

2. ふっ素化合物による環境汚染の研究

中山 昭 沼田 一

緒 言

ふっ素化合物は従来職業病として斑状歯或はFluorosis等、人体に対する影響を通して古くから知られてきたが¹⁾、最近フッ酸製造工場、アルミニウム工場、過リン酸製造工場、レンガ工場、ガラス製造工場等のばい煙による植物障害の発生がしばしばみられ、特に植物に対しては極めて低濃度で影響を与えることから、環境汚染の対象物質として極めて注目されており多くの報告がなされている^{2) 3) 4)}。

一方、錫鍍金、ハンダ鍍金等メッキ工場においてホウ弗化合物、弗化水素酸などとして、ふっ素化合物が大量に消費されてくる傾向にあり、我々はこれに起因する公害紛争の事例にも遭遇したため、公共用水域における環境汚染物質としても無視出来ないものと考えて、この汚染状況を把握する目的で、河川水・工場排水・土壌・植物並びに人体尿等についてのふっ素含有量を測定したので、こゝに報告し大方の参考に供したい。

実 験 方 法

河川水・工場排水：JISK 0102 工場排水試験方法により、河川水 1,000ml、工場排水 50~250ml を試料とし、アルカリ性として 30ml に濃縮、これに硫酸・硫酸銀を加え水蒸気蒸溜し、得た溜液について Zirconium-Alizarin 法 (JIS K 0102, 1964年)、Lanthan-Alizarin Complexone 法 (JIS K 0102, 1971年)、並びに SPADNS-Zirconium 法⁵⁾により比色定量を行なった。

土壌、スラッジ：風乾した土壌又はスラッジ 1g 並びに過酸化ナトリウム 5g をニッケル・ルツボ中にて均一に混合し、さらに融剤少量を上部にかぶせた後、注意して加熱・融解、更にマッフル中にて 400°C 1時間加熱する。

冷後、水 100ml に溶解、硫酸銅 1g 並びに硫酸銀を 2g 加え、約 10ml になるまで静かに加熱濃縮する⁶⁾。

以下同様な方法により蒸溜・溜液について Zirconium-Alizarin 法並びに SPADNS-Zirconium 法により比色定量を行なった。

植物葉：一週間風乾した試料を 105°C、24時間乾燥後粉末とした検体 5g をニッケル・ルツボに採取、精製 CaO 0.2g を添加・水 30ml を加えて水浴上で加温蒸発乾固する。更にマッフル炉中で 600°C 3時間灰化、つ

いで水酸化ナトリウム 10g を加え、再び 600°C 10分間加熱融解し、冷後、水 30ml を加え、以下同様な方法により水蒸気蒸溜・得た溜液について Zirconium-Alizarin 法により比色定量を行なった⁷⁾。

尿：尿 100ml をニッケル蒸発皿に採取、精製 CaO 1g を加えて十分に攪拌、水浴上で濃縮乾固後、マッフル炉中にて 100~200°C で 1時間加熱、除々に温度を上昇させ 550±5°C で灰白色になるまで灰化した⁸⁾。これについて以下同様により Zirconium-Alizarin 法並びに

SPADNS-Zirconium 法により測定を行なった。

精製 CaO : A.O.A.C 法により精製、すなわち CaO 50g を取り 20ml の水を加え、70% HClO₄ 170ml をしずかにかきまぜながら完全に溶解させた後、Ag Cl O₄ 2g と小さいガラス球数個を加えて 135°C で水蒸気蒸溜を行なう (溜出液 1l)、蒸溜残液をガラスフィルターにてろ過し、ろ液を 10% NaOH 液 1l 中に注入しよくかきまぜた後、沈澱を蒸溜水で数回洗浄し乾燥した⁹⁾。

