タイル工場より発生するフッ素による煙害について II^{*1}

松井 為三郎 (近畿大学薬学部^{*1})

小木曾 太郎 (岐阜県衛生研究所^{*1})

Researches on Smoke Injury by Fluoric Compound from a Tile Factory. II^{*1}

Tamesaburo Matsui (*Faculty of Pharmacy, Kinki University*^{*2})

Taro Ogiso (*Gifu Prefectural Public Health Laboratory*^{*3})

A smoke injury occurred in Gifu prefecture in May, 1964, by which fruit-trees, mulberry leaves and silkworms near a tile factory were injured.

From the results of researches, it was found that the fluorine content in green body and glaze used in the factory were comparatively high, and fluorine in these raw materials was volatilized by firing in the course of tile manufacturing so that it injured them.

So, it was recommended as a counter-step for the factory that the materials containing larger amount of fluorine should be changed into those of lower fluorine content and the stacks of the factory should be made 2 times higher.

Thus, a clay containing 40 mg of fluorine per 100 g was changed into another clay containing 3 mg of fluorine per 100 g, a glaze was changed into one with lower fluorine content and the stacks were lengthened from 8 m to 21 m high, too.

Therefore, in 1965, the fluorine content in flue gas were below $\frac{1}{2}$, the amount of fluorine in the air near the factory measured by alkaline filter paper method diminished to $\frac{1}{2} \sim \frac{1}{6}$ and that in mulberry leaves decreased very remarkably.

In this area, although a partial injury occurred in late autumn, the yields of cocoon in spring and early autumn in 1965 were very good, and it could generally be said that the smoke injury had remarkably decreased in this area.

(Received April 20, 1966)

昭和39年5月より岐阜県のAタイル工場付近の野菜、果樹、桑および蚕に煙害に起因すると思われる被害が発生した。調査の結果、Aタイル工場の原料中に比較的多量のフッ素が含有され、これがタイル焼成時に原料より揮散し、果樹、蚕などに害をおよぼすことが判明した。その詳細は前報¹⁾において報告したが、県当局はその調査結果に基づいて、昭和39年末にフッ素量の多い原料をフッ素量の少ないものに変更することおよび煙突を2倍程度高くするなどの勧告を行なった。Aタイル工場はこの勧告にしたがい、昭和40年当初より逐次原料の変更、煙突の延長を行なった。

その結果、昭和40年はAタイル工場の周辺においては

植物の被害は全くなく、繭の収量もおおむね良好で、わずかに晩秋蚕の一部に被害がみられたのみで、全般的に煙害の発生を著しく減じ得たので、その成果の概要について報告する。

A工場の煙害防止対策

1. 原料の変更

昭和39年煙害の発生した当時A工場が使用していたタイル原料の素地土成分である陶石、粘土、長石および石灰のフッ素含量は乾燥物100g(以下いずれも乾燥物)中3~7mgであったが、C陶石のみは40mgも含有していた。また、ゆう薬中にも56mg/100gとかなり多くのフッ素が含まれていた¹⁾。

県当局の勧告により、A工場は昭和40年3月より素地土中のC陶石をフッ素3mg/100gのA陶石に変更した。C陶石は素地土中に15%配合されるので、この結果、陶石、粘土などを混合した素地土中のフッ素は

*1 第14回東海薬学大会(1965)発表、前報(I)、松井為三郎、小木曾太郎：本誌、11, 218 (1965)。

*2 大阪市布施小若江；Kowakae, Fuse, Osaka.

*3 岐阜市八ツ梅町3丁目；Yatsuume-cho, Gifu. 現在は岐阜薬科大学。

TABLE I Concentration of Fluorine in Tile Materials of the Factory "A"
mg/100 g (dry wt.)

