

# Characteristics of dam sediments with heavy metals at the Jinzu River, Toyama, Japan, and the experiment of bacterial bioremediation

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2021-07-26 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: メールアドレス: 所属:
URL	<a href="https://doi.org/10.24517/00061694">https://doi.org/10.24517/00061694</a>

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.



神通川流域におけるダム堆積物中の重金属の挙動と  
微生物による浄化法の試み

田崎和江\*・長谷川香織\*\*・松本和也\*\*\*

Characteristics of dam sediments with heavy metals at the Jinzu River, Toyama, Japan,  
and the experiment of bacterial bioremediation

TAZAKI Kazue\*, HASEGAWA Kaori\*\* and MATSUMOTO Kazuya\*\*\*

**Abstract** Contamination of water and soils is one of grave problems at mining area. Kamioka Mine, one of the largest Zn-Pb mine in Gifu prefecture in Japan, has been the source of heavy metal pollution in Jinzu River. Cd, Pb, Zn, and Fe have been released from an abandoned dump into the Takahara-Jinzu River system, and serious health problem occurred in the down stream areas. Heavy metals, Cd, in particular, is regarded to be the pathogenic substance causing Itai-Itai Disease. The Cd pollution problems have not yet been solved. Some tailing ponds with neutralizing coagulation treatment (slaked lime) are present in the Kamioka Mine. Heavy metal-contaminated wasted water from tailing and dumping areas were discharged into the Takahara River (the upper stream of the Jinzu River). In this study, five dam sediments along the Takahara-Jinzu River were collected, in order to clarify characteristics of sediments with heavy metals. Each sample was analyzed by using an X-ray powder diffractometer (XRD) and an energy dispersive X-ray fluorescence analyzer (ED-XRF) in order to clarify the mineralogical and chemical compositions of the dam sediments. As a result, the sediment from Asaida dam on the upper course of the Kamioka Mine has little Cd, clay minerals and organic matter, whereas Shininotani dam, Jinzu 1st dam, Jinzu 2nd dam, Jinzu 3rd dam in the down stream of the Kamioka Mine have much sludge, smectite and heavy metals, such as Zn and Cd. Smectite and organic matter have been concentrated with heavy metals in the down stream dam sediments of Jinzu River.

In this study, arrange of experimental observation has carried out in order to estimate the ability of heavy metals for the purification of water. The results suggest that bioremediation methods using bacteria is effective as a fixing heavy metals. Filamentous bacteria in biofloc selectively accumulated Pb, Zn, and Cd on the surface of cell wall in laboratory experimental system after one week aging. The bacteria have an ability as a bioremediation, play a key role in the fixation of heavy metals in the down stream dam sediments at mining area.

*Key Words* : Dam sediments, heavy metals, Cd, Jinzu River, Kamioka Mine, smectite, organic matter, biofloc, bacteria, bioremediation

## はじめに

我が国の高度経済成長とバブル経済は、自然環境の破壊や地域住民の生活を始めとし、健康をも著しく害した(飯島 2000)。一方、有用な資源を産出しつづけた鉱山や鉱床は、今や重金属元素の汚染発生源の一つとなっている。かつて、選鉱過程で行う鉱石の粉碎や濃縮処理、鉱山廃水を伴う採掘などの工程は多量の重金属を外界へ排出し、操業をやめた今日でも環境汚染の原因となっている。その典型的な例が富山県の神通川流域におけるカドミウム汚染である。1910年代から富山県神通川流域で原因不明の奇病が発生し、その病名は患者が体を動かすだけで身体各所の骨が折れ、耐え難い痛み

のため「イタイイタイ」と悲鳴をあげていたことからイタイイタイ病と名付けられた。後に、このイタイイタイ病は岐阜県の神通川上流の高原川沿いにある三井金属鉱業株式会社神岡鉱業所(現神岡鉱業株式会社)の鉱山活動に伴って排出されたカドミウムが高原川に流入したために引き起こされたことが明らかとなった(神岡 1987; 川名 1987; 落合 1991; 神通川流域カドミウム被害団体連絡協議会 1992; 畑 1994; 安部・淡路 1995)。神岡鉱山の選鉱場から生じる重金属を多量に含む廃液は、堆積場に固形物として沈殿している。また、選鉱過程で生じる上澄液にも重金属が多く含まれており、消石灰Ca(OH)<sub>2</sub>を投入することで、溶存している重金属を沈殿池に沈殿させている。さらに、神岡鉱山には多くの休廃坑や

2001年9月19日受付, 2001年12月13日受理。

\* 北陸支部, 金沢大学理学部, 〒920-1192 石川県金沢市角間町。

Faculty of Science, Kanazawa University, Kakuma, Kanazawa, Ishikawa 920-1192 Japan.

\*\* 〒921-8064 石川県金沢市八日市1-54-3.

Yokaichi 1-54-3, Kanazawa, Ishikawa 921-8064 Japan.

\*\*\* 〒932-0804 富山県小矢部市下中282.

Shimonaka 282, Oyabe, Toyama 932-0804 Japan.

旧廃石捨場が存在し、未だに植物が根付かない荒廃地となっているが、このような場所も重金属汚染の発生源となっている（神通川流域カドミウム被害団体連絡協議会 1992）。

また、神岡鉱山の鉱業活動にともなって発生する鉱山廃水は、最終的には高原川-神通川水系に流入する。この高原川-神通川水系にはいくつかのダムが存在し、毎年、被害団体、科学者、神岡鉱業株式会社によって共同で水質や底質の調査が行われている。神岡鉱業株式会社の下流域に位置するダム底質のCd含有量はここ10年間ほとんど変化はなく約1.6 ppmを推移している。神岡鉱業株式会社の報告書（1999）によれば、上流域に位置する浅井田ダムの底質のCd含有量（約0.3 ppm）と比較すると、今なお汚染され続けていることが明らかである（第1表）。

一方、神岡市街から約24 km上流には、南方に乗鞍岳を源流とする平湯川と北方に槍ヶ岳を源流とする蒲田川があり、二つの川が合流して高原川となる。この平湯川の源流部には平湯鉱山が、また、蒲田川上流域にも笹ヶ岳鉱山をはじめ2、3の鉱徴地があるが、現在はいずれも荒廃している。また、平湯川に沿っては平湯・福地などの、蒲田川流域には新穂高などの温泉地帯がある。これらの源流部の鉱山や温泉は、重金属の濃集が著しい地帯であると新田（1972）は報告している。すなわち、カドミウム汚染はそれらに由来する自然汚染であって、神岡鉱山の操業とは直接結びつかないと報告している。神岡鉱山の鉱山に位置する平湯鉱山の採掘は1657年といわれ、主として含銀方鉛鉱を対象に稼行と休山をくり返し、明治期の最後の操業以降は、大正期に小規模な試掘が行われたにすぎない（神通川流域カドミウム被害団体連絡協議会委託研究班 1978）。しかし、現在廃山になった平湯鉱山が70年後にもなお汚染源になりうるというのが、新田（1972）の主張である。上流域に休廃坑が現存する以上、そのような主張も可能ではあるが、上流側からの負荷が神岡鉱山の負荷と比べて桁違いに少ないという事実を曖昧にする効果もこの主張の中にはこめられている（倉知ほか 1979）。また、木羽・松本（1978）は、1973-1976年の間に、神通川最上流域から下流域にかけて河底泥を採取し詳細な重金属濃度の分析を行っている。鉱滓堆積場から流入する和佐保谷の合流点付近の分析値をみると上流から下流にかけて、和佐保谷の高濃度のCu、Zn、Pb、Cdなどが高原川に影響を及ぼしている。しかし、和佐保谷合流点から藤波橋にいたる1.7kmの間で著しい組成上の分別が起こったことになり、さらに詳細に検討すべき問題が残っていると報告している。

そこで本研究では、高原川-神通川流域の重金属汚染の発生源を源流から探るとともに、高原川-神通川水系に存在する、浅井田ダム、新猪谷ダム、神通川第1ダム、神通川第2ダム、神通川第3ダムの5つのダム底質に含有する重金属の挙動と堆積形態を明らかにすることを目的とした。その結果、神岡鉱業株式会社鹿間工場の上流域に位置する浅井田ダムと、下流域に位置する4つのダムとでは底質、粘土鉱物、重金属

の含有量に大きな差が認められ、神岡鉱業株式会社から発生する重金属の実態を明らかにした。また、汚染された河川水の浄化法を探るため、神岡鉱業株式会社鹿間工場の煙灰溶液を用いた基礎実験を行った。ppm~ppbオーダーの重金属を含む煙灰溶液を水槽中に入れると、微生物は、数日間で、Cdなどの重金属を選択的に細胞に取り込むことが明らかになったので報告する。

## 調査地域

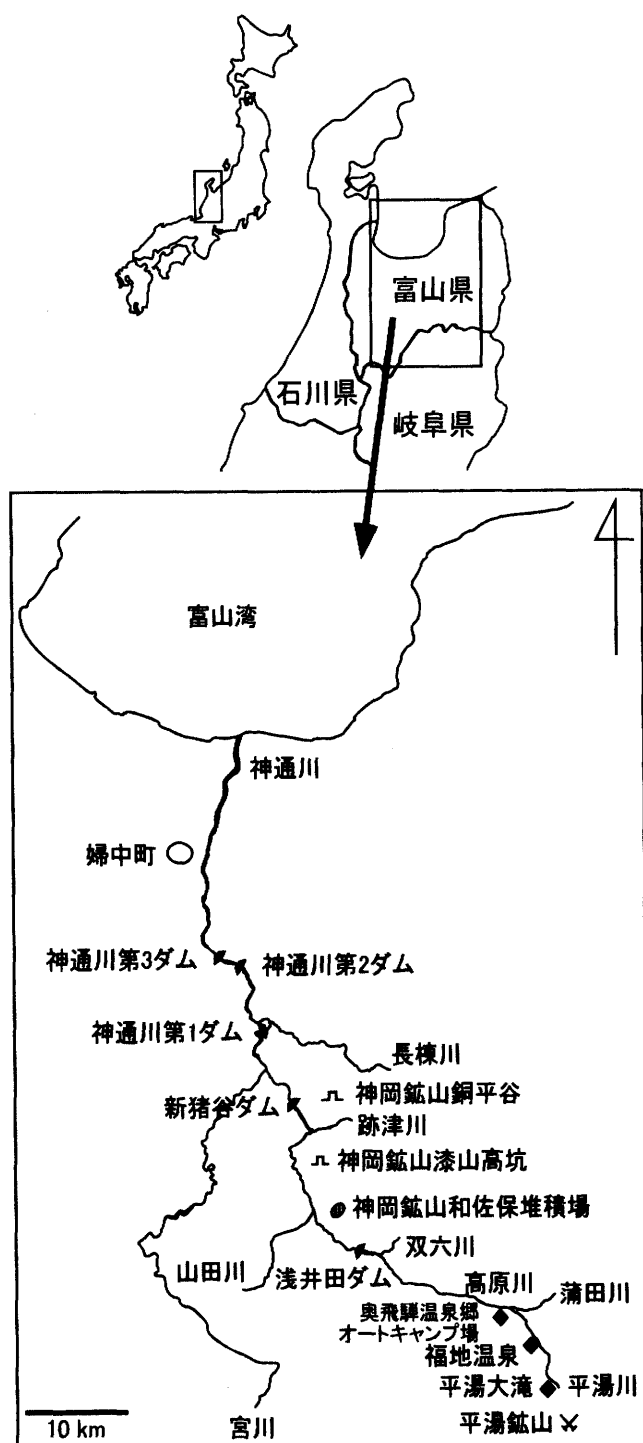
### 高原川-神通川水系

高原川-神通川水系は北アルプスに源を発し、平湯川、蒲田川合流後、双六川を合して浅井田ダムに流入する上流部、浅井田ダム~新猪谷ダム間の神岡鉱山地域を流下する中流部および岐阜-富山県境で宮川水系と合流して神通川第1ダム、神通川第2ダムおよび神通川第3ダムと流下し富山平野に達する下流部からなる（第1図）。平湯川源流部には平湯鉱山が存在し、平湯川に沿って平湯温泉や福地温泉がある。浅井田ダムに貯留された高原川河川水の大部分は、浅井田ダム~新猪谷ダム間の神岡鉱山地域を通過する北陸電力発電用水路（北電水路）を通り、牧発電所の地点で高原川に放流される。すなわち、北電水路には和佐保堆積場の水をはじめとし、亜鉛電解工場の廃水、高原川および山田川の取水、中の谷の谷水が流入する。一方、高原川には、和佐保川、鹿間谷川などの休廃坑、廃石捨場の影響を受けた河川水と鹿間総合廃水の流入がある。すなわち、高原川-神通川水系には多くの支流があり、それらからも特性の異なる碎屑物が流入している（木羽・松本 1978）。また、農業用水は、神通川第2ダム右岸の大沢野用水と神通川第3ダム右岸の大久保用水、左岸の牛ヶ首用水から取水されている。

高原川-神通川水系の地質については山下ほか（1988）の報告があり、それによれば、福地温泉周辺は飛騨外縁帯で、オルドビス~ペルム系の古生界がせまい範囲に分布している。奥飛騨温泉郷オートキャンプ場周辺には東北東-西南西方向の断層がいくつかあり、船津花崗岩と手取層群が断層で接している。また、浅井田ダムから神通川第3ダムまでの地質は船津花崗岩および飛騨片麻岩であり、船津花崗岩は、外側に石英閃緑岩~トータル岩・花崗閃緑岩が、内側には桃色の粗粒~細粒の長石類を含む花崗岩が累帯構造を作っている。また、飛騨片麻岩は塩基性片麻岩から泥質~砂質片麻岩まで、変化に富んでいる。

### 神岡鉱山

神岡鉱山は岐阜県神岡町に位置し、富山平野から約30 km上流の高原川に面した山岳地帯にある（第1図）。神岡鉱山の鉱体は大規模な塊状の接触交代鉱床であって、方鉛鉱および閃亜鉛鉱を主体とし、その周りを変質体が鞘状に取り巻いている（Sakamaki and Kobayashi 1998）。神岡鉱山は1786年（明治7年）から三井資本によって採掘が行われており、現在は枋洞、円山および茂住の三鉱山から採掘した閃亜鉛鉱、



第1図. 試料採取地域の位置図.