実 験 成 績

河川中の F 含有量：県内河川 19 地点、すなわち、富士川水系 (釜無川・笛吹川・富士川) 16 地点、相模川水系 (桂川) 3 地点の F 濃度について表 1 に示したが、Zirconium-Alizarin 法、SPADNS-Zirconium 法による成績値は、同時採水の資料であり、この結果についてみると Zirconium-Alizarin 法による河川水中 F 濃度は 0.059±0.027ppm、SPADNS-Zirconium 法の場合 0.091±0.029ppm と、前者は後者に比較し低値を示している。一方、Lanthan-Alizarin Complexone 法による河川中の F 濃度は 0.075±0.037ppm と両者の中間値を示しているが、同一地点の測定値は 0.091ppm と SPADNS-Zirconium 法と同一の成績値であった。この方法による成績値中最も高い F 濃度を示した測定地点は、濁川橋>平等川>千秋橋>身延橋>二川橋の順であり、一般的に甲府市内の排水が流入している濁川・荒川下流地点で高く、濁川の場合上流地点は (砂田橋) 0.072 ppm であったが、甲府市下水処理場の排水等が流入している下流の濁川橋では 0.312ppm と約 4.5 倍に上昇、また、荒川では上流地点 (長松寺橋) で 0.020ppm の F 濃度は、相川・湯川・小湯川・貢川等、甲府市の排水が流入している千秋橋地点で 0.097ppm、下流二川橋で 0.083ppm と同様 4 倍以上に F 量は上昇している。

表1 河川中のふっ素含有量

水系	本川	支川	測定地点	(A)	(B)	(C)		
				ジルコニウム・アリザリン法 ppm	スパンズ・ジルコニウム法 ppm	ランタン・アリザリン・コンプレキソン法 平均値 ppm	最少値・最大値 ppm	
富士川	釜無川		穴山橋	—	—	0.045	—	
			信玄橋	0.040	0.076	0.063	0.055—0.070	
			開国橋	0.040	0.056	—	—	
	笛吹川		三郡西橋	0.048	0.060	0.064	0.050—0.080	
			八幡橋	0.012	0.048	—	—	
			亀甲橋	—	—	0.015	—	
		重川	重川橋	桃林橋	0.016	0.049	0.050	0.040—0.060
				三郡東橋	0.012	0.088	0.064	0.020—0.095
				流末	—	—	0.030	—
	川	日川	日川橋	平等川	—	—	0.020	—
濁川				0.130	0.154	0.103	0.100—0.105	
荒川		砂田橋	濁川橋	0.088	0.100	0.072	0.040—0.110	
			濁川橋	0.204	0.230	0.312	0.150—0.385	
富士川		長松寺橋	0.028	0.048	0.020	—		
		千秋橋	0.080	0.094	0.097	0.030—0.160		
		二川橋	0.060	0.090	0.083	0.031—0.155		
平均値		富士橋	0.020	0.069	0.076	0.055—0.100		
		身延橋	—	—	0.090	—		
		南部橋	0.052	0.112	—	—		
平均値				0.059 ±0.027	0.091 ±0.029	0.075 ±0.037	—	
相模川	桂川	富士見橋	大月橋	0.108	0.120	—	—	
			桂川橋	0.032	0.042	—	—	
			桂川橋	0.048	0.080	—	—	
平均値				0.063	0.081	—	—	

工場排水のF含有量：対象事業所として硼氟化酸・硼氟化錫等を取扱っているメッキ工場排水2件(A・B)、トランジスタシステム製造の処理工程中中弗化水素酸を使用している工場排水1件(C)、溶融剤中より発生するふっ化水素をアルカリ液に吸収処理しているアルミ鋳鉄工場(D)の4事業所の排水についてF量を測定した。

このうち、(A)工場については、F含有のメッキ排水を農業用水路に放流し、この結果、圃場が汚染され、水稻の発育に影響があったとして公害紛争にまで発展、

(D)工場については、この製造工程中に発生するばい煙により、農業被害が発生したとする事業所事例である。

(A)工場の排水については、公害紛争発生当時最高720ppmを記録し、その後、石灰による中和装置を設置したが、なお185ppmの成績を示しており、更に徹底した排水管理が望まれている。

その他の工場排水中のF濃度は、水質汚濁防止法の15ppmを越えた事例は、メッキ工場排水の1回のみであった。(表2)

