

## アルミニウム再生工場周辺での土壤中フッ化物濃度調査

向井 博之・種岡 裕・横尾 保子

## 1 はじめに

新潟県内で1984年に操業を開始し、アルミニウム屑及びアルミニウム鉱さい等を原料として再生アルミニウム地金等の製造を行っている工場がある。当工場周辺では1990年に樹木の葉が枯れる被害が発生し、LTP、ヨモギ葉を用いたフッ化物濃度調査が行われ、被害の原因は工場から大気中へ排出されたガス状フッ化物によるものであることが判明した。その後、工場ではまず粒子状フッ化物のみを対象とした改善対策を行った。その結果としてガス状フッ化物の排出量も大幅に減少したため樹木被害がなくなり、改善対策の効果が確認されている<sup>1)</sup>。

大気中のガス状フッ化物は、植物の気孔から吸収蓄積され、植物の育成を著しく妨げるためガス状フッ化物の濃度調査は主に植物の葉中のフッ化物を測定することまたはLTPで判断されている<sup>2-3)</sup>。しかし、大気中ガス状フッ化物の調査は比較的短期間内での調査方法であり、その調査期間中の環境大気中のガス状フッ化物の状況を表しているにすぎない。

そこで、過去において工場から排出されたフッ化物の状況を把握し、工場における改善対策の効果について総合的に検討し、今後のフッ化物対策に資するため、工場周辺の土壤中に蓄積しているフッ化物調査を行った。ここでは、分析方法の検討と実試料への応用について試み、いくつかの知見を得たので報告する。

## 2 調査方法

## 2.1 土壌分析方法

固体試料中のフッ化物の化学分析は、一般にアルカリ熔融等により、試料を分解し、水蒸気蒸留を行ってフッ化物の分離を行い、イオンメーターを用いて測定を行う方法がよく知られている<sup>4)</sup>が、操作が煩雑で前処理に時間を要する。このため、測定が迅速に行えるPyrohydrolysis法<sup>4-6)</sup>を土壌試料に適用できるよう検討を行った。これは、岩石や鉱石中のフッ化物の分析等に用いられており、石英反応管中で固体試料を加熱しながら、加熱水蒸気を送りフッ素をケイフッ化水素酸( $H_2SiF_6$ )として分離する方法である。ここでは、分解温度及び反応促進剤としての三酸化タングステン<sup>7)</sup>の添加について検討した。

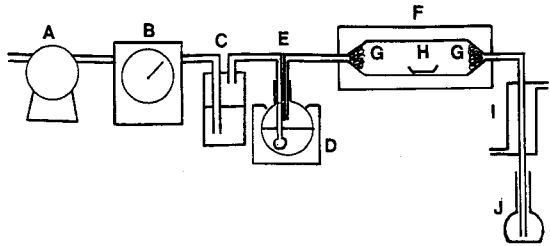


図1 Pyrohydrolysisによるフッ化物回収装置

A:ポンプ, B:ガスメーター, C:0.1N NaOH溶液, D:マントルヒーター, E:水蒸気発生用フラスコ, F:管状炉, G:石英ウール, H:試料, I:冷却管, J:ポリエチレン製フラスコ

## 2.2 試料

1993年11月、工場周辺の土壌を表面から深さ3cm、面積約100cm<sup>2</sup>(10cm×10cm)となるよう採取した。これを風乾した後2mm目のふるいを通し、105℃で2時間乾燥させ、放冷後分析に供した。

## 3 結果および考察

## 3.1 土壌分析方法の検討

図1に装置の概要を示した。また、Pyrohydrolysis法における炉温の検討結果を表1に示した。

フッ化ナトリウムを用いた添加回収実験では炉温1000℃で101%と良好であった。しかし、ケイフッ化ナトリウム( $Na_2SiF_6$ )を用いた場合は1000℃では57.5%と回収率が低く、1050℃で92.1%、1100℃で93.3%の回収率であった。本法では950℃でフッ化物は完全に回収できると

表1 Pyrohydrolysis法における炉温の検討(n=2)