Fig. 1. Locality map of sampling points along the Jinzu River at Toyama Prefecture in Japan.

方鉛鉱、黄銅鉱などの鉱石を原料として、鹿間工場では鉛と硫酸を、六郎工場では亜鉛とカドミウムを生産している（発生源対策専門委員会・発生源対策協力科学者グループ 1995）。

神岡鉱山から採掘される鉱石にはカドミウムが含まれているため、すべての作業工程が汚染の発生源になりうるが、特に、選鉱場から生じる廃滓は水分が多いため、現在、鹿間谷堆積場、和佐保堆積場および増谷堆積場において固形物とし

て沈殿させている。また、上澄液にも消石灰等の処理剤を投入し、溶存重金属を沈殿させている。

#### 平湯鉱山

平湯鉱山は岐阜県吉城郡上宝村平湯の大滝沢源流部に位置しており、神岡鉱山から約40 km上流、平湯温泉から約4.5 km南方にある（第1図）。地質は古生層の黒色粘板岩～砂岩互層で、走行はN-SからN 60° W、傾斜はほぼ垂直に近い。鉱床はこの層理にほぼ調和的な南北系の石英脈-粘土脈群とみられ、現在露頭は崖錐の下になっており、ごく一部しか観察できない（神通川流域カドミウム被害団体連絡協議会委託研究班 1978）。

平湯鉱山の採掘は1657年といわれ、以後、主として含銀方鉛鉱を対象に稼行と休山をくり返している。幕末期には飛騨の主要鉱山のひとつとなって、嘉永から安政にかけては飛騨第一の鉛山であった（三井金属鉱業株式会社修史委員会 1970）。明治期の最後の操業以降は、大正期に小規模な試掘が行われたにすぎないが、乗鞍岳火山の一峰である大丹生岳から東北に延びる主稜線直下の北斜面には7つの坑口跡が残っている。現在、一つの坑口からのみ坑水の流出が確認されている。その周囲の廃石中には、黄銅鉱、黄鉄鉱、閃亜鉛鉱などが含まれ、まれに孔雀石などの二次鉱物も認められる。

#### 試料および分析方法

##### 堆積物試料

本研究で用いた堆積物試料は高原川-神通川水系における浅井田ダム、新猪谷ダム、神通川第1ダム、神通川第2ダムおよび神通川第3ダムから採取したダムの底質である。各試料は自然乾燥させた後、乳鉢を用いて粉末にし、鉱物、粘土鉱物組成を知るためにX線粉末回折分析（XRD分析）および化学組成を知るために、エネルギー分散型蛍光X線分析（ED-XRF分析）の試料とした。以下に、それぞれの詳細について記載する。

##### ダム底質試料

高原川-神通川水系の浅井田ダム、新猪谷ダム、神通川第1ダム、神通川第2ダムおよび神通川第3ダムから1998年3月14日に、スミスマッキンタイヤー採泥器で堆積物を採取した。いずれのダムの底質試料もダム貯水池の堤体の際で採取し、水深は0.3～0.5 mの場所である。また、採泥層は堆積物の最表面0～0.05 mのところを採取した（第3表）。神岡鉱業株式会社の上流域に位置する浅井田ダムの底質は灰色の砂および泥から、神岡鉱業株式会社の下流域に位置する新猪谷ダムの底質は灰色～黒色のシルトおよび泥から、さらに下流の神通川第1ダムの底質では濃褐色～黒色のシルトおよび泥からなり、下流になるに従って細粒かつ黒色を呈する。特に、神通川第2および第3ダムの底質は濃褐色～黒色を呈しており硫黄臭を放っている（第3表）。すなわち、神岡鉱業株式会社の下流域に位置するダムの底質は細粒で有機物が多く汚泥化しているのが特徴である。

## 水質測定法

第1図に示した高原川-神通川水系の上流から下流にかけて各ダムごとに水質測定を1996年4月28日, 5月18日, 7月13日, 10月11日, 1998年3月14日, 6月18日, 9月2日, 9月3日, 2000年8月10日の計9回行った(第2表). 平湯鉱山10番坑口および高原川-神通川水系の平湯大滝, 福地温泉前, 奥飛騨温泉郷オートキャンプ場前, 浅井田ダム, 神岡鉱業株式会社鹿間工場前, 新猪谷ダム, 神通川第1ダム, 神通川第2ダムおよび神通川第3ダムにおいて, さらに, 神岡鉱山和佐保堆積場において, 水素イオン濃度(pH), 酸化還元電位(Eh), 電気伝導度(EC), 溶存酸素量(DO)および水温(WT)を現地で測定した. pHはHORIBAカスターニーACT pHメーターD-12, EhはHORIBAカスターニーACT pHメーターD-13, ECおよびWTはHORIBAカスターニーACT 導電率メーターES-12, DOはHORIBAハンディ溶存酸素メーターOM-12を用いて測定した.

## ダム堆積物の分析方法

### X線粉末回折分析

各ダム堆積物の粉末試料や浄化実験で生じた微生物を含む凝集体(以下バイオフィロックと呼ぶ)はX線粉末回折分析装置(理学電機製RINT1200型)を用いてCuK $\alpha$ 線, 電圧40 kV, 電流30 mAで測定を行った. 全岩の不定方位試料の分析は, 堆積物を自然乾燥させ乳鉢で粉砕した粉末試料をガラス板に詰めたものを使用した. 一方, 定方位試料の分析には, コクサン製卓上遠心機H-26Fを用いて2 $\mu$ m以下の粘土分を分離・濃縮したものをスライドガラスに塗布し, 乾燥させたものを使用した. また, 14Å粘土鉱物の同定のために, エチレングリコール処理を施したのも測定した.

### エネルギー分散型蛍光X線分析

XRD分析に用いたものと同一の粉末試料をエネルギー分散型蛍光X線分析装置(日本電子製JSM-3201)を用い, 含有元素を分析した. 測定はロジウム(Rh)管球を使用し, 加速電圧30 kV, 真空雰囲気で行い, 計測時間600秒, FP法(ファンダメンタルパラメーター法)によって半定量分析を行った. なお, それぞれの粉末試料は約50 mgをマイラーフィルム上に載せて分析を行い, 定方位試料は試料が塗布されたスライドガラスをそのまま分析した.

### 炭素および窒素の定量分析

XRD分析に用いたものと同一の全岩試料について炭素と窒素の定量分析を行った(第3表). 分析には, NCS元素分析装置(株式会社アムコ製, NA2500)を使用し, 乾燥粉末試料約2 mgを用い, 1試料につき2回分析を行い, 平均を求めた. 検量線の作成はK-factor法を採用し, 標準試料にはBBOT(2, 5-Bis-(5-tert-butyl-benzoxazol-2-yl)-thiophen C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S, C; 72.53%, H; 6.09%, N; 6.51%, O; 7.43%, S; 7.44%)を使用した.

## 重金属を含んだ河川水の浄化実験

実際の河川水中に生息する微生物が水中の重金属を濃集する能力を評価するための基礎実験を室内で行った. 実験は, 河川水を入れた水槽中に, 栄養塩および重金属を含んだ鉱山廃棄物である煙灰溶液を入れ約1ヶ月間静置した. 河川水は石川県金沢市内を流れる浅野川の水を30 $\ell$ , 栄養塩として市販の腐植土を5 kg, 重金属負荷源として神岡鉱業株式会社鹿間工場で発生する煙灰10 gを蒸留水500 mlに溶出させた上澄み液(以下煙灰溶液という)を加えた. また, 微生物が繁殖しやすいように, サーモスタットヒーターで水温を25 $^{\circ}$ Cに保ち, 太陽光あるいは電灯で光を照射した. さらに, 水槽からの水の蒸発分を補うために, 蒸留水を適時加えた. なお, この実験に用いた河川水, 腐植土および煙灰の出発物質の化学組成を第5表に示す.

### 光学顕微鏡観察

水槽中の微生物や鉱物粒子を, 微分干渉・落射蛍光顕微鏡で観察した. 試料はDAPI(4', 6-ジアミジノ-2-フェニルインドール二塩酸塩, C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>N<sub>5</sub>·2HCl)でDNAを染色した後, スライドガラスに載せ観察した. 蛍光顕微鏡では, Hgランプから発生する光線のうちUV-1フィルターを用いて波長365 nmの紫外線のみを抽出して試料に照射し, 試料の蛍光から波長400 nm以上の光のみを観察した. なお, DAPIと錯体を作った微生物中のDNAが青色に蛍光を発することで生息する微生物の確認を行った. また, 微生物中のクロロフィルは, Hgランプから発生する光線のうちG-2Aフィルターを用いて波長510~560 nmの緑色光のみを抽出して試料に照射し, 試料の蛍光から波長590 nm以上の光のみを観察した. なお, 観察にはニコン製OPTIPHOTO-2型光学顕微鏡に微分干渉装置NTF2Aおよび落射蛍光装置EFD3を設置して使用した.

### 走査型電子顕微鏡観察およびエネルギー分散分析

採取した試料のより微細な形態を観察・分析するために走査型電子顕微鏡(SEM)によって観察した. また, エネルギー分散分析(EDX分析)装置を用いて試料の化学組成を分析した. 微生物を含む試料のプレパレーションの一部は, SEMの観察時に真空雰囲気でも微生物の形態を保存させるために, 鈴木ほか(1995)による凍結乾燥法を用いた. SEMは日本電子製低真空走査型電子顕微鏡JSM-5200LVを用い, 加速電圧15-20 kVで観察した. EDX分析装置は, SEMに取り付けられたフィリップス社製EDAX-PV9800STD型エネルギー分散型X線分析装置を用いた. また, エネルギー分散型蛍光X線分析装置(日本電子製JSM-3201)を用いて, 化学組成を分析した.

### 原子吸光分析

重金属を含んだ水槽中の水試料に溶存する重金属濃度を測定するために, 溶液を濾過後, 原子吸光分析(AAS分析)を行った. AAS分析には, セイコー電子工業製SAS-727を使

用し、フレームレス原子化装置には同社製SAS-705Vを用い、タングステン製のメタルヘッド上で原子化し測定を行った。

## 結果

高原川-神通川水系の水質測定結果, ダム底質調査結果, ダム底質の特性を, 第1表~第4表にまとめて示した。なお, ダム底質中のカドミウム濃度の年次推移は神岡鉱業株式会社(1999)の値を引用した(第1表)。

	浅井田 ダム	新猪谷 ダム	神通川 第1ダム	神通川 第2ダム	神通川 第3ダム
1989	0.33	1.61	0.63	1.26	1.61
1990	0.35	1.56	0.61	1.26	1.63
1991	0.35	1.55	0.62	1.25	1.60
1992	0.37	1.51	0.61	1.24	1.58
1993	0.36	1.48	0.58	1.22	1.53
1994	0.26	1.61	0.62	1.52	1.62
1995	0.24	1.35	0.71	1.68	1.50
1996	0.29	1.25	0.85	1.56	1.02
1997	0.27	1.24	0.79	1.55	1.04
1998	0.21	1.48	0.97	1.27	1.51

第1表. ダム底質Cd濃度年次推移 (ppm). 神岡鉱業株式会社(1999)から抜粋。

Table 1. Cd concentration in the dam sediments along the Jinzu River, with the change of the years.

