

1 大 気 課

瓦製造工場等から排出されるふっ素化合物調査

大気課 山崎 忠・武田裕二*・山口満秀**

1 はじめに

昭和55年1月、瓦製造工場周辺のみかん被害の報告があり、1月31日現地調査を行った。

調査の結果、工場東側の斜面の約100本のみかんのうち約20本が葉の周辺が枯れたり、落葉するという影響が認められた。付近のヒノキ、みかん葉を採取し、ふっ素含有量の測定を行った。結果は表1のとおりである。

測定の結果、ふっ素化合物による影響であると判断し、以後環境調査・発生源調査等を開始し、2か年間の測定結果をまとめ報告する。

表1 葉中のふっ素含有量測定結果
(単位: 乾物中ppm)

採取場所	樹名	ふっ素含有量	樹葉の目視症状
工場周辺	みかん	159	やや緑色の退色
	みかん	269	葉先端約 $\frac{1}{3}$ は枯死
	ヒノキ	245	全葉枯死
大和町(対照)	みかん	3	

2 調査方法

(1) 環境大気中のふっ素化合物測定

工場周辺10地点でATP法で毎月測定した。

(2) みかん葉中のふっ素化合物測定

工場周辺のみかん7本を指定し、6月・9月・11月の3回1年春葉を採取し、蓄積状況を測定した。

(3) 発生源調査

* 公害対策課

** 佐賀保健所

JISKO105 排ガス中のふっ素化合物分析方法に準じて測定分析した。

3 結果及び考察

(1) 環境大気中のふっ素化合物調査

工場の操業状況等を調査し、みかん被害のあった地点は、いぶし瓦を製造するシャトルキルンが最も影響していると考えられた。同工場では54年8月に従来の2基から5基を増設し以後7基で焼成するようになってから、みかんの枯葉枯死被害が目立ってきたという調査結果を得た。ふっ素化合物の環境濃度を把握するため周辺10か所にアルカリ紙(ATP法)を懸垂するシュルターを設置し、55年3月27日より調査を開始した。特に被害のあった地点付近には $\#1 \sim \#4$ の4ポイントを配置した。各測定地点は図1のとおりである。55年度、56年度の測定結果は表2、表3のとおりである。

ATP法による環境大気中ふっ素化合物測定結果では55年度、56年度とも $\#1$ 地点が平均値で最も高濃度であった。100 $\mu\text{gF}/100\text{cm}^3/30$ 日を越えた地点は両年度とも $\#1 \cdot \#2 \cdot \#6 \cdot \#10$ の4地点で、工場の北側、南側それぞれ1地点、東側の2地点であった。56年3月7基のシャトルキルンの脱ふっ装置が完成し、56年度は全般的に環境濃度は減少した。特にシャトルキルンの影響が大きいと考えた $\#1 \sim \#4$ 地点では45~30%の減少であった。

图1 环境测定地点



表2 ふっ素の測定結果(55年度)

— 瓦工場周辺(伊万里市) —

(ATP $\mu\text{gF}/100\text{cm}^2/30\text{日}$)

	地図上 No.	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	平均値	最高値	最低値
伊万里市 (瓦工場周辺)	1	—	459	664	439	145	206	321	238	581	631	348	439	406	664	145
	2	194	280	370	213	164	180	211	130	227	306	179	165	218	370	130
	3	31	65	104	99	34	49	77	32	147	145	69	62	76	147	31
	4	25	42	30	17	17	39	49	41	69	79	61	44	43	79	17
	5	50	85	72	28	56	52	53	37	106	109	68	70	66	109	28
	6	67	—	183	51	158	64	190	137	59	35	109	79	103	190	35
	7	—	—	112	63	96	141	177	68	26	14	147	82	93	177	14
	8	57	73	166	49	24	40	40	44	63	19	34	44	54	166	19
	9	142	129	74	136	58	38	78	69	56	28	44	60	76	142	28
	10	463	499	540	156	101	127	127	101	115	74	135	122	213	540	74
対照	11	13	8	19	3	9	9	10	4	12	9	5	9	9	19	3