Tile material	Year	1964	1965
Green body		13	7
Glaze A		56	15
B		56	14

TABLE I に示すように昭和39年当時の約 $\frac{1}{2}$ に減少した。また、ゆう薬も昭和40年11月よりフッ素量の少ないものに変えた結果、フッ素含量は14~15mg/100gと $\frac{1}{4}$ 程度に低下した。

2. 煙突の延長

昭和39年に被害が発生した直後高さ8mの煙突3本のうち1本を21mに延長し、その後残りの2本も昭和40年3月中旬までに21mに延長し使用している。

気 象

この地域の昭和40年5月から10月までの風向は Fig. 1 に示すように春から秋にかけては西~西南の風が多く測定された。この風向は9月を除いてはA工場で毎日3, 7, 11, 15, 19 および 23 時の6回測定したものであるが、無風状態は夜間とくに0時以降に多く認められ、測定回数の46~72%も無風が観測された。なお昭和40年の風向は昭和39年同期の風向にくらべとくに著しい差はみられなかった。また、昭和40年の5月から10月までの月平均風速は0.7~1.1m/secで、昭和39年の0.8~1.1m/sec と大差なかった。

月毎の雨量と雨天日数などの関係は TABLE II に示すように昭和40年は5, 6, 7と9月が雨が多かったが、

TABLE II Monthly Rainfall and Sunny Hours* in 1965

Month	Rainy days	Monthly rainfall (mm)	Monthly sunny hours
4	6.0	152.5	219.7
5	7.0	242.0	217.4
6	8.5	219.5	195.1
7	12.5	344.0	181.7
8	1.0	14.0	282.2
9	7.0	316.5	194.5
10	2.0	76.5	250.2

* by the weather station "K"

8月および10月は晴天が続いた。

被害状況

1. 被害地域

Fig. 2 はAタイル工場（以下A工場と略す）付近の略図でA工場の周辺は畑、ことに桑園である。昭和39年に果樹、桑および蚕などに被害のみられた地域は点線で囲む部分であったが、昭和40年には果樹などに全く害がなく、9月の晩秋蚕にのみ被害がみられた。この被害地域は斜線で示すようにA工場の東側の一部で、昭和39年にくらべ被害地域はかなり減少した。

2. 繭の収量

この地区の部落ごとの一箱あたりの繭の平均収量は TABLE III に示すように、昭和39年はF部落（A工場のある部落）が最も少なく、とくに春蚕と晩秋蚕に異常が認められ、昭和39年の各収繭期とも収繭皆無の農家が6戸程度みうけられた。昭和40年は春蚕（飼育期間5月15日~6月10日）、初秋蚕（7月20日~8月11日）とも平

Fig. 1 The Direction of the Wind in 1965 at the Tile Factory "A" and at the Weather Station "K"

* The direction of the wind at the weather station "K"

TABLE III The Average Yield of Cocoons in Each Community

Kg/case

Community	1964			1965		
	Spring silkworms	Early autumn silkworms	Late autumn silkworms	Spring silkworms	Early autumn silkworms	Late autumn silkworms
A	30.0	19.7	24.2	37.7	28.6	31.5
B	32.5	18.7	27.7	33.9	29.5	34.0
C	31.0	19.2	20.1	19.0	26.7	31.2
D	25.5	20.4	20.9	30.5	27.7	28.0
E	31.9	22.0	14.2	38.6	29.9	30.0
F	9.1	15.6	9.6	29.8	26.8	20.0
G	24.8	24.9	11.0	36.0	29.1	26.8
Average	26.0	20.2	17.9	31.7	28.2	27.0

Fig. 2 The Map of the Surroundings of the Tile Factory "A" and the Sampling Points

年作以上であったが、晩秋蚕（9月5日～10月3日）のみ一部被害がみられ、収量は平年の約60%にとどまった。昭和40年もFig. 2のNo. 3地点のすぐ東にある農家の晩秋蚕は最も被害が大きく平年の3分作程度の収量であったが、A工場より離れるにしたがい繭の収量は増加し、他部落の平均に近づく傾向にあった。