## 水質測定結果

1996年4月28日から2000年8月10日に高原川-神通川水系で行った現地での水質測定結果を第2表に示す。pHは、源流の平湯鉱山坑口で3.0~4.7と酸性を示しており、平湯大滝でも約5.0と酸性を示した。一方、福地温泉前から下流地域では6.7~7.7と中性に変化している。高原川の神岡鉱業株式会社鹿間工場前で測定したpHの測定値は、6.9~8.4と中~アルカリ性になる傾向が見られた。また、Ehは平湯鉱山坑口では469 mVと酸化的な値を示し、平湯大滝では276 mV、福地温泉前から下流地域では平均175 mVで徐々に低下した。さらにECは上流部では、平湯鉱山坑口の平均587  $\mu$ S/cm、平湯大滝の375  $\mu$ S/cm、福地温泉前の447  $\mu$ S/cm、奥飛騨温泉郷オートキャンプ場前の233  $\mu$ S/cmと低下する傾向がみられた。一方、神岡鉱業株式会社の下流域に位置する神通川第2ダムでは、ECはさらに低い197  $\mu$ S/cmを示している。なお、浅井田ダムの101  $\mu$ S/cmから神通川第3ダムの72  $\mu$ S/cmというように、ECは低下している。DOは、平湯鉱山坑口では、2.9 mg/lと貧酸素状態を示したが、平湯大滝から下流地域では7.5~9.1 mg/lと酸素量が増加している。すなわち、高原川-神通川水系の源流にある平湯鉱山は、酸性で溶存イオン量が多く、かつ、貧酸素状態の特異環境を示している。なお、Eh、EC、DOの測定値は、平湯大滝および福地温泉で大きく変化している。1996年5月18日に測定した神岡鉱業株式会社鹿間工場の廃水のECは437  $\mu$ S/cmと高い値を示したが、それ以降の3回の測定では90~97  $\mu$ S/cmと低くなっている。

測定地	pH								Eh [mV]					EC [ $\mu$ S/cm]					
	1996				1998		2000		1996			1998		2000					
	4/28	5/18	7/13	10/11	3/14 <sup>※</sup>	6/18	8/10	4/28	5/18	7/13	10/11	3/14 <sup>※</sup>	6/18	8/10	5/18	7/13	10/11	3/14 <sup>※</sup>	8/10
上流	平湯鉱山坑口					4.7	3.0							469					587
	平湯大滝					5.0	4.9							276					375
	福地温泉前						6.7							207					447
	奥飛騨温泉郷オートキャンプ場前						7.7							193					233
中流	浅井田ダム			8.2	7.8	6.9				180	240	171			88	87	101		
	神岡鉱業所鹿間工場前	7.5	7.9	8.4	8.3	6.9		300	230	180	260	137		437	91	90	97		
	新猪谷ダム					6.8						200						81	
下流	神通川第1ダム					6.6													74
	神通川第2ダム	6.8	7.1	7.9	7.5	6.4		290	240	180	280	138		78	90	105	197		
	神通川第3ダム		8.7	8.1		6.6			240	160		176		92	89		72		

測定地	DO [mg/l]								WT [°C]				
	1996				1998		2000		1996			1998	2000
	4/28	5/18	10/11	3/14 <sup>※</sup>	6/18	8/10	4/28	5/18	7/13	10/11	3/14 <sup>※</sup>	6/18	8/10
上流	平湯鉱山坑口				12.0	2.9						7.5	5.5
	平湯大滝				10.3	7.9						9.2	14.9
	福地温泉前					7.5							17.7
	奥飛騨温泉郷オートキャンプ場前					9.1							20.6
中流	浅井田ダム			10.6	10.9				16.4	11.3	7.2		
	神岡鉱業所鹿間工場前	13.0	7.9	10.3	11.2		12.2	14.4	19.8	13.4	7.5		
	新猪谷ダム				11.2						6.4		
下流	神通川第1ダム				11.4						7.2		
	神通川第2ダム	15.6	7.1	8.8	11.7		11.6	13.8	19.0	14.6	7.8		
	神通川第3ダム		13.7		13.7			12.4	18.1		7.1		

第2表. 高原川-神通川水系の水質測定結果. 測定日はいずれも晴~曇の天気であった。※; ダム堆積物の採取日。

Table 2. Examination of river water along the Takahara-Jinzu River system, with the change of years.

採泥地点	浅井田ダム	新猪谷ダム	神通川第1ダム	神通川第2ダム	神通川第3ダム						
採取	水深 [m]	0.3	0.4	0.4	0.5	0.3					
	採泥層 [m]	0 ~ 0.05	0 ~ 0.05	0 ~ 0.05	0 ~ 0.05	0 ~ 0.05					
底質の性状	外観	砂, 泥	細砂, 泥	細砂, 泥	泥	泥					
	色合い	灰色	灰色, 黒色	濃褐色, 黒色	濃褐色, 黒色	濃褐色, 黒色					
	臭気	なし	なし	なし	泥臭い	泥臭い					
	pH	7.1	7.3	7.2	7.2	7.2					
	爽雑物	なし	なし	なし	なし	なし					
有機物	N含有量 [%]	0.179	0.253	0.189	0.183	0.272					
	C含有量 [%]	1.675	2.781	1.830	2.054	2.958					
分析結果	粒度範囲	Wt	Cd	Wt	Cd	Wt	Cd	Wt	Cd	Wt	Cd
	メッシュ	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm
	9 ~ 20	6.5	0.2	1.7	1.6	6.0	0.7	0.3	1.4	0.1	1.0
	20 ~ 48	36.9	0.2	6.6	1.7	10.2	1.1	1.0	3.8	0.9	1.7
	48 ~ 100	36.8	0.2	9.4	1.5	10.4	1.3	4.1	2.4	2.8	1.3
	100 ~ 200	15.8	0.2	35.4	1.0	21.4	1.0	48.4	1.0	38.8	1.4
	200 ~	4.0	0.4	46.8	1.8	52.0	0.9	46.3	1.4	57.4	1.6
	最大	36.9	0.4	46.8	1.8	52.0	1.3	48.4	3.8	57.4	1.7
	最小	4.0	0.2	1.7	1.0	6.0	0.7	0.3	1.0	0.1	1.0
	合計・平均	100.0	0.24	99.9	1.52	100.0	1.00	100.1	2.00	100.0	1.40
	加重平均	-	0.21	-	1.48	-	0.97	-	1.27	-	1.51
1997年度加重平均	-	0.27	-	1.24	-	0.79	-	1.55	-	1.04	

第3表. ダム底質調査および分析結果. 1998年3月14日測定・採取. Cdは神岡鉱業株式会社(1999)のデータ.  
Table 3. Chemical analyses and the characteristics of the dam sediments along the Jinzu River.

### 堆積物

高原川-神通川水系における浅井田ダム, 新猪谷ダム, 神通川第1ダム, 神通川第2ダムおよび神通川第3ダムから採取したダム底質の鉱物組成および元素分析結果を下記に記載する. 神岡鉱山より上流域に位置する浅井田ダムでは, 底質に含まれるカドミウム濃度が加重平均0.21ppmと低いのに対し, 下流の神通川第2ダムや神通川第3ダムでは, それぞれ加重平均1.27 ppmおよび1.51 ppmと, 浅井田ダムの7倍近い濃度でカドミウムを含有している. さらに, 神通川第2ダムと神通川第3ダムでは, 硫黄臭があり色相も黒色で, かつ, 炭素および窒素含有量も高いことから, 底質が汚泥化しているといえる(第3表).

### X線粉末回折分析結果

高原川-神通川水系における各ダム底質の全岩試料の不定方位によるXRD分析結果を第2図に示す. 各試料から, 石英(3.34 Å, 4.26 Å, 1.82 Å)および長石類(3.24 Å, 3.18 Å)の強い反射と, カルサイト(3.04 Å), ドロマイト(2.9 Å)および水酸化鉄鉱物(2.5 Å, 1.5 Å, 3.0 Å)のブロードな反射が認められた. 石英, 長石類およびカルサイトは, 下流のダムへと進むに従って, 次第に弱い反射となる. 第2図で, 造岩鉱物, 粘土鉱物の反射が下流のダムで低くなるのは非晶質物質の増加を示唆している.

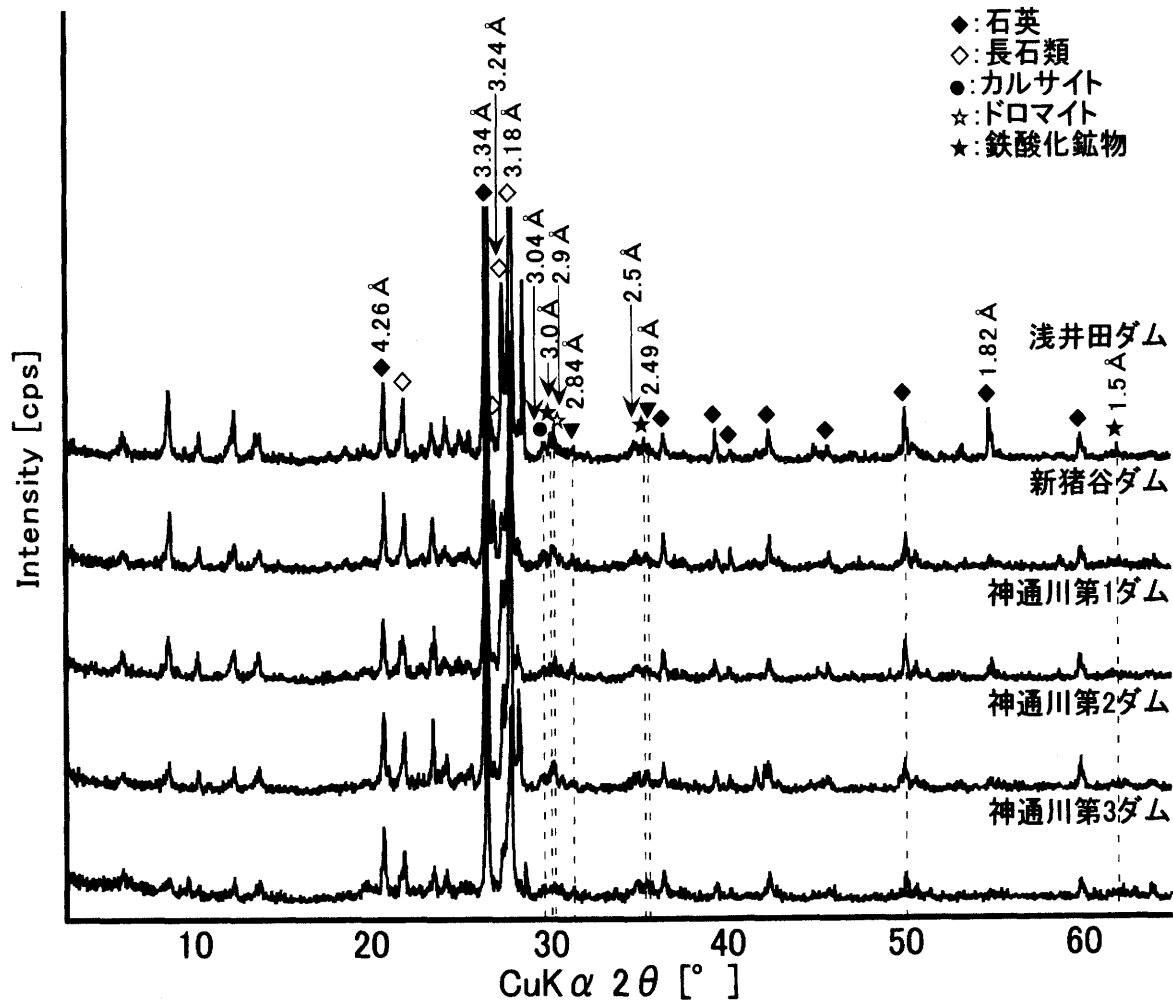
また, 高原川-神通川水系における各ダム底質の2 μm以

下の定方位試料によるXRD分析結果を第3図に示す. 全てのダム底質から, スメクタイト(14 Å), クロライト(14 Å)および雲母粘土鉱物(10 Å)の反射が認められた. また, 浅井田ダム, 新猪谷ダム, 神通川第1ダムおよび神通川第2ダムのダム底質からはカオリン鉱物(7 Å)の反射も認められた. 上流から下流のダムに進むに従って14 Åの反射が強くなり, エチレングリコール処理試料のスメクタイト(15~17 Å)の反射も強くなっていく.

高原川-神通川水系における各ダム底質の定方位試料のXRD分析結果から得られた, スメクタイト, クロライト, 雲母粘土鉱物およびカオリン鉱物の最強反射強度値(cps)を比較した半定量分析結果を第4図に示す. すべてのダム底質において, 雲母粘土鉱物の反射強度は, 他の粘土鉱物よりも強いが, あるいは同程度である. スメクタイトは下流のダムへと進むに従って強い反射となっていくことが明らかである. クロライト, 雲母粘土鉱物およびカオリン鉱物は新猪谷ダムおよび神通川第3ダムで減少し神通川第2ダムで増加しており, 比較的類似した挙動を示す.

### エネルギー分散型蛍光X線分析結果

高原川-神通川水系におけるダム底質の全岩試料のED-XRF分析による含有元素の半定量分析結果を第5図に示す. 分析した元素はSi, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb, Sr, ZrおよびPbの13元素である. それぞれの相対量をプロットした結果, Cu, ZnおよびPbは新猪谷ダムと神通川第



第2図. ダム底質のX線回折分析結果 (全岩, 不定方位試料).