・ 対照は伊万里市役所

・ —は欠測

表3 ふっ素の測定結果(56年度)

— 瓦工場周辺(伊万里市) —

(ATP $\mu\text{gF}/100\text{cm}^2/30\text{日}$)

	地図上 No.	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	平均値	最高値	最低値
伊万里市 (瓦工場周辺)	1	110	397	175	982	240	212	209	121	210	220	103	129	259	982	103
	2	138	149	83	366	69	101	190	140	139	143	90	168	148	366	69
	3	32	45	15	132	23	24	48	32	41	57	24	34	42	132	15
	4	30	39	16	27	14	26	40	28	38	49	31	23	30	49	14
	5	48	53	21	14	25	44	76	56	76	75	86	33	51	86	14
	6	99	174	145	50	211	219	128	155	62	43	—	131	129	219	43
	7	71	74	55	41	88	171	156	112	35	42	91	81	85	171	35
	8	57	92	41	86	74	161	43	76	68	57	61	73	74	161	41
	9	72	131	117	210	119	194	70	75	53	44	42	36	97	194	36
	10	126	214	173	457	231	400	187	128	89	105	94	168	198	457	89
対照	11	11	19	9	22	18	20	10	19	14	12	10	8	14	22	8

・ 対照は伊万里市役所

・ —は欠測

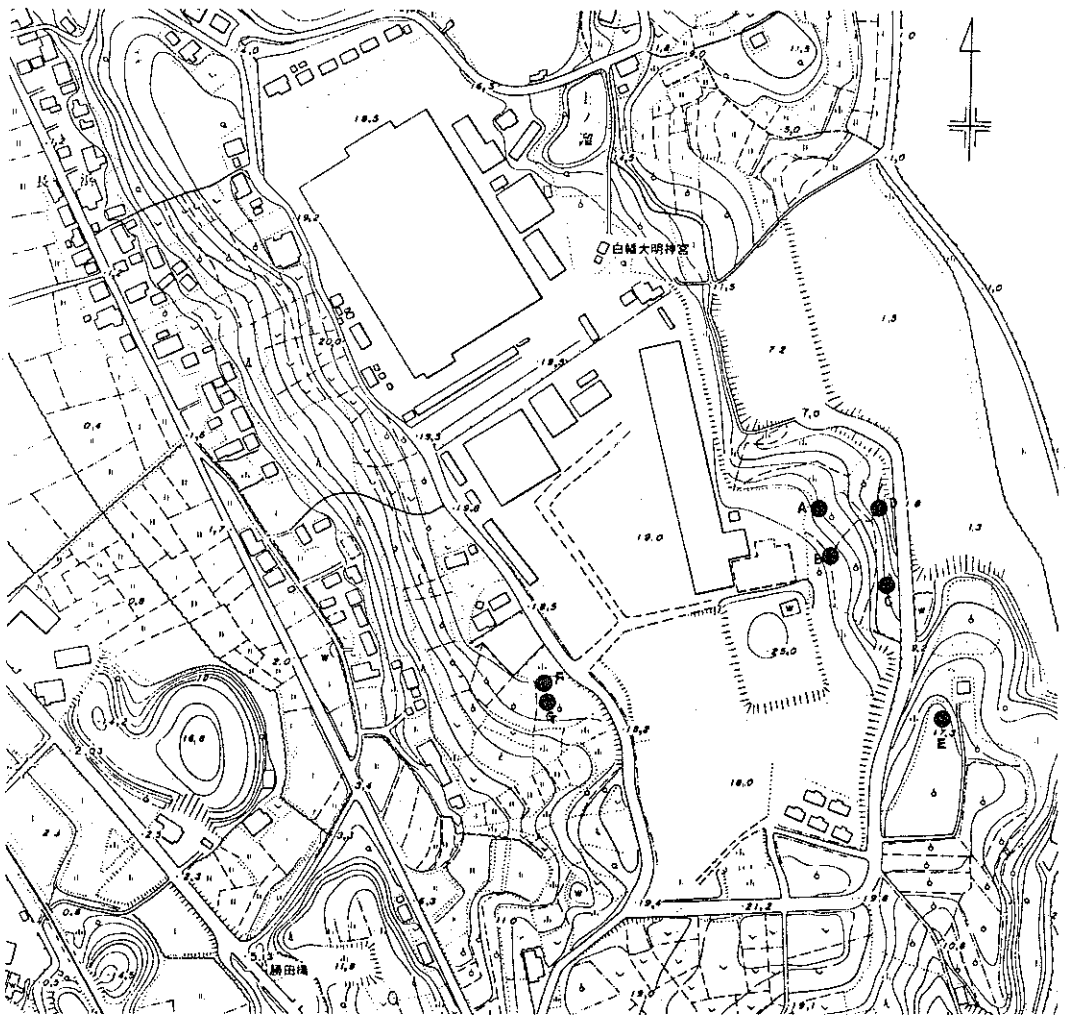
(2) みかん葉中ふっ素含有量調査

