

自然由来重金属等による地下水・土壌汚染問題の本質：フッ素

島田 允堯*

The essence of problems on groundwater and soil pollutions caused by naturally occurring heavy metals and harmful elements : Fluorine

Nobutaka SHIMADA*

Abstract

Abundance of fluorine (F) in the Earth's upper crust is 640 mg/kg after Ivanov (1964). Trace amounts of F are generally detected in almost all kinds of rocks and recent sediments: Mean values are 1,300 mg/kg in deep sea clay, 740 mg/kg in shale, 330 mg/kg in limestone, and 270 mg/kg in sandstone. Japanese volcanic rocks generally contain F from 50 to 1,700 mg/kg. In Japanese granitoids, ilmenite-series granitic rocks contain F from 400 to 1,500 mg/kg, while magnetite-series ones from 200 to 700 mg/kg. The content of F in metamorphic rocks ranges from 50 to 836 mg/kg in igneous origin, and from 92 to 1,171 mg/kg in sedimentary origin.

The concentration of F in seawater averages 1.3 mg/L. F in rainfall shows the mean value of 0.089 mg/L, and attains up to 0.23 mg/L due to the effect of either volcanic eruption or air contamination by combustion of fossil fuels. Naturally, F averages 0.15 mg/L in river water, and 0.07 mg/L in stream water of the mountainous area. However, the concentrations of F in groundwater show a great variety, depending on the aquifer geology, water depth, and water quality. Also those in hot springs are diverse, up to 300 mg/L. High fluoride-bearing hot spring waters are divided into two types: one is strongly acidic ones associated with volcanic gases, and another is weakly alkaline ones resided in fractures of granitic rocks.

Fluoride-contaminated groundwater ($F > 0.8$ mg/L) is naturally caused by the ion exchange reactions between fluoride ion of biotite and hydroxyl ion in the water. Therefore, fluoride-rich groundwater is usually characterized with the water quality of low Ca^{2+} and high Na^+ and HCO_3^- , having the weakly alkaline pH.

Finally, the fundamental problems are discussed on the analytical procedure of fluoride, regulated by the Soil Contamination Countermeasure Law in Japan, from the view point of water/rock interaction.

key words: fluorine, fluoride, abundance, granitic rock, biotite, groundwater, hot spring

(要 旨)

フッ素は地殻中に平均640 mg/kg含まれ、同じハロゲン元素である塩素よりも多い。ほとんどの岩石や地層中に含まれていて、フッ素全含有量の平均値は深海底粘土1,300 mg/kg, 頁岩 740 mg/kg, 石灰岩330 mg/kg, 砂岩270 mg/kgである。日本の火山岩類のフッ素全含有量は50~1,700 mg/kgで、花こう岩類の場合、チタン鉄鉱系花こう岩は400~1,500 mg/kgで高く、磁鉄鉱系花こう岩は200~700 mg/kgでやや低い。変成岩類では、火成岩起源のものが50~836 mg/kg, 泥質岩起源のものが92~1,171 mg/kgを示す。

フッ素は海水に1.3 mg/L程度含まれている。降水中のフッ素濃度は平均0.089 mg/Lであるが、火山の噴火活動や石炭燃焼由来のフッ素による大気汚染に大きく影響され、最高0.23 mg/Lを示す。日本の河川水のフッ素濃度の平均値として0.15 mg/Lが得られているが、山岳地帯の河川水では0.07 mg/Lが代表値といえる。地下水中の自然由来のフッ素濃度はさまざま、帯水層の地質や深度、水質に大きく依存する。温泉水中のフッ素濃度も多様で、最高300 mg/Lにも達する。フッ素濃度の高い温泉水は、火山噴気活動に関連した強酸性を示す温泉水

* 応用地質(株)九州支社

* OYO Corporation

と、花こう岩類を湧出母岩とする弱アルカリ性温泉水の2種類に分けられる。

地下水における自然由来のフッ素汚染は、帯水層中の雲母（黒雲母，イライト）から溶出している事例が多いが、その場合の水質は弱アルカリ性で、 Na-HCO_3 型の停滞性の深層地下水の場合が多い。

最後に土壤汚染対策法によるフッ素の含有量・溶出量試験の方法について、特に固液比の観点から問題点を述べた。

キーワード：フッ素，フッ化物，存在度，花こう岩，黒雲母，地下水，温泉

目 次

- | | |
|---|---|
| <ol style="list-style-type: none"> 1. まえがき 2. フッ素の性質と健康・環境問題 <ol style="list-style-type: none"> 2.1 フッ素の物性 2.2 主なフッ素鉱物 2.3 植物及び動物中のフッ素 2.4 市販のペットボトル入りお茶のフッ素濃度 2.5 フッ素の適正摂取量 2.6 フッ素と斑状菌 2.7 フッ素の用途と地球環境問題 3. 地圏におけるフッ素の存在度 <ol style="list-style-type: none"> 3.1 地殻におけるフッ素の存在度 3.2 堆積岩のフッ素全含有量 3.3 石炭中のフッ素全含有量 3.4 火成岩のフッ素全含有量 3.5 変成岩のフッ素全含有量 4. 水圏におけるフッ素の存在度 <ol style="list-style-type: none"> 4.1 降水中のフッ素 4.2 河川水中のフッ素 4.3 湖水中のフッ素 4.4 地下水中のフッ素 4.5 温泉水・地熱水中のフッ素 4.6 海水中のフッ素 4.7 火山噴火活動に伴うフッ素の放出 5. 天然水におけるフッ素の挙動 <ol style="list-style-type: none"> 5.1 フッ化物の化学形態と pH との関係 5.2 停滞性地下水中のフッ素とヒ素の関係 6. 自然由来フッ素の溶出メカニズム <ol style="list-style-type: none"> 6.1 黒雲母からの溶出 6.2 イライトからの溶出 6.3 螢石からの溶出 6.4 アパタイトからの溶出 7. 自然由来フッ素による地下水汚染事例 <ol style="list-style-type: none"> 7.1 花こう岩分布域におけるフッ素汚染地下水 <ol style="list-style-type: none"> ① 六甲山地東部地域 ② 福岡市博多区南部地区 7.2 フッ素に汚染された深層地下水 <ol style="list-style-type: none"> ① 変成岩中の裂か水 ② 北津軽平野の深層地下水 ③ 韓国南西部の深層地下水 8. フッ素汚染の原因調査 <ol style="list-style-type: none"> 8.1 人為汚染の事例 8.2 合成フッ化物の溶解度 | <ol style="list-style-type: none"> 8.3 人為汚染か自然由来かの判断 8.4 フッ素汚染原因究明のための調査項目 <ol style="list-style-type: none"> ① バックグラウンドの把握 ② 地下水の水温測定 ③ 地下水の年代測定 ④ 共存微量元素分析 ⑤ 安定同位体比測定 9. フッ素の土壌含有量・溶出量試験の問題点 <ol style="list-style-type: none"> 9.1 土壌含有量基準と自然的レベル 9.2 土壌溶出量基準の設定根拠とその意味 9.3 土壌溶出量試験における課題 9.4 分析時期によって溶出量が違う問題 10. 水質汚濁防止法と温泉排水の問題 11. まとめ <p>謝辞
参考文献</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. まえがき <p>フッ素は非金属元素の中のハロゲンの一種であって、本来、重金属（比重が4以上の金属）¹⁾ではない。しかしながら、土壤汚染対策法（以下、土対法）で定める特定有害物質のうちで天然に存在する8物質（カドミウム、六価クロム、水銀、セレン、鉛、ヒ素、フッ素、ホウ素）及びそれらの化合物を特に重金属等と呼ぶことが多いので、ここでもその意味でフッ素を重金属等の一つとして扱うことにする。</p> <p>平成20年度地下水質測定結果²⁾によると、全国1,113市区町村において実施された概況調査の井戸4,290本のうちで、重金属等の基準値を超過したのはヒ素が77本で最も多く、ついでフッ素23、鉛10、ホウ素9、総水銀2となっている。フッ素が基準値（0.8 mg/L）を超えた井戸数は調査井戸数の0.7%、フッ素が検出（0.08 mg/L以上）された井戸数は35.7%であった。</p> <p>一方、平成19年度水道原水の水質分析結果³⁾によると、全国5,330カ所のうちでフッ素が検出（0.08 mg/L以上）されたのは1,565カ所（29.3%）であり、そのうち基準値を超えたのは8カ所、内訳は地下水3、表流水2、ダム湖沼1、その他2となっている。水道水に使われている原水の大部分（99.9%）はフッ素濃度が基準値以下を示している。</p> |
|---|---|

これらの資料から、身近にある地下水や表流水がフッ素の基準値を超えている事例は頻度的には極めて稀といえるが、重金属等による汚染事例の中では比較的多い部類に入る。

この総説では、フッ素による地下水・土壌汚染に関して、自然界における存在度ならびに化学的挙動についての従来の知見・研究成果をもとにレビューし、特に土対法における問題点について考えてみる。なお、自然由来のヒ素による汚染問題についてはすでに述べた⁴⁾。なお、環境用語には似通ったものが多いことから、混乱を避けるために次のように用いた。すなわち、「溶出量」は平成15年環境省告示第18号の溶出量試験によって得られ値(単位 mg/L)、「含有量」は平成15年環境省告示第19号の含有量試験による1規定塩酸抽出量(単位 mg/kg)を指す。また、「全含有量」は底質調査法(環水管第127号、強酸による分解法)や蛍光X線分析法によって得られた固体試料に対する値(単位 mg/kg)であり、地殻とか大陸、島弧等における「存在度」と同じ意味で用いた。

地下水等の液体試料に対しては、フッ素濃度と呼び、単位は出来る限り mg/L に換算して示した。なお、温泉の場合は温泉法の規定により、温泉水 1 kg 中のフッ素量 mg で示されているが、ここではその数値のままを引用し単位は mg/L を用いた。

2. フッ素の性質と健康・環境問題

2.1 フッ素の物性

フッ素(弗素)は原子番号9、原子量 19.00、安定同位体は質量数19のみであるが、人工の放射性同位体としては質量数17、18、20がある。元素記号はF。フッ素の単体は2原子分子のF₂で、常温では気体である。化学的にはきわめて活性が大きいために自然界では遊離の状態(単体)としては存在せず、多くの物質と化合物をつくって存在する¹⁾。

2.2 主なフッ素鉱物

フッ素を含む鉱物は自然界に370種以上⁵⁾が知られているが、フッ素を多く含む主要な鉱物としては氷晶石、螢石、トパーズの3種に限られる(表-1)。ただし、これらはいずれも極めて限られた場所にしか産出しない比較的稀な鉱物である。そのほかに、フッ素全含有量は低いがアパタイト(リン灰石)が身近な鉱物として重要である。

氷晶石はデンマーク領グリーンランドの南部、イビットウト(Ivigittut)地方の花こう岩ペグマタイト鉱床中に産し、1854年に開発がはじまった。氷晶石を稼行した鉱山としては世界で唯一であり、最盛期には20か所で採掘されてきたが、1987年に閉山した。鉱石は菱鉄鉱やトパーズ、螢石、錫石を伴う。氷晶石は無色ないし白色、褐色、レンガ色等のガラス光沢を示す結晶として産し、比重2.97、硬度2.5である⁶⁾。アルミニウムの電解に欠かせない溶融剤であるために、現在は安価な螢石から合成された人造氷晶石が用いられている^{7)・8)}。

螢石は、平岩鉱山(岐阜県)及びその周辺地区の螢石・石英脈鉱床において1951～72年に採掘されたが、その規模は日本最大で全生産額の73%を占めた⁹⁾。それに次ぐものは、五十島鉱山(新潟県)や三原鉱山(広島県)のスカルン鉱床からの産出である^{9)・10)}。しかし、国内の産出は最盛期でさえ需要の1/10程度にすぎず、外国から多量に輸入されてきた¹¹⁾。現在では100%輸入に依存している。世界の主要な螢石生産は、2007年の統計では、中国(320万t)で世界の生産額の56%を占めている。次いでメキシコ(93万トン)、モンゴル(37万トン)、南アフリカ(29万トン)等¹²⁾であり、モンゴルには種々のタイプの螢石鉱床が600ヶ所以上もある¹³⁾。

トパーズ(黄玉)は、苗木(岐阜県)及び田上(滋賀県)の花こう岩ペグマタイト中や、恵比寿鉱山(岐阜県)、高取鉱山(茨城県)、生野鉱山(兵庫県)の鉱

表-1 代表的なフッ素鉱物

Table 1 Representative fluorine minerals.

鉱物群	鉱物名	英名	化学式
フッ化鉱物	氷晶石	cryolite	Na ₃ AlF ₆
	螢石	fluorite	CaF ₂
リン酸塩鉱物	フッ素アパタイト	fluorapatite	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (F, OH)
	水酸アパタイト	hydroxylapatite	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH, F)
炭酸塩鉱物	バストネス石	bastnäsite	(Ce, La, Y)(CO ₃)F
ケイ酸塩鉱物	黄玉	topaz	Al ₂ SiO ₄ F ₂
	普通角閃石	hornblende	NaCa ₂ (Mg, Fe, Al) ₅ (Si, Al) ₈ O ₂₂ (OH, F) ₂
	黒雲母	biotite	K(Fe, Mg) ₃ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH, F) ₂
	白雲母	muscovite	KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH, F) ₂
	イライト	illite	(K, H ₃ O ⁺)Al ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH, F) ₂
	魚眼石	apophyllite	KFCa ₄ (Si ₈ O ₂₀)・8H ₂ O

脈中に産した¹⁴⁾。硬度8で石英(水晶)よりも硬いため、透明な結晶は宝石として珍重される。

アパタイト(リン灰石)は、鉱物グループ名であって20種以上の鉱物種からなる。その中でフッ素に関して重要なものは、フッ素アパタイト(またはフッ素リン灰石という)と水酸アパタイト(水酸リン灰石)であり、ベグマタイトや花こう岩類には少量ないし微量ながら必ず含まれている。資源として重要なものには、アルカリ複合岩(カーボナタイト, 閃長岩)に伴って産する塊状アパタイト鉱床と、海成堆積物である層状アパタイト鉱床があり、いずれもリン鉱石として採掘されている。現在、世界最大の生産国はアメリカである。日本には資源として見るべきリン鉱石がなく、主に中国, 南アフリカ, モロッコ, ヨルダンから輸入している。リン鉱石はリンを P_2O_5 で30%以上含むが、その中につねにフッ素が数%含まれている⁶⁾。

アパタイトは後述(8.3)のように水に溶けない。そのため、硫酸や硝酸で分解したり、溶解や焼成によって熱分解し、農作物に吸収されやすい形にして肥料として製造する。一方、ある種の鉄鉱石(アパタイト含有磁鉄鉱石)にもアパタイトが特徴的に含まれている。このような理由から、肥料や製鉄の製造過程では必ずフッ素が副生成物として出てくるので、人工の螢石や種々のフッ化物として回収されている。

2.3 植物及び動物中のフッ素

生物中のフッ素全含有量については、Matuura et al.^{15)~18)}による詳しい研究があり、松浦・国分¹⁹⁾や国分²⁰⁾に要約されている。

植物では種によって大きく異なるが、特にツバキ科のフッ素全含有量が高い。ツバキ科の中では、ツバキはもとよりサザンカやチャ(茶)も例外ではない(表-2²⁰⁾)。日本の茶のフッ素全含有量は40~1,900 mg/kgと広範囲を示し、産地や品種によっても異なる。一般に若葉よりも古葉のフッ素全含有量が高い(表-2)ことから、ツバキ科の植物はフッ素に関して生体濃縮性があることを示している。

表-2 フッ素全含有量の高い植物²⁰⁾

Table 2 Fluorine contents in plants (Kokubu, 1988).

植物の種類	フッ素全含有量 (mg/kg 乾物比)
ツバキ (古葉)	1,600~6,400
ツバキ (若葉)	50~600
マメハマヒサカキ	1,200
サザンカ (古葉)	800
サザンカ (若葉)	100
ハマヒサカキ	400
ヒサカキ (古葉)	200
ヒサカキ (若葉)	20
茶 (古葉)	400~1,900
茶 (若葉)	40~720

我々が日常的に飲む緑茶にはどの程度のフッ素が溶けているのであろうか。これについても松浦・国分¹⁹⁾が詳しく報告している。それによると、玉露では2分間で19%、10分間で48%のフッ素が溶出するという。玉露は粉にするとさらに溶けだしやすく、温度が高くなると浸出率も高くなる。番茶は2分間で8%溶け出し、2度3度と浸出しても次々と溶け出す。紅茶は5分間で67%、30分間で100%のフッ素が溶け出る。茶葉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け出すことから、大部分イオン性の無機塩の形で存在すると考えられている¹⁹⁾。このようなことから、虫歯の予防のためには番茶でうがいをする方が有効であるという主張さえもある²⁰⁾。

中国で古くから飲まれている伝統的なお茶の一つに磚茶(せんちゃ, brick tea)がある。茶の葉や茎を蒸した後、圧縮してレンガ状に固めたもので、緊圧茶(compressed tea)とも称され、見かけは文字通り“かわら(磚)”に似ている。日本では通常レンガ茶と呼ばれている。このレンガ茶はフッ素全含有量が一般に高く、たとえば四川産は 617 ± 65 mg/kg、雲南産は 533 ± 54 mg/kgを示す²¹⁾。

動物の生体内におけるフッ素は殻や骨、歯牙の部分に濃集するが、種によって差が大きい。表-3²⁰⁾には特にフッ素全含有量が多いものを示した。

2.4 市販のペットボトル入りお茶のフッ素濃度

市販されているペットボトル入りの緑茶3種類、ウーロン(烏龍)茶3種類を購入し、今回フッ素濃度の分析をエヌエス環境(株)に依頼して行った。これらの容器に貼られているラベルには、品名として緑茶(清涼飲料水)またはウーロン茶飲料と表示されている。分析方法はJIS K0102 34.1(2008)によった。

分析結果は表-4に示したとおりで、pHは6.1~6.7、電気伝導度は43.2~66.9 mS/m、フッ素濃度は0.55~1.5 mg/Lを示した。表-4から明らかなように、緑茶3試料中の1試料及びウーロン茶3試料すべてがフッ素の環境基準や水質基準(0.8 mg/L)を超えている。食品衛生法は清涼飲料水の製造に用いる原水に対する基準として、フッ素については0.8 mg/L以下(表-5)と定めているが、お茶自体の成分規格の項目にフッ素はない。したがって、ペットボトル入り緑茶

表-3 フッ素全含有量の高い動物²⁰⁾

Table 3 Fluorine contents in animals (Kokubu, 1988).

動物の種類	生体に対するフッ素 の量比 (mg/kg)	備 考
腔腸動物	650~840	コモンスンゴなど
節足動物(殻)	82~600	イセエビ, ガザミなど
軟体動物(殻)	18~300	アワビ, カキなど
棘皮動物(殻)	150~160	ムラサキウニなど
海水魚(骨)	170~1,900	トラフグ, ムシガレイなど
淡水魚(骨)	70~220	コイ, フナ, アユ
人体(骨)	200~490	
人体(歯)	230~560	

表-4 市販のお茶類中のフッ素濃度²²⁾

Table 4 Fluorine concentrations in PET bottled green teas and wulong teas on the market.