Fig. 2. X-ray powder diffraction analyses of the dam sediments (whole sample) along the Jinzu River.

3ダムで割合が増加しており, 類似した挙動を示す. 一方, Si, K, Ca, Ti, Rb, SrおよびZrは逆に新猪谷ダムと神通川第3ダムで割合が減少している. すなわち, Cu, Zn, Pbの元素グループとSi, K, Ca, Ti, Rb, SrおよびZrの元素グループの挙動には, 逆の相関が認められる. また, Mn, Fe, Cu, Znの重金属は神通川第3ダムで急激に上昇しているのが特徴である. さらに, Pは神通川第1ダムおよび神通川第3ダムで割合が減少している. Feは浅井田ダムおよび新猪谷ダムでは低く, 神通川第1ダム, 神通川第2ダム, 神通川第3ダムと下流になるにつれ急激に増加しているのが特徴である. 以上の結果から, 神岡鉱業株式会社からの鉱山廃水合流後にあたる新猪谷ダムから, 高原川-神通川水系の最下流に位置する神通川第3ダムへと進むに従って, 全岩中の重金属元素であるTi, Mn, Fe, Cu, Zn, Pbが増加している. また, 造岩鉱物中の元素であるSi, K, Ca, Rb, SrおよびZrは減少していることが明らかである. なお, 新猪谷ダムにおける重金属は, Cu, Zn, Pbが増加し, Rb, Sr, Zrが減少している. この結果は, 上述の全岩, 不定方位試料のXRD分析 (第2図) にみられるように石英, 長石類およびカルサイトが, 上

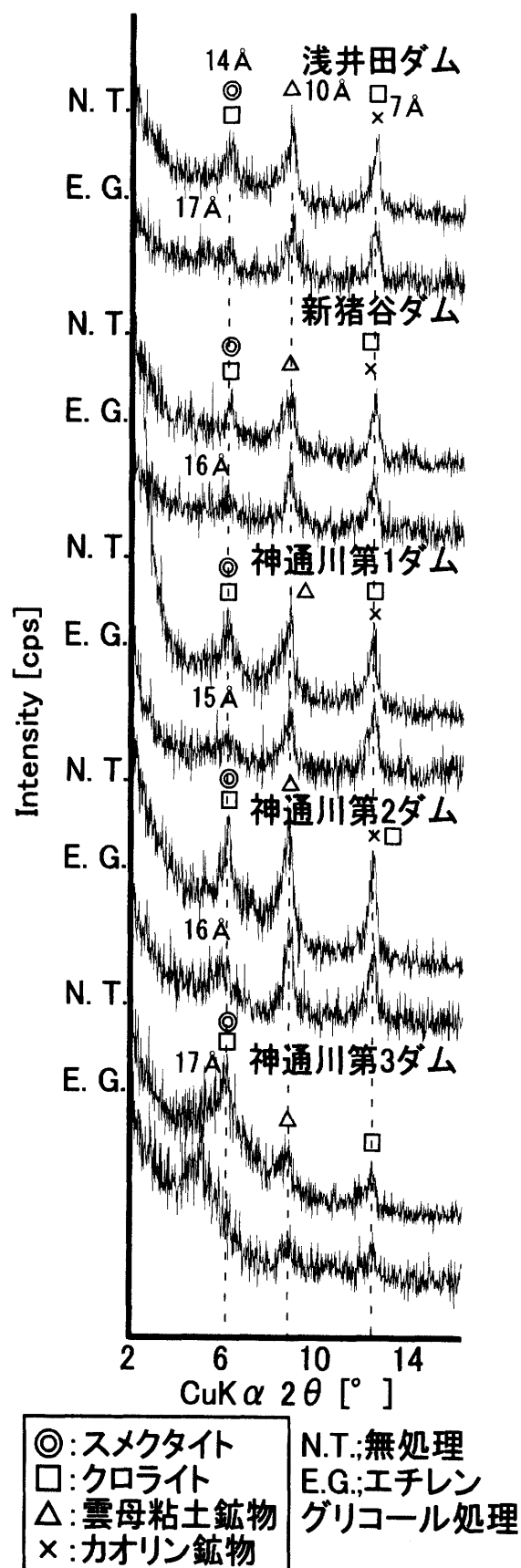
流から下流のダムへと進むに従って反射が弱まり, 逆に, 2  $\mu$ m以下の定方位試料中のスメクタイトが増加する結果と相関している (第3図).

高原川-神通川水系におけるダム底質の2  $\mu$ m以下の試料のED-XRF分析による元素の半定量分析結果を第6図に示す. 分析した元素はAl, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, ZnおよびPbの11元素である. Al, Si, K, Caは類似した挙動を示し, 新猪谷ダムと神通川第3ダムで割合が減少する. 一方, Mn, Fe, Cu, ZnおよびPbは新猪谷ダムと神通川第3ダムで増加しており, Al, Si, K, Caの挙動と逆である. なお, Al, Si, K, Caは粘土鉱物の化学組成を反映している. Tiは神通川第3ダムで増加している.

#### 炭素および窒素の定量分析

高原川-神通川水系における各ダム底質の全岩試料における窒素および炭素の定量分析結果を第3表に示す. 神岡鉱業株式会社の上流にある浅井田ダムにおいては, 窒素が0.179%炭素が1.675%と低く, すぐ下流の新猪谷ダムでは, 窒素が0.253%, 炭素が2.781%と高い値を示し, 明らかに神岡





第3図. ダム底質のX線回折分析結果 ( $2 \mu\text{m}$ 以下, 定方位試料).  
 Fig. 3. X-ray powder diffraction analyses of the oriented  $< 2 \mu\text{m}$  fraction of the dam sediments along the Jinzu River.

鉱業株式会社の影響を示唆している。また、最下流の神通川第3ダムにおいては、窒素が0.272%、炭素が2.958%とさらに高い値を示しており、汚泥化の進行を示している。

さらに、これらの窒素および炭素の多少は、全岩の黒色の程度、重金属含有量と相関している。特にCd含有量とよく一致している(第4表)。

### 重金属を含んだ河川水の浄化実験結果

#### 水槽中の水質変化

浄化実験に用いた出発物質を第5表に示した。河川水、腐植土、煙灰溶液を水槽に入れた後、水槽の下層部(腐植土表面より約2 cm上)のpHは、6.7~6.9とほぼ中性、Ehは150~200 mV、DOは4.0~4.5 mg/l、ECは350~400  $\mu\text{S}/\text{cm}$ と、水質はあまり大きな変化を示さずに推移した。Ehは煙灰溶液投入後一日間(1998年6月15日~6月16日)のみ350 mVと高い値を示し、翌日から急速に低下し、150~200 mVを保った。1998年6月14日および1998年6月17日に、水槽の下層部(腐植土表面より約2 cm上)においてEhとDOを測定したところ、ともに還元的かつ嫌気的な環境を示した。

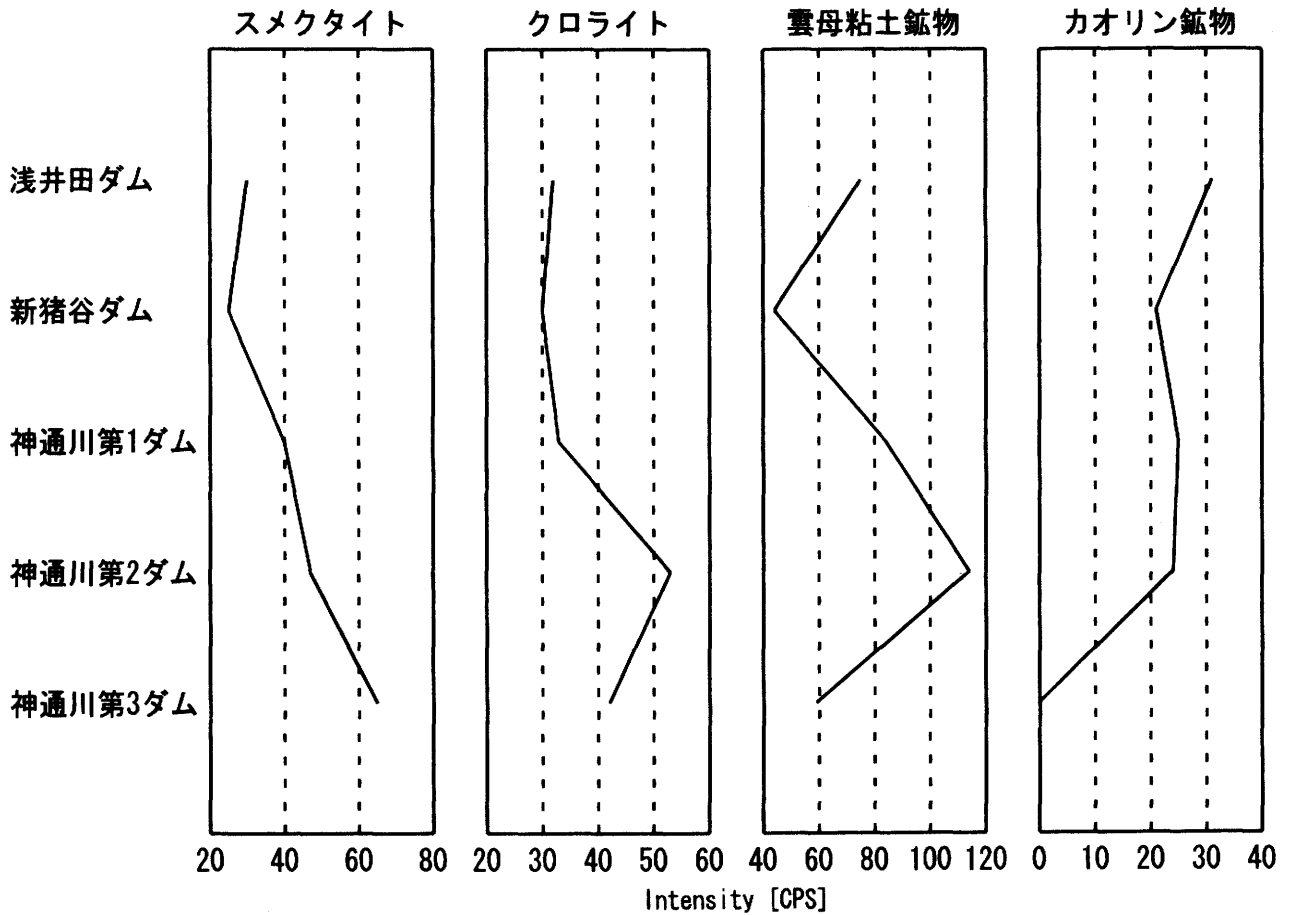
#### 光学顕微鏡観察

浄化実験の水槽中では、煙灰投入後も生物活動が弱まることなく、活発にバイオフィロックが生成した。バイオフィロックは、DAPIで染色した後、微分干渉顕微鏡および落射蛍光顕微鏡で観察した。大きさが10  $\mu\text{m}$ から30  $\mu\text{m}$ の球状微生物やバクテリアが茶褐色の微細粒子を伴ってコロニーを形成している。球状微生物は赤色に蛍光し、その周辺にはバクテリアの存在を示す青色の蛍光も認められた。この球状微生物は、赤色の蛍光を示すことからクロロフィルの存在が認められた。さらに、球状微生物やバクテリアは、粘性のある細胞外物質で絡まりあいながら茶褐色のバイオフィロックの中に網目状にコロニーを形成している。珪藻と考えられる針状の微生物も観察された。

なお、バイオフィロック中の球状微生物は、形態学的に緑藻類クロコクム目ツヅミモ属(*Cosmarium* sp.)とシコミドリ属(*Crucigenia* sp.)、針状の珪藻は珪藻類羽状型亜綱ニッチア目ニッチア科ニッチア属(*Nitzschia* sp.)と同定される。また、このバイオフィロックのXRD分析結果は、約 $20^\circ$ 付近にブロードな反射を持ち、微量の石英と長石類の反射も認められた(第7図)。