1月の現地調査の際採取した植物葉分析結果から、ふっ素化合物による影響と判断したが、3月7日、検体数を多く、広い範囲に採取し調査した。この結果、被害のあった地点の夏柑の1年葉で、200 ppm を超える値であった。また温州みかんの同一樹の1年葉2年葉を分け分析した結果では、

2年葉が約2倍の値で蓄積結果を示した。

これらの結果から調査するみかん樹を指定し、春葉を経季的に採取し蓄積量を把握し、環境大気濃度との相関を検討することにした。みかん葉採取地点は図2のとおりで、環境測定地点近くの樹を指定した。55年度、56年度の調査結果は表4のとおりである。

図2 みかん葉採取地点



ふっ素蓄積量はすべてのみかん葉で6月～9月の3か月よりも9月～11月の2カ月間の方が多かった。№A・B・Gで55年度蓄積量が多く、№C・E・Fでは56年度が増加した。№Dは56年度病害虫により枯死し、11月は採葉できなかつた。200 ppmを越えたのは55年度の№Aのみであったが葉緑黄色となり、葉の成育も悪く、葉脈間は脱色するという現象を呈した。蓄積量が100 ppmを越えると、明らかに、ふっ素化合物による障害があ

らわれたが、それ以下でも何らかの症状が認められた。環境大気測定地点と同地点のみかん葉ふっ素含有量について作図を試みた。(図3～図6)環境大気濃度はみかんの春葉が5月に萌芽することから、5月より積算させた。№2・№7と№4・№5が同一傾向であった。特に№4・№5地点では環境濃度が低いにもかかわらず、みかん葉のふっ素蓄積量は大きいことを示した。

表4 みかん葉中ふっ素含有量調査結果

(単位：ppmF/乾重量)

位置 №	樹種	55年			56年		
		6月	9月	11月	6月	9月	11月
A	夏 柑	61	103	217	25	72	170
B	〃	26	83	168	15	55	97
C	温州みかん	13	43	118	23	105	196
D	〃	26	86	171	4	63	—
E	〃	11	52	105	11	73	139
F	〃	4	24	55	5	22	76
G	夏 柑	11	21	98	8	19	73

