

# 徳志別川鮭鱒被害調査 Ⅲ

高 安 三 次

Research on the Death of Salmon in the Tokushibetsu River. III.

Mitsugu TAKAYASU

This investigation is intended to arrest the death of adult salmon in the Tokushibetsu river caused by waste waters which are discharged from the Motokura metal mine being situated along the very upstream of the river.

According to the research work, the cause of the damages for fishes is found to be poisonous heavy metal salts contained in the mine waste waters and waters from disposed low grade ore mounds.

To stop the damages, every waters from the mine are collected as possible as complete to add slaked lime for the hydrolysis of the heavy metals contained. Then, hydrolyzed metals are settled in the following sedimentation basin and only supernatant which is free from the poisonous heavy metal is discharged to the river.

## 目 次

1. 従来の経過
  2. 銅, 亜鉛, 鉛混合溶液の魚に対する毒性
  3. 徳志別川河水の硬度 (再検討)
  4. 坑内水の石灰処理
  5. 鉱山附近各支流から流入する重金属
  6. 文珠沢から供給される重金属
  7. 被害防止対策
  8. 銅, 亜鉛等の安全限界濃度
- 文 献

## 1. 従 来 の 経 過

北海道北見国枝幸郡にある徳志別川は、古来サケ・マス (特にサクラマス) の溯上が多い河川として知られていた。1947年この河の一支流 オフタルマナイ川の上流 (河口から約 30 km) の地点に鉛, 亜鉛及び銅を主とする鉱山が発見され, 小樽の今井氏が試堀を開始した。その後採鉱の進むに従い, 鉱質の優良なことが判明し, 1960年7月三井金属工業株式会社と資金提携が成立し, 今井氏との合弁で本庫鉱業株式会社が設立され, ようやく本格的採業が開始されることになった。翌1961年5月には日産50屯規模の選鉱場も完成し, その後漸次規模を拡大して, 現在は日産110~120屯の選鉱を行っている。

鉱山の発展に伴って, 下流における水産被害がようやく顕著に現われるようになった。はじめて被害の現われたのは1961年5~6月の頃で, あたかもサクラマスの溯上がはじまった頃からであった。

徳志別川では河口から約2 km内外の処に捕獲場があり, 河川を柵で堰止め, その中央部に落し装置をつけた

---

北海道さけ・ますふ化場研究業績 第198号

捕獲装置を設置し、溯上するサケ・マス親魚を全部捕獲し、これから採卵してふ化放流することになっている。

註…サケ・マスの溯上期は例年サクラマスは4~6月、カラフトマスは7~8月、サケは9月以降である。

捕獲装置は例年5月下旬頃、雪解けの増水がややおさまった頃に取り付けるが、それより以前に溯上したものは、自由に上流に溯上することになる。

1961年は5月下旬捕獲装置の取付けが完了したが、その後数日間、魚止完成以前に溯上したサクラマスが毎日10~20尾くらいずつ斃死漂流して魚止めにかかるのがみられ、また、捕獲魚を河川水を導入した蓄養池に放養するとつぎつぎと斃死した。したがって、この年はほとんど採卵を行うことができなかった。この年蓄養池内、河川内及び沿岸（河川内で斃死し押し流されて海岸に漂着したもの）で斃死した魚の数は約12,000尾と推定された。

1962年には魚止装置は5月27日に完成したが、その完成以前の5月12日頃から毎日4~5尾の斃死魚または溺死状態の漂流魚が流下するのが見られた。5月16日頃には毎日20~30尾の漂流が見られるようになった。魚止完成後、捕獲魚は蓄養池に收容したが大多数の魚は数日中に斃死した。この年斃死魚の総数は約20,000尾と推定されている。

各種の調査、並びに簡単なる生物試験の結果、これ等被害が徳志別川の支流オファンタルマナイ川の上流にある本庫鉱山の廃水中に存する銅、亜鉛等の重金属塩類の毒性によるものと推定された。

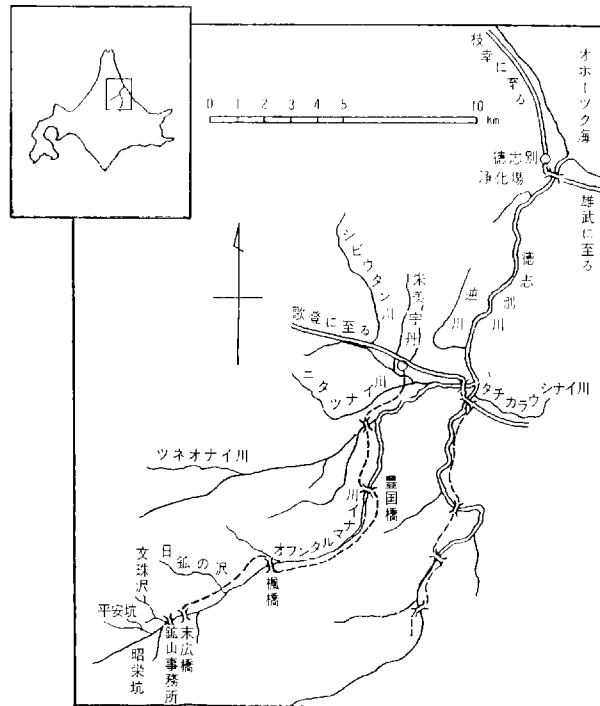
鉱山廃水（特に坑内水中）には著量の銅、亜鉛、鉛等の重金属塩類が含有されている。これらの金属含有比率は、おおよそ、銅：亜鉛：鉛=1：10：2.5の割合であった。よって銅、亜鉛及び鉛をこの割合に溶解した原液を作り、これを種々の割合に薄めて生物試験を行った。

また、徳志別川の河水は高度の軟水であって、余らの測定した結果では、おおよそ独乙度 0.7° dH 内外であった。重金属塩類の毒性は水の硬度によって著しく相違するといわれているので（Doudoroff 等）0° dH, 0.7° dH, 2.0° dH 等各種の硬度の水を作り、この水を用いて重金属混合原液を薄め、各種の濃度、各種の硬度における重金属塩類のサケ・マス稚魚に及ぼす影響を験した。その結果水温 8.0°C、硬度 0.7° dH の場合、サケ・マス稚魚の TL<sub>M(48)</sub> は、銅 0.025~0.035 ppm, 亜鉛 0.25~0.35 ppm, 鉛 0.63~0.083 ppm（前記の混合液）附近にあることが判明した。

さらに、それよりはるかに少量（同じく水温 8.0°C、硬度 0.7° dH の場合）の銅 0.01 ppm, 亜鉛 0.1 ppm, 鉛 0.025 ppm 程度の微量でも、試料魚 10 尾中 1 尾が 48 時間内に死することが明らかとなった。余はこの濃度を“最小致死濃度”（Minimum lethal dose, M.L.D.）と命名した。

一方、徳志別川のサケ・マス斃死現場附近の河水中の重金属塩類の濃度は随時測定したが、その最高、最低は下表の如く、M.L.D. 附近を上下していることがわかった。

すなわち、ある時は M.L.D. を僅かに超過し、ある時は M.L.D. 以下であった。一方、サケ・マスの斃死状況をみる



第1図 徳志別川附近図

|    | 1962, 10, 5~6測定 | 1963, 7, 20 測定 |
|----|-----------------|----------------|
| 銅  | 0.012 ppm       | 0.005 ppm      |
| 亜鉛 | 0.097 〃         | 0.098 〃        |
| 鉛  | 0.018 〃         | 0.005 〃        |

### 徳志別川鮭鱒被害調査 III

と、必ずしも溯上魚全部が斃死するわけではなく、溯上総数の一部（おそらく10%内外）が斃死している。

以上のように生物試験の結果、現場水質分析の結果、並びに現場における被害状況等が極めてよく一致していることから、この被害は全く鉱山廃水中の重金属塩類の毒性によるものと断定し、以後の調査は、専ら河水中の重金属塩類の濃度を M.L.D. 以下に減少させる方法の研究に重点をおいた。

本庫鉱山の坑内水中に、著量の銅・亜鉛・鉛等の重金属塩類を含有していることは前にも述べたが、1962年10月までは坑内水は無処理でそのまま河川に放流されていた。よって、まず坑内水の石灰処理を行い、銅、亜鉛等を水酸化物として沈澱させ、その上澄液のみを河川に放流することに改めさせた。鉱山側もこれを了承し、石灰添加装置及び沈澱池を造成した。これ等の装置は1962年11月に完成したが、それにもかかわらず翌1963年の漁期には多少被害は減少したとはいえ、なお約4,000尾の斃死をみた。

