

硫黄廃鉱下流における水資源の保全と健康の保護に関する研究 (第一報)

——長野県須高地方における硫黄廃鉱からの酸性河川水中金属イオンおよび陰イオンの分析——

星加安之*・小山 裕*・奥山周作*・五味-エリーザ-エリカ*・村山忍三*

Studies on Preservation of Water Resources and Protection of Human Health
in the Lower Reaches of the Acid River in Near Sulfur Abandoned Mine Areas

Part 1 Determination of Metal Ions and Anions in Acid River Water from
Sulfur Abandoned Mines in the Suko Area in the Nagano Prefecture

Yasuyuki HOSHIKA*, Yutaka KOYAMA*, Seisaku OKUYAMA*,
Erika Elisa GOMI*, Ninzo MURAYAMA*

ABSTRACT : Research on metal ions and anions in acid river water (pH 3.8 to 6.1) from sulfur abandoned mines in the Suko area in the Nagano prefecture was carried out for preservation of water resources and protection of human health. Seven metal ions, (i.e., Al, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Zn) were determined by inductively coupled plasma emission spectrometry. Four anions, (i.e.) Cl, NO₂, NO₃, SO₄), and Na, K and ammonium ions were investigated by ion chromatography.

The detected concentration of each component was as follows; Al, less than 0.1 to 5.2 ppm; Ca, 6.40 to 31.7 ppm; Cu, less than 0.03 ppm; Fe, less than 0.01 to 0.33 ppm; K, 1.10 to 1.65 ppm; Mg, 1.74 to 4.54 ppm; Mn, less than 0.01 to 0.24 ppm; Na, 3.06 to 6.95 ppm; Zn, less than 0.01 to 0.05 ppm; Cl, 1.00 to 8.70 ppm; NH₄, less than 0.05 to 0.56 ppm; NO₂, less than 0.1 to 0.74 ppm; NO₃, 1.32 to 6.18 ppm; and SO₄, 31.1 to 160 ppm. The concentrations of the sulfate ion in the acid river water were very high level. This concentration levels were about 3 to 16 times higher than that of average value in Japanese river water (10.9 ppm). Therefore, the sulfate ion (sulfuric acid) may be responsible for the lower pH values of the acid river water. The detected concentrations of aluminum and manganese were also high concentrations. (These metals eluted from soil are toxic metals on fishes and other living things.) The concentrations of Ca and Mg were about 1 to 3 times higher than that of average values in Japanese river water (8.8 ppm, 1.9 ppm, respectively). The concentration of NO₃ was about 1 to 6 times higher than that of average value in Japanese river water (1.15 ppm).

緒 言

硫黄は火山地帯に多く、わが国は主要な産地である。わが国の硫黄鉱山は戦後間もなく休・閉山されたが、放置された廃鉱から流出する鉱毒水は広い地域にわたり多数の被害者を出してきた。なかでも硫黄細菌 (Sulfur bacteria) による水質の酸性化や硫黄と共存する有害微量元素 (カドミウム、ヒ素、鉛、水銀、銅、マンガンなど) の溶出は、農作物、水中生物、土壌へ重大な汚染をひきおこした。¹⁾⁻¹⁴⁾

一般に、この流域住民には骨折や胆石が多く、短命であり、高血圧、ガン、心臓病などの疾患にかかりやすいことが懸念されている。このため飲料水の確保、農業用水の保全は当該地域における最重要課題である。このよ

うに、温泉や火山による天然の鉱毒水は無機酸性河川とも呼ばれ、草津以東の東北日本に多数存在するが外国にはほとんど例がなくわが国特有である。¹²⁾ しかしながら、有害元素を含んだ自然鉱毒水による健康への影響調査は皆無に等しい。

硫黄廃鉱からの酸性廃水は、わが国ではかつて東洋一の規模をほこった岩手県松尾鉱山の例にみられるように鉱山に特有である^{7) 8) 10) 11)}。その発生機構については、1947年にColmerら⁴⁾により鉱山の抗内水中に特殊な細菌 (Thiobacillus-Ferrobacillus intermedius など) が発見されて以来、多くの研究者によって研究されているが、酸性水の生成には微生物が関与することが生化学および生態学の両面から明らかにされてきている。鉄および硫黄酸化菌による酸の生成はつぎの反応式(1)~(4)のものが知られている。¹⁾

* 信州大学医学部 School of Med. Shinshu Univ.

