

TN 841-78-10

本資料は 年 月 日付で登録区分、  
変更する。 2001. 6. - 6

[技術情報室]

# 排水中のフッ素の処理および分析法

Treatment and Analytical Method of Fruoride in Drainage

1978年1月

動力炉・核燃料開発事業団

東 海 事 業 所

この資料は、社内における検討用紙です。

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49  
核燃料サイクル開発機構  
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:  
Technical Cooperation Section,  
Technology Management Division,  
Japan Nuclear Cycle Development Institute  
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184  
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)  
2001

1978年1月30日



# 排水中のフッ素の処理および分析法

## Treatment and Analytical Method of Fluoride in Drainage

実施責任者 中村 久\* 栢 明\*\*

報告者 秋山繁夫\*\*

落合健一\*\*

期 間 1975年4月～1977年7月

目的 排水の水質管理上必要なフッ素の処理法の検討およびこれに伴なう分析法の確立  
 要旨 フッ素化合物を取扱う施設から排出される公害物質のフッ素に関して、排水中の濃度の低減化をはかる目的でフッ化カルシウム沈殿処理法の検討を行ない、併せてこの処理法の評価を行なうために大過剰のカルシウム共存下でのフッ素濃度分析法についても検討し、定量法を確立した。

フッ素濃度分析法の概要は次のとおりである。試料溶液のpHをあらかじめ1に調整し、0.5Mクエン酸ナトリウムー0.5Mクエン酸二アンモニウム緩衝溶液と混合したのち測定する。更に同一分析値が得られるまで希釈定量をくり返して分析値の正確さを保証する。

フッ化カルシウム沈殿処理法については、(1)フッ素の除去効果はpHが高いほど有効であり、その値は9以上である。(2)フッ素の処理に要するカルシウムの量は排水中のフッ素濃度の大小によって大幅に変える必要はない。たとえば20mgF/ml, 2mgF/ml, 0.2mgF/mlの排水のフッ素濃度を数μg/ml以下に低減するのに必要なカルシウムの量は単位容積(1ml)当たりそれぞれ25mg, 9mg, 2mg以上である。(3)フッ化カルシウム沈殿法によって容易に1～2μg/mlに低減できる。

※ 《所属部・課名》 \* 現在 財団法人三重県環境保全事業団出向

\*\* 技術部分析課

## 目 次

I. はじめに .....	1
1. フッ素処理に対する基本的な考え方 .....	1
II. 上澄液のフッ素濃度分析法 .....	2
1. 試薬および装置 .....	2
2. 測定手順 .....	2
3. 実験結果と考察 .....	3
III. 排水のフッ素処理 .....	13
1. フッ化カルシウムの沈降速度 .....	13
2. 上澄液の残存フッ素濃度 .....	18
3. カルシウム添加量の検討 .....	20
4. 考 察 .....	21
5. 結 論 .....	22
IV. 自然界のフッ素分布およびフッ素公害(参考資料) .....	24
1. 自然界のフッ素分布 .....	24
2. フッ素の生体に及ぼす影響 .....	26
3. フッ素と公害 .....	27
4. フッ素汚染防除の対策 .....	28

## I はじめに

本報告書は、公害防止の観点から排水中のフッ素の効果的な処理法の開発ならびにこれに伴なう分析法の確立をはかる目的で実施してきた基礎的な検討についての成果をまとめたものである。

### 1. フッ素処理に対する基本的な考え方

フッ化物ガスの環境に及ぼす影響は顕著であるので、できるだけガス状で排出するのを避け、湿式処理に一元化することが望ましい。

更に資源の有効利用という面からも、フッ素の処理に関して、それぞれの企業に特有の処理技術が開発されるべきである。この場合にも湿式処理の利用は有効であろう。

この観点に立って、排水のフッ素処理法の検討を行なった。排水のフッ素処理法として最も簡便で効果的のは、フッ化カルシウムとして沈殿分離する方法である。フッ化物を形成する元素で溶解度の小さいものはカルシウム以外にもウラン(IV), トリウム, セリウム, クロム等があるが、公害規制その他の点から使用は好ましくない。

しかしながら、カルシウムによる沈殿分離は、生成したフッ化カルシウムの結晶性が悪く、非常に微小な粒子であるために沈殿の分離が思わしくない。このため沈殿凝集方法について若干の工夫をした。ところが、この方法の検討段階で問題が生じた。それは、このフッ化カルシウム沈殿分離においては、過剰のカルシウムを使用するが、未反応フッ素量の分析においてカルシウムイオンが妨害して、この処理方式の有効性を確認するのに支障をきたしたのである。そこで、まずカルシウム共存下でのフッ素の定量法を確立しなければならなかつた。従つて、この二つの検討項目についての実験結果がこの報告書の内容である。

本報告書の作成にあたつて、特に参考になつた文献を下記に記す。尙、本書全体を通じて引用した文献の中には直接著者らが目を通していないものもかなりある。参考文献のリストに加えたのは、興味があつて、原報を参照したいという人に参考になればと考えたからである。

舟 阪 渡(編) 「弗 素 化 学」 南 江 堂 1963

松浦新之助, 国分 信英 「フッ素の研究」 東京大学出版会 1972

公害と対策, Vol. 9 (No. 4), 1973

## II 上澄液のフッ素濃度分析法

フッ化カルシウム沈殿分離による排水のフッ素処理においては、過剰のカルシウムを使用するため、これが上澄液に残存するフッ素含有量の測定にあたって妨害となり、処理の効果を評価する上で支障をきたした。そこでまず、過剰のカルシウム共存下でのフッ素の定量法を検討した。

水溶液中のフッ素の分析は、迅速性に富むことと妨害が少ないとからイオン電極法による定量法が一般化しつつある。<sup>(1)~(4)</sup> 著者らは先の報告<sup>(5)</sup>で、妨害元素のマスキング法について若干検討したが、その中でカルシウムのマスキング剤としてはクエン酸ナトリウムが優れていることを指摘しておいた。イオン電極法におけるマスキング剤は、同時に緩衝溶液であることが望ましい。というのは pH がフッ素測定に影響を及ぼすからである。しかも、OH<sup>-</sup>イオンは妨害成分があるので、緩衝溶液としては微酸性であることが望ましい。更に、調製が容易であることも定常分析に採用する場合の一つの条件である。これらの点を考慮していくつか比較検討した結果、緩衝溶液としてクエン酸ナトリウムとクエン酸二アンモニウム混液を採用することとした。このものは緩衝溶液として優れているのみならず、カルシウムに対するマスキング効果も大である。この緩衝溶液を用いたフッ素の分析条件の検討結果について述べる。

### 1. 試薬および装置

- (1) フッ素標準溶液： 特級フッ化ナトリウム 1.105 g を正確に秤量し、純水に溶解して 1 l とする。この溶液の 1 ml はフッ素 500 μg を含む。これを必要に応じて希釈して使用した。
- (2) 緩 衡 溶 液： 特級クエン酸ナトリウム 294 g と特級クエン酸二アンモニウム 226 g を純水に溶解して 2 l とする。この溶液のクエン酸根濃度は 1M/l である。
- (3) ディジタルイオンメーター： オリオン社製 801 A 型
- (4) フッ素イオン選択電極： オリオン社製 94-09 型
- (5) 比較電極： オリオン社製 90-01 型

### 2. 測定手順

- (1) 試料溶液 15 ml を正確に採取しビーカーに移す。
- (2) 緩衝溶液 15 ml を正確に採取し、試料に加え、測定溶液とする。
- (3) 測定溶液にフッ素イオン電極と比較電極を浸して、溶液を 5 分間攪拌したのち、ディジタルイオンメーターで電位を測定する。

- (4) 予め(1)～(3)の操作によって作成した検量線によりフッ素濃度を求める。
- (5) 試料溶液を希釈し、同じ定量値が得られるまで(1)～(4)の操作を繰り返す。

### 3. 実験結果と考察

#### (1) 緩衝作用の範囲

試料溶液のフッ素濃度を測定する際に、測定に先立ってどの程度試料の pH を調整する必要があるか、換言すれば、緩衝溶液の緩衝作用がどの範囲まで及ぶかということを評価するために、塩酸で pH を 0.5～9.8 に調整した試料を緩衝溶液と等量ずつ混合し、混合後の pH を測定した。結果を図 1 に示した。試料溶液の pH が 2～10 の範囲で緩衝作用がある。なお、0.5 M クエン酸ナトリウム—0.5 M クエン酸二アンモニウム緩衝液の pH は 5.3 であり、試薬をそのまま溶解するだけでよく、特に pH を調整しなくとも使用できる。

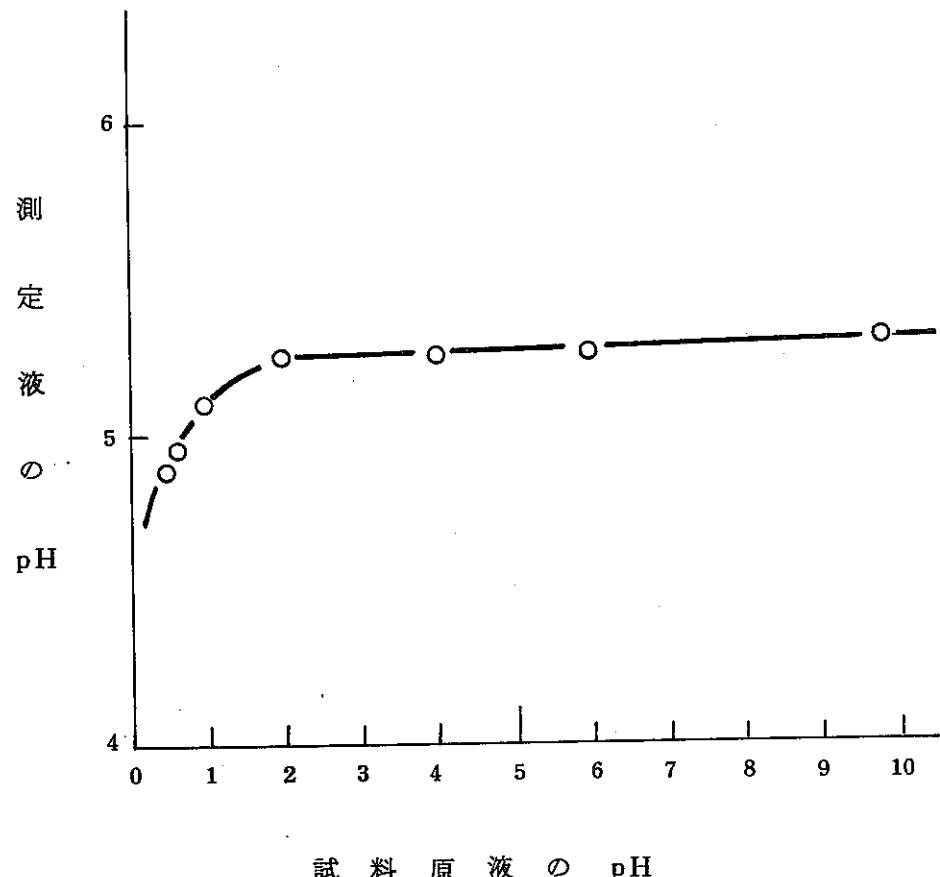


図 1. 緩衝液の緩衝作用

## (2) フッ素電位に及ぼす pH の影響

予め pH を調整してあるフッ素濃度  $20\mu g/ml$  の溶液に等量の緩衝液を加え、pH 3 ~ 9 の測定溶液を調整し、常法に従って電位を測定した。結果を図 2 に示した。測定液の pH が 5 以下になると急激に電位が変動する。試料の pH が 1 のときは、測定液の pH が 5.1 となり、電位の変化が急激に変化する直前であるので測定にはほとんど影響を及ぼさないことがわかる。つまり、試料の pH が 1 までは pH を調整しなくとも測定可能である。