フッ化物添加量(μg F)	炉温(℃)	検出量(μg F)	回収率(%)
20.0*	1000	20.2	101
20.0**	1000	11.5	57.5
20.0**	1050	18.4	92.1
20.0**	1100	18.7	93.3

注1) \*: NaF溶液, \*\*:  $Na_2SiF_6$ 溶液

注2) 溜出液量; 25ml

の報告例<sup>6)</sup>もあるが、ケイフッ化ナトリウムについては、1050℃以上の加温が必要と考えられる。

また、反応促進剤としての三酸化タングステン (WO<sub>3</sub>) を用いて1000℃での回収率の向上について検討を加えた。その結果を表2に示した。炉温が1000℃で三酸化タングステン溶液 (WO<sub>3</sub>の水懸濁液を3000rpmで30分間遠心分離を行った上澄液) を1ml添加することで、ケイフッ化ナトリウムを用いたフッ化物の回収率が101%まで向上した。

次に、三酸化タングステン溶液を添加した実試料を用いたケイフッ化ナトリウムの添加回収実験でもフッ化物の回収率は、103%と良好であった。さらに、土壤に、三酸化タングステン溶液を添加した場合と添加しない場合について検討すると表2に示したように土壤によっては10%程度検出値が増加するものがあった。これは、三酸化タングステンの添加によりケイフッ化水素酸のフッ素成分の回収率が増加したためと考えられる。

フッ化ナトリウム及びケイフッ化ナトリウムを用いての溜液中へのフッ化物の回収状況は図2に示すとおりであった。なお、供給する水蒸気はマントルヒーターで96~97℃とした熱水中を毎分1ℓの流速で空気を通すことにより石英反応管へ送った。また、溜出液量については図2に示すように80ml以上が適当であった。

以上のことから、工場周辺における土壤中のフッ化物は次の手順で行うこととした。石英製ポート上に試料0.5gを入れ三酸化タングステン溶液1mlを添加し乾燥した後、1000℃の管状炉中の石英管中に入れ、96~97℃の水蒸気を通気した。溜出てきたフッ化物を含む水蒸気を冷却し、4mlの0.1N水酸化ナトリウム水溶液を入れた100mlのポリエチレン製メスフラスコ中に液量が90mlになるまで回収した。冷却部を洗い込んで溜出液を100mlの定容とし、イオンメーターで測定した。

3.2 工場周辺土壤の調査結果

調査結果を図3に示す。今回の調査結果から、同工場周辺のフッ化物濃度は、汚染のないところでは170~200 µgF/g程度と考えられ、これよりも高濃度(300 µgF

表2 Pyrohydrolysis法における土壤試料へのフッ化物添加回収実験結果(n=2)

土壤試料 (g)	フッ化物添加量 <sup>*)</sup> (µgF)	三酸化タングステン溶液 (ml)	検出量 (µgF)	回収率 (%)
0	20.0	0	11.5	57.5
0	20.0	1.0	20.2	101
A	0.50	0	410	—
	0.50	200	615	103
B	0.50	0	300	—
	0.50	0	330	—

注1) \*) : Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> 溶液

注2) 通気水蒸気温度 : 96~97℃, 溜出液量 : 100 ml, 炉温 : 1000℃

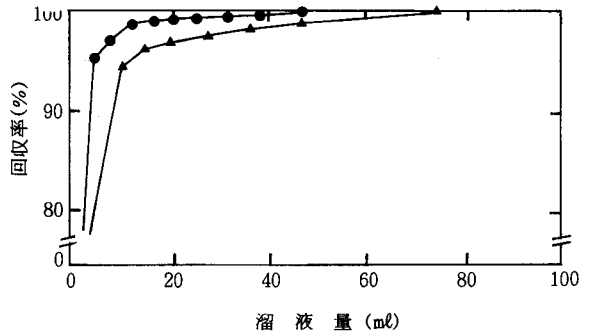


図2 フッ化物のPyrohydrolysisによる回収率の検討

● : NaF (200 µgF), ▲ : Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (200 µgF)

