

瓦工場周辺における ふっ化物による大気汚染について*

正 通 寛 治**・坪 内 彰**・内 田 利 勝**
小 玉 博 英**・安 井 新**

1. 緒 言

ふっ化物を大気中に排出する業種は数多くあり、そのおもなものはアルミ精錬、リン酸肥料工場、瓦製造工場などである。

瓦工場においてふっ化物が大気中に排出される理由は、瓦の原料である粘土や釉薬に含まれるふっ素が、高温焼成(1000~1300℃)により HF や SiF₄ などの形で揮散するためである¹⁾²⁾。

ふっ化物による環境汚染において、斑状歯などの人体影響はかなりの高濃度でないと出現しないとされている¹⁾。しかし、植物の多くはふっ化物に非常に敏感であり、数 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度のごく微量の大気濃度においても生育阻害、葉枯れ現象などをきたし³⁾、蚕もふっ素に敏感である¹⁾³⁾ ことが指摘されている。

福井県嶺北地方は、越前瓦と呼ばれる釉薬瓦の産地として知られ、約60の瓦工場が点在している。

県内最大の瓦工場であるA窯業瓦工場(以下、A工場という)は、丹生郡織田町に位置し、A工場周辺において植物被害を主とした環境汚染が懸念される。

現在、目立った被害は出ていないが、現状把握を目的として今回、A工場周辺の環境汚染調査、発生源調査等を行ったので、その結果の概要について報告する。

2. 福井県における瓦産業の概要およびA工場の状況

福井県の瓦産業は比較的盛んであり、年産約2,780万枚(昭和52年度)である。生産されている瓦は越前瓦と呼ばれ、耐寒性にすぐれ、色あいのよいのが特徴である。

越前瓦は、釉薬としてベンガラのみを用いる狭義の越前瓦と、釉薬瓦(色瓦)とに分類することができる。生産量の比率は7:3で前者の方が多い。

A工場の生産量は、県内総生産量の約1/4を占め、生産している瓦はすべて釉薬瓦(色瓦)である。その内訳は、黒瓦70%、赤瓦20%、シルバー瓦10%である。

同工場はトンネル窯を2基有し、それらの生産能力は、おのおの月産40万枚(2号窯)および約15万枚(1号窯)であり、24時間操業を行っている。同工場での粘土使用量は、約2000t/月、釉薬は約50t/月であり、燃料油使用量は、B重油(イオウ分0.2~0.3%)170t/月である。

3. 調査地区の概要

福井県丹生郡織田町(人口約5000人)は、南北に細長い盆地状の一角にあり、A工場は織田町中心部より約1km南に位置している。

織田地区の風系をみると、4~9月は主として海陸風と思われる西風、南風が、10~3月は冬季の季節風による北風が卓越している。風速は、年間を通して平均2m/s前後である。

4. 調査項目および調査方法

4.1 植物葉中ふっ素濃度

調査地点は Fig. 1 に示したように、A工場周辺10~13地点とし、試料採取は昭和50年12月および51年9月の2回行った。

調査植物は原則としてマツ(クロマツまたはアカマツ)とし、マツが生育していない場合はスギを選んだ。採取した植物葉は、1、2年葉に分け分析を実施した。

ふっ素の定量は、灰化、水蒸気蒸留したのちアルフソン法にて行った⁴⁾⁵⁾。

4.2 大気中ふっ化物濃度

調査地点はA工場周辺4地点とし(Fig. 1 参照)、昭

* Air Pollution by Fluoride around the Tillery

** Hiroharu SHÖTSŪ, Akira TSUBOUCHI, Toshikatsu UCHIDA, Hirohide KODAMA, Arata YASUI (福井県公害センター) The Environmental Pollution Research Center of Fukui Prefecture.

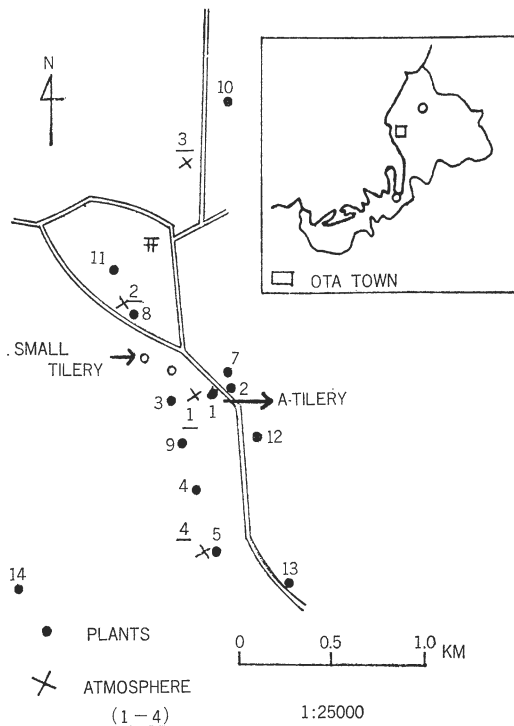


Fig. 1 Sampling Points (OTA District)