また、重金属塩類の毒性が水が硬度を高めることにより著しく低減される事実から、蓄養池に導入する河水に塩化石灰を投入して水の硬度を高め（2.0°dH 内外とした）、蓄養中のサケ・マス親魚の斃死を防止する方法についても試験し、ある程度の効果は認められたが、経費の関係及び捕獲以前にすでにある程度の毒作用を蒙ったものは救い難いことなどの理由で、実用化の見込みなきものと考え中止した。（以上は本調査報告第1報、及び第2報の概要である。

## 2. 銅、亜鉛、鉛混合溶液の魚に対する毒性

銅、亜鉛、鉛混合溶液の魚に対する毒性と水の硬度との関係については、さきにヒメマス稚魚及びサケ稚魚を試料として試験し、その結果を報告したが〔北海道さけ・ますふ化場研究報告、(1964), No. 18, p. 45~50〕、計算に多少の誤りがあつたことが発見されたので、訂正のうえ重ねてここに報告する。

試験は1963年6月中千歳市蘭越、北海道さけ・ますふ化場千歳支場において行った。試料魚としてはヒメマス稚魚及びサケ稚魚を使用した。

#### (試料魚の大きさ)

ヒメマス稚魚……ふ化後9~10週間内外、全長2.5cm内外のもの

サケ稚魚……千歳川にて採集したやや大型の稚魚、全長平均5.16cm、体重平均0.909g

#### (試験用水)

試験用水としては、硬度0°dH、0.7°dH及び2.0°dHの3種の水を使用した。オルガノ商会製軟水器に千歳支場ふ化用水を通じたものを0°dHとし、これに計算量の塩化カルシウム溶液を加えて0.7°dH及び2.0°dHの試水を作った。

#### (試験の方法)

まず銅：亜鉛：鉛の塩類を1：10：2.5の割合に含有する stock solution を作り、これを各種の硬度の水にて薄め、所望の濃度、所望の硬度の水を作った。これ等の水30lを内容約5lの硝子製パットに入れ、この中に試料魚10尾ずつを放ち、48時間の観測を行った。試験中試験容器を8.0°Cの流水中に浸漬し、試験水温を8.0°Cに保った。

#### (試験の結果)

以上のような方法で試験を行ったが、その結果は第1表の如くであった。

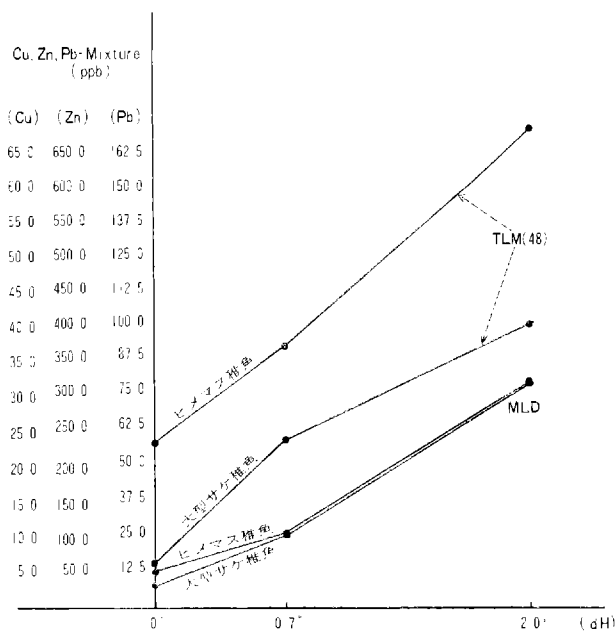
第1表の結果を図示すると第2図の如くなる。

以上の試験において、TLM<sub>(48)</sub>と共にMLD（48時間内に試料魚の最初の1尾が死する濃度）(Minimum lethal dose)に注意したのは、徳志別川におけるサケ・マスの斃死状況が、溯上魚の半数以上が斃死する場合より、むしろ溯上魚のうちの極めて少数（おそらく10%内外）が斃死する場合のほうが多いので、かかる毒性の判定にはTLMよりもMLDの方が実際に近いと考えられたからである。

以上の試験結果から、硬度0.7°dHの場合、ヒメマスまたはサケ稚魚はCu 22.5~35.0ppb、Zn 225.0~350.0ppb、Pb 56.3~87.5ppbの混合液中では48時間内に全体の50%が斃死するが、さらに、それよりはるかに低い濃度、Cu 10.0ppb、Zn 100.0ppb、Pb 25.0ppbの混合液中で、一部（全体のおよそ10%）の魚が斃死することが判明した。

第1表 銅，亜鉛，鉛の混合溶液の毒性と硬度との関係

| 試水の<br>硬度<br>(HP <sub>o</sub> ) | ヒメマス稚魚                      |   | 大型サケ稚魚                      |   | 備 考        |
|---------------------------------|-----------------------------|---|-----------------------------|---|------------|
|                                 | 48時間内に試料魚10尾中1尾が死する濃度 (MLD) | 48時間内に試料魚10尾中半数が死する濃度 (TLM) <sub>(48)</sub> | 48時間内に試料魚10尾中1尾が死する濃度 (MLD) | 48時間内に試料魚10尾中半数が死する濃度 (TLM) <sub>(48)</sub> |            |
| 0°                              | Cu …… 5.0                   | Cu …… 22.0                                  | Cu …… 3.0                   | Cu …… 6.4                                   | 表中の数字は ppb |
|                                 | Zn …… 50.0                  | Zn …… 220.0                                 | Zn …… 30.0                  | Zn …… 64.0                                  |            |
|                                 | Pb …… 12.5                  | Pb …… 55.0                                  | Pb …… 7.5                   | Pb …… 16.0                                  |            |
| 0.7°                            | Cu …… 10.0                  | Cu …… 35.0                                  | Cu …… 10.0                  | Cu …… 22.5                                  |            |
|                                 | Zn …… 100.0                 | Zn …… 350.0                                 | Zn …… 100.0                 | Zn …… 225.0                                 |            |
|                                 | Pb …… 25.0                  | Pb …… 87.5                                  | Pb …… 25.0                  | Pb …… 56.3                                  |            |
| 2.0°                            | Cu …… 30.0                  | Cu …… 64.0                                  | Cu …… 30.0                  | Cu …… 38.0                                  |            |
|                                 | Zn …… 300.0                 | Zn …… 640.0                                 | Zn …… 300.0                 | Zn …… 380.0                                 |            |
|                                 | Pb …… 75.0                  | Pb …… 160.0                                 | Pb …… 75.0                  | Pb …… 95.0                                  |            |



第2図 銅，亜鉛，鉛の混合溶液の毒性と硬度との関係  
(但 Cu : Zn : Pb = 1.0 : 10.0 : 2.5)

一方、現場河川水中の銅，亜鉛等の含有量は随時分析したが、その量は第2表の如くであった。

第2表 ふ化場附近河水分析結果

|    | 1962, 10, 5~6分析 | 1963, 7, 26分析 |
|----|-----------------|---------------|
| 銅  | 0.012 ppm       | 0.0058 ppm    |
| 亜鉛 | 0.097 〃         | 0.098 〃       |
| 鉛  | 0.018 〃         | 0.005 〃       |

註…微量の金属の定量はDDC法、若くはDitizon法によるのであるが、これ等の方法は極めて誤差をともないやすく、初期の分析結果はやや信頼性が乏しいので省略した。

これを上記毒性試験の結果と比較すると、TLM<sub>(48)</sub>よりはるかに以下であるが、MLD附近を上下している。すなわち、ある時はMLDを超え、ある時はMLDを多少下廻る程度である。これと河川内におけるサケ・マスの斃死状況、すなわち、ある時は斃死し、ある時は斃死しないことを考え合せる

と、徳志別川におけるサケ・マス被害の判定資料として、MLDが極めて有力な鍵を提供するものと考えざるを得ない。

### 3. 徳志別川河水の硬度

徳志別川河水の硬度については、さきに検定し 0.7°dH 内外の高度の軟水であることを発表したが、その後、他の研究者が異った値を発表されているので（やや高き値）念のため1965, 5, 24 重ねて採水し、EDTA法で