ペットボトル飲料	F mg/L	pH (°C)	EC (mS/m)
緑茶 A	0.55	6.3 (17)	54.5
緑茶 B	1.0	6.5 (17)	63.4
緑茶 C	0.74	6.4 (17)	66.9
ウーロン茶 A	1.5	6.1 (17)	57.6
ウーロン茶 B	1.5	6.2 (17)	43.2
ウーロン茶 C	1.0	6.7 (18)	53.6

やウーロン茶の場合は、フッ素濃度をはじめその他の項目が清涼飲料水の製造に用いる原水基準に適合した水を使い、それを沸かして茶葉にそそぎ成分を浸出させたものに違いない。しかし、現実に市販されているペットボトル入りのお茶の中には、環境基準や水道水質基準を超えてフッ素を含むものがあることは確かであり、この結果は茶葉のフッ素全含有量(表-2)や松浦・国分(1972)¹⁹⁾による研究からも十分に予想された結果である。

なお、市販のお茶飲料中のフッ素濃度については、新村ほか(2006)²²⁾による詳しい報告がある。それによると、ウーロン茶16検体は0.76~1.62 mg/L(平均0.76)、緑茶30検体は0.50~1.78 mg/L(平均0.92)等となっている。表-4の結果は、これらの値とよい一致を示している。

2.5 フッ素の適正摂取量

必須元素とは、生物が正常な発育と生命活動を維

持していくうえでどうしても欠かせない元素を指す。フッ素は、必須元素として現在認定されている15元素の一つである²³⁾。しかしながら、必須元素とした根拠は必ずしも明確ではないとする見解もある²⁴⁾。日本における個人の摂取量を適正量とみなすと、フッ素の適正量は1.5~4.0 mg/日といわれる²³⁾。しかし、欠乏症状や過剰症状を示す量(閾(いき)値)については諸説あっていまだ明確ではないようである²⁴⁾。

インド基準協会 (Indian Standard Institute) は、ヒトの健康への影響と恩恵のためには飲用水のフッ素濃度は0.6 mg/Lを下限とし1.2 mg/Lを上限とする範囲が適切であるとする見解を示している²⁵⁾。

後述のように、温泉によってはフッ素を含むものが少なくない。このような温泉を飲用する場合は、飲用利用基準としてフッ素の総摂取量(許容量)が一日につき1.6 mgと定められている(表-5)²⁶⁾。

2.6 フッ素と斑状歯

20世紀初頭、米国コロラド州コロラドスプリングスには虫歯を病む人が少ないかわりに、暗褐色の斑点のある歯(Colorado brown stain)を持つ人が多いことが地元の歯科医 F. S. McKay によって指摘された。この症状にノースウエスタン大学歯学部教授であった G. V. Black が注目し、McKay との共同研究を行い、1916年に「従来の歯科医学文献に知られていないエナメル質の地方病発育不全症」と題する論文を発表した²⁷⁾。McKay は引き続き地理的調査を行い、この地方

表-5 フッ素についての各種基準一覧

Table 5 Various criteria for examination of fluorine.

法 規 等	フッ素の基準値	備 考
環境基本法 地下水の水質汚濁に係る環境基準	0.8 mg/L 以下	平成9年環境庁告示第10号 基準値は年間平均値
土壌汚染対策法 土壌溶出量基準	0.8 mg/L 以下	平成15年環境省告示第18号 検液 pH 5.8~6.3
水道法 水質基準	0.8 mg/L 以下	平成19年厚生労働省令 第135号
WHO (世界保健機関) 飲料水ガイドライン	1.5 mg/L 以下	
食品衛生法 清涼飲料水の原水基準 ミネラルウォーター類の原水基準	0.8 mg/L 以下 2 mg/L 以下	平成21年法律第49号(改正)
水質汚濁防止法 一律排水基準	8 mg/L 以下 (海域以外) 15 mg/L 以下 (海域)	平成13年7月施行
暫定排水基準 ほうろく鉄器製造業 うわ葉製造業 電気めっき業 " " 旅館業(昭和49年以前温泉利用) " (昭和49年以後温泉利用) " (") 化学肥料製造業	15mg/L 以下 15 mg/L 以下 15 mg/L 以下 (日排出量 50 m ³ 以上) 50 mg/L 以下 (日排出量 50 m ³ 未満) 50 mg/L 以下 15 mg/L 以下 (日排出量 50 m ³ 以上) 50 mg/L 以下 (日排出量 50 m ³ 未満) 10 mg/L 以下	平成22年環境省令第10号. (平成25年6月30日まで)
海洋汚染防止 溶出量基準	15 mg/L 以下	平成19年法律第62号(改正) 検液 pH 7.8~8.3
温泉法 温泉の定義	2 mg/kg 以上	昭和23年法律第125号
温泉の飲用利用基準(許容量) 1日における総摂取量	1.6 mg/日以下	平成19年環自総発第071001002号

の飲料水におよそ1 mg/Lのフッ素が含まれていることが斑状歯の原因であり、フッ素は虫歯予防になると主張した。そのためにこの説は一躍有名になった²⁸⁾。この地に高濃度のフッ素を含む水が存在するのは、後になって分かったことであるが、当地域に露出するパイクスピーク (Pikes Peak) 花こう岩が高いフッ素全含有量を示す特殊な花こう岩 (A-タイプ花こう岩) からなるためである²⁹⁾。

G. V. Blackによって命名された斑状歯 (Mottled Teeth) は、これ以前、イタリアにおいてS. Chiaieによって類似した症状がすでに報告されていたという²⁷⁾。さらに、アメリカ海軍病院のJ. M. Eagerはイタリアからの移民にこの症状を認め、Chiaieの名前をとって「キアイエの歯」という論文を1901年に発表した³⁰⁾が、この公衆衛生分野での歴史的な論文は、当時は全く注目されなかった²⁷⁾。一方、斑状歯様の症状の発見はもっと古くて、メキシコのドラゴン市におけるKuhns (1888)によるものが最初だという指摘もある³⁰⁾。

1940年代になって米国ではMacKay説が次第に認められ、飲料水の中に1 mg/L程度のフッ素が含まれていると虫歯の防止に適切であるといわれるようになり、水道水にフッ素が加えられたり、歯磨き剤にフッ素化合物が添加されるようになった^{24), 31)}。

わが国でも水道水へのフッ素の人為的な添加が京都市や沖縄 (本土復帰前) で試験的に実施されたことはある²⁷⁾が、現在は全く行われていない。これについて、厚生労働省や日本水道協会はフッ素添加を積極的に推進する立場にはないとの見解を示している³²⁾。

一方、市販の練り歯磨きにフッ素を添加する場合は1,000 mg/kg以下にするよう指導³⁰⁾されていて、その配合には主にフッ化ナトリウムやモノフルオロリン酸ナトリウム等が用いられている³³⁾。

歯にフッ素を塗布するためのフッ素溶液は、うがい用として市販されており、特に乳歯や永久歯が生えてすぐの子どもの歯に使うと有効らしい³⁴⁾。フッ素の急性中毒量は、体重20 kgの子どもで40 mgとされている。市販のフッ素溶液 (10 mL) 中のフッ素は多くても2.5 mgなので全部飲みこんでも中毒には至らないという³⁴⁾。

しかしながら、一方ではフッ素は歯や骨に悪影響を与え、膀胱ガン・肺がんの原因になるとの指摘^{35), 36)}がある。これについては、専門家による見解は否定的である。たとえば、日本口腔衛生学会はフッ化物局所応用 (フッ化物歯面塗布法、フッ化物洗口法、フッ化物配合歯磨剤など) は望ましく、それらへの学術的支援を行うとの学会声明を発表している³⁷⁾。疫学的研究においてもヒトにがんを発生させる確かな証拠は得られていない²⁸⁾。

チベット地方の小学校132校の生徒を対象に調査した結果、レンガ茶 (2.3参照) を日常的に飲んでいた子供の84.1%が斑状歯になっていた。また、その斑状歯のある子供の86.5%にX線写真で手首の骨に異常

が認められ、地域性 (endemic) があって特異的に発症するフッ素症 (fluorosis) が認定されている³⁸⁾。レンガ茶の代表的な種についての実験によると、フッ素全含有量の87~93%が水に溶出するという。米国では、フッ素の一日推奨量 (Recommended Daily Allowance) は大人で4 mgであることから、この基準を適用して、レンガ茶を1日当たり大人で乾燥重量30 gの範囲内で飲むならば安全である、との見解を中国の湖南医科大学の研究チームは発表している³⁹⁾。

2.7 フッ素の用途と地球環境問題

フッ素は単体 (フッ素ガス) 及びフッ化ナトリウム、フッ化水素酸 (フッ酸) などの化合物として、原料用 (フロン、フッ素樹脂、木材防腐、殺鼠剤など) 及び半導体のエッチング剤や金属洗浄剤などに用いられている。このように、近年、フッ素はさまざまな用途があり、その需要は増したが、同時に多くの利用面において安全性の問題が露呈してきた³⁵⁾。

フッ素ガスは強い腐食性を持つ刺激物で猛毒であり、フッ素による急性中毒は事故などでフッ化物を大量に摂取した場合に限られる。致死量は2.5~5 g/人とされている。フロンガス (日本特有の呼称で炭化水素のうち水素の一部ないし全部をフッ素や塩素で置換したガス) は、冷蔵庫の冷媒、各種スプレーの噴霧剤等に広く用いられてきたが、これが成層圏に上昇してオゾン層を破壊し、有害紫外線を増強することが1974年のRowlandの指摘⁴⁰⁾により判明した。そのため、フロンガスは国際的に全廃することが取り決められた³⁵⁾。一方、テフロンに代表されるフッ化炭素重合体は耐熱性、非粘着性の樹脂として大きな用途をもっている³⁵⁾。

ウラン濃縮施設では六フッ化ウラン (UF_6) が扱われている。たとえば、原子力研究開発機構人形峠環境技術センターの施設がそうである。そのため、施設周辺では環境放射線の漏えい監視がなされている。具体的には、土壌、樹葉、野菜などを採取し、²³⁸U、²²⁶RaとともにF濃度を測定するが、畑土に投入されるリン酸肥料には²³⁸Uと共にフッ素が0.1~0.3%含まれているので、異常値の評価には注意が必要である⁴¹⁾。

最近、有機フッ素化合物であるパーフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS, $C_8F_{16}SO_2X$) に関心が高まっている。この物質は界面活性剤や防水剤として、織物、カーペット、皮革、紙などのコーティング等に過去50年以上、幅広く使用されてきた。水と油の両方に親和性を持ち生体濃縮性があるので、蓄積量によっては哺乳動物に害を及ぼすという指摘がある⁴²⁾。東京都内の電子部品製造事業所や飛行場の排水から検出されている^{43~45)}。欧州連合 (EU) では、すでに2008年6月からPFOS使用禁止規則の実施がはじまった⁴⁶⁾。日本では「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」により監視化学物質に指定はされているが、まだ有

害性については議論が多く今後の動向に注目したい。

3. 地圏におけるフッ素の存在度

3.1 地殻におけるフッ素の存在度

上部地殻におけるフッ素の存在度は研究者によってかなり異なる値が示されていて、その範囲は610～950 mg/kgとなっている(表-6)^{47～54)}。元素の存在度はクラーク数とも呼ばれ、種々の分析値を評価する上では便利な値であるが、あくまでも比較のための基準値であるから、ここでは最も新しい提案である640 mg/kg⁵⁴⁾をフッ素のクラーク数として使う。この値は、同じハロゲン元素である塩素の地殻における存在度(180 mg/kg)⁵⁴⁾よりも高い。

なお、Togashi et al.^{55), 56)}は日本列島の上部地殻について元素の存在度を独自に算出したが、フッ素については値を出していない。また、日本の地球化学図⁵⁷⁾にもフッ素のデータは示されていない。

表-6 地殻におけるフッ素の存在度^{47),48),49),50),51),52),53),54)}

Table 6 Abundance of fluorine in the Earth's crust.

文 献	F (mg/kg)	備 考
Goldschmidt (1954)	800	氷碛粘土
Taylor (1964)	625	大陸地殻
Bowen (1979)	950	地殻
Krauskopf (1979)	650	地殻
Mason and Moore (1982)	625	地殻
Wedepohl (1995)	611	上部地殻
Krauskopf and Bird (1995)	625	地殻
Ivanov (1996)	640	上部地殻

3.2 堆積岩のフッ素全含有量

堆積岩類のフッ素全含有量を Faure の教科書⁵⁸⁾ から引用すると、平均値(単位 mg/kg)として深海底粘土(1,300)、頁岩(740)、石灰岩(330)、砂岩(270)などとなっている(表-7)。深海底粘土で高いのは海水中のフッ素を吸着しているためであり、また頁岩がクラーク数よりも高いのはイライト(表-1)を多く含むからである。イライトのような含水ケイ酸塩鉱物の場合、水酸基をフッ化物イオンが置換しやすいが、それはフッ素のイオン半径(133 pm = 1.33Å)が(OH)⁻のイオン半径(140 pm)に極めて近いことによる。

1950年代に Kokubu⁵⁹⁾は、日本の堆積岩類のフッ素全含有量を分析し報告している。それによると、平均値で砂質岩は290 mg/kg (n=24)、泥質岩は600 mg/kg (n=6)、石灰岩は98 mg/kg (n=30)である。

佐藤ほか⁶⁰⁾は、千葉県内のフッ素含有地下水の帯水層(上総層群)についてフッ素全含有量を報告している。それによると、砂層は平均140 mg/kg、シルト層は220 mg/kgを示している。溶出量も砂層に比べてシルト層の方が高い。

表-7 地質(岩石)別のフッ素全含有量⁶⁰⁾

Table 7 Average fluorine contents in sediments and rocks by Faure (1991).

地 質	F (mg/kg)
深海底粘土	1,300
頁岩	740
砂岩	270
石灰岩	330
花こう岩(低Ca質)	850
花こう岩(高Ca質)	520
玄武岩	385
超塩基性岩	100

3.3 石炭中のフッ素全含有量

日本の石炭中の種々の微量成分量に関して詳しい報告^{61), 62)}があるが、フッ素についての分析データはない。これは、JISに石炭中のフッ素の分析法についての規定がないためと思われる。Kokubu⁵⁹⁾は岩石中のフッ素の研究を行ったが、同時に九州の石炭についても分析している。それによると石炭は平均210 mg/kg (n=21)、炭質頁岩は平均440 mg/kg (n=5)を示した。

世界各国の瀝青炭中の微量成分の含有量が Swaine and Goodarzi⁶³⁾によって収集されている。それによると、フッ素については米国(<13～1,900 mg/kg)、オーストラリア(15～458 mg/kg)、カナダ(31～890 mg/kg)、南アフリカ(50～465 mg/kg)、英国(27～202 mg/kg)、ドイツ(20～370 mg/kg)となっている。また、オーストラリアの石炭については、ニューサウス・ウェールズ炭が20～300 mg/kgの範囲(平均110 mg/kg)を、クインズランド炭が40～200 mg/kgの範囲(平均120 mg/kg)を示している⁶³⁾。

北米の石炭のフッ素全含有量については、Blowes et al.⁶⁴⁾は20～500 mg/kgという分析値を挙げている。

中国の石炭中のフッ素全含有量については、Liu et al.⁶⁵⁾は5,603個の試料について分析し、範囲は20～300 mg/kgで平均122 mg/kgという値を報告した。また、Dai and Ren⁶⁶⁾は約2,000個の中国産石炭を分析し、平均値は130 mg/kgを得たが、同時に石炭の地質年代別の値も算出した。それによると、石炭紀～下部二疊紀の石炭は149 mg/kg、上部二疊紀では201 mg/kg、上部三疊紀では84 mg/kg、下部～中部ジュラ紀では84 mg/kg、上部ジュラ紀から下部白亜紀では134 mg/kg、第三紀では353 mg/kgとなっている。

以上のことから、石炭中のフッ素全含有量は地域や年代による差は大きくなく、平均して100～300 mg/kgを示し、クラーク数に比べるとかなり低い。

石炭中のフッ素の存在状態に関しては次のような研究がある。Grigoe et al.⁶⁷⁾はオーストリア炭を低温で灰化させた後に構成鉱物種をX線回折によって同定し、フッ素アパタイトを見出した。劉ほか⁶⁸⁾は石炭及び石炭灰のX線回折及びX線光電子分析を行っ

て、石炭中のフッ素は白雲母、フッ素アパタイトのほか有機構造の $-CF_2-$ として存在すると述べている。

3.4 火成岩のフッ素全含有量

火成岩のフッ素の平均全含有量 (単位 mg/kg) を上記と同様に Faure⁵⁸⁾ から引用すると、玄武岩 (385)、超塩基性岩 (100)、花こう岩類 (520 ~ 850) となる (表-7)。

日本の火山岩のフッ素全含有量は、Kokubu⁵⁹⁾ の分析によると、玄武岩で 280 mg/kg (n = 21)、安山岩で 260 mg/kg (n = 52)、デイサイト 260 mg/kg (n = 6)、流紋岩で 280 mg/kg (n = 16) となっている。Yoshida et al.⁶⁹⁾ は日本各地から採取した 49 個の火山岩について分析し、フッ素全含有量は 50 ~ 1,700 mg/kg の範囲で算術平均は 410 mg/kg であると報告した。ただし、その分析値のうちで 1,000 mg/kg を越えるものはすべて隠岐及び浜田市 (島根県) のアルカリ火山岩 (n = 5) に限られる。日本の第四紀火山岩中のフッ素全含有量については、1980 年代になって岩石学的な研究が行われるようになった^{70)・71)}。それによると、岩系によって特徴があり、ソレイアイト玄武岩は 58 ~ 145 mg/kg、高アルミナ玄武岩は 188 ~ 292 mg/kg、アルカリ玄武岩は 301 ~ 666 mg/kg となっている。したがって、玄武岩ではフッ素全含有量 (F) と酸化カリウム (K_2O) とは正の相関を示す⁷²⁾。

日本の深成岩類については、Kokubu⁵⁹⁾ によると、超塩基性岩 200 mg/kg、ハンレイ岩 480 mg/kg (n = 3)、トータル岩 560 mg/kg (n = 2)、花こう閃緑岩 1,100 mg/kg (n = 17)、花こう岩 830 mg/kg (n = 5) となっている。

花こう岩類については、不透明鉱物の種類や化学組成による種々の分類が 1970 年代後半になって盛んに行われるようになり、その分類によってフッ素全含有量も異なることが分かってきた。すなわち、チタン鉄鉱系花こう岩類 (主に山陽、南九州に分布) はフッ素含有量が 400 ~ 1,500 mg/kg と高いが、磁鉄鉱系花こう岩類 (主に北上、山陰に分布) は 200 ~ 700 mg/kg と低い^{73)~75)}。このことは、螢石鉱床が西南日本のチタン鉄鉱系花こう岩類に伴われ、東北日本の花こう岩類には産出しない⁹⁾ ことと調和的である。ところで、足摺岬の花こう岩は A-タイプ花こう岩と呼ばれ、非造山帯に出現するタイプで、フッ素全含有量が最大 7,160 mg/kg と極めて高いことで知られている^{76)・77)}。