和51年8月に10日間サンプリングを行った。この場合、サンプリングは2日間間隔で実施し、各地点5個ずつの試料を得た。

サンプリングは二段フィルター法⁵⁾⁶⁾⁷⁾⁸⁾により、大気中ふっ化物をガス状ふっ化物(以下、ふっ化物をFと略する)と粒子状Fに分別して捕集した。なお、この場合、炭酸ナトリウムの濃度は5%とした。

サンプリング後の濾紙は、イオン交換水で浸出し(水浴上)、濾液もしくは残渣を灰化、水蒸気蒸留したのち、得られた検液中のふっ素量をアルフッソン法にて定量した⁵⁾。

4.3 発生源調査

4.3.1 煙道排ガス中ふっ化物濃度

測定は、昭和53年10月にJIS法(JIS K 0105 排ガス中ふっ素化合物分析方法)と等速吸引による二段フィルター法の二つの方法で実施し、排出されるふっ化物の形態および二段フィルター法の実用性などについて検討を行った。

なお、JIS法のダスト除去フィルターとしてはミリポアAAフィルターを使用し、二段フィルター法における炭酸ナトリウムの濃度は10%とした。また、ふっ素の定

量はアルフッソン法にて行った。

4.3.2 製品瓦および原料中ふっ素濃度⁵⁾⁹⁾¹⁰⁾

製品瓦および瓦原料に含まれるふっ素濃度の測定は、粉碎乾燥試料を水蒸気蒸留したのち、アルフッソン法を用いて行った。

4.4 煙道内堆積物調査

鉄製煙道内堆積物(以下、堆積物という)をできるだけ均一となるように採取し、粉碎乾燥後試料とした。

4.4.1 堆積物中ふっ化物濃度

堆積物中全ふっ化物濃度は、水蒸気蒸留後イオン電極法¹¹⁾にて測定した。堆積物中水溶性ふっ化物濃度は、堆積物をイオン交換水で抽出したのち、抽出液を水蒸気蒸留し、イオン電極法にて測定した。

4.4.2 堆積物中水溶性成分濃度(ふっ化物除く)

4.4.1で調製した堆積物の抽出液に含まれる硫酸イオン(SO_4^{2-})、硝酸イオン(NO_3^-)、塩素イオン(Cl^-)、鉄イオン($\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$, 以下Feとする)、アンモニウムイオン(NH_4^+)の各濃度を必要に応じて前処理を行ったのち、それぞれ、クロム酸バリウム法¹²⁾、サリチル酸ナトリウム法¹³⁾、チオシアン酸第二水銀法¹²⁾、原子吸光法¹⁴⁾、インドフェノール法¹³⁾¹⁴⁾にて測定し、その結果から堆積物中水溶性各成分濃度を算出した。

4.4.3 X線回折法による堆積物の成分分析

(1) 試料の種類と調製方法

1) 堆積物中水溶性物質

粉碎乾燥した堆積物をイオン交換水で抽出したのち、濾別する。次に濾液を40~50°Cで蒸発乾燥し試料を得た。なお、参考までに濾液を10%水酸化ナトリウム溶液でアルカリ性としたものについても同様に操作し、試料とした。

2) 堆積物中難不溶性物質

1)における濾過時の残渣を乾燥し、試料とした。

3) 堆積物

(2) X線回折

試料をアルミナ乳鉢で粉碎均一化したのち、アルミニウム試料板につめ、島津製自記X線分析装置GX-3型を用いて分析した。なお、管球は銅X線管球を使用した。

(3) 定性分析

記録されたチャートからピークの位置を読み取り2 θ -d対照表¹⁵⁾によって2 θ を結晶面間隔dに変換し、Indexを用いて化合物を推定したのち、ASTMカードにて確認した。

5. 調査結果および考察

5.1 植物葉中ふっ素濃度

5.1.1 地点別葉中ふっ素濃度

昭和50年12月、51年9月に採取した植物葉中ふっ素濃度調査結果を **Table 1** にあらわした。

この表に示したように、A工場中心から0.5 km 以内

Table 1 Concentration of Fluoride in Plants
OTA District

Sampling Point	Distance*** Direction	Plants Part****	F ppm/d.w		
			50.12	51.9	
1	0.05 km NW	Cedar*	1	113	92
			2	98	109
2	0.07 E	Pine**	1	66	87
			2	197	178
3	0.2 W	Pine	1	6	—
			2	16	—
4	0.5 SSW	Pine**	1	20	9
			2	54	51
5	0.8 S	Pine**	1	5	2
			2	7	7
6	2.5 SSE	Pine	1	3	—
			2	5	—
7	0.2 NNE	Pine	1	25	13
			2	59	85
8	0.6 NW	Pine	1	11	5
			2	23	15
9	0.3 SW	Pine	1	19	—
			2	37	—
10	1.3 N	Pine	1	2	3
			2	6	6
11	0.9 NW	Pine	1	9	5
			2	21	18
12	0.3 SE	Cedar	1	28	24
			2	49	42
13	1.1 SSE	Cedar	1	8	—
			2	10	—
14	1.5 SW	Cedar	1	—	5
			2	—	7
Reference (Fukui City)	-	Pine**	1	1	2
			2	3	2
		Cedar	1	3	2
			2	3	3