徳志別川鮭鱒被害調査 Ⅲ

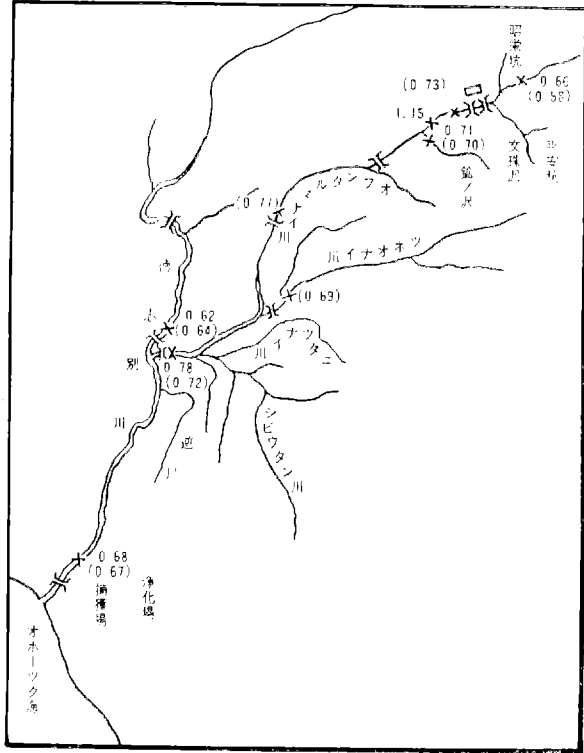
硬度を検定した。その結果を第3表に示す。また、その値を図示したものが第3図である。図中の数字は独㇔度(°dH)である。括弧なきは今回測定値、括弧内の数字は前回測定値。

第3表 徳志別川河水の硬度

| 地 点           | 硬度(°dH) |
|---------------|---------|
| 鉦山より上流        | 0.66    |
| 日鉦の沢          | 0.71    |
| オフン川, 日鉦の沢合流前 | 1.15    |
| オフン川新開橋       | 0.78    |
| 本流豊沃橋         | 0.64    |
| 捕獲場附近         | 0.68    |

すなわち、前回の測定と大差なきことを確認した。

なお、今回の測定結果中オフンタルマナイ川の日鉦の沢合流前の値は異常に高かったが、これは鉦山において多量の石灰を投入(当時1日1屯以上の石灰を使用していた)したことによる影響と考えられ、この影響は下流にも僅かながら現われているように思われた。



第3図 徳志別川河水の硬度

4. 坑内水の石灰処理

徳志別川のサケ・マス被害は、その上流にある本庫鉦山の廃水中に存する重金属塩類の毒性によるものである。廃水中最も魚族に有害なのは銅及び亜鉛の塩類であって、これ等の塩類は同鉦山の坑内水(特に平安坑)中に多く含有されている。坑内水の湧出量並びに含有成分は、時によって変動があるが、従来、随時測定した値は第4表及び第5表に示す通りである。

第4表 平安坑坑内水

| 測定月日            | 水 量                 |       | 分 析 結 果 |          |          |          |
|-----------------|---------------------|-------|---------|----------|----------|----------|
|                 | m <sup>3</sup> /min | l/sec | pH      | Cu (ppm) | Zn (ppm) | Pb (ppm) |
| 1961, 6, 22     | 0.4                 | 6.6   | 4.3     | 3.29     | 39.0     | tr.      |
| 1962, 6, 5~6    | 1.2                 | 20.0  | 4.1     | 3.04     | 30.5     | 6.38     |
| 1963, 4, 23     | —                   | —     | —       | 3.25     | 43.0     | 2.6      |
| 1963, 7, 11     | —                   | —     | —       | 8.6      | 71.5     | 2.1      |
| 1963, 10, 15~17 | 0.6                 | 10.0  | 2.8     | 9.8      | 122.0    | 0.78     |
| 1964, 8, 9      | 0.24                | 4.0   | 2.9     | 32.0     | 370.0    | 2.4      |
| 1964, 10, 29    | —                   | 約20.0 | 3.2     | 38.0     | 355      | 3.0      |
| 1965, 2, 24     | —                   | 22.0  | 3.2     | 10.0     | 373      | 1.5      |

第 5 表 昭 栄 坑 坑 内 水

| 測定月日         | 水 量                 |       | 分 析 結 果 |          |          |          |
|--------------|---------------------|-------|---------|----------|----------|----------|
|              | m <sup>3</sup> /min | l/sec | pH      | Cu (ppm) | Zn (ppm) | Pb (ppm) |
| 1962, 6, 5~6 | 0.05                | 0.8   | 4.6     | 1.22     | 2.62     | 7.60     |
| 1964, 8, 9   | 0.756               | 12.6  | 5.4     | 2.3      | 34.0     | 25.0     |
| 1964, 10, 29 | —                   | —     | 5.9     | 2.15     | 31.0     | 1.50     |
| 1965, 2, 24  | —                   | —     | 6.0     | 0.475    | 20.42    | 0.53     |

表に見るように両坑内水とも著量の銅、亜鉛を含有しているが特に、平安坑坑内水は pH も低く銅、亜鉛の含有量も大きい。しかも、平安坑坑内水は年々銅、亜鉛の含有量が増加しているようにみえる。これは、同坑には硫化鉱が多く、その風化によって硫酸を生成し、これが銅、亜鉛を溶出することによるものである。

これ等の坑内水は 1962 年 10 月までは、何等の処理もせず、そのまま河川に放流されていた。1962 年 11 月石灰処理設備が完成し、一応石灰を添加したのち、沈澱池に収容し、銅、亜鉛等を沈澱させた後、その上澄水のみを河川に放流することに改められた。

しかし、その当時は石灰の投入量も少なく（1 日 200~300 kg 程度）、石灰添加装置もはなはだ不完全で、一定時間ごとに（概ね 2 時間ごと）人力で石灰を投入し、これに水を一方から加え、他方から石灰をともなった水を流し出すような方法であったため、石灰の投入は断続的であり、時には、石灰の補給を失念するようなおそれさえあった。1963 年の漁期はあたかもこの時代に相当し、石灰の投入の充分でなかったためか、河川内の斃死魚の数も約 4,000 尾に達した。この事は、石灰の投入量が不足のためであろうと考えられたので、十分に銅、亜鉛を沈澱させるためには、何程の石灰を加えたらよいかということを知るために、石灰の添加量と上澄液中に残留する銅、亜鉛の量に関する試験を行った。

銅、亜鉛の溶液に石灰を添加すると、pH が漸次アルカリ性に傾き、これと共に水酸化銅、水酸化亜鉛の沈澱が起こる。この沈澱の生成は、pH がアルカリ側に進むに従い増加する。したがって、これと共に上澄水中の銅、亜鉛は減少する。

豊羽鉱山の建部氏は、かつて、この間の関係について試験されたが、氏は鉱水中から有用金属を回収することを目的とされたので、主として酸性側について試験され、pH 7.0 よりアルカリ側については詳細な試験を行われなかった。よって筆者は、アルカリ側についての試験を補足し、pH の変化と溶液中に残存する銅、亜鉛量との関係を試験した。試験の結果をつぎに第 6 表及び第 4 図に示す。

第 6 表 pH の変化と溶液中に残存する Cu, Zn の量

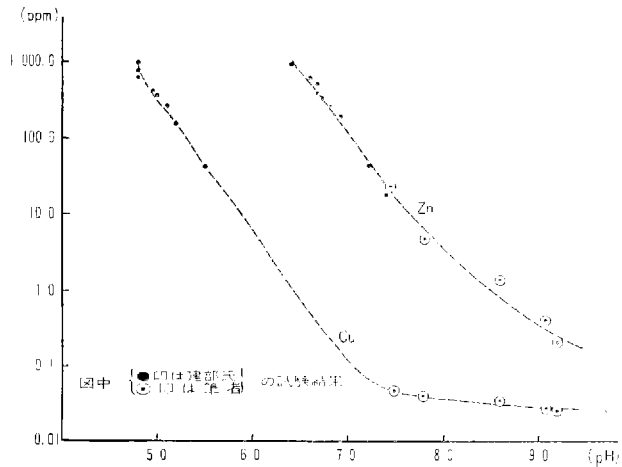
| Cu   |               | Zn   |               |
|------|---------------|------|---------------|
| pH   | 溶液中の残存量 (ppm) | pH   | 溶液中の残存量 (ppm) |
| 4.80 | 1,000.0       | 6.4  | 1,000.0       |
| 4.80 | 814.0         | 6.6  | 842.0         |
| 4.80 | 715.0         | 6.65 | 711.0         |
| 4.95 | 533.0         | 6.65 | 545.0         |
| 5.00 | 440.0         | 6.70 | 433.0         |
| 5.10 | 280.0         | 6.80 | 281.0         |
| 5.20 | 114.0         | 6.80 | 174.0         |
| 5.50 | 31.0          | 7.20 | 66.0          |
|      |               | 7.40 | 17.0          |
| 7.50 | 0.038         | 7.50 | 22.4          |
| 7.80 | 0.037         | 7.80 | 6.55          |
| 8.60 | 0.030         | 8.60 | 1.23          |
| 9.05 | 0.025         | 9.05 | 0.415         |
| 9.20 | 0.023         | 9.20 | 0.153         |

