

# 産業廃水のノリに及ぼす影響に関する研究

(第二報)

(各種産業廃水及び薬品のリン吸収に及ぼす影響)

藤谷 超・千国史郎

Study on the effects of industrial wastes upon lavers. I.

“The effects of some wastes and chemicals upon the phosphorus assimilation by the lavers.”

Masaru FUJIYA and Shiro CHIKUN.

The laver is one of the important marine algae in Japanese fisheries products. In recent years, the coastal waters are polluted in various districts by the industrial wastes, and these are said to be harmful to laver's growth. As well the problems are developing to a social one with expansion of the industries in Japan. The wastes and chemicals treated in present study were as follows:

- 1) The soda pulp mill waste.
- 2) The sulphite pulp mill waste.
- 3) The rayon industries waste.
- 4) The starch mill waste.
- 5) Acid solution ( $H_2SO_4$ ).
- 6) Alkaline solution (NaOH).
- 7) The reducing substance ( $Na_2S$ ).
- 8) Copper ion ( $CuSO_4$ ).
- 9) The bleaching powder.

The phosphate ( $KH_2PO_4$ ) which contained  $P^{32}$  (Specific activity 1—2  $\mu c/mg.$ ) was added into culture medium and lavers were grown in it. After certain hours,  $P^{32}$  in lavers was measured by G—M counter, resolving the lavers by wet ashing method, to determine their activity for phosphorus assimilation.

The consequences of the study which could be divided into two parts, the preliminary and the main, were as follows:

The preliminary experiments:-

- 1) The distribution of phosphorus absorbed in laver.

As illustrated in plate I, the radioautography of radio isotope  $P^{32}$  absorbed by laver show a homogeneous distribution in it.

- 2) The form of absorbed phosphorus.

It was reported that the  $P^{32}$  absorbed by some marine algae might be existed in two forms of “assimilated” and “preserved” one, of which the latter seemed to be a simple organic compound and was easily dissolved into the water saturated by chloroform. We found the two forms in laver too and here studied on the “assimilated” one only.

removing the "preserved" by chloroform, as this was thought to be unstable and would not always indicate the activity of the laver.

- 3) The relation between the phosphorus concentration in the sea water and the velocity of assimilation by the lavers.

This relation was studied to determine the necessary concentration of phosphorus in the sea water for the main study. From the result obtained, as shown Fig. 2, We determined to use the sea water enriched by 2 gr. of phosphorus, where would be lack of phosphorus for the normal assimilation in the course of study of the main experiments.

- 4) The relation between the quantity of assimilated phosphorus and the period for it.

The assimilated phosphorus increases with the time lapse and amounted to a constant value later on 120 hrs. (Fig. 3).

- 5) The contents of phosphorus absorbed in laver during 24 hrs.

Estimating by the radioactivity, the total absorbed and assimilated phosphorus contents reached 300—350 $\gamma$  and 60—70 $\gamma$  respectively per one gram of dry weight in round numbers during 24 hrs.

The main experiments:-

The normal range of effective dose for the phosphorus assimilation of laver was determined as follows:-

Assuming the quantities of phosphorus by normal lavers as

$$x_1, x_2, x_3, x_4, \dots, X_N,$$

we obtaine

$$\bar{x} = (x_1 + x_2 + x_3 + \dots + X_N) / N$$

$$s^2 = \left\{ (x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + \dots + x_N^2) - (x_1 + x_2 + x_3 + \dots + X_N)^2 / N \right\} / (N-1)$$

Then the normal range is represented by

$$\bar{x} \pm u \left\{ (N+1) F / N \right\}^{\frac{1}{2}} \quad F: n_1=1, n_2=N-1, \alpha=0.05$$

It may be considered that the laver is affected by the waste dissolved in water, when the quantity of phosphorus assimilated by the laver deviates out from this range. The results were shown in table 5.

(The relation between the quantity of assimilated phosphorus and the concentration of each waste or chemicals were shown from Fig. 4 to Fig. 13.)

The harmful effects upon the phosphorus assimilation of the laver in each industrial waste and chemicals except Starch mill waste could be estimated.

## 緒 言

先に筆者などは各種産業廃水及び薬品に依るノリの色調変化について述べた<sup>1)</sup>が、これは産業廃水及び薬品に依るノリの影響の最終的段階であって、この段階に達する以前にノリの被むる影響を把握することが必要と考え、この実験を行った。現在の所海藻類の活力を表現するについては唯一の方法に依ってこれを行うことは不可能のように思われ、各種の異った見地からの方法を併用する以外に方法はないと考える。従って栄養塩類の吸収がノリの活力の総てを示すものとは思えないが、活力を表現するに必要な幾つかの方法の中で重要な項目の一つで有ると考え、栄養塩中の磷を選んで、その吸収の度合と産業廃水との関係を求めることとした。産業廃水に依る影響のような環境条件の悪化に依って生ずる現象を把握するためには、ノリの磷酸吸収に関する幾つかの基礎的な実験を行う必要があるために予備実験を幾つか行ったが、これを順次述べ

る。

### 研究方法]

実験は基礎実験を含めて各種の項目に亘り、項目毎に異った方法に依った場合が多々有るので、各項目における詳細はその都度述べることにし、全般を通じて共通する基本的な方法についてその概略を述べる。

使用したノリは養殖場から採取したものを、室内水槽の流水中で培養しながら用いた。各実験項目共、直径18cmのガラス水槽を用い、これに各実験項目について種々の条件を与えた海水1.5ℓを入れてその中へノリを入れ、攪拌しながら適宜浮動を与えつつ、40W白色蛍光灯を用いて80cmの距離から照射し同化作用を行わしめた。磷の吸収の比較は $P^{32}$ を混じた第一正磷酸カリを用い、その吸収量の比較は $P^{32}$ のカウント数で行った。

ノリに磷を吸収させる場合細菌に依る影響を防ぐ必要上海水中に50mg/Lのクロルテトラサイクリンを混じたが、この量の決定は敦賀の研究に拠ったものである。 $P^{32}$ の測定に際しては、 $P^{32}$ を混じた磷を吸収させたノリを60%過塩素酸で分解する湿式灰化法に依って灰化し、これを50cc若くは100ccの定容に稀釈したものから1ccを採取して、液状のままG-M計数器に依り測定を行った。

海水中の $P^{32}$ の測定は海水1ccを採取して、同じく液状のまま測定に供した。ノリの吸収した磷を測定する場合、同化磷貯蔵磷を分離して測定するために、灰化前試料をクロロフォルム飽和蒸溜水中に一定時間浸漬し貯蔵磷を放出させる方法を用いたが、この詳細は後に述べる。なお実験中の水温は総て $9^{\circ}\text{C}$ ~ $12^{\circ}\text{C}$ である。

