

福岡市における地下水のフッ素汚染について

中牟田啓子¹・廣田敏郎¹・松原英隆²

Groundwater Pollution by Fluoride Ion in Fukuoka City

Keiko NAKAMUTA, Toshiro HIROTA and Hidetaka MATUBARA

要 旨

平成 11 年度の地下水概況調査で、福岡市内の井戸水から広範囲にわたって基準値(0.8mg/L)を超えるフッ素が検出された。汚染原因究明のため、汚染地区の近くで採取した花崗岩や白雲母を含む岩石を粉末にした後、各種成分の含有量試験および溶出試験を行った。その結果、地下水汚染の原因として、多量のフッ素を含む地層が地下に存在して、そのフッ素が地下水に溶出している可能性が示唆され、自然由来の汚染と考えられた。

Key Words : 地下水汚染 Groundwater pollution, フッ素イオン Fluoride ion,
花崗岩 Granite, 白雲母 Muscovite, 溶出試験, Elution experiment

I はじめに

平成 11 年 2 月、地下水の水質汚濁に係る環境基準の項目追加があり、フッ素の基準が 0.8mg/L 以下と設定された。フッ素の健康影響としては、高濃度のフッ素を含む水を長期間飲んだ場合、骨硬化症を主とする骨格系の病変と斑状歯を起こす歯牙系の病変が知られている。

平成 11 年度の地下水概況調査で本市では初めてフッ素による地下水汚染が判明し、さらに汚染井戸周辺調査を行った結果、11 井戸中 5 井戸が基準を超過していた(最高検出濃度は 3.5mg/L)。周辺には自然由来と思われる水銀による地下水汚染地区があり、平成 8 年度の調査結果を調べたところ、145 井戸中 12 井戸がフッ素の基準を超過し、最高濃度は 3.2mg/L であった。

汚染原因としては、人為的な汚染原因は考えにくく、自然由来^{1,2)}の可能性が高いので、地下水質の調査や地質の溶出試験等を行った。

II 分析方法

1. 地下水の分析

1. 福岡市保健環境研究所 環境科学課(現 環境科学部門)
2. 福岡市保健環境研究所 環境科学課
(現所属:(株)新日本環境計測)

地下水のイオン分析については、 HCO_3^- イオンは TOC 分析装置(島津 TOC-5000A)、他の陽イオン及び陰イオンはイオンクロマトグラフィー(Dionex)で測定した。

金属については、硝酸処理後、ICP(Thermo Jarel Ash IRIS/AP)で分析を行った。

2. 溶出試験

サンプリングした岩石を鉄製の乳鉢ですりつぶし粉末状とした。粉末試料 3g に精製水 30mL を加え、6 時間振とうし金属イオンを溶出させた。溶出液は、15 分間遠沈(3000r.p.m)し、上澄み液を 0.45 μm メンブランフィルターでろ過した後、溶出液を(ICP Thermo Jarel Ash IRIS/AP)またはイオンクロマトグラフィー(Dionex)で分析した。

3. 含有量試験

1) 各種金属の含有量試験

粉末試料 2 g をケルダールフラスコに入れ、これに精製水 100mL、硝酸 5mL および硫酸 10mL を加えた後硫酸の白煙が生じるまで加熱分解した。残留物を精製水で 100mL 遠沈管に洗い出し、遠心分離(3000r.p.m)後 GF/C でろ過し、ろ液に含まれる各種金属濃度を ICP(Thermo Jarel Ash IRIS/AP)で分析した。

2) フッ素の含有量試験

粉末試料 0.25g および精製水 30mL をフッ素蒸留装置に入れ、これに二酸化ケイ素 1g, リン酸 1mL, 硫酸 30mL を加え、140 ~ 150 °C で水蒸気蒸留した。その留出液 250mL を検液とした。検液の適量(5 ~ 30mL) にアルフッソソ溶液 5mL, アセトン 10mL を加え全量を 50mL とし、よく振り混ぜ 1 時間静置後分光光度計 (吸光度 620nm) で分析した。

Ⅲ 結果及び考察

1. 地下水のイオン分析等結果

フッ素汚染地区の地下水の特性を調べるためにイオン分析を行った。また、汚染地区周辺にはモリブデン鉱があること⁶⁾、及び蛍石等のフッ素を含有する岩石にはアルミニウムが含まれることからモリブデン及びアルミニウムの分析も同時に行った。分析結果を表 1 に、各成分の相関係数を表 2 に示す。フッ素と各成分の相関を見てもみると、最も高いものはモリブデンで 0.84、次に