徳志別川鮭鱒被害調査 III

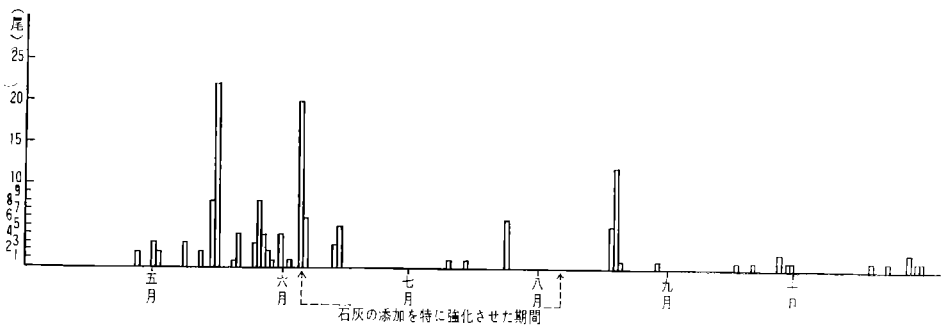
本試験で明らかのように、pH 7.5 附近になると溶液中に残存する銅は、殆んど最低に近くなるが、亜鉛はなお 22.4 ppm も残存する。さらに、石灰を加えて pH を高くするに連れて亜鉛の残存量は漸減し、pH 9.05 で 0.415 ppm、pH 9.20 で 0.153 ppm になる。すなわち、銅亜鉛を共にできるだけ完全に沈澱させるためには、少なくとも pH 9.0 以上になるように石灰を加える必要があると結論した。

以上の結論に基づき、沈澱池の放流水の pH が 9.0 以上になるまで石灰を加えることを鉱山側に要請したが、これの実施について鉱山保安監督局では、pH 7.0 以上になれば大部分の銅、亜鉛は沈澱するという見解を採っていたため（放流水の pH を 9.0 以上にすることは、水産側要請の廃水放流基準、pH 6.5~8.5 にも撞着する）、容易に実現しなかった。しかし、再三折衝の結果、試験的にとりあえず向う 1ヶ月間ということで、1964年6月5日から実施された。

しかし、当時は降雨が多かったことや、pH 9.0 を保持するためには莫大な量の石灰を必要とし、鉱山として経済上の負担が大きいこともあって、pH 9.0 の値は完全には保持されなかったが、石灰の投入量をかなり増加したため（時には 1日 1.0~1.5 ton の石灰を使用している）、放流水の pH は概ね 7.5~8.5 の範囲にあった。



第4図 pH の変化と溶液中に残存する Cu, Zn の量



第5図 1964年度徳志別川湖上親魚日日斃死数

第5図は1964年の漁期中における、日々の河川内湖上親魚斃死数を記録したものであるが、石灰の添加を強化した期間（当初1ヶ月の約束であったが、実際には2ヶ月継続された）はやや斃死数が減少しているように見受けられた。しかし、完全に斃死を防止し得るまでには至らなかった。さらに、日々の沈澱池放流水の pH の変化と、下流における斃死魚数との関係を精査しようと考えたが、資料不備のため、その関係を明らかにすることはできなかった。

5. 鉱山附近各支流から流入する重金属

前節に述べたように、徳志別川の鉱害は主として坑内水によると考えられたので、坑内水の石灰処理を強化させたが、結果としては、サケ・マスの被害を完全に防止することはできなかった。このことから、坑内水以外から来る重金属が意外に大きいのではないかという疑いが起った。

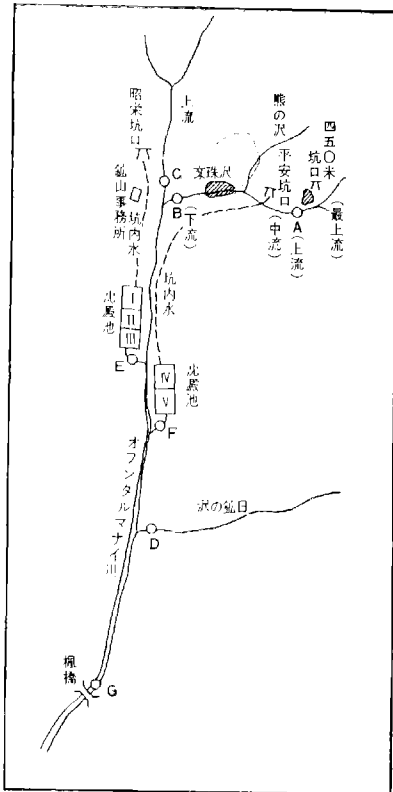
本鉱山地帯は到る処に鉄床が分布しており、随所に露頭も見られるような状態であるから、オファンタルマナイ川に合流する多数の細流中には、多少にかかわらず銅、亜鉛等の重金属が溶存している。これ等の細流から供給

第7表 各支流から供給される重金属

| 月 日      | (I) 地 点                    | (II) PH | 流 水 量                       |              | 分 析 値  |         |          | 毎 秒 流 出 重 金 属 総 量 |                 |               | 各 支 流 か ら 出 る 重 金 属 の 百 分 率 |    |    |       |       |       |
|----------|----------------------------|---------|-----------------------------|--------------|--------|---------|----------|-------------------|-----------------|---------------|-----------------------------|----|----|-------|-------|-------|
|          |                            |         | (III) (m <sup>3</sup> /min) | (IV) (ℓ/sec) | (V) Cu | (VI) Zn | (VII) Pb | (VIII) Cu (V×IV)  | (IX) Zn (VI×IV) | X Pb (VII×IV) | B+C+D+E+F                   | Cu | Zn | Pb    |       |       |
| 39. 8. 9 | 文 珠 沢 中 流 ㊸                | 3.90    |                             | 80.0         | 0.35   | 5.70    | 0.05     | 28.0              | 456.0           | 4.0           |                             |    |    |       |       |       |
|          | 文 珠 沢 下 流 ㊹                | 3.50    |                             | 186.0        | 1.1    | 16.8    | 0.4      | 204.0             | 3123.0          | 74.4          |                             |    |    | 90.4  | 85.4  | 97.0  |
|          | フオンタルマナイ<br>川 鉄 山 より 上 流 ㊺ | 6.80    |                             | 1530.0       | 0.003  | 0.001   | 0.00     | 4.59              | 1.53            | 0.0           |                             |    |    | 2.03  | 0.042 | -     |
|          | 日 鉱 の 沢 ㊻                  | 6.50    |                             | 187.0        | 0.068  | 0.56    | -        | 12.7              | 104.8           | -             |                             |    |    | 5.623 | 28.6  | -     |
|          | 第 5 号 沈 澱 池 排 水 ㊼          | 9.20    |                             | 18.0         | 0.036  | 1.0     | 0.04     | 0.648             | 18.0            | 0.72          |                             |    |    | 0.287 | 0.492 | 0.95  |
|          | 第 5 号 沈 澱 池 排 水 ㊽          | 7.20    |                             | 11.2         | 0.33   | 37.0    | 0.13     | 3.7               | 415.0           | 1.46          |                             |    |    | 1.64  | 11.32 | 1.93  |
|          | 合 計<br>㊾+㊿+①+②+③           |         |                             | 3063.0       | 0.04   | 0.94    | 0.05     | 225.94            | 3662.3          | 76.58         |                             |    |    | 100.0 | 100.0 | 100.0 |
|          | 楓 橋 ㊿                      | 6.75    |                             |              |        |         |          | 122.52            | 2880.0          | 153.15        |                             |    |    |       |       |       |
|          | (参 考)                      |         |                             |              |        |         |          |                   |                 |               |                             |    |    |       |       |       |
|          | 平 安 坑 々 内 水                | 2.9     | 0.24                        | 4.0          | 32.0   | 370.0   | 2.4      | 128.0             | 1480.0          | 9.6           |                             |    |    |       |       |       |
|          | 昭 柴 坑 々 内 水                | 5.4     | 0.756                       | 12.6         | 2.3    | 34.0    | 25.0     | 28.0              | 429.0           | 315.0         |                             |    |    |       |       |       |
|          | 弊 化 場 附 近 河 水              | 7.05    |                             |              | 0.0043 | 0.106   | 0.0045   |                   |                 |               |                             |    |    |       |       |       |



徳志別川鮭鱒被害調査 III



第6図 鉦山附近略図

される重金属の絶対量が大きければ、如何に坑内水のみを処理しても、効果は期待できない。よって、各支流の水を採水し、重金属の溶存量とその流量を測定し、重金属の供給源としての各支流の比重の比較を試みた。

以上の目的から第6図に示すA……Gの7点で採水し、その流量と金属の含有量をできるだけ正確に測定した。以上のうち、B……Fの5点はオファンタルマナイ川に流入する重金属の主な供給源と考えられるもので、Gはこれらの合計に相当するものである。