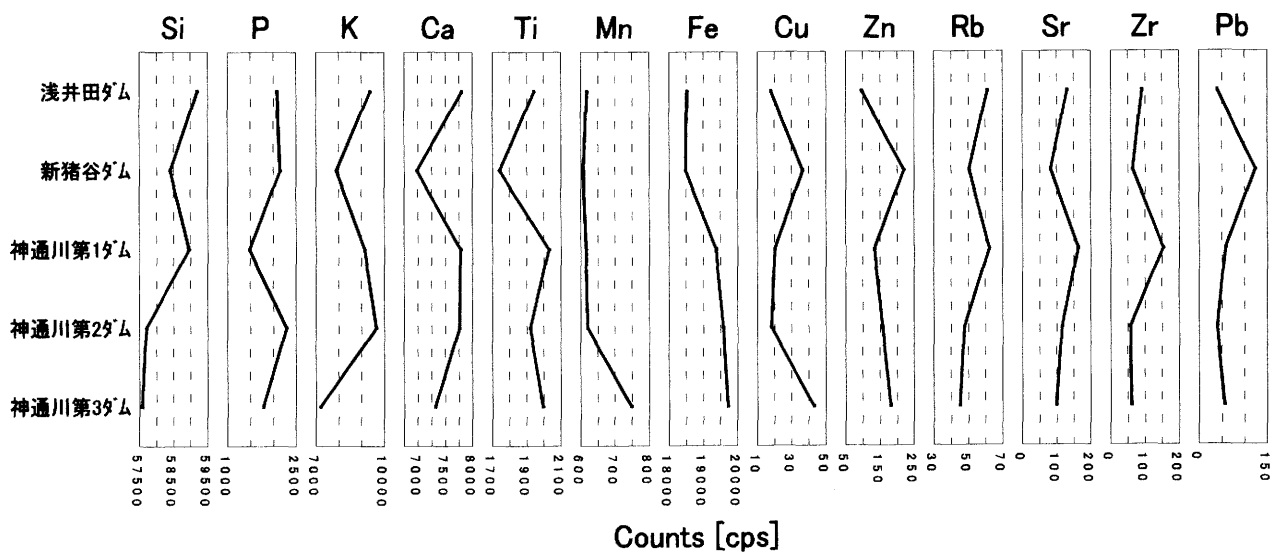
#### 走査型電子顕微鏡観察およびエネルギー分散分析

浄化実験の水槽中で生成したバイオフィロックを凍結乾燥法によりSEMおよびEDX分析装置で観察・分析を行った。この実験系では、糸状菌が卓越しており、その他藻類、ケイ藻、球菌、桿菌も認められる。第8図Aはバイオフィロックを低倍率で観察したものである。糸状微生物の細胞周辺には微細な粒子が付着しており、そのEDX分析(右側)から、S、Kが顕著であるほか、Fe、Zn、Pb、Cdなどの重金属を吸着して



第4図. ダム底質中の粘土鉱物のX線回折分析による半定量分析結果. 定方位試料の反射強度の比較.

Fig. 4. Semi-quantity analyses of X-ray powder diffraction of clay minerals. The oriented samples are prepared in comparison with 5 dam sediments along the Jinzu River.



第5図. エネルギー分散型蛍光X線分析によるダム底質(全岩)の含有元素分析結果.

Fig. 5. Energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer analyses of the dam sediments (whole sample) along the Jinzu River, showing changeable chemical compositions.

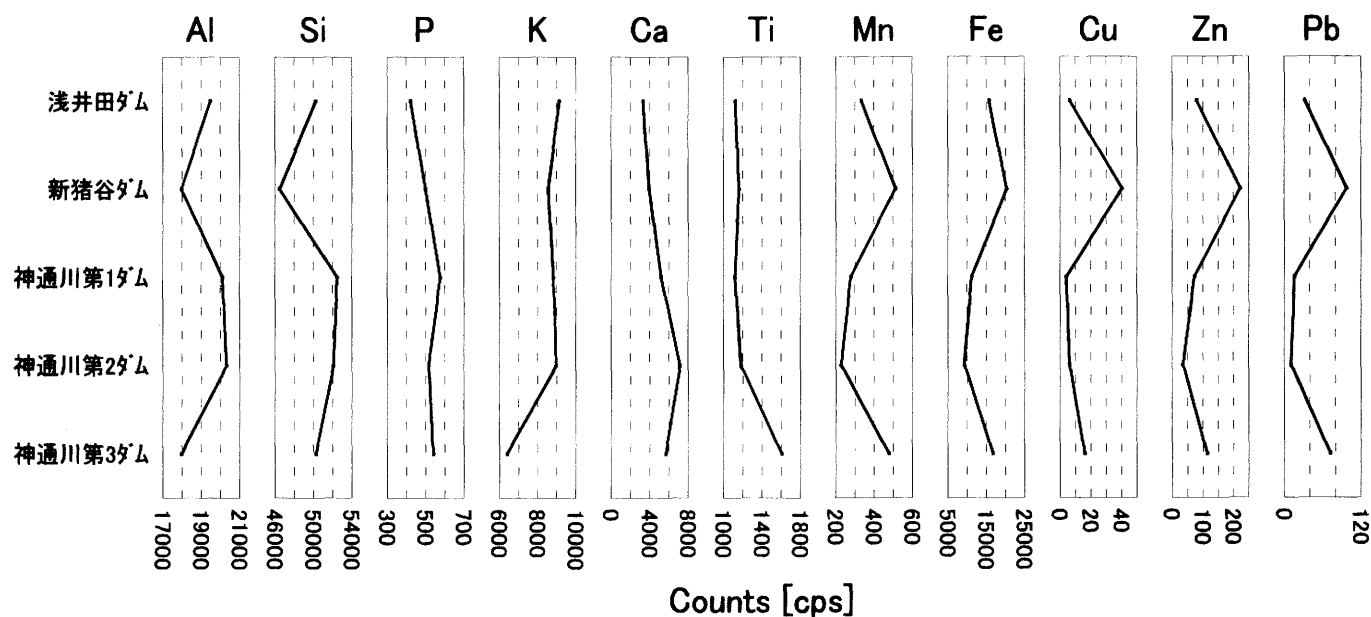
第6図. エネルギー分散型蛍光X線分析によるダム底質 ( $2 \mu\text{m}$ 以下) の含有元素分析結果.

Fig. 6. Energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer analyses of the dam sediments ( $< 2 \mu\text{m}$  clay fraction) along the Jinzu River, showing changeable heavy mental concentrations.

調査地点	外観	色合い	臭気	スメクタイト		カルサイト 結晶度	全岩中の元素				2 $\mu\text{m}$ 以下中の元素		Cd [ppm]
				量	結晶度		Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Pb	Ca	N	C	Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Pb		
中	浅井田ダム	砂, 泥	灰色	なし	少	低	高	少	多	少	少	少	0.21
	神岡鉱業所鹿間工場	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
流	新猪谷ダム	細砂, 泥	灰色 黒色	なし	少	低	高	多	少	多	多	中~多	1.48
下	神通川第1ダム	細砂, 泥	濃褐色 黒色	なし	少	低	低	中	多	中	中	中	0.97
	神通川第2ダム	泥	濃褐色 黒色	泥臭い	中	中	中	中	多	中	中	中	1.27
流	神通川第3ダム	泥	濃褐色 黒色	泥臭い	多	高	低	多	少	多	多	多	1.51

第4表. 高原川—神通川水系のダム底質特性のまとめ.

Table 4. The chemical and mineralogical changing of the dam sediments from the middle stream to the downstream along the Takahara-Jinzu River system.

いることが明らかになった. 第8図Bは, 糸状微生物の一部を拡大し, 矢印の部分をEDX分析したものである. その結果, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Caが認められ, 特に, Si, Ca, Feの反射が顕著である. 糸状微生物の表面にはしばしば直径  $1 \mu\text{m}$  の球菌も生息している. この微生物は2個のFeを取り込み, 3個のFeとして放出しエネルギーを得ている独立栄養菌の一種であると考えられる. すなわち, 生体鉱物化作用を行わない限り, 溶液中の全鉄の量は変化しないが, Feの生体鉱物化作用により水酸化鉄微粒子を形成することにより溶液中の  $\text{Fe}^{2+}$  の含有量は低下する. 本実験の期間 (20日間) では, 全鉄量に大きな変化は現れていないと考えられる.

#### 原子吸光分析結果

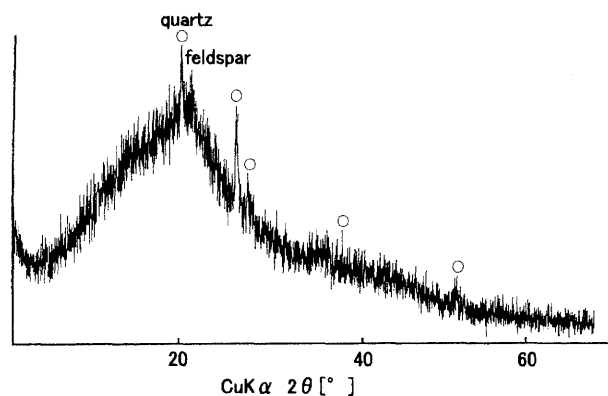
浄化実験に用いた水槽の水のAAS分析結果を第9図に示

す. 煙灰溶液を投入する前日 (1998年6月14日), 煙灰溶液を投入した後 (1998年6月15日), さらにその後1998年7月7日まで約3週間Fe, Zn, Cu, PbおよびCdの測定を行った. いずれの重金属イオンも煙灰溶液を投入した後に増加したが, 中でもPb濃度は約280倍に増加した. 煙灰溶液を投入した後のFeおよびCu濃度は時間の経過とともに大きな変化は認められなかった. 一方, Zn, PbおよびCd濃度は煙灰投入後の約一週間で急激に減少しその後平衡に達した. Zn濃度は煙灰投入直後に0.52ppbであったが, 一週間後では0.07ppbと約1/7に減少した. また, Pb濃度はさらに顕著な減少を示し, 煙灰投入直後の2.84ppbから一週間後には0.13ppbと, 約1/22に減少した. さらに, Cd濃度も顕著な減少を示し, 0.48ppbから0.02ppbへと1/24の減少を示し

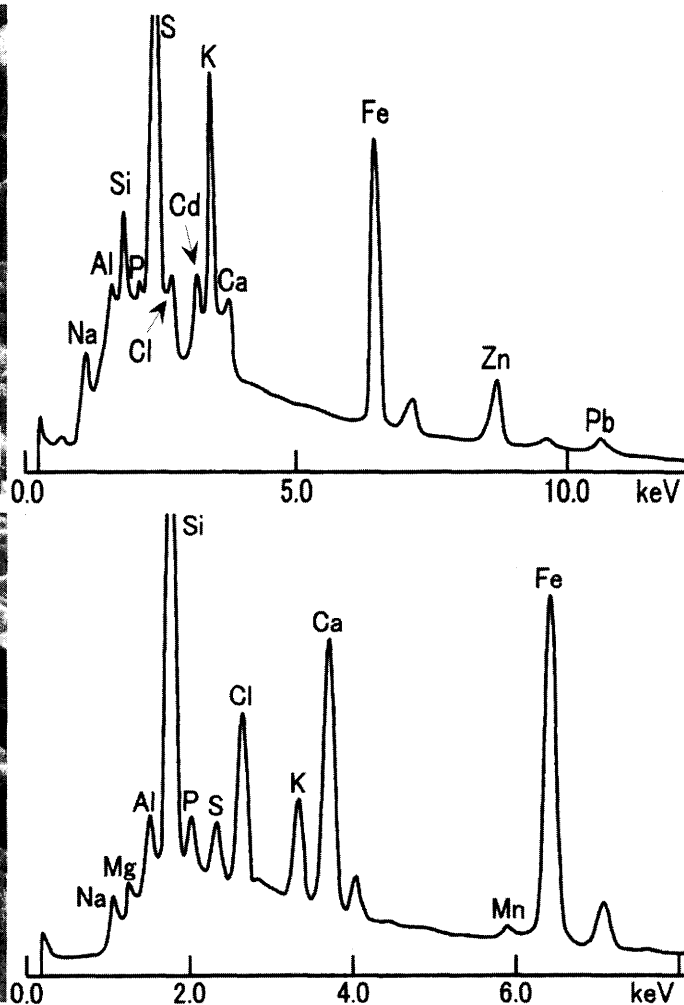
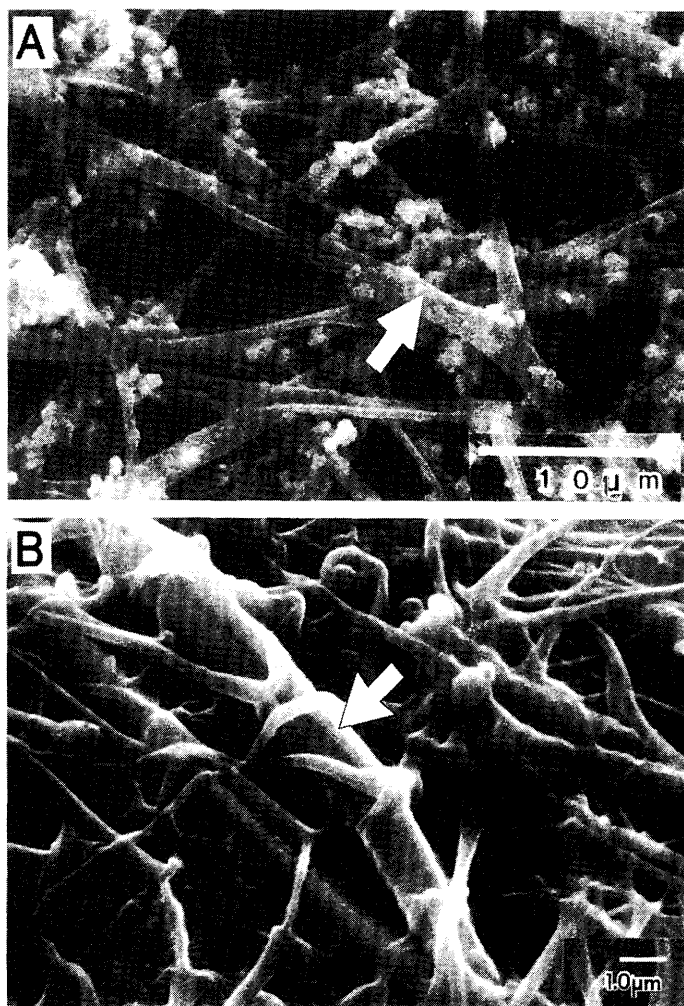
Element	river water (ppm)	humus (wt.%)	mining waste (wt.%)
Na	-	-	5.08
Al	-	8.20	1.22
Si	-	26.91	-
P	-	1.39	-
Cl	-	-	18.25
K	-	3.65	3.38
Ca	-	22.43	0.73
Ti	-	1.84	-
Mn	-	2.51	-
Fe	-	32.69	0.46
Cu	-	-	0.10
Zn	-	0.38	4.18
Br	-	-	5.44
Cd	<0.001	-	2.06
Pb	-	-	59.09
Total		100.00	100.00

第5表. 浄化実験に用いた出発物質の相対的組成  
(河川水, 腐植土, 煙灰).