表2 各種工場排水中のF含有量

工場	事業内容	下記採水年月におけるF含有量(ppm)				
		45-12	46-10	46-12	47-2	平均値
A	メ ッ キ	400	—	185	—	
		720	—	—	—	
B	メ ッ キ	—	7.50	4.30	1.70	6.39
		—	2.70	17.0	5.16	
C	ト ラ ン ジ ス タ ー	—	0.80	0.06	0.87	1.68
		—	1.40	0.98	6.00	
D	アルミ鋳鉄	—	—	0.27	—	

2回の測定値の場合は、午前と午後を実施した。

圃場並びにスラッジ中のF含有量：(A)工場の排水が流入している用水をかって水稲栽培に取入れていた圃場のF濃度は表3に示した通りである。

圃場中、No.1,Sは工場より約100m、No.3,Sは約1,000m程下流に位置しているが、これらの圃場の表層土特にNo.1,Sは水口部で、353.8ppm(301.8ppm)、と中央部およびNo.3,Sの約2倍の成績を示し、当時この地点の用水中のF濃度は160ppmと高濃度を示している⁹⁾。

その後、この工場で行なっている石灰処理後のスラッジ中のF量を測定するに約6.85%を占めていた。

表3 汚染土壌並びにスラッジ中のF含有量

試料		No.1-1S(水口部)		No.1-2S(中央部)		No.2S		No.3S	
		表層	下層	表層	下層	表層	下層	表層	下層
乾燥減量%		46.0	35.5	32.5	—	40.0	31.0	36.8	—
強熱残分%		49.1	60.2	62.5	—	55.5	64.8	58.5	—
F ppm/乾土	(a)	353.8	134.7	186.3	187.9	106.0	180.3	168.4	110.7
	(b)	301.8	121.2	141.4	153.3	98.9	131.6	177.5	97.4
スラッジ	成分	乾燥減量	強熱残分	F	Cu	Sn	Pb	Ca	
	%	59.2	31.5	6.85	0.04	0.75	0.86	8.66	

(a) Zirconium Alizarin 法 (b) SPADNS, Zirconium 法

桃の葉中のF含有量：D工場周辺の被害畝の桃の葉は葉の先端ならびに葉縁部に葉緑素の欠損したとみられる黄色斑が多数観察され、この葉中のF濃度は平均61.00

ppmと周辺部の対照葉並びにこの地域と全く関係のない対照葉のF濃度、それぞれ11.05ppm、および1.61ppmに対し、極めて高い濃度を示していた。(表4)

表4 アルミ鋳鉄工場周辺の被害畝における桃の葉のF含有量

	葉の黄色斑の有無	標本No.	F含有量(ppm)
被害地	あ り	1	55.9
		2	52.2
		3	66.1
		4	69.8
		平均	61.0
周辺	な し	1	10.2
		2	11.9
		平均	11.05
対照地	な し	1	1.38
		2	1.94
		平均	1.61

人尿中のF含有量：A工場の排水により汚染されたとして、その地区の産出米を摂取した地区住民の尿中F含有量について測定した結果、最高110 μ g/dl、平均56.4 μ g/dl。に対し、対照は最高122 μ g/dl、平均81.3 μ g/dlと両者の間に差異は認められなかった。(表5)

表5 工場排水によるF汚染想定地区産出米を摂取した住民の尿中F濃度

	被検者No.	性別	年令	F濃度	
				(a) μ g/dl	(b) μ g/dl
対照	1	♂	25	40	42
	2	♂	40	102	80
	3	♂	48	146	122
	平均	—	—	96	81.3

	被検者 No.	性 別	年 令	F 濃 度	
				(a) $\mu\text{g}/\text{dl}$	(b) $\mu\text{g}/\text{dl}$
「汚染米」 摂取住民	1	♂	9	4	32
	2	♂	17	2	38
	3	♀	3	22	34
	4	♂	10	14	46
	5	♀	13	20	46
	6	♀	29	24	46
	7	♀	43	10	54
	8	♂	48	76	68
	9	♀	70	60	90
	10	♂	13	104	110
	平均	—	—	33.6	56.4