* Japanese Cedar (*Cryptomeria Japonica* D. Don)

** *Pinus Densiflora* Sieb. et Zucc.
Other — *Pinus Thunbergii* Parl.

*** Distance and Direction from the Tilery

**** 1. New Leaves 2. Two-Year-Old Leaves

のほとんどの地点の植物葉中ふっ素濃度は、1, 2年葉とも約10~200 ppmであり、特に0.1 km 以内の地点1, 2は66~197 ppmと高い値を示した。0.6~1 km 地点になると、2~23 ppmであり、0.5 km 以内の地点に比べかなり低い濃度であった。さらに1~3 km 地点においては、数 ppmであり、対照地点(福井市)と比べやや蓄積がみられる程度であった。

これらの結果から、植物葉に蓄積されているふっ素は、主としてA工場から大気中に排出されるふっ化物によるものと考えられた。

上述したように、A工場周辺のマツ葉には明らかにふっ素の蓄積がみられたが、さらにAdams¹⁶⁾のいうマツの被害兆候出現濃度67 ppmを越えている地点もみられた。(地点2, 7)このことから、現在目立った被害は生じていないものの、今後、特に工場近接地点(工場中心より約0.2 km 以内)においてマツ葉の可視被害、生育阻害等に留意する必要がある。

A工場からの距離がほぼ同じ地点の濃度を比較してみると、A工場からの方向により濃度差がみられる場合があった。その例として、北西方向の地点8, 11は南方向の地点5, 13に比べ約2倍の濃度を示した。この理由として次の2点があげられる。

(イ) マツ、スギの生長期である春~初秋の風系は、南風が卓越しており(特に日中)、地点8, 11の方がA工場の影響をより多く受けやすい。

(ロ) 南方向の地点5, 13は、山にさえぎられてA工場から排出されるふっ化物などの汚染質が到達しにくい。

なお、地点8, 11はA工場の0.3~0.5 km 北方に位置する小規模瓦工場の影響を多少は受けるであろうが、2社とも生産量がA工場の約1/4~1/3と少なく、かつ非連続操業であるのでその影響は小さいものと考えられる。

地点3は0.2 km と近距離であるにもかかわらず、10 ppm 前後と低濃度であった。これは、A工場と地点3との間には高台に位置する織田中学校の校舎や大きな樹木があり、ふっ化物などの汚染質が到達しにくいためであらう。

5.1.2 葉中ふっ素濃度距離減衰

5.1.1の項で述べたように、植物葉中ふっ素濃度は、A工場からの距離による減衰がみられたので、A工場からの距離範囲別濃度を整理し、**Table 2** に示した。

この表から植物葉中ふっ素濃度の距離減衰が一層明らかとなったので、1, 2年葉に分けて描いた濃度減衰曲線を **Fig. 2-1**, **Fig. 2-2** に示した。この場合、2回にわたる調査結果の間にはそれほど濃度差はみられなかったため、双方の結果を用いた。また、距離が同じであれ

Table 2 Concentration of Fluoride in Plants
F ppm/d.w

Area	Part**	Pine	Japanese Cedar
		0.0~0.1 km*	77 (1)*** 188 (1)
0.2~0.5	1	15 (4)	26 (1)
	2	50 (4)	46 (1)
0.6~1.0	1	6 (3)	—
	2	15 (3)	—
1.1~2.5	1	3 (2)	7 (1)
	2	6 (2)	9 (1)
Reference (Fukui City)	1	1 (1)	3 (1)
	2	3 (1)	3 (1)

* Distance from the Tilery

** 1. New Leaves 2. Two-Year-Old Leaves

*** Number of Sampling Points

ば樹種による差もほとんどみられなかったので、マツ、スギ双方の結果を用いた。

これらの図に示したように、1、2年葉とも植物葉中ふっ素濃度の距離減衰が明瞭にみられた。濃度減衰は、1、2年葉ともA工場中心から0.3~0.5 kmまでが特に

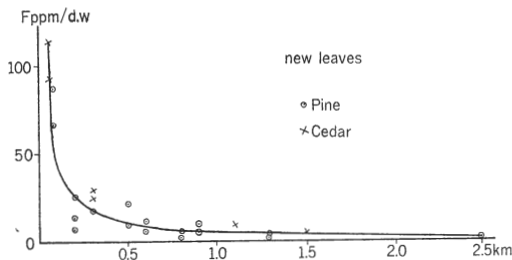


Fig. 2-1 Decrease of Concentration of Fluoride in Plants according to the Distance from the Tilery