日本の火成岩の中で特に花こう岩類のフッ素全含有量が高いのは、構成鉱物である黒雲母 (最大 10,700 mg/kg)⁶⁷⁾、角閃石 (最大 5,180 mg/kg)⁷⁴⁾ にフッ素が多く含まれているからであり、またフッ素アパタイト (最大 38,000 mg/kg) やアパタイト (表-1) を伴うからである。Baily⁷⁸⁾ は花こう岩類のフッ素についてレビューした中で、フッ素は通常の花こう岩 (カルクアルカリ花こう岩) 中には約 800 mg/kg 含まれているが、その 30 ~ 90% は黒雲母中に存在すると述べている。黒

雲母中のフッ素全含有量については、カナダの Mount Pleasant 花こう岩 (A-タイプ花こう岩) 中のものが極めて高く、 $43,900 \pm 7,500$ mg/kg にも達する⁷⁹⁾。

モンゴルにはオンゴロイド (トパーズ流紋岩) という特殊な火成岩がある。フッ素を 20,000 mg/kg 程度含有する優白色岩で、幅 5 m 以下、延長最大 2 km の岩脈として産する^{13)・78)}。

主に石英とトパーズからなる特殊な岩石にトパーズ岩 (topazite) がある。オーストラリア、ニューイングランドのトパーズ岩は 46,000 ~ 65,500 mg/kg⁸⁰⁾、中国 Yanbei のものは最大 64,800 mg/kg のフッ素を含んでいる⁸¹⁾。

3.5 変成岩のフッ素全含有量

変成岩のフッ素については、変成される前の原岩に含まれていたフッ素が、累進的に変成作用が進行する過程でどのように挙動するのか、そのとき存在した流体相はどのようなものであったか、という視点からの研究が多い。

桐座・田切⁸²⁾ は火成岩起源の変成岩について、日立及び山上地方の緑色片岩・緑れん石片岩・角閃岩のフッ素全含有量を求めた。それによると、全岩分析では 50 ~ 836 mg/kg を示し、その値が高いほど含水鉱物中のフッ素全含有量も高い傾向があることを示した。含水鉱物別では、角閃石が 93 ~ 1,264 mg/kg、緑泥石が 128 ~ 1,059 mg/kg、緑れん石が 34 ~ 51 mg/kg を示す。

泥質岩起源の変成岩については柴⁸³⁾ の報告がある。試料は筑波地方の珪線石 - 正長石帯の泥質片麻岩であり、フッ素全含有量は全岩分析で 92 ~ 1,171 mg/kg、黒雲母で 1,703 ~ 4,629 mg/kg、白雲母で 381 ~ 1,238 mg/kg を示すと報告した。

先カンブリア紀の超高温変成岩であるグラニュライトについても、フッ素に関するいくつかの報告がある。Tsunogae et al.⁸⁴⁾ は南極のナピア岩体のグラニュライトを分析し、フッ素は全岩分析で 300 ~ 2500 mg/kg 含まれ、主にカルシウム角閃石に濃集 (最大 21,000 mg/kg) していることを明らかにした。Bose et al.⁸⁵⁾ はインドの東ガート帯のグラニュライト中の黒雲母を分析し、斜方輝石中に包有された黒雲母は最大 33,000 mg/kg のフッ素を含むと報告した。

これらの研究から、フッ素全含有量は原岩のそれに依存していて、変成作用が累進的に進行しても脱水反応によるフッ素の移動は小さいことが分かる⁷²⁾。

4. 水圏におけるフッ素の存在度

4.1 降水中のフッ素

降水については、日本各地の雨と少数の雪の試料、合計 300 種について平均 0.089 mg/L (表-8) の値が得られている⁸⁶⁾。しかし、地域によって、また季節によってもかなりの差がある。年間の降水のフッ素濃

表-8 水圏におけるフッ素濃度^{86),95),54)}

Table 8 Average fluorine concentrations in rain-, river-, and sea-waters.

項目	フッ素濃度 (mg/L)	備考
降水	0.089	菅原 (1964)
河川水	0.07	関 (1989)
海水	1.3	Ivanov (1996)

度の高い事例は、鎌田⁸⁷⁾によると、鹿児島市（1955～1956年）の平均0.14 mg/Lが最高値であり、続いて大口市の0.075 mg/L、名古屋市の0.045 mg/L等である。このうち、鹿児島市が高いのは桜島火山の爆発による放出物の影響によると考えられた⁸⁷⁾。そのほか、愛知県江南市の降水（1957～1958年）の分析値として、年平均0.018 mg/Lが得られている⁸⁸⁾。

最近（2002～2005年）の測定データで興味深いのは、福島大学屋上における雨水のフッ素濃度⁸⁹⁾の経年変化である。雨量加重月平均値は12月～5月頃が高く、最大0.23 mg/Lを示しているが、それ以外は概ね0.002 mg/L以下と低い。

このように大きく変動する原因については、中国の広範囲な地域で起きている石炭燃焼由来のフッ素による大気汚染との密接な関連が考えられる。中国では屋内での石炭燃焼によるフッ素中毒が深刻で、特に貴州省では一千万人以上が種々の健康被害にあっている⁹⁰⁾。

上述（3.3）したように、フッ素は石炭中の随伴鉱物であるアパタイト^{67), 68)}や雲母類⁶⁸⁾をはじめ、螢石、角閃石、粘土鉱物に存在する⁶³⁾。劉ほか⁶⁸⁾は熱重量・質量分析により、石炭熱分解によって排ガス中に含まれるフッ素の形態はフッ化水素（HF）であると報告している。

一方、中国では石炭を粉碎して水と土で固めた練炭が造られているが、その製造に使われているバインダー（イライト質粘土）のフッ素全含有量を調べたところ平均2,262 mg/kgと高かった。このことから、大気フッ素汚染の主な原因は石炭よりもバインダーだという主張もある⁹¹⁾。

バングディッシュにおける降水中のフッ素濃度が粒子励起ガンマ線分析（PIGE）法で測定された。その結果は0.26 ± 0.13 mg/Lで、表流水のフッ素濃度（0.14 ± 0.10 mg/L）よりも高い値を示した⁹²⁾。

4.2 河川水中のフッ素

Ivanov⁵⁴⁾は河川水中のフッ素の平均濃度として0.1 mg/Lという値を挙げている。菅原⁸⁶⁾は、日本の43河川水のフッ素平均濃度として0.15 mg/Lを報告した。

日本における分析例をみると、河川によって濃度が多少異なるし、同じ河川でも流域によって異なる。野口・後藤⁹³⁾は東京都内の河川水を1959年夏に採水しフッ素濃度を分析した。それによると、多摩川の上流では0.05～0.08 mg/L、中・下流では0.11～0.26

mg/L、また隅田川は0.40～0.88 mg/L、神田川は0.11～0.26 mg/Lであると報告した。そして人口密集域で高い傾向があることを指摘し、その原因は工場排水の流入等によるとした。

国分ほか⁹⁴⁾は、多摩川上流から下流までの8か所において水質調査を1971年の春と夏の2回行ったが、そのとき河川水中のフッ素濃度も分析している。それによるとフッ素濃度は0.04～0.81 mg/Lの変動幅を示し、最大値は最小値の約7倍を示した。濃度は、上流から関戸橋までは0.07 mg/L以下でほとんど差がないが、下流域では異常値が春と夏のどちらかの時期にのみ観測されている。

一方、山岳地帯における調査事例として関⁹⁵⁾の研究がある。この調査では、茨城県水戸市北西約20 kmの山岳地区の5 × 6 kmの範囲内で、表流水が116地点で系統的に採水され、フッ素濃度等が分析された。この調査の目的は、調査域中央部にある高取タングステン鉱床の鉱化作用による影響を検証するためであった。結果的には、鉱床を中心に南北2 km、東西4 kmの楕円状の範囲の表流水中に明瞭な高いフッ素濃度域（地化学ハロー）が認められた。さらに、分析値の累積頻度分布図を用いてしきい値（0.07 mg/L）が求められたが、この値は鉱化作用が及んでいない地域、言いかえると表流水のバックグラウンド値と見なせる（表-8）。なお、同様にフッ素濃度を広域にわたって測定し、鉱化帯に限って濃度が数倍以上高くなっていることを指摘した事例がスリランカでも知られている⁹⁶⁾が、この場合の調査は地下水を対象にしている。

上記の事例から、関東平野の河川水中の自然由来フッ素濃度は0.07 mg/Lという値で代表できる。

最新の日本河川水質年鑑⁹⁷⁾を見ると、フッ素は全国の河川の645地点、2,284検体について2002年に水質調査がなされたが、環境基準を超過したのは2地点（関東地方那珂川水系那珂川海門橋、ほか関東地方1地点）だけであった。この水質調査は国土交通省によって実施されているが、重金属等や特定有害物質による河川水の人為汚染を監視するうえで良い結果を生んでいるようである。

4.3 湖水中のフッ素

わが国の湖沼からは高いフッ素濃度が検出されたことはない。事実、湖沼約200か所における常時監視調査の結果（平成14～18年度）を見ると、フッ素濃度が基準値（0.8 mg/L）を超えた事例は1件もない⁹⁸⁾。

特殊な事例だが、ケニアのいくつかの湖では2,000 mg/Lを越えるものがある。特に大地溝帯（リフトバレー）にあるナクル湖国立公園の湖水は、自然由来のフッ素としては最高である2,800 mg/Lを示す⁹⁹⁾。

4.4 地下水中のフッ素

地下水中のフッ素濃度については、人為的な汚染が比較的少なかったと思われる1950年代の測定値が興

味深い。松浦・国分¹⁹⁾は福岡県の地下水について平均0.30 mg/L (n = 644)を報告している。後藤¹⁰⁰⁾は岩手県内の地下水中のフッ素濃度を系統的に測定した。地域別にみると、岩手山及び周辺の地下水(0.17 mg/L, n = 52), 盛岡市内浅層地下水(0.13 mg/L, n = 39), 同深層地下水(0.25 mg/L, n = 15), 花巻市内の浅層地下水(0.19 mg/L, n = 22), 同深層地下水(0.98 mg/L, n = 12), 三陸沿岸の浅層地下水(0.16 mg/L, n = 270)となっている。

北野ほか¹⁰¹⁾は岐阜県内で1968～1972年に測定された地下水及び河川水の水質分析値を解析し、地下水中のフッ素は東濃地区(花こう岩類分布地域)において比較的高い値(平均0.16 mg/L, n = 368)を示すことを明らかにした。

濃尾平野の南部, 愛知県の地下水中のフッ素については坂井田ほか¹⁰²⁾, 増永ほか¹⁰³⁾, 猿渡ほか¹⁰⁴⁾による報告がある。それによると, フッ素濃度が基準値(0.8 mg/L)を超過した地下水(最高3.5 mg/L)は, 愛知県の尾張地区の第一帯水層(更新統, 深度20～60m)に限って認められる。その水質はNa-HCO₃型でpH 7.5～8.0を示すことから, フッ素濃度の高いのは停滞性の深層地下水に特徴的といえる。

広川¹⁰⁵⁾は熊本県阿蘇郡南阿蘇村の24か所の地下水(一部は湧水)について地球化学的な研究を行い, 水質からA: 中性・低ECタイプ(pH 5.9～7.5, 10～25 mS/m, 13～18℃, Ca-HCO₃型), B: 弱酸性・中ECタイプ(pH 5.1～5.7, 30～40 mS/m, 15℃, Ca-SO₄型), C: 中性・高ECタイプ(pH 5.8～7.6, 25～70 mS/m, 14～30℃, Ca-Mg-SO₄-HCO₃型)の3つに分類した。フッ素濃度は, Aで0.62 mg/L以下, Bで0.02 mg/L以下であったが, Cでは1例を除いて0.84～7.83 mg/Lと高い値を示した。Cの地下水は, 水質からみて阿蘇中央火口丘西側の山腹に湧出する温泉(硫酸酸性硫黄泉)を混入していると考えられ, フッ素は火山ガス起源のものであり, 地下水中の最高濃度はカルシウム濃度との関係から蛍石の飽和溶解度と見なされた。

熊本県における地下水については, 2003年度までの9年間のデータをもとに水質特性が検討され, 特にフッ素については1 km区画のメッシュ地図にプロットされ, 視覚化された¹⁰⁶⁾・¹⁰⁷⁾。それによると, 2,385検体のうちでフッ素が検出(0.01 mg/L以上)されたのは84.6%, 基準値を超過したのは2.3%, 最大値は4.55 mg/Lであった。基準超過率が高い地域は, 阿蘇, 山鹿, 宇城の3地域に限定される。阿蘇地域は火山活動に伴うフッ素であり, 山鹿地域は基盤の花こう岩類の影響が考えられ, 宇城地域はNa-HCO₃型の水質から深層地下水によると思われる。

インドではフッ素症の発症率が増加していて, 約6,200万人がそのリスクを受けている¹⁰⁸⁾。その原因はフッ素を含む地下水(0.1～10 mg/L)を飲用しているからである。特に, 片麻岩(F = 1,270～5,700 mg/

kg)が露出するガンジス渓谷南部地域や乾燥地帯である北西部にフッ素濃度が高い地下水が多い¹⁰⁸⁾。深刻なフッ素症が多発している地域のひとつがインド北西部ラジャスタン州のHanumangarh地区である。海拔200～250 mの台地にあり, 年間降雨量が300 mm以下の準乾燥地帯に当たる。20の村の118の井戸から得られた地下水のフッ素濃度は1.01～4.78 mg/Lの範囲を示し, 平均2.82 mg/Lと極めて高いが, フッ素汚染の原因は分かっていない¹⁰⁹⁾。

中国でも飲用地下水によるフッ素症が多い。例えば, 内蒙古自治区の呼和浩特(Huhhot)盆地の地下水はヒ素(最高1.48 mg/L)及びフッ素(最高6.8 mg/L)を含んでいる。ヒ素は深度100 mより深くても浅くてもどちらの地下水にも多く含まれるが, フッ素はNa-HCO₃型で浅層地下水にはほぼ限られている¹¹⁰⁾。

石油や天然ガスの探査では, ボーリングコアから得られた地層水(または吸蔵水ともいう)の水質を分析することが多い。Hitchon¹¹¹⁾によると, カナダ, アルバタ盆地における地層水はフッ素を平均1.83 mg/L, 最大22 mg/L含む。そのフッ素は, 濃度が低い場合はフッ化物イオン(以下F⁻と記す)として, 高い場合はフッ化マグネシウム(MgF⁺)及びF⁻として存在する¹¹¹⁾。

以上の多くの事例から明らかなように, 地下水中の自然由来のフッ素濃度は帯水層の地質や深度に大きく依存している。そのため, 熊本県のように濃度分布をメッシュ地図に示して地域特性を明らかにして公表することは, 異常値発見や環境保全対策のうえで極めて有用である。

4.5 温泉水・地熱水中のフッ素

温泉水中フッ素濃度については, 福島県の吾妻富士温泉のように300 mg/L¹⁹⁾にも達するような異常に高い値の報告がある(表-9)¹⁹⁾・^{112)～130)}。ただし, この温泉は1989年発行の吾妻地域の温泉及び噴気一覧¹³¹⁾や2005年発行の日本の温泉・鉱泉分布図(4,536箇所)¹³²⁾に記載がないので, 泉温や水質については不明である。

次に高いのは秋田県玉川温泉の大噴(おおぶき)源泉(最高130 mg/L)¹¹⁵⁾や福岡県天神ゆの華温泉(84.9 mg/L)¹²⁷⁾である。そのほか, 原鶴, 下呂, 沼尻, 草津, 道後などの著名な温泉もフッ素濃度が高い(表-9)。これらの温泉の近傍でもフッ素濃度が高い温泉水が数多く存在することが, 地質からも推測される。

フッ素濃度が高い温泉水のpHに注目すると, 弱アルカリ性(pH 8～9)を示す場合と強酸性(pH 1～2)を示す場合との2つに分けられる。前者は花こう岩類中の温泉(裂か泉)に多く, 後者は玉川や草津のような火山噴気活動に関連した温泉に認められる。玉川温泉の大噴の泉質は周期的に変化しており, それに伴ってフッ素濃度も最高130 mg/L(1978年)と最低50 mg/L(2000年)の間で変動しているように見える。

最も新しいフッ素濃度は、2007年に採水されたもので66 mg/Lを示している¹³³⁾。

真木ほか¹²³⁾は愛媛県道後温泉群の地球化学的研究を行い、この地域のほとんどの温泉水がアルカリ性単純泉であって、フッ素濃度が平均11.06 ± 3.72 mg/Lと高く、陰イオン中では塩化物イオン、炭酸イオンと並んで主要成分の一つになっていることを明らかにした。さらに、基盤である領家花こう岩の構成鉱物別にフッ素全含有量をしらべ、黒雲母(6,531 ~ 1,007 mg/kg)が熱水作用を受けて緑泥石に変質する過程で、温泉水中にF⁻が溶出していると考えた¹³⁴⁾。その後、真木ほか¹³⁵⁾は温泉の水質の解析や花こう岩類の溶出実験を行って、フッ素濃度は螢石の飽和溶解度に近く、フッ素の起源は黒雲母よりも花こう岩自体にフッ素を供給する潜在能力(閉じ込められたマグマ揮発成分)があると推定した。

古賀¹²⁹⁾は福岡県原鶴温泉及び近傍の温泉の泉質を調べ、フッ素濃度が13.3 ~ 31.8 mg/Lと高い温泉水はアルカリ性(pH 8.5 ~ 8.9)で、計算地下温度(Giggenbach法¹³⁶⁾)が96 ~ 46°Cと比較的高い温度を示すことを明らかにした。

大西¹³⁷⁾は南九州の温泉水60試料のフッ素の定量を行い、伊作及び湯ノ元温泉群が5 ~ 11 mg/Lの高い

値を示すのみで、霧島や桜島などの活火山に関連した温泉の大部分が0.5 mg/L以下であることを明らかにした。鹿児島県内で最近開発された温泉として湯の尾温泉がある。この源泉は、1982年から金鉱石の採掘がはじまった菱刈鉱山の坑内にあるが、付近の温泉旅館に掲示されている成分表によると、フッ素濃度は2.0 mg/Lとなっている。

温泉中のフッ素濃度と泉温との間に正の相関があることが、岩手県台温泉群¹⁰⁰⁾、群馬県老神温泉¹¹⁷⁾、紀伊半島中南部地区の温泉群¹²²⁾、栃木県湯西川地区及び鬼怒川北部地区の温泉¹³⁸⁾、兵庫県北部の温泉¹³⁹⁾、佐賀県嬉野及び武雄温泉¹⁴⁰⁾等で指摘されている。しかし、その傾向(勾配)はそれぞれの地区で特有であることから、温泉水中のフッ素の起源は地質環境に大きく依存しているといえる(図-1)。

地熱水中のフッ素濃度も温泉水と同様にさまざまである。たとえば、チベットのYangbajing地熱発電所の熱水は19.6 mg/Lと高い¹⁴¹⁾。大分県大岳地熱発電所7号井の地熱水は3.80 mg/Lであり、隣接する八丁原地熱地帯の小松地獄の温泉水は0.07 ~ 0.42 mg/Lである¹⁴²⁾。

表-9 フッ素濃度の高い温泉

Table 9 Hot-spring waters showing high fluorine concentrations.