### 基礎実験]

#### 1) 吸収された磷の葉体上における分布

吸収された磷がノリの葉体に如何に分布するかはこの種の研究を行うに当って取るべき方法を大きく左右するものと考え。吸収された磷がノリの葉体上に一様に分布するものであれば一定量のノリに依って吸収された磷の算術平均を求めても余り大きな支障は無いであろうが、分布が一様でないとする単純に前記のような方法に依ることは出来なくなるであろうし、またその他可成り複雑な実験方法上の問題が生ずる。従って吸収された磷の葉体上での分布を明確にすることが第一の問題と考えた。磷酸塩に $P^{32}$ を混じたものをノリに吸収させると、ラジオオートグラフィとして $P^{32}$ の分布を見ることが出来る。そこで海水中

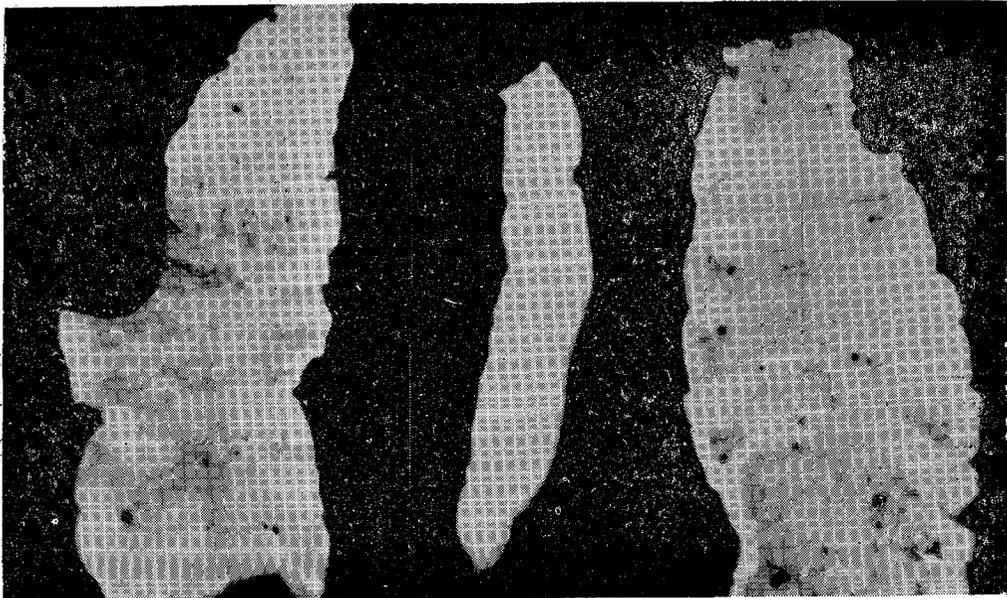


Plate I. The distribution of absorbed phosphorus in lavers, showing by radio-autography.

に2mg/Lの磷を混じた中え  $P^{32}$  を比放射能で約 $2\mu\text{c}/\text{mg}$ になるように入れ、この外硝酸態の窒素 $28\text{mg}/\text{L}^*$ を加えた中へノリを浸漬、浮動を与えつつ24時間照射して放置させたものを取上げ、ケント紙上に拡げ乾燥した。これをレントゲン用フィルム上に密着して14日間露出させて得られたものが図版Iに示すものである。これに依ると吸収された磷は葉体上に略一様に分布しているのが認められる。この場合吸収されている磷は前に略述した同化磷と貯蔵磷の両者であり筆者などが比較検討する目的の物は前者の磷であるので、後述する方法に従って貯蔵磷を放出させた葉体を用いて行ったラジオオートグラフィーの結果も同様であり、同化された磷も略葉体一様に分布しているのが認められた。

## 2) 試料の採取方法

ラジオオートグラフィーの結果、吸収磷は略葉体上一様に分布していることが認められたので、実験に使用する試料は秤量によって一定量採取することとし、蓄養して置いたノリを取上げガーゼ中に包み込みこれを軽くしぼったものを5gr採取して用いることとした。この場合ノリの水分の取れ方の違いに依って量が変わる懼れがあるが、大体一様に毎回しぼって採取した湿量5grのノリは、乾量( $110^{\circ}\text{C}$ , 3時間乾燥)で0.75~0.80grで余り大きな変動はなかった。

## 3) 貯蔵磷について

### i) 貯蔵磷の放出方法

海藻の磷吸収機構の段階として、吸収された磷は2つの形で海藻中に存在していると言われ、その一部は生活上不可欠な各種化合物に同化され、また他の一部は簡単な有機化合物として細胞内に貯蔵されると言われており、松江は珪藻 *Skeletonema costatum* の培養種を用いて研究を行っており、詳細な報告がある。筆者などはノリにおいても同様な現象が存在するものと想定し、貯蔵磷の量は必ずしもノリの磷吸収能力と並行しないと考え、貯蔵磷を除いた同化磷に依って比較を行うこととした。貯蔵磷の放出方法に関しては松江が種々の方法を発表しているがこの中、クロロフォルム混液を用いる方法がノリの場合最も適していると思われるのでこの方法を採用したが、珪藻のような単細胞植物とノリとは可成り条件が異なるように思われるので、次のような方法に依って検討を試みた。

1)と同様に比放射能 $2\mu\text{c}/\text{mg}$ の磷酸塩を磷として2mg/L混じた肥沃海水中にノリを2)で示した方法に依り5gr入れ、48時間浮動・照射を与えつつ磷を吸収させた後、これを500ccの蒸溜水のみのもものと、蒸溜水にクロロフォルム2ccを加えたものの中に24時間浸漬し、溶出する $P^{32}$ を測定した結果を第1表に示す。これに

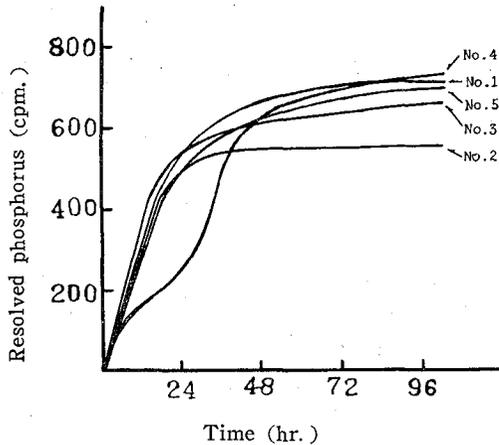
Table 1. The difference of phosphorus dissolved from the lavers, soaked in distilled water and chloroform saturated one, for 24hrs.

Solution laver soaked.	Phosphorus dissolved ( $P^{32}$ cpm)	Phosphorus not dissolved from lavers. ( $P^{32}$ cpm)
Distilled water.	3	994
	2	919
	2	1167
Distilled water saturated by chloroform.	136	120
	148	107
	155	229

依ると蒸溜水のみのもものは殆んど溶出して来ないが、クロロフォルム混液中には $P^{32}$ の溶出が可成り見られる。この結果からクロロフォルムの存在によって溶出して来る磷が、ノリにも存在することが判り、貯蔵磷がノリにも存在するものと考えた。次いで上記と同じ方法によって磷を吸収させたノリを500c. c.のクロロフォルム混液中に浸漬して貯蔵磷の溶出の時間的変化を検討することとした。クロロフォルム混液中の浸漬時間と混液中に溶出して来る $P^{32}$ のカウント数との関係は第1図のようになり、48時間に達すると殆んど

\* Miquel 液のN濃度

Fig. 1 Showing the resolution of absorbed phosphorus from laver by times.