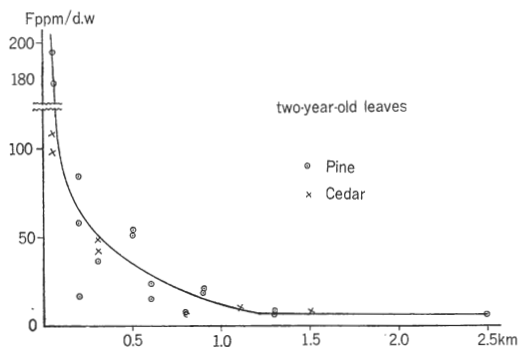


Fig. 2-2 Decrease of Concentration of Fluoride in Plants according to the Distance from the Tilery

著しく、それ以上離れると減衰の程度はゆるやかになっている。このことは、A工場から排出されたふっ化物のほとんどが、A工場周辺約0.5 kmの範囲に生育する植物に取り込まれたり、地表に吸着されたりすることを意味している。

植物葉中ふっ素濃度の距離減衰傾向は、2年葉に比べ1年葉がよりはっきりしていた。これは、1年葉は生長が著しいことおよび1年葉は暴露期間が2年葉より短いことなどから、より如実に経葉的ふっ素の蓄積を反映しているためと考えられる。

5・1・3 葉令別ふっ素蓄積量

マツ、スギともに、ほとんどの地点において2年葉が1年葉に比べ高い濃度を示した。このことから一般に言われているように²⁾、植物は暴露濃度がほぼ同じであれば暴露期間の長ければ長いほど、呼吸作用、同化作用などによってより多くのふっ素を取り込み、おもに葉に蓄積するものと考えられた。この例外として、地点1における50年12月の調査では、1年葉の方がやや高濃度を示した。これは、同地点が排突から約50 mしか離れておらず、1年葉の生長期に一時的に高濃度の暴露があったためと推察される。

5・1・4 その他

植物の種類によるふっ素蓄積量の違いなどについては、例数が少なかったため、今後さらに検討を要するであらう。また、本調査では、植物葉中ふっ素を水溶性、難不溶性に分別しての測定は行わなかったが、ふっ化物による植物被害機構解明のための一資料とするためにも、今後、分別測定を行って見る必要があらう。

5・2 大気中ふっ化物濃度

ふっ化物による植物被害は、ガス状Fばかりでなく、粒子状F（特に水溶性）によっても生ずることが報告されている²⁾¹⁷⁾¹⁸⁾。

この観点から、大気中F濃度は、ガス状F、粒子状Fに分別して測定を行った。

5・2・1 調査結果

測定期間中の地点別平均濃度を **Table 3** に示した。

4地点の測定期間中平均濃度は、N.D(不検出)~0.16 $\mu\text{g F}/\text{m}^3$ と低濃度であった。なお、N.Dは0.02 $\mu\text{g F}/\text{m}^3$ 未満であり、平均値等算出の場合は、0.00 $\mu\text{g F}/\text{m}^3$ とした。

測定期間中の2日間単位の濃度は（最高値のみ地点を記す）、ガス状F N.D~0.22 $\mu\text{g F}/\text{m}^3$ (地点3)、粒子状水溶性F N.D~0.10 $\mu\text{g F}/\text{m}^3$ (地点1)、粒子状難不溶性溶FはすべてN.D、水溶性Fおよび総ふっ化物はN.D~0.22 $\mu\text{g F}/\text{m}^3$ (地点3)であった。

Table 3 Concentration of Fluoride in Atmosphere

Sampling Point	Distance Direction	Gaseous Fluoride	Particled Fluoride (F)			Water-Soluble F	Total F
			Water-Soluble	Water-Insoluble	Total		
1	0.1 km NW	0.05	0.03	N.D*	0.03	0.08	0.08
2	0.7 NNW	0.03	N.D	N.D	N.D	0.03	0.03
3	1.2 N	0.14	0.02	N.D	0.02	0.16	0.16
4	0.8 S	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D

* N.D = Less Than 0.02 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

形態別にふっ化物濃度をみると、ガス状Fが最も高く、粒子状水溶性Fはごく僅かであり、粒子状難不溶性FはいずれもN.Dであった。この結果は、角田らが報告しているように、窯業関係から排出されるふっ化物は、ガス状Fの方が多いという事実⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾と一致する。

大気中F濃度を地点別にみると、地点3が最も高く、ついで地点1, 2, 4の順であったが、その差は小さい。このように地点3(1.2km 地点)が、A工場近隣の地点1(0.1km 地点)よりやや高濃度であった。これは、後述するように主として気象条件(特に風向、風速)によるものであり、年間を通して調査を行えば異なった結果になるものと考えられる。地点4はいずれの場合もN.Dであったが、この理由として、同地点は植物の項で述べたように、ふっ化物など、汚染質の到達することが少ないと考えられるA工場の南方向に位置することがあげられる。