都道府県	温泉名	源泉名	F mg/L	泉温℃	pH	出典
北海道	川湯		16.0	59.0	1.6	奥野 ¹¹²⁾ Okuno ¹¹³⁾
青森	酸ヶ湯		14.9	50.0	2.3	国分・竹内 ¹¹⁴⁾
秋田	玉川	大噴	64.5	98.4	1.2	Yoshiike ¹¹⁵⁾
			130	99.0	1.2	
福島	吾妻富士		300	-	-	松浦・国分 ¹⁹⁾
	沼尻		22.9	56.6	1.5	国分・竹内 ¹¹⁴⁾
群馬	草津	白旗湯	18.7	67.0	2.0	野口ほか ¹¹⁶⁾
		万代鉱	18.3	95.0	2.0	酒井ほか ¹¹⁷⁾
		地蔵湯	17.6	65.0	2.0	野口ほか ¹¹⁶⁾
		鬼の茶釜	16.4	55.5	2.1	
		湯畑	15.0	63.5	2.2	酒井ほか ¹¹⁷⁾
		煮川源泉	14.2	57.5	2.2	
	鎌田	半瀬の湯	14.6	44.0	8.5	
東京	富岡		14.9	15.5	9.2	国分・増尾 ¹¹⁸⁾
岐阜	下呂	斉藤・西尾泉	24.6	60.9	9.2	川本ほか ¹¹⁹⁾
		共有2号	20.4	81.4	8.8	
		湯本館	15.6	55.0	9.1	ウェブサイト ¹²⁰⁾
和歌山	湯の峰	湯の峯荘	11.0	89.6	7.8	ウェブサイト ¹²⁰⁾
	白浜	東山	10.0	46.4	7.9	阿部 ¹²²⁾
愛媛	道後	27号泉	16.4	43.1	9.1	真木ほか ¹²³⁾
		本館	12.4	48.0	9.1	ウェブサイト ¹²⁴⁾
	奥道後	6号泉	15.6	25.3	9.5	真木ほか ¹²³⁾
	東道後	伊予鉄福音寺	14.4	26.0	9.0	
山口	小野		12.5	-	-	松浦・国分 ¹⁹⁾
	持世寺		10.0	-	-	
	湯田	山口あさくら	11.9	54.2	8.9	ウェブサイト ¹²⁵⁾
		ミックス泉	11.4	63.6	9.1	ウェブサイト ¹²⁶⁾
福岡	天神ゆの華		84.9	30.6	6.6	ウェブサイト ¹²⁷⁾
	原鶴		18.8	-	-	松浦ほか ¹²⁸⁾
		H1	21.9	-	8.4	古賀 ¹²⁹⁾
		H2	31.8	-	8.7	
		S-05	15.4	46.2	8.3	片寄 ¹³⁰⁾
	吉井	Y4	15.0	-	8.3	古賀 ¹²⁹⁾

4.6 海中のフッ素

海水におけるフッ素の平均濃度は1.3 mg/L (表-8)⁵⁴⁾ が一般的であり、玄界灘の表層海水についての最近の分析値も1.0~1.4 mg/Lを示した。この濃度は飲料水の水質基準(0.8 mg/L, 表-5)よりも高い。

4.7 火山噴火活動に伴うフッ素の放出

鹿児島市の降水のフッ素濃度が高いのは、桜島火山の爆発による放出物の影響によると4.1章で述べた。このことは、1975~2002年の間に桜島火山が噴火したときに降下してきた火山灰にフッ素が776±303 mg/kg含まれていた¹⁴³⁾ことから理解される。

始良火砕噴火による噴出堆積物のフッ素全含有量については、吉田・大島¹⁴⁴⁾によって詳しく報告されている。それによると地質別のフッ素全含有量は、下位から大隅降下軽石(300±24 mg/kg)、妻屋火砕流非溶結部(288±18 mg/kg)、同溶結部(137±34 mg/kg)、入戸火砕流軽石粒(78±25 mg/kg)、同非溶結部(120±22 mg/kg)となっている。Kokubu⁵⁹⁾によると、鹿児島県内のシラス堆積物中のフッ素全含有量は平均180 mg/kg (n=9)である。

雲仙火山の1991~92年の噴火によって放出された噴石や火砕流中のフッ素全含有量は、230~285 mg/kgを示した¹⁴⁵⁾。

1995年10月11日に九重硫黄山が噴火し、噴煙が上空1,000 mに達した。この火山から湧出している温泉水のフッ素濃度が継続して測られていたことから、興

味深い現象が観察された。その濃度は、噴火前の同年4月は15 mg/Lであったのが、5・6月(11~18 mg/L)に小変動を示し、7月上旬(30 mg/L)、8月下旬から9月上旬(40~45 mg/L)と上昇したのである¹⁴⁶⁾。同時に塩化物イオンや硫酸イオンの濃度も上昇し、酸素・水素や硫黄の同位対比も系統的に変化した。これらの変化から、フッ素は明らかにマグマ起源であって、その濃度の上昇が噴火現象を予知するうえでの有効な指標になる可能性が示唆された。

火山噴気ガス中のフッ素は四フッ化ケイ素(SiF₄)として存在することが、Honda and Mizutani¹⁴⁷⁾によって明らかにされている。この物質は無色で、刺激臭の強い不燃性の気体である。

5. 天然水におけるフッ素の挙動

5.1 フッ化物の化学形態と pH との関係

純水中におけるフッ素の安定関係はEh-pH図上では図-2のようになる。この図はGarrels and Christ¹⁴⁸⁾の熱力学データをもとに描いたものであるが、最新の熱力学データで描かれたEh-pH図¹⁴⁹⁾もこれと同じである。この図から、pHが3.2より小さい領域でHFaqが、3.2より大きい領域でF⁻が優勢な化学種であることが分かる。

淡水中にアルミニウムイオンが存在する場合、フッ素の挙動はアルミニウムイオン濃度とpHに大きく依存する。pHが5以下ではF⁻はアルミニウムと錯体

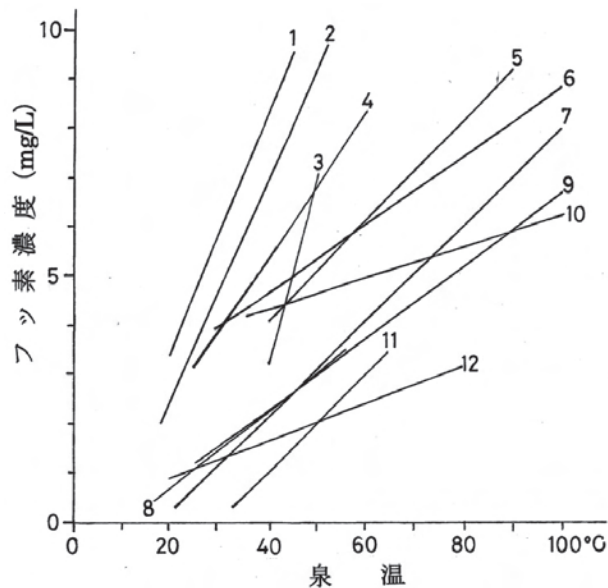


図-1 フッ素濃度と泉温が正の相関を示す温泉。1: 鬼怒川南部(栃木)¹³⁸⁾, 2: 湯西川(栃木)¹³⁸⁾, 3: 武雄(佐賀)¹⁴⁰⁾, 4: 老神(群馬)¹¹⁷⁾, 5: 紀伊半島地域¹²²⁾, 6: 嬉野(佐賀)¹⁴⁰⁾, 7: グリータフ型(兵庫北部)¹³⁹⁾, 8: 鬼怒川北部(栃木)¹³⁸⁾, 9: 川俣(栃木)¹³⁸⁾, 10: 台(岩手)¹⁰⁰⁾, 11: 塩原(栃木)¹³⁸⁾, 12: 海岸型(兵庫北部)¹³⁹⁾。

Fig. 1 Hot-spring waters showing the positive correlation of the fluorine concentration with temperature. 1: South Kinugawa, 2: Yunishigawa, 3: Takeo, 4: Oigami, 5: Kii Peninsula area, 6: Ureshino, 7: Green Tuff-type in North Hyogo, 8: North Kinugawa, 9: Kawamata, 10: Dai, 11: Shiobara, 12: Coast-type in North Hyogo.

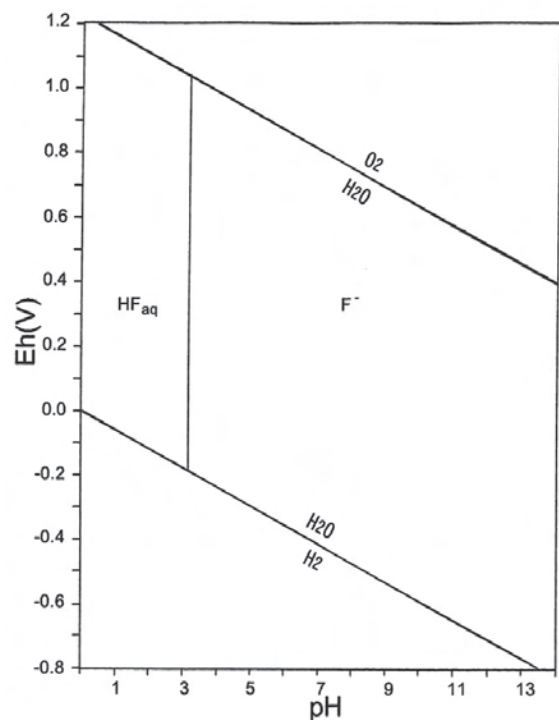


図-2 フッ素(F-O-H系)のEh-pH図(ΣF = 10⁻⁶ M, 25°C, 1気圧)。

Fig. 2 Eh-pH diagram of the F-O-H system (ΣF = 10⁻⁶ M, 25°C, 0.1MPa)。

(主に AlF_2^{2+}) をつくるので、水中の F^- の濃度は低くなる。pH が 5 以上になると Al-OH 錯体が Al-F 錯体よりも優勢になるので、 F^- の濃度は高くなる¹⁵⁰⁾。

粘土鉱物であるモンモリロナイトやカオリナイトは、pH が 7 以上では F^- を吸着しない。酸性環境で F^- を吸着し、pH 4 のときに最大となる¹⁵¹⁾。

このような理由から、 F^- は弱アルカリ性 (pH 7.5 ~ 8.5) を示すような停滞性の深層地下水から検出されることが多く、中性あるいは弱酸性を示し非晶質のアルミニウムや粘土鉱物粒子を伴うような浅層地下水や河川水から検出されることはない。

上述 (4.5 章) したように、ある種の温泉水にはフッ素濃度が高いものがあるが、その時の pH には強酸性を示す場合 (たとえば、玉川・草津温泉) と弱アルカリ性を示す場合 (たとえば下呂・道後温泉) がある。前者は火山ガスとしてもたらされたフッ化水素 (HF) ガスが塩化水素 (HCl) ガスとともに地下水に溶け込んでいる。一方、後者はフッ素含有鉱物 (黒雲母、白雲母、角閃石、イライト) が弱アルカリ性の水に遭遇した際に、イオン交換によって水中に浸出したもので、 F^- として存在する。

海水中の F^- はカルシウムやマグネシウムと錯体をつくりやすく、フッ素の 51% は F^- 、47% は MgF^+ 、2% は CaF^+ として存在する¹⁵²⁾。

土壌中の F^- を吸着する物質の一つに水酸化マグネシウム (Mg(OH)_2) がある。この物質の等電点は pH = 12.4¹⁵³⁾ にあって、等電点以下の pH では表面電荷はプラスを、それ以上ではマイナスを示す。

したがって、たとえば酸化マグネシウム (MgO) の粉末を土壌に適量混入すれば、徐々に Mg(OH)_2 に変わって pH は 10 ~ 12 になるので、 F^- は効果的に吸着・固定化される。ただし、土壌のアルカリ性環境を維持するような措置が必要である。

5.2 停滞性地下水中のフッ素とヒ素の関係

停滞した地下水や閉塞した環境にある宙水中では、溶存酸素や水素イオンが有機物等との反応で消費されるために、水質が還元的で弱アルカリ性になる。とくに、水質が極めて還元になると帯水層中の水酸化鉄が不安定になって分解するが、同時に水酸化鉄に吸着していたヒ素も水中に溶けだす⁴⁾。

一方、帯水層中にイライトのような雲母粘土鉱物が存在する場合、水質が還元的になり、pH が弱アルカリ性になるような深層地下水にはフッ素が溶出し易くなる。

以上のことから、水酸化鉄や碎屑性の雲母を含むような陸成堆積物が帯水層を形成していて、そこに深層地下水が停滞して存在する場合、地下水中にはヒ素とフッ素の両方が高い濃度で検出され、両イオンの濃度間で正の相関を示すことになる。このような事例は第四紀沖積平野に厚く堆積した氾濫原堆積物中の深層地下水に見ることができる。例えば、濃尾平野の地下水^{103), 154)} が

よく研究された事例であり、アルゼンチン^{155), 156)} やイタリア¹⁵⁷⁾、メキシコ¹⁵⁸⁾ の地下水においても、ほぼ同様にフッ素がヒ素と正の相関を示す事例が報告されている。

6. 自然由来フッ素の溶出メカニズム

6.1 黒雲母からの溶出

渡邊ほか¹⁵⁹⁾ は、広島花こう岩中の黒雲母のフッ素含有量 (平均 263 mg/kg) を EPMA 分析によって明らかにし、黒雲母が地下水フッ素汚染の原因と考えた。

Chae et al.^{160), 161)} は花こう岩及びそれから分離した黒雲母について溶出試験を行い、フッ素は黒雲母から溶出するが、同時に斜長石から溶出するカルシウムと反応して螢石を沈殿するため、その濃度は制御されることを示した。

藤山¹⁶²⁾ は、筑後川温泉 (上記 4.5 参照) のフッ素の起源についての研究で、湧出母岩である杷木花こう閃緑岩中の黒雲母を EPMA で定量分析し、フッ素が平均して 0.3 wt% 含まれていることを示した。さらに同岩石から黒雲母のみを分離し溶出実験を行い、酸性の水 (pH 5.8) よりも温泉水の pH に近い弱アルカリ性の水 (pH 8.4) を用いた方が、 F^- が 2 倍程度多く溶出することを明らかにした。

島田¹⁶³⁾ は主に福岡市内に広く分布する白亜紀の早良花こう岩中の雲母類について、フッ素全含有量を EPMA によって分析した。その結果、白雲母に 0.61 ± 0.41 wt% ($n = 5$)、黒雲母に 1.21 ± 0.54 wt% ($n = 6$) 含まれていた (図-3) ことから、これらの雲母が福岡市博多区南部の地下水中のフッ素 (1.01 ~ 3.20 mg/L) の起源と考えた。

このように、フッ素は花こう岩類中の黒雲母や白雲母の水酸基を置換 ($\text{F}/(\text{OH} + \text{F} + \text{Cl}) < 0.7$) して存在している場合が多い。このことから、裂か水型地下水や温泉水中のフッ素はその起源を湧出母岩である花こう岩類に求めることができる。この場合、雲母から

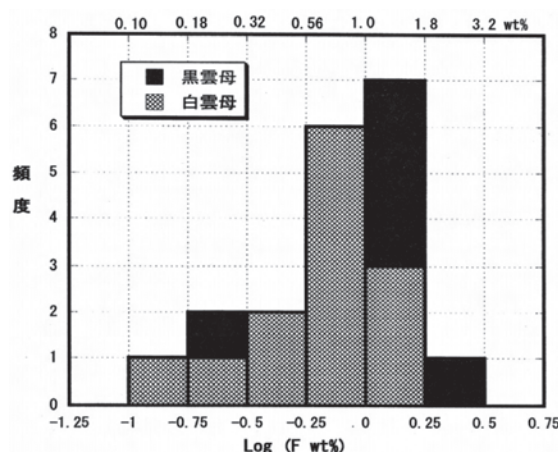


図-3 早良花こう岩中の黒雲母、白雲母におけるフッ素全含有量のヒストグラム¹⁶³⁾

Fig. 3 Histogram of the F contents in biotite and muscovite of Sawara-type granite, Fukuoka Prefecture (Shimada, 2002 unpublished).

のフッ素の溶出を促すのはNa-HCO₃型の水質で、しかもpHが弱アルカリ性を示す水の存在であり、ここでは雲母のF⁻と弱アルカリ性水のOH⁻によるイオン交換が進み、F⁻が溶出する¹⁶⁴⁾。

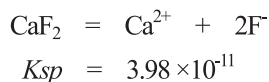
6.2 イライトからの溶出

沖積平野の地下水(間隙水)の場合も黒雲母と同様で、帯水層内にイライトが含まれていると条件によってはフッ素が溶出する。特に、後背地に花こう岩類が分布しているような場合は、堆積物中にイライトや雲母類が多く含まれている。地下水が被圧・停滞していると、水質は弱アルカリ性になるので、イライト等のF⁻が水中の水酸化イオン(OH⁻)とのイオン交換反応によって溶出する。

6.3 螢石からの溶出

先に述べた関⁹⁵⁾は、鉍化変質地帯の螢石・白雲母を含む岩石(砂岩、頁岩)と鉍化変質域外の岩石についてフッ素の含有量と溶出量の関係を明らかにし、表流水中のF⁻は岩石中の螢石の溶解によって供給されていると結論した。このように、螢石は錫・タングステンやモリブデンなどの鉍脈を伴うような花こう岩類に限って産出するので、地下水中のフッ素の溶出起源としては局所的で比較的特殊なケースといえる。

では、螢石はどの程度水に溶けるのであろうか。まず、化学式を書いて溶解度積(K_{sp})をKrauskopf⁵⁰⁾から引用する。



この化学式から、カルシウムイオン濃度[Ca²⁺]とF⁻濃度[F⁻]との関係は[Ca²⁺] = [F⁻]/2で示されるので、25℃における平衡状態におけるF⁻濃度[F⁻]は次のように計算できる。

$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{F}^-]^2 = ([\text{F}^-]^3)/2$$

$$\therefore [\text{F}^-] = 4.30 \times 10^{-4} \text{ M} = 8.2 \text{ mg/L}$$

螢石は25℃の水にわずかに溶けて、最終的には8.2 mg/Lのフッ素濃度を示すことが分かる。ところが、水の温度が上昇するとフッ素濃度も上がる。図-4に示したように、螢石の溶解度は温度とともに上がり90℃付近では約2倍に達する。水が純水ではなく電解質を含む場合(たとえば、汽水や海水のようなNaCl成分を含む水の場合)は、塩濃度が上がるほど溶解度は急激に上昇する。この関係も図-4に示されている¹⁶⁵⁾。

温度が上がると螢石の溶解度が高くなってフッ素濃度が上昇すると述べたが、このことを実証的に示した事例がある。それはメキシコのサン・ルイス・ポトシ市で行われた風土性フッ素症の疫学調査¹⁶⁶⁾である。この町の95%の住民が市営井戸52本からの地下水を飲用に使っているが、その水にはフッ素が含まれ

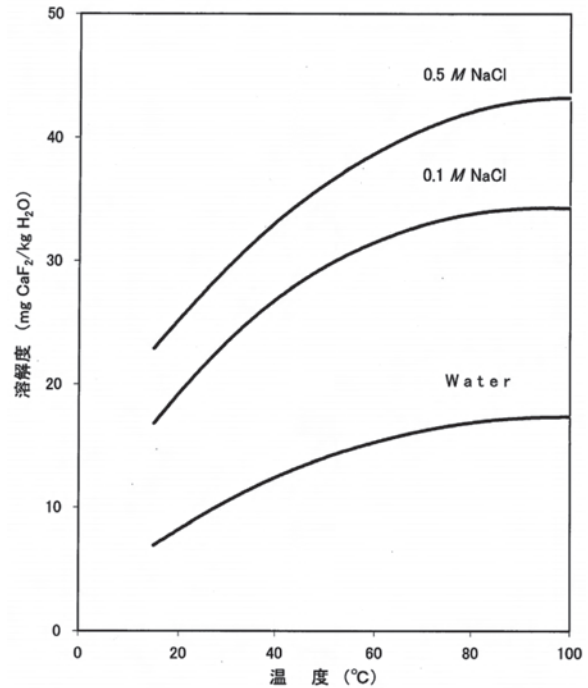


図-4 螢石の溶解度曲線¹⁶⁵⁾

Fig. 4 Solubility of fluorite with temperature in pure water and NaCl solutions (Holland and Malinin, 1979) .