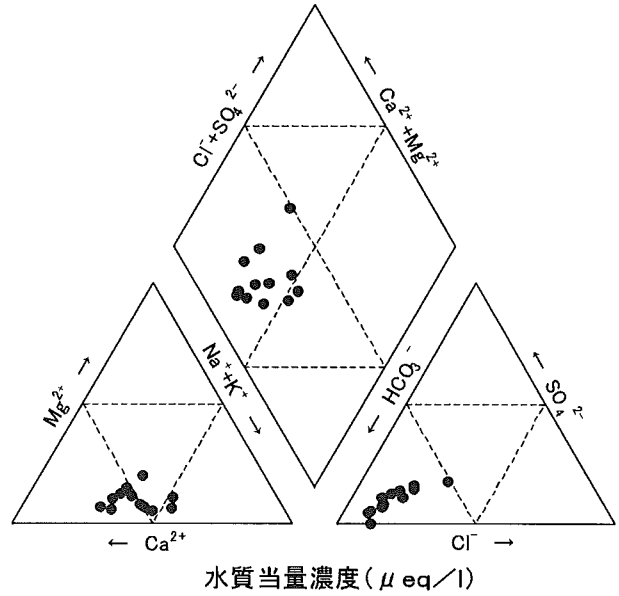


図1 フッ素汚染地区キーマイグラム

表1 フッ素汚染地区地下水分析結果

井戸No	水温 °C	pH	EC μs	F mg/L	Cl mg/L	NO3 mg/L	SO4 mg/L	HCO3 mg/L	Na mg/L	K mg/L	Mg mg/L	Ca mg/L	Mo mg/L	Al mg/L	備考
①	18.3	7.2	220	0.82	17	<0.05	18	95	24	0.40	1.4	21	<0.001	0.16	50m
②	18.3	7.0	250	0.21	17	<0.05	20	130	17	0.74	3.0	29	<0.001	0.04	50m
③	18.8	7.0	240	0.28	13	<0.05	<0.2	160	18	0.66	3.6	27	0.001	0.13	45m
④	23.0	7.0	120	0.07	12	4.6	9.2	34	7.2	1.50	1.9	11	0.002	0.25	60m(受水槽有)
⑤	19.7	6.8	530	1.6	23	<0.05	15	370	43	1.7	4.1	73	0.019	0.11	
⑥	20.4	7.3	280	3.1	14	<0.05	10	150	30	0.82	2.4	30	0.060	0.01	70m(受水槽有)
⑦	24.4	7.2	410	2.3	22	<0.05	28	210	42	1.1	4.4	45	0.027	0.07	受水槽有
⑧	19.4	7.2	410	1.7	18	5.9	23	220	27	2.9	3.7	58	0.037	0.04	48m
⑨	19.7	6.6	300	0.98	18	<0.05	15	190	25	2.6	4.3	32	0.017	0.15	
⑩	20.0	6.4	320	0.14	17	<0.05	12	250	28	2.3	8.3	30	<0.001	0.07	
⑪	19.3	6.7	280	0.98	21	4.0	17	140	34	3.1	3.9	22	<0.001	0.08	30m
⑫	19.7	6.8	340	1.7	28	<0.05	25	150	34	7.6	2.3	25	0.001	0.06	45m

表2 相関係数行列

	水温	pH	EC	Al	Cl	NO3	SO4	HCO3	Na	K	Mg	Ca	Mo	F
水温	1	0.19	0.04	0.22	0.01	0.14	0.21	-0.06	0.14	-0.07	0.07	0.01	0.26	0.28
pH		1	-0.10	-0.12	-0.26	0.14	0.14	-0.32	-0.09	-0.40	-0.67	0.07	0.52	0.48
EC			1	-0.49	0.65	-0.15	0.45	0.92	0.85	0.22	0.38	0.93	0.37	0.52
Al				1	-0.35	0.18	-0.39	-0.37	-0.52	-0.20	-0.25	-0.36	-0.47	-0.56
Cl					1	-0.18	0.72	0.43	0.76	0.72	0.07	0.38	-0.10	0.36
NO3						1	0.07	-0.25	-0.27	0.12	-0.14	-0.01	0.06	-0.11
SO4							1	0.14	0.51	0.42	-0.06	0.30	0.10	0.39
HCO3								1	0.71	0.06	0.60	0.88	0.27	0.29
Na									1	0.28	0.29	0.64	0.34	0.67
K										1	0.02	-0.03	-0.18	0.14
Mg											1	0.28	-0.08	-0.20
Ca												1	0.45	0.43
Mo													1	0.84
F														1