- (1) $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$ (第一鉄の微生物酸化)
- (2) $\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$
- (3) $\text{S}^{2-} - \text{S}^{2-} + 3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + 16e^- + 4\text{H}^+$
- (4) $\text{S}^0 + 1.5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 119\text{K Cal}$

硫化鉄の酸化が化学的におこることはよく知られているが、ThiobacillusやFerrobacillus菌の酵素作用または触媒によっては数百倍に促進される。このような細菌の硫化鉄に対する作用の結果として形成される副産物は酸性鉱山汚染物質—酸、酸化第二鉄および水酸化第二鉄（これは非常に着色しており、水に不溶性で酸性河川の底にたい積している着色物質として知られている）、さらに硫酸イオンである。このような河川中の酸や高濃度のイオンは、環境の激変に耐えたり適応したりできない生命体（たとえば魚）に重大な影響を与える。

極めてまれではあるが酸性水中に生そくし得る魚類の体内には、水銀、銅、亜鉛、鉄などが容易にとりこまれ高濃度蓄積されることが知られている。¹³⁾¹⁴⁾

また、 α -ケト酸および安息香酸、クエン酸、酢酸などは、独立栄養鉄酸化細菌や独立栄養硫黄酸化細菌の代謝を阻害することが可能であり、嫌気性細菌による硫酸塩の硫化物への還元、高分子電解質による金属イオンの除去が酸性水等の改善に有効であることが実験的に研究されてきたが、実際の廃鉱山の場合には極めて困難であると考えられている。

さらに、酸性水の人間をはじめとする陸上生物の自然環境および健康状態にわたっての相互関連を総合的に調査・研究したものはまだない。

一方、硫黄酸化物(SO_x)および窒素酸化物(NO_x)等の大気汚染物質が大気中を輸送される過程で酸化され、これらが雨水にとりこまれて酸性化した“酸性雨”(acid rain)¹⁵⁾⁴⁴⁾(通常 $\text{pH} < 5$)は、19世紀後半から英国で産業革命後から知られており、北欧において観測されていた酸性雨現象との関連で重要視されてきている。最近、スカンジナビア半島諸国の酸性雨の原因が遠く中部ヨーロッパと英国から移流してくる大気汚染物質にあると指摘され、これが1972年6月のスウェーデンにおける国連人間環境会議(ストックホルム会議)に提出され国際的議論をまきおこしたことは記憶に新しい。現在、カナダ・アメリカの間でも国際問題化している。酸性雨による影響としては湖沼、河川等陸水系に対する影響(水中、底生生物等生態系に対するものも含まれる)、森林、土壤、建造物に対する影響、アサガオ等植物に対する影響、人に対しての眼や皮膚への影響等、多種多様なものが知られている。また、水道施設に対しては水道配管系からの金属の溶出等も知られている。

大気汚染からおこる雨水の酸性化は、陸水、湖沼の酸性化をひきおこし、土壤中のカルシウム、マグネシウム、

カリウムの溶出が増大し、溶出金属、とくにアルミニウム、マンガン、銅、カドミウムおよび鉛が酸性化水域で検出され、魚中に濃縮されることが報告されている。

$\text{pH} 4.7$ 以下の湖沼ではカワマス等が全く棲息しなくなり、溶出アルミニウムは 0.07ppm レベルで魚に有害となる²⁴⁾ことが知られている。とくに、 0.2ppm では魚は死滅する²¹⁾。また、WHOの飲料水中アルミニウムのガイドラインは 0.2ppm であり。²⁸⁾米国のかんがい用水のアルミニウムの水質基準は 5ppm である⁴⁵⁾。

以上のように、水の酸性化の原因が硫黄廃鉱からのものでも、大気汚染からのものであっても、長期的には強酸である硫酸が主因であると考えられる。

酸性雨および酸性水中の金属陽イオン(ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、銅、カドミウム、鉛、亜鉛、水銀、マンガン、チタン、ホウ素、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、ガリウム、ゲルマニウム、バナジウム、モリブデン、銀、スズ、ヒ素など)と陰イオン(硫酸イオン、塩化物イオン、硝酸イオン、亜硝酸イオン)、アンモニウムイオンなど多くのものが測定されてきているが、アルミニウムについては、雨水⁴⁴⁾中のものが報告されているのみである。このため、実際の酸性水のアルミニウムの濃度と魚類生棲数などの関連についてはほとんど説明されていない。