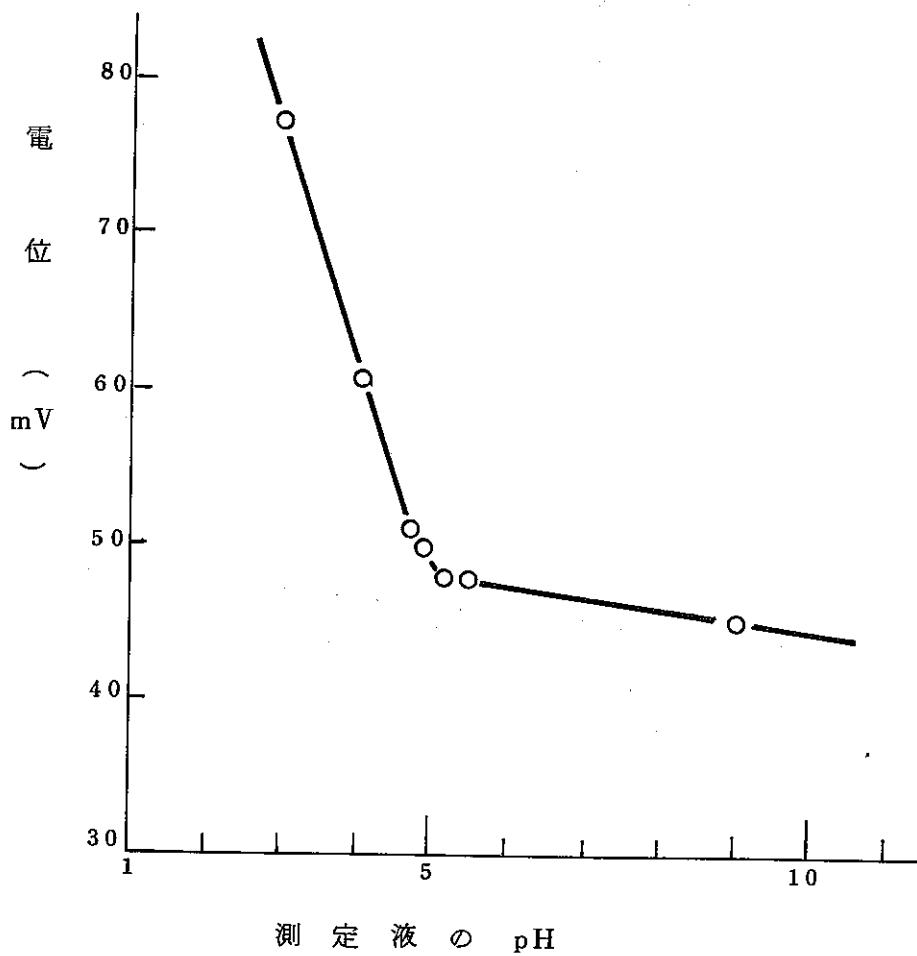


図 2. 電位に及ぼす pH の影響

## (3) 緩衝液の比較

フッ素濃度  $2\mu g/ml$ ,  $20\mu g/ml$ ,  $50\mu g/ml$  の溶液にカルシウムを  $500\mu g/ml$  になるように加え、これに同量の 3M リン酸水素二アンモニウム、1M クエン酸ナトリウム、0.5M クエン酸ナトリウム - 0.5M クエン酸二アンモニウム混液、TISAB を加え、そのときの電位を測定し、検量線よりフッ素の回収率を求めた。結果を表 1 に示す。これからわかるように、0.5M クエン酸ナトリウム - 0.5M クエン酸二アンモニウム混液が最もカルシウムに対してマス

キング効果のあることがわかる。但し、これは試料の pH を 1 に調製してから、緩衝液を加えたものである。

表1. 緩 衡 液 の 比 較

カルシウムを添加した場合のフッ素の回収率

フッ素濃度 ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )	$\text{Ca}^{2+}$ ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )	回 収 率 (%)			
		3 M $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	1 M $\text{Na}_3\text{Cit}$	0.5 M $\text{Na}_3\text{Cit}$ 0.5 M $(\text{NH}_4)_2\text{Cit}$ ※	TISAB
2	500	40	100	100	100
20	500	15	40	100	100
50	500	—	—	100	30

※ 試料の PH を 1 に調整

## (4) フッ素濃度測定に及ぼすカルシウムおよび pH の影響

カルシウムの共存量が多くなると、フッ素濃度の定量に影響を及ぼすことは前報<sup>(5)</sup>で明らかにしたが、定量的な考察を行なうにはデータが不充分であった。

今回、排水中のフッ素処理という観点から、カルシウムの共存量をフッ素に対する重量比で 5,000 倍まで段階的に変え、測定に及ぼす妨害の程度を調べた。有害物質の拡散防止ということが排水処理の場合の基本原則であり、できるだけ発生元で押えることが望ましいが、事情によってはできない場合もあり得る。それ故カルシウムの共存量如何にかかわらず分析が適用できるように考慮してカルシウムの共存量に幅をもたせた。また試料溶液の pH が、測定上どのような影響を及ぼすかを見るために、試料溶液の pH を 1 から 6 まで段階的に調整した。

測定結果から明らかになつたことは以下のとおりである。

- カルシウムの共存はフッ素の定量に大きく影響し、カルシウム共存量が増すとフッ素の定量限界(上限)が低くなる。この理由は、イオン電極によるフッ素の定量法では、フッ素が水溶液中でフッ素イオンとして存在することが不可欠であるので、カルシウムが共存するとフッ化カルシウムが形成されるため、free のフッ素イオンが減少することによるものである。試料溶液の各 pH について、フッ素とカルシウムの重量比 Ca/F を 10 ~ 5,000 の間で変えたときのカルシウムの影響についての測定結果を図 3, 図 4 に示した。