これ等各点の水の分析結果は第7表に示した通りである。測定を行ったのは降雨の直後で河川は著しく増水していた。文珠沢も平常は50~60 l/sec程度であるのに、当日はその3倍以上に増水していた。従って、重金属の流出量も平常より多かったと思われるが、それにしても、文珠沢から供給される重金属が予想以上に多いことが注目された。各支流から供給される重金属の総量に対し、文珠沢から供給される重金属の百分率は、Cu……90.4%、Zn……85.4%、Pb……97.0%に達している。従来、坑内水から来る銅亜鉛を重視していたが、それよりもはるかに多量の銅、亜鉛が文珠沢から供給されている。従って、坑内水の石灰処理を如何に強化しても、文珠沢の河水に何等かの処理を加えなければ、除害の効果は到底期待できないことが判明した。

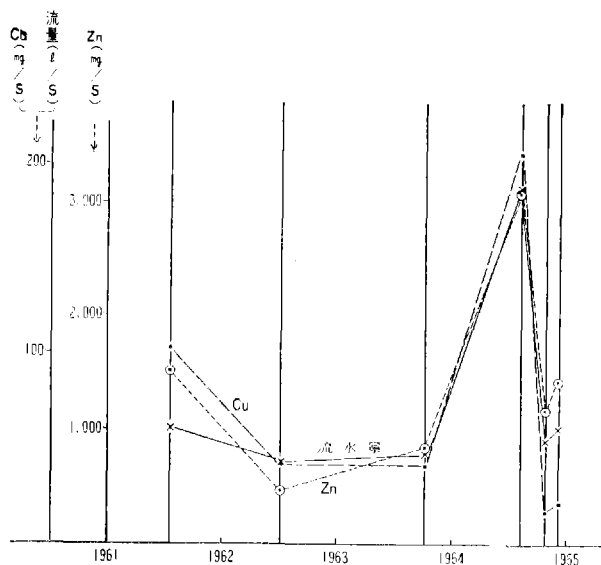
6. 文珠沢から供給される重金属

以上によって、文珠沢から供給される重金属が意外に大きいことが判明したが、さらに、これを確かめるために、1954年10月29日、

第8表 文珠沢から供給される重金属

| 月 日              | I<br>地 点    | II<br>pH | III<br>流量<br>(l/sec) | 分 析 値    |         |          | 重 金 属 の<br>毎 秒 流 出 量 (mg/sec) |                       |                      | 備 考           |
|------------------|-------------|----------|----------------------|----------|---------|----------|-------------------------------|-----------------------|----------------------|---------------|
|                  |             |          |                      | IV<br>Cu | V<br>Zn | VI<br>Pb | VII<br>Cu<br>(IV×III)         | VIII<br>Zn<br>(V×III) | IX<br>Pb<br>(VI×III) |               |
| 1961, 6, 22      | 文珠沢中流<br>下流 | 4.60     | 8.2                  | 2.78     | 6.4     | tr.      | 22.8                          | 52.5                  | —                    |               |
|                  |             | 4.00     | 60.0                 | 1.70     | 25.0    | —        | 102.0                         | 1,500.0               | —                    |               |
| 1962, 6, 5~6     | 中流<br>下流    | 4.60     | 10.0                 | 0.35     | 2.90    | 0.92     | 3.5                           | 29.0                  | 9.2                  | Pbの測定値はやや疑わしい |
|                  |             | 4.60     | 42.0                 | 0.98     | 10.75   | (22.0)?  | 41.2                          | 452.0                 | (924.0)?             |               |
| 1963, 5<br>15~17 | 最上流         | 7.00     | 26.66                | 0.014    | 0.25    | tr.      | 0.374                         | 6.14                  | —                    |               |
|                  | 中流          | 4.40     | 28.66                | 0.35     | 3.10    | 0.236    | 10.04                         | 89.0                  | 6.76                 |               |
|                  | 下流          | 3.60     | 48.0                 | 0.85     | 17.10   | 0.13     | 40.8                          | 820.0                 | 6.25                 |               |
| 1963, 8, 9       | 下流          | 3.50     | 186.0                | 1.1      | 16.8    | 0.4      | 204.3                         | 3,123.0               | 74.4                 |               |
| 1964, 10, 29     | 最上流         | 6.90     | 20.0                 | —        | 0       | —        | —                             | —                     | —                    |               |
|                  | 上流          | 3.80     | 30.0                 | 0.14     | 9.9     | —        | 4.2                           | 297.0                 | —                    |               |
|                  | 中流          | 3.80     | 31.8                 | 0.135    | 9.35    | 0.012    | 4.3                           | 298.0                 | 0.38                 |               |
|                  | 下流          | 3.40     | 54.3                 | 0.315    | 21.28   | 0.03     | 17.1                          | 1,157.0               | 1.63                 |               |
| 1964, 12, 10     | 中流          | 3.75     | 30.0                 | 0.15     | 10.25   | 0.03     | 4.5                           | 306.0                 | 0.9                  |               |
|                  | 下流          | 3.40     | 60.0                 | 0.35     | 23.71   | 0.08     | 21.0                          | 1,422.0               | 4.8                  |               |
| 1965, 2, 14      | —           | —        | —                    | —        | —       | —        | —                             | —                     | —                    | 積雪のため採水不能     |

(本表中最上流, 上流, 中流, 下流とあるは第6図を参照せられたし。)



第 7 図 文珠沢の流量と銅、亜鉛の流出量

1954年12月10日の2回にわたり、重ねて測定を行った。第8表はそれ等の資料並びに過去数回にわたって測定した文珠沢に関する資料を取りまとめたものである。

第8表を見ると、1964年8月9日の測定値は、従来の測定値並びにその後重ねて測定した2回の値にくらべて、きわだって大きい。これは、前にも述べたように、1964年8月9日は大雨の直後で、水量が極めて大きかったこと（平常の3倍以上）によるものである。すなわち、文珠沢から排出される重金属の量は流水量の多少に関係する。試みに、第8表から文珠沢下流の流量と銅、亜鉛の流出量との関係を trace してみると第7図のようになる。

すなわち、文珠沢の流量の大小と、排出される銅、亜鉛との間には、極めて密接な比例関係のあることがわかる。

さらに、第8表を精査すると、文珠沢の上流から下流に至るにしたがって、銅、亜鉛の含有量が漸次増加していることが明瞭にうかがわれる。すなわち、最上流では銅、亜鉛の含有量は trace もしくは極めて微量であるが、上流部、中流部でやや増加し、下流部に至って顕著に増大している。この間の関係は第9表によって明瞭に示されている。

第 9 表 文珠沢の上、中流及び下流部から排出される重金属の比率

| Cu, Zn の<br>流出量<br>(mg/sec) | 1961, 6, 22      |                    | 1962, 6, 5~6    |                  | 1963, 10, 15~17  |                  | 1964, 10, 29    |                    | 1964, 12, 10    |                    | Range                    |                          |
|-----------------------------|------------------|--------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|--------------------|-----------------|--------------------|--------------------------|--------------------------|
|                             | Cu               | Zn                 | Cu              | Zn               | Cu               | Zn               | Cu              | Zn                 | Cu              | Zn                 | Cu                       | Zn                       |
| 最上流<br>(下流を100<br>として%)     | —                | —                  | —               | —                | 0.374<br>(0.915) | 6.14<br>(0.75)   | —               | —                  | —               | —                  | 1.0%以下                   | 1.0%以下                   |
| 上流又は中流<br>(下流を100<br>として%)  | 22.8<br>(22.4)   | 52.5<br>(3.5)      | 3.5<br>(8.5)    | 29.0<br>(3.5)    | 10.04<br>(24.6)  | 89.0<br>(10.85)  | 4.25<br>(25.0)  | 297.5<br>(25.7)    | 4.5<br>(21.4)   | 306.0<br>(21.5)    | (8.5~25.0%)<br>平均 20.38% | (3.5~25.7%)<br>平均 13.59% |
| 下流<br>(下流を100<br>とす)        | 102.0<br>(100.0) | 1,550.0<br>(100.0) | 41.2<br>(100.0) | 452.0<br>(100.0) | 40.8<br>(100.0)  | 820.0<br>(100.0) | 17.1<br>(100.0) | 1,157.0<br>(100.0) | 21.0<br>(100.0) | 1,422.0<br>(100.0) | 100.0%                   | 100.0%                   |

すなわち、下流部の銅、亜鉛の排出量を 100 とし、最上流、上流（または中流）各部における排出量の百分率を計算してみると、最上流部では銅、亜鉛とも 1.0% 以下であるが、上、中流部では銅は 8.5~25.0%、平均 20.38%、亜鉛は 3~25.7%、平均 13.59% である。この事は、文珠沢河畔にズリの堆積場があり、これが風化して銅、亜鉛を溶解流出して来るものであることを如実に物語るものである。