(a) Zirconium Alizarin 法

(b) SPADNS Zirconium 法

考 察

ふっ素の定量法に関しては、従来から多くの検討がなされてきており、舟阪等による比較検討¹⁰⁾又は総説¹⁰⁾¹¹⁾を始め、幾多の報告がみられる。

試験材料	分離法	比 色 法	文 献
工場排水	蒸溜法	ジルコニウム・アリザリン法	JIS K0102 (1961)
工場排水	蒸溜法	ランタン・アリザリン・コンプレキソン法	JIS K0102 (1971)
排ガス	—	硝酸トリウム・ネオトリン法 ランタン・アリザリン・コンプレキソン法	JIS K0105 (1967)
飲料水 特殊室内	陽イオン交換樹脂処理法 蒸溜法	アラム・ヘマトキシリン法 ジルコニウム・アリザリン法 スパンズ・ジルコニウム法	薬学会協定衛生試験法
水・硬組織・尿管・農作物・食品	Mavrodineanu 装置による蒸溜法	スパンズ・ジルコニウム法 サンクローム・ジルコニウム法	⑤⑬
植物・土壌・軟組織骨	アルカリ熔融法	ランタン・アリザリン・コンプレキソン法	⑭
水	蒸溜法直接法	スパンズ・ジルコニウム法	⑮
尿	蒸溜法	硝酸トリウム・滴定法	⑯
—	—	原子分光光度法	⑰
—	—	フェニールフルオロン・ジルコニウム法	⑱
大気	アルカリ濾紙法	アリザリン・コンプレキソン法 ドータイト・アルフッソン法	⑲
蚊取線香	AOAC 法	ジルコニウム・エリオクロム・シアニルR法	⑳
温泉	—	ジルコニウム・アリザリン法	㉑

舟阪等は この報告の中で比色法中 10 ppm 程度のふっ素の定量には Ferric salicylate 法、5 ppm 程度では Thorium-Alizarin S 法または Zirconium-Alizarin S 法が適当であると述べている。

今回の測定に際し、比色定量法として JIS K 0102 (1961)による Zirconium-Alizarin 法並びに JIS K 0102 (1971)改正による Lanthan-Alizarin-Complexone 法を中心として測定を行なった。飯塚⁵⁾は前者は lake が経時的に変化するため正確性を期するために時間を一定にして測定する必要があると述べている。この点 Bellack 等¹⁵⁾による SPADNS (Sodium 2-p-Sulfo phenylazo)-1, 8-dihydroxynaphthalene-3, 6-disulfonate)-Zirconium LaKe は、極めて安定で経時変化がなく、感度が高く簡便であると報告されており、実際、河川水中のふっ素の測定に際し、この方法による測定値は Zirconium-Alizarin 法と比較しても高い成績値を与え、かつ、Lanthan Alizarin Complexone 法と近似した成績を示していた。

ふっ素の分離法として一般的に水蒸気蒸溜法が採用されており、飯塚⁵⁾は Mavrodineanu らの蒸溜装置を、また幾多の蒸溜装置²³⁾²⁴⁾が報告されているが、我々は回収試験の結果 JIS-K 0102 による蒸溜装置で十分その目的に適していることを知った。

添加量 mg	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
回収量 mg	0.124	0.204	0.326	0.380	0.500
回収率 %	124	102	109	95	100

(ジルコニウム・アリザリン法) 平均 106%

以下、その測定結果について述べてみよう。

河川水：飯塚¹³⁾はかつて国内主要54都市の上水道水について広範な調査を行ない、これによると最低値は、鳥取市と共に本県の甲府市で 0.03ppm、最高値は宝塚市の 0.32ppm、次いで熊本市の 0.23ppm と報告している。我々の測定結果においても、甲府市上水道源水と同一水系にあたる荒川上流長松寺橋の F 濃度は 0.020-0.048 ppm と同じ濃度範囲にあり、また 釜無川上流 (穴山橋) 0.015ppm、重川橋 0.030ppm、日川橋 0.020ppm と本県の河川中の F 濃度は比較的低いものと考えられる。

一方、これら河川の下流についてみると、荒川の場合湯川・相川・小湯川・貢川等、甲府市内の各小支川が合流以後、0.030~0.160ppm、平均 0.097ppm に上昇した。また本県の河川中、最も汚染が進行している濁川の場合上流地点 (砂田橋) で 0.040~0.110ppm 平均 0.072ppm、下流 (濁川橋) では 0.150~0.385ppm 平均 0.312ppm と常態値の約10倍近い F 濃度が検出されている。