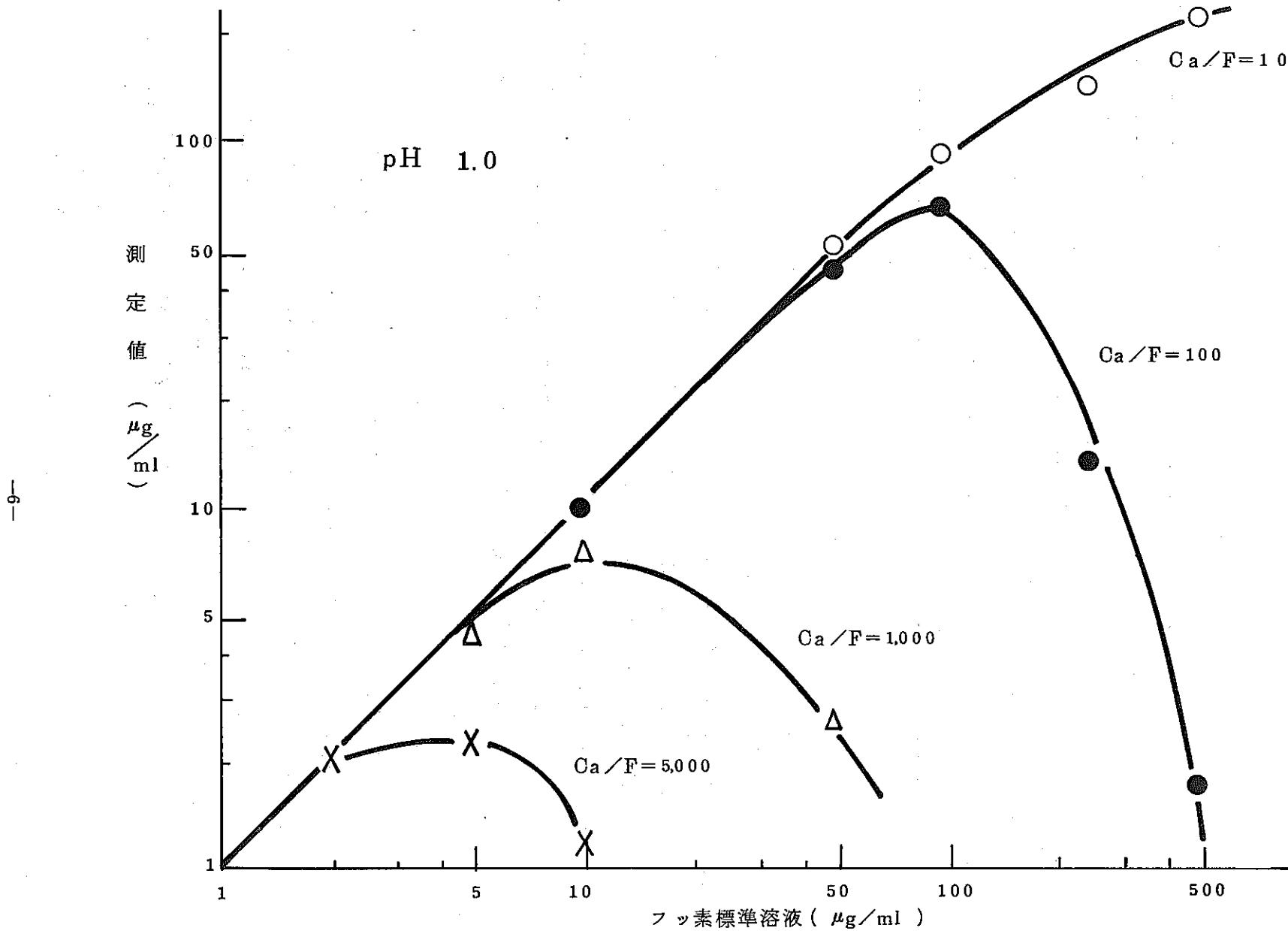


図 3. フッ素濃度測定に及ぼす Ca の影響

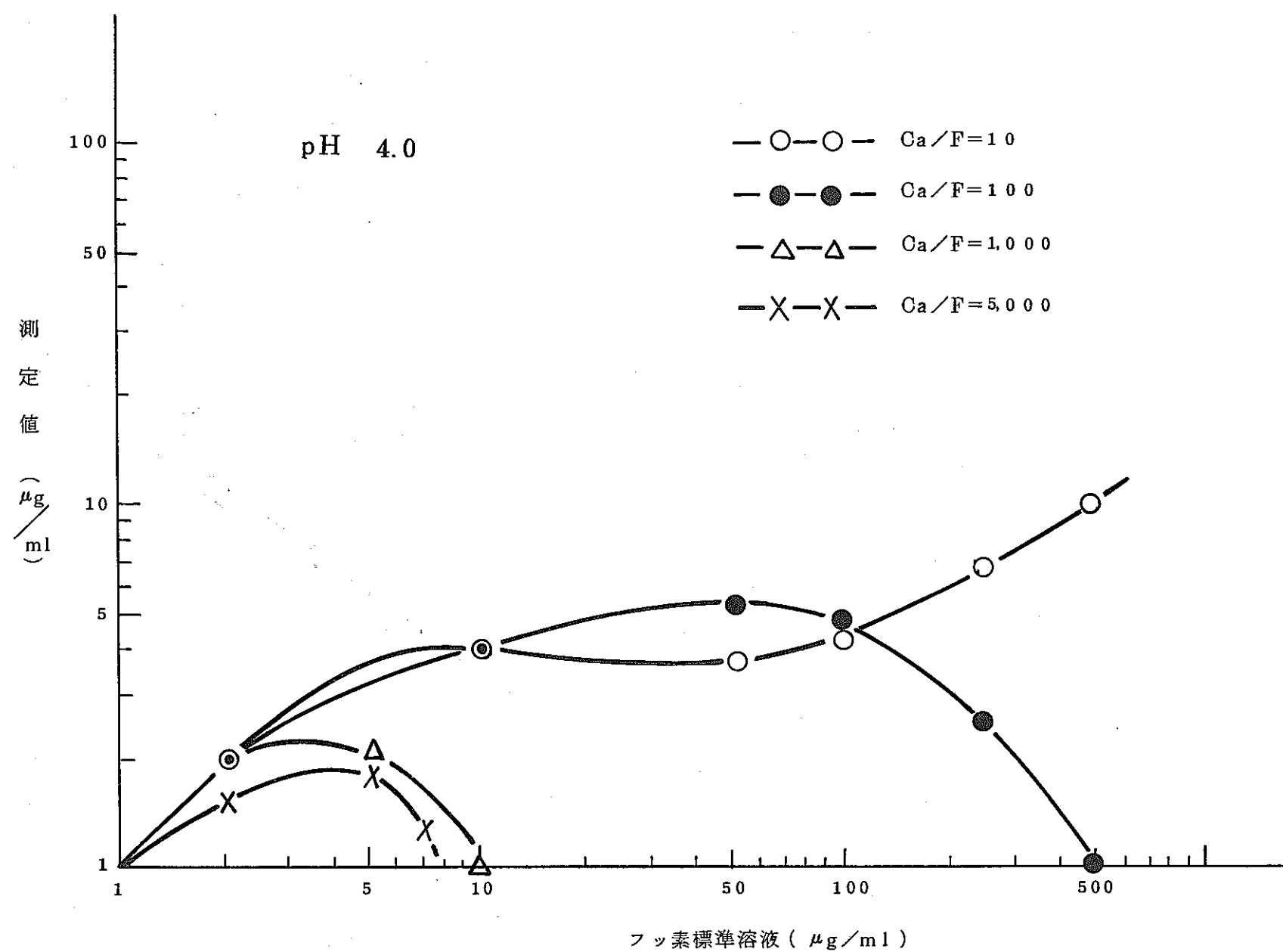


図 4. フッ素濃度測定に及ぼす Ca の影響

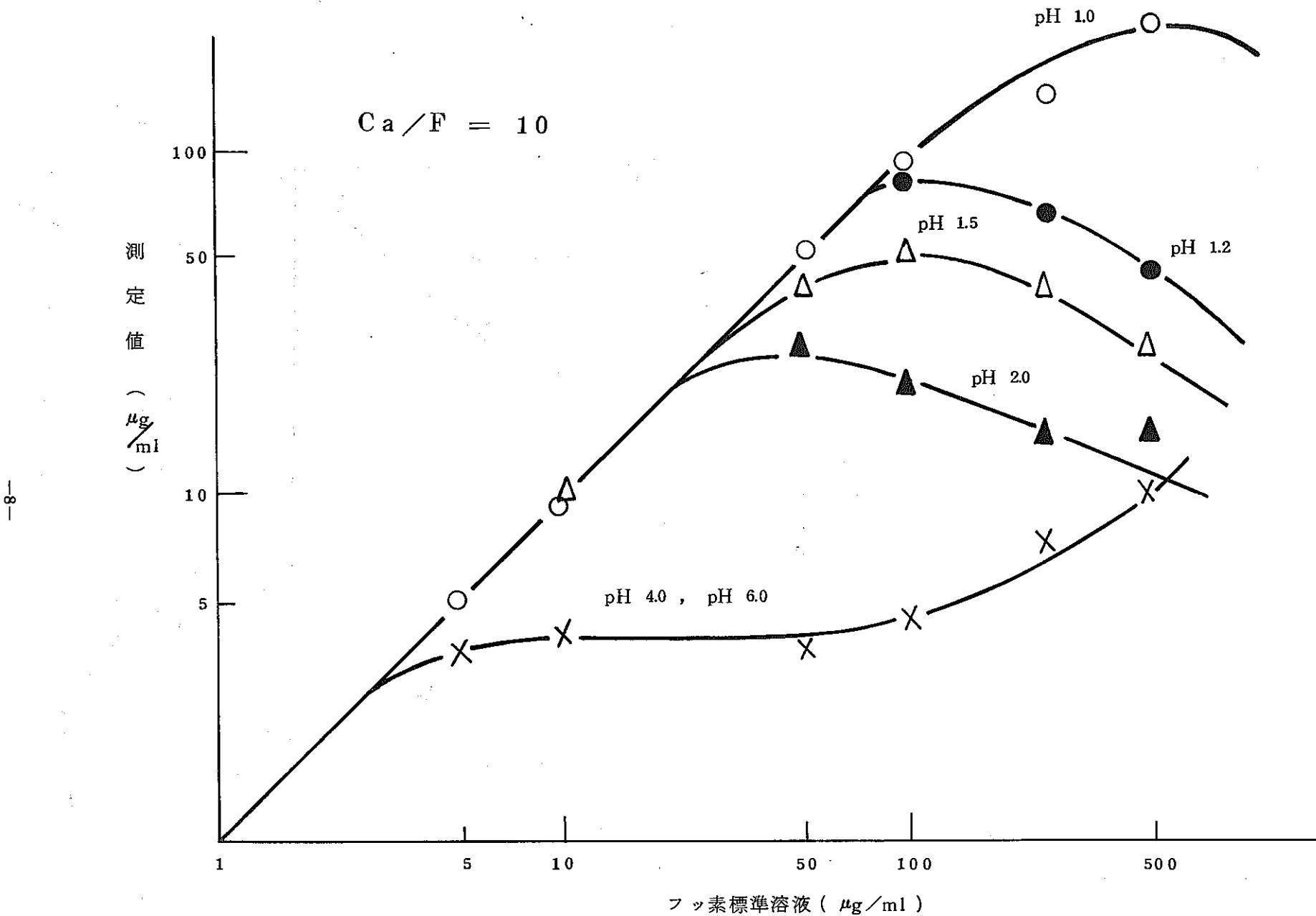


図 5. フッ素濃度測定に及ぼす pH の影響

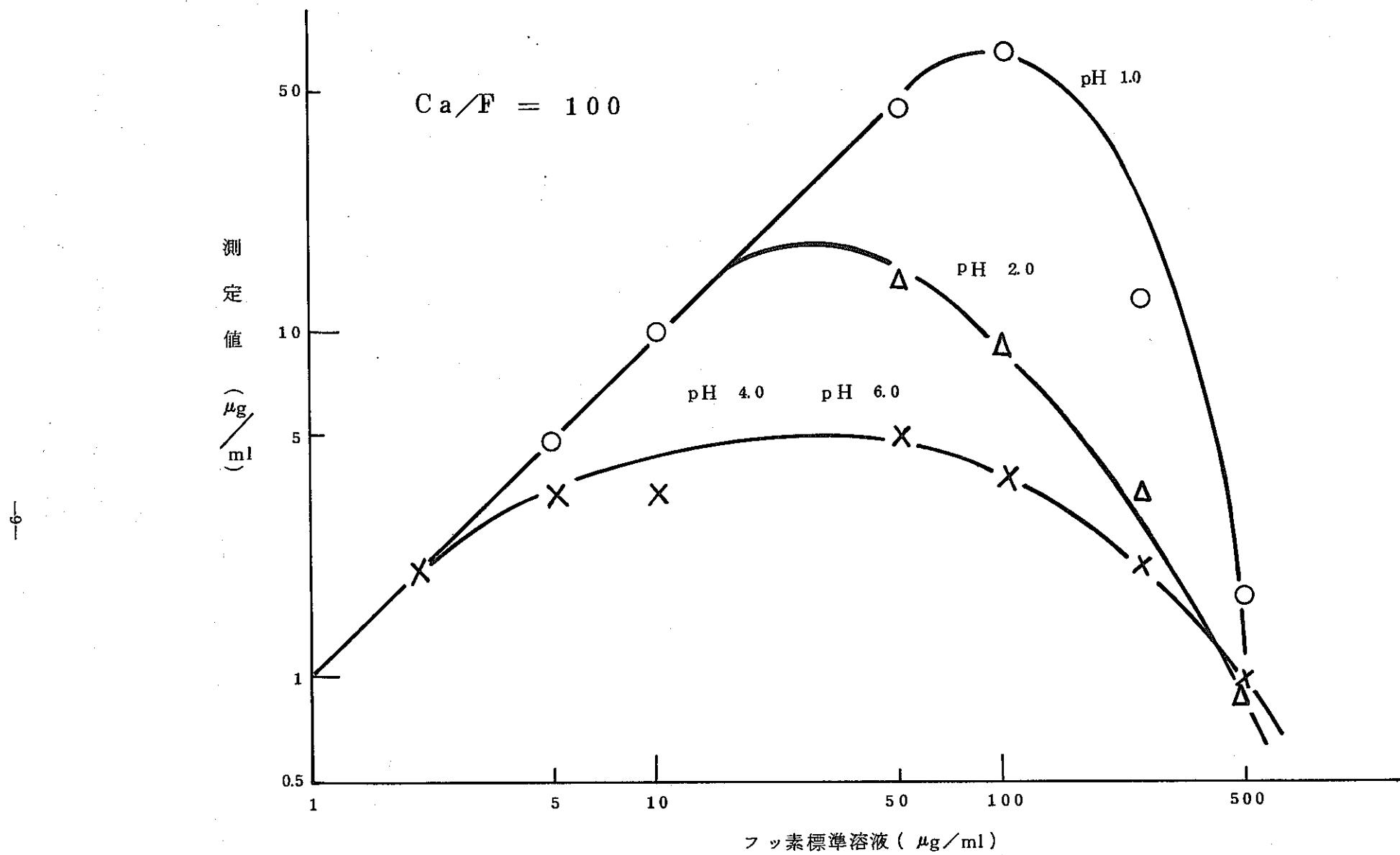


図 6. フッ素濃度測定に及ぼす pH の影響

2) フッ素濃度の測定に際して、試料溶液の pH もかなりの影響を及ぼす。即ち、試料溶液の pH が高くなると、フッ素の測定限界（上限）は低くなる。Ca/F を一定に保って、試料溶液の pH を変えたときに、フッ素の定量に及ぼす影響についての測定結果を図 5、図 6 に示した。

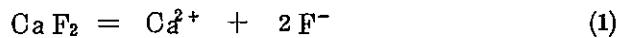
もう少し細かく見ていくと、フッ素濃度の測定上限は Ca/F が 10 の場合、試料溶液の pH が 1.0 程度では  $100 \mu\text{g}/\text{ml}$ 、pH 4, pH 6 で  $4 \mu\text{g}/\text{ml}$  程度である。Ca/F が 100 の場合、pH 1.0 で  $50 \mu\text{g}/\text{ml}$  程度、pH 4 で  $2 \mu\text{g}/\text{ml}$  程度である。Ca/F が 1,000 の場合、pH 1.0 で  $4 \mu\text{g}/\text{ml}$ 、pH 4 で  $2 \mu\text{g}/\text{ml}$  程度である。