溶出量は変化しなくなるが見られ、これは48時間浸漬を行なえば貯蔵磷の殆んどが放出された結果と考える。

松江は珪藻の場合23時間で貯蔵磷の殆んど総てが溶出することを報告しているが、ノリの場合約2倍近くの時間を要する。これは珪藻のような単細胞植物とノリのようなものとの形態的な差異から生ずる差異であると考え。この結果から貯蔵磷の放出方法として、クロロフォルム混液を用い、その中での浸漬時間は可能な限り長時間とするのが好ましいと考え、第1図の結果を考慮し、96時間浸漬する方法を用いることとし、貯蔵磷を放出させた後の同化磷について検討することとした。

#### ii) 同化磷と貯蔵磷の割合

ここでi)に示した方法に従って48時間磷を吸収

せしめたノリ中の同化磷と貯蔵磷の割合を測定した。

即ち上記と同様に比放射能 $2\mu\text{c}/\text{mg}$ の磷酸塩を $2\text{mg}/\text{L}$ 含む肥沃海中に湿量 $10\text{gr}$ のノリを48時間浮動を与えつつ浸漬し、この中 $5\text{gr}$ を上記の方法で貯蔵磷を放出せしめたノリの $\text{P}^{32}$ を測定し、残り $5\text{gr}$ は貯蔵磷を含んだままの $\text{P}^{32}$ を測定した結果は第2表に示したようになる。

Table 2. Ratio of the quantity of phosphorus assimilated to total one.

No.	$\text{P}^{32}$ total (cpm)	$\text{P}^{32}$ assimilated (cpm)	Ratio
1	1064	60	0.056
2	1041	66	0.063
3	1057	65	0.062
4	1060	75	0.070
5	1067	76	0.071
6	1144	75	0.065
		Mean =	0.065

この結果から見ると48時間でノリが吸収した磷の中、僅かに6.5%が同化されているに過ぎない。磷をノリが吸収した場合、ノリが同化して持っている磷の量と貯蔵磷を含めた全磷の量との割合はこの実験からは知ることが出来ないが、貯蔵磷として存在する磷の量は同化磷に比較して可成り多いことは伺い知ることが出来る。

#### 4) ノリの磷吸収量

ノリの磷吸収量に関しては、現在迄筆者などはその報告を見ておらない。ノリの磷吸収に及ぼす産業廃水の影響を研究する上においては、磷吸収の相対的な検討を行うことによって考察することが可能であるが、一般的にもこの種の研究を行う上に吸収の絶対量を或程度把握して置く必要があり、また筆者などが行った後述する実験における磷吸収の相対的な値の検討に際しても、その磷吸収量を把握して置く必要が有ると考えこの実験を行った。実験は前述したように養殖場から採取したノリを室内の流水水槽中で蓄養したものをを用いて行ったものであるために、ここに述べる吸収量は自然海面において棲息するノリにおける場合とは必ずしも条件を同じくするものではないが、筆者などが行った各種の実験に使用したノリとは同一条件下のものである。従って筆者などが行った後述する実験に対する資料としては無為なものではないと考える。

#### i) 実験方法

通常の磷酸塩中に $\text{P}^{32}$ を混じて、吸収した磷の量を $\text{P}^{32}$ の量から測定する方法によった。理論的には $\text{P}^{32}$ の割合即ち比放射能を正確に取り、吸収された磷の放射能を正確に測定すれば吸収磷は求められるのであるが、この操作は簡単に行えるものではない。そこで結果は多少誤差を招くものとは思われるが、次のような

方法によって測定することとした。

筆者などはこの研究の各項目を実施するに当って、ノリを過塩素酸で分解して、これを定量に稀釈後、その中の一定量を取りG—M計数器で測定した旨を前述したが、この方法によって絶対量をも測定することを試みた。

前述したガラス水槽中にP<sup>32</sup>を適量（この実験には1μc/mg程度のもを使用した）混じた磷酸塩を種々の濃度に正確に溶解した海水を入れる（これは適量で良いがこの場合1.5ℓの海水を使用した）。この中へ適量（この実験の場合他の実験の条件と同じくするために湿量5grを使用した、これは乾量で0.75grになる）のノリを入れて、磷を吸収させる。一定期間（この実験では24時間行った）吸収させた後海水中のP<sup>32</sup>を測定すると、磷濃度を少く混入したものは、海水中にP<sup>32</sup>が→即ち磷酸塩が→ノリに完全に吸収されて残存しないものが出来る。この場合海水中に入れた磷は完全にノリに吸収されたのであるから、海水中に混じた既知の磷量がノリ中に入ったことになる。そこでこのノリを分解、稀釈後その定量を採取してこの中のP<sup>32</sup>を測定すると、カウント数とノリ中の磷量との関係を知ることが出来、このカウント数から吸収磷量を求めることが出来る。この場合海水に溶解した磷が完全に吸収されたものを用いず、海水に溶解した時のカウント数とノリに吸収された後のカウント数の差から、ノリが吸収した磷の量を求めることも出来るが、海水の放射能を測定する操作が加わる点誤差を招く恐れがあり、完全に吸収させたものによった方がより正確であると考え、この方法によって行った。

## ii) 実験結果

上記の方法によって行った実験の結果を第3表に示す。これによると湿量5gr（乾量0.75gr）のノリが24時間に吸収する磷の量は、海水中に溶存する磷の量によって異なり、吸収した磷の全部については海水に溶存

Table 3. Relation between the quantity of phosphorus absorbed by the lavers during 24 hrs. and phosphorus concentration in sea-water.

A	B	C	D	E	F	G	H
Added phosphorus in sea water. *	Phosphorus concentration of sea water. **	Radio-activity of sea water before experiment.	Radio-activity of sea water after experiment.	Radio-activity of lavers for total phosphorus. ***	Radio-activity of lavers for assimilated phosphorus. ***	absorbed phosphorus in laver per 1 gr by dry-weight.	Assimilated phosphorus per 1 gr. of dried laver.
mg	mg/L	cpm/c. c.	cpm/c. c.	cpm	cpm	mg	mg
0.24	0.16	24	24	339	36	0.32	0.034
0.48	0.32	46	3	592	52	0.56	0.049
0.94	0.63	102	53	675	58	0.64	0.055
1.88	1.25	197	128	746	68	0.71	0.064
3.75	2.50	376	321	866	70	0.81	0.066
7.50	5.00	756	677	985	70	0.93	0.066

\* Specific activity of P<sup>32</sup> ; about 2 μc/mg.

\*\* Enriched sea-water.

\*\*\* Measured on 1 ml. of solution which was prepared diluting the ash of sample laver (by wet ashing method) to 100 ml. by distilled water.