鉱山では、採掘した鉱石中、低品位のもの（選鉱価値の乏しいもの、いわゆるズリ）を選別して投棄するのであるが、これらのズリの堆積場はおおよそ 2ヶ所に分かれている。それ等の位置は、前掲第6図中に斜線を施した部分で示した。そのうち1ヶ所は文珠沢の上流にある 450 m 坑口附近にあって、その堆積量は約 2,000 m³ である。他の1ヶ所は平安坑の主坑口、380 m 坑口の下流にあって、その堆積量は約 7,000 m³ である。下流部のものは現在毎日投棄を続けているので、漸次堆積量は増加しつつある。なお、この下流部の堆積場には、1960年以前、今井鉱山時代に採掘されたやや高品位の鉱石も含まれているといわれ（当時は選鉱の設備がなかったため、やや高品位のものも投棄して顧みなかった）、その中には可なり高品位の鉱石約 700 屯も含まれていると称され

### 徳志別川 鮭 鱒 被害 調査 III

ている。これらの低品位の鉱石が風化し、そのうちに含有されている硫化鉱が酸化して硫酸を生成し、この硫酸が鉱石中の重金属を溶出するものである。

鉱山では、一応、ズリの堆積場附近は暗渠とし、河川水は暗渠内を通り、河川水がズリに直接触れないようにしているが、現在の暗渠は坑木を組合わせて作ったもので、完全に水密でないため、河水とズリとの接触を完全に防止する役目を果たしていない。従って、ズリから溶け出した重金属が暗渠の側壁及び天井の隙間から暗渠に浸入し、暗渠内の河川水に合流する結果となっている。

これを要するに、オプンタルマナイ川を汚染している銅、亜鉛等の重金属の90%以上は、文珠沢河畔に投棄されたズリから溶出したもので、その大部分(80%以上、すなわち、全体の72%以上)は平安坑坑口の下流にあるズリ堆積場から流出するものである。

## 7. 被害防止対策

徳志別川のサケ・マス被害が、本庫鉱山廃水中に含有される銅、亜鉛等の重金属塩類の毒性に原因することは、今までの調査によって明らかである。これ等の重金属塩類の最も大きな原因をなすものは2つある。その1は坑内水であり、その2は文珠沢の河畔に投棄されたズリである。これ等から来る重金属を完全に防止するには、つぎの施策が必要である。

### (1) 坑内水石灰処理の励行

これは現在も実行されているが、放流水のpHが9.0内外を保つよう十分に石灰を投入する必要がある。……但し、これは(2)の施策が完全に実行されれば、pH 8.0内外を保てば充分であるかも知れない。

### (2) ズリからの重金属の流出を完全に防止する

このためには、ズリの堆積場を完全に河水から隔離し、堆積場内の滲出水は別に導いて、完全な石灰処理を行わなければならない。それにはつぎの諸施策が必要である。

(a) 河水を隧道もしくは完全な暗渠(開渠)で導き、ズリを河水に接触させないようにする。

(b) 堆積場の兩岸に完全な山腹水路を設け、兩岸の山腹から流下する雨水を完全に遮断する。

(c) ズリ堆積場の下端に完全な堰堤を設け、堆積場(総面積約10,000 m<sup>2</sup>)内に降った雨水を堰止め、堰堤内の滞溜水は別に導いて完全に石灰処理を行い、銅、亜鉛等の重金属を沈澱除去し、その上澄水のみを放流する。

筆者は、以上の諸施策を実施することが、徳志別川の鉱害を根絶する上に絶対必要であると考えたので、直ちにこれが実施を鉱山側に要請した。

以上諸施策のうち、(1)の坑内水の石灰処理は、とも角も実施されており、残されたのは(2)の(a)、(b)、(c)の3項であったが、種々折衝の結果、ようやく(a)、(b)の2項だけは実施することになった。しかし、(c)は鉱山側としては、その必要がないという見解をとっていたので、容易に実施をみなかった。ここにおいて筆者は、ズリから滲出する滲出水がどれだけの影響をもたらすかについて再検討を行った。

1965年8月9~10日(当時第8図に示した山腹水路及び切換水路はほぼ完成していた)重ねて鉱山廃水及び河水の分析を行ったが、その結果は第10表の通りであった。

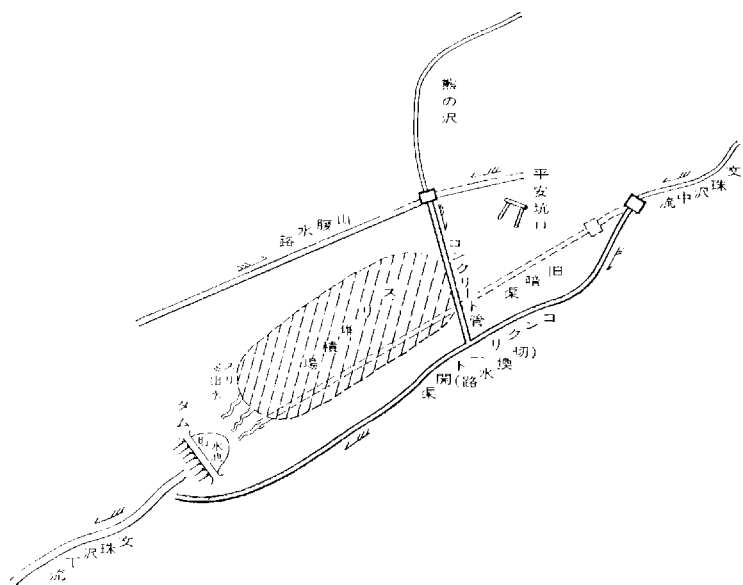
第10表 鉱山廃水及び河水分析結果

| 1965年8月9~10日 |            | pH   | Cu       | Zn        | Pb       | 流 水 量           |
|--------------|------------|------|----------|-----------|----------|-----------------|
| 1            | 文珠沢上流ズリ浸出水 | 5.00 | 1.25 ppm | 19.06 ppm | 0.71 ppm | 少量(0.01 l/s 内外) |
| 2            | 文珠沢中流      | 5.20 | 0.02     | 2.72      | 0.27     | 36.8 l/s        |
| 3            | 文珠沢下流ズリ浸出水 | 3.30 | 7.4      | 90.2      | 1.15     | 3.34            |
| 4            | 文珠沢下流      | 5.20 | 0.9      | 9.77      | 0.6      | 110.0           |
| 5            | 平安坑坑内水     | 3.20 | 8.5      | 136.9     | 1.69     | 12.42           |
| 6            | 昭栄坑坑内水     | 5.80 | 0.25     | 3.41      | 2.78     | 10.0            |
| 7            | 第3沈澱池排水    | 9.00 | 0.055    | 0.264     | 1.26     | 10.0            |
| 8            | 第5沈澱池排水    | 9.20 | 0.010    | 0.448     | 2.65     | 26.7            |
| 9            | ふ化場附近河水    | 6.70 | 0.0075   | 0.051     | 0.012    | —               |

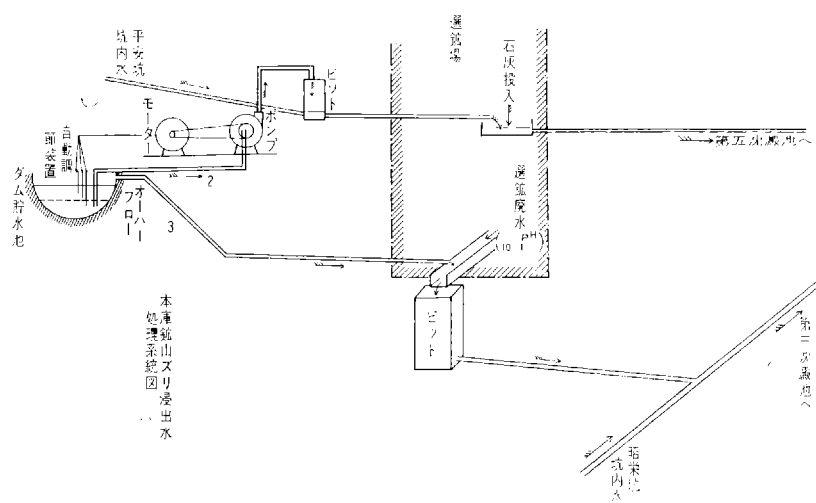
第 9 表で明らかなように、第 9 表の (3) 文珠沢下流ズリ浸出水から毎秒排出される銅、亜鉛の絶対量はかなり大きい。このデータを示して重ねて折衝した結果、ようやく鉱山側も堰堤を追加することに同意し、1965 年 9 月 25 日頃第 8 図に示すような文珠沢ズリ堆積場に対する被害防除設備が完成した。