測定結果が、植物葉の蓄積量などから推定される濃度より低い値を示したおもな理由として、測定期間中はほとんど連日夏の暑い晴天の日が続き、平均風速は2~3 m/sと大気が不安定となりやすい気象条件、すなわち、汚染質が拡散されやすい状況にあったことが考えられる。

5・2・2 環境上の指導基準との比較

福井県は、昭和47年12月、ピヌスポンデローサの幼芽(マツ属の一種)やグラジオラスに対する植物被害の実験データなどをもとに、下記のふっ化物に係る環境上の指導基準を制定している。

◎福井県におけるふっ素化合物の環境上の指導基準

ガス状Fおよび粒子状水溶性Fについて、次の(イ)、(ロ)を常に維持するものとする。

(イ) 連続する24時間値 1.0 $\mu\text{g F}/\text{m}^3$ 以下

(ロ) 連続する1週間値 0.5 $\mu\text{g F}/\text{m}^3$ 以下

Table 3 に示したように、測定結果はこの基準を十分満足していた。

5・2・3 拡散計算による大気中濃度の推定

後述する発生源濃度を用い、Pasquill-Giffordの式²¹⁾により、各条件下での拡散計算を行った。

それらを総合すると、0.5 km 地点で0.2~0.3 $\mu\text{g F}/\text{m}^3$ 程度、0.5 km 以上離れた場合は0.1 $\mu\text{g F}/\text{m}^3$ 以下であると推定された。なお、気象条件によっては、局地的に数 $\mu\text{g F}/\text{m}^3$ の高濃度が出現する可能性があると考えられた。

今回の調査結果が、拡散計算による推定濃度よりかなり低かった理由として、拡散計算は条件を一定として計算すること、および前述したようにサンプリング期間中の大気は、非常に拡散しやすい状況にあったことがあげられる。

5・3 発生源調査

5・3・1 煙道排ガス中ふっ化物濃度(2号トンネル窯煙道)

瓦工場から排出されるふっ化物の形態を知る目的で、二段フィルター法を用いた分別測定を実施し、その実用性の検討ならびにJIS法との比較を行った。

二段フィルター法による測定結果は、ガス状F 7.26 mg F/m³N (以下、mg F/m³N をmg と略する)、粒子状水溶性F 0.02 mg、粒子状難不溶性F N.D (0.01 mg 未満)、粒子状F 0.02 mg、水溶性F 7.28 mg、総ふっ化物濃度7.28 mg であり、排出されるふっ化物のほとんどがガス状Fであった。

一方、JIS法(ただし、ダスト除去フィルターとしてミリポアAAフィルター使用)によるガス状F濃度は7.03 mg であった。この値は、二段フィルターによるガス状F濃度7.26 mg とほぼ一致しており、二段フィルタ

Table 4 Concentration of Fluoride in Tile and Materials

Clay	: 439 F ppm/d.w	Materials of Enamel (A Common Name)	
Raw Tile	: 401	Feldspar	: 99
Tile (Black)		Limestone	: 82
Before Burning	: 368	Red Iron Oxide	: 568
After Burning	: 3	Frit	: 105

一法が発生源の分別測定法として有用であることを知った。

なお、本調査で得られた煙道排ガス中ふっ化物濃度は、他県の瓦工場における値²²⁾²³⁾とそれほど大差はなかった。

二段フィルター法を発生源の測定に用いる時の留意点は、サンプリングが高温、長時間(130℃以上、30分以上)におよぶ場合、ミリポア AA フィルターが炭化したり、もろくなったりすることである。したがって、このような時はミリポア AA フィルターの代りにセルロース濾紙(東洋濾紙 No. 5 C, 51 A など)等を用いる必要がある。このように、二段フィルター法の高温かつ長時間におよぶ場合の発生源調査への適用については、今後さらに検討を重ねる必要があらう。

5・3・2 製品瓦および原料中ふっ素濃度

焼成過程における瓦原料中ふっ素の揮散率などを知る目的で、この調査を行った。

なお、調査する製品瓦として、A工場生産量の約70%を占める黒瓦を選んだ。

調査結果は Table 4 に示したが、粘土には 439 ppm と通常の土壌⁵⁾よりやや高濃度のふっ素が含まれていた。釉薬原料のうち、ベンガラは 568 ppm とかなりの高濃度であり、その他のものは 100 ppm 前後であった。なお、釉薬のベンガラ含有率は約10%と少ないので、釉薬中ふっ素への寄与率は小さいと考えられる。