一般的に、斑状歯の発生は 1 ppm 以上であるとされ、

上水道の水質基準ではふっ素量 0.8ppm 以下と規定されているが、一方、水棲生物に対しては 1.5ppm で魚の卵の発生速度を遅らせ、正常な孵化を妨げるとし、生物の棲息する水中の最大許容濃度は 1.5ppm、家庭用水の許容量は 1ppm 程度が妥当である²⁴⁾とされている。これらの点から、本県の公共用水域におけるふっ素量を直ちに問題として取り挙げる濃度ではないとするものの、発生源・汚染源では極めて高濃度にあることも予想され、これによる環境汚染が認められる以上、汚染の進行を防止すべく積極的な対策、監視を必要としよう。なお、平等川の場合、高い F 濃度は、この上流における石和温泉水の混入によるものと考えている。

工場排水・圃場・スラッジ並びに人尿：工場排水中最も高い F 濃度を示した A 事業所は当時(昭和45年)、銅メッキ、並びにハンダメッキを行っており、高濃度の F 量 100~700ppm が検出された以外、シアン・銅・錫・鉛等の成分も検出されている⁹⁾。

水稻に対するふっ素の影響に関して三井等²⁵⁾は水稻幼植物を使用した実験において NaF は低濃度で Phosphatase 阻害が起り、高濃度においては Enolase 等の阻害が起ると推定、加里の吸収が前者の段階において既に強く阻害され $10^{-2}M$ NaF 処理により減少するということから考え、工場排水が $2\sim4\times 10^{-2}M$ を示し、かつ圃場の水口部のふっ素量が他の地点の 2 倍以上の数値 (353.8, 301.8ppm) を示したこと等から、ふっ素等による汚染を考えて、この用水により産出した米を食した地区住民の尿中 F 濃度を測定した所、最高 $110\mu g/dl$ 平均 $56.4\mu g/dl$ で対照と差異が認められず、また多田²⁶⁾の報告によると正常人の場合最高値 $175\mu g/dl$ 、平均 $51\mu g/dl$ で、その 80% は $60\mu g/dl$ 以下にあるとされ、かつ他の診断結果等から影響がないものと結論されたが、今後更に引続いた監視が要求されている。

植物葉：ふっ素による植物被害については多くの研究報告がなされているが、ネーブルオレンジの場合 2~3 ppb の HF に感受的であり、また可視的黃化や壊死徴の出現する葉の最低 F 濃度は 75ppm とされているが⁴⁾、アルミ鋳鉄工場の周辺に発生、明らかに異常が認められた桃の葉中の F 濃度は平均 61ppm、周辺部の異常が認められない葉の場合 11.05ppm、更にこの地区と全く関係のない地区の桃の葉の場合には 1.61ppm と極めて低く、この被害原因はふっ素によるものと推定され、事業所側は公害防止の施設について更に強化改善したが、これらの結果に関しては今後の調査に期待したい。

結 論

ふっ素化合物による環境汚染に関して、河川水、工場

排水、圃場、スラッジ・植物葉に対して Zirconium-Alizarin 法、SPADNS-Zirconium 法並びに Lanthan-Alizarin Complexone 法によって測定した結果次の結論を得た。

1) 本県河川中のふっ素濃度は平均 $0.075 \pm 0.037ppm$ の範囲内にあり、最高は甲府市内の排水が流入する濁川で最高値 0.385ppm (平均 0.312ppm)、次いで、荒川の 0.160ppm (平均 0.097ppm) であった。

平等川流末は平均 0.103ppm を示したが、この原因として温泉水の流入が推定される。

2) ふっ素化合物を使用しているメッキ排水中のふっ素量は一般的に高濃度であり、これにより発生した公害紛争当時の事業所におけるふっ素排出量は 400~700ppm、この用水が流入している圃場のふっ素量は最高 353.8, (301.8) ppm を示していた。