Used lavers : 5 gr. by wet weight, 0.75 gr. by dry weight.

する磷の量の増加と共に増えているようであるが、同化磷は海水中の磷の量が1.25mg/L前後以上に達すると略一定になるようでその量は60~70γ/乾量1grのようである。これだけの実験からは判然としたことは言えないが、環境水中の溶存磷量が増加すると貯蔵磷の形の磷が増加して行くように考えるが、これにも限度が存在するのであらうがこの点に関してはこの実験では明かにし得なかった。

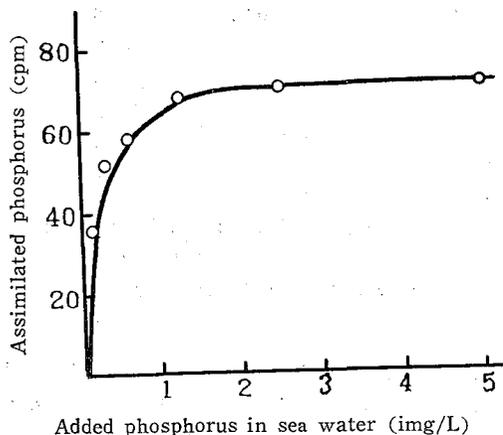
## 5) 海水中の磷溶存量とノリの吸収量との関係

海水中に溶存している磷の量とノリの吸収する磷の量との関係は、この種の実験を行う上に海水中の磷量

をどの程度にして実験を行うかなどの条件を決定するために必要なことであると考え。産業廃水による影響のような環境条件の変化に対する磷の吸収の度合を比較しようと試みる場合磷そのものの多少による影響などが生じないような条件を設定して置く必要があり、少くとも磷の吸収に不足を生じないだけの量を溶存させて置く必要がある。

そこで磷溶存量の異なる種々の海水を調整し、その中へ湿量 5 gr のノリを入れ 24 時間吸収させた結果が第 2

Fig 2; Relation between the added quantity of phosphorus in sea water and assimilated one in lavers, during 24 hrs...



図に示したものである。これによると海水中の磷の溶存量が増加すると、ノリの吸収量も増加して行くのが見られるが、溶存量が 1.25mg/L 以上になると吸収量は殆んど変化しなくなり、略一定値を示すようになるのが見られる。この結果から海水中に溶存させる磷の量は 1.25mg/L 以上存在すれば支障はないものと考え、2 mg/L の溶存量で実験を行うこととした。この程度の溶存量であれば、この実験において 24 時間でノリが吸収する磷の量は第 3 表に示した程度の量であるので、実験中磷に不足を来すことはない。なお、この場合の磷の比放射能は約  $1 \mu\text{c}/\text{mg}$  である。

#### 6) 磷吸収の時間的变化

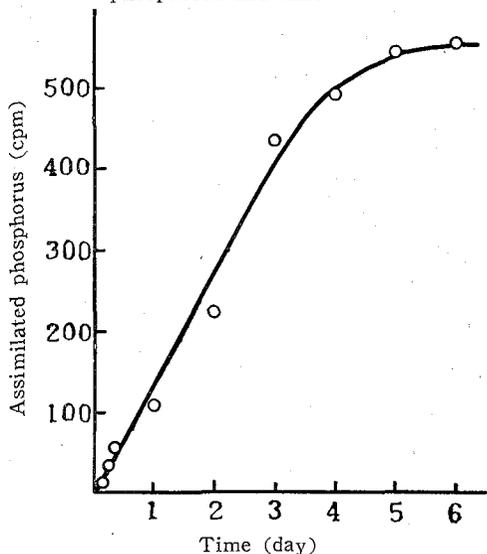
磷をノリに吸収させた場合に、吸収が時間的どのように変化するかについて実験を試みた。これは、筆者などは実験実施上の制約から磷をノリに吸収させる時間を 24 時間に選んだが、この時間がノリの磷吸収同化における如何なる段階にあるかを知る意味で行った。

実験は磷を磷酸塩の形で 2 mg/L 含む肥沃海水中に川を湿量で 5 gr 入れ、前記と同様な方法で磷を吸収させ各時間毎の同化磷の量を  $P^{32}$  の量で比較した。その結果は第 3 図に示したようになり、これによると磷の吸収量は時間と共に漸増大して行くが 72 時間頃から増加の度合が少なくなり、120 時間頃から略一定になるように考えられ、これは同化磷中の  $P^{32}$  が平衡を保つに至ったものと思われる。このような結果から考えて、実験条件として如何なる段階が適当であるかは判然としませんが、筆者などが行った実験時間の 24 時間若くは 48 時間は吸収量も未だ僅少な時期であるので、必ずしも適切とは考えられないが、これは他の実験実施上の条件に支配された結果であり、出来得れば吸収量のより多い段階を用いるのが有利であると考え。

#### 7) 海水中の窒素量と磷吸収との関係

各項目の実験において磷を吸収させる場合、海水は人工的に栄養塩を添加した肥沃海水を用いたが、添加した磷以外の栄養塩の中、主体となるものは窒素である。添加した栄養塩は Miquel の処方準拠したので窒素源としては硝酸カリを用いた。実験は  $P^{32}$  を比放射能約  $1 \mu\text{c}/\text{mg}$  に混じた磷酸塩を磷

Fig. 3; Relation between the assimilated phosphorus and times.



として2 mg/L 溶存させた海水に、窒素量を第3表の如く変化させた肥沃海水を調整して、この中におけるノリの磷吸収の変化を比較した結果は第4表のようになる。これによれば窒素を全く添加しない場合においては、磷吸収が少ないのが見られるが、5 mg/L以上溶存している場合においては窒素の多少にかかわらず磷の吸収に殆んど差異は見られない。また全く添加しない場合においても、磷吸収が幾らか少ないとは言へ添加した場合と余り大きな差異はないように思われる。これは肥沃海水を作製する基の海水中に可成りの窒素源が含有させているためと考えるが、Miquelの処方程度の窒素量が溶存しておれば少くとも窒素の不足を来すことは考えられないし、またこれから起因される実験上の問題は余り生じないものと考え

Table 4. Relation between nitrogen concentration in the sea-water and quantity of phosphorus absorbed by lavers.

Nitrogen concentration. *	Phosphorus concentration. **	Phosphorus absorbed. (cpm)
0 mg/L	2 mg/L	75
5	2	99
10	2	95
15	2	97
20	2	86
25	2	91

\* As nitrogen in  $KNO_3$ . \*\* Specific activity of  $P^{32}$ : about 2  $\mu$ c/mg.

5 gr. samples by wet weight were used.