ところで、長野県須高地方にはわが国第2位の規模をほこった休廃止硫黄廃鉱が十数ヶ所存在し⁴⁶⁾、周辺には酸性河川($\text{pH} < 4.5$)が流れている⁴⁷⁾⁻⁵⁰⁾。

この河川の水質、底質についてはカドミウム、鉛、ヒ素、銅、亜鉛、鉄(溶解性)、マンガン(溶解性)、全クロムなどが測定され、水質的には鉛、マンガンがやや濃度が高く、底質はヒ素とマンガンの含量が多いことが報告されている⁴⁷⁾⁻⁵⁰⁾。しかしながら、魚類生棲数と関連するアルミニウムについての報告はない。今回、酸性水流域住民健康調査に関連して、酸性河川中の金属イオン(ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、鉄、銅、亜鉛、アルミニウム、マンガン)、アンモニウムイオンおよび陰イオン(硫酸イオン、亜硝酸イオン、硝酸イオン、塩化物イオン)を調査した結果、アルミニウムを検出したので報告する。

方 法

採水地点をFig.1に示した。採水は酸処理し、蒸留水で十分に洗浄したものをよく風乾したポリエチレン容器を用いて常法に従って行った。検水は全部透視度30以上であった。金属は汙過せずに直接ICP発光分光分析法(第二精工舎SPS-1100型)により、陰イオンおよびナトリウム、カリウム、アンモニウムの各イオンは河川をそのままイオンクロマトグラフ分析法(DIONEX社-2010i)で測定した。

発光分光分析法の条件を Table 1 に示した。

結果および考察

Fig.2 に 1983 年 5 月 20 日の試料の代表的なイオンクロマトグラムを示した。

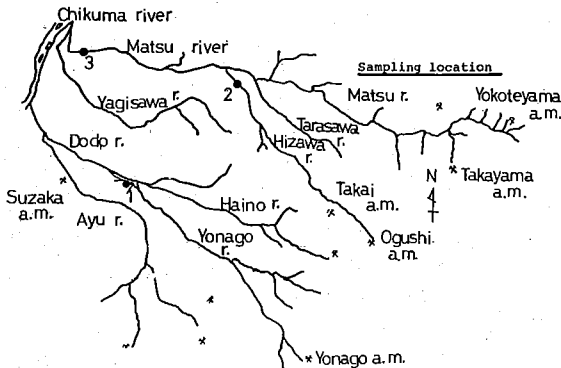


Fig. 1. Sampling location (1 ~ 3)

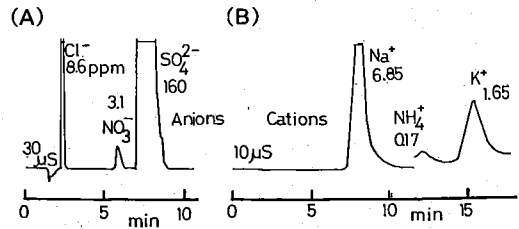


Fig. 2. Typical ion chromatograms of anions (A) and metal ions (B) in acid river water (pH 3.9), 83/5/20 from sulfur abandoned mines in the Suko area in the Nagano Pref. Instrument: DIONEX 2010i; Operating conditions: Column for anions; HPIC AG 4 50mm × 4mm + AS 4 250mm × 4mm anion fiber sup. Eluent 2.8mM NaHCO₃ + 2.25mM Na₂CO₃ 1.5ml/min; Column for cations; HPIC-CGI 50mm × 4mm + HPIC-CS-1 200mm × 4mm; sup 9mm × 100mm Eluent 5mM HCl 2.0ml/min