試験成績および考察

A工場が原料の素地土を100g中フッ素13mgのものから100g中7mgのものに、またゆう薬も100g中フッ素56mgのものから14～15mgのものにそれぞれ変更した結果、原料(素地土およびゆう薬)より発生するフッ素

は昭和39年の $\frac{1}{2}$ 以下に減少するはずであり、また煙突を2倍高くしたので、Suttonの拡散式²³⁾などから地表の汚染濃度は $\frac{1}{4}$ に減少するはずである。したがってA工場周辺の大気中のフッ素は原料で $\frac{1}{2}$ に、煙突の延長によって $\frac{1}{4}$ に減じ理論上昭和40年には昭和39年の $\frac{1}{8}$ 程度に減少する。その結果被害の発生を防止できるものと推定し指導がなされたが、この推定を確認するため煙道ガス、桑葉などについてフッ素の測定を行なった。

1. 測定法

試料の前処理および測定法は前報¹⁾と同様で、フッ素はアラム・ヘマトキシリン法⁴⁾、二酸化イオウはフクシン法⁵⁾、全イオウ酸化物はクロラニル酸バリウム法⁶⁾を用いた。

2. 煙道ガス中のフッ素、イオウ酸化物

TABLE IVの左欄は煙害の発生した昭和39年の7月および9月のA工場の煙道ガスの分析値で、フッ素は6～14mg含まれていた。右欄の昭和40年3月測定時のフッ素量は原料のうち素地土のみをフッ素の少ないものに変えたあとの値で昭和39年7月および9月のフッ素量にくらべ半量以下に減少していた。また、昭和40年11月の測定値はさらにゆう薬を変更後のフッ素測定値で昭和39年の9月にくらべ数分の一以下に減少した。

また、フッ素の一日の発生量を計算すると、A工場の1号および2号煙道の断面積は両方とも 0.229m^2 、流速も同じく 11.69m/sec で排風量は $2.68\text{m}^3/\text{sec}$ である。したがって $2.68 \times 60^2 \times 24 \times F \text{ mg/m}^3$ から昭和39年9月の測定時1号および2号煙道合せて1日約5,000g発生していたフッ素が、昭和40年の11月には1日わずかに400g程度に低下した。なおフッ素の発生量は日により多少変動があるので、これらの数値を直ちに比較することはできないが昭和40年には煙道中のフッ素は著しく減少した。

一方、イオウ酸化物は重油の使用量が昭和39年と40年

TABLE IV Concentration of Fluorine and Sulfur Oxides in Flue Gas of the Tile Factory "A"

Sample		Year		1964		1965	
		Month		Month	mg/m ³	Month	mg/m ³
F	1st oven	Jul.		Mar.	3.8		
		Sep.	10.0	Nov.	1.4		
	2nd oven	Sep.	14.0	Mar.	3.8		
				Nov.	0.4		
SO ₂	1st oven	Jul.	23.7 (8.3)*	Nov.	57.2 (20.0)*		
	2nd oven			Nov.	31.9 (11.2)		
SO ₃	1st oven	Jul.	129.3 (36.1)	Nov.	93.0 (25.4)		
	2nd oven			Nov.	45.0 (12.3)		

* Figures in parenthesis are expressed in ppm

では同じであるので TABLE IV に示すように 1 号煙道のイオウ酸化物の総和には大きな差はみられなかった。

3. アルカリろ紙法による大気中のフッ素

ろ紙法による A 工場周辺の大気中のフッ素量を TABLE V に示したが、昭和 39 年被害の発生した当時のフッ素量にくらべ、昭和 40 年 3 月以降は素地土の変更および煙突の延長を行なったので、その測定値は $\frac{1}{2}$ ~ $\frac{1}{4}$ 程度に、また昭和 40 年 10 月よりゆう葉をフッ素量の少ないものに変更した結果、大気中のフッ素量はさらに激減し、Fig. 2 の No. 3 地点では昭和 39 年の $\frac{1}{6}$ に減少した。昭和 39 年最も被害の大であった No. 3 地点は昭和 40 年においても 7 ~ 19 $\mu\text{g/day}/100 \text{ cm}^2$ paper 測定され被害の発生が