ていることが以前から分かっていた。その濃度は、市内の401箇所の給水蛇口で採水し分析したところ、検出限界以下から最高5.8 mg/Lまでの広い範囲を示した。そのうちの市内13の蛇口で採水した水について、15分間沸騰させてフッ素を分析したところ、平均して沸騰前の約2倍の濃度を示したのである。この事実から、ほとんどの住民がこの地下水を日常的に料理にも使っているので、結果的にフッ素濃度を高めて摂取していることになり、斑状歯をはじめとするフッ素症を発症する原因になっているとの指摘がなされた。

この報告では、沸騰水のフッ素濃度が上がる理由について言及していないが、その理由は次のように考えられる。F⁻に富む地下水の水質はCa-Na-HCO₃型と思われ、ほぼ螢石の飽和溶解度に達していると考えられる。その水を沸騰させると、螢石の溶解度が上がるために、カルシウムイオンもF⁻も共に濃度は高くなるが、カルシウムイオンは炭酸カルシウムとして沈殿しはじめる。大気中の炭酸ガスと平衡にある水では、炭酸カルシウム(カルサイト)の溶解度は水温の上昇とともに下がる(図-5)⁵⁸⁾からで、ヤカンや電気ポットに付着する水あかと同じ現象が起きる。そのため、沸騰水は冷めてもカルシウムイオン濃度が低下し螢石に不飽和な水となるが、F⁻は高い濃度のままとなるからである。

6.4 アパタイトからの溶出

アパタイト族鉍物である水酸アパタイトやフッ素アパタイトは、一般に花こう岩類に随伴鉍物として微量ながら常に含まれている。両鉍物の溶解度積は次のと

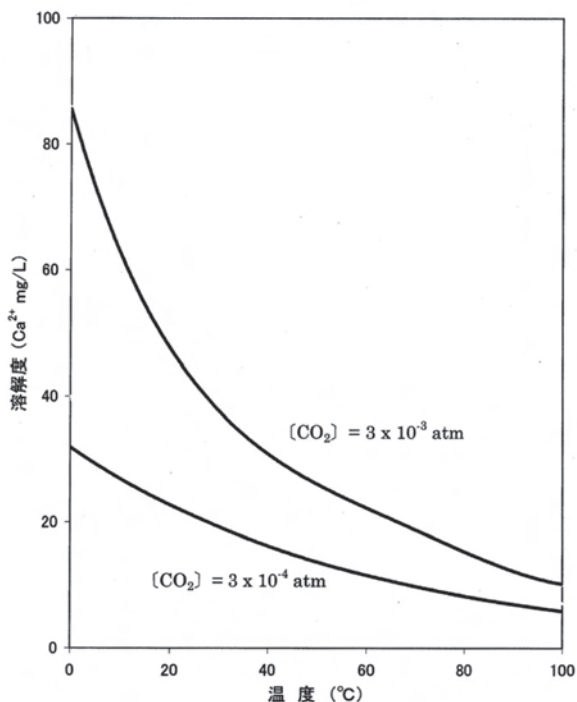


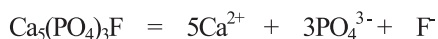
図-5 カルサイトに飽和した水におけるカルシウムイオン濃度の温度変化⁵⁸⁾。(大気中の値は 3.8×10^{-4} atm)

Fig. 5 Decrease of Ca^{2+} in a saturated solution of calcite pure water with increasing temperature at two partial pressure of CO_2 .

おりである⁵⁰⁾。



$$K'_{sp} = 1.58 \times 10^{-58}$$

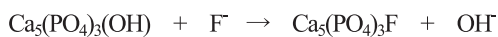


$$K''_{sp} = 3.98 \times 10^{-61}$$

これらの溶解度積 (K'_{sp} , K''_{sp}) は蛍石の K_{sp} に比べてはるかに小さい値である。このことから、両鉱物は水に対して溶けないことは明らかなので、地下水中のフッ素の溶出源として考慮する必要はない。

また、2つの溶解度積を比べるとフッ素アパタイトの方がより溶けにくく、さらに両者の中間組成を持つフッ化水酸アパタイト ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F})$) の溶解度積は 6.31×10^{-63} と極小値¹⁶⁷⁾ をとる。

歯のほうろう質の部分は水酸アパタイト ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) からなるが、 F^- が添加されると次式の反応によってフッ素アパタイト ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) に変化し、虫歯 (う蝕) に対してより抵抗性が高くなる (2.5参照)。



この変化に関して興味深い話がある。考古学や地質学の分野では、地層内から掘り出された動物の骨の年代がしばしば議論されることがある。新鮮な骨の材質はフッ素が少ないが、地下水に接して埋没した骨は年代とともにフッ素の量が増加しているため、骨の

中のフッ素の全含有量はその骨の古さ (年代) をおおよそ教えてくれるのである⁵⁰⁾。

7. 自然由来フッ素による地下水汚染事例

7.1 花こう岩分布域におけるフッ素汚染地下水

① 六甲山地東部地域

兵庫県六甲山地東部、特に宝塚市内で斑状歯が多発していたことは古くから知られていたが、斑状歯問題が住民の間に大きな関心事となったのは、「宝塚市斑状歯専門調査会」が組織された1971年のことである²⁷⁾。これがわが国における斑状歯研究の最初といわれる。この調査会による疫学的調査結果は近藤²⁷⁾に要約されている。一方、フッ素の起源に関しては、日下・佐川¹⁶⁸⁾は六甲山系の河川水の水質を調査し、フッ素 (最高2.76 mg/L) は花こう閃緑岩よりも黒雲母花こう岩地帯の河川水に多いと指摘している。鶴巻・桜本¹⁶⁹⁾・¹⁷⁰⁾は同地区の表流水や湧水、地下水を分析し、フッ素濃度が極めて高いこと (最大23.6 mg/L) を示した。さらに同地区の花こう岩のフッ素全含有量が全岩 (200 ~ 900 mg/kg) と黒雲母 (1,000 ~ 6,000 mg/kg) との間で正の相関を示すことを明らかにし、フッ素の溶出源は黒雲母であると結論した。

② 福岡市博多区南部地区

福岡市による地下水概況調査で、博多区南部の井戸水から基準値を超えてフッ素 (最高3.5 mg/L) が検出された。汚染地区を特定するための水質分析を広域に実施したところ、水質は花こう岩中の裂か水で、Ca-Na-HCO₃型を示し、pH = 7.2 ± 0.5 (n=23) であった。さらに、 F^- はモリブデンイオンとの間で最も高い正の相関を示した。モリブデンは近傍の丘陵の花こう岩中に石英-輝水鉛鋳脈として発達することから、花こう岩について全岩分析を行った。その結果、特に白雲母を含む花こう岩が高いフッ素全含有量 (3,850 mg/kg) を示し、土壌溶出量も高かった。これらの結果から地下水フッ素汚染は花こう岩が溶出源であると見なされた¹⁷¹⁾。一方、廣田ほか¹⁷²⁾は、モリブデン鋳脈の中に蛍石の存在を見出し、これがフッ素の起源と考えた。これらのことから、花こう岩は汚染地帯以外にも広く分布することから、白雲母及び蛍石の両方を含む花こう岩からのフッ素の溶出が地下水汚染の原因と結論された。

7.2 フッ素に汚染された深層地下水

① 変成岩中の裂か水

水質検査で偶然にフッ素濃度が高い井戸水が見つかったことがある。場所は、三郡変成岩 (風化した泥質片岩) からなる小高い丘陵が東西に細長く伸びていて、その山麓に沿うように30件ほどの農家が東西1.5 kmの範囲に点在しているところである。各家の前面には水田からなる沖積平野が広がり、家々の背後には杉や竹林が植林されていて、工場や事業所は全く見当

たらない。どの家にも井戸（深度15～70 mのボーリング井戸）が掘られ、三郡変成岩中の裂か水が生活水として利用されてきた。

保健所の指導による井戸水の水質検査が一斉に行われた結果、フッ素濃度は9本が0.94～1.70 mg/L、18本が0～0.23 mg/Lのバイモーダル分布を示した。奇妙なことに、フッ素濃度が高い井戸は水平距離で150 m以内のごく狭い範囲内に限られていた。イオン分析の結果、フッ素濃度が低い井戸水はCa-HCO₃型でNO₃⁻が1.0～40 mg/Lを示したのに対して、フッ素濃度が高い井戸水はNa-HCO₃型でNO₃⁻が0.7 mg/L以下と明瞭な違いを示した。

周辺の地質調査の結果、フッ素濃度が高い井戸付近には、変成岩の基盤に北西—南東に延びる断層が走っていることが分かった。以上のことから、断層破碎帯にそってフッ素濃度が高い深層地下水が上昇している、広く分布する浅層地下水に混入していると考えられた。一方、フッ素濃度の低い井戸水は典型的な浅層地下水からなり、肥料等の人為汚染の影響をわずかではあるが受けていることも判明した。なお、これらの井戸水についてほぼ同じ日に一斉に水温を測った結果、フッ素濃度が高い方は17.4±0.4℃、低い方は16.5±1.1℃となり、水温からもフッ素を含んだ深層地下水の上昇・混入が裏付けられた。

② 北津軽平野の深層地下水

1970年代中頃、北津軽平野地域の児童に斑状歯の発現率が高いことが判明し、たびたび疫学調査が実施された^{173)・174)}。同時に飲料水の水源である地下水の水質及び地質の調査が実施された。その結果、地下水のフッ素濃度は浅井戸では0.1 mg/L未満であるのに対し、深井戸（深度200～300 m）は0.3～1.0 mg/Lと高いことが明らかになった^{27)・175)}。地質は、表層部が第四紀層からなり、その下位には鮮新統の砂岩や砂質シルト岩が分布している、これが深層地下水の帯水層になっていた。しかし、地質別のフッ素全含有量は平均130±43 mg/kgであり、堆積岩にしては低い値を示した¹⁷⁵⁾。松田¹⁷⁶⁾によれば、この地区の飲料水は、掘削深度100～300 mの23水源（深層地下水）から簡易水道によって供給されていて、水道水から0.31～3.68 mg/Lのフッ素を検出した。水質はpHが7.2～8.7を示し、FとCl及びClとNaとの間に高い相関を示した。一方、近隣に分布する温泉（黒石、大鰐、碓ヶ関）の水質を調査したところ、0.4～3.6 mg/Lのフッ素を含み、陽イオン組成はNa > Ca > Mgを示し、地下水と類似していることが分かった¹⁷⁵⁾。

津軽平野の地下水については、かつて1960年代に未開発地域産業用水源調査¹⁷⁷⁾が実施されていた。それを見ると、被圧地下水であって、100 m以深の地下水の水温は全般に高く、深度200 m付近で25℃を越えているものも少なくない。地温勾配は3.6℃/100 mと7.7℃/100 mの2地域があり、一部には9.1℃/100 mという異常に高い地区があると報告されている。

以上を総合すると、北津軽平野地域の深層地下水のフッ素は温泉起源と考えられ、地下水の一部にフッ素含有塩化物泉が混入しているものと思われる。

③ 韓国南西部の深層地下水

韓国の南東部 Pohang-Gyeongju 地域の地下水は、フッ素濃度が基準値（1.5 mg/L）を越えるものが少なくない。特に深度500 mを越える井戸の水は平均9.43 mg/Lを示す。この地域の地質は白亜紀～第三紀の花こう岩類によって構成されていて、高濃度のフッ素含有地下水の検出地点は直線状に分布していて、明らかに花こう岩類中に発達した断層（Yangsan fault, Ulsan fault）の位置と密接な関連がある。水質、酸素・水素同位体比、地質構造などのデータから、フッ素含有地下水は深層で循環している古地下水であり、断層破碎帯に沿って地表近くに上昇していると結論された¹⁷⁸⁾。

8. フッ素汚染の原因調査

8.1 人為汚染の事例

土対法による調査（大部分が土壤溶出量調査）や地下水の水質調査結果から重金属等が基準値を超えて検出されると、新聞等に報道される。その事例を全国各地から日々丹念に集め、ホームページに掲載しているのが国内重金属関連ニュース（渡部和男氏作成）¹⁷⁹⁾である。このニュースから、フッ素に限って報道された件数を拾ってみると、平成20年（32件）、19年（43件）、18年（35件）、17年（31件）となる。その事例を見ると、汚染地のほとんどが工場・事業場跡地であることから、原因は人為汚染の件数が多いように思われる。

フッ素による人為汚染源は、アルミニウム精錬工場（2.2水晶石の項参照）、製鉄所やリン肥料工場（2.2アパタイトの項参照）、石炭や練炭の燃焼（4.1参照）が主なものである。

公表された有名な人為汚染の例として、旭硝子株式会社船橋工場の跡地における地質汚染（土壌及び地下水汚染）の事例がある。この会社は自主的に行った調査結果を2005年5月に自社のホームページで発表した。その中で、この工場ではブラウン管用ガラスの原料としてフッ素をはじめ鉛、ヒ素、ホウ素を、またガラス成型用の金型表面のめっき液としてクロムを使っていたことを明らかにしている¹⁸⁰⁾。また、これらの重金属等の物質が地中に漏洩し、製品等のガラス片が地面に散逸したために土壌汚染や地下水汚染を生じたこと、汚染原因についても明確に述べている。調査の結果、フッ素は1,337区画のうち371区画で土壌の溶出量が基準値を超過し、最大54 mg/Lを示した。また、深度5 m付近にある粘土層の上面に溜まった宙水には最大160 mg/L、深度10 m付近の地下水には最大1.7 mg/Lのフッ素が含まれていた。その後、段階的に浄化工事を実施し、しかもその経緯を絶えずホームページで公表していたが、2007年10月には土壌浄化工事が完了したと報告している¹⁸¹⁾。

表-10 主な工業用フッ化物の溶解度^{180),181)}

Table 10 Representative industrial products of fluorides and their solubility values.

製品名	化学式	溶解度		用途	対応する鉱物
		(g/100g 水)	(F mg/L)		
フッ化ナトリウム	NaF	4.3 (25°C)	19,500	木材防腐剤, ガラス製造用融材	ピリオーマイト
ケイフッ化ソーダ	Na ₂ SiF ₆	0.44 (0°C)	2,670	磁器の釉薬, 乳白ガラスの製造	マラドライト
人造氷晶石	Na ₃ AlF ₆	0.039 (25°C)	212	アルミニウム製錬用融材	氷晶石
フッ化マグネシウム	MgF ₂	0.0076 (18°C)	46	レンズ, プリズム, リチウム電池	セラライト
フッ化カルシウム	CaF ₂	0.0017 (26°C)	8.3	光学レンズ材, 人造氷晶石原料	螢石

8.2 合成フッ化物の溶解度

人為汚染源を解明する場合、合成フッ化物や副産物として回収されるフッ化物（2.2参照）の種類とその水に対する溶解度を理解しておくことは重要である。一般的な合成フッ化物の種類と溶解度を表-10^{182), 183)}に示した。化合物の溶解度は水100 gに溶ける溶質の量（グラム数）で文献等に示されている。その数値から計算で求めたフッ素の溶解度（F mg/L）も併記したが、化合物によって溶解度は多様であり、また温度依存性があるので注意が必要である。

8.3 人為汚染か自然由来かの判断

環境省によれば、すべての地下水は（たとえ自然的原因であっても）人の健康を保護する上から環境基準（フッ素0.8 mg/L以下）が適用されるし、基準は直ちに達成・維持されるよう努めるべきとしている。しかし、自然的原因による場合に限っては基準の達成期間を特に設けていない（平成9年3月13日環境庁告示）。ところが、現実にはそれが自然的原因によるのか、それとも人為的か、あるいは両者が重複しているのかは直ちにはわからない。

全国の自治体による概況調査でフッ素が基準値を超えた井戸数²⁾は、平成20年度（23本）、19年度（41本）、18年度（32本）となっている。過去10年間における超過件数のうちで、汚染原因の把握が特定または推定された井戸数（229本）の内訳表²⁾によると、自然的要因75%、工場・事業場22%、廃棄物3%となっている。この結果から、概況調査によって判明した地下水フッ素汚染の大多数が自然的要因によるものであり、またその中で人為汚染によると特定されたものの大部分は工場・事業場からであることが分かる。さらに、過去に地下水にフッ素汚染が見つかった事例について、その原因をどのように特定したについても、アンケート結果が要約されている。それによると、自然的要因によると判断がなされた根拠は「周辺に発生源が存在しない」が最も多く、次いで「文献や過去の調査報告から自然的要因による汚染地域であるとわかっていた」となっている。根拠の拠り所は人為的原因者がいないという消去法である。

富永ほか¹⁸⁴⁾は、福岡市東区の九州大学箱崎キャンパス近傍の地下水について地球化学的な調査・研究を行った。その結果、地下水は表層に分布する完新世の

箱崎砂層（層厚6 m）を帯水層とする不圧水であり、水質はCa-HCO₃型であって一般的な浅層地下水に近いものであった。ところが、採取した35箇所の井戸水のうち1箇所のみから高濃度（2.3 mg/L）のフッ素が検出された。この地下水はNa-Cl型を示し電気伝導度も高く、明らかに他と異なる水質を示した。問題の井戸付近には木工所の材木置場が屋外に存在することから、木材の表面に一般的に塗布されているフッ化ナトリウム（NaF）のような水溶性の防腐剤が、降水に溶け出し、地下水を汚染している可能性が高いと推測された。局所的な地下水フッ素汚染を、水質の特徴とフィールド調査から人為汚染と判断した事例である。

ブラジルのリオ・グランデ・ド・スル州で最高11 mg/Lと異常にフッ素濃度が高い地下水が見つかった。原因究明調査では、人為汚染と自然由来の2つの仮説が立てられ、地下水について酸素、水素、硫黄、窒素の安定同位体比が測定された。その結果、硫黄同位体比（ $\delta^{34}\text{S}$ ）は肥料のそれに近似していたが、窒素同位体比（ $\delta^{15}\text{N}$ ）と酸素同位体比（ $\delta^{18}\text{O}$ ）の取りうる領域は肥料の取りうる領域と明らかに異なるものであった。このことから、フッ素の起源は長期にわたる水岩石相互作用によるものであり、自然由来と判断された¹⁸⁵⁾。

