.25	3.38	88.9
65	10.80	2.12	3.25	100
60	10.62	2.00	3.17	100

で強アルカリ性を示す廃液であることである。したがって魚に対する反応は強烈で、斃死魚体はいずれも粘膜が脱落し、アルカリ溶液におかされた様相がはつきりあらわれている。

一般に工場廃水の水質は日により時間によつて多少の変化が認められるのが普通であり、今回の2回の調査でも半数致死濃度に稀釈するための稀釈倍率は1.3~1.5倍と変化している。

したがって P^H やアルカリ度を基準として半数致死濃度を明らかにする必要がある。

今回の調査から P^H 、アルカリ度をもとにしてTLM値を求めると第2図のようになり、第1実験、第2実験を通じて P^H 11.1~11.3, 8.4アルカリ度 2.55 me/lが半数致死濃度と認定することができる。

つぎに本廃水の性質について若干考察を進めることにする。

すでに述べたように本廃液の特徴は P^H とアルカリ度が極めて高いことであるが、これらの値は自然状態で低下し易く、その示す毒性もそれに応じて低下する現象が認められた。

このことは今回の実験において、供試水の調整を困難にし、正確なTLM値を求めることを困難にしたものである。

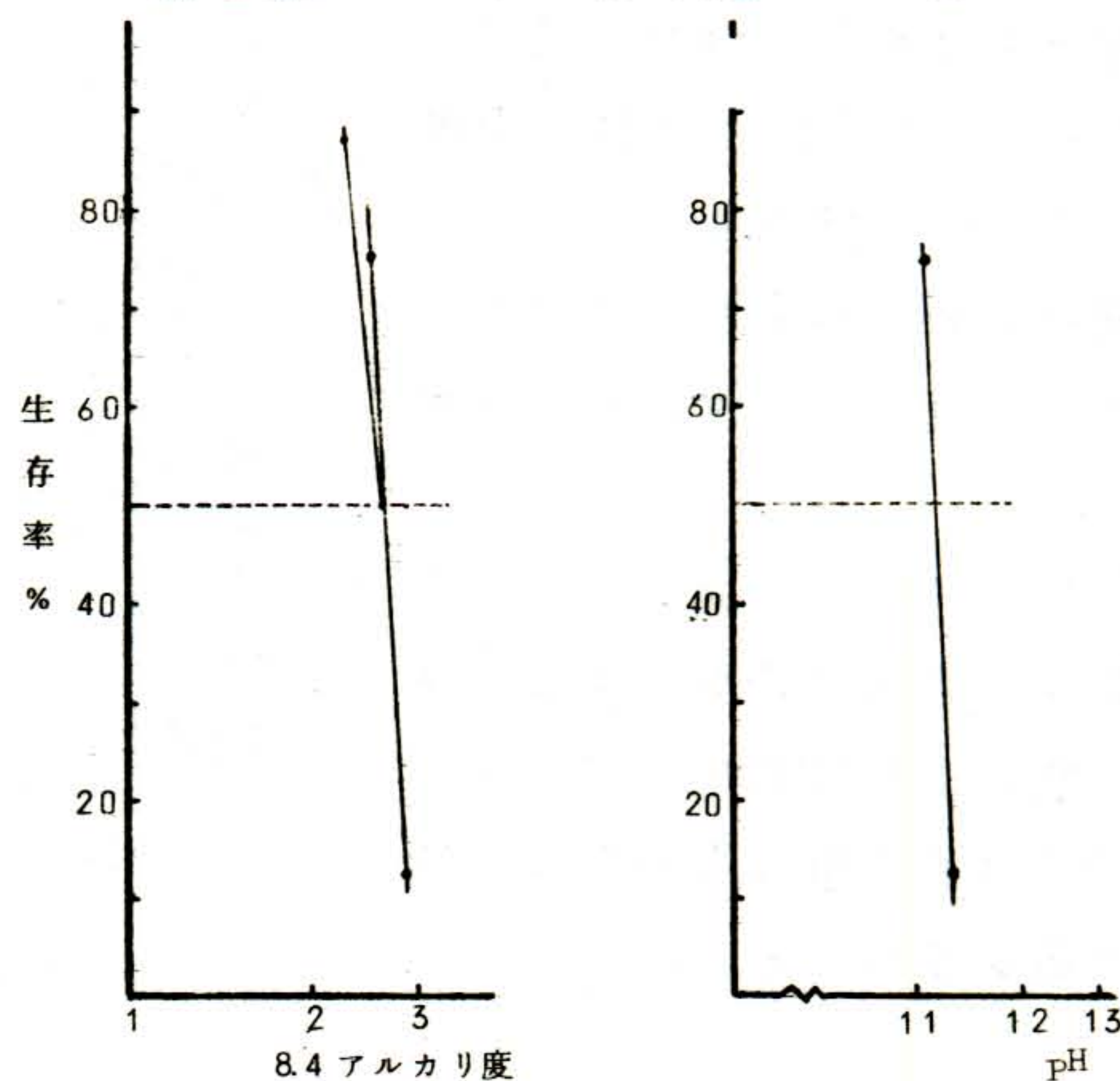
このことを第2実験から述べてみることにする。第2実験において、供試水は20 lのポリ瓶2本で提供されたが、両者の間に若干の水質の相違が予想されたので、両者を大型容器のなかで混合し、生物試験のための試水の調整を行ない実験を開始し、翌日濃度の調整が生物試験の結果から充分でないのを知り、あらためて原廃水から試水の調整を図つたが、できあがつた試水の P^H 、アルカリ度は予想に反して極めて低い値のものであつた。そこで原廃水の濃度を測定したところ前日の実験開始時の測定結果に較べて P^H で12%, 8.4アルカリ度では58%, 4.3アルカリ度では48%の低下が認められた。これらの状況を第5表に示すことにする。