また、定量結果の 1 例を Table 2 に示した。

Table 2. Quantitative data (ppm)

| | pH | Cations | | | | | | | | | | Anions | | | | |
|--------------|-----|---------|------|------|------|------|------|-----|------|------|-----------------|--------|-----------------|-----------------|-----------------|--|
| | | Zn | Mn | Fe | Mg | Cu | Ca | Al | Na | K | NH ₄ | Cl | NO ₂ | NO ₃ | SO ₄ | |
| Nb 1 83/3/25 | 4.5 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 1.74 | 0.03 | 6.40 | 0.1 | 3.89 | 1.10 | — | 1.75 | 0.74 | 2.64 | 31.1 | |
| 2 83/3/25 | 4.5 | 0.03 | 0.17 | 0.26 | 4.38 | 0.03 | 17.8 | 4.9 | 3.61 | 1.21 | 0.14 | 1.25 | — | 1.77 | 147 | |
| 3 83/3/25 | 4.0 | 0.02 | 0.21 | 0.09 | 4.54 | 0.03 | 26.0 | 2.9 | 6.95 | 1.47 | 0.14 | 8.70 | — | 6.18 | 136 | |
| 1 83/5/20 | 6.1 | 0.03 | 0.10 | 0.10 | 2.45 | 0.03 | 12.3 | 0.1 | 5.19 | 1.14 | — | 2.65 | — | 2.64 | 81.7 | |
| 2 83/5/20 | 3.8 | 0.03 | 0.11 | 0.33 | 3.38 | 0.03 | 13.3 | 5.2 | 3.05 | 1.14 | 0.56 | 1.00 | — | 1.32 | 131 | |
| 3 83/5/20 | 3.9 | 0.05 | 0.24 | 0.26 | 4.51 | 0.03 | 31.7 | 4.7 | 6.85 | 1.65 | 0.17 | 8.60 | — | 3.09 | 160 | |

Table 1. Operating Conditions for ICP-Emission Spectrometry

| Instrument ICP Emission Spectrometer SPS-1100 | | Element | Wavelength |
|--|-------------------|---------|------------|
| H.F. Vol | 1.0 kw | P | 213.6 |
| R.F. Power | <5 w | Zn | 213.8 |
| Touch | Quartz | Mn | 257.6 |
| Neb. | Glass concentric | Fe | 259.9 |
| plasma gas | 16 l/min | Mg | 279.5 |
| Aux. gas | 0.2 l/min | Cu | 324.7 |
| Neb. press | 24 psi | Ca | 393.3 |
| Neb. gas | 0.5 l/min | Al | 396.1 |
| OB. height | 13 mm | | |
| Photomul. | Hamamatsu R | | |
| Slit.w. | In 20μm, out 40μm | | |
| Int. Time | 3 sec | | |
| Repetition | 5 | | |
| Others | | | |
| Standard Solution for Calibration | | | |
| P: 50mg/l; Zn: 1; Mn: 0.1; Fe: 50; | | | |
| Mg: 5; Cu: 0.1; Ca: 10; Al: 0.1 | | | |
| Minimum Detectable Concentration for less than 10% in C.V. | | | |
| P: 0.3 mg/l; Zn: 0.01; Mn: 0.005; | | | |
| Fe: 0.01; Mg: 0.001; Cu: 0.03; | | | |
| Ca: 0.001; Al: 0.15 | | | |
| Mode: SANA | | | |

Table 2 から明らかなように、わが国の河川水中の硫酸イオン濃度の平均値は 10.9ppm¹²⁾であることからいずれの試料もこれを大きくうまわり、最高 160ppmであった。このことは鮎川⁴⁷⁾、八木沢川⁴⁸⁾とほぼ同じか、これをややうまわるレベルで、河川の pH 低下とも対応するので酸性物質が硫酸であることを示唆するものである。先のわが国の河川の平均濃度¹²⁾と比較すれば、カルシウム、マグネシウムは 1 ~ 3 倍 (前者で平均 8.8 ppm, 後者で 1.9ppm¹²⁾、硝酸イオンで 1 ~ 6 倍 (同 1.15ppm¹²⁾) であり、その他は、ほぼ同じ濃度レベルであった。また、Mn もすでに報告されている値⁴⁶⁾⁴⁹⁾とほぼ同レベルであった。しかしながらアルミニウムは < 0.1 ~ 5.2 ppm と高濃度レベルを採水地点 2, 3 で検出した。(地点 1 は pH は低いものの Al は、検出限界以下であった。) このことは、魚類に対する毒性発現などの濃度が 0.07 ~ 0.2 ppm であることを考えると極めて、高