高いのはナトリウムで 0.67 であった。アルミニウムは -0.56 で相関は見られなかった。

また、イオン分析結果をキーダイアグラム (図 1) に示した。1 井戸のみ温泉水に特徴的である I 型のアルカリ土類非炭酸塩に分類されたが、ほとんどの地下水が浅層地下水や河川水に特徴的である II 型のアルカリ土類炭酸塩に分類された。

2. 汚染地区周辺の花崗岩及びモリブデン鉱の溶出試験結果

汚染地区周辺の地質は洪積層が約 10 m あり、その下

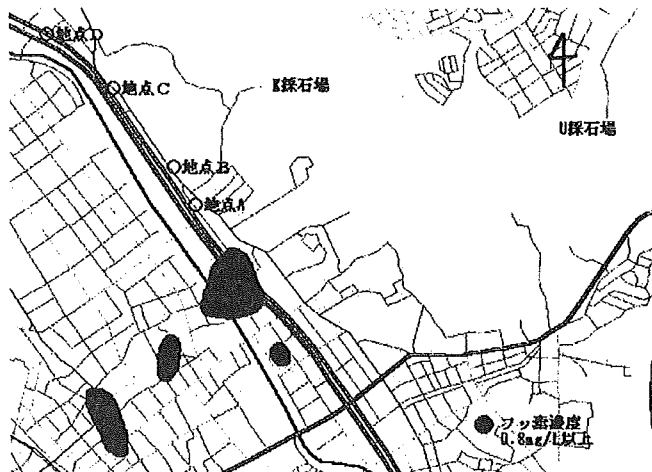


図 2 コア採取地点図

は強風化花崗岩である。また、フッ素化合物である螢石は花崗岩の副成分として産することが知られており、螢石を含む岩石からは高濃度のフッ素を溶出することが報告されている⁷⁾。

そこで、汚染地区周辺のコア (花崗岩) を用いて、溶出試験を行い、溶出液のイオン分析を行った。表 3 に示すように、汚染地区に最も近い地点 (図 2) A 及び B からは 0.11 ~ 0.27mg/L、やや北部の地点 C、D からは、0.03 ~ 0.06mg/L のフッ素が溶出した。これに対して、全く別の地区の花崗岩からは 0.03 ~ 0.06mg/L のフッ素しか溶出せず、汚染地区付近の花崗岩はフッ素を溶出しやすいことがわかった。

また、汚染地区の地下水はモリブデンとの相関が高かったため、汚染地区周辺の採石場の花崗岩及びモリブデン鉱について溶出試験を行った。その結果、モリブデンの溶出は、花崗岩では 0.058mg/L、モリブデン鉱では 3.9mg/L と差がみられたが、フッ素は 0.08、0.09mg/L と差はみられなかった (表 4)。したがって、モリブデン鉱とフッ素の溶出との間に直接的な関連はないことがわかった。

