

日立鉱山廃水に関する調査 I

日立市沿岸におけるミドリガキについて*

多賀 信夫**・原田 和民

Surveys on Water Pollution by the Wastes from Hitachi Mine I
On the Occurrence of "Green Oyster" in the Coastal Regions
around Hitachi*

Nobuo Taga**, Kazutami Harada

1. はしがき

この報告は、日立鉱山廃水問題の内、特に日立市沿岸に発生するカキの緑化現象のみをとりあげ、鉱山廃水が水産生物に与える被害の特異な一例について研究した結果を報告するものである。なお報告に先立ちこの調査研究に懇切な御指導と御援助を賜った東京大学農学部教授松江吉行博士に深謝すると共に、水産庁の水質汚濁対策試験の炭鉱廃水調査と併行して行うことについて種々御便宜を計つて下された水産庁漁業調整第二課と茨城県水産部の方々にお礼を申し上げる。

2. ミドリガキについての既往の研究

軟体動物の血色素 hemocyanin の中に銅が含まれていることや、多くの海産動物が水中にごく微量にしか含まれていない数種の化学成分を抽出し、それを体内に蓄積する現象は以前からよく知られていることである。Bodansky (1920) が諸種の海産動物の亜鉛含量を分析した結果では、カキにその量が最も多く、生肉 1 kg 中 251~341 mg、大野貝では 77 mg、ボラでは 2.5 mg の値を得ている。また Severy (1923) がカキ肉中の銅および亜鉛含量を分析した結果では、銅が 6.6~30 mg/kg、亜鉛 97~99 mg/kg の値を得ている。このように正常なカキに於ても、その肉中の銅や亜鉛の量が変わ動するのは、その棲息する環境水中のこれらの微量成分の含量が変化するためであることがうかがわれる。

また天然の蓄積カキが異常に緑化する現象について、古くから諸外国で研究されてきたが、Gaillon (1820), Vailenciennes (1841), Sullivam (1870), Lankester (1886, 1895) および Macmunn (1900) などは、ミドリガキの緑色色素は決して金属性化合物ではなく、食物として摂られた珪藻の色素が体内に沈積したものであるとした。しかし一方では、この珪藻色素がカキ体内に蓄積することとは無関係に研究が行われ、硫酸銅を溶かした海水中に正常カキを飼育するとミドリガキができることを、古くは伊太利の Carazzi (1895) が、近では松江・橋高 (1952) が実験している。Chatin & Müntz (1894) はミドリガキの鰓に多量の銅が含まれることを報告したが、近年に至り分析法の進歩と共に、このような事実がますます明らかにされるに至つた。

岡田・本橋 (1938) は含金属廃水の影響を受けるとされる宮崎県延岡地方や徳島県吉野川河口のミドリガキの銅含有量を分析し、前者では乾物 1 g 中に 3.08 mg、後者では 0.56 mg の銅が含まれる一方、金沢の正常ガキでは 0.24 mg の銅が含まれると報告した。森田 (1955) は名古屋港のミドリガキを分析し、乾物肉中に銅が 7.1 mg/g、亜鉛が 52.5 mg/g 含まれると報告した。また大植ら (1955) も四国周辺および瀬戸内海沿岸に発生するミドリガキの緑化の原因に関する生物学的研究を行い、正常ガキでは乾物肉中に銅が 0.09~0.26 mg/g、亜鉛が 0.26~0.51 mg/g 含まれるのに反して、金属製錬所が附近にある岡山県波川のミドリガキでは、銅が 2.28 mg/g、亜鉛が 2.97 mg/g も含まれることを報告し、しかもカキの緑化現象には、主として多量の

* 日本水産学会昭和 30 年度秋季大会発表

** 東京大学農学部水産海洋学研究室

銅および亜鉛の体内蓄積が関与しており、これらの金属は鉱山や精錬工場の含金属廃水に由来するものであると結論している。

3. 調査研究の方法

Fig. 1 に示した地点において、1954年7月3日～8月6日の間にミドリガキと海底沈積物試料を、また同年12月6日、28日には宮田川の河水を採取した。この調査では宮田川を通じて排出される日立鉱山廃水が沿岸に棲息するカキに与える影響を究明するのが目的であるので、調査試料数の点では幾分不十分であったが試料中の銅及び亜鉛の含量の分析値を基として、廃水とカキとの関係を考察することにした。