Ca/F が 5,000 以上になると試料溶液の pH にあまり依存しなくなり、定量上限は  $2 \mu\text{g}/\text{ml}$  となる。従って、溶液中のフッ素濃度が  $2 \mu\text{g}/\text{ml}$  以下であれば、カルミウムは 10,000 倍共存しても影響を受けないということができる。ただし、実際の測定において  $2 \mu\text{g}/\text{ml}$  以下の値が得られたとしても、その値が真値であるかどうかは一義的には決定できない。というのは、図からも明らかかなように、フッ素濃度が高い場合でも見かけ上は低い値を示すこともあるからである。たとえば、Ca/F が 100 の場合を見てみよう（図 6 参照）。この場合、フッ素濃度が  $500 \mu\text{g}/\text{ml}$  と  $2 \mu\text{g}/\text{ml}$  の場合とは、見かけ上同じ値となっている。それ故、一回の測定のみで、排水中のフッ素濃度を決定するのは誤りをおかす危険があるので、必らず、希釈して測定した値と最初の値とが一致するか否かを確認する必要がある。希釈定量法の重要性がこの点にあるわけである。

#### (4) 考 察

ところで、フッ化カルシウムの溶解度は水溶液中で 25 °C において  $1.6 \text{mg}/100 \text{ml}$  であつて、これは  $16 \mu\text{g}/\text{ml}$  に相当する。それ故、フッ化カルシウムの沈殿生成において、溶液中に残存するフッ素濃度は  $16 \mu\text{g}/\text{ml}$  以下であるはずである。ところが、既に述べたように、フッ素濃度が  $100 \mu\text{g}/\text{ml}$  以上でも定量可能な場合があった。これはマスキング剤としてのクエン酸根とカルシウムが反応して、フッ素を放出することによるものであろう。この辺の事情を少し理論的に考察してみる。

フッ化カルシウムは水溶液中で微量ではあるが溶解し、溶解したフッ化カルシウムは次のように解離する。



解離したフッ素イオンは、水素イオンが存在すると HF となり、 $\text{F}^-$ ,  $\text{H}^+$ , HF の間で次のような平衡がなりたつ。



一方、カルシウムイオンはクエン酸根と結合して、クエン酸カルシウムを生成する。



(PH 5 ~ 6 付近ではほとんど  $\text{H}_2\text{Cit}^{2-}$  として存在しているものと考えられる)

(1)式の溶解度積を  $S_1$ , (2)式の解離定数を  $K_1$ , (3)式の生成定数を  $K_2$  とすると、各々は次式で表わされる。

$$S_1 = [\text{Ca}^{2+}] (2 [\text{F}^-])^2 \quad (4)$$

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+] [\text{F}^-]}{[\text{HF}]} \quad (5)$$

$$K_2 = \frac{[\text{CaH}_2\text{Cit}]}{[\text{Ca}^{2+}] [\text{H}_2\text{Cit}^{2-}]} \quad (6)$$

$[\text{Ca}^{2+}]$ ,  $[\text{F}^-]$ ,  $[\text{HF}]$ , ……等はそれぞれカルシウムイオン, フッ素イオン, フッ化水素酸, ……等のイオン濃度およびモル濃度を表わす。

溶液中に存在するカルシウムおよびフッ素の全濃度をそれぞれ  $[\text{Ca}]_T$ ,  $[\text{F}]_T$  とすると

$$[\text{Ca}]_T = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaH}_2\text{Cit}] \quad (7)$$

$$[\text{F}]_T = [\text{F}^-] + [\text{HF}] \quad (8)$$

(4), (5), (6)の関係式を用いると(7), (8)式は次のようになる。

$$[\text{Ca}]_T = \frac{S_1}{4 [\text{F}^-]^2} (1 + K_2 [\text{H}_2\text{Cit}^{2-}]) \quad (9)$$

$$[\text{F}]_T = [\text{F}^-] \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_1} \right) \quad (10)$$

(9), (10)式より

$$\frac{[\text{Ca}]_T}{[\text{F}]_T} = \frac{S_1 (1 + K_2 [\text{H}_2\text{Cit}^{2-}])}{4 [\text{F}^-]^3 (1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_1})} \quad (11)$$

が得られ、これより

$$[\text{F}^-]^3 = \frac{S_1 (1 + K_2 [\text{H}_2\text{Cit}^{2-}])}{4 \frac{[\text{Ca}]_T}{[\text{F}]_T} (1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_1})} \quad (12)$$

が得られる。

今回の実験では、カルシウムとフッ素の重量比をパラメーターにとったので、これに合わせた表現式を求めると次のようになる。

$$[\text{F}^-]^3 = \frac{0.527 S_1 (1 + K_2 [\text{H}_2\text{Cit}^{2-}])}{k (1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_1})} \quad (13)$$

ここで  $k$  はカルシウムとフッ素の重量比であり、モル比との間に次の関係がある。

$$k = 2.11 \frac{[\text{Ca}]_T}{[\text{F}]_T} \quad (14)$$

(13)式から、フッ素イオン濃度はマスキング剤であるクエン酸根の濃度、フッ素とカルシウムの重量比  $k$ 、水素イオン濃度に依存して変わる。ただし、実験上はクエン酸根の濃度は一定であるので、実際は  $k$  と水素イオン濃度にしか依存しない。(13)式を導くにあたっては制約がある、全ての成分は溶解していることを前提としている。従って(13)式は、前記の制限のもとで水溶液中に存在しうるフッ素イオンの上限の濃度である。実際には、フッ化カルシウムもクエン酸カルシウムも溶解度に限界があるので、沈殿を生成する濃度領域については(13)式は適用できない。沈殿の生成、特にフッ化カルシウムの沈殿の生成は、溶液中のフッ素濃度を減少させる(共存イオン効果)。図3、図4に見られる見かけ上のフッ素イオン濃度の減少はこの理由によるものである。また、フッ素イオン濃度は  $k$  の 3乗根に逆比例することを(13)式は示している。それ故、 $k$  が 10倍変化するとフッ素イオン濃度は  $\sqrt[3]{10} \approx 2.2$  倍変化することになる。実験結果はこの値より大きいが、傾向は良く説明できる。

クエン酸根はカルシウムのマスキング剤であると同時に緩衝剤でもある。図2からも試料溶液の pH が 2 ~ 10 の範囲であれば、測定溶液の pH は 5.3 でほとんど変化しない。従って、図5、図6に見られるような試料溶液の pH による差異は生じないはずであるが、実際にはかなり顕著な影響を受ける。これは次のような理由によるものであろう。フッ化カルシウムの溶解度は(1)式～(3)式により、水素イオン濃度およびクエン酸根濃度が増加すると反応が右へ進むので増大する。クエン酸根濃度が一定であれば、水素イオン濃度に依存する。従って、pH が高い程フッ化カルシウムの溶解度は小さくなる。すなわち沈殿を生成しやすくなる。従って試料溶液を調整する段階で pH の影響をうけるものと考えられる。実験結果は一つの重要な条件を示している。即ち試料溶液は測定に影響を与えない範囲であらかじめ pH を低く調整しておくことが望ましい。その方が、定量可能なフッ素の濃度範囲が広くなるということである。

最後に検討しておかなければならないことは、(13)式から算出されるフッ素イオンの測定上限濃度が実験事実と一致するかどうかということである。残念ながら現在のところ  $K_2$  の値が未知であるので確認できない。

以上の実験結果および考察から、フッ化カルシウム沈殿法による排水中のフッ素処理方法の検討を行なう場合に、分析手法としてイオン電極法が充分適用できることが確認された。また実験結果の示すところによれば、分析操作上は特に次の 2 点に留意することが必要である。

- (1) 試料溶液は、あらかじめ pH 1程度に調整する。
- (2) 希釈定量法によって、分析値の確認を行なう。

### III 排水のフッ素処理

フッ化カルシウム沈殿による排水のフッ素処理には、次の2つの条件を満たすことが必要である。

- (1) フッ素の除去率が大であること。
- (2) 沈殿の生成速度が早く、かつ沈殿分離が容易に行なえること。

通常、水溶液中で生成したフッ化カルシウムは非常に微細な粒子で、容易に沈降せず、しかも戻過が困難である。良好な沈殿の生成および排水中のフッ素濃度の低減化を目的として、カルシウムの添加量、沈殿生成に及ぼすpHの影響ならびに沈殿凝集剤添加の効果について検討した。

#### 1. フッ化カルシウムの沈降速度

フッ化カルシウム沈殿によるフッ素処理において、沈殿生成および沈降がすみやかであることは必須要件である。沈殿生成に影響を及ぼす因子として水溶液のpHおよび沈殿凝集剤濃度を選び、これらの効果の判定は沈殿の沈降速度を測定して行なった。

##### (1) 実験条件

水溶液のフッ素濃度:  $2 \times 10^2 \mu\text{g}/\text{ml}$ ,  $2 \times 10^3 \mu\text{g}/\text{ml}$ ,  $2 \times 10^4 \mu\text{g}/\text{ml}$

水溶液のpH : 6, 9, 11, 13

沈殿凝集剤 : 高分子凝集剤(コーナンフロックー3000S)

鉄ミヨウバン

##### (2) 実験方法

フッ素含有水溶液(100 ml)をビーカーに採り、pHを6~13の範囲で4段階に調整し、その各々に塩化カルシウムおよび沈殿凝集剤を加えて攪拌し、メスシリンドーに移したのち、沈殿面の下降速度を測定する。沈殿の沈降速度は沈殿の凝集容積(単位ml)の変化で表わすものとする。結果を図7~図10に示した。