Table 5. Chemical composition of starting materials of bioremediation laboratory experiment using mixture of river water, humus and mining waste.



第7図. 水槽実験で形成したバイオフィロクのX線回折分析結果.  
Fig. 7. X-ray powder diffraction analysis of biofloc collected from laboratory experimental system for bioremediation.



第8図. 水槽実験で形成したバイオフィロクのSEM-EDX分析結果.

Fig. 8. Scanning electron micro graphs and the energy dispersive X-ray analyses of biofloc collected from laboratory experimental system for bioremediation.

た. すなわち, 水中の重金属, 特にPb, Zn, Cdの減少は, 前述のバイオフィロックの増加と相関しており, SEM観察およびEDX分析結果からも, 微生物による重金属の選択的取り込みが行われていることが明らかである.

## 考 察

下記に高原川-神通川水系における水質の変化, ダム堆積物における重金属の挙動, そして, 微生物による重金属の浄化実験結果について考察する.

### 高原川-神通川水系における水質の変化

高原川-神通川水系において, その源流にある平湯鉱山坑口からは, 現在もpH3.0~4.7, EC約600  $\mu$  S/cmの酸性廃水が流出している. ECの値は主として水に溶存しているアルカリ金属, アルカリ土類金属, Cl,  $\text{SO}_4^{2-}$ などのイオン量を示すが, しばしば水中の重金属濃度を知る目安ともなる. その下流の平湯大滝まではpH5.0の酸性であり, かつ, ECも375  $\mu$  S/cmと高く, 明らかに平湯鉱山の影響を受けている. また, さらに下流の福地温泉および奥飛騨温泉郷オートキャンプ場においても, 福地温泉前のECが447  $\mu$  S/cm, 奥飛騨温泉郷オートキャンプ場前が233  $\mu$  S/cmといずれも高く, 平湯鉱山の影響を受けている. しかし, 浅井田ダムより下流地域ではpHが7.0, ECが約100  $\mu$  S/cm以下と低くなり, 水質測定の結果からは平湯鉱山の影響を受けていないことが明らかである. 従って, 新田(1972)が述べている「源流部鉱山を含めて高原川流域一帯は重金属の濃集が著しい地帯であり, カドミウム汚染はそれらに由来する自然汚染である」ことは, 神岡鉱業株式会社(1999)が公表しているダム底質中のCd含有量結果とも一致していない.

なお, 神岡鉱山で湧出した地下水や, 汚染された山腹から流出した谷水の大部分は集水して, 工場内で使用する工業用水として利用している. この過程で発生した汚染水は非常に高濃度のカドミウムなどの重金属を含有しているため, 処理した後, 高原川に排水されている. この処理は, 高pHに調整した汚染水中の懸濁物質を工場内の30 mシクナーで落とし, 鹿間総合調整池で硫酸を加え, pHを8に調整するというもので, 高原川へは平均して毎時2,000m<sup>3</sup>排水している. このため, 下流の新猪谷~神通川第3ダム湖底には, 神岡鉱山から過去に流出した重金属が大量に沈殿していると考えられる.

また, 鉱山廃水のいわゆる濁水と, 汚染されていない清水の水質を比較するために, 1998年7月5日に神岡鉱山漆山高坑における沢水の水質測定を行った結果, 上流の沢水のECは46~65  $\mu$  S/cmと低かったが, 漆山高坑ズリ捨場からの浸透水は, pH6.9~7.6と中性であるものの, ECは106~136  $\mu$  S/cmと高く, 沢水よりも多量のイオンを含んでいることが認められた. このことは, ズリ捨場の土壌中に含まれる多量のイオンが, 浸透水に含まれて流出していることを

示している. なお, 漆山高坑ズリ捨場にはFe, Cu, ZnおよびPbといった重金属が多量に含まれていることから, 浸透水には多量の重金属イオンが含まれており, 重金属汚染の一因となっていると考えられる.

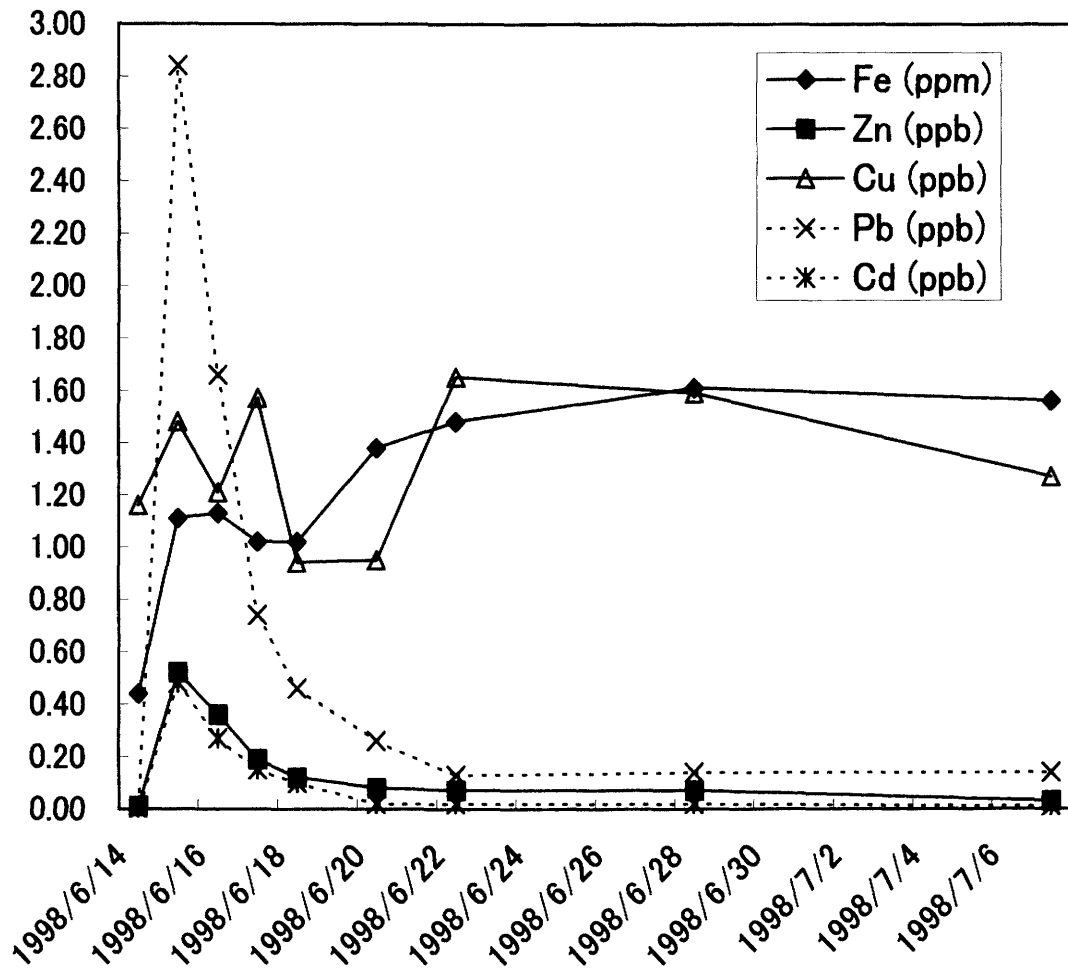
本研究の水質測定結果からは, 浅井田ダムから下流の水質は, pHが6.4~6.9と中性で, ECは浅井田ダムの101  $\mu$  S/cmから神通川第3ダムの72  $\mu$  S/cmまで徐々に低下する傾向がみられ, 重金属は, 何らかの理由で堆積物に移行または希釈していると考えられる. なお, それらのダムのEhおよびDOは特に変化は認められない. しかし, 水質測定結果(第2表)からは, 1996年4月28日の神岡鉱業株式会社鹿間工場前でpHが7.5, Ehが300 mV, DOが13.0 mg/lとかなり酸化的な結果が得られていることから, 消石灰法などの廃水処理によるアルカリ金属, アルカリ土類金属イオン等の濃度が関与していると考えられる.

### ダム底質における重金属の挙動

上述の水質測定結果から, 重金属濃度の指標または, アルカリ金属, アルカリ土類金属の関与の有無を知るEC値が上流から下流になるに従って低くなる事実は, 重金属が水中から堆積物へと移行または希釈することを示唆している. 従って, ダム底質の堆積物中の重金属を検討する必要がある.

高原川-神通川水系の中流から下流にかけてのダム底質の調査から, 下流のダムへと進むに従って, 底質の粒度が細くなり, かつ, 色が灰色から黒色へと変化し, 硫黄臭を放つことが明らかとなった. このことは, 下流のダムへ進むに従って, ダム底質の樹木や微生物などの有機物が増加し, 汚泥化が進行していることを示唆している. また, 下流のダムへと進むに従って, 長石類や黒雲母などの一部の造岩鉱物が風化することにより減少し, 逆に粘土鉱物, 特に, スメクタイトが形成される. スメクタイトの増加と重金属元素Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Pbの増加が相関することが明らかである. また, 下流のダムへ進むに従って, カルサイトの結晶構造がゆるくなり, 再度重金属が水中に溶出することも考えられる(Fuge et al. 1989; Davies and Ballinger 1990; Merrington and Alloway 1994). Caは一般に重金属と結合し, カルサイトやアラゴナイトとなって固定されることが知られている(佐藤・田崎 2000). また, 1998年9月2日および同年9月3日に神岡鉱業株式会社(1999)が行った同ダム底質調査の結果(第3表)からCdの平均値を求めると, 浅井田ダムの底質では0.21 ppm, 新猪谷ダムでは1.48 ppm, 神通川第1ダムでは0.97 ppm, 神通川第2ダムでは1.27 ppm, 神通川第3ダムでは1.51 ppmと下流になるにつれ, Cd含有量が増加している.

神岡鉱業株式会社の上流域に位置する浅井田ダムの底質と神岡鉱業株式会社の下流域に位置する新猪谷ダム, 神通川第1ダム, 神通川第2ダムおよび神通川第3ダムの底質は, 造岩鉱物の風化にともない, スメクタイトの増加, Cdの増加,



date	Fe (ppm)	Zn (ppb)	Cu (ppb)	Pb (ppb)	Cd (ppb)
1998/6/14	0.44	0.01	1.16	0.01	0.00
1998/6/15	1.11	0.52	1.48	2.84	0.48
1998/6/16	1.13	0.36	1.21	1.66	0.27
1998/6/17	1.02	0.19	1.57	0.74	0.15
1998/6/18	1.02	0.12	0.94	0.46	0.10
1998/6/20	1.38	0.08	0.95	0.26	0.02
1998/6/22	1.48	0.07	1.65	0.13	0.02
1998/6/28	1.61	0.07	1.59	0.14	0.02
1998/7/7	1.56	0.03	1.27	0.14	0.01

第9図. 水槽実験における水中のFe, Zn, Cu, PbおよびCdの濃度変化.

Fig. 9. The changing heavy metal concentrations in the laboratory experimental solution, with aging time. The sharp curved patterns indicate effective bacterial bioremediation of Pb, Zn and Cd after one week aging.

有機物の増加, カルサイトの減少というように粘土鉱物組成や化学組成が変化することが明らかとなった(第4表). すなわち, 浅井田ダムの底質は船津花崗岩や飛騨片麻岩の風化産物を主としており, 重金属汚染の影響を受けていないことを示している. つまり, 高原川-神通川水系の上流にある平湯鉱山からの重金属汚染は, 浅井田ダムには及んでいないといえる. 一方, 神岡鉱業株式会社鹿間工場の下流域に位置する新猪谷ダム, 神通川第1ダム, 神通川第2ダムおよび神通川

第3ダムの底質はCおよびNが多く有機質であり, 還元条件下で黒色かつ硫黄臭を放つ汚泥となっている. 特に神通川第3ダムでは汚泥化のみならず, 重金属によって汚染されており, ダム底質中のCd含有量も高い(第1表). 神岡鉱業株式会社が毎年公表しているここ10年間の下流域の水中のCd含有量がほとんど変化していないことから(神岡鉱業株式会社1999), 常時, 重金属を含んだ水が供給され, ダム堆積物中に, 年々蓄積されていることを示している.