水試料を除くミドリガキと海底沈積物などの固形試料は、粉碎した乾燥試料の一定量を濃硫酸で分解後、過塩素酸で酸化しさらに稀塩酸で浸出後濾紙で濾過した浸出液について銅と亜鉛の定量を行った。銅と亜鉛の分析は dithizone 試薬を用いて、森田 (1955) の

行つた方法と同様の Mixed color colorimetric titration 法によつて行つた。

4. 調査結果

4-1 宮田川と附近の沿岸海域における銅及び亜鉛の分布状況

宮田川の河水の pH と銅、亜鉛の量は Tab. 1 に示すとおりで、採水時により大きな変化を示し pH 4.2～6.9、銅 2,500～4,600 γ/l 、亜鉛 250～4,500 γ/l である。pH が変化する原因は日立鉱業所に併置されている硫酸工場の廃水が時折多量に排出されることと、FeS を含んだ鉱石の選鉱状態が時折変化するためと思われる。

Tab. 1. 日立市宮田川河水中の銅と亜鉛量

採水日	pH	全 体			溶 存 状 態		
		Cu(γ/l)	Zn(γ/l)	Zn/Cu	Cu(γ/l)	Zn(γ/l)	Zn/Cu
1954. XII. 6.	4.2	2520	245	0.1	—	—	—
" " 28.	6.9	4590	4550	1.0	69.9	925.0	13.2

1954年7月に原田ら(本報II)が行つた宮田川の観測では、河水 pH 4.3～5.5, SO_4^{2-} 262～409 ppm, 浮游固形物量

2,000～6,450 ppm, 流量 2.5 ton/sec, 浮泥排出推定量は 200 ton/day という結果を得ている。以上の観測値からみて宮田川河水が沿岸海域の生物に対する被害原因、特にミドリガキ発生の原因となりうることは容易に考え得ることである。

さらに Tab. 2 に示した海底沈積物の銅及び亜鉛の分布状態をみれば、浮泥による沿岸海域の汚濁影^図範囲がほぼ推定されよう。対照海域の鹿島灘(勝下)沿岸の沈積物では、距岸 2,000m の範囲で銅が 30～60 γ/g 、亜鉛が 190～250 γ/g 含程度有されるのに対し、宮田川の河口の距岸 3,000m の範囲で銅が 186～800 γ/g 、亜鉛が 380～6,840 γ/g も含有している。即ち宮田川による汚濁海域の沈積物は対照海域の沈積物に比較して銅が 10～13 倍、亜鉛が 5～27 倍も多く含まれている。

宮田川河口の河床沈積物をみると、銅が 3,200～7,500 γ/g 、亜鉛が 4,700～9,500 γ/g で、附近の沿岸沈積物に比べて多量の沈積物がみられる。このように河口附近の河床に多量の銅及び亜鉛がみられるのは、河水中の廃水浮泥が海水との混合によつて凝集を起すためと、銅を多く含む粒子の比重が大きいためによると思われる。従つて沿岸海域の沈積物においても河口を距てるにつれて銅及び亜鉛の分布量が急減するのは当然のことと考えられる。さらに河床及び沿岸の沈積物における銅および亜鉛含量比(Zn/Cu)の分布状態をみると、一つの興味ある傾向がみられる。即ち河口河床においては Zn/Cu 比が 1.5 で、河口からの距離 E 100m の沿岸沈積物ではその値が 8.6 と急増し、距岸 E 約 1,000 m で再び 2.9 に急減し、それ以後は次第に減じて距岸 E 3,000m で