A工場の場合、乾燥釉薬は調合していないため(釉薬(湿性)は組成原料の湿式粉碎にて製造)、ここでは黒瓦を例にとり、釉薬原料中ふっ素濃度と組成比から乾燥釉薬中ふっ素濃度の試算を試みた。その結果、乾燥釉薬中ふっ素濃度は 164 ppm であり、A工場は他県にみられるような²²⁾高ふっ素を含む釉薬を使用していないと言える。このことは、焼成前の瓦(釉薬附着)の方が、生薬地瓦よりふっ素濃度が低い点からも言えよう。

5・3・3 焼成過程における原料中ふっ素の揮散率

Table 4 に示したように、A工場生産量の約70%を占める黒瓦を例にとれば、焼成前の瓦中ふっ素濃度は 368 ppm であるが、焼成品になると 3 ppm しか含まれず、焼成過程において焼成前の瓦に含まれるふっ素の実に約99%が揮散することを示唆していた。

揮散率の報告例は、過去にいくつかみられる³⁾²²⁾²³⁾²⁴⁾が、その値は 30, 70, 90% などであり、報告によって異なっている。この理由として、製造工程(窯の種類、焼成温度、焼成時間等)の違い、瓦の形状や厚さの違い、粘土、釉薬の化学組成の相違などがあげられる。いずれにしても、瓦原料に含まれるふっ素は、高温(1000~1300℃)、長時間(10~30時間)焼成の過程で、そのほとんどが揮散するものと考えられる。

5・3・4 煙道内におけるふっ素の吸着

焼成過程で揮散したふっ化物のほとんどは、活性に富む HF, SiF₄ であり、煙道内などで吸着、凝縮等すると考えられる²⁴⁾。

本調査では、2号トンネル窯を例にとり、ふっ素排出量の実測値と焼成重量および焼成前後の瓦中ふっ素濃度から算出される計算値との比較を行った。その結果、実測値 0.91 kg F/day に対し、計算値は 12.79 kg F/day であり、実際に大気中に排出されるのは計算値の 7.1% に過ぎないことを知った。A工場2号トンネル窯煙道の場合は、HF などに侵されやすい鉄製のため計算値に対する実測値の比率が小さい値を示したことも考えられ、煉瓦製煙道等の場合は異った結果になるものと推察される。

5・3・5 水蒸気蒸留法について

今回、製品瓦や瓦原料中ふっ素濃度測定において、前処理のひとつである水蒸気蒸留は硫酸および過塩素酸のみを用いて2回行った⁵⁾⁹⁾¹⁰⁾。しかし、有機物が少ない瓦原料等の場合、蒸留操作は硫酸を用いた1回でよいと考えられたので、検討を行ったところ1回で十分であり、操作を簡略化できることを知った。測定例をあげると、生薬地瓦の場合、1回蒸留値(硫酸を用いて1回水蒸気蒸留を行った時の時)409 ppm に対し、2回蒸留値(硫酸および過塩素酸のみを用いて2回水蒸気蒸留した時の値)は 392 ppm であり、ほぼ一致してた(測定数おのおの3)。ただし、有機物の多い土壌等についてもこの方法が適用できるか否かについては、今後検討する必要がある。

5・4 煙道内堆積物調査

5・3・4 で記述したように、焼成過程で揮散したふっ

化物のすべてが大気中に排出されるわけではなく、鉄製煙道内などでそのかなりの量が吸着、凝縮等しているものと推察された。このことから、鉄製煙道がふっ化物に侵されているかを検討する目的で、ふっ素や硫酸イオンなどの堆積物中水溶性の成分測定ならびにX線回折法による堆積物の成分分析を行った。以下、それらの結果について述べる。

5・4・1 堆積物中ふっ化物濃度

堆積物中ふっ化物濃度は、Table 5 に示したとおり、全ふっ化物 23.28%、水溶性ふっ化物 21.84% であり、堆積物にはかなりのふっ素が含まれていた。また、得られたふっ化物濃度から算出される堆積物中ふっ化物の水溶性率は、実に 93.8% と非常に高い値であった。これらの結果は、鉄製煙道が HF や SiF₄ などにかかり侵されていることを示唆しており、5・3・4 で推察したふっ化物排出量の実測値は計算値の 7.1% に過ぎないことのひとつの裏付けであると考えられる。詳細については、X線回折の項で述べたい。

5・4・2 堆積物中水溶性成分濃度（ふっ化物除く）

測定結果は Table 5 に示したが、NH₄⁺ 9.09%、Fe 4.08%、SO₄²⁻ 33.64%、NO₃⁻ 0.77%、Cl⁻ 0.12% であった。

Fe や SO₄²⁻ の含有率が高い点については、煙道が鉄

製であること、および重油燃焼や瓦中硫黄の揮散による硫酸酸化物の生成を考えれば、妥当な結果であると言える。

一方、NH₄⁺ も 9.09% とかなり含まれていた。これはおそらく、焼成過程などでの複雑な反応により生成されたと考えられるが、詳細については不明であった（なお A 工場の焼成方法は、いわゆる酸化焼成である）。