### 8) ノリによる磷吸収の相違

この種の実験において問題となるのは、実験に使用するノリによる磷吸収の相違である。即ち実験に使用する以前の環境その他の要因によって起因される磷吸収の変動及び実験に使用した試料による変動が大きなものになる。前者に対して筆者などは使用するノリを採取した養殖場の環境に関しては知見を持っていないが、採取したノリの養殖場での違いについて検討することにした。養殖場の違いとは言うものの、これは同じ地先のものであって、大きく距った所のものではないが、3カ所から採取したものの違いの有無を検討した。また後者に関してはこれは一般に言われる個体差に属するものと考え、この実験の場合供試したノリは湿量で5 grと言う、ノリとしては比較的多量を用いているので、この点に関して可成り平均化されているものと考えたが、この点をも検討を試みた。(5 grの試料を用いた理由は、主として $P^{32}$ の検出限界の面から決定した量であって、試料を多量に用いれば、燐中の $P^{32}$ の比放射能を低くして使用し得る、しかし乍ら余り多量に使用することは実験水槽の容量及び分析操作の面で不利であるので、この両者を併せ考慮した結果から決定した。) 検討の方法は養殖場の異なった3種のノリから、5 grづつそれぞれ6試料を取り、同一条件下で燐( $P^{32}$ を混じたもので、その比放射能は1  $\mu$ c/mg程度。)を混じた肥沃海水中で24時間照射、培養したものの、吸収した全燐について比較を行った。その結果を下に示す。

Locality No.	I	II	III
Total P. (cpm)1.	1243	1091	1052
2.	1133	1068	1043
3.	1150	1085	1043
4.	1139	1088	1043
5.	1067	1172	1112
6.	1206	1095	973

この表から、採集地点の違いと、実験操作から生ずる磷吸収の差は有意なものとは言い難いことが認められ( $\alpha=0.05$ ),従って今回実験に使用したノリの磷吸収は可成り安定したものであることが認められた。

### 産業廃水及び薬品を用ひての実験

前述した基礎実験の結果に基づいて、各種産業廃水及び薬品による磷吸収の影響を求めることとした。用いた産業廃水及び薬品は次の如きものである。

イ) ソーダバルブ工場廃水

ロ) サルファイトバルブ工場廃水

- ハ) レーヨン工場廃水
- ニ) 澱粉廃水
- ホ) 酸 (硫酸)
- ヘ) 塩基 (苛性ソーダ)
- ト) 硫化物 (硫化ソーダ)
- チ) 硫酸銅
- リ) 晒粉
- ヌ) 淡水

以上の物について実験検討を試みた。

### 実験方法]

上記の各種産業廃水及び薬品をそれぞれ種々の濃度に調整し、これを直径18cmのガラス水槽に1.5ℓ入れ、これにノリを5gr (湿量) 投入して、浮動を与えつつ、螢光燈の照射下で24時間放置する。24時間放置後P<sup>32</sup>を混じた磷 (比放射約1μc/mg) を含む肥沃海水中に上記と同様な方法によって放置、磷を吸収させ、その吸収した磷の量を、対照試料を100として比較を行った。

比較の方法は前述 (7項) したように今回使用したノリは採集地点による磷吸収の差及び実験操作上の点からも差が見られなかった所から、第7項に掲げた表を基にして、何ら産業廃水及び薬品の処理を加えないものの磷吸収の変動から、無処理のものの棄却域を決定し処理を加えたものの中、この棄却域外に出た値を示したものを影響を受けたものとして検討した。棄却域の決定は次の方法によったものである。

第7項表に示した実測値を  $x_1, x_2, x_3, \dots, x_N$  とし、

$$\bar{x} \equiv (x_1 + x_2 + \dots + x_N) / N$$

$$u^2 \equiv \{ (x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_N^2) - (x_1 + x_2 + \dots + x_N)^2 / N \} / (N - 1)$$

を求め、

$$\bar{x} \pm u \sqrt{(N+1)F/N}^{\frac{1}{2}} \quad F: n_1 = 1 \quad n_2 = N - 1 \quad (\alpha = 0.05)$$

を正常なものの限界とした。

これによると正常と認められる限界は無処理のものの磷吸収の平均値を100とすると

$$100 \pm 12.8$$

となり、これから対照試料の磷吸収を100とし、この範囲即ち113~87より逸脱するものを影響を受けたものとした。

### 実験結果及びその考察]

前述した各種の産業廃水及び薬品について実験を行った結果は総合的に可成り影響が低濃度で現われる点は特に留意する必要がある。今日迄筆者などは種々の水産生物に対する各種廃水の影響を検討して来たが、現在迄に得られた知見の中で最も影響濃度が低いようである。これはノリの磷吸収が可成り微妙な環境の変化に対して敏感であることを示している。各種産業廃水及び薬品による影響を以下に述べる。

#### 産業廃水]

##### 1) ソーダパルプ工場廃水

ソーダパルプ工場廃水による磷吸収の変化は第4図に示したようになる。これによると磷吸収に影響を及ぼすソーダパルプ工場廃水の濃度は0.4%混合程度で惹起される。これに使用した廃水は工場の沈澱池内のものでC. O. D. 8,000mg/Lのものであったが0.4%の混合によって影響が現われると言う事実は可成り低濃度であるだけに問題である。0.4%の混合の場合この廃水ではC. O. D. 32mg/L程度の濃度になるが、この程度の濃度をこの種工場廃水の波及する水域に求めると、その範囲は可成り広大なものである。従って、この種の工場は、廃水のノリに及ぼす影響に留意する必要がある、近辺のノリ養殖場に惹起される豊漁、不

漁の波の中自然条件の変化からは納得の行かない点についての原因になることも有り得るように感ぜられる。

Fig. 4; The effect of Soda-pulp mill waste water.

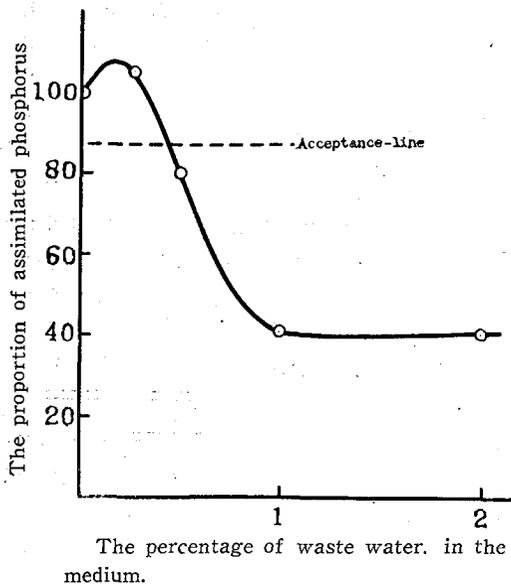
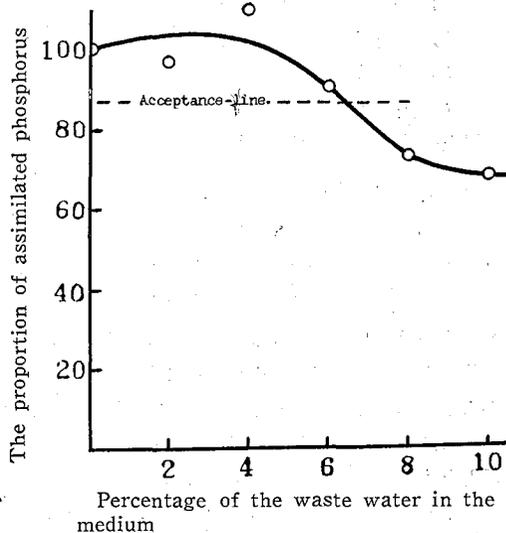


Fig. 5; The effect of Sulphite-pulp mill waste water.