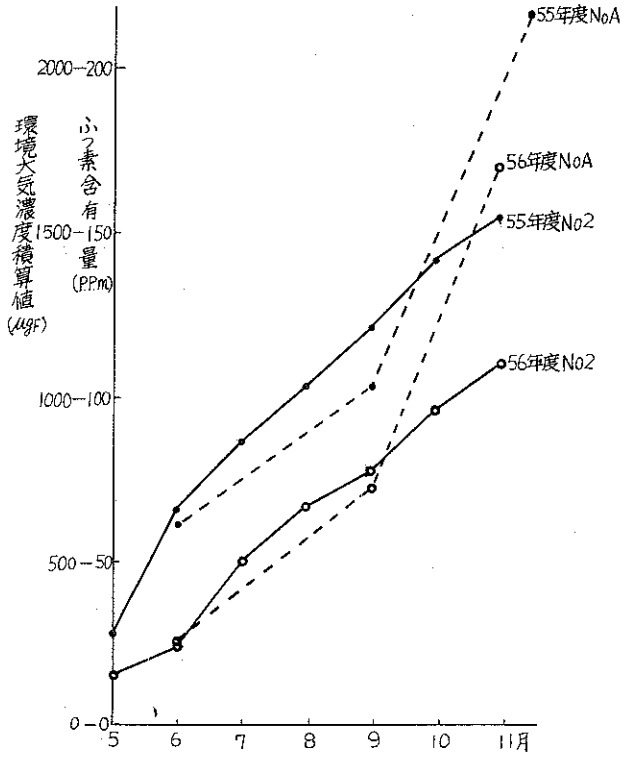


図3 No. 2 - No. A

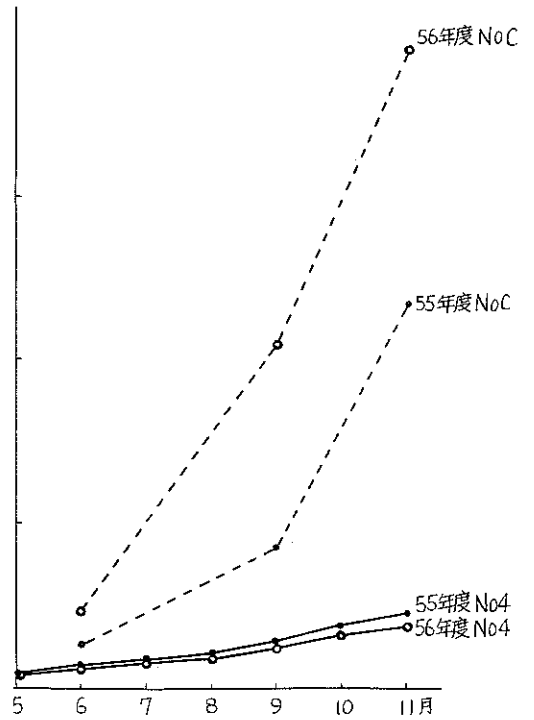


図4 No. 4 - No. C

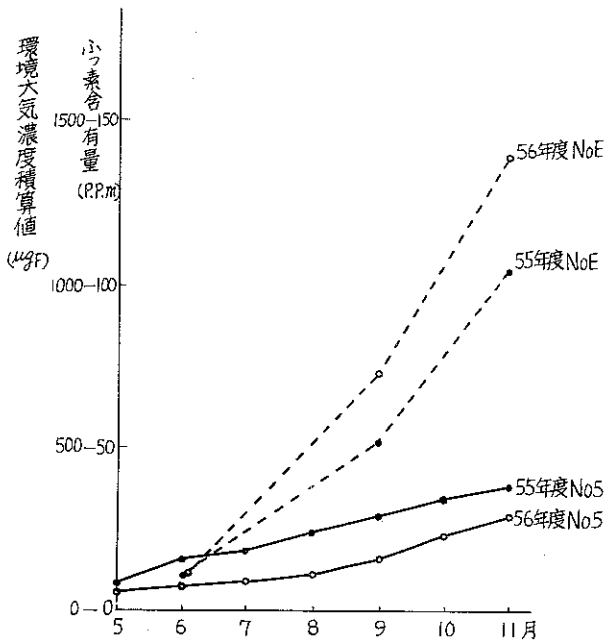


図5 No. 5 - No. E

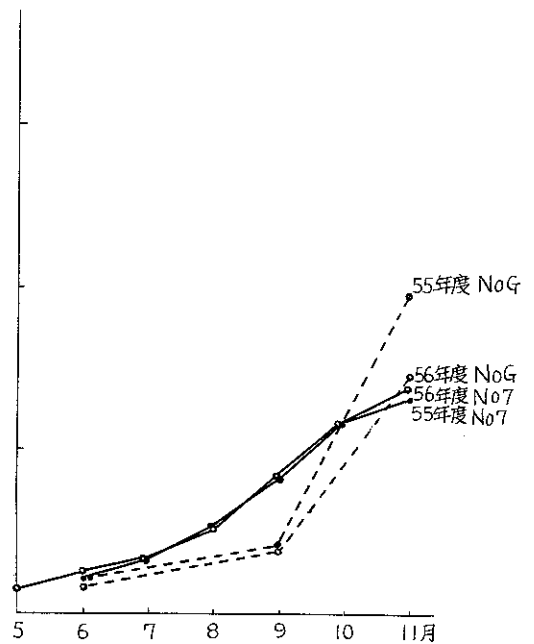


図6 No. 7 - No. G

(3) 原材料、製品中のふっ素含有量調査
みかん被害が発生した工場団地にはふっ素化合物発生源として、瓦製造工場と洋食器製造工場が立地している。

これらの工場で使用する原材料、製品中のふっ素含有量についても調査した。(表5)

素地では247 ppm, 211 ppmが製品では7 ppm, 5 ppmと減少し、1,000℃以上で焼成することにより、ふっ素化合物が分解し、大気中に放出されていると思われる。粘土・陶土等原材料使用量は瓦製造工場約3,000 t/月、洋食器製造工場約180 t/月であった。

表5 原材料、製品中のふっ素含有量
(単位: ppm)

	瓦製造	洋食器製造