### 重金属の浄化法

以上述べた様に、神岡鉱山から排出された水中のTi, Mn, Fe, Cu, Zn, Pb, Cdなどの重金属は、ダムでの堆積物中に移行し、年々蓄積され続けている。陸上の場合、ヘビノネゴザ、ホテイアオイ、イタドリなど重金属に耐性のある植物を植えることによって堆積物や土壌の浄化が可能である(館川 1975; 館川ほか 1984; McGrath et al. 1998; Raskin 1999; 長谷川 2001)。しかし、実際に自然環境に応用した場合、重金属を吸着した後の植物の廃棄処理法に問題が残る。一方、水中の場合、生息するバクテリアや藻類による重金属の選択的濃集と生体鉱物化作用による重金属の固定が汚染浄化に有効的である(松本 1997, 1999; Tazaki et al. 1998, 1999)。本研究結果によれば、神岡鉱業株式会社から採取した煙灰と市販の腐植土とを河川水に入れて設置する浄化実験では、バイオフィロックが水面に生成し、その中の糸状菌が重金属を選択的に取り込むことが明らかになった。その糸状菌は、煙灰溶液の投入後1週間以内で溶液中のPb, Zn, Cdを選択的にppbオーダーで取り除き、水を浄化する。従来の消石灰投入法が永久的かつ人工的に継続しなければならないのに対し、微生物による浄化法は、簡便かつ持続可能な方法であることを示している。すなわち、重金属で汚染され、かつ、スメクタイトや有機物の多い水環境や堆積物は、バイオフィロックを形成させることにより、短時間で重金属を除去する可能性を本実験は示している。

水槽中に繁殖したバイオフィロックはpHがほぼ中性の環境で形成され、その中には多種多様な微生物が共生して生態系を形成している。腐植土から水中に溶出した豊富な栄養塩、繁殖に適した水温や光の照射などが、大量にバイオフィロックを繁殖させる条件になったと考えられる。また、このバイオフィロックは微生物の細胞から分泌された粘着物質に茶褐色の鉱物粒子などを付着して形成していることから、造岩鉱物の微生物風化によるスメクタイトの形成も示唆される。Cowan (1997)によると、生物が必須元素であるFeを生体内に取り込むためにシデロフォア(siderophore)を分泌する。シデロフォアはFeの取り込みだけではなく他の重金属とも容易に結合でき、これらのイオンとシデロフォアとで錯体をつくる。なお、この錯体は、強い親水性を示す(村上 1998)。従って、本研究の水槽実験においてFeとCuが溶存したままになっていた原因として、両重金属イオンがシデロフォアなど水溶性錯化合物を生じた可能性が考えられる。一方、他の重金属は、SEM観察およびEDX分析で示した様に、糸状菌などの微生物の細胞壁に吸着され不溶性の化合物を作っている。

### 微生物による重金属濃集のメカニズム

Glazer and Nikaido (1995)は、水に溶けた重金属の除去に関わる微生物の働きを能動的ならびに受動的プロセスに分けている。つまり、第一には、硫酸を最終電子受容体とし

て用いる細菌で、能動的に硫化物イオンを生成・排出し、溶液中の重金属イオンと不溶性の化合物を作ってこれらのイオンを沈殿させる。第二には、金属イオンと細胞から分泌された高分子物質との強固な結合によって生物吸着が起こり水中から重金属イオンが取り除かれるものであり、生細胞でも死細胞でも見られる受動的なプロセスである。能動的プロセスを行っている細菌の一つは硫酸還元菌であるが、本研究の第8図Aの糸状菌のEDX分析でも硫黄が高濃度に認められている。これらの細菌を利用した重金属汚染水の処理が、実験的に試みられている。その方法は、硫酸還元菌を特別な培地で生育させ工業的に処理する方法であり、良好な処理結果を得ているが、培地の価格が高いなど、課題が多い(嶋田 1989)。

受動的プロセスとは、微生物の細胞壁の負に荷電したカルボキシル基やリン酸基あるいは微生物の菌体外高分子(細胞外物質)と重金属が強固に結合するものである(伊永 1992; 山岡ほか 1993; 滝村ほか 1993; 永瀬ほか 1994; 滝口 1995; 大竹 1996; 山岡ほか 1996)。微生物による取り込みの最初の段階は生物吸着であり、細胞の表面での吸着やイオン交換によって非常に速い金属の取り込みが起こる。この吸着は細胞がエネルギーを使わない受動的過程であり、微生物が金属と接触した直後の短い時間(数秒から数分間)で起こる。次の段階では、金属イオンは細胞膜を通して細胞質へ運ばれるが、その量は生物吸着に比べ非常に低い。

本研究では、水槽を用いた室内実験において約一週間でZn, Cd, Pb濃度の減少が平衡状態に達した。溶液中の重金属イオンと微生物とが能動的なプロセスによって不溶性の化合物を作ったと考えられる。

### 重金属汚染水に対するバイオレメディエーションの可能性と提案

近年、現場でのバイオレメディエーションは、汚染環境を修復するための非常に有効な手法となっている。例えば、石油流出事故に対して石油分解細菌を用いて生分解させる方法(Radwan et al. 1995; Bance et al. 1996; Swannwill et al. 1996; 辻・千野 1997)、自然河川のペンタクロロフェノール(PCP)を人工的な流れにおいて微生物分解させる方法(Arthur et al. 1982)などであり、これらの方法は、環境を汚染している物質を毒性のまったくないか、または、弱いものに変化させることができる。一方、Crなどの重金属汚染に対するバイオレメディエーションは、毒性を弱めるために使われるが(藤江ほか 1993; Fujie et al. 1994; 渡辺ほか 1994)、むしろ、下流域への重金属の流出を防ぐために、その場にとどめることを目的とする方法である。つまり、従来「現場でのバイオレメディエーション」では、汚染現場の環境復元が目的であったが、重金属汚染の「現場でのバイオレメディエーション」では、汚染環境の拡大を防ぐことが目的である。従って、重金属汚染水が流出し続ける限り現場でのバイオレメディエーションを行い続ける必要があるため、根本

的解決方法ではない。

しかし、従来から行われている消石灰を重金属汚染水に加え中和凝集沈澱する処理法では、堆積物中のカルシウム塩の堆積が多く、重金属のみ回収・再利用することは難しい(嶋田 1989)。しかし、バイオレメディエーションで形成した堆積物は有機物が主成分であるので、重金属を回収・再利用できる可能性が大きい。神岡鉱山内の鹿間谷第3ポンドでは、消石灰で沈殿した堆積物中のZnやCu濃度よりも、第3ポンドに形成した緑色バイオマットに吸着されたZnおよびCu濃度の方がそれぞれ2~6倍高いことが示された(松本 1999)。従って、バイオフィロックやバイオマットによるバイオレメディエーションは重金属汚染水を浄化する可能性が高い。

次に、実際に神岡鉱山などの重金属鉱山において下流のダムに堆積する以前にバイオレメディエーションを行う場合に、どのような条件が必要かを考察する。本研究の水槽による実験では、自然界に大量に存在する腐植土を栄養塩として加えることで、大量のバイオフィロックが繁殖した。従って、「活性化された現場でのバイオレメディエーション」を行うにあたって用いる微生物を活性化するための栄養塩は、化学薬品のように環境を二次汚染することがなく、かつ手に入りやすい腐植土を使用することができる。また、重金属汚染水のバイオレメディエーションを行うためには、微生物が繁殖する場を設けねばならない。例えば、松本(1999)が調査した鹿間谷第3ポンドのように適当な静水域を持つ遊水池に重金属汚染水を流入させて「現場でのバイオレメディエーション」で処理することができる。このように、活性化された生態系が構築されたあとは、ほとんど栄養塩などの追加の補充がなくても、バイオレメディエーション系の維持が持続可能である。この遊水池における水温および太陽光の条件は地方によってかなり異なる。実験では、水温が25℃で太陽光または電灯光で光を与えたが、一年中このような条件を満たせる地方は限られるであろう。しかし、松本(1999)は、鹿間谷第3ポンドで、4月、5月、7月、10月と、4回にわたって水質の定点観測を行った。その結果、pH、Eh、DO、水温については、顕著な季節変化が見られた。pHと水温は、春季から夏季にかけて上昇し秋季には再び低下したが、Ehは、pHとは対照的に春季から夏季にかけて低下し秋季には再び上昇した。気温が高い夏季では、河川水の水温も高くなり、生物の活動も活発になる。光合成をする生物によって、河川水中の二酸化炭素が消費されることで、溶液は塩基性になり、河川水のpHが上昇する。また、酸素は水温が低いほどよく溶けるので、春季や秋季にはDOが高くなり、逆に、水温の高い夏季では、河川水中に酸素が溶けにくくなるために、DOが低くかつEhが低くなる。すなわち、生物が関与したと思われる5月18日の神通川第3ダムのpH(8.7)とDO(13.7 mg/l)の測定値は、光合成を行う微生物によって河川水中の二酸化炭素が消費されるとともに酸素が供給されたことによるものであると考えられる。遊水池は鹿間谷第3ポンドを利用

き、栄養塩の腐植土は周辺の山林から採取できる。しかし、冬季には多雪地帯であり、気温が氷点下近いので、微生物の活動は著しく阻害されるであろう。鹿間谷第3ポンドの水温は1997年4月26日で8℃~11℃であった。今後、鹿間谷第3ポンドの一年における水温変動や日射量を調査し、その条件でバイオレメディエーションが可能であるかどうか実験する必要がある。一方、熱帯から亜熱帯地域に位置する鉱山でのバイオレメディエーションの応用は可能であろう。特に、このような地域に位置する東南アジアなどの鉱山では、簡易でランニング・コストのほとんどかからないこの技術が有効であるかもしれない。

以上のようにバイオレメディエーションには化学処理にはない多くの利点をもっているが、以下のことが解決されねばならない問題点である。まず、重金属を濃集したバイオマットやバイオフィロックおよび豊富な栄養塩が、下流のダムなどへ流出することによる二次汚染の対策である。Nishizono et al. (1987, 1988), Salt et al. (1995), 沢野ほか(1997), Pineros et al. (1998)により重金属の水質浄化にホテイアオイやオオカナダモなどの植物を用いたファイトレメディエーションの実験が示されている。それらの水生植物を用いたファイトレメディエーションの結果、Cd, P, N, SSなどについて大幅な水質の改善が見られた。重金属汚染の浄化を行っている遊水池に植物を生息させることで、遊水池のSS値を低下させ、重金属を含んだバイオフィロックの流出を防ぐことが可能であると考えられる。なお、このホテイアオイは、西田・田崎(1997)の実験結果によると、顕著な重金属濃集効果が認められた。このように、遊水池に生育したホテイアオイは重金属を回収する手段としても利用でき、かつ、その遺骸は街路樹の腐植土として再利用できる。しかし、このホテイアオイは冬季には、生息できないため、冬の寒さに耐えられる植物種を探すことが必要であろう。

さらにバイオレメディエーションまたはファイトレメディエーションの大きな問題点としては、生物を利用した浄化法であるため天候や気候に左右されやすく、急激な環境の変化に対処しにくいことがあげられる。流入水の急激な増加などにより処理能力を超えた場合、緊急の浄化方法をあらかじめ考えておかねばならない。

## まとめ

本研究によって、高原川-神通川水系について以下のことが明らかとなった。1) 神岡鉱業株式会社の上流域に位置する浅井田ダムの底質は、船津花崗岩や飛騨片麻岩の風化産物を主としているので、Cd含有量、粘土鉱物、有機物は少ない。2) 神岡鉱業株式会社の下流域に位置する新猪谷ダム、神通川第1ダム、神通川第2ダムおよび神通川第3ダムの底質は、Cd含有量が約1.0~1.5 ppmと、上流域の浅井田ダムの約8倍の含有量を示している。また、下流域の2 μm以下の試料中にはスメクタイトの形成が顕著であり、かつ、黒色で臭気を



放つ。3) また、新猪谷ダム、神通川第1ダム、神通川第2ダムおよび神通川第3ダムの底質中には、Ti, Mn, Fe, Znの含有量が多い。すなわち、重金属含有量は、スメクタイトや有機物含有量と正の相関がみられる。4) 神岡鉱山の廃水および堆積物中の重金属処理は消石灰処理のみならず、水、堆積物(粘土鉱物)や有機物中の重金属をも取り除く方法を考える必要がある。5) 神岡鉱業株式会社の煙灰溶液を用いて、微生物による重金属汚染水の浄化法の基礎実験を行った。その結果、水槽中のバイオフィロック中の微生物が重金属を濃集することを明らかにした。6) バイオフィロックは、重金属汚染水からPb, Zn, Cdなどの重金属イオンを選択的に短期間に濃集し固定していることから、微生物には浄化能力があることを明らかにした。7) さらに、重金属がダム湖底に堆積する前に、汚染源の周辺において、「活性化された現場におけるバイオレメディエーション」の可能性を提案した。微生物を大量に繁殖させるための遊水池を設け、腐植土を栄養塩として利用し、適当な温度および光の照射を行うことで鉱山廃水処理が可能であろう。