Tab. 2 日立市宮田川及び附近沿岸沈積物中の銅及び亜鉛の含量

試料	観測点	河口及び沿岸からの距離 (m)	水深 (m)	Cu. γ/g (dry)	Zn. γ/g (dry)	Zn/Cu	備考
*河水浮游物	河口	0	0	1150.0	3980.0	3.4	
河床沈積物	"	0	0	3220.0	4750.0	1.5	
" (下層部)	"	0	0	7510.0	9550.0	1.3	
沈積物	B ₁	E. 100	3	799.0	6840.0	8.6	宮田川による汚濁水域
"	C ₂	E. 1100	7	424.0	1250.0	2.9	
"	C ₄	E. 2100	17	299.0	739.0	2.5	
"	F ₅	E. 3000	21	186.0	380.0	2.0	
"	E ₄	NE. 3000	12.5	240.0	364.0	1.5	
"	9A	距岸 E. 100	5	59.9	250.0	4.2	鹿島灘(勝下)沿岸対照水域
"	9B	E. 500	7	34.9	215.0	6.2	
"	9C	E. 1000	9	34.8	159.0	4.6	
"	9D	E. 2000	14	33.3	190.0	5.7	

註 沈積物試料の採取は1954年7月3日～8月6日に行われた。

*1954年7月5～6日に6回にわたり採水したものを合せて濾紙で濾過して採取した両形物は2.0に、また NE3,000mでは1.5に減じ、大体河床沈積物の Zn/Cu 比と同値になる傾向がみられる。この傾向に反して対照水域の正常な沈積物の Zn/Cu 比は、距岸距離と対応した減少傾向はみられず、その値も4.2～5.7の高値をしめしている。従つて上述のような沿岸沈積物の Zn/Cu 比の分布状態は、鉱山態水による汚濁水域の特有な現象のように思われる。

4-2 選鉱廃水浮泥からの銅及び亜鉛の溶出

正常な状態の海水中にもごく微量な銅や亜鉛が溶存している。Atkins (1953) は English Channel の沖合 20 mile の地点で周年に亘り 1.5 ～ 25 γ/l の銅含量を報告し、また Black and Mitchell (1952) は英国の Plymouth において 9 ～ 21 γ/l の亜鉛含量を報告している。又森田 (1955) は沿岸の表面海水について銅が 2.4 γ/l 、亜鉛が 5.6 γ/l 含有されると報告している。しかし含金属廃水の浮泥により沿岸海水が異常に汚濁された場合には、どの位の銅や亜鉛が実際に海水中に溶出しようか問題となる。この溶出や溶解の問題に関し、Harvey (1955) は、銅の塩基性炭酸塩の海水中での溶解度は pH 8 において銅として約 180 γ/l であるが、pH 7 以下になるとより多くの溶解度を示し、また金属銅が海水中に入れられるとまず第一銅イオンが溶出するが、これらは直ちに第二銅に酸化されて過飽和の状態となり、一時的には濃度約 2,000 γ/l の過飽和の状態がかなりの時間継続すると記述している。

Tab. 3は、実際に日立鉱山の選鉱浮泥を用いて、銅と亜鉛の溶出状態を実験した結果である。

Tab. 3 宮田川の水の中浮泥からの銅及び亜鉛の溶出

試料*	溶出条件			溶出液	Cu ($\gamma/l-g$)**	Zn ($\gamma/l-g$)**	Zn/Cu
	温度	日数	溶出による pH 変化				
A	14.5～20.0°C	1	7.4→7.2	水道水 海水	19.9	79.9	4.0
			8.1→7.2		19.9	39.9	2.0
B		5	7.4→6.9	水道水 海水	60.4	275.0	4.5
			8.1→7.4		71.1	239.0	3.4

* A 1954 VII. 5～6. に6回に亘り採水したものを濾紙で濾別後乾燥した。

B 1954 XII. 28. に採水した河水を濾別後乾燥した。

** 1/中 1gr 浮遊させた場合の溶出量としてあらわした。

Tab. 3の結果についてみると、選鉱浮泥の性状がその採取時期によつて相異しているために、銅及び亜鉛の溶出状態も実験に用いる浮泥試料の相異によつて異なることが見出されるが、いずれにしてもかなり大量の金属イオンが溶出することは明確である。しかも0.5%の割合の浮泥の混入が、淡水や海水のpHを低下させる傾向はいずれの場合にも見出され、淡水の場合には0.2~0.5、海水の場合には0.7~0.9のpHの低下がみられる。銅と亜鉛の溶出量の多少を比較すると、亜鉛は淡水海水いずれの場合にも、銅にくらべて数倍多量の溶出がみられる。実験的に得られた最大溶出量は、淡水中では銅が60 γ /l-g、亜鉛が275 γ /l-gで、海水中では銅が70 γ /l-g、亜鉛が239 γ /l-gであるから、宮田川から海水中に拡散した浮泥や、沿岸海域に沈積した多量の浮泥から溶出する金属イオンの量も、積算すれば大量になることが想像される。従つて、沿岸海域におけるミドリガキの発生に対して、これらの溶出した金属イオンが密接に関係していることも容易に推察されよう。