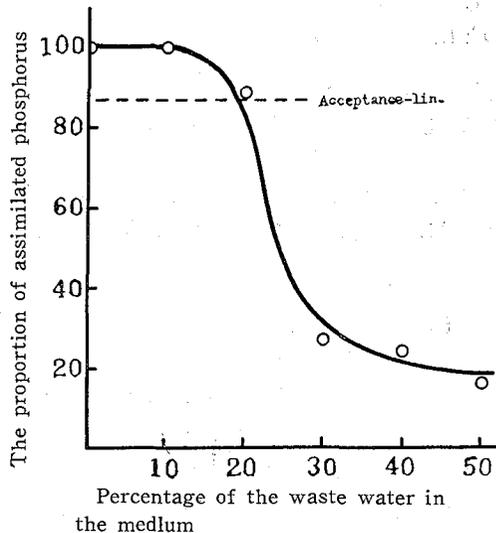
## 2) サルファイトパルプ工場廃水

サルファイトパルプ工場廃水による影響は第5図に示したようになる。これによると影響は6.3%の混合で起り、この場合の廃水は前項同様工場内沈澱池のもので、C. O. D. 1,000mg/Lのものであり、従って影響濃度はC. O. D. 63mg/L程度のものである。前項のソーダパルプ廃液に比較して可成り影響は少いように思われるが、常にこの種の廃水が波及する水域では、無視することの出来ないものであると考える。

## 3) レーヨン工場廃水

レーヨン工場廃水による影響を第6図に示す。これによればレーヨン廃水の影響は18%の混合によって生ずる。この廃水も工場内沈澱槽のものであってC. O. D. 600mg/L, PH3.0のものである。従って影響はC. O. D. 100mg/L前後が影響濃度と考えられ、この濃度におけるPHは6.2であった。ノリに対するレーヨン工場廃水の影響としてはPHが問題となるがPH=6.2が影響を与える濃度である点は留意すべきことである。

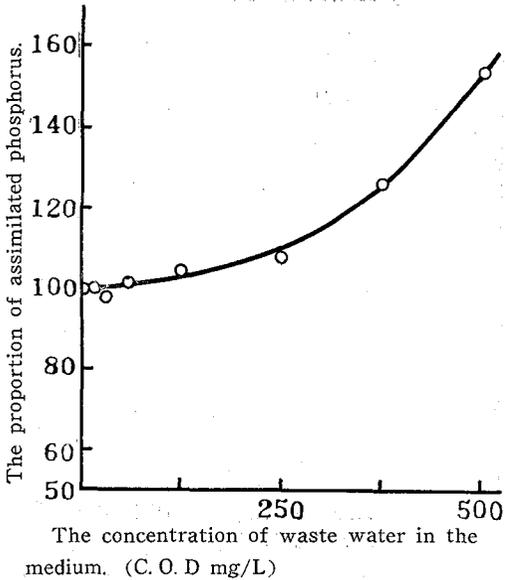
Fig. 6; The effect of Rayon industry waste Water.



## 4) 澱粉工場廃水

澱粉工場廃水に依る影響は第7図のようである。ここに使用した廃水は、甘藷を用いて実験室内において、実際に工場で行う方法に従って作製したものをを用いた。これに依るとノリの磷吸収は廃水濃度

Fig. 7 ; The effect of Starch mill waste water.



測定方法に従って検討するのが適当と考えるが色調に及ぼす影響と磷吸収に及ぼす影響との関連については後述する。

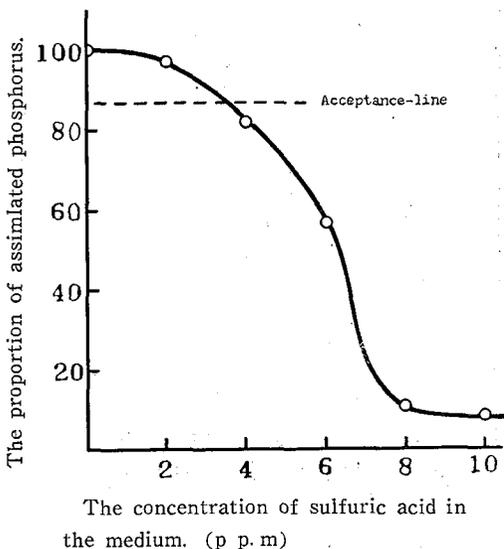
## 薬 品

薬品に関しては、産業廃水組成の基本になると考えられるものを使用して、その影響を検討した。

### 1) 酸 性 液

酸性液は硫酸を使用して作製したが、その濃度と磷吸収の関係は第8図に示したようになり、その影響濃度は35mg/LでpH約6.0に相当する。この量は可成りの低濃度であり、酸性液を含む廃水は可成り問題となるものとする。

Fig. 8 The effect of acid solution by sulfuric acid.



の増加と共に増大して行くのが見られる。この現象は今回行った実験中唯一のものであって、一見磷の吸収が増加して行くことはノリにとって良い結果を与えているように感ぜられるが、これは必ずしもそうとは考えられない場合が一般的な植物の現象として多々存在する。従って澱粉工場の廃水に依る影響に関しては明確な結果を導くには至らなかった。この例のように環境の変化に伴って、或る種の活力が増大すると言う現象が何を意味するかを明確にすることは今後の問題点として究明すべきことと考える。しかしながら、この種類の廃水に依る影響は、実際現地で存在する濃度によって直接的に大きな影響を与えられていることは考えられないが、実際の廃水においては処理中腐敗その他の二次的な悪条件が重なる場合が往々にして見受けられるが、このような条件は現地の条件を併せ考慮に入れて検討する必要があるものとする。この廃水に関しては前報において報告したノリの色調変化に依る影響濃度の

1)

### 2) 塩 基 性 液

塩基性液は苛性ソーダを用いて作製し、その影響は第9図に示すようになる。これに依ると苛性ソーダ濃度110mg/L近辺が影響濃度になると考える。酸に比較してアルカリ性液は影響濃度が高いが、この程度の濃度であれば実際上殆んど問題はないように思える。

### 3) 還 元 性 物 質

還元性物質に依る影響を第10図に示す。この物質は都市排水の主体をなす物質であって、その影響濃度は30mg/L (H<sub>2</sub>Sとして) 近辺と考える。この濃度は実際上冬期においてもこの程度の濃度は有り得る。従って還元性物質の面からのみ考察すれば産業上留意すべきものとするが、都市廃水に依るプラ

Fig. 9 The effect of alkaline solution  
By sodium hydroxide.