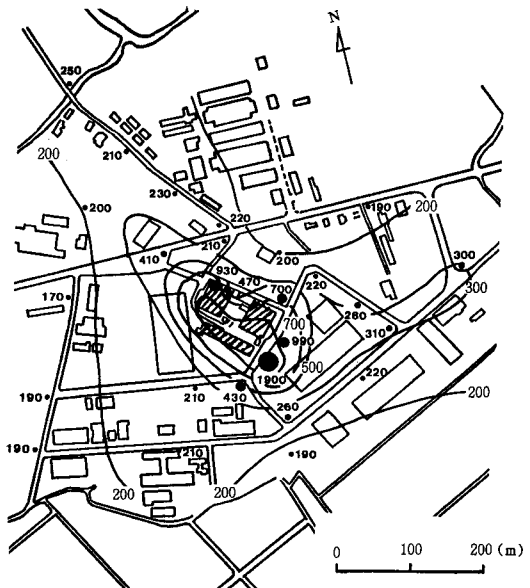


図-3 土壤中フッ化物の濃度分布

注1) 単位 : µg/g

注2) : アルミニウム再生工場

注3) ○ : 250~500 µg/g, ◐ : 500~1000 µg/g, ● : 1000~10000 µg/g

/g程度以上)のフッ化物を含む土壤の分布は工場を中心とした周辺概ね200m以内と考えられ、しかも工場の北西及び南東方向に広がった分布の傾向を示していた。特に高濃度を示した地点は当工場の排ガスのダクト近傍の930 µgF/g, 990 µgF/g, 1,900 µgF/gであった。

瓦工場周辺の水田土壤のフッ化物含有量の平均は398 µgF/g, 非汚染地区での水田土壤の平均は199 µgF/gであったとの報告例<sup>7)</sup>がある。今回の土壤調査結果では、この工場周辺の非汚染土壤は、この報告の非汚染地域の水田におけるフッ化物濃度と同程度となっていた。

1990年11月のヨモギの葉中のフッ化物濃度調査では、ヨモギ葉中フッ化物濃度は工場を中心として高濃度を示

し、100  $\mu\text{gF/g}$  を超える範囲が北及び西方向に約100 m、方向に約50 m、南方向に約200 mであった。また、対策後の1991年10月の調査では、100  $\mu\text{gF/g}$  を超えたヨモギ葉はなく、10  $\mu\text{gF/g}$  を超える範囲も縮小していた。

ヨモギ葉の調査結果と今回の土壌調査を比べると、工場がフッ化物対策を行う前の1990年のヨモギ葉中の100  $\mu\text{gF/g}$  を超した場所は今回の土壌調査で概ね300  $\mu\text{gF/g}$  を示した範囲内にあった。

#### 4 ま と め

今回の調査検討結果から Pyrohydrolysis 法は三酸化タンゲステンを加えれば炉温1000°Cで土壌中のフッ化物の分析に十分適用できるものと思われた。また、工場がフッ化物対策を行う前の1990年のヨモギ葉中の100  $\mu\text{gF/g}$  を超えた場所は、今回の土壌調査で概ね300  $\mu\text{gF/g}$  以上を示した範囲内にあった。

#### 文 献

- 1) 高橋裕志, 森山 登, 藤枝義丸: 全国公害研報告, 17, 96 (1992).
- 2) 大気汚染研究全国協議会第7小委員会編: 大気汚染植物被害写真集, p. 6 (1973), (日本公衆衛生協会).
- 3) 森山 登, 金田和子, 水島好夫, 菅井隆一, 藤枝義丸: 新潟公害研究報告, 1, 32 (1975).
- 4) 荒井 峻, 沼田 眞, 和田 攻; 環境化学辞典, p169 (1985), (東京化学同人).
- 5) Berns, E. G. and Van der Zwaan: Anal. Chim. Acta, 59, 293 (1971).
- 6) 坂井一好: 日本公衆衛生学雑誌, 45, 1061 (1991).
- 7) 中尾 充: 島根衛公研所報, 19, 149 (1977).