素地	247	211
素焼	—	108
製品	7	5
釉薬	49	26

(4) ふっ素化合物発生源調査

瓦製造工場では7基のシャトルキルンのほか

に3基のトンネル窯を所有しており、灯油窯1基、ガス窯2基(1基休止中)である。洋食器製造工場では3基のトンネル窯を持ち、素焼窯1基、本焼窯2基で燃料はすべてL S軽油である。

これらのトンネル窯のうち煙道排ガス中のふっ素化合物濃度は(HFとして)灯油窯130, 131, 156 ppmであった。素焼窯3, 4, 4, 7 ppm、本焼窯3, 7, 4.4 ppmであり、焼成方法から濃度の変化は少ないものと考えられる。

いぶし瓦を製造するシャトルキルンは20時間焼成で炉内温度の変化により大幅にふっ素濃度が異なるため3回に分け測定し、同時に脱ふっ装置の除去率についても調査した。これらの結果より図7を完成した。

シャトルキルンは炉頂温度が約800℃から急激にふっ素の排出濃度が増加し、約1,000℃でピークに達した。このことからこの時点より排ガスを脱ふっ装置に導入すれば十分であると考えられる。4%水酸化ナトリウムで洗滌する脱ふっ装置の出口濃度は0.5~0.8 ppmで除去率97%以上であった。