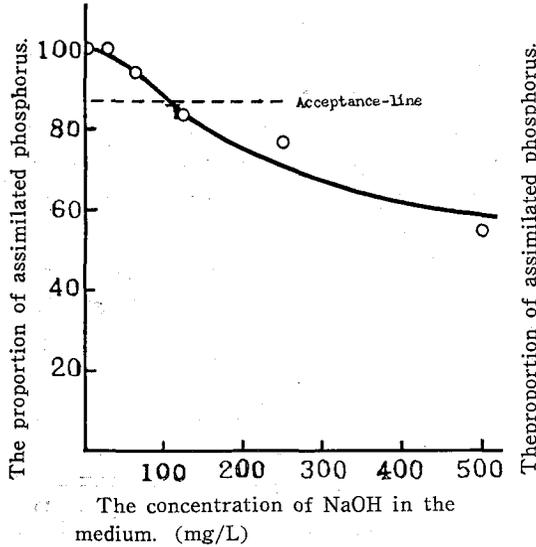
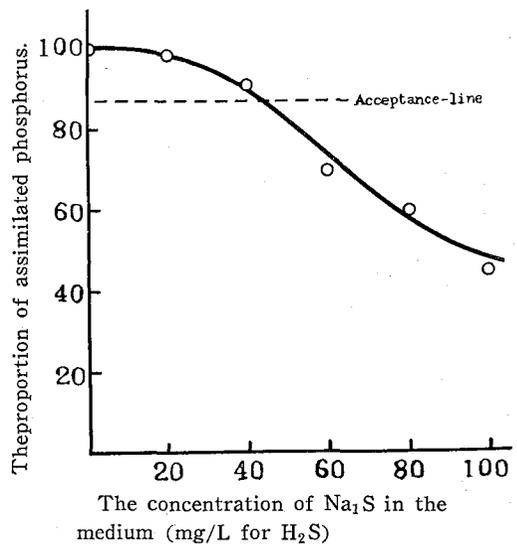


Fig. 10 The effect of reducing substance  
by sodium sulfide.



スの影響も無視することは出来ないように考えられるので、実際の問題に直面した折には、この点を併せ考慮する必要があると考える。

#### 4) 硫酸銅

金属塩の影響として多くの問題を生ずる銅イオンの影響は第11図に示したようになる。これに依ると影響濃度は0.6mg/Lであるが、濃度の増大と共に急激に磷吸収は減少する傾向が見られ、この点は他の物と比較して特異的であり、この種の物質を含む廃水は可成り問題となることが考えられる。

Fig. 11 The effect of cupric sulfate.

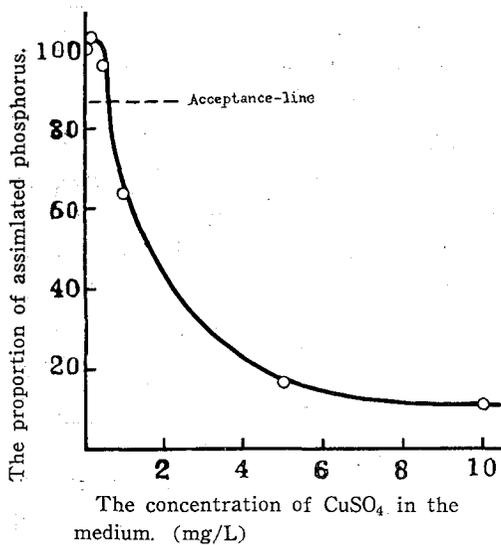
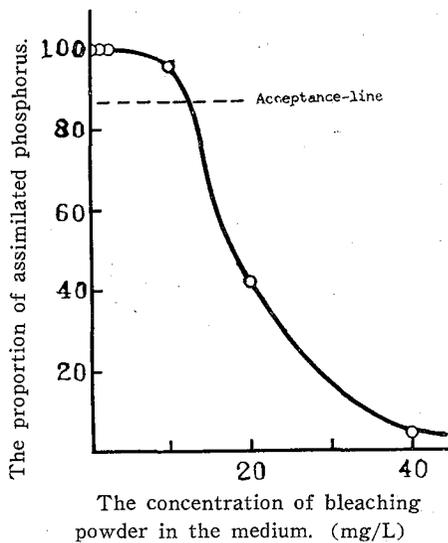


Fig. 12 The effect of bleaching powder solution.



#### 5) 晒粉

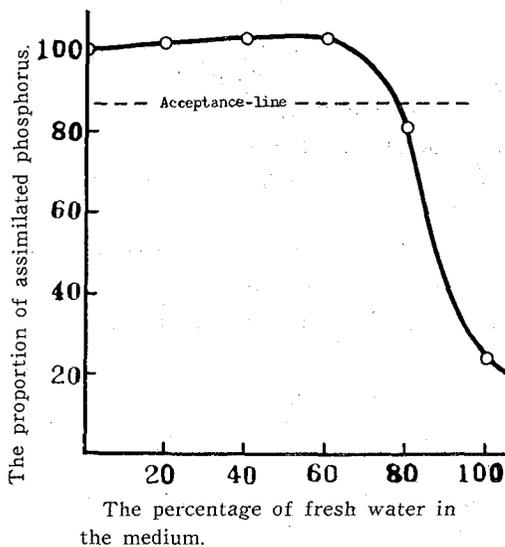
晒粉を用いた種々の晒液は、多くの問題を惹起するようであるが、これの影響を第12図に示す。この影響

濃度は12mg/L程度と考えられ、これは可成りの低濃度である。晒液などについては、一般にノリは抵抗性が少ないと言われるが、磷吸収にもそれが現われているのが見られる。産業上の問題としては特に留意すべき性質の廃水として、晒粉若くはこれに類する物質を含む液は考慮する必要がある。

## 6) 淡 水

淡水に依る影響はノリの養殖技術上問題となるが、これは短時間の実験では影響は現われない。24時間・48時間の実験においては、磷吸収に影響がなかったが、96時間における影響を第13図に示す。これに依ると

Fig. 13 The effect of fresh water.



96時間の実験においても80%淡水混合程度が影響濃度であって、淡水に依る他のプラスの面を考えるとこれが不適条件とは考えられない面もある。従って実際問題としてはこの点の考慮を加える必要があり、一般的には影響の有無すら断じ難いように思える。ノリに対する影響としては可成り複雑な要素を持ち、影響を端的には表現し得ないものと考えられる。

### ノリの色調に影響を与える濃度と、磷吸収に影響を与える濃度との関係

筆者などは前報においてノリの色調変化を用いて各種の産業廃水及び薬品の影響を検査し報告したが、その場合の影響濃度と今回の磷吸収の変化から求めた影響濃度を比較すると第5表のようになり、今回求められた影響濃度は何れも色調の変化から求められたものに比し可成り低濃度で影響が現われることが判る。特に硫酸銅のように極めて大きな相違のあるものが見られる一方、レーヨン廃水・酸・アルカリのように殆んど相違の認められないものも有る。これは廃水の種類に依っては色調の変化に依って影響の判定を行うことが余り意味を有さない場合があることを示すものと考えられる。

Table 5. The comparison of effective dose for larers' color and phosphorus assimilation.