この圃場の産米を食していた住民の尿中、ふっ素量は $32\sim 110\mu g/dl$ 平均 $56.4\mu g/dl$ で正常人の範囲内であった。

3) ふっ素化合物により影響を受けたと推定される桃の葉中のふっ素量は 61.00ppm を示し、この地区より採取した対照葉は 11.05ppm であったが、この被害地区に全く関係のない対照葉のふっ素量は 1.68ppm と低い成績値を示していた。

文 献

- 1) 久保田重孝：職業病の知識 (1957) 四季社
- 2) 角田文男：大気汚染研究 2(2), 11—13 (1968) 弗化物による大気汚染の生体に及ぼす影響
- 3) 松井為三郎、小木曾太郎：衛生化学 11(4), 218—223 (1965), 同誌 12(6) 326—330 (1966) タイル工場より発生するフッ素による煙害について (I), (II)
- 4) 大喜田敏一他 8 名：大気汚染研究 5 (2), 294—314 (1971) ふっ化物による大気汚染防止に関する研究 文献抄録 (I)
- 5) 飯塚喜一：日本衛生学雑誌 18(6), 427—438 (1964) フッ素に関する衛生学的研究——フッ素の定量法に関する研究——
- 6) 実験化学講座：14, 333—335 (1958)
- 7) 山本丈夫他 3 名：衛生化学 15(2), 90—95 (1969) 植物試料中のフッ素定量法 (第 1 報)
- 8) 堀内信生：高峰研究年報 7, 209—214 (1965) 生体内微量フッ素の定量に関する研究

- 9) 山梨県立衛生研究所年報 14, 42-43 (1970)
公害紛争に対する分析調査資料
- 10) 舟阪渡ほか3名: 分析化学 2, 368-371 (1953)
各種弗素イオン定量法の比較検討
- 11) 舟阪渡ほか3名: 分析化学 4, 607-610 (1955)
微量弗素定量法の比較検討
- 12) 舟阪渡: 大桐弘士: 分析化学 11, 1223-1233 (1962)
フッ素化合物の分析法
- 13) 飯塚喜一: 日本衛生学雑誌 19(1), 1-7, (1964)
フッ素に関する衛生学的研究—日本におけるヒト歯
牙食品および上水道水中のフッ素量
- 14) Hall R.J.: Analyst 93, 461-468, (1968)
Observations on the Distribution and Determination
of Fluorine Compounds in Biological Materials,
Including Soils
- 15) Bellack F, Schouboe P.J.:
Analytical Chemistry 30, 2032-2034 (1958)
Rapid Photometric Determination of Fluoride in
Water.
- 16) Adams D.F., Koppe R.K. & Mayhew D.J.:
ibid. 29, 1108-1110. (1957)
Determination of Urinary Fluoride
- 17) Bond A.M. & O'Donnell T.A.: ibid. 40,
560-563 (1968)
Determination of Fluoride by Atomic Absorption
Spectrometry
- 18) 佐野博敏: 分析化学 5, 289-290 (1956)
微量弗素の定量法
- 19) 森下有輝ほか4名: 大気汚染研究
12(1), 82-83, (1956)
アルカリ濾紙法による大気中の微量ふっ素の簡易定量
法
- 20) 岡村保ほか2名: 日本公衛誌 16(7), 659-660
(1969)
蚊取線香中のフッ化物について
- 21) 宮永徳一: 衛生化学 11(2), 117-121 (1965)
温泉の化学的研究—フッ素定量における妨害物質
- 22) Brewer R.F. & Liebig G.F.: Analytical
Chemistry 32, 1373 (1960)
Improved Multiple All-Glass Distillation Apparatus
for Determination of Fluorine in Plant Samples
- 23) Wade M.A. & Yamamura S.S.: ibid. 37,
1276-1278 (1965)
Microdetermination of Fluoride Using an Improved
Distillation Procedure.
- 24) ウイルバー著 長瀬隆子訳:
水質汚染の生物学的研究 厚生閣(昭47)
- 25) 三井進午・熊沢喜久雄:
日本土壤肥科学雑誌 27, 9-12 (1957)
作物の養分吸収に関する動的研究(第13報)
- 26) 多田治ほか2名: 労働科学 48(1), 14-18 (1972)
正常健康人の鉛・水銀・カドミウム・ふっ素の尿中排
泄について