濃度である。これらの酸性河川では全く魚影を認めることができず、明らかに河川水中のアルミニウムが魚類に直接影響しているものと考えられた。

理学マーカーリーSP水銀測定装置による総水銀は、0.04～0.09ppbで、環境基準は下まわっているものの塩化物泉として知られているものよりも高い傾向であった⁵⁾。

結論とまとめ

酸性水流域住民健康調査の一環として長野県須高地方における硫黄廃鉱からの酸性河川中金属イオンおよび陰イオンの分析を行った。その結果、硫酸イオンは最高160ppmで、わが国の河川水中の硫酸イオン濃度の平均値10.9ppmの約16倍に達した。カルシウム、マグネシウムは平均濃度の1～3倍(同8.8ppm, 1.9ppm)であり、硝酸イオンは1～6倍(同1.15ppm)であったがその他はほぼ同じ濃度レベルであった。しかしながら、マンガ、アルミニウムは比較的濃度が高く、とくに、アルミニウムは中性河川では全く検出されないと考えてよいものだけに、魚類への直接的影響が考えられる。(魚類に対するアルミニウムの毒性発現濃度は0.07～0.2ppmであることが知られていることや、これらの酸性河川で全く魚影が認められないことは、土壌から溶出したと考えられるアルミニウムの寄与が大であろう。)

今後、河川水の水道水や井戸水への影響、人間の健康への影響の科学的解明、防除対策の確立等、早急な対応が望まれる。

終わりに、鮎川および八木沢川の貴重なる調査資料をご教示いただいた信州大学繊維学部桜井善雄先生ならびに水質調査およびICP発光分析法に関して適切なるご指導をいただいた渡辺義人先生に厚くお礼申し上げます。さらに、酸性廃水の形成に対する細菌学、生態学的研究の貴重なる資料をご提供いただき多くのご教示をいただいた愛知県公害調査センター近藤正夫先生、酸性雨についての最新の情報をご教示いただき、かつ貴重なる多数の資料をご提供いただいた環境庁水質保全局調査官平石尹彦先生ならびにICP発光分析法に対して適切なるご指導を賜わり、かつ最新のご研究の内容をも含めて多数の貴重なる論文をご教示いただいた東京大学理学部助教授原口紘生先生に深謝します。また、現地調査、採水に対してご指導とご協力をいただいた長野県衛生部、須坂保健所、須坂市、小布施町、高山村の関係各位に深謝します。最後に米国DIONEX社製2010 iイオンクロマトグラフによる分析について御指導御便宜をはかっていただいた安部商事㈱東京第二営業所斉藤行宣、草薙優の両氏に、またSPS1100型ICP発光分光分析装置による測定について御指導御便宜をはかっていただいた第二精工舎小山工場大橋和夫氏に感謝します。

本研究に要した経費の1部は「財団法人日本生命財団」昭和58年度研究助成金によって行われたものであり、記して謝意を表する。

(第54回日本衛生学会総会(1984年4月)において一部発表予定)

参考文献

1. P.R. Dugan 著、鈴木静夫他訳：水質汚染の化学生態学、P.141～P.158(1973)
2. D.G. Lundgren, J.R. Vestal and F.R. Tabita : The Microbiology of Mine Drainage Pollution, In " Water Pollution Microbiology, ed. by R. Mitchell, P.69～P.88(1972) Wiley-Interscience, New York.
3. 今井和民、伊勢和夫、高桑進、富永典子、岩崎秀一ほか編著：微生物の生態、8巻、P.137～P.152, P.153～P.172(学会出版センター)
4. A.R. Colmer and M.E. Hinkle : Science, 106, 253(1947)
5. Berge's Manual of determinative Bacteriology, 8th ed. The Williams & Wilkins Co., Baltimore, P.456(1974)
6. S.A. Waksman and J.S. Jotte : J. Bacteriol., 7, 239(1968)
7. 飯島伸子編著：公害・労災、職業病年表(公害対策技術同友会)(1977)
8. 村井一男：化学と生物, 18, 341(1980); 20, 485(1982)
9. 近藤正夫、荒川幸雄、高井義治：愛公セ所報, No.5, 75(1977)
10. 西嶋要三：産業公害, 18, 514(1982)
11. 横山勝雄：産業と環境, 82・11, P.20
12. 小林純：水健康診断, 岩波新書, No.777, P.21(1971)
13. 平沢富士子、小形勝、滝沢行雄、皆川興栄：日衛誌, 37, (1) 154(1982)
14. 川又秀一、山浦由郎、赤木洋勝：日本公衛誌, 29, 551(1982)
15. E.B. Cowling : Environ. Sci. Technol., 16, 110 A (1982)
16. J.S. Jacobson : J. Air Pollut. Control Assoc., 31, 1071(1981)
17. 牧野宏、大木義夫、野島秀子：全国公害研誌, 1, (No.2) 93(1978)
18. 末石富太郎：公害と対策, 18, 331(1982)
19. R. W. Shaw, Jr., R. K. Stevens and J. Bowermaster, Atmos. Environ., 16, 845(1982)