謝辞 神岡鉱山立ち入り調査については、神通川流域カドミウム被害団体連絡協議会、発生源対策協力科学者、イタイイタイ病弁護団、連絡協議会および神岡鉱業株式会社の各位に多大なご協力を頂いた。また、金沢大学理学部地球学科田崎研究室の皆様には様々なご指導、討論をしていただいた。特に、森川俊和氏には論文原稿作成時にご協力いただいた。以上の方々に感謝申し上げます。また、本論文の匿名の査読者2名には有益なコメントを頂き、お礼申し上げます。なお、本研究の一部に文部科学省科学研究補助金を使用した。

## 文 献

安部康隆・淡路剛久 (1995) 環境法。有斐閣, 339p.  
 Arthur JW, Zischke JA and Erickson GL (1982) Effect of elevated water temperature on macroinvertebrate communities in outdoor experimental channels. *Water Res*, 16 : 1465-1474.  
 Bance A, Kvenvolden KA and Kennicutt M (1996) Organic geochemistry applied to environmental assessments of Prince William Sound, Alaska, after the Exxon Valdes oil spill - a review. *Org Geochem*, 24 : 7-24.  
 Cowan JA (1997) *Inorganic biochemistry*. Wiley-VCH inc, 155-156.  
 Davies BD and Ballinger RC (1990) Heavy metals in soils in north Somerset, England, with special reference to contamination from base metal mining in the Mendips. *Environ Geochem Health*, 12 : 291-300.  
 Fuge R, Paveley CF and Holdham MT (1989) Heavy metal contamination in the Tanat Valley, North Wales. *Environ Geochem Health*, 11 : 127-135.  
 藤江幸一・中込浩樹・胡 洪營・浦野紘平 (1993) クロム含有排水の処理対策技術;(2) 6価クロム含有排水およびスラッジの処理技術。水処理技術, 34 : 12p.  
 Fujie K, Tsuchida T, Urano K and Ohtake H (1994) Development of a bioreactor system for the treatment of chromate wastewater

using enterobacter cloacae ho1. *Wat Sci Tech*, 30 : 235-243.  
 Glazer A N and Nikaido H (1995) *Microbial Biotechnology, Fundamentals of Applied Microbiology*. W H Freeman and Company, 391-409, 411-419.  
 発生源対策専門委員会・発生源対策協力科学者グループ (1995) 神岡鉱山立入調査の手びき。神通川流域カドミウム被害団体連絡協議会, 58p.  
 長谷川香織 (2001) 鉱山の周辺から下流域における重金属の移動。金沢大学大学院修士論文, 48p.  
 畑 明郎 (1994) イタイイタイ病 - 発生源対策22年のあゆみ -。実教出版, 229p.  
 飯島伸子 (2000) 環境問題の社会史。有斐閣, 320p.  
 伊永隆史 (1992) 排水からの重金属の分離・回収技術。金属, 12 : 78-83.  
 神通川流域カドミウム被害団体連絡協議会 (1992) イタイイタイ病・カドミウム汚染を許さず - 住民運動の二〇年 環境復元をめざして。桂書房, 119p.  
 神通川流域カドミウム被害団体連絡協議会委託研究班 (1978) イタイイタイ病裁判後の神岡鉱山における発生源対策。神通川流域カドミウム被害団体連絡協議会委託研究総合報告書, 140-161.  
 神岡鉱業株式会社 (1999) 神岡鉱業の鉱害防止対策「1998年度版」。神岡鉱業株式会社, 109p.  
 神岡浪子 (1987) 日本の公害史。世界書院, 291p.  
 川名英之 (1987) ドキュメント日本の公害 第1巻 公害の激化。緑風出版, 465p.  
 木羽敏泰・松本 健 (1978) 水汚染の機構と解析 - 環境科学特論。日本地球化学会編, 産業図書, 53-83.  
 倉知三夫・利根川治夫・畑 明郎 (1979) 三井資本とイタイイタイ病。大月書店, 284p.  
 松本和也 (1997) 神通川流域の水質調査 - バクテリアによる重金属の濃集 -。金沢大学理学部地球学科卒業論文, 64p.  
 松本和也 (1999) 重金属汚染地域の微生物による浄化についての基礎実験。金沢大学大学院自然科学研究科生命・地球学専攻修士論文, 44p.  
 McGrath SP, Dunham SJ and Atkin RK (1998) An extracting science. *Chemistry & Industry*, 16 : 915-918.  
 Merrington G and Alloway BJ (1994) The transfer and fate of Cd, Cu, Pb and Zn from two historic metalliferous mine sites in the U.K. *Applied Geochem*, 9 : 677-687.  
 三井金属鉱業株式会社修史委員会 (1970) 神岡鉱山史。三井金属鉱業株式会社, 236-249.  
 村上克治 (1998) シデロフォア - 海洋細菌の生産する鉄キレート化合物。化学と生物, 36 : 9p.  
 永瀬裕康・Inthorn D・宮本和久 (1994) 環境修復における光合成微生物の利用 - 微細藻類による重金属除去を中心に -。衛生化学, 40 : 479-485.  
 西田佐織・田崎和江 (1997) 植物による水質浄化実験 - 重金属汚染の浄化を目指して -。金沢大学理学部附属植物園年報, 20 : 19-30.  
 Nishizono H, Minemura H, Suzuki S and Ishii F (1988) An Inducible Copper-Thiolate Complex in the fern, *Athyrium yokoscense*: Involvement in Copper-Tolerance of the Fern. *Plant Cell Physiol*, 29 : 1345-1351.  
 Nishizono H, Suzuki S and Ishii F (1987) Accumulation of heavy metals in the metal-tolerant fern, *Athyrium yokoscense*, growing on various environments. *Plant and Soil*, 102 : 65-70.  
 新田富也 (1972) 神通川流域における重金属の地球化学的研究 - 特にカドミウムについて -。鉱山地質, 22 : 191-204.  
 大竹久夫 (1996) 有毒重金属のバイオレメディエーション。バイオサイエンスとインダストリー, 54 : 188-190.  
 落合榮一郎 (1991) 生命と金属。共立出版株式会社, 99-105.

- Pineros MA, Shaff JE and Kochian LV (1998) Development, characterization, and application of a cadmium-selective microelectrode for the measurement of cadmium fluxes in roots of *Thlaspi* Species and Wheat. *Plant Physiol*, 116 : 1393-1401.
- Radwan S, Sorkhon N and El-Nemr I (1995) Oil Biodegradation around roots. *Nature*, 376 : 302p.
- Raskin I (1999) Plant roots, environmental remediation and biochemical manufacturing. *Plant Biotechnology*, 16 : 90p.
- Sakamaki Y and Kobayashi T (1998) Hazardous outflow control from underground works and mine dumps. International symposium on Itai-itai disease, environmental cadmium pollution and countermeasures, Abstracts of communications, 61-62.
- Salt DE, Blaylock M, Kumar NPBA, Dushenkov V, Ensley BD, Chet I and Raskin I (1995) Phytoremediation : A novel strategy for the removal of toxic metals from the environment using plant. *Biotechnology*, 13 : 468-474.
- 佐藤大介・田崎和江 (2000) 鉱山廃水の消石灰処理と重金属の堆積形態. *地球科学*, 54 : 328-336.
- 沢野伸浩・高橋 久・永坂正夫・中 登史紀 (1997) 下水処理のためのナチュラルシステム. 中技術士事務所.
- 嶋田 協 (1989) 硫酸還元菌による抗排水中の重金属処理. *用水と排水*, 31 : 440-444.
- 鈴木武雄・柴田昌照・田中和明・土田恵子・戸田龍樹 (1995) 低真空走査型電子顕微鏡を利用したプランクトン観察のための新しい凍結乾燥法とその応用. *日本プランクトン学会誌*, 42 : 1p.
- Swannwl RPI, Lee K and MacDonagh M (1996) Field evaluations of marine oil bioremediation. *Microbiological Reviews*, 60 : 342-365.
- 舘川 洋 (1975) 植物を利用した土壌中のカドミウムの除染方法. *農業土木学会誌*, 43 : 674-677.
- 舘川 洋・菅野忠教・斎藤 栄 (1984) 福島県における農作物および土壌の重金属汚染の実態. 第6報重金属特異吸収植物を利用した重金属吸収と除染効果. *福島県農業試験場研究報告*, 23 : 91-107.
- 滝口 洋 (1995) 重金属の菌体成分による吸着除去. *水処理技術*, 36 : 91-99.
- 滝村 修・布施博之・山岡到保 (1993) 海洋性微細藻類, *Dunaliella* sp. におけるカドミウムの蓄積特性. *中国工業技術試験所報告*, 40 : 23-31.
- Tazaki K, Aoki A, Asada R, Kishigami Y, Matsumoto K, Ohno M, Sakurayama K, Shikaura H, Tawara K, Ueshima M, Watanabe H and Yamamura T (1998) A new world in the science of biomineralization -Environmental Biomineralization in Microbial Mats in Japan-. *Sci Rep Kanazawa University*, 42 : 1-65
- Tazaki K, Aoki A and Matsumoto K (1999) Heavy metal pollution and environmental Earth Sciences. In : *Proceeding of advances in the Prevention of Environmental Cadmium pollution and countermeasures*. 246-252 and 204-207.
- 辻 博和・千野裕之 (1997) クウェートにおける油汚染土のバイオレメディエーション. *海洋理工会学会平成9年度春季大会講演要旨集*, 31-40.
- 山岡到保・滝村 修・布施博之・上村一雄 (1993) 水中の各種重金属類の吸着剤として微細藻類 (赤潮プランクトン) の利用. *日本化学会誌*, 4 : 395-399.
- 山岡到保・滝村 修・布施博之・上村一雄・村上克治 (1996) 赤潮プランクトン *Chattonella antiqua* の銅蓄積と乾燥藻体による銅鉱山廃水の処理. *日本化学会誌*, 6 : 566-571.
- 山下 昇・鮎野義夫・糸魚川淳二 (1988) 日本の地質5, 中部地方II. 共立出版, 310p.
- 渡辺紀元・対馬正人・岸 政美 (1994) 枯葉による6価クロム汚染土壌の無害化試験 -小樽市メッキ処理工場跡地の例-. *用水と排水*, 36 : 390-395.

田崎和江・長谷川香織・松本和也. 神通川流域におけるダム堆積物中の重金属の挙動と微生物による浄化法の試み. 地球科学, 56, 87-104.

TAZAKI Kazue, HASEGAWA Kaori and MATSUMOTO Kazuya. 2002. Characteristics of dam sediments with heavy metals at the Jinzu River, Toyama, Japan, and the experiment of bacterial bioremediation. Earth Science (Chikyu Kagaku), 56, 87-104.

#### 要 旨

かつての鉱山活動は重金属を外界に排出し、今日でも水質や土壌汚染の原因となっている。岐阜県神岡町にある大規模なZn-Pb鉱山の一つである神岡鉱山は、神通川の重金属汚染源となってきた。Cd, Pb, ZnそしてFeなどの重金属が高原川-神通川水系に未処理のまま廃棄され、下流域の住民の健康に影響を与えた。重金属の中でも特にCdは、イタイタイ病の病原物質と見なされた。Cd汚染問題は未だに解決されていない。消石灰を投入し、中和凝集処理された廃滓の沈殿池が神岡鉱山にいくつか存在する。廃滓や廃棄場から排出された汚染水は、神通川の上流の高原川に流れ込んでいる。本研究では、重金属を含む堆積物の特性を明らかにするため、高原川-神通川水系にある五つのダムの堆積物を採取した。ダム堆積物の鉱物的・化学的組成を明らかにするため、それぞれの試料についてXRD, ED-XRFによる分析を行った。その結果、神岡鉱山の上流域に位置する浅井田ダムの堆積物はCd, 粘土鉱物そして有機物が少なく、神岡鉱山の下流域に位置する新猪谷ダム, 神通川第一, 第二, 第三ダムにおいては、汚泥, スメクタイトそしてZn, Cdのような重金属が多く含まれていることが明らかになった。

また、本研究では、水中の重金属の浄化能力を見積もるための実験を行った。その結果、バクテリアを使ったバイオレメディエーションは重金属の固定に効果的であることを示した。室内実験系においてバイオフィロック中の糸状菌は、一週間で細胞壁の表面にPb, Zn, Cdを選択的に濃集した。バイオレメディエーションの能力を持つバクテリアは、鉱山地域における下流のダム堆積物中でも重金属を固定する重要な役割を演じている。