したがって、このような水質変化は生物飼育試験を行なつている間でも進行しているので、供試水の魚に対する毒性は時間とともに減少している筈である。このようなことが高い P^H やアルカリ度にもかかわらず致死濃度が比較的高いところにあつたものと思われる。

つぎに、これら廃水の質的变化が、どのような機構によつて起るのかについて調べてみる。

今かりに、廃水中には水酸化物と炭酸イオン、重炭酸イオンのみを含み、他の弱酸イオンは含まれないか、または無視できる程度のものであるならば、廃水中のこれ

第2図 8.4アルカリ度・ P^H のTLM



第4表 コンクリート工場廃水の水質変化

供試水	経過時間(時)	P^H	8.4アルカリ度 me/l	4.3アルカリ度 me/l	備考
原廃水	0	11.32	3.29	4.10	
	24	10.09	1.39	2.84	
	57	9.20	0.63	3.19	
生用物水試験(A)	0	10.62	2.00	3.17	5 lの試水に8尾
	24	9.22	0.53	3.04	のフナを入れ100
	57	7.79	0	3.31	%生存
生用物水試験(B)	0	10.84	2.25	3.38	5 lの試水に9尾
	24	9.60	0.79	2.97	のフナを入れ88.9
	57	7.60	0	3.21	%生存
生用物水試験(C)	0	11.02	2.45	3.50	5 lの試水に8尾
	24	9.82	1.10	2.88	のフナを入れ61.1
	57	7.90	0	3.02	%生存

らイオンの状況はアルカリ度の測定結果から推察することができる。これを第5表について計算すると第6表が得られる。

すなわち、特徴的なことは実験の始めに存在していた水酸化物が時間の経過とともになくなり、逆に重炭酸イオンの増加が起ることである。このことは時間の経過とともに溶液中に炭酸ガスが溶けこみ、水酸化物→炭酸塩→重炭酸塩のかたちで反応が進み、その間に不溶性の炭酸塩（例えば炭酸カルシウム）を沈澱せしめ、結果としてPH・アルカリ度が低下するものと考えられる。

したがって、コンクリート工場廃水の処理にあたっては、単なる酸による中和だけでなく、このような自浄作用を十分に活用する必要がある。

第5表 時間の経過に伴う水酸化物・炭酸イオン・重炭酸イオンの変化

供試水	経過時間 (時)	PH	水酸化物 (me/l)	炭酸イオン (me/l)	重炭酸イオン (me/l)
原 廃 水	0	11.32	2.48	1.62	0
	24	10.09	0	2.78	0.06
	57	9.20	0	1.26	1.93
生用 物水 試験(A)	0	10.62	0.83	1.66	0
	24	9.22	0	1.06	1.98
	57	7.79	0	0	3.31
生用 物水 試験(B)	0	10.84	1.12	2.26	0
	24	9.60	0	1.58	1.39
	57	7.60	0	0	3.21
生用 物水 試験(C)	0	11.02	1.40	2.10	0
	24	9.82	0	2.20	0.60
	57	7.90	0	0	3.02

参 考 文 献

- (1) 小野寺英也・本田清；水産増殖，vol 6，No. 3，1959
- (2) 新田・村上；広島市における工場廃水に関する調査研究（広島県水産魚関係水質調査委員会）
II 基礎研究報告 1960年