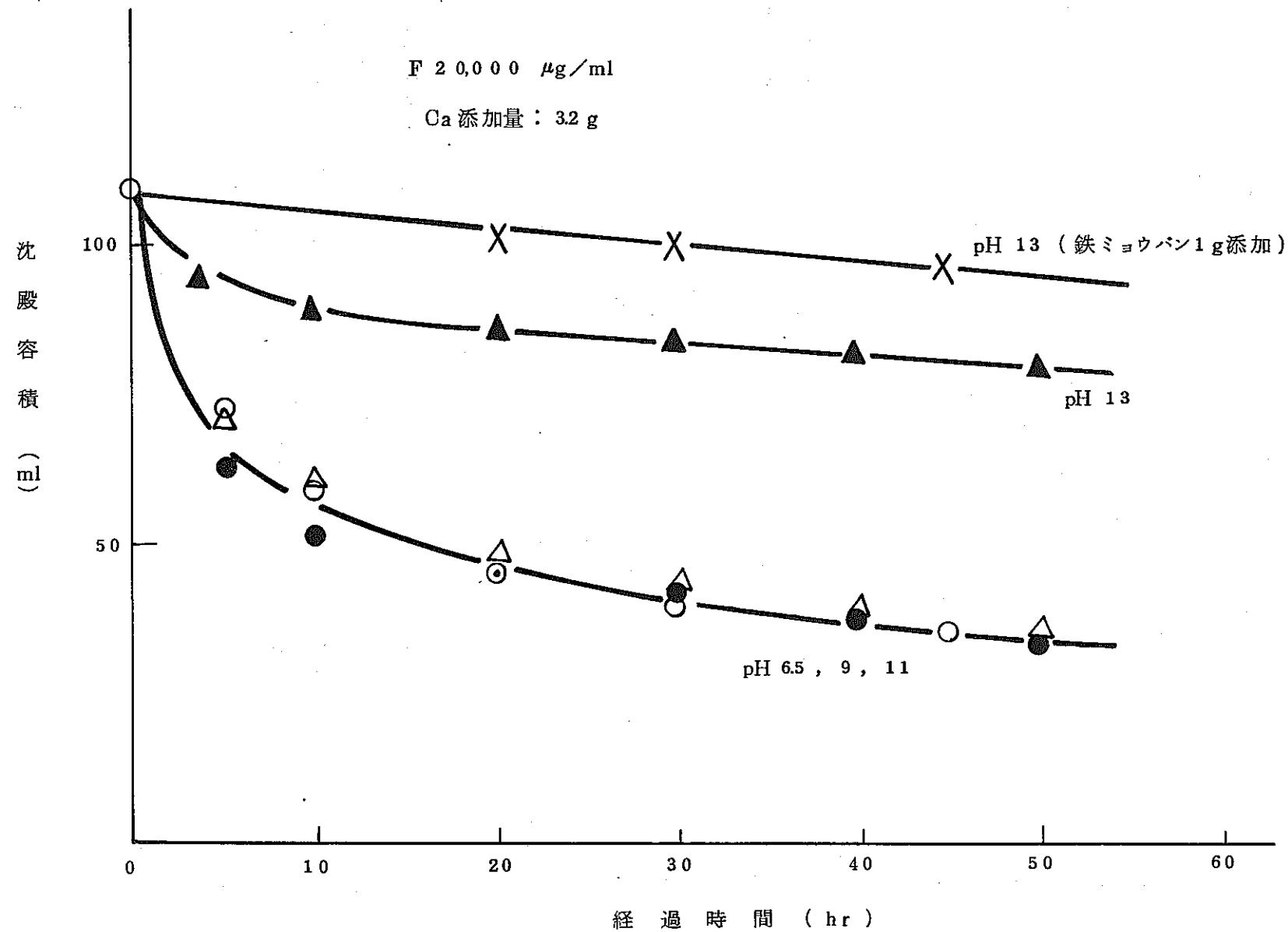


図 7. フッ化カルシウムの沈降速度

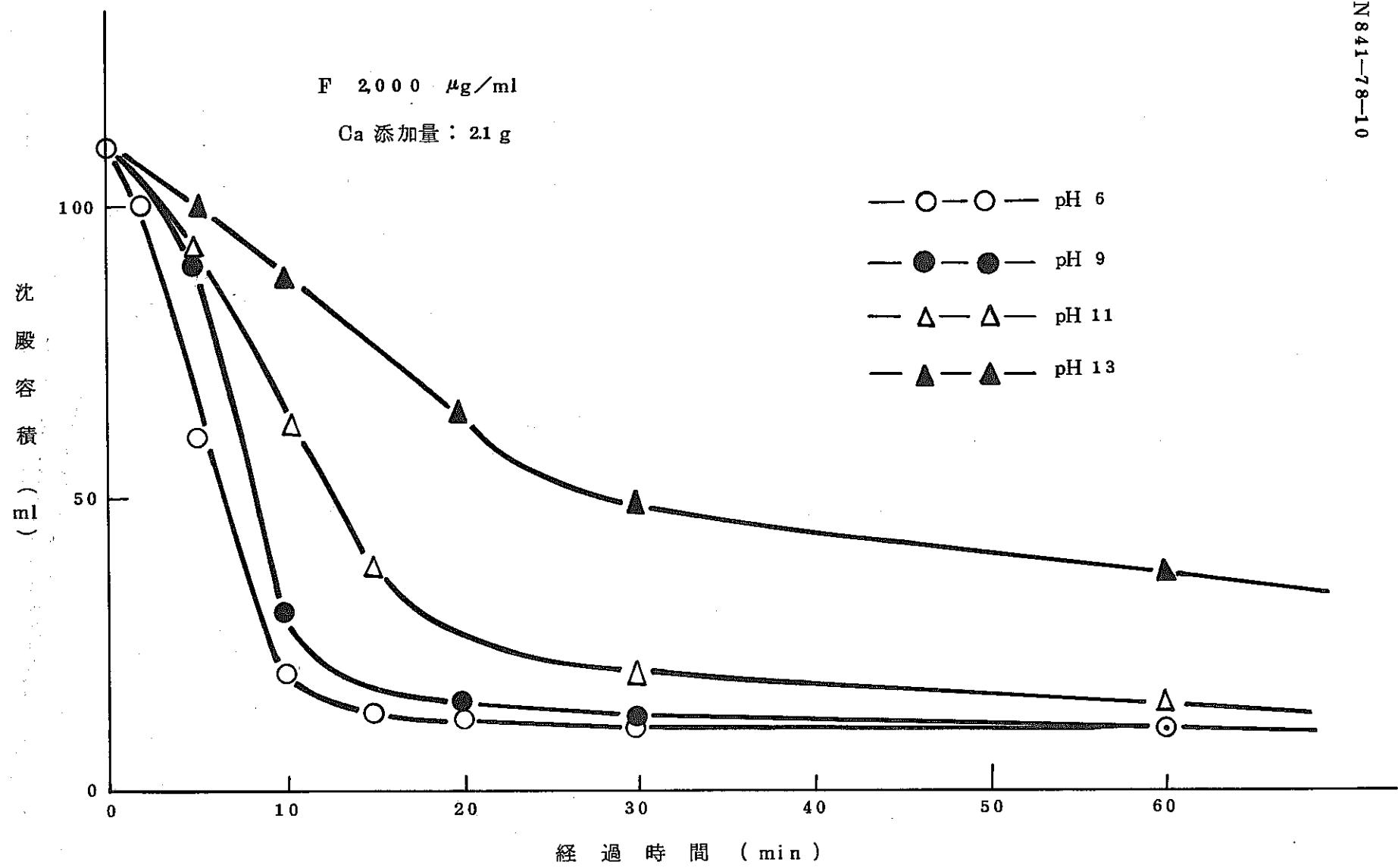


図 8. フッ化カルシウムの沈降速度

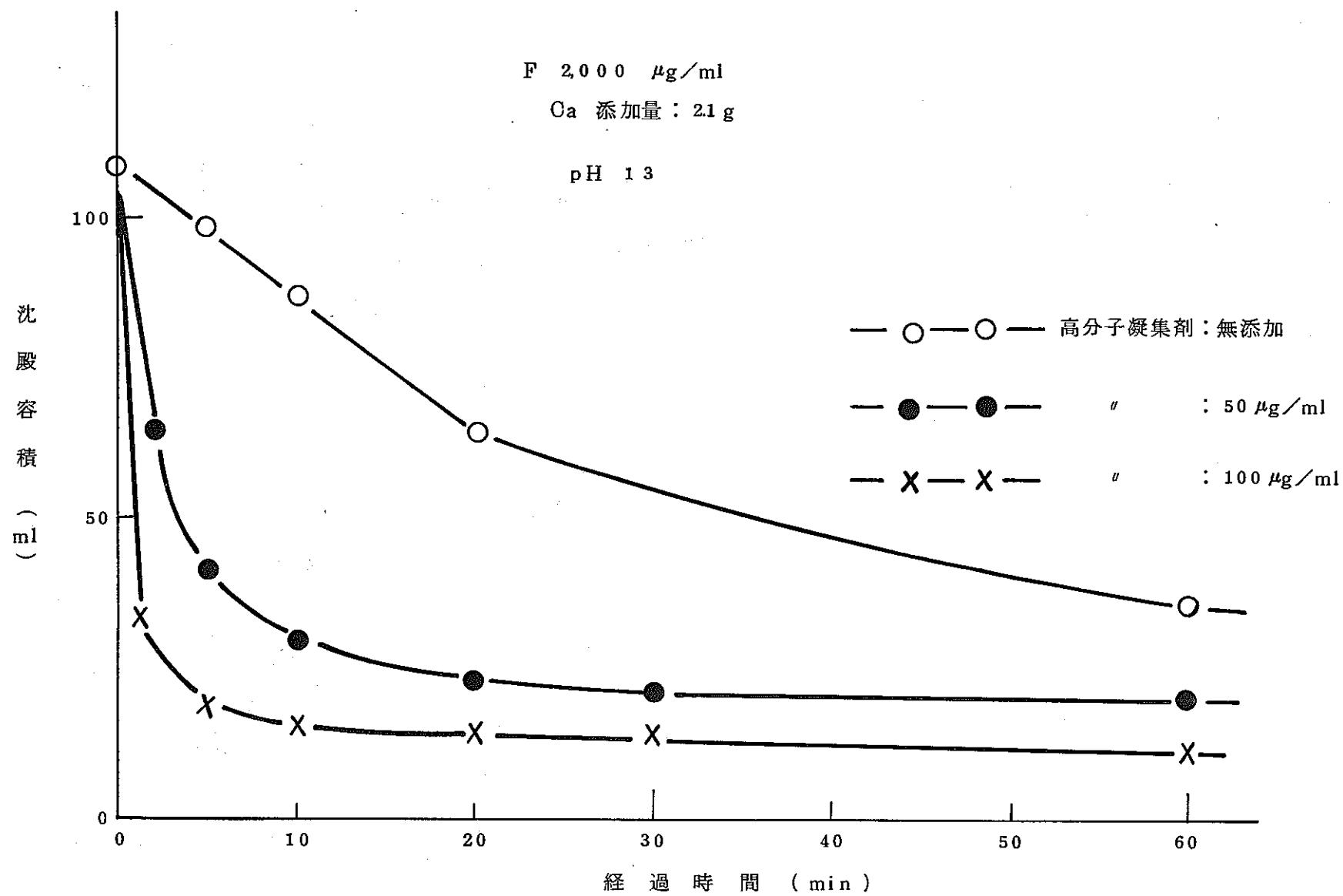


図 9. フッ化カルシウムの沈降速度

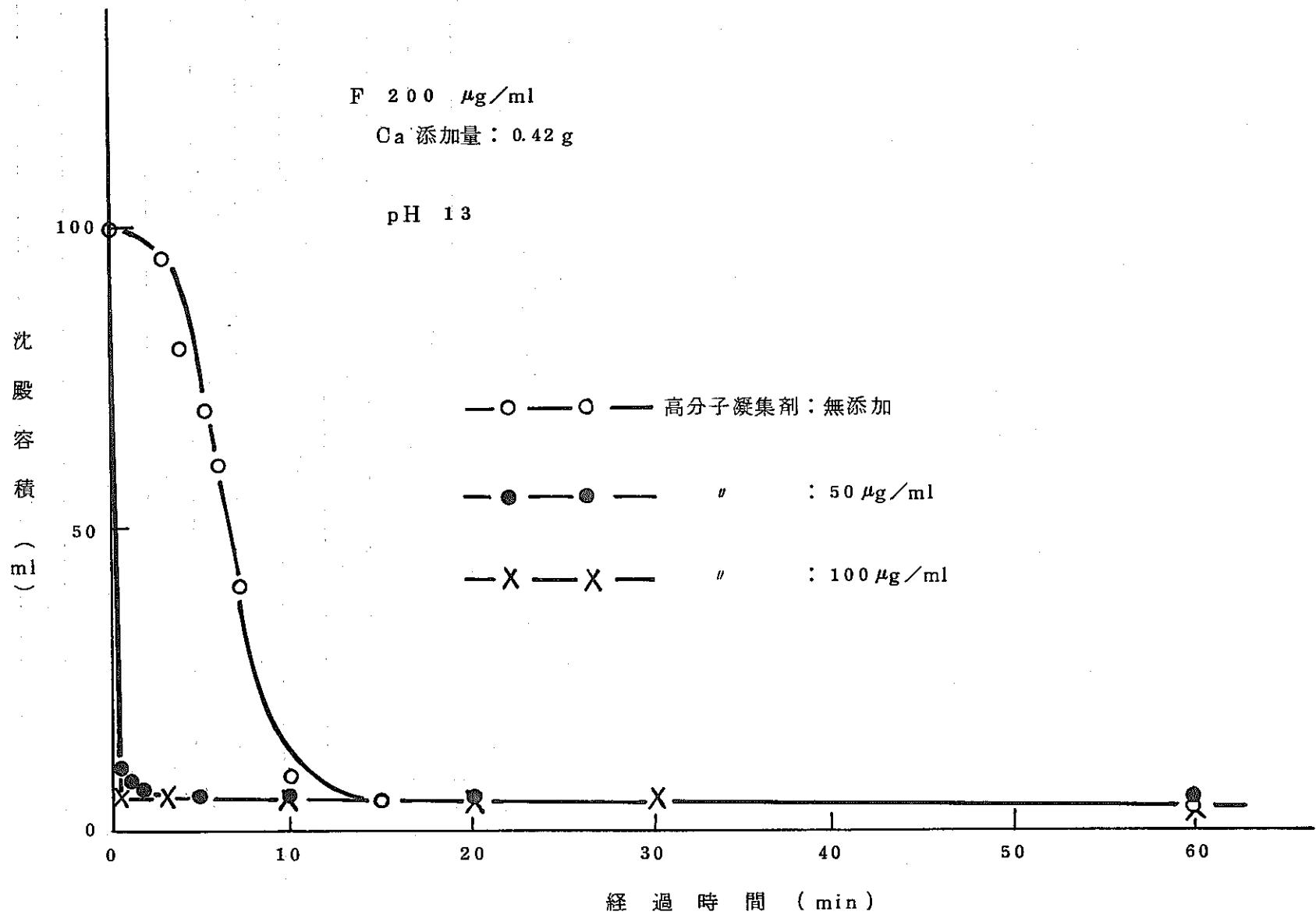


図 10. フッ化カルシウムの沈降速度

実験結果を要約すると次の通りである。

- 1) フッ素含有濃度が高いと沈殿の沈降速度は遅くなる。たとえば、 $2 \times 10^3 \mu\text{g F}/\text{ml}$  の溶液では約10分間で沈降がほぼ完了するが、 $2 \times 10^4 \mu\text{g F}/\text{ml}$  の溶液では10時間以上を要する。
- 2) 沈殿凝集剤添加の効果は $2 \times 10^4 \mu\text{g}/\text{ml}$  では認められないが、 $2 \times 10^3 \mu\text{g}/\text{ml}$  以下の溶液で pH 1.3 についてはその効果が顕著である。凝集剤としては高分子凝集剤の方が鉄ミョウバンよりも効果的であった。鉄ミョウバンはほとんど効果が見られなかった。
- 3) 水溶液の pH の影響もそれほど顕著ではない。一般的な傾向としては、pH が高くなるほど沈降速度は遅くなるようである。一方、最終的な沈殿の凝集容積は(含水状態で) pH が低い方がやゝ小さくなる。なお、沈殿の凝集密度はフッ素含有濃度が高い方が大きいという結果が現われている。

## 2. 上澄液の残存フッ素濃度

上記1の実験の試料について、沈殿分離の容易さの比較および分離後の汎液に含まれる残存フッ素濃度の測定を行なった。残存フッ素濃度の測定結果を表2～表3に示す。

表2. フッ素処理における pH の影響

試料のフッ素濃度  $2 \times 10^3 \mu\text{g}/\text{ml}$ , 溶液量 100 ml

カルシウム添加量 2.1 g (理論量 0.21 g)

pH	高分子凝集剤濃度 ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )	汎液のフッ素濃度 ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )						
		1	2	3	4	5	6	平均
6.1	0	2.0	2.4	1.4	4.3	2.9	4.6	8.0
	5.0	1.0	1.1	—	—	—	—	1.1
	10.0	1.2	1.0	3.5	2.9	—	—	4.9
9.1	0	4.4	4.0	9.0	3.6	—	—	15.2
	5.0	8.0	2.6	2.7	—	—	—	4.4
	10.0	1.9	2.6	2.3	—	—	—	2.3
11.0	0	2.2	4.8	—	—	—	—	3.5
	5.0	2.4	5.0	—	—	—	—	3.7
	10.0	4.1	3.9	—	—	—	—	4.0
13.0	0	5.0	4.7	4.3	—	—	—	4.7
	5.0	4.3	4.3	4.0	—	—	—	4.2
	10.0	5.0	5.0	2.9	—	—	—	4.3

表3. フッ素処理におけるpHの影響

試料のフッ素濃度  $2 \times 10^4 \mu\text{g}/\text{ml}$ , 溶液量 100 ml

カルシウム添加量 3.2 g (理論量 2.1 g)

pH	高分子凝集剤濃度 ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )	汎液のフッ素濃度 ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )				
		1	2	3	4	平均
6.5	0	3.0	6.4	7.2	—	5.5
	5.0	5.0	6.6	—	—	5.8
	10.0	1.6	2.6	1.7	2.0	2.0
9.0	0	2.0	2.0	—	—	2.0
	5.0	1.0	1.0	7.0	2.7	5.2
	10.0	2.0	1.6	—	—	1.8
11.0	0	6.0	2.1	—	—	4.1
	5.0	1.5	1.1	1.3	—	1.3
	10.0	2.0	1.3	—	—	1.7
13.0	0	2.9	3.0	—	—	3.0
	5.0	1.4	1.2	—	—	1.3
	10.0	1.8	1.5	—	—	1.7

- 1) 沈殿分離の容易さは、高分子凝集剤を添加してもしなくともほとんど差異は見られなかつた。
  - 2) 高分子凝集剤を添加してもフッ素の除去率はほとんど影響しないが、添加しない場合は残存フッ素濃度にバラツキが大きく、特にpHが低い場合に著るしい。これは沈殿の生成状態によるものと考えられ、従って安定した沈殿を生成させる意味で高分子凝集剤の添加効果があると言うことができる。
  - 3) 溶液のpHが低い場合、残存するフッ素濃度が大きくなる傾向がある。特に $2 \times 10^4 \mu\text{g F}/\text{ml}$ , pH 6.5の場合には残存フッ素濃度は $20 \mu\text{g}/\text{ml}$ 以上となり実用に適さない(表3参照)。