3. 白雲母含有岩石分析結果

モリブデン鉱とフッ素の溶出との間に直接的な関連はないことがわかったが、モリブデン鉱脈の近くにフッ素

表 3 花崗岩の溶出試験結果

地点	深度(m)	土質区分	単位 mg/L									
			F	Cl	NO3	SO4	PO4	Na	K	Mg	Ca	NH4
A	7.6	中風化花崗岩	0.13	0.4	0.15	1.4	<0.05	2.9	2.4	0.2	1.8	0.09
	8.4	中風化花崗岩	0.11	0.24	0.1	0.25	<0.05	1.5	2.9	0.26	3.0	0.11
	9.2	花崗岩軟岩	0.15	0.32	0.11	0.32	<0.05	2.2	0.92	0.2	2.1	0.06
	10.3	花崗岩軟岩	0.17	0.35	0.11	0.25	<0.05	2.8	0.67	0.25	2.9	<0.05
	10.8	花崗岩軟岩	0.18	0.29	0.12	0.2	<0.05	3.0	0.59	0.24	2.8	<0.05
B	5.4	強風化花崗岩	0.27	0.93	0.14	0.45	<0.05	3.1	0.86	0.12	0.6	0.11
	7.6	強風化花崗岩	0.14	0.7	0.11	0.8	<0.05	2.1	0.64	0.12	0.7	0.06
	8.3	強風化花崗岩	0.16	0.87	0.14	0.85	<0.05	2.2	0.51	0.19	0.9	0.05
	9.6	強風化花崗岩	0.18	0.54	0.16	0.45	<0.05	1.9	0.42	0.18	1.0	0.07
	10.7	強風化花崗岩	0.18	0.74	0.26	0.45	<0.05	2.4	0.52	0.32	1.7	0.09
C	14.7	強風化花崗岩	0.11	0.91	0.29	0.57	<0.05	3.2	0.42	0.25	0.6	0.19
	15	強風化花崗岩	0.12	0.83	0.16	0.82	<0.05	2.9	0.42	0.38	1.0	<0.05
	15.6	強風化花崗岩	0.09	0.83	0.14	0.51	<0.05	2.8	0.4	0.35	0.9	0.11
	16.5	弱風化花崗岩	0.07	1.3	0.12	0.76	<0.05	3.0	0.66	1.27	3.0	<0.05
D	12.6	弱風化花崗岩	0.15	3.2	0.13	12	<0.05	8.0	1.2	0.84	3.8	0.25
	12.7	弱風化花崗岩	0.19	1.6	0.18	4.9	0.15	4.9	0.88	0.46	1.5	<0.05
	15.7	弱風化花崗岩	0.12	1.1	0.11	3.3	0.33	3.6	0.56	0.24	1.0	0.09
	18.7	弱風化花崗岩	0.	0.45	0.06	1.8	0.24	2.8	0.35	0.11	0.6	<0.05
他地区のピンク色花崗岩			0.06	1.4	0.59	1.2	<0.05	2.5	1.0	0.32	6.5	0.09
他地区の花崗岩			0.03	1.0	0.46	1.6	<0.05	3.9	2.8	0.41	5.5	0.22

表 4 汚染地区周辺採石場の溶出試験結果

試料名	単位 mg/L					
	F	Cl	SO4	NO3	PO4	Mo
K採石場の花崗岩	0.08	0.88	2.9	0.22	<0.05	0.058
K採石場のモリブデン鉱	0.09	1.18	31	0.16	<0.05	3.9

表5 採石場サンプル含有量

試料名	単位 mg/kg									
	Na	Ca	Mg	K	Al	Fe	Mo	Mn	Ti	F
K採石場1	<100	5710	1340	14200	30500	12100	252	70	286	3850
K採石場2	<100	3600	3120	4500	12600	9950	100	310	793	394
K採石場3	<100	159	284	1410	11600	39900	25900	35	158	83
U採石場1	<100	3660	302	16500	9380	7540	14	63	149	303
U採石場2	<100	8660	1900	7850	21300	3320	16	313	136	158
U採石場3	<100	10900	1260	1580	18300	40700	2	294	141	523

表6 採石場サンプルからの陽イオンおよび陰イオンの溶出量

試料名	単位 mg/L										
	Na	Ca	Mg	K	Al	Fe	Mo	F	Cl	NO3	SO4
K採石場1	1.5	4.7	0.17	10.1	0.66	0.15	0.22	3.7	0.59	0.23	2.8
K採石場2	3.5	6.4	0.19	6	0.54	0.18	0.25	0.81	0.47	0.16	2.1
K採石場3	1.9	3	0.19	3.5	0.67	0.35	6.3	0.46	0.54	0.22	3.9
U採石場1	1.3	11	0.19	9.8	0.02	<0.05	0.05	0.23	0.47	0.21	7.0
U採石場2	2.9	6.8	0.17	9.4	0.05	<0.05	<0.007	0.23	0.58	0.29	1.0
U採石場3	1.3	7.6	0.23	8.1	0.02	<0.05	<0.007	0.15	0.43	0.3	0.95

表7 採石場サンプルからの陽イオンおよび陰イオンの溶出量のフッ素イオンモル比

試料名	Na	Ca	Mg	K	Al	Fe	Mo	F	Cl	NO3	SO4
K採石場1	0.33	0.60	0.04	1.3	0.13	0.01	0.01	1	0.09	0.02	0.18
K採石場2	3.6	3.8	0.19	3.6	0.47	0.08	0.06	1	0.31	0.06	0.62
K採石場3	3.4	3.1	0.33	3.7	1	0.26	2.7	1	0.63	0.15	2.0
U採石場1	4.7	23	0.65	21	0.06	ND	0.04	1	1.1	0.28	7.2
U採石場2	10	14	0.59	20	0.15	ND	ND	1	1.3	0.39	1.0
U採石場3	7.2	24	1.2	26	0.09	ND	ND	1	1.5	0.61	1.5