予想された。No. 3 地点の桑はすでに昭和 39 年夏に倒伐されているのでこの地点では蚕の被害はなかった。しかしながらその近辺の農家で飼育された昭和 40 年の晩秋蚕の一部に実際に被害が発生した。先に述べたように無風状態が夜間とくに多いことから 24 時間操業の A 工場の排出ガスが工場近辺に降下するものと思われ、このことも No. 3 地点のフッ素測定値を多くしている原因と考えられる。

4. 植物中のフッ素量

1) ナシ葉中のフッ素量

ナシ（種類は雲井）は昭和 39 年この煙害により全滅したので昭和 40 年もその被害の発生が心配された。そこで 40 年 5 月の開花時の若葉についてフッ素の分析を行なったところいずれも乾葉 100 g あたり 1 mg 前後で、A₂ 工場の東北方 400 m と 800 m の地点のナシ葉は対照の正常葉となんら差がみられず、また、その後の生長および収穫量にも少しも異常が認められなかった。

2) 桑葉中のフッ素量

TABLE VI は桑葉中のフッ素量を示す。昭和 39 年に最も被害の大であった Fig. 2 の No. 3 地点の乾燥桑葉 100 g 中にはフッ素 30 mg、同年 8 月に被害の発生した No. 8 地点のフッ素は 6 mg であった。煙突の延長および原料の変更後の昭和 40 年 5 月に採取した No. 3 および 8 地点の桑葉中のフッ素は 1 mg/乾葉 100 g で、これらの桑葉は蚕に全く無害であった。

なお、藤井⁷⁾らは蚕に害を与える桑葉中のフッ素量を概算し、乾燥桑葉 100 g 中に 2 ~ 3 mg 含まれると有害であると報告したが、この報告の有害量と著者らの測定結果とはきわめてよく一致している。とくに昭和 40 年 9 月の晩秋蚕の一部に被害がみられたが、このときの桑のフ

TABLE V Concentration of Fluorine in Air around the Tile Factory "A"

measured by Alkaline Filter Paper Method

$\mu\text{g/day}/100 \text{ cm}^2$ paper

Year		1964			1965					
		period	Aug. 20 ~ Oct. 1	Oct. 1 ~ Nov. 5	Nov. 5 ~ Dec. 4	Mar. 1 ~ Mar. 30	Mar. 30 ~ May 4	May 4 ~ May 29	May 29 ~ Jul. 9	Jul. 9 ~ Aug. 10
Place										
1	*	3	1	2	-	1.7	0.9	0.8	0.8	1.3
2		-	8	8	2.1	-	1.1	1.0	2.3	2.1
3		33	37	35	13.8	18.8	6.7	10.8	9.0	5.5
4		-	5	8	3.1	2.1	1.4	1.0	0.8	2.3
5		-	5	5	1.7	1.3	2.7	1.3	1.9	2.3
6		-	2	2	0.3	0.6	0.3	0.6	0.8	1.4
7		-	3	5	1.5	2.6	2.5	-	2.0	1.3
8		3	3	1	0.2	0.6	-	0.9	1.1	1.3
9		-	-	2	0.5	0.4	1.2	0.4	0.3	1.0

* The sampling point in Fig. 2.

TABLE VI Concentration of Fluorine in Mulberry Leaves mg/100g (dry wt.)

Sample	Year	1964			1965		
		Place	Month	F mg	Place	Month	F mg
Mulberry leaves, harmful to silkworms		No. 3*	Sep.	30	No. 3*	Sep.	2.7
		No. 8	Aug.	6	80m from "A"	Sep.	4.2
Mulberry leaves, harmless to silkworms		No. 1	May	2	No. 3	May	1.1
					No. 8	May	1.2
Normal leaves		-	Sep.	1.5	-	-	-

* The sampling point in Fig. 2.