20. L. S. Evans, G. R. Hendrey, G. J. Stensland, D. W. Johnson, and A. J. Francis : *Water, Air, and Soil Pollut.* **16**, 469(1981)
21. 加藤三郎, 春日進 : *産業公害*, **19**, 569(1983)
22. 馬場義雄 : *産業公害*, **18**, 403(1982) ; **19**, 141 (1983)
23. 戸塚績 : *産業公害*, **19**, 402(1983)
24. 平石尹彦 : *大気汚染学会講演要旨集*, P.135(1983)
25. 大喜多敏一 : *公害と対策*, **19**, 1186, 1287(1983)
26. A. H. Johnson and T. G. Siccama : *Environ. Sci. Technol.*, **17**, 294 A (1983)
27. J. W. Munger, S. J. Eisenreich : *Environ. Sci. Technol.*, **17**, 32 A (1983)
28. United Nations Economic and Social Council, Economic Commission For Europe, Interim Executive Body for the Convention on Long-range Transboundary Air Pollution (Third session, Geneva, 7-11 February, 1983) ; Report on Effects of sulphur Compounds on Soil, Ground Water and Vegetation as adapted by the Working Group on Effects of Sulphur Compounds on the Environment at its second session ; Restricted ENV/IEB/ R.18, 20. September 1982, P.1
29. M.R. Deland, *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 27 A (1982)
30. B. Hileman : *Environ. Sci. Technol.*, **17**, 117 A(1983)
31. K. A. Brown : *Environ. Pollut.*, (Secs B) **3**, 47(1982)
32. D. D. Richter : *Environ. Sci. Technol.*, **17**, 568(1983)
33. J. G. Calvert, W. R. Stockwell : *Environ. Sci. Technol.*, **17**, 428 A (1983)
34. B. Hileman : *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 323 A(1982)
35. N. R. Glass, D. E. Arnold, J. N. Galloway, et al., : *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 162 A (1982)
36. N. R. Mcquaker, P. D. Kluckner, and D. K. Sandberg : *Environ. Sci. Technol.*, **17**, 431 (1983)
37. B. Hileman : *Environ. Sci. Technol.*, **17**, 401 A (1983)
38. J. Kramer and A. Tessier : *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 606 A (1982)
39. G. H. Tomlinson II. *Environ. Sci. Technol.*, **17**, 246 A (1983)
40. F. H. Chan, and M. Alexander : *Environ. Sci. Technol.*, **17**, 11(1983)
41. B. Hileman : *Environ. Sci. Technol.*, **17**, 15A (1983)
42. R. M. Logan, J. C. Derby and L. C. Duncan ; *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 771(1982)
43. 平石尹彦 : *公害と対策*, **20**, 47(1984)
44. C. Elejalde, I. Gracia and L. Gurtubay : *Anal. Proc.*, May 1981, 192
45. 野尻幸宏, 原口紘系 : *ぶんせき*, 1982, (1) 26
46. 昭和57年度長野県環境白書, P.61 ; 昭和58年度 長野県環境白書, P. 59
47. 桜井善雄, 渡辺義人, 小松典, 山岸猪久馬 : 鮎川一 鮎川水系調査報告書 (昭和50年 3月) (須坂市)
48. 桜井善雄, 渡辺義人, 中本信忠 : 八木沢川一水質現況調査報告書 (昭和53年 3月) (須坂市)
49. 機関誌鉍毒創刊号, 昭和58年 4月 (鉍毒水を考える会)
50. 長野県上高井地方 鉍毒水報道記録集, 昭和58年 4月 (鉍毒水を考える会編)
51. 中川良三 : *日本化学会誌*, 1982, (12), P.1909