8.4 フッ素汚染原因究明のための調査項目

フッ素汚染が見つかった場合、その原因を明らかにするためには次のような方法が有効と思われる。

① バックグラウンドの把握

地下水の場合、汚染範囲を確定するための系統的な水質分析を行い、累積頻度分布図を用いてフッ素濃度のしきい値（バックグラウンドと異常値の境界値）を求める方法がある⁹⁵⁾。一方、土壌の溶出量が基準値を越えた場合は、まず全含有量データ（自然対数値を用いる）についてヒストグラムを書くことよい。ピークが左右対称に近い正規分布を示せば自然由来と判断できるが、2つのピークからなるバイモーダル分布になれば自然由来と人為汚染の重複した土壌である可能性が高い。

② 地下水の水温測定

フッ素汚染域と非汚染域の両方においてほぼ同じ時間帯に地下水の、水温、電気伝導度を測定する。フッ素濃度が高いほど水温やpHが高い場合は、2種類の水が混合している可能性が高い。電気伝導度はフッ素

濃度と正の相関を示す場合と負の相関を示す場合のどちらもあるが、いずれの場合も原因の特定につながることが多い。

③ 地下水の年代測定

地下水の帯水層内における滞留時間、すなわち地下水の年代を知ることは、汚染の原因解明にとって重要な情報になる。地下水年代測定法には10種類以上のさまざまな方法が知られているが、その方法によって測定できる年代の範囲が異なる¹⁸⁶⁾。沖積平野や洪積段丘における地下水の場合、通常滞留時間が50年未満のものが多く、従来からトリチウム法が用いられてきた。しかし、核実験によるトリチウムの大量発生から50年以上も経過したことから、壊変が進行して降水中の濃度がバックグラウンド値に近くなってきたため、有効性が低下してきた。

これに替わって、最近用いられている年代測定法にCFCs法がある。CFCs(クロロフルオロカーボン類)は人工的に合成された物質であり、上述(2.6章)のようにフロンガスとして利用されてきた。その大気中における濃度は1940年代から継続的にデータが蓄積されている。それを見ると1990年前半まで単調に増加し、それ以降はほぼ横ばいを示したが、近年はわずかながら減少しはじめてきている。この物質は化学的に安定なために天水に混入・溶解してもその濃度を保持することから、また測定が比較的容易なことから、若い地下水(滞留時間が10~50年程度)の年代推定に有効なトレーサーとして欧米を中心に使用されてきた¹⁸⁷⁾。わが国でも2006年からいくつかのフィールドで導入されて成果を挙げている^{188), 189)}。ただし、工場由来の人為的なCFCsが付加されているような場合には適用できない¹⁹⁰⁾。

④ 共存微量元素分析

最近、フッ素及び共存する元素を同時に定量する粒子線励起X線分析(PIXE)による分析法が開発された¹⁹¹⁾。このような同時分析法が普及すれば、フッ素のみならず共存する他の有害元素との相関関係がより明確になり、汚染原因や起源の究明がより効率的に進展するものと期待される。

⑤ 安定同位体比測定

上述(5.2.3, 8.2章)したように、水質化学分析結果に加えて、酸素・水素・硫黄・窒素の安定同位体比の値を総合的な判断基準に加える方法である。最近は、測定装置が普及し民間の分析機関でも迅速にできるようになった。

9. フッ素の土壤含有量・溶出量試験の問題点

9.1 土壤含有量基準と自然的レベル

重金属等による地下水汚染が見つければ、たとえそれが自然的原因であると分かっても地元住民にとっては恐怖心をぬぐえないので、行政は飲用制限・禁止の周知を図り、水道がなければ新設するなどの措置を取

る。ところが汚染の公表は、基準値を超えたのは何件とか、基準値の何倍であったとか、というような表現でなされる。これでは人の健康に対して直ちに問題があると受け取られてもしかたがない。基準値自体が健康被害に関するリスク評価のあたかも絶対的な値として受け止められているからである。

汚染が見つかった段階で対処や処理法を考える上で最も重要なことは、フッ素に関する基準値はどのような理由から定められたか再確認することである。

フッ素の含有量基準については、土対法では4,000 mg/kg以下と定められている。これは環境省公表資料¹⁹²⁾によると、6歳までの子供の土壤摂取量を200 mg/日、大人の場合は200 mg/日とし、365日摂取して胃酸で土壤中のフッ素が溶解して100%体内に吸収されるものとし、その摂取量が地下水からの摂取量と同じレベルになるように設定されている。したがって、十分に安全側に立脚した基準値のように思える。地球化学的にみると、4,000 mg/kgを越える土壤含有量を示す地質は、ほぼ100%雲母鉱物だけで構成されているような極めて特殊な土壤を想定しなければならない。

一方、含有量基準が4,000 mg/kg以下であっても、それが自然的レベルの範囲にあるかどうかの目安として、フッ素の全含有量の上限値を700 mg/kgと定めている。この数値は、全国10都市の延べ193地点で土壤試料の値の平均値+3 σ の値から求められた¹⁹³⁾。この値はクラーク数(640 mg/kg)に近似した値で一見合理的に見える。しかし、クラークは地球規模の平均値レベルであって、汚染問題を調査するような限られた土地において1つの数値でもって自然的レベルを一律に判断するには大きな問題がある。たとえば、未風化黒雲母の多いマサ土からなる土壤あるいは岩石ではこの値をオーバーすることは当然あり得るので、都市の沖積平野の土壤のみから得られた値を基準にするのは問題が多い。現実問題として、山岳地帯のトンネルの掘削土にまでこれが適用され、ひいてはその掘削土の処理が産業廃棄物と同様な扱いがされているから、看過できない問題となっている。日本における地質の多様性を考慮すると、地域による自然的レベルを把握する迅速で簡単な試験方法の確立が早急に求められる。当然、地質を考慮した地域別のレベルを明らかにすべきである。それが困難であれば、後述するように少なくとも、地域特有の自然的レベル(バックグラウンド)の求め方を具体的にマニュアル化する必要がある。

9.2 土壤溶出量基準の設定根拠とその意味

フッ素の土壤溶出量基準は0.8 mg/L以下であり、人の健康に関する環境基準及び水道水質基準によっている(表-5)。これらの土壤溶出量基準の設定根拠は斑状歯の発生予防の観点¹⁹⁴⁾からであり、次のような疫学調査結果によっている。すなわち、フッ素濃度3 mg/L以上の水を飲んでいるところでは95%の人が斑状歯になり、1 mg/Lでは15%、0.8 mg/Lでは見

られなかった¹⁹⁵⁾というものである。したがって現状では、それ以上の明白なリスク評価によっているわけではない¹⁹⁶⁾。厚生労働省によるフッ素の水道水質基準に関する根拠資料²⁵⁾には、明らかな発がん性を示すデータはないという2002年のIARC(国際がん研究機関)によるクライテリアが引用されている。

次のような厚生労働省による見解¹⁹⁷⁾も再確認しておきたい。「基準は、毎日2リットルを生産にわたって連続的に飲み続けても人の健康に害を及ぼさない水準を基にしているのであって、一時的に基準値をある程度超えても直ちに健康上の問題に結びつくものではない。」

一方、WHO(世界保健機関)のフッ素飲料水ガイドラインは1.5 mg/L(表-5)であり、欧州連合でもこの値を採用しているが、米国環境保護庁(USEPA)の飲用水最大汚染レベル値は4 mg/Lである。いずれも、わが国の基準よりも緩やかである。

ところで、ミネラルウォーターとは地下水を原水とし、ろ過・沈でん・加熱殺菌以外の処理をしていない飲料水をいう。これについての原水の水質基準は食品衛生法に定められていて、フッ素は2 mg/L未満となっている(表-5)。これも環境基準より緩やかなものとなっていて、土対法の溶出量基準値を絶対視すべきでない理由がここにもある。なお、ミネラルウォーターのフッ素濃度については、平成6(1994)年に当時の厚生省は食品保健課長通達(衛食第214号)を都道府県等関係者あてに送付している。その内容は、フッ素濃度が0.8 mg/Lを超える場合は7歳未満の乳幼児の飲用を控えるよう、またミネラルウォーター類の製造に際してはフッ素濃度を表示するよう指導することというものであった。しかし、現在市販されているミネラルウォーター類に濃度が表示されたものは全く見当たらない。

市販の緑茶やウーロン茶には環境基準・水道水質基準を越えるものがあることを、今回(2.3章)具体的に指摘した。これらの清涼飲料水は誰でも買って飲めるし、乳幼児に対する制限も何らなされていない。このことから、土対法のフッ素についての溶出量基準は再検討されなければならない。

9.3 土壌溶出量試験における課題

土対法で定められているフッ素の溶出量とは、平成15年の環境省告示第18号による試験の値である。この試験の結果、フッ素が溶出量基準(0.8 mg/L)を超えると、たとえ溶出の原因が自然由来と結論されても、健康への影響があるとの理由から、土地取引上はなかなか理解が得られない。しかし、フッ素の溶出量基準は、上述(9.2章)したように、ヒ素等の他の重金属等とは評価基準が異質なものになっており、はたしてこの基準を絶対視する必要があるかという大きな疑問がわく。

また、溶出量試験の方法自体についての疑問は、すでに島田⁴⁾でも述べたが、固液比1:10がはたして自然

環境を反映する適切な比率かどうかである。この試験方法は、昭和48年環境庁告示第13号の「産業廃棄物に含まれる有害物質の検定方法」とほとんど同じである¹⁹⁸⁾。この告示は現在までに小さい改正がたびたび行われたているが、固液比1:10については全く変わっていないし、これがそのまま土対法でも踏襲されている。米国やカナダにおける溶出量試験は、固液比が1:20である。これは、いろいろな比率について試験した結果、この比率がカラム試験の結果に最も近かったことから定められた¹⁹⁹⁾。

水岩石相互作用の観点から見ると、水岩石比(固液比の逆数)が10より小さくなる場合は続成作用(未固結堆積物が堆積中及び堆積後に化学的・物理的变化を受けて、固結した堆積岩に移り変わる現象)や変成作用(岩石が、始めに形成されたときと異なった温度・圧力・化学的条件のもとで、本質的に固体のままで新しい条件に適合するように鉱物の種類や岩石組織を変える現象)のような閉鎖系の場合であって、変質作用(岩石が熱水と接し、熱水からの成分の添加や岩石からの成分の溶脱が起こる現象)のような開放系の場合は水岩石比が数10倍以上にもなる²⁰⁰⁾。一般には、水岩石比が大きければそれだけ物質が移動しやすく水と岩石の組成がともに変化する²⁰¹⁾。土対法で問題にしているのは土壌や岩石から地下水への重金属等の溶出であって、しかもその地下水は移動し周辺環境を汚染することを前提にしている。したがって、明らかに開放系の水岩石相互作用を問題視していることから、水岩石比は10よりも大きな数字(たとえば固液比1:20とか1:30)で検証してみる必要がある。現行の溶出量試験法における固液比の値は40年近くも前の値であり、再検討し見直すべきである。見直した結果が、重金属等の項目によって皆同じ固液比にならないことは考えられる。なぜなら、たとえばフッ素とヒ素では溶出媒体が明らかに異なるからである。

9.4 分析時期によって溶出量が違う問題

宮城県仙台市内に広く分布する新第三紀鮮新世の仙台層群竜の口層は海成層であって、シルト岩、泥岩、砂岩及び凝灰岩からなる。これらの堆積岩からは、ヒ素、カドミウム、セレン、モリブデン、アンチモン、亜鉛等の重金属等を溶出する可能性があるとの指摘が、2006年発行の土壌・地質汚染評価基本図(1:50,000仙台地域)の解説書²⁰²⁾に記されている。

最近、この竜の口層の分布域に新しい地下鉄の路線が計画され、ボーリングによる地質調査が行われた。さらに、掘削土の処分方法の検討を目的とした重金属等の溶出量試験が、得られたボーリングコアについて行われた。その結果、掘削直後のコアから基準値を超えるヒ素が検出された。そこで確認の意味から、掘削して数カ月経過した既存のコアについても溶出量試験を行ったところ、不思議なことに、ヒ素はすべて基準値以下を示し新たにカドミウム及びフッ素が基準値を

越えたのである。この時のフッ素の溶出量は0.12～0.92 mg/Lで試験直後のpHは3.3～4.3であった。

新旧コアにおける溶出量の違いは次のように説明された。すなわち、新鮮なコアは弱アルカリ性を示したのでヒ素が溶出したのであり、古いコアでは、含まれていた微細な黄鉄鉱が酸化分して強酸性になったため、含有量が比較的高いカドミウムやフッ素の溶出を招いた²⁰³⁾。この考えは、新鮮なコアについて過酸化水素による強制酸化させた試料の溶出量試験を行って正しいことが証明された。しかし、これらの重金属等は地層中ではどこにどのような状態で存在するのかは不明のままである。丸茂²⁰⁴⁾は、竜の口層の凝灰質砂岩の一部にカドミウムが比較的高い含有量(11.3 mg/kg)で濃集していること、またCd / Znの重量比が0.29を示すことから、堆積時に海水中のカドミウムや亜鉛が何らのメカニズムで凝灰質砂岩に固定されたと推論している。

フッ素については、どこにどのような形態で分布するのか、酸性で溶出し中性～弱アルカリ性の条件で溶出しないのはなぜか、早急に実証的な調査研究が強く望まれる。というのは、竜の口層は特異な地層ではないし、同様な海成層は日本の各地に存在するからである。

10. 水質汚濁防止法と温泉排水の問題

水質汚濁防止法が平成13年7月に改正され、フッ素がホウ素や硝酸性窒素とともに新しい排水基準の規制対象になった。フッ素の場合8 mg/L(海域に排出するときは15 mg/L)以下というのが新たな排水基準である(表-5)。この法律は、工場や事業所等からの排水中のフッ素などの濃度を規制するのが本来の目的である。その基準に直ちに対応できない業種については猶予期間が与えられ、その間暫定排水基準(フッ素15～50 mg/L, ホウ素500 mg/L)が適用されることになった。

ところが、その業種に温泉旅館が含まれていたので大きな社会問題になった。というのは、上記(4.5章)のように温泉水にフッ素を高濃度(8～300 mg/L)含む例は少なくなく、その温泉をかけ流しで利用している旅館は多いからである。さらに深刻な問題は、排水からフッ素やホウ素を除去し処理するためには、装置の面で莫大な費用がかかることが分かり、旅館業の死活問題にもなりかねないからである。

環境省はフッ素・ホウ素除去装置のコストに見合う技術開発支援を環境技術実証事業(フッ素等廃水処理技術分野)²⁰⁵⁾として行ってきたが、平成18年度に2件の実証試験データが公表されただけで、技術の認証・認可は実現せず、暫定基準の適用をさらに3年間延期し平成25年6月末までとした。

この問題に関して、誰もが次のような疑問を抱く。(1)日帰り温泉には適用せず、温泉旅館だけを規制するのはなぜか、(2)排水量でなく濃度を基準にする

のはなぜか、(3)排水の水質の問題なら、源泉の水質でなくて温泉旅館からの排水自体を問題にすべきではないか、(4)排水を地下水等で希釈して放流した場合はどうか、(5)排水処理によってフッ素やホウ素を回収すれば、資源リサイクルとして有効利用は保証されるのか等である。環境省はもっと分かりやすく、丁寧な説明を繰り返し行うべきであるし、この問題には旅館業法や公衆浴場法も関連しているので、所轄官庁である厚生労働省とも協働で、より説得力のある迅速な対応を望みたい。

11. まとめ

- ① 自然的原因による地下水のフッ素汚染は、その大部分が花こう岩中の黒雲母や地層中の雲母粘土鉱物に由来している。
- ② 停滞性の深層地下水は一般に弱アルカリ性でナトリウム炭酸水素型の水質を示すので、帯水層内に黒雲母や雲母粘土鉱物が存在するとそれらからフッ化物イオンの溶出が起きやすい。
- ③ カルシウムイオンとフッ化物イオンを十分に含む地下水の場合、フッ素濃度は螢石の溶解度によって制約されるが、その水を汲み上げて加熱・沸騰させると、カルシウム濃度が低下し、逆にフッ素はさらに高い濃度を示すので注意を要する。
- ④ 土対法によるフッ素の土壌含有量及び溶出量の取り扱いについては、長期的に過剰に摂取すると斑状菌を発症するという設定根拠を充分確認しながら、自然界におけるフッ素の存在度・分布についての理解を深めて対処すべきである。
- ⑤ 身近にある温泉水や市販されているお茶等にはフッ素濃度が高いものがあるので、摂取量に関する総合的なリスク評価が求められる。
- ⑥ フッ素の土壌溶出量試験は自然界(水岩石相互作用)を反映していないと思われるので、再検討が必要である。
- ⑦ フッ素を含む地下水の汚染原因究明には、人為汚染と自然由来の両方の作業仮説を立て、水質分析に加えて安定同位体(酸素、水素、硫黄、窒素)比を測定して検証を行うのが望ましい。
- ⑧ フッ素による土壌汚染の場合、人為汚染か自然由来かの判断には、地域によって異なるバックグラウンド値の迅速な把握が肝要であり、そのための新しい調査・分析法のマニュアル化やデータベースの構築が急務である。

謝辞

本総説作成に際し、九州大学大学院医学研究院衛生医学分野の平田美由紀医学博士には原稿の校閲をいただき、多くのご教示を賜った。同分野の田中昭代講師には重要な文献の提供をいただいた。国立健康・栄養研究所の徳留信寛理事長には専門用語に関する貴重な