ッ素量は2.7~4.2mg/乾葉100gで藤井ら⁷⁾のいう有害量を超えていた。

なお、昭和40年は8月中旬までは全く被害がみられず、9月初旬から蚕に被害の発生した理由は、フッ素の蓄積作用⁸⁾と雨が少なく晴天が続いたという気象条件の相加によって桑葉中のフッ素量が有害量に達し被害の発生をみたのではないかと考えられる。実際にNo.3地点の桑の分析結果はTABLE VIに示すように、昭和40年5月には乾葉100gあたりフッ素1mgであったが、9月には2.7mgと増加したことからも推察できる。また、亜硫酸ガスの被害は気孔が開いている日中に多いといわれる⁹⁾が、フッ素においてもガス状の化合物は容易に気孔に入るといわれ⁹⁾、晴天が続くと葉へのフッ素吸収が盛んになるのではないかと推定される。昭和40年の晩秋蚕の飼育開始は9月5日であったが、ちょうど8月はTABLE IIに示したように雨天日数が最少であった。一方昭和39年被害が顕著であった春および晩秋蚕の飼育期間はそれぞれ5月6日~6月4日と9月5日~10月12日で、雨天日数の少なかった5月(雨天日数1日)と8月から9月前半(雨天日数3日)までの期間によく一致していることから晴天と被害の関係が一応推察できるものと思われる。

植物中のフッ素は土壌からの吸収も考えられるが、一般に土壌からの吸収は僅少であるといわれ⁹⁾、また、この地域の土壌はいわゆる酸性土壌でないので根からの吸収はほとんど無視して差支えない量と思われる⁹⁾。それ故これら植物葉中のフッ素は大部分空気中より吸収されたものと推定される。

総 括

A工場はタイル原料の素地土を100g中フッ素13mgのものから7mgのものに、また、ゆう薬も100g中フッ素56mgのものから14~15mgのものにそれぞれ変更

し、一方煙突も8mから21mに延長するなどの対策を構じた結果、昭和40年の後半においてはA工場よりのフッ素発生量を昭和39年の数分の一に減少させることができた。また、果樹などは全く無被害で蚕の被害も最少限にとどめ得た。しかしながら煙害を完全に防止することはできなかったのだからに排ガスの洗滌などの対策が必要と思われる。

この調査において終始御助言をいただいた岐阜県衛生研究所 井上裕正所長、岐阜大学医学部公衆衛生 館正知教授、岐阜薬科大学 小瀬洋喜教授に厚く謝意を表します。

文 献

- 1) 松井為三郎, 小木曾太郎: 本誌, 11, 218 (1965).
- 2) 公衆衛生活動ハンドブック編集委員会編: “公衆衛生活動ハンドブック”, p. 471 (1960) 技報堂.
- 3) 中川行夫: 農業及園芸, 39, 1792 (1964).
- 4) 日本薬学会編: “衛生試験法註解”, p. 403 (1956) 金原出版.
- 5) 厚生省編: “衛生検査指針 II, 環境衛生検査指針(1)”, p. 4 (1956).
- 6) 日本薬学会編: “衛生試験法(昭和39年度追加)”, p. 164, p. 168 (1964).
- 7) 藤井実, 本田定夫: 日蚕誌, 34, 423 (1965).
- 8) P. L. Magill, F. R. Holden, & C. Ackloy: “Air Pollution Handbook”, 9~18 (1956), Mc Graw-Hill Book Co. Inc., New York.
- 9) P. L. Magill, F. R. Holden, & C. Ackloy: “Air Pollution Handbook”, 9~20 (1956). Mc Graw-Hill Book Co. Inc., New York.