4-3 ミドリガキ肉質部の銅及び亜鉛含量

日立鉱山廃水を排出する宮田川河口を中心に、北部沿岸の滑川地区、または南部沿岸の会瀬および河原子地区においてミドリガキの採集を行い(1954年7月25日~28日)、これら乾燥試料の銅及び亜鉛含量を分析し

Tab. 4 日立市沿岸産「緑ガキ」の銅、亜鉛の含量

緑ガキ採集地	軟体部湿重量(g)	軟体部色調**	分析検体量	試料性別***	Cu mg/g(dry)	Zn mg/g(dry)	Zn/Cu
長さしろ(河原子)	—	II	0.2338	♂♀	4.14	4.87	1.2
	—	IV	0.2020	♂♂♀	2.79	5.20	1.9
	23.5	V	0.2076	♂	1.04	1.89	1.8
	—	VI VII	0.2060	♀♂♂♀♂♂	2.67	3.06	1.2
				(平均)		2.66	3.76
一ッ岩(河原子)	—	II	0.2230	♀♂♂(?)	4.57	7.86	1.7
	—	IV	0.2200	♂♀	3.22	9.45	2.9
	—	VI	0.2165	♂♀	1.71	2.31	1.4
			(平均)		3.17	6.54	2.0
三ッ岩(河原子)	18.4	I, II	0.2151	♀	8.12	8.41	1.0
	4.2	IV	0.2639	♂	4.80	8.33	1.7
	7.1	I, II	0.2256	♂	11.60	11.96	1.1
	3.2	I, II	0.2414	♀	7.44	8.86	1.2
	0.2	IV	0.0290	?	5.51	9.65	1.8
	0.2	IV	0.0315	?	5.71	14.28	2.5
	6.4	II	0.2020	♀	3.95	8.91	2.3
会瀬	3.9	II	0.2154	♀	4.50	9.93	2.2
	1.4	I, II	0.1112	?	17.24	31.65	1.8
	6.3	II	0.2579	♂	4.57	6.71	1.5
	3.2	II	0.2723	♀(?)	16.32	25.92	1.6
	4.5	IV	0.2051	♂	3.80	10.19	2.7
				(平均)		7.71	13.30
滑川	16.5	VI	0.2196	♀	2.14	3.38	1.6

* 1954年7月25~28日採集

** 色調を7段階に分けIよりVIIへと緑色程度が薄くなる。

*** 色調が似かよつた小型のものは数個体一緒に分析した。

た結果は Tab. 4 に示した如くである。

この分析結果から、ミドリガキの緑色の程度とその金属含量との関係を見ると、大体緑色の程度の強いほど銅や亜鉛含量が多い傾向はみられるが、緑色の薄いカキ肉の中の銅及び亜鉛含量とカキ個体の性別や大小との関係は別に見出されない。しかし分析結果を概観してこの海域に棲息するミドリガキが他の海域の正常カキに比較して多量の銅や亜鉛を含有していることだけは明確である。さらに同一の海域中のミドリガキでも個体の相異によつてその含量は大きな変化を示す。例えば、宮田川河口から約 2 km 離れた会瀬の海域のミドリガキでは、一個体の乾燥重量 g 当り、銅が 17.2 mg、亜鉛が 31.7 mg も多量に含まれるものがある一方、個体によつては銅が最低 3.8 mg、亜鉛が 6.7 mg であつた。なおこの最大銅含量をもつたミドリガキでは森田 (1955) が名古屋港のミドリガキで報告した値 7.1 mg/g の約 2 倍半の高値を示している。