ご助言を賜った。ここに記して謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) 長倉三郎・井口洋夫・江沢 洋・岩村 秀・佐藤文隆・久保亮五(編)(1998):岩波理化学辞典. 第5版,1854p., 岩波.
- 2) 環境省水・大気環境局(2009):平成20年度地下水質測定結果. 81p. <<http://www.env.go.jp/water/report/h21-03/full.pdf>> [accessed Dec. 31, 2009].
- 3) 日本水道協会(2009):平成19年度水道統計, 水質分布表, 原水平均値. <<http://www.jwwa.or.jp/mizu/list.html>> [accessed Dec. 31, 2009].
- 4) 島田允堯(2009):自然由来重金属等による地下水・土壌汚染問題の本質:ヒ素. 応用地質技術年報, No. 29, 29-57.
- 5) Perroud, P.(2009): *Athena Mineralogy*, Dep. Miner., Fac. Earth Sci., Univ. Geneva. <<http://un2sg4.unige.ch/athena/mineral/mineral.html>> [accessed Apr. 30, 2009].
- 6) Gaines, R. V., Skinner, H. C. W., Foord, E. E., Mason, B. and Rosenzweig, A.(1997): *Dana's New Mineralogy*. 8th ed., 1819p.
- 7) 吉田國夫(1992):鉱産物の知識と取引-工業用鉱物編-. 19-39. 通商産業調査会.
- 8) Cryolite, Minerals Zone. <<http://www.mineralszone.com/minerlas/cryolite.html>> [accessed July 6, 2009].
- 9) 石原舜三(2005):岐阜県平岩ほたる石鉱床の地質と日本の螢石鉱床区における重要性. 地質調査研究報告, **56**, 167-176.
- 10) 地質調査所(1952):螢石(附)水晶石. 日本鉱産誌, **BII**, 273-293.
- 11) 地質調査所(1959):日本鉱産誌(A) 総論. 391p.
- 12) British Geological Survey(2009): *World Mineral Production*. 109p. <<http://www.bgs.ac.uk/mineralsuk/commodity/world/archive/home.html>> [accessed Sep. 22, 2009].
- 13) 石原舜三(2005):フッ素に富む国, モンゴル:オンゴライトを訪ねて. 地質ニュース, No. 610, 6-16.
- 14) 櫻井欽一博士還暦記念事業会(1973):櫻井鉱物標本. 177p.
- 15) Matuura, S., Kokubu, N., Wakimoto, S. and Koga, A.(1954): Fluorine content in Plants. *Mem. Fac. Sci., Kyushu Univ.*, Ser. C, **2**, 1-35.
- 16) Matuura, S., Kokubu, N., Wakimoto, S. and Tokimasa, M.(1954): The fluorine in the tea. *Mem. Fac. Sci., Kyushu Univ.*, Ser. C, **2**, 37-47.
- 17) Matuura, S., Kokubu, N., Watanabe, S. and Samesima, Y.(1955): Fluorine content in insects. *Mem. Fac. Sci., Kyushu Univ.*, Ser. C, **2**, 75-79.
- 18) Matuura, S., Kokubu, N., Watanabe, S. and Samesima, Y.(1955): Fluorine content in animals. *Mem. Fac. Sci., Kyushu Univ.*, Ser. C, **2**, 81-93.
- 19) 松浦新之助・国分信英(1972):フッ素の研究—自然界における分布とその役割—. 150p., 東京大学出版会.
- 20) 国分信英(1988):フッ素の化学. 153p., 裳華房.
- 21) Cao, J., Zhao, Y., Liu, J., Xirao, R. and Sangbu, D.(2000): Environmental fluoride content in Tibet. *Environ. Res.*, Sec. A, **83**, 333-337.
- 22) 新村哲夫・長瀬博文・荒谷哲雄・鏡森定信(2006):市販のお茶飲料および中国茶葉浸出液中のフッ素濃度. 富山県衛生研究所年報,(29), 152-156.
- 23) 木村 優(1993):微量元素の世界. 190p., 裳華房.
- 24) 厚生労働省(2003):水質基準の見直しにおける検討概要, 基11 ふっ素. 厚生科学審議会生活環境水道部会議事録. <<http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/kijun/dl/k11.pdf>> [accessed Aug. 31, 2010].
- 25) Dar, M. A., Sankar, K. and Dar, I. A.(2010): Fluorine contamination in groundwater: a major challenge. *Environ. Monitoring Assess.*, Online First, 3 April 2010, 14p.
- 26) 環境省(2007):温泉利用基準(飲用利用基準)(平成19年10月1日付け環自総発第071001002号 <http://www.env.go.jp/nature/onsen/docs/kijun_inyo.pdf> [accessed July, 2, 2009].
- 27) 近藤 武(1991):地域性歯牙フッ素症. 140p., 口腔保健協会.
- 28) Colorado Springs Dental Society(2009): History of dentistry in the Pikes Peak region. <<http://www.cs-ds.org/history.asp>> [accessed July 2, 2009].
- 29) 蟹澤聰史(2002):フッ素の岩石学への適用—再訪—. 地質ニュース, No. 578, 50-62.
- 30) 日本水道協会(2001):上水試験方法解説編(2001年版), 254-258.
- 31) ジョン・レニハン著(山越幸江訳)(1991):証人席の微量元素. 258p., 地人書館.
- 32) 日本水道協会(2000):水道水へのフッ素添加について厚生省及び日本水道協会の見解. <http://www.jwwa.or.jp/teiki/free/free_53216552.html> [accessed July 2, 2009].
- 33) 山岸 敦・加藤一夫・中垣晴男(2007) 950ppm F フッ化ナトリウムおよびモノフルオロリン酸ナトリウムのエネメル質耐酸性に及ぼす影響. 口腔衛生学会誌, **57**, 13-21.
- 34) 小原篤夫(2008):ドクターに聞く.(平成20年6月22日, 西日本新聞記事).

- 35) 馬淵久夫編(1994):元素の事典. 304p., 朝倉.
- 36) Grandjean, P. and Olsen, J. H.(2004): Extended follow-up of cancer incidence in fluoride-exposed workers. *Jour. Nat. Cancer Inst. Denmark*, **96**, 802-803.
- 37) 日本口腔衛生学会(2002):学会声明「今後のわが国における望ましいフッ化物応用への学術支援」. <<http://www.kokuhoken.or.jp/jsdh/statement01.html>> [accessed July, 1, 2001].
- 38) Cao, J., Liu, J., Tang, L., Sangbu, D., Yu, S., Zhou, S., Yu, Y. and Qu, H.(2005): Dental and early-stage skeletal fluorosis by fluoride in brick-tea. *Fluoride*, **38**, 44-47.
- 39) Cao, J., Zhao, Y. and Liu, J.(1998): Safety evaluation and fluorine concentration of Pu'er brick tea and Bianxiao brick tea. *Food Chem. Toxicol.*, **36**, 1061-1063.
- 40) 北爪智哉・石原 孝・田口武夫(1993): フッ素の化学. 197p., 講談社.
- 41) 森山嘉亮・道広憲秀・清水光郎・宮崎 清(2008):土壌及び植物中のRa-226またはフッ素のU-238との濃度関係について. 岡山県環境保健センター年報, 32号, 75-81.
- 42) Commission of the European Communities (2005) <<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ.do?uri=COM:2005:0618:FIN:en:PDF>> [accessed July 2, 2009].
- 43) 小高良介・益永茂樹(2006):東京湾におけるフッ素系界面活性剤の環境挙動. 水環境学会誌, **29**, 221-228.
- 44) 西野貴裕・船久保千景・高澤嘉一・柴田康行・佐々木裕子(2008):都内水環境におけるPFOSの汚染源解明調査. 東京都環境科学研究年報, 2008, 18-23.
- 45) 西野貴裕・藤波浩美・小俣貴寛・高島佑一・高橋明宏・高澤嘉一・佐々木裕子・柴田康行・北野 大(2009):都内水環境における有機フッ素化合物の汚染源解明調査. 東京都環境科学研究年報, 2009, 3-9.
- 46) 三重県環境保全事業団ホームページ. <http://www.mec.or.jp/main/topics/t_shosai.php?no=42&OVRAW> [accessed July, 2, 2009].
- 47) Goldschmidt, V. M.(1954): *Geochemistry*, A. Muir, ed., 730 p., Clarendon Press.
- 48) Taylor, S.(1964): Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **28**, 1273-1285.
- 49) Bowen, H. J. M.(1979): *Environmental Chemistry of the Elements*. 333p., Acad. Press.
- 50) Krauskopf, K. B.(1979): *Introduction to Geochemistry*, 617p., McGraw-Hill.
- 51) Mason, B. and Moore, C. B.(1982): *Principles of Geochemistry*. 4th ed., 344 p., John Wiley & Sons.
- 52) Wedepohl, K. H.(1995): The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, 1217-1232.
- 53) Krauskopf, K. B. . and Bird, D. K.(1995): *Introduction to Geochemistry*. 3rd ed., 647p., McGraw-Hill.
- 54) Ivanov, V. V.(1996): In R. Salminen et al., eds., (2004): *Geochemical Atlas of the Eastern Barents Region*. Elsevier, 548p.
- 55) Togashi, S., Imai, N., Okuyama-Kusunose, Y., Tanaka, T., Okai, T., Koma, T. and Murata, Y.(2000): Young upper crustal chemical composition of the orogenic Japan Arc. *Geochim. Geophys. Geosyst.*, **1**, (11), 1049-1082.
- 56) 富樫茂子・今井 登・奥山(楠瀬)康子・田中 剛・岡井貴司・狛 武・村田泰章・青山秀喜(2001):日本列島の“クラーク数”,若い島弧の上部地殻の元素存在度. 地質ニュース, No. 558, 25-33.
- 57) 今井 登・寺島 滋・太田充恒・御子柴(氏家)真澄・岡井貴司・立花好子・富樫茂子・松久幸敬・金井 豊・上岡 晃・谷口政碩(2004):日本の地球化学図. 209p., 産業技術総合研究所地質調査総合センター.
- 58) Faure, G.(1991): *Principles and Applications of Inorganic Geochemistry*. 626 p., MacMillan Pub.
- 59) Kokubu, N.(1956): Fluorine in rocks. *Mem. Fac. Sci., Kyushu Univ., Ser. C*, **2**, 95-149.
- 60) 佐藤賢司・酒井 豊・石渡康尊・田中正生・楠田隆(2001):井戸水中のふっ素・ほう素の由来調査事例. 日本地質学会第108年学術大会講演要旨, O-358, 179.
- 61) 竹田栄蔵(1981):本邦における石炭中の微量成分に関する研究. 地調月報, **32**, 583-682.
- 62) 木村龍男(1993):石炭中の微量元素の地球化学. 資源地質, **43**, 187-204.
- 63) Swaine, D. J. and Goodarzi, F.(1995): *Environmental Aspects of Trace Elements in Coal*. 312p., Kluwer Acad. Pub.
- 64) Blowes, D. W., Ptacek, C. J., Jambor, J. L. and Weisener, C. G.(2005):The geochemistry of acid mine drainage. In Holland, H. D. and Turekian, K. K. eds., *Environmental Geochemistry*, 149-204, Elsevier.
- 65) Liu, G., Zheng, L., Qi, C. and Zhang, Y.(2007): Environmental geochemistry and health of fluorine in Chinese coals. *Environ. Geol.*, **52**, 1307-1313.
- 66) Dai, S. and Ren, D.(2006): Fluorine concentration of coals in China - An estimation considering

- coal reserves. *Fuel*, **85**, 929-935.
- 67) Grigore, M., Sakurovs, R., French, D. and Sahajwalla, V.(2008) : Mineral matter in coals and their reactions during coking. *Intern. J. Coal Geol.*, **76**, 301-308.
- 68) 劉 丹・西岡将輝・定方正毅(2003) : 中国炭中のフッ素の形態と燃焼時のフッ素の挙動. 日本エネルギー学会誌, **82**, 679-685.
- 69) Yoshida, M., Takahashi, K., Yoneharu, N., Ozawa, T. and Iwasaki, I.(1971): The fluorine, chlorine, bromine, and iodine contents of volcanic rocks in Japan. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 1844-1850.
- 70) 蟹沢聰史・青木謙一郎(1980) : 岩石中におけるフッ素の挙動とその岩石学への応用. 岩鉱, 特別2号, 325-333.
- 71) Ishikawa, K., Kanisawa, S. and Aoki, K.(1980) : Content and behavior of fluorine in Japanese Quaternary volcanic rocks and petrogenetic application. *Jour. Volcanol. Geotherm. Res.*, **8**, 161-175.
- 72) 蟹沢聰史・青木謙一郎(1980) : 岩石中におけるフッ素の挙動とその岩石学への適用. 岩鉱物鉱床学会誌特別号, 2号, 325-333.
- 73) 石原舜三・寺島 滋(1977) : ベースメタル・スズ鉱床探査指標としての花崗岩類中の塩素・弗素含有量. 鉱山地質, **27**, 191-199.
- 74) Kanisawa, S., Tanaka, H. and Nakai, Y.(1979) : Behaviour of fluorine in granitic rocks from the Abukuma Plateau, the Ryoke Zone and the San-in Zone, Japan. *Jour. Geol. Soc. Japan*, **85**, 123-134.
- 75) Nedachi, M., Kanisawa, S. and Yamamoto, M.(1984) : Chlorine and fluorine contents of the Neogene granitic rocks in Kyushu, Japan. *Mining Geol.*, **34**, 437-446.
- 76) 村上允英・蟹沢聰史・石川賢一(1983) : 高知県足摺岬産第三紀火成岩類の高フッ素含有量. 岩鉱, **78**, 497-504.
- 77) 今岡照喜・中島和夫・村上允英(1991) : 高知県足摺岬Aタイプ花崗岩中のガリウム. 岩鉱, **86**, 354-363.
- 78) Bailey, J. C.(1977) : Fluorine in granitic rocks and melts: A review. *Chem. Geol.*, **19**, 1-42.
- 79) Yang, X-M. and Lentz, D. R.(2005) : Chemical composition of rock-forming minerals in gold-related granitoid intrusions, southwest New Brunswick, Canada: implications for crystallization conditions, volatile exsolution, and fluorine-chlorine activity. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **150**, 287-305.
- 80) Eadington, P. J. and Nashar, B.(1978) : Evidence for the magmatic origin of quartz-topaz rocks from the New England batholiths, Australia. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **67**, 433-438.
- 81) Liu, C. S., Ling, H. F., Xiong, X. L., Shen, W. Z., Wang, D. Z., Huang, X. L. and Wang, R. C.(1999): An F-rich, Sn-bearing volcanic-intrusive complex in Yabei, South China. *Econ. Geol.*, **94**, 325-341.
- 82) 梶座圭太郎・田切美智雄(1979) : 日立地方, 山上地方の変成岩類の全岩及び含水鉱物中のフッ素の挙動. 岩鉱, **74**, 287-293.
- 83) 柴 正敏(1981) : 茨城県, 筑波地方の泥質変成岩類の白雲母, 黒雲母および全岩中のフッ素の挙動. 弘前大学理科報告, **28**, 48-53.
- 84) Tsunogae, T., Osanai, Y., Owada, M., Toyoshima, T., Hokada, T. and Crowe, W. A.(2003): High fluorine pargasites in ultrahigh temperature granulites from Tonagh Island in the Archean Napier complex, East Antarctica. *Lithos*, **70**, 21-38.
- 85) Bose, S., Das, K and Fukuoka, M.(2005) : Fluorine content of biotite in granulite-grade metapelitic assemblages and its implications for the Eastern Ghats granulites. *Eur. J. Mineral.*, **17**, 665-674.
- 86) 菅原 健(1964) : 陸水の新しい化学的考察について(その1, その2, その3). 用水と廃水, **6**, 227-230, 317-321, 403-408.
- 87) 鎌田政明(1956) 地球化学討論会(東京) 講演要旨(松浦・国分, 1972, p. 26).
- 88) 小林重喜(1958) 日本化学会第11年会(東京) 講演要旨(松浦・国分, 1972, p. 26).
- 89) 福島大学屋上雨水中のフッ素イオン雨量加重月平均濃度(2002年2月~2005年12月), 福島大学気圏環境解析研究室(渡邊 明教授)ホームページ. <<http://www.sss.fukushima-u.ac.jp/~may/f.pdf>> [accessed Apr. 2, 2009].
- 90) 安藤 満(2000) : 石炭燃焼に伴う大気汚染による健康影響と疾病予防に関する研究(概要). 国立環境研究所特別研究報告, SR-33-2000, 41p.
- 91) Dai, S., Li, W., Tang, Y., Zhang, Y. and Feng, P.(2007) : The sources, pathway, and preventive measures for fluorosis in Zhijin County, Guizhou, China. *Applied Geochem.*, **22**, 1017-1024)
- 92) Fazlul Hoque, A. K. M., Khaliqzaman, M., Hossain, M. D. and Khan, A. H.(2003) : Fluoride levels in different drinking water sources in Bangladesh. *Fluoride*, **36**, 38-44.
- 93) 野口喜三雄・後藤達夫(1965) : 東京都内河川水のフッ素含量. 日本化学雑誌, **86**, 908-913.
- 94) 国分信英・佐伯 潔・藤塚昭子(1980) : 多摩川

- の化学的研究 I. 電気通信大学報, **31**, 101-106.
- 95) 関 陽児 (1989) : 高取スズ・タンゲステン鉱脈鉱床の水地化学探査—フッ素の有効性—, 鉱山地質, **39**, 311-323.
- 96) Dissanayake, C. B. and Weerasooriya, S. V. R. (1986) : Fluorine as an indicator of mineralization - Hydrogeochemistry of a Precambrian mineralized belt in Sri Lanka. *Chem. Geol.*, **56**, 257-270.
- 97) 日本河川協会編 (2004) : 2002日本河川水質年鑑. 838p.
- 98) 環境省 (2008) : 公共用水域 (河川, 湖沼, 海域) 常時監視結果における環境基準項目の検出状況概要. 中央環境審議会, 水環境部会, 環境基準健康項目専門委員会 (第8回), 資料 6-1-1.
- 99) Msonda, K. W. M., Masamba, W. R. L. and Fabiano, E. (2007) : A study of fluoride groundwater occurrence in Nathenje, Lilongwe, Malawi. *Phys. Chem. Earth, Parts A/B/C*, **32**, 1178-1184.
- 100) 後藤達夫 (1955) : 地下水中のフッ素の化学的挙動について, 1. 2. 3. 水, **37**(5), 22-32;(8), 24-30;(11), 30-33.
- 101) 北野堅一・森 洋隆・堀部京子・南部敏博・今井準三・白木康一 (1973) : 岐阜県内飲料水水質調査について. 岐阜県衛生研究所報, No. 18, 14-22.
- 102) 坂井田 稔・久米茂行・高田文子・岡田 登・中村建次・田中庸央 (2001) : 愛知県における地下水中のふっ素. 愛知県環境調査センター所報, No. 29, 115-120.
- 103) 増永信夫・猿渡健次・水野 勝・石川 創・片岩憲成 (2008) : 愛知県内の地下水中のふっ素に関する研究. 愛知県環境調査センター所報, No. 36, 23-27.
- 104) 猿渡健次・水野 勝・片岩憲成 (2008) : 愛知県内の地下水のふっ素について (要旨). 平成19年度愛知県環境調査センター研究発表会.
- 105) 広川満哉 (1982) : 阿蘇南郷谷の地下水および温泉の性質と起源. 九大理学部地質学科卒業論文, 108p.
- 106) 小笹康人 (2004) : 熊本県における地下水質の地域特性 (第1報) —メッシュ地図による pH, ふっ素の分布状況—. 熊本県保健環境科学研究所報, No. 33, 43-48.
- 107) 小笹康人 (2005) : 熊本県における地下水質の地域特性—メッシュ地図による視覚化の検討—. 全国環境研会誌, **30**, 239-245.
- 108) Jacks, G., Bhattacharya, P., Chaudhary, V. and Singh, K. P. (2005) : Controls on the genesis of some high-fluoride groundwaters in India. *Applied Geochem.*, **20**, 221-228.
- 109) Suthar, S., Garg, V. K., Jangir, S., Kaur, S., Goswami, N. and Singh, S. (2008) : Fluoride contamination in drinking water in rural habitations of Northern Rajasthan, India. *Environ. Monit. Assess.*, **145**, 1-6.
- 110) Smedley, P. L., Zhang, M., Zhang, G. and Luo, Z. (2003) : Mobilization of arsenic and other trace elements in fluvio-lacustrine aquifers of the Huhhot basin, Inner Mongolia. *Applied Geochem.*, **18**, 1453-1477.
- 111) Hitchon, B. (1995) : Fluorine in formation waters, Alberta Basin, Canada. *Applied Geochem.*, **10**, 357-367.
- 112) 奥野久輝 (1941) : 温泉の化学的研究 (第七報) 温泉のフッ素含量 (其二) 及びフッ素比色用 Foster 法の改良. 日本化学会誌, **62**, 1154-1157.
- 113) Okuno, H. (1942) : Studies on fluorine in the mineral springs. *Jour. Fac. Sci., Hokkaido Univ.*, Ser. III, **3**, 93-171.
- 114) 国分信英・竹内節子 (1980) : 東北日本の温泉のフッ素含有量. 電気通信大学報, **31**, 97-100.
- 115) Yoshiike, Y. (2003) : Variation in the chemical composition of Obuki spring, Tamagawa hot springs (1951-2000). *Geochem. J.*, **37**, 649-662.
- 116) 野口喜三雄・相川嘉正・樽井茂樹・内藤哲也 (1975) : 群馬県草津温泉及びその周辺の温泉のフッ素含量. 温泉科学, **26**, 26-33.
- 117) 酒井幸子・氏家淳雄・木崎喜雄 (1982) : 群馬県下の温泉水中のフッ素について. 温泉科学, **33**, 9-23.
- 118) 国分信英・増尾節子 (1961) : 奥多摩地域の鉱泉水のフッ素含有量. 温泉科学, **12**, (3/4), 69-72.
- 119) 川本 博・阿部修治・飯島南海夫 (1985) : 熱水成分濃度の直線関係 (その1) - 下呂温泉マグマ発散物組成比の推定. 温泉工学会誌, **19**, 63-67.
- 120) 下呂温泉集中管理源泉 (混合泉) 成分表. <<http://www.rakuda-j.net/onsen/gifu/gero6.htm>> [accessed Nov. 10, 2009].
- 121) 湯の峰温泉湯の峯荘, 成分表. <<http://www.beenet.gr.jp/onsen/wakayama/yunomine/yunominesou/bunseki.htm>> [accessed Nov. 10, 2009].
- 122) 阿部喜久男 (1986) : 紀伊半島中南部温泉水中のフッ素含有量. 地調月報, **37**, 479-489.
- 123) 真木 強・武智拓郎・山竹定雄・江口 茂・島木 勉 (1976) : 道後温泉群の地球化学的考察. 温泉工学会誌, **11**, 55-67.
- 124) 道後温泉本館, 成分表. <<http://www5f.biglobe.ne.jp/~akiesumi/dougo.htm>> [accessed Nov. 10, 2009].
- 125) 湯田温泉あさくら: 温泉成分表 <<http://www.asakura.cc/ons.html>> [accessed Nov. 10,