第 9 図は堰堤内に滞留したズリ浸出水の処理系統図であって、図に示したように、自動調節装置付ポンプにて間断なく汲み上げられるようになっている。ポンプの容量は  $0.2\text{ m}^3/\text{min}$  位で、晴天時のズリ浸出水の水量はややこれを下回る程度であった。また、大雨の場合に備え overflow 排水口（径 3"）を設け、これ等の排水はいずれも石灰処理の後放流される。

以上の設備が完成したのは 9 月末で、すでに 1965 年度の漁期はほぼ終了したので、その結果は来年度の漁期に判明するであろう。



第 8 図 文珠沢ズリ堆積場被害防除設備



第 9 図 ズリ浸出水処理系統図

## 8. 銅、亜鉛等の安全限界濃度

徳志別川のサケ・マス被害は銅、亜鉛等の重金属塩類の毒性によるものであるから、これを防除するためには、河水中の銅、亜鉛等の濃度を、魚族に対する安全限界濃度以下にすることが必要である。その安全限界濃度を如何なる点に定めたらよいかということについては、現在までの研究からでは決定することが困難である。

しかし、前節の試験からサケ・マス稚魚に対する TLM<sub>(48)</sub> (48 時間内に試料魚の半数が死ぬ濃度) 及び MLD (48 時間内に試料魚 10 尾中 1 尾が死ぬ濃度) に対する概念を得た。これらの結果及び諸学者によって試験されたこれ等金属の有害極量に関する値等から、銅、亜鉛等の安全限界濃度について考察してみよう。

さに筆者は MLD なる値を提唱したが、これは水中に溶存する重金属が、48 時間内に試験魚の最初の 1 尾を殺す程度の濃度をいい、それ以下の濃度では 48 時間内には斃死が起こらない。すなわち、MLD 以下では一

徳志別川 鮭 鱒 被害 調査 III

応魚は死なないはずであるが、たとえ死なないとしても、魚がその水を嫌忌するとか、また、摂餌、生殖、栄養その他の面で、生理的に何等かの影響を及ぼす場合がないとはいえない。魚が健全で正常な生活を営み得るような環境は、MLDよりはるかに以下にあると考えなければならない。

一般に常識的には、 $TLM_{(48)}$ の $1/10$ を以て安全限界と考えられている。この考え方からすれば、サケ・マス稚魚に対する銅、亜鉛、鉛の混合溶液の $TLM_{(48)}$ は

|         |                 |    |           |
|---------|-----------------|----|-----------|
| 銅……………  | 22.5~35.0 ppb   | 平均 | 29.0 ppb  |
| 亜鉛…………… | 225.0~350.0 ppb | 平均 | 290.0 ppb |
| 鉛……………  | 56.3~87.5 ppb   | 平均 | 72.0 ppb  |

(但し温度8.0°C、硬度0.7°dHの場合)

であった。それゆえ、それ等の $1/10$ すなわち

|         |          |        |
|---------|----------|--------|
| 銅……………  | 2.9 ppb  | } の混合液 |
| 亜鉛…………… | 29.0 ppb |        |
| 鉛……………  | 7.2 ppb  |        |

が、一応、安全限界濃度と考えることができる。

サケ・マス族の魚に対する銅、亜鉛等の毒性については、多くの学者の研究がある。そのうち最も新しく、かつ、最も信頼性に富むと思われるのは、CanadaのMiramichi河の鉱害に関連して行われたJ. B. Sprague<sup>2)3)1)</sup>氏の研究である。氏は、大西洋サケ(Atlantic salmon, *Salmo salar*)の幼魚を材料として、銅、亜鉛及びその混合溶液の毒性を試験した。氏は、致死限界濃度としてILL……Incipient lethal levelなる語を用いているが、ILLとは48時間内に試験魚の半数が死ぬ最小の濃度を示すものようである。(それ以下の濃度では長時間……5日以上…作用させても50%致死が起らない。)従って実質的には $TLM_{(48)}$ と殆んど同様と考えられる。氏の試験結果によると、ILLは

|         |           |
|---------|-----------|
| 銅……………  | 48.0 ppb  |
| 亜鉛…………… | 600.0 ppb |

銅、亜鉛の混合液では、銅、亜鉛それぞれのfractionの合計に等しい。

(但し、水温15°C、硬度1.12°dHの場合)

とのことである。例えば、銅…24.0 ppb、亜鉛…300.0 ppbの混合溶液の場合銅、亜鉛はそれぞれ0.5ILL<sup>0)</sup>であるから、両者の合計は1.0ILLとなり、48時間内に試験魚の半数が死ぬ。この事は、従来Doudoroff等の述べたところと矛盾している。Doudoroff等は銅、亜鉛の混合液の場合、その毒性は、個々の毒性の合計よりSynergisticに強まると述べている。

この事はとも角として、Sprague氏の大西洋サケの幼魚について得た結果と、筆者のヒメマス稚魚及び鮭稚魚を材料として、銅、亜鉛及び鉛の混合溶液の毒性について試験した結果とを比較してみよう。ただ、ここに注意しなければならないことは、両者の実験の条件に若干の差があることである。例えば、つぎの通りである。

|                       | Sprague 氏の実験                      | 筆 者 の 実 験                                |
|-----------------------|-----------------------------------|--|
| 試 験 水 温 (°C)          | 15.0°C                            | 8.0°C                                    |
| 試 水 の 硬 度 (°dH)       | 1.12°dH                           | 0.7°dH                                   |
| 試 験 魚 の 種 類 及 び 大 き さ | 大西洋サケ<br>全長 6.4~11.7 cm 平均 8.5 cm | ヒメマス稚魚 全長平均 2.5 cm<br>サケ 稚魚 全長平均 5.16 cm |
| 金 属 の 種 類             | 銅、亜鉛                              | 銅、亜鉛及び鉛                                  |

一般に魚の薬品に対する抵抗力は、水温の高いときは弱まり、硬度の高いときは強まる。また同じ魚種では、一般に幼いものより、高い年齢のものが弱い。また、金属の種類も、前者は銅、亜鉛2種であるが、後者は鉛を加えて3種である。それゆえ、両者の結果を直ちに比較することは困難であるが、水温と硬度との関係は一応大体において相殺されると考えられるし、鉛は銅、亜鉛にくらべてはるかに毒性が少ないと考えられるから、一応無視することとして、比較を試みる。

筆者の得た $TLM_{(48)}$ の値は、銅…29.0 ppb、亜鉛…290 ppb(ヒメマス及びサケを平均して)であるが、これをSpragueのILLの値、銅…48 ppb、亜鉛…600 ppbのfractionに換算すると

銅……… 29/48 = 0.604 I L L  
 亜鉛………290/600=0.483 I L L  
 合計……… 1.087 I L L

すなわち、その合計はほぼ 1.0 I L L に近い。両者の結果は大体において近似しているとみて差支えないようである。

このほか、銅、亜鉛等の重金属の魚に対する毒性については、つぎのような研究がある。Lloyd and Herbert<sup>6)</sup> は硬度 1.12°dH の水中で、rainbow trout を試料魚として銅及び亜鉛の I L L として、50 及び 700 ppb なる値を報告している。

Liepolt, R and E. Weber<sup>7)</sup> も rainbow trout を用いて同様な硬度の水で試験し、銅の I L L として 100 ppb 附近の値を得ている。これは、前者等にくらべて殆んど 2 倍に近い。このことは試験の水温が 10°C の低温であったためと思われる。

Maloney and Palmer<sup>8)</sup> (1956) は 2.3°dH の水中で、49.0°ppb の銅が fathead minnow に 5 日間に 50% の死亡率を示したと報告している。これは、大体 I L L に近いと思われる。

Tarzwel and Henderson<sup>9)</sup> (1960) は 1.12°dH の水中で、fathead minnow を材料として、銅の I L L として 50 ppb という極めて近い値を報告している。これ等の結果は、試験の条件や、試験魚種の相違にもかかわらず、大体において極めてよく一致している。

以上は重金属塩類の魚に対する致死極量に関する諸家の研究結果であるが、魚が有毒物質を感知し、これを嫌忌する、いわゆる嫌忌極量についても 2~3 の研究がある。

筆者は<sup>10)11)</sup> 1924 年及び 1955 年、独自の方法で、種々の薬品の山女魚に対する嫌忌極量を試験したが、その際、重金属塩類についてはつぎの如き値を得た。

銅………4.8 ppb……(CuSO<sub>4</sub> として 0.012 ppm より換算す)  
 亜鉛………115.0~130.0 ppb……(ZnCl<sub>2</sub> 0.24 ppm, ZnSO<sub>4</sub> 0.28 ppm 等より換算)  
 鉛………293.0 ppb……(Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 0.46 ppm より換算)