を溶出しやすい地層が存在する可能性が残っているので、本市のモリブデン鉱脈近くで特徴的に見られる白雲母（フッ素含有鉱物）に着目し、白雲母を含む岩石を採取し、含有量試験及び溶出試験を行った。

含有量試験の結果は、表5に示すように、K採石場2、U採石場1、U採石場3もそれぞれ394、303、523mg/kgと高濃度のフッ素を含んでいたが、K採石場1はこれらより更に高濃度の3850mg/kgのフッ素を含んでいた。この地区の地下水概況調査でフッ素イオンとモリブデンとの間に若干の相関が見られたため、金属含有量とフッ素含有量との相関をみたが相関はなかった。例えば、K採石場の試料は、U採石場の試料に比較して多量のモリブデンを含有しており、最も高濃度のK採石場3のモリブデン含有量は25900mg/kgであったが、そのフッ素含有量は83mg/kgで6試料の中で最も少なかった。

溶出試験においては、最も多量のフッ素が溶出したのもK採石場1の3.7mg/lであったが、これはK採石場1の試料が多量のフッ素を含有していたため、溶出率は

0.96%でありK採石場2やK採石場3の2.1、5.5%より小さく特にフッ素が溶出しやすい岩石ではなかった（表6）。ここでフッ素イオンの溶出形態を調べるため、表6の溶出試験結果についてフッ素イオンの溶出モル濃度を1としてモル比に換算したのが表7である。

この表のK採石場1で、 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^{-} 、 NO_3^{-} 、 SO_4^{2-} の溶出モル比は、それぞれ0.13、0.01、0.04、0.09、0.02、0.18と小さく、0.3以上の値を示したのはNa(0.33)、Ca(0.60)、K(1.3)であった。したがって溶出液に移行したフッ素のカウンターイオンは、 Na^{+} 、 Ca^{2+} 、 K^{+} である。この岩石の蛍光を調べたところほとんど蛍光はなく、K採石場1の岩石がホタル石(CaF_2)を含む可能性は低いと考えられる。溶出液中の陰イオンが少ないようにみえるが、残りは抽出の際に混入した重碳酸イオンと推察される。

以上の結果、この地区の井戸水から基準値(0.8mg/l)を超えるフッ素が検出された原因は、K採石場1のように多量のフッ素を含む地層が地下に存在して、そのフッ

素が地下水に溶出しているためだと推測され、自然由来の汚染と考えられる。

IV まとめ

福岡市博多区の一部でフッ素による地下水汚染が判明したので原因究明調査を行った。汚染地区井戸水のイオン分析結果をキーダイヤグラムに示した結果、ほとんどの地下水が浅層地下水や河川水に特徴的であるⅡ型のアルカリ度類金属に分類された。また、汚染地区周辺の花崗岩及び白雲母を含む岩石の溶出試験等を行った結果、高濃度のフッ素を溶出する岩石が見つかった。この岩石は、溶出率は特に大きくはなかったが、フッ素含有量が他の岩石に比べて大きかった。このような地層が見つかったことより、地下水汚染の原因は、自然由来であると推察された。

謝 辞

これらの調査を行うに当たり、ご指導、ご助言を賜った九州大学 島田允堯教授に深謝いたします。

文 献

- 1) 後藤達夫：地下水中のフッ素の挙動について1，水，37(5)，22～32，1995
- 2) 後藤達夫：地下水中のフッ素の挙動について2，水，37(8)，24～30，1995
- 3) 後藤達夫：地下水中のフッ素の挙動について3，水，37(11)，30～33，1995
- 4) C.B.DISSANAYAKE and S.V.R.WEERASOORITA：Chemical Geology, 56, 257～270, 1986
- 5) 増永信六，高塚英男，松井利夫，多田哲夫，五十嵐修一：福井県れい南地方における地下水，温泉水中のラドン (^{222}Rn) 分布状況について，福井県衛生研究所調査研究報告，No.19. 46～61, 1982
- 6) 石原舜三，柴田賢，内海茂：白亜紀—古第三記花崗岩類に伴う鉱床の鉱化年代— 1987年における総括，地質調査所月報，39(2)，81～94，1988
- 7) 関陽児：高取スズ・タングステン鉱脈鉱床の水地化学探査—フッ素の有効性—，高山地質(MiningGeology), 39(5), 311～323, 1989