- 2009].
- 126) 湯田温泉(ミックス泉):成分表) <<http://yudaonsen.com/outline/analysis.html>> [accessed Nov. 10, 2009].
- 127) 天神ゆの華温泉:成分表) <<http://www.sfbiglobe.ne.jp/~akiesumi/tenjinyunohana.htm>> [accessed Nov. 10, 2009].
- 128) 松浦新之助・国分信英・古賀昭人・鮫島 悌・渡辺昌介・脇元作郎(1956):福岡県下の温泉水中の弗素の含有量. 福岡県衛生研究所報, 4号, 36.
- 129) 古賀昭人(2002):原鶴温泉を中心に一列に並ぶ温泉群. 地熱エネルギー, **27**, 298-302.
- 130) 片寄 純(2002):福岡県原鶴温泉の生成機構に関する地球化学的研究. 九大理学部地球科学科卒業論文.
- 131) 金原啓司・阪口圭一(1989):日本の主要地熱地域の地質と温泉・変質帯分布. 地質調査所報告, No. 270, 482p.
- 132) 産業技術総合研究所地質調査総合センター(2005):日本の温泉・鉱泉分布図及び一覧(第2版). CD-ROM版.
- 133) 佐藤比奈子・石山大三・水田敏夫・松葉谷治・村上史一(2010):秋田県玉川温泉の温泉水と温泉沈殿物の地球化学的特徴. 資源地質, **60**, 15-24.
- 134) 真木 強(1983):道後温泉のフッ素イオンの起源について. 温泉工学会誌, **18**, 22-27.
- 135) 真木 強・田頭和恵・井上 智・武智拓郎(1997):温泉の地球化学的研究—道後温泉のフッ素イオンの起源について—. 温泉工学会誌, **25**, 49-58.
- 136) Giggenbach, W. F.(1988): Geothermal equilibria. Derivation of Na-K-Mg-Ca geothermometers. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 2749-2765.
- 137) 大西富雄(1957):南九州温泉の化学的研究, 第3報, 南九州温泉水のフッ素含有量. 鹿児島大学理科報告, No. 6, 51-58.
- 138) 世取山 守・長門顕子・仁木喜治・大森亮一・谷田部秀夫・鈴木秀夫(1991):栃木県下の温泉中のフッ素イオンと泉温の関係について. 温泉工学会誌, **24**, 45-51.
- 139) 矢野美穂・川元達彦・巻幡希子・英保次郎(2005):兵庫県北部の温泉の飲用利用基準から泉質特性. 兵庫県立環境科学研究センター紀要, No. 2, 81-85.
- 140) 松浦新之助・国分信英(1955):佐賀県下の温泉水中のフッ素含有量. 温泉科学, **6**, (3), 36-39.
- 141) Guo, O., Wang, Y. and Liu, W.(2008): B, As, and F contamination of river water due to wastewater discharge of the Yangbajing geothermal power plant, Tibet, China. *Environ. Geol.*, **56**, 197-205.
- 142) 清崎 淳子・及川和彦・田口幸洋・千葉 仁(2006):大分県八丁原地熱地帯小松地獄の温泉水の地球化学的特徴. 福岡大理学集報, **36**, 15-23.
- 143) 野上健治・井口正人・石原和弘・平林順一・味喜大介(2004):火山噴火様式と火山噴出物中の揮発成分の挙動に関する研究. 京大防災研年報, No. **47**, B, 765-771.
- 144) 吉田 稔・大島峰治(2007):始良カルデラ大規模火砕活動による噴出物のフッ素, 塩素含有量. 火山, **52**, 89-103.
- 145) 内川 啓・吉田 稔・平林順一(1992):雲仙火山1991 - 92活動火山岩の塩素, フッ素含有量. 日本火山学会講演予稿集, 104.
- 146) 菊地雄輝・北 逸郎・糸井龍一(2002):マグマ性フッ素の放出現象とその環境汚染. 日本地熱学会平成14年講演要旨集, B47.
- 147) Honda, F. and Mizutani, Y.(1968): Silicon content of fumarolic gases and the formation of a siliceous sublimate. *Geochem. J.*, **2**, 1-9.
- 148) Garrels, R. M. and Christ, C. L.(1965): *Solutions, Minerals, and Equilibria*. 450p., Harper & Row.
- 149) 竹野直人(2005):Eh-pH図アトラス—熱力学データベースの相互比較. 産業技術総合研究所地質調査総合センター研究資料集, No. 419.
- 150) Skjelkvale, B.(1994): Factors influencing fluoride concentrations in Norwegian lakes. *Water Air Soil Poll.*, **77**, 151-167.
- 151) Agarwal, M., Rai, K., Shrivastav, R. and Dass, S.(2002): A study on fluoride sorption by montmorillonite and kaolinite. *Water Air Soil Poll.* **141**, 247-261.
- 152) U. S. Department of Health and Human Services(2003):*Toxicological Profile for Fluorides, Hydrogen Fluoride, and Fluorine*. 356p.
- 153) 古澤邦夫(2004):ゼータ電位の測定. ぶんせき, 2004-5, 247-254.
- 154) 島田允堯(2009):地下水からなぜ重金属が検出されるのか—自然的原因によるヒ素・フッ素汚染—. プレワークショップ「環境リスクと地下水・土壌汚染」講演資料, 15-26, 第15回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会.
- 155) Gomez, M. L., Blarasin, M. T. and Martinez, D. E.(2009): Arsenic and fluoride in a loess aquifer in the central area of Argentina. *Environ. Geol.*, **57**, 143-155.
- 156) Francisca, F. and Carro Perez, M. E.(2009): Assessment of natural arsenic in groundwater in Cordoba Province, Argentina. *Environ. Geochem. Health*, **31**, 673-682.
- 157) Vivona, R., Preziosi, E., Made, B. and Giuliano,

- G.(2007) : Occurrence of minor toxic elements in volcanic-sedimentary aquifers: a case study in central Italy. *Hydrogeol. Jour.*, **15**, 1183-1196.
- 158) Armienta, M. A. and Segovia, N.(2008) : Arsenic and fluoride in the groundwater of Mexico. *Environ. Geochem. Health*, **30**, 345-353.
- 159) 渡邊克晃・平田貴志・地下まゆみ・小笠原 洋・北川隆司(2005) : 広島花崗岩中の黒雲母のフッ化物イオン含有量. *粘土科学*, **44**, 191-198.
- 160) Chae, G. T., Yun, S. T., Kwon, M. J., Kim, Y. S. and Mayer, B.(2006) : Batch dissolution of granite and biotite in water: Implication for fluorine geochemistry in groundwater. *Geochem. J.*, **40**, 95-102.
- 161) Chae, G. T., Yun, S. T., Mayer, B., Kim, K. H., Kim, S. Y., Kwon, J. S. Kim, K. and Koh, Y. K.(2007) : Fluorine geochemistry in bedrock groundwater of South Korea. *Sci. Total Environ.*, **385**, 272-283).
- 162) 藤山雄哉(2005) : 溶出実験に基づいた非火山性温泉中のフッ素の起源に関する研究. 九大理修士論文.
- 163) 島田允堯(2002) : 早良花崗岩の黒雲母の化学組成 - 特にフッ素について(未発表).
- 164) Guo, Q., Wang, Y., Ma, T. and Ma, R.(2007) : Geochemical processes controlling the elevated fluoride concentrations in groundwaters of the Taiyuan Basin, Northern China. *J. Geochem. Explor.*, **93**, 1-12.
- 165) Holland, H. D. and Malinin, S. D.(1979) : The solubility and occurrence of non ore minerals. In *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, 2nd ed., H. L. Barnes ed., 471-474, John Wiley & Sons.
- 166) Grimaldo, M., Borja-Aburto, V. H., Ramirez, A. L., Ponce, M., Rosas, M. and Diaz-Barriga, F.(1995) : Endemic fluorosis in San Luis Potosi, Mexico. *Environ. Res.*, **68**, 25-30.
- 167) Aoba, T.(1997) : The effect of fluoride on apatite structure and growth. *Critical Reviews Oral Biol. Med.*, **8**, 136-153.
- 168) 日下 讓・佐川直史(1974) : 六甲山系河川水の水質. *日本化学会誌*, **1974**, 2322-2327.
- 169) 鶴巻道二・桜本勇治(1985) : 近畿地方における高フッ素地下水の起源について. *日本地下水学会誌*, **27**, 1-16.
- 170) Tsurumaki, M. and Sakuramoto, Y.(1976) : Genesis of high fluoride water in the Rokko Mountains, Hyogo Prefecture, Japan. *Jour. Geosci. Osaka City Univ.*, **20**, 1-17.
- 171) 中牟田啓子・廣田敏郎・松原英隆(2001) : 福岡市における地下水のフッ素汚染について. *福岡市保健環境研究所報*, No. 26, 98-102.
- 172) 廣田敏郎・中牟田啓子・廣中博見(2002) : 地下水中のフッ素汚染源と推定される鉱石の分析. *福岡市保健環境研報*, No. 28, 101-105.
- 173) 飯島洋一・田沢光正・松田和弘・奈良吉剛・久米田俊英・高江洲義矩(1978) : 北津軽地方における飲料水中のフッ素濃度群別歯牙フッ素症発現に関する疫学的研究. *口腔衛生学会誌*, **28**, 285-294.
- 174) 飯島洋一・高江洲義矩・稲葉大輔・宮沢正人・田沢光正(1987) : 天然フッ素地区・北津軽における飲料水中のフッ素濃度別の歯牙フッ素症発現に関する疫学的研究. *口腔衛生学会誌*, **37**, 688-696.
- 175) 飯島洋一・稲葉大輔・宮沢正人・田沢光正・片山剛(1985) : フッ素地区地質(1985)の層別フッ素濃度分析. *口腔衛生学会誌*, **35**, 378-383.
- 176) 松田和弘(1982) : 津軽平野の歯牙フッ素症(斑状歯)発現地域における飲料水と周辺温泉群の水質(要旨). *温泉科学*, **32**, 132.
- 177) 尾崎次男・菅野敏夫(1965) : 津軽平野の被圧地下水—東北地方総括調査研究—. *地質調査所月報*, **16**, 25-35.
- 178) Kim, K. and Jeong, G. Y.(2005) : Factors influencing natural occurrence of fluoride-rich groundwater : a case study in the southeastern part of the Korea Peninsula. *Chemosphere*, **58**, 1399-1408.
- 179) 渡部和男(2009) : 国内重金属関連ニュース2007-2009, <<http://www.maroon.dti.ne.jp/bandaikw/news/metal/japan/japanmetal.htm>> [accessed Apr. 30, 2009].
- 180) 旭硝子株式会社(2005) : 船橋工場跡地の土壌・地下水調査結果及び今後の対策について. <<http://www.agc.co.jp/news/2005/0527.html>> [accessed Oct. 26, 2009].
- 181) 旭硝子株式会社(2007) : 船橋工場跡地における土壌浄化工事について(その5). <http://www.factory_funabashi.html> [accessed Oct. 26, 2009].
- 182) 森田化学工業(株)製品情報: フッ化水素酸とその塩類. <<http://www.morita-kagaku.co.jp/product/C-HAC.html>> [accessed Mar. 20, 2010].
- 183) 田中 穰(編)(1954) : 実験化学便覧. 620p., 共立出版.
- 184) 富永 武・石橋純一郎・島田允堯(2002) : 福岡市東区箱崎・筥松地区の地下水 - 特にフッ素汚染について. *地球惑星科学関連学会2002年合同大会講演要旨*, H060-P003.
- 185) Casagrande Marimon, M. P., Knöller, K. and Roisenberg, A.(2007) : Anomalous fluoride

concentration in groundwater - is it natural or pollution? A stable isotope approach. *Isotopes Environ. Health Studies*, **43**, 165-175.

186) 長谷川琢磨 (2008) : 広域地下水流動評価のための地下水年代測定技術. 平成20年度自然災害軽減・メンテナンス技術研究連絡会 <<http://criepi.denken.or.jp/jp/civil/result/preentation/H20shizen/32.pdf>> [accessed July 2, 2009].

187) Busenberg, E. and Plummer, L. N.(1992) : Use of chlorofluorocarbons(CCl₃F and CCl₂F₂) as hydrologic tracers and age-dating tools: the alluvium and terrace system of central Oklahoma. *Water Resour. Res.*, **28**, 2257-2283.

188) 前田有紀子・徳永朋祥・浅井和見・浅井和由 (2007) : 国内におけるCFCsを用いた地下水評価法の検討. 地球惑星科学連合2007年大会講演要旨, H124-010.

189) Kagabu, M., Shimada, J. and Delinom, R. (2008) : Groundwater age evaluation by using CFCs(chlorofluorocarbons) method in Jakarta Area, Indonesia. *Proc. 6th Kumamoto Univ. Forum*, Surabaya, Indonesia, 64-65.

190) 浅井和由・辻村真貴・大田清宏・長谷川和宏 (2007) : CFCsによる地下水の滞留時間推定法とその火山地域への適用. 地球惑星科学連合2007年大会講演要旨, H125-002.

191) 伊藤じゅん・二ツ川章二・斉藤義弘・世良耕一郎 (2005) : PIXE システムによる岩手山麓湧水および温泉水中のフッ素および共存する元素濃度の同時測定. *Radioisotopes*, **54**, 205-212.

192) 環境省 (2002) : 土壌汚染対策法に係る技術的事項. 中央環境審議会答申, II, 3-1, (2) <<http://www.env.go.jp/council/toshin/t10-h1407/05-3.pdf>> [accessed Apr. 1, 2009].

193) 土壌環境センター編 (2003) : 土壌汚染対策法に基づく調査及び措置の技術的手法の解説. 178p.

194) 環境省 (2004) : 環境基準項目等の設定根拠等. 中央環境審議会水環境部会 (第10回) 議事要旨 (平成16年2月26日), 資料4, 別紙2, 46p.

195) 宗宮 功・津野 洋 (1999) : 環境水質学. 230p., コロナ社.

196) 米田 稔 (2009) : 土壌・地下水汚染リスクの考え方. プレワークショップ「環境リスクと地下水・土壌汚染」講演資料, 27-33, 第15回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会.

197) 厚生労働省 (2002) : 現行の水質基準の考え方について. 第2回厚生科学審議会生活環境水道部会水質管理専門委員会資料, (4), 2. <<http://www.mhlw.go.jp/shingi/2002/09/s0904-4c1.html>> [accessed Apr. 1, 2009].

198) 淡路宣男 (1996) : わが国の溶出試験方法の歴史

と課題. 廃棄物学会誌, **7**, 371-382.

199) 酒井伸一・水谷 聡・高月 紘 (1996) : 溶出試験の基本的考え方. 廃棄物学会誌, **7**, 383-393.

200) 吉村尚久 (2003) : 続成作用と粘土鉱物. 粘土科学, **42**, 167-173.

201) 鹿園直建 (1992) : 地球システム科学入門. 228p., 東大出版会.

202) 産業技術総合研究所地質調査総合センター (2006) : 土壌・地質汚染評価基本図—1 : 50,000 仙台地域—. CD-ROM 版.

203) 門間聖子・森研一郎・堀 修・野溝昌宏 (2008) : 仙台市内に分布する竜の口層の岩石の重金属溶出特性について. 日本 応用地質学会平成20年度研究発表会講演論文集, 75-76.

204) 丸茂克美 (2007) : 自然由来の重金属に起因する土壌汚染問題への地球科学的アプローチ. 地学雑誌, **116**, 877-891.

205) 環境省環境技術実証事業, 非金属元素廃水技術野. <http://www.env.go.jp/policy/etv/s02_c2.html> [accessed Dec. 30, 2009].

正誤表 (応用地質技術年報, No. 29, 31-59)

島田允亮 (2009) : 自然由来重金属等による地下水・土壌汚染問題の本質 : ヒ素.

頁	段	行	誤	正
32	右	下から18行目	水酸化鉄からの溶出	水酸化鉄からのヒ素溶出
34	右	下から5行目	九州大学総合博物館	九州大学総合研究博物館
35	左	表-3	6.7-7.1	6.5-7.1
36	左	上から6行目	平均値を	平均値で
38	左	上から21行目	ヒ素含有量	ヒ素全含有量
41	左	上から12行目	大沼 (北海道)	大沼 (秋田県)
41	右	上から15行目	硫黄が	硫黄の
42	左	上から2行目	亜ヒ酸が	亜ヒ酸づくりが
56	左	下から1行目	西森義雄	西森義継
56	右	上から1行目	12, 20-30.	12, 15-19; 13, 20-30