また、堆積物 0.2 g、イオン交換水 100 ml を用いた抽出液の pH は 2.6 であり、堆積物にはかなりの酸性物質が含まれていることを示唆していた。

5・4・3 X線回折法による堆積物の成分分析

X線回折装置を用いた、堆積物の成分分析結果を以下に述べる。なお、一例として堆積物中水溶性物質の場合のX線回折図を Fig. 3 に示した。

(1) 堆積物中水溶性物質

存在が確認された化合物は、(NH₄)₂SO₄、(NH₄)₃Fe(SO₄)₃、(NH₄)₂SO₄・Fe₂(SO₄)₃ であり、存在の可能性が高い化合物は、NH₄HF₂、NH₄BF₄、(NH₄)₃AlF₆、(NH₄)₃FeF₆、NH₄F であった。

X線回折結果および 5・4・2 で述べた堆積物中水溶性成分測定結果から、堆積物に多く含まれる水溶性化合物は、(NH₄)₂SO₄、(NH₄)₃Fe(SO₄)₃、(NH₄)₃FeF₆、NH₄HF₂ などであると考えられた。

なお、参考までに抽出液を水酸化ナトリウムでアルカリ性としたのち、蒸発乾燥したものについても X線回折を試みた。その結果、(NH₄)₃Fe(SO₄)₃、(NH₄)₂SO₄・Fe₂(SO₄)₃ 等のピークが消失し、これらアンモニウム塩は分解されたと推察される。

一方、硝酸塩や塩化物はその絶対量が少ないためか、

Table 5 Concentration of Water-Soluble Components in Flue Sediment

F ⁻ : 21.84 %/d.w	Cl ⁻ : 0.12
SO ₄ ²⁻ : 33.64	NH ₄ ⁺ : 9.09
NO ₃ ⁻ : 0.77	Fe ⁺⁺ , Fe ⁺⁺⁺ : 4.08

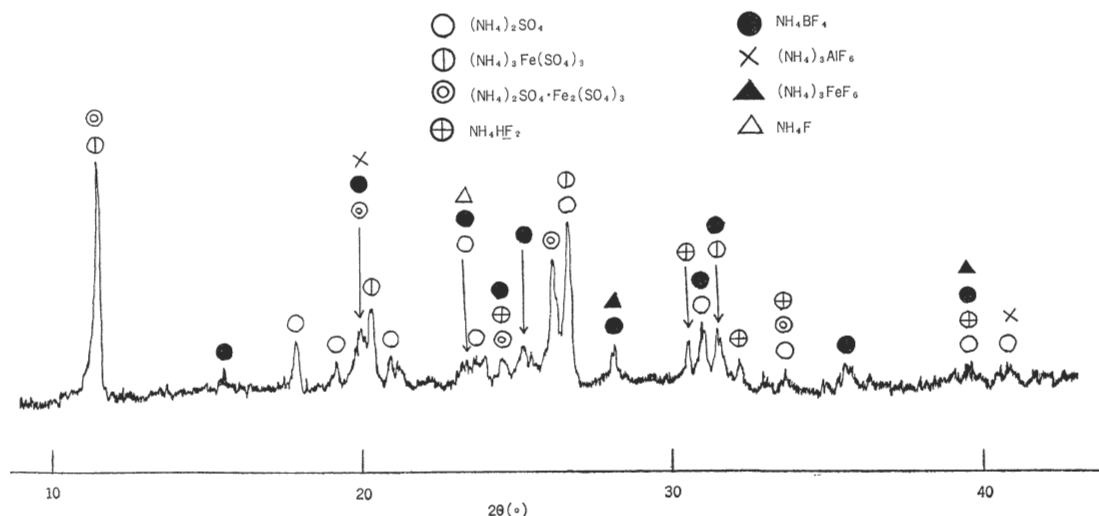


Fig. 3 X-ray Diffraction Pattern of Water-Soluble Substances in Flue Sediment

化合物としては同定されなかった。

(2) 堆積物中難不溶性物質

存在が確認された化合物は、 α -Quartz (α -SiO₂, α -石英), Mullite (3Al₂O₃·2SiO₂) であり, 存在の可能性が高い化合物は, Albite(Low) (1/2(Na₂O·Al₂O₃·6SiO₂), 曹長石の一種), Feldspar Barium (BaAl₂Si₂O₈, 長石の一種) であった。このように, 存在が確認もしくは存在の可能性が高い堆積物中難不溶性物質は, 瓦原料に由来する鉱物であることが認められた。

(3) 堆積物

存在が確認された化合物ならびに存在の可能性が高い化合物として, (1), (2) で記述した各化合物が同定された。

6. 結 語

本調査で得られた結果の概要は次のとおりである。

1) 植物葉中ふっ素濃度 (マツまたはスギ)