但し、これ等はいずれも単一の溶液のみについての試験であって、これ等の混合液については試験しなかった。

Sprague<sup>2)3)1)</sup> (1964) も、氏独自の方法で Atlantic Salmon が重金属を嫌忌する量を試験している。その結果によると

銅………0.05 I L L (2.4 ppb)  
 亜鉛………0.09 I L L (54.0 ppb)  
 銅、亜鉛の混合溶液…0.02 I L L  
 仮りに銅、亜鉛が 1/2 ずつだとすれば (Cu…0.5 ppb)+(Zn…6.0 ppb)

この結果は、筆者の得た結果のおおよそ半量である。これらの相違はおそらく嫌忌限界点観察の精粗によるものであろう。Sprague 氏はまた、天然において Miramichi 河に遡上する大西洋サケが遡上を中止し、逆に降下し始める限界点における銅、亜鉛の濃度を測定し、その値は 0.35~0.43 I L L であったと報告している。これを仮りに銅、亜鉛が 1/2 ずつであったと仮定すると

銅…8.4~10.32+亜鉛…105.0~129.0 ppb

ということになる。氏は、この結果と上に述べた実験室内で得た嫌忌極量の値 (0.02 I L L) とのかなり大きな開きを魚の遡上本能によるものであろうと説明している。

以上、諸家の研究した重金属の魚に対する有害極量を表記したものが第 11 表である。

これ等の値から天然において、魚族に対して許し得べき重金属の安全限界濃度について考察してみると、まず第 1 に第 11 表の (1)………(5) T L M (または I L L) は安全限界濃度でないことが明らかである。

(6) の M L D は魚が斃死し始める濃度であり、(7) は天然において魚が遡上を中止し、降下し始める時の濃度であるから、これまた安全限界濃度ではない。従って安全限界濃度はこれよりはるかに以下にあると考えなければならない。(6)、(7) の値が比較的近似していることは注目に値する)

(8)、(9)、(10) は一応安全限界濃度の以下にあると考えられるが、これ等の値の間にも相当の開きがある (観

第11表 重金属塩類の魚に対する有害極量

| 番号 | 試 験 者   | Cu      | Zn              | Pb    | Cu + Zn  |      | Cu+Zn+Pb |       | 試 料 魚                |                           |
|----|---|---------|-----------------|-------|--|------|----------|-------|----------------------|---------------------------|
|    |   |         |                 |       | (Cu)   | (Zn) | Cu       | Zn    |                      | Pb                        |
| 1  | Malony and Palmer (1956)  | 49.0    | —               | —     | —  | —    | —        | —     | Fathead minnow       |                           |
| 2  | Liepolt and Weber (1958)  | 50.0    | 200.0           | —     | —  | —    | —        | —     | Rainbow trout        |                           |
| 3  | Tarzwel and Henderson (1960)  | 50.0    | —               | —     | —  | —    | —        | —     | Fathead minnow       |                           |
| 4  | Sprague (1964, 1965)  | 48.0    | 600.0           | —     | 1.0 ILL<br>(Cu 24.0 + Zn 300.0)                  | —    | —        | —     | Atlantic salmon parr |                           |
| 5  | Takayasu (1964)   | —       | —               | —     | —  | —    | 29.0     | 290.0 | 72.0                 | Masou and chum salmon fry |
| 6  | Takayasu (1964)   | —       | —               | —     | —  | —    | 10.0     | 100.0 | 25.0                 | Masou and chum salmon fry |
| 7  | Sprague が 1960~1963 年 にか<br>たり Miramichi 河で Atlantic<br>salmon の 湖上 状況 から 観察 し<br>た 天然 の 河川 にお ける 糞 忌 限 界<br>(この 限 界 を 超 える と 湖 上 を や<br>め 降 下 を 始 め る) | —       | —               | —     | 0.35~0.43 ILL<br>(Cu 8.4~10.32 + Zn 105.0~129.0) | —    | —        | —     | —                    | Atlantic salmon adult     |
| 8  | Takayasu (1955)   | 4.8     | 115.0<br>~130.0 | 293.0 | —  | —    | —        | —     | —                    | Masou salmon parr         |
| 9  | Sprague (1964)  | 2.4     | 54.0            | —     | 0.02 ILL<br>(Cu 0.5 + Zn 30.0)                   | —    | —        | —     | —                    | Atlantic salmon parr      |
| 10 | TLM <sub>68</sub><br>× 1/10   | 4.8~5.0 | 60.0<br>~70.0   | —     | Cu 2.4 + Zn 30.0                                 | —    | 2.9      | 29.0  | 7.2                  | —                         |

註 1. 表中の数字は ppb

2. 括弧内の数字は ILL の fraction が Cu, Zn 各 1/2 ずつと仮定した場合の 1 例である。

察の精粗によるものであろう)。

いずれにしても、徳志別川の場合は銅、亜鉛、鉛が混在している例であるから、第 11 表 (10) の TLM ×  $\frac{1}{10}$  すなわち、銅 2.9 ppb、亜鉛 29.0 ppb、鉛 7.2 ppb と、(6) の M.L.D. すなわち、銅 10.0 ppb、亜鉛 100.0 ppb、鉛 25.0 ppb もしくは (7) の銅 8.4 ppb、亜鉛 105.0 ppb、鉛 (略) (天然の河川で大西洋サケが遡上をやめ逆に降下し始める濃度) との間にあると考えるのが妥当であろう。

しかし、これ等の値の間にも、かなり大きな開きがあり、それ等の中間のどの点に安全限界濃度を求むべきか、ということは簡単には決められないが、概念的には、その低い方の値に近いところに、安全限界濃度を定める方が安全であろうと考える。

これ等を勘案して、さし当り徳志別川の問題としては、銅…3.0~4.0 ppb、亜鉛…30.0~40.0 ppb、鉛…10.0 ppb 内外を安全限界濃度とし、河水中の濃度をこの限界以下に保つことを目標とする必要がある。但し、以上は硬度 0.7°dH、銅、亜鉛鉛が 1:10:2.5 の比率で混在する場合のみについてであることを念頭に置かなければならない。

本書 (第 1 報, 第 2 報, 第 3 報) に記載された重金属分析結果中、1963 年 7 月 11 日以前のもは、札幌鉱山保安監督局 西山友次郎氏の分析にかかわるものであり、中期 (1963 年 7 月 26 日より 1964 年 8 月 9 日までの間) のものは、東京水産大学教授森田良美氏に分析の労を煩わした。(それ以後のものは筆者自身の分析したものである。)

また、硬度の検定 (EDTA 法) は、北海道さけ・ますふ化場技官木村義一氏の手を煩わした。ここに謹んで上記諸氏の労を深謝する。

なお、本研究に関し北海道大学工学部助教授神山桂一氏、同丹保憲仁氏、同那須義和氏、同高森隆勝氏等より種々有益なる示教を得たことを併せてここに感謝する。

## 文 献

1. 建部敏雄, 1959. 鉱水処理に関する基本実験, 鉱害に関する文献集, 第 3 輯, 通産省鉱山保安局, 1~56.
2. Sprague, J. B. 1964. Lethal concentration of copper and zinc for atlantic salmon. J. Fish. Res. Bd. Canada, 21 (1), 17~26.
3. Sprague, J. B. and B. A. Ramsay, 1965. Lethal levels of mixed copper-zinc solution for juvenile salmon. J. Fish. Res. Bd. Canada. 22 (2), 425~432.
4. Sprague, J. B., P. F. Elson and R. L. Saunders, 1964. Sublethal copper-zinc pollution in a salmon river—A field and laboratory study. Pap. Int. Conf. Water Pollution Res. 4.
5. Doudoroff, P. 1957. Water quality requirements of fishes and effects of toxic substances. 403~427 (In the Physiology of fishes. II, Edited by M. E. Brown Academic Press, New York).
6. Lloyd, R. and D. W. M. Herbert, 1962. The effect of environment on the toxicity of poisons to fish. J. Inst. Public Health, Eng., July, 132~145.
7. Liepolt, R. and E. Weber, 1958. Die Giftwirkung von Kupfersulfat auf Wasserorganismen. Wass. u. Abwass., 335~353.
8. Malony T. E. and C. M. Palmer, 1956. Toxicity of six chemical compounds to thirty culture of algae. Water Sewage Works, November,
9. Tarzwell, C. M. and C. Henderson, 1960. Toxicity of less common metals to fishes. Ind. Wastes, 5 (12),
10. 高安三次, 外, 1924. 工業薬品の魚族に及ぼす影響に関する試験報告, 北水試報, 1~70.
11. 高安三次, 1955. 同上, 第 2 報, 水質報, 10 (1~2), 259~281.