  - 4) 水溶液のpHが9以上であると、残存フッ素濃度はほとんどの試料について、 $5 \mu\text{g}/\text{ml}$ 以下となる。
- 以上の結果から、フッ化カルシウム沈殿分離においては、少くとも溶液のpHを9以上に保つこと、また高分子凝集剤を $50 \mu\text{g}/\text{ml}$ 以上の濃度になるように添加することが望ましい。

### 3. カルシウム添加量の検討

フッ化カルシウムの沈殿生成においては pH の影響を受け、沈殿の生成の上からは pH が低い方が望ましいが、フッ素の除去という観点からは pH が高い方がより有効であるということが判明した。排水のフッ素処理において、残在フッ素の濃度を出来るだけ低く抑えることが、主たる目的である。この要件を満たすのに必要なカルシウムの添加量の知見を得るために以下の要領で実験を行なった。

#### (1) 実験条件

##### フッ素含有溶液

フッ素濃度 :  $2 \times 10^2 \mu\text{g}/\text{ml}$ ,  $2 \times 10^3 \mu\text{g}/\text{ml}$ ,  $2 \times 10^4 \mu\text{g}/\text{ml}$

溶液量 : 200 ml, pH 13.0

カルシウム添加量 : フッ化カルシウム生成に要する理論反応当量の 1 ~ 20 倍

沈殿の汎過 : 東洋汎紙 No. 5 C

実験温度 : 室温

上記の条件下におけるフッ素の除去効率の測定ならびにフッ化カルシウムの沈殿状態および汎液の状態の目視観察を行なった。結果を表 4 に示す。

表 4. フッ素処理におけるカルシウム添加量の影響

pH 13, 溶液量: 200 ml

使用汎紙: 東洋汎紙 No. 5 C

フッ素濃度( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )	$2 \times 10^2$		$2 \times 10^3$		$2 \times 10^4$		Ca 添加量 理論量の 倍 数	
Ca 理論量( g )	0.04		0.42		4.21			
静置時間( hr )	1.5	2.0	1.5	1.6	1.5	2.0		
汎液の フッ素濃度 ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )	39	40	240	220	1,600	2,000	1.0	
	—	—	—	—	520	820	1.1	
	—	—	—	—	11	9.6	1.2	
	—	—	—	—	2.5	3.8	1.3	
	—	—	—	—	2.1	2.0	1.5	
	1.2	1.4	1.4	6.1	—	—	2.0	
	1.0	6.2	7.0	3.8	—	—	3.0	
	8.1	4.5	5.0	3.2	—	—	4.0	
	7.9	3.4	4.1	2.7	—	—	5.0	
	5.0	2.4	3.1	2.9	—	—	1.0	
	4.3	2.0	3.1	2.9	—	—	2.0	

この結果を要約すると

- 1) 沈殿の生成状態および汎液の状態は、目視観察ではいずれも良好であった。
- 2) フッ素の含有濃度が高くなるにつれて、必要なカルシウムの反応当量に対する倍量は小さくて済む。たとえば、残存フッ素濃度を茨城県条例に定められている基準値  $8 \mu\text{g}/\text{ml}$  以下にするのに必要なカルシウムの反応当量をみてみると、静置時間によっても異なるが、短時間の方で見積ると  $2 \times 10^2 \mu\text{g F}/\text{ml}$  の溶液においては 10 倍以上、 $2 \times 10^3 \mu\text{g F}/\text{ml}$  の溶液においては 4 倍以上、 $2 \times 10^4 \mu\text{g F}/\text{ml}$  の溶液においては 1.3 倍以上である。
- 3) カルシウムの添加量を増していくても、残存フッ素の濃度を無限に低くすることはできない。低減化できる限界は  $2 \mu\text{g F}/\text{ml}$  程度である。それ故、フッ素の除去効率を % で表示することは適当でないと思われる。仮に限界濃度が  $2 \mu\text{g F}/\text{ml}$  であるとすれば、原液濃度が  $100 \mu\text{g F}/\text{ml}$  の場合は除去効率は 98 % であり、 $10,000 \mu\text{g F}/\text{ml}$  の場合は 99.98 % となる。従って、除去効率の表現としては低減化濃度で表示することが望ましいし誤解を招かない。

#### 4. 考 察

##### (1) pH の影響

フッ化カルシウム ( $\text{Ca F}_2$ ) 沈殿法において、 $\text{Ca F}_2$  の溶解度に及ぼす pH の効果を考察してみる。

溶液中に存在するフッ素の全濃度を  $[\text{F}]_t$  とすると、(4), (10)式より

$$[\text{Ca}^{2+}] [\text{F}^-]_t^2 = \frac{S_1}{4} \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_1} \right)^2 = S_{\text{eff}} \quad (16)$$