A工場周辺の植物葉において, 顕性被害は認められないものの, 明らかにふっ素の蓄積がみられ, 工場に最も近い地点では 200 ppm 近くの高濃度を示した。

A工場からの距離による濃度減衰は著しく, 0.3~0.5 km 離れると濃度は急激に低下する傾向にあった。

2) 大気中ふっ化物濃度

各地点の平均濃度は, N. D~0.16 μ g F/m³ と植物葉のふっ素蓄積量などから推定される濃度より低い値であった。このおもな理由として, サンプルング期間中は大気が拡散されやすい気象状況下にあったことがあげられよう。なお, 測定結果は本県の環境上の指導基準を十分満足していた。

3) 発生源調査

煙道排ガス中ふっ化物濃度は 7.28 mg F/m³ N, ふっ化物排出量は 0.91 kg F/day であった。(2号トンネル窯煙道)

瓦の主原料である粘土には 439 ppm とかなりのふっ素が含まれていたが, 釉薬にはそれほど高濃度のふっ素は認められなかった。

焼成過程における瓦原料中ふっ素の揮散率は, 実に 99% にも達した。しかし, 焼成過程で揮散したふっ化物のすべてが大気中に排出されるわけではなく, 鉄製煙道内などで, そのかなりの量は吸着, 凝縮等すると推察された。

4) 煙道内堆積物調査

鉄製煙道内堆積物(堆積物)中ふっ化物濃度は, 全ふっ化物 23.28%, 水溶性ふっ化物 21.84% であり, そのほとんどが水溶性ふっ化物であった。

堆積物中水溶性各成分濃度(ふっ化物除く)は, NH₄⁺ 9.09%, Fe 4.08%, SO₄²⁻ 33.64%, NO₃⁻ 0.77%, Cl⁻ 0.12% であった。

X線回折法による堆積物中成分分析の結果, (NH₄)₂SO₄, (NH₄)₃Fe(SO₄)₃, NH₄HF₂, (NH₄)₃FeF₆, α -Quartz, Mullite などの化合物が同定された。

以上の結果からA工場周辺にみられる植物葉へのふっ素の蓄積を主とする環境汚染は, おもに同工場から排出されるふっ化物によるものと推察された。A工場が影響を及ぼす範囲は, 同工場から約 1 km 以内であり, それ以遠におけるA工場の影響はかなり少なくなると考えられた。

7. 謝 辞

本調査にあたり, 種々の御助言, 御協力をいただいた県窯業試験場西元場長をはじめとする関係職員の皆さま, ならびに織田町役場および当該工場の関係各位に深く感謝いたします。

一 参 考 文 献 一

- 1) 角田文男: 安全工学, Vol. 10, No. 2, 75~85, 1971.
- 2) 山添文雄: 公害と対策, Vol. 9, No. 4, 331~338, 1973.
- 3) 川瀬善一: 環境技術, Vol. 1, No. 9, 687~695, 1972.
- 4) 羽田美樹子, 角田文男: 日本公衛誌, Vol. 16, No. 5, 525~531, 1969.
- 5) 福井県: 福井・坂井地区における自然環境中のフッ化物調査報告書, 昭和50年3月.
- 6) 環境庁大気保全局大気規制課: 環境大気調査測定方法等指針, 44~47, 昭和51年度.
- 7) 大喜多敏一, 森正樹, 金田和子「環境汚染分析法11, ハロゲン」49~54, 大日本図書, 東京, 1973.
- 8) 大喜多敏一他: 公衛院研究報告, Vol. 18, No. 2, 69~71, 1969.
- 9) 山添文雄: 農技研報告, 1312, 1962.
- 10) 中尾允他: 島根県衛公研年報, Vol.15, 昭和48年度.
- 11) 神奈川県公害対策事務局: 公害関係の分析法と解説(改訂版), 26~30, 1972.
- 12) 角皆静男「雨水の分析」講談社, 東京, 1972.
- 13) 日本薬学会: 衛生化学, Vol. 15, No. 3, 146~148, 1969.
- 14) 日本規格協会: JIS K 0102, 1974.
- 15) 理学電機株式会社: X線分析の手引, 1971.
- 16) Adams, D. F., Applegate, H. G. and Hendrix, J. W.: J. Agr. Food Chem., 5, 108~116, 1957.
- 17) D. C. McCune et al.: Contributions From Boyce Thompson Institute, Vol. 23, 1~11, 1965.
- 18) 菅井隆一: 大気汚染研究, Vol. 10, No. 4, 57~63, 1975.
- 19) 角田文男: 環境保健レポート, 77~81, 昭和48年11月.
- 20) 板井一好他: 日本公衛誌, Vol. 21, No. 10, 1974.
- 21) 久保時夫訳: 大気拡散推定法, 日本気象協会, 昭和46年2月.
- 22) 桐元俊武他: 全国公害研会誌, Vol. 2, No. 2, 111~119, 1977.
- 23) 中尾允他: 大気汚染全国協議会大会講演要回集, 126, 1977.
- 24) 中川吉弘他: 兵庫県公害研究報告, 2号, 10~17, 1971.