ミドリガキの銅及び亜鉛含量を、その棲息する海域別に平均してみると、銅は乾燥 1 g 重量当り会瀬で 7.7 mg、河原子の一つ岩で 3.2 mg、同じく長ざしろでは 2.7 mg 含まれ、また亜鉛は会瀬 13.3 mg、一つ岩で 6.5 mg、長ざしろでは 3.8 mg 含まれている。これらの値を大植 (1955) が報告した正常カキの値に比較してみると、銅では 11~30 倍も多く、亜鉛では 7~26 倍も多い。また四国周辺のミドリガキの値に比較しても、銅が 3 倍、亜鉛が 4 倍も高値を示している。

以上のように日立市沿岸に棲息するミドリガキが高値の銅や亜鉛含量を示す原因は、明らかに日立鉱山の廃水の影響が強いことを暗示するものである。

4-4 鉱山廃水の分散沈積とミドリガキ発生との関係

宮田川河口から排出された廃水が、沿岸海域へどのように分散するか、またその汚濁の影響範囲がどの位であるかを推定する手段として、沿岸沈積物中の銅および亜鉛の分布状態を图示してみると Fig. 2 の如くなる。

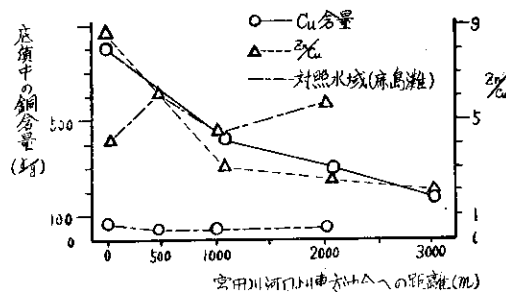


Fig. 2 宮田川河口附近の沿岸底質における銅及び亜鉛の分布状況

からみて浮泥の影響範囲がさらに広く 5~6 km に及ぶことが十分に推察される。

廃水の分散沈積状況を以上のように推定するならば、その浮泥から溶出する銅や亜鉛の生物学的蓄積作用により、沿岸一帯にミドリガキが発生することは当然考えられる。Fig. 3 は河口からの距離とミドリガキの銅と亜鉛の平均含量を比較したものである。図から明かなように棲息場所が河口に近くなるに従つて、ミドリガキの銅と亜鉛の平均含量も直線的に増加している。しかも、河口から 1 km 以内の海域ではカキが全く見出せない事実と考えるならば、このような現象は前述の廃水浮泥の分散沈積の様相と全く一致するもので、明かに廃水の影響によつてミドリガキが発生したと考えられる。

以上のように鉱山廃水の影響で発生したミドリガキは、猫が食べば死亡し^{*}、人間が食べば下痢をすと言われ、全く食用とならない状態であるから、このミド

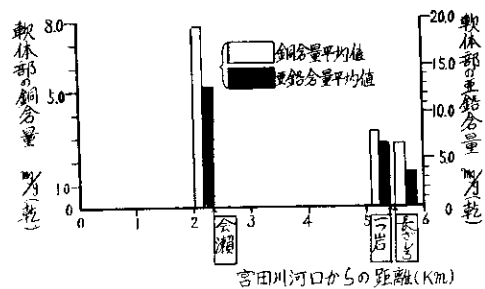


Fig. 3 ミドリガキ軟体部の銅及び亜鉛含量の棲息場所による相異

リガキの問題は鉾山廃水が水産生物生産及び漁獲に与える特異な被害の一例として注目すべきであろう。

参 考 文 献

- 1) 松江・橋高：水産研究会報 4 号 29~37, 1952
- 2) Morita, Y: Jour. Earth Sci. Nagoya Univ., 3(1) 33~57, 1955
- 3) 岡田・本橋：水産研究会誌, 33(1), 1-8
- 4) 大植・伊藤・村上・三谷：愛媛大学地域社会総合研究報告 B (3) pp. 15, 1955
- 5) 高槻：牡蠣, pp. 262, 技報堂, 東京, 1949
- 6) Harvey, H. W: The Chemistry and Fertility of Sea Waters pp. 224, Cambridge Univ. Press, London, 1955

* Coulson (1933) の動物実験の結果によれば, 1 g 中 0.527 mg の銅を含有するミドリガキでは中毒を起さないという。