$S_{\text{eff}}$  は有効溶解度積と呼ばれるもので pH に依存する。すなわち pH が低い程  $\text{Ca F}_2$  の溶解度は大きくなる。 $K_1 = 6.7 \times 10^{-4}$  であるので、pH が 7 以上、すなわちアルカリ側であれば全く影響を受けないと考えて良い。

##### (2) 共存イオン効果

$\text{Ca F}_2$  の沈殿を生成させるためには、大量の Ca を添加するので、 $\text{Ca}^{2+}$  が共存イオンとして  $\text{Ca F}_2$  の溶解度に影響を及ぼす。 $\text{Ca F}_2$  の沈殿生成はアルカリ側で行なっているので、(16)式から pH の影響は無視できる。従って、次の関係が成立する。

$$[\text{F}]_t = \left( \frac{S_1}{4 [\text{Ca}^{2+}]} \right)^{1/2} \quad (17)$$

溶液中に残存するフッ素の全濃度は共存するカルシウムイオンの平方根に逆比例する。そこで、フッ素の全濃度を  $10^{-4} \text{ mol/l}$  (約  $2 \mu\text{g}/\text{ml}$ ) 以下にしようとする

$$\left( \frac{S_1}{4 [Ca^{2+}]} \right)^{1/2} < 10^{-4}$$

から、少なくともカルシウム添加量は  $0.5 \text{ mg}/\text{ml}$  以上でなければならない。ただし、この量は反応に要するカルシウムの量を含んでいないので実際にはもっと多量のカルシウムを要する。

## 5. 結 論

フッ化カルシウム沈殿による排水中のフッ素の除去法についての実験結果を要約すると次のようになる。

- (1) pH 1.3 の  $2 \times 10^3 \mu\text{g F}/\text{ml}$  以下の溶液では高分子凝集剤の沈降速度に及ぼす効果は顕著である。また、全般的に高分子凝集剤の添加によって、残存フッ素の濃度のバラツキは比較的小さくなる。
- (2) フッ化カルシウム沈殿においては、原液のフッ素含有濃度が大きい程、沈殿の沈降速度は遅くなる。
- (3) フッ化カルシウムの沈殿は pH が低い程すみやかに沈降する。ただし、その差はそれ程大きくない。一方、フッ素の除去率は pH が高い程有効であり、フッ素の除去率が本来の目的であるので、排水のフッ素の処理法としては pH は少なくとも 9 以上であることが望ましい。ただし、あまり pH が高すぎると排水の排出基準としての pH に規制があるので (pH は 5.8 ~ 8.6)，実際の処理に当ってはこの点を考慮する必要がある。
- (4) 添加するカルシウムの量を、フッ化カルシウムを生成するに必要な理論当量の倍量で表わすと、原液のフッ素含有濃度が小さい場合は多くを要し、フッ素含有濃度が高くなるに従って少ない倍量で済む。
- (5) フッ化カルシウム沈殿分離によるフッ素処理法は、処理すべき排水のフッ素濃度が少なくとも  $100 \mu\text{g}/\text{ml}$  以上でないと除去効率は良好でない。このことは、フッ素の除去はできるだけ発生源で行なう方が効果的であることを示すものである。排水中のフッ素濃度はよほど特殊な場合を除いて  $2 \times 10^4 \mu\text{g F}/\text{ml}$  (約  $1 \text{ mol/l}$ ) を超えることはないと考えられる。これを処理し残存フッ素濃度を  $5 \sim 6 \mu\text{g}/\text{ml}$  以下に落とすのに必要なカルシウムの量は少なくとも単位容積 ( $1 \text{ ml}$ ) 当り  $2.5 \text{ mg}$  以上 (理論当量の約 1.3 倍) である。また  $2 \times 10^3 \mu\text{g F}/\text{ml}$ ,  $2 \times 10^2 \mu\text{g F}/\text{ml}$  の濃度の排水を処理するに必要なカルシウムの量は、数倍当量であるから単位容積あたり、それぞれ  $9 \text{ mg}$ ,  $2 \text{ mg}$  以上である。単位容積当り  $25 \text{ mg}$  程度添加すれば、まず  $2 \times 10^4 \mu\text{g F}/\text{ml}$  の濃度までのフッ素を処理することができるので、それぞれの実情に応じてカルシウムの添加量を決めるることは比較的容易である。
- (6) フッ化カルシウム沈殿法によって容易に水溶液中のフッ素濃度を  $1 \sim 2 \mu\text{g}/\text{ml}$  に低減す

ることが可能であり、またこれが低減化できる限界のように思われる。

以上の結果から、フッ化カルシウム沈殿分離によるフッ素の除去法は、排水のフッ素処理に充分適用できると考えられる。

## 参考文献

- (1) J. W. Ross, Anal. Chem., 40, 1169 (1968).
- (2) E. W. Baumann, Anal. Chim. Acta, 42, 127 (1968).
- (3) 菅野三郎, 第7回公害分析法とその問題点 ——「公害と分析化学」に関するパネル討論会, 3-16 (1973).
- (4) 白石直典 他, 分析化学, 23, 176 (1974).
- (5) 落合健一, 寺門 茂, SN 841-75-10, 17~41 (1975).

## IV 自然界のフッ素分布およびフッ素公害 (参考資料)

フッ素はもともと自然界に広く分布している元素であり、従って程度の差こそあれ、あらゆる生物、土壤、地下水、海水などに含まれている。以下に(1)自然界のフッ素の分布、(2)フッ素の生体への影響、(3)公害および対策等について現在報告されている範囲で若干まとめておきたい。

### 1. 自然界のフッ素分布

#### (1) 天然水中のフッ素

地下水のフッ素含有濃度が  $10 \mu\text{g}/\text{ml}$  をこえるものは少なく、通常は  $1 \mu\text{g}/\text{ml}$  以下である。しかし、稀には異常に高濃度のものも見出されている。南アフリカの Rustenburg 地方で  $67.2 \mu\text{g}/\text{ml}$  の記録がある。河川水のフッ素含有量は通常  $0.5 \mu\text{g}/\text{ml}$  以下である。菅原<sup>(1)</sup>は、本邦 43 河川の平均濃度として  $0.15 \mu\text{g}/\text{ml}$  を与えている。雨水中に含まれるフッ素の含量は、特定の区域を除いて  $0.1 \mu\text{g}/\text{ml}$  以下である。記録されているものでは、鹿児島市の年平均（1955 年～1956 年） $0.14 \mu\text{g}/\text{ml}$  が最も大きい。これは、桜島火山活動に伴なう放出物の影響によるものであると考えられている。なお、フッ素の全降下量の 90 % は雨水に含まれて降下することが確かめられている。<sup>(2)</sup>

#### (2) 土壤中のフッ素

土壤のフッ素は、ほとんど雲母と粘土鉱物中に存在しており、Mömmik<sup>(3)</sup>によれば、1～5 m の深さでフッ素量は極大となる。また、Fleisher<sup>(4)</sup>らは世界各地の土壤を分析し、土壤のフッ素含有量として平均 285 ppm を与えている。

#### (3) 温泉中のフッ素

温泉のフッ素含有量については多くの調査がなされている。本邦においては、温泉水のフッ素含有量は  $10 \mu\text{g}/\text{ml}$  以下のものが 90 % 以上を占めている。本邦の温泉の最高フッ素含有量は吾妻富士（福島）の  $0.3 \text{mg}/\text{ml}$  である。北野<sup>(4)</sup>は本邦の温泉、鉱泉の平均フッ素量として  $1.9 \mu\text{g}/\text{ml}$  を与えている。

#### (4) 海水中のフッ素

Greenhalgh, Riley<sup>(5)</sup>らは 300 種以上の海水を分析し、 $1.3 \mu\text{g}/\text{ml}$  を海水の平均値としている。これが現在信頼されている値である。

#### (5) 大気中のフッ素

空気中のフッ素の主たる源は、工業活動によって排出されるもので、特にリン酸肥料、アルミニウム製造、フッ素樹脂等材料の製造などに伴なって排出される。これらの工業地

域を別にすれば、現在でも大気中のフッ素濃度は  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  以下である。1956年以前に分析された大気のフッ化物濃度は  $0.0008 \sim 0.018 \text{ ppm}$  の範囲であったことが Wohlers と Bell<sup>(6)</sup> によって示されている。

#### (6) 岩石中のフッ素

フッ素は地殻中の硅酸塩鉱物に多く含まれている。従って、シリカ含量の高い岩石やアルカリ岩にフッ素が多い。 $\text{SiO}_2$  含量の増加につれて、フッ素含量が高くなる傾向にあり、 $\text{SiO}_2$  以外の成分とフッ素含量の間には明瞭な関係はない。岩石によってバラツキは大きく ( $0 \sim 8000 \text{ ppm F}$ )、平均的な値に意味があるかどうか（平均的な岩石というものが定義づけられない）を別にすれば、ほぼ数百  $\text{ppm}$  程度含まれている。

#### (7) 動物中のフッ素

各種動物におけるフッ素の分布は各器官により特長が見られ、およそ 3 つの群にわけられる。第 1 群は、同化や分秘の盛んな器官で、新陳代謝の盛んなところにフッ素の含有量が少ない。第 2 群は、骨、腱、軟骨などの組織でとくにフッ素が多く、 $45 \sim 880 \text{ ppm}$  のフッ素を含んでいる。第 3 群は、機械的保護や飾りの役目をなす毛、羽、爪、外皮などで比較的にフッ素含有量が多い。

#### (8) 植物中のフッ素

植物のフッ素は主として葉に濃縮され、古葉になるほど含有量が多くなる。特に椿科の植物に多い。たとえば、茶は数  $100 \sim$  数  $1000 \text{ ppm}$ 、椿は、数  $1000 \text{ ppm}$ 、サザンカは数  $10 \text{ ppm}$  のフッ素を含んでいる。椿科以外の植物で  $40 \text{ ppm}$  を超えるものはまれである。興味ある事実は、葉中に含まれるフッ素は有機溶媒には溶け出しにくく、水にはよく溶かし出されることである。このことから、フッ素は大部分イオン性の無機塩の形で存在するものと思われる。

#### (9) 食品のフッ素

穀類 ( $2 \sim 6 \text{ ppm}$ )、豆類 ( $0.4 \sim 5 \text{ ppm}$ )、野菜 ( $0.1 \sim 6 \text{ ppm}$ )、果実 ( $0.3 \sim 2 \text{ ppm}$ ) 等の植物性食品は数  $\text{ppm}$  程度生体に対してフッ素を含んでおり、特にトウモロコシ ( $6 \text{ ppm}$ )、ダイズ ( $5 \text{ ppm}$ )、ミツバ ( $4 \text{ ppm}$ )、ゴボウ ( $4 \text{ ppm}$ )、ワサビ ( $6 \text{ ppm}$ ) 等に多く含まれる。動物性食品は植物性食品に比較して多くのフッ素を含んでいる。特に多いのは、食用蛙、ドジョウ、シジミ、ウニ等でいずれも  $10 \text{ ppm}$  以上（生体に対する平均値）である。カツオ、マグロ、アユ、イセエビ、ナマコ等も  $10 \text{ ppm}$  に近い。動物性食品中に含まれるフッ素の含有量は大略次の通りである。哺乳類 ( $0.7 \sim 4 \text{ ppm}$ )、両棲類 ( $0.5 \sim 4.0 \text{ ppm}$ )、節足動物 ( $4 \sim 17 \text{ ppm}$ )、鳥類 ( $0.1 \sim 5 \text{ ppm}$ )、魚類 ( $0.5 \sim 1.4 \text{ ppm}$ )、軟体動物 ( $2 \sim 6 \text{ ppm}$ )、貝類 ( $2 \sim 18 \text{ ppm}$ )、棘皮動物 ( $8 \sim 30 \text{ ppm}$ )。