Substances	Effective dose for P assimilation	Effective dose for color
Sulphite pulp mill waste.	63mg/L/C. O. D.	No effect untill 800mg/L/C.O.D.
Soda pulp mill waste.	32 "	94mg/L/C. O. D.
Rayon industry waste.	100mg/L/C. O. D., pH:6.2, 18%	25%
Starch mill waste.	Uncertainly	520~1040mg/L/C. O. D.
Acid solution ( $H_2SO_4$ )	$3 \times 5mg/L$ , pH:6.0	60mg/L, pH:5.0~5.5
Alkaline solution (NaOH)	110mg/L	250mg/L
Reducing substance ( $Na_2S$ )	30mg/L	100mg/L
Copper ion ( $CuSO_4$ )	0.6mg/L	420mg/L
Bleaching powder.	12mg/L	20mg/L
Fresh water.	80%	No effect.

他の幾つかのノリの活力を示す要素についての検討を試みた上でなければ、判然としたことは言い得ないが、色調の変化から影響を知ることは比較的容易であるので、これから求めた結果から安全濃度を推定するという方法は可成り実用的であると考え、必ずしも総ての種類廃水に対して適用し得るか否かは疑問の様である。銅イオンのようなもの及びこれに類する物質を含む廃水については、この点を留意する必要がある。

あると考える。

## 要 約

産業廃水のノリに及ぼす影響について、今回はノリの磷吸収に及ぼす影響を  $P^{32}$  を用いて実験検討した。実験は若干の基礎実験及び産業廃水及び薬品を用いた実験について行い次のような結果を得た。

### I) 基礎実験

- 1) 吸収した磷の葉体上の分布は、一様に存在しノリの葉体の部位による相違は見られない。
- 2) 1) の結果から試料は重量で一定量使用して差支えないと考えた。
- 3) 吸収された磷は貯蔵磷と同化磷の二つの形で少くとも存在し、貯蔵磷はクロロフォルム混液中にノリを96時間以上浸漬することによって殆んど溶出させることが出来、48時間の間に吸収した磷の中、その殆んどは貯蔵磷として保有しており、同化磷は6.5%程度に過ぎない。
- 4) 海水中の磷溶存量とノリの磷吸収量との関係は溶存量の増加と共に吸収量も増大するが、溶存量が1.25mg/L以上になると吸収量は略一定になるのが見られる。この結果から実験は磷2mg/L溶存の条件の下で行った。
- 5) 磷吸収の時間的变化は、時間の経過と共にノリ中の  $P^{32}$  の量は増加して行くが120時間頃より略一定値を示すようになる。これは同化磷中の  $P^{32}$  が平衡に達したためと考える。
- 6) 海水中の添加した窒素量と磷吸収との関係は余り著しいものはない。これは使用した海水中に既に窒素源が多量に含まれていることに依る。
- 7) ノリに依る磷吸収の相違は今回使用した採取地点の異った三ヶ個のノリについて行ったが有意な差は見られなかった。従って今回の実験に用いたノリにはその点に関する相違はないと考え実験を行った。
- 8) ノリの吸収する磷の絶対量は24時間内に同化磷として60~70 $\gamma$ /乾量1gr. 程度吸収する。

### II) 各種産業廃水及び薬品を用いての実験

上記の基礎実験の結果を考慮して実験を行い対照試料の磷吸収を100とした時の比率で比較することとし、正常なノリの磷吸収から棄却域を求めその範囲から逸脱するものを影響を受けたものとしたがその範囲は

113~87

になる。この下限を用いて影響濃度を求めた。各産業廃水及び薬品の磷吸収に及ぼす影響は次の通りである。

#### 産 業 廃 水

##### 1) ソーダパルプ工場廃水

この廃水の影響濃度はC. O. Dで32mg/Lで、その影響は無視することは出来ないと考える。

##### 2) サルファイトパルプ工場廃水

影響濃度は63mg/L/C. O. D. ソーダパルプ工場廃水に較べて影響は少いようである。

##### 3) レーヨン工場廃水

影響濃度は今回使用した廃水では18%混合(C. O. D. 100mg/L)程度、この場合のpHは6.2であった。レーヨン廃水の場合pH値が問題であり、pH=6.2の影響濃度は留意を要する。

##### 4) 澱粉工場廃水

この廃水では磷吸収が増加する傾向が見られたがこれが害の意味を持つものであるか、利の意味を持つものであるか判然としない。

## 薬 品]

### 1) 酸 性 液

硫酸を用いて行ったが影響濃度は  $3.5 \times 10^{-5}$  %, pH 6.0~6.5 であり, 酸性液を含む廃水は留意する必要があると考える。

### 2) 塩 基 性 液

苛性ソーダを用いたが, 影響濃度は 110mg/L, 酸に比較して影響は少ないものとする。

### 3) 還 元 性 物 質

硫化ソーダを用いて行ったが, 影響濃度は 30mg/L ( $H_2S$ として), 還元性物質の影響は無視することは出来ないと考える。

### 4) 硫 酸 銅

影響濃度は 0.6mg/L であり, この種の物質を含む廃水は可成り問題となると考える。

### 5) 晒 粉

この影響濃度は 12mg/L であり, 影響濃度が低いだけに留意する必要がある。

### 6) 淡 水

96時間浸漬の実験を行い, 80%混合されると影響が現われた。淡水の場合, 一般的にこれから受けるプラスの要素も多分に存在するので, 淡水の影響が果して総て不適条件とは考えられない面があり影響の有無は端的に断じ難い。

III) ノリの色調に変化を与える濃度と, 磷吸収に影響を与える濃度との関係は, 磷吸収に依る方が低濃度に影響が現われる。廃水の種類に依ってはこの両者の差が非常に著しいものがあるので色調の変化からのみノリに対する影響を判断することは困難と考える。

## 文 献]

- 1) 藤谷・千国：内海区水研報告第10号 (1957) p. 58~65
- 2) 敦 賀：未発表
- 3) 松 江：水産学の概観 日本学術振興会 (1954) p. 1~39
- 4) : アイソトープ実験技術, 第1集, 第2集 南江堂 (1956)
- 5) 山 下：アイソトープの医学的応用 医学書院 (1954)
- 6) 増 山：小数例の纏め方と実験計画の立て方 河出書房 (1949)
- 7) " : 工業技術者のための実験計画法の話 日本規格協会 (1955)
- 8) CURTIS & CLARK : Introduction to Plant Physiology McGRAW HILL Co.
- 9) BACQ & ALEXANDER : Fundamentals of Radio-Biology. BUTTER WORTHS  
SCIENTIFIC PUBLICATION. (1955)
- 10) MARTIN D. KAMEN : Radioactive Tracers in Biology. ACADEMIC PRESS Inc. (1951)
- 11) G. K. SCHWEITZER & I. B. WHITNEY : Radioactive Tracer Techniques.  
D. VAN NOSTRAND CO. (1949)