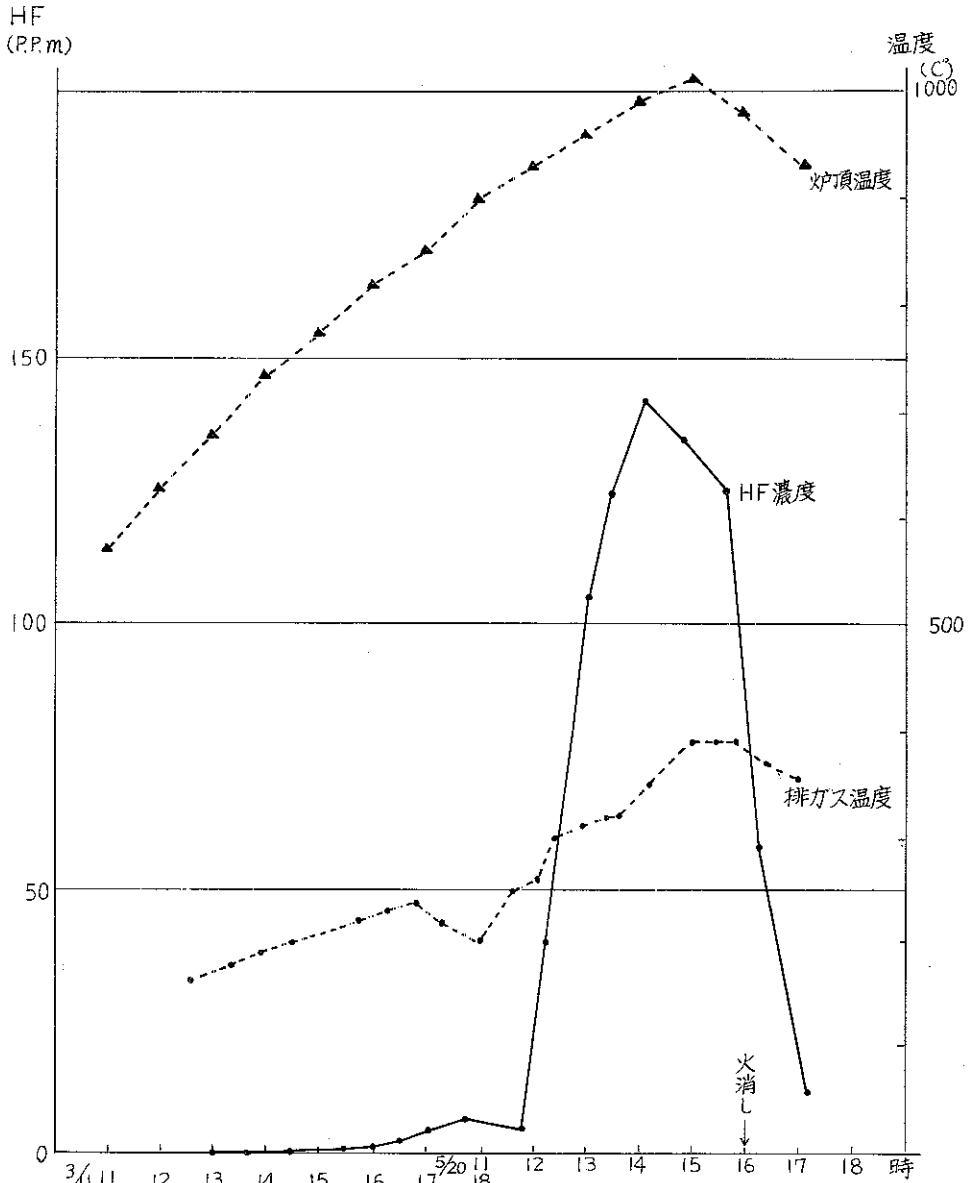


図7 シャトルキルンのHF排出実態

4 まとめ

(1) 環境大気中ふっ素化合物濃度は脱ふっ装置の完成により、みかん被害のあった地点は下がったが、依然高い地点もあり、従来の測定結果を基に、5地点(No.1, No.2, No.4, No.6, No.10)を残し今後とも調査を続けることにした。

(2) 低濃度地点でもみかん葉のふっ素蓄積量は

大きいことから、同様にふっ素含有量を調査し障害が現れる濃度等についても検討したい。

(3) 脱ふっ装置の除去率は97%以上と大きく、維持管理を十分行えば効果は大きいものである。

文献

末次綱雄・山口満秀：ふっ素化合物の環境調査について、佐賀県公害センター所報 第3号(1980)