## (10) 調味料中のフッ素

食塩は原料塩で 1.7 ~ 4.6 ppm のフッ素を含み、精製によってもほとんど減少しない。従って、塩を使用する味噌、醤油もそれぞれ 1.0 ~ 2.0 ppm, 2 ~ 3 ppm 程度含んでいる。砂糖も 0.7 ~ 1.0 ppm のフッ素を含んでいる。ビール、清酒、果実酒、焼酎、みりん、ヨーグルト等も 0.5 ~ 3 ppm 程度のフッ素を含んでいる。

## 2. フッ素の生体に及ぼす影響

以上見てきたように、自然界においてフッ素はあらゆる場所に分布しあらゆる物質に含まれており、日常の食生活において多少なりとも常に我々は摂取している。観点をしぼって人体についてフッ素の分布をみると、既に 1 の(7)で述べたように器官によって大きな差異があるが、いずれも数 ppm ~ 数 100 ppm を含んでいる。たとえば骨 (20~490 ppm), 齒 (230~560 ppm), 毛髪, 爪 (14~52 ppm), 脳 (2~43 ppm), 血液 (14~18 ppm), 内臓 (1~20 ppm), 神経 (1.6 ppm), 筋肉 (2~4 ppm), 脂肪 (3~4 ppm) 等である。特に肋骨 (490 ppm), 大腿骨 (280 ppm), 小臼歯 (セメント質, エナメル質, 560 ppm, 象牙質 230 ppm), 犬歯 (セメント質, エナメル質, 象牙質 240 ppm) 等に多く含まれており、筋肉や脂肪には少ない。脳では脳軟膜 (43 ppm), 大脳 (12 ppm) が大きく、平均的には 10 ppm 程度である。これらの数値から、フッ素が生体に対してこれだけの量必要なのか、蓄積によって自然にそうなつたものか、にわかつて判断しがたい。

フッ素の代謝については不明確な点も多いが大略次の通りである。

## (1) 吸収

$\text{NaF}$  のような可溶性フッ化物は、胃腸壁から血液にすみやかに吸収されるが、 $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{CaF}_2$  などは吸収されにくい。

## (2) 排泄

吸収されたフッ化物は腎臓より排出される。

## (3) 骨への固着

フッ化物は骨のリン灰石結晶に 2 次指數関数的に固着する。人についての実験では、 $\text{NaF}$  はほとんど完全に吸収される。 $\text{CaF}_2$ , 氷晶石, リン鉱石はそれぞれ 62, 77, 87 % 吸収される。<sup>(7)</sup> 吸収されたフッ化物の約 50 % は腎臓から排泄され、残りはほとんど骨に固着し、微量のものがいろいろの組織に残るといわれる。

それでは、フッ素は生体に対してどのような影響を及ぼすのであろうか。最も古くから知られているのは歯牙琺瑯質の異常、いわゆる斑状歯と呼ばれるもので、歯の琺瑯質の発育不全である。これは、飲料水のフッ素に起因する。斑状歯の発生が米国においては 1.0 ~ 1.5 ppm を境として急上昇することが報告されており、本邦においては 0.5 ~ 0.6 ppm を

境として急上昇すると報告されている。一方、飲料水にフッ素が含まれていると虫歯になりにくいということも明らかにされている。このことから、米国においては 0.8 ~ 1 ppm 程度のフッ素を NaF の形で上水道に添加しており、本邦においても京都市東山地区において 1952 年以降 0.6 ppm を添加している。

また既に述べたように、フッ素は骨に最も多く蓄積されることから、骨系統に異常を生ずることが古くから知られている。Ockerse は 11.78 ppm F の飲料水常用者には、はなはだしい骨硬化症が起つたと報告している。我が国においても、波多野らが阿蘇地方の学童の指骨、掌骨の早期硬化、萎縮について論じている。フッ素が骨系統に影響を与えるとすれば、高フッ素地帯の住民の身長発育に変化が生ずるものと考えられる。この観点から、いくつかの調査がなされているが、必ずしも明確な結果は得られていない。一方、少量のフッ素は発育を促進することが動物実験においては認められている。白土は各種濃度のフッ化ナトリウム溶液でオタマジャクシを飼い、前肢の出揃う日数について観察し、無添加群よりも 5 ppm F 群が前肢の出揃う時期が最も早かつたことを報告している。

その他甲状腺、肝、血液等に及ぼす影響についても報告があり、Smith と Hodge のまとめた報告によると、飲料水と食品中に 50 ppm 以上のフッ素があれば甲状腺障害を来たすとしているが、必ずしも因果関係の立証は充分ではないようである。これは一つに、フッ素の摂取経路が多岐にわたっているためである。

### 3. フッ素と公害

土壤汚染、水質汚濁を通してのフッ素の生体への影響は因果関係の立証がきわめて困難であるが、フッ化物ガスの直接吸入および吸収はその物質の毒性がきわめて強い場合、ごく微量でも影響は大きい。最も毒性の強い  $F_2$  ガスは空気中の水分とすみやかに反応して HF ガスとなるので、よほど瞬間的に大量に空気中に放出されない限り、単体のフッ素として存在することはまずないと考えてよい。

HF ガスの植物に対する影響は ppb の order で現われると言われている。たとえばグラジオラス、松の若葉、アンズなどは 5 ppb の雰囲気に 1 週間程度さらすと被害が現われる。桃、アサガオ、ダリアなどは 5 ppb で被害が少し現われる。トマト、エンドウ、ホウレン草、ジャガイモ、コムギなどは 10 ppb 以上で被害が出る。茶、カボチャ、ダイズ、カンキツ類などはフッ素に対して最も強いといわれている<sup>(8)</sup>。

近年、アルミニウム需要の増大に伴なってフッ化物による被害が増加してきている。これまでに愛媛県、福島県、千葉県、静岡県などで稻、ミカン、柿、ピワなどに発育不全を招き、あるいは汚染された桑を食べた蚕が死滅するなどの被害が発生した。幸にして人命にかかるほどの被害は我が国ではまだ発生していないようである。ただし、工場内での作業事

故はいくつか報道された例がある。

松浦らは、工場から飛散するフッ化物ガスが周辺地域の作物などにどの程度影響を与えているか、またその影響範囲について、降雨および植物等により調査を行なっている。その結果、雨水によるフッ素の降下量は発生源に近い所が最も多く、距離に比例して急激に減少する。大部分は発生源からの距離 1000 m の範囲内に降下しており、それ以上はほとんど差はなくなる。一方、植物の葉中に含まれるフッ素の含有量についても、雨水の場合ときわめて類似の傾向を示し、工場に近いものほど含有量は多く、発生源からの距離 1000 m の範囲内に集中している<sup>(9)</sup>。

#### 4. フッ素汚染防除の対策

フッ化物ガスは、大気汚染防止法によって特定有害物質に指定されている。フッ化水素の人体への許容限度は産業職場で 3 ppm とされている。この 3 ppm という限度濃度の根拠は Ronzani<sup>(10)</sup> が動物を 3 ppm の HF に 30 日間さらしておいても何ら影響がなかったという報告に基づいたものである。

米国では、塵埃中のフッ化物の基準は  $2.5 \text{ mg/m}^3$ <sup>(11)</sup> で元素状のフッ素については 0.1 ppm となっている。日本では、国の基準は工場排気口でのフッ化物ガス（フッ素、ブッ化水素、フッ化硅素）は  $10 \text{ mg/m}^3$ 、アルミニウム精錬の煙突排出で  $3 \text{ mg/m}^3$ <sup>(12)</sup> となっている。一方、水質汚濁防止法における排出基準では許容限度を 15 ppm としている。

近年、我が国においては、公害関係法規の整備が行なわれ公害規制は国の規制のほかに、国から都道府県等地方公共団体への権限委譲により、各地方公共団体の定めた公害防止条例によって行なわれている。条例で定められた基準は、一般的に国の規準よりも厳しく設定されているのが通例である。たとえば、茨城県条例では排出基準はフッ化物ガスについて  $2.5 \text{ mg/m}^3$ 、排水のフッ素含有量について  $8 \text{ mg/l}$  である<sup>(13)</sup>。

排気中のフッ化物除去法としては、各種のスクラバーが使用され、ベンチュリー、ジェット、スプレー塔、充填塔など多くの形式のものが単独もしくは組み合わせて使用されている。フッ化物は水に対する溶解度が大きいものが多いので、水洗による除去が適当であるが、排ガスの吸収装置としてはジェットスクラバー方式が最も適していると思われる。ジェットスクラバー 1 段での吸収効率は約 90%といわれ、スクラバーを直列に接続するとか、スクラバーのあとに充填塔を設置するなどの方法により吸収効率を向上させることができる。

問題なのは工場の建屋天井から排出される排ガスの捕集技術がむずかしく、回収装置を設置しているところでも 60 ~ 70% 程度の回収率にとどまるといわれている<sup>(14)</sup>。

排ガスの湿式処理法はガスが浸潤されるため、捕集されず排出されたものが拡散しにくいう欠点はあるが、回収率が高いという利点があるので、この利点を生かし上記の欠点

を補うような処理技術の開発は充分可能であろう。

## 参 考 文 献

- (1) 菅 原 健 用水と廃水 6, 57, 61, 63 (1964).
- (2) 松 浦 新之助, 国 分 信 英 「フッ素の研究」 東京大学出版会  
27 (1972).
- (3) H. Nömmik, Acta Polytech. Chem. Met. Ser 3 (M7), 121, (1953).
- (4) M. Fleischer and W.O.Robinson, "Studies in Analytical Geochemistry", 58, (1963).
- (5) R. Greenhalgh and J.P.Riley, Nature, 197, 371 (1963).
- (6) H. C. Wohlers and G.B.Bell, Stanford Res. Inst. Proj., No. SU-1816 (1956).
- (7) E.J. Largent : Arch. Environ. Health, 21, 318 (1960).
- (8) 中 川 行 夫 農業と園芸, 39, 1792 (1964)
- (9) 松 浦 新之助, 国 分 信 英 「フッ素の研究」 東京大学出版会  
130 (1972)
- (10) E. Ronzani, Arch. Hyg., 70, 217 (1909).
- (11) Govermental Industrial Hygienists, Arch. Environmental Health, 1, 140 (1960).
- (12) これについては、下記の文献が参考になる。
- 1) “公害防止の技術と法規一大気編” および “公害防止の技術と法規一水質編”  
通商産業省公害保安局監修, 産業公害防止協会, 1972.
  - 2) 排出基準を定める總理府令  
總理府令第35号(昭和46年6月21日)  
改正 總理府令第41号(昭和46年7月1日)
- (13) 茨城県条例  
茨城県公害防止条例  
昭和46年10月18日 茨城県条例第39号  
改正 昭和50年10月7日 条例38号  
茨城県公害防止条例施行規則  
昭和46年12月20日 茨城県規則第74号  
改正 昭和50年10月30日 規則第56号
- (14) 松 田 憲 和, 公害と対策 6, 509 (1970)