

7) 白川中流域の土壌におけるふっ化物イオンの溶出、吸着特性

谷口 智則 松本 尚己

要 旨

白川中流域における地下水かん養事業は白川河川水を用いて進められている。白川河川水には高濃度のふっ素が含まれているが、現時点での地下水のふっ素濃度は低く、このかん養から地下水に至るまでのふっ素濃度減少を土壌の吸着によるものと考え、白川中流域の土壌を用いたふっ素の溶出、吸着実験を行った。

その結果、水中のふっ化物イオンはヒドロキシアパタイトからフルオロアパタイトへの置換反応によって土壌中に取り込まれることが示唆された。また、フルオロアパタイトへの置換はストロンチウムなどの金属類によって促進され、白川中流域でも同様の機構で溶出の抑制が行われていると考えられる。

キーワード : 白川中流域 ふっ素 溶出 吸着 ヒドロキシアパタイト

はじめに

熊本市、企業などが連携し行っている白川中流域水田湛水事業は、白川河川水で湛水する条件で進められ、熊本地域の地下水かん養を図っている。このため、湛水に伴い土壌中に残留するふっ素（以下 F で表記）や窒素化合物の挙動を明らかにし、時間とともに変容する地下水質において現時点での安全性、将来的な安全性を検証することは重要である。

白川は、火山性河川であるためその水質には多くの特徴があり、人体に影響を及ぼすおそれのある元素として F を多く含むことが知られている。F は適当な摂取量であれば、歯の成分であるヒドロキシアパタイト（以下 HA）をヒドロキシルフルオロアパタイト（以下 HFA）やフルオロアパタイト（以下 FA）へ変え、歯の再石灰化を促し虫歯予防に良いとされる。しかし、過剰な F の摂取は関節や神経の病気、骨硬化症や異常な骨の形成、靭帯やアキレス腱の硬化、甲状腺機能の減衰、斑状歯など、人の健康に大きな影響を及ぼす。WHO の発表では、人の飲用に適する水の F 濃度は最大で 1.5 mg/l としており、これ以上の F 濃度の水を長期的に飲用すると上記のような症状を示すとされる。白川の水のふっ化物イオン（以下 F⁻）濃度は、およそ 0.8mg/l と通常の河川水に比べて数倍ほど高く（通常の河川水で 0.2mg/l 程度、地下水環境基準 0.8mg/l）、この白川の水をかん養した場合、高い F⁻濃度の地下水が生じ、飲用水として供給される可能性がある。

今回調査を行った白川中流域の現時点での深層地下水の F⁻濃度は、かん養に使用されている白川の水より低い値を

示している。このことは、かん養水と共に供給された F⁻が土壌を浸透する間に、何らかの機構で減少していると考えられ、その一因に土壌による吸着が考えられる。一般的には、土壌による吸着は陽イオンが優先的に起こり、陰イオンでは起きにくいとされているが、F⁻は他の陰イオンとは異なり土壌に強く吸着される。このように土壌に強く吸着される陰イオンとして、F⁻の他にりん酸イオンや亜硫酸イオンがあり、これらの吸着は土壌中のヒドロキシル基との置換反応であると言われている¹⁾。F⁻はさらにアルミニウムと化学反応する（不溶体をつくる）ことにより特異的な吸着を示すと一般的に考えられているが、これは高濃度の F⁻を使用した実験から得られたものである^{2,3)}。白川河川水程度の F⁻濃度での白川中流域の土壌の吸着能や現時点でのどの程度の飽和度をもっているかを知ることが必要である。この目的のために、平成 10 年度の調査で採取・保存されていたボーリング試料と平成 19 年度の本調査で実施した 2m 程度のボーリング試料を用いて、F⁻の溶出及び吸着に関する実験を行った。

調査方法

1. 試料

平成 10 年度熊本地域地下水かん養水質調査の地質調査で掘削・保管されていたボーリング試料（浅井戸土壌試料、深井戸土壌試料の 2 本）⁴⁾と H19 年度本調査で実施した 2m 程度のボーリング試料（同地点で 2 本採取したので、本文中ではボーリング試料 1、ボーリング試料 2 と分けている）の計

4本を用いた。それぞれのボーリング試料より得られた土壌を2mmメッシュの篩にかけて、直径2mm未満のものを試料とした。なお各試料に添え付けのメートル表示は地表からの深さを表している(例:浅井戸土壌試料5~10mの場合、地表から5m~10mの深さの土壌試料を指す)。深井戸土壌試料の0~5mについては、欠品のため測定できなかった。また、浅井戸土壌試料の15~20mの試料については、検体として十分な量を確保できなかったことから、欠測となっている実験結果もある。各試料の深度15m付近及び60m付近には地下水が存在し、それぞれの地下水を浅井戸水、深井戸水、それぞれの帯水層を浅層帯水層、深層帯水層と本文中で表記する。

2. 分析方法

金属成分はICP-MS (Agilent 7500 CE)、イオン成分はイオンクロマトグラフ(DIONEX DX-500)、りん酸イオンは分光光度計(JASCO V-560)を用いモリブデン青吸光光度法にて測定を行った。

実験と結果及び考察

1. 土壌中のF含有試験

試料約2gを秤量し、200mlガラスビーカーに入れ、逆王水(HNO₃:HCl = 3:1)15mlを加え、ホットプレート上で200℃、約1時間半加熱分解した。放冷後、ろ紙No.5Bでろ過し、100mlにメスアップし検液とした。イオン成分の測定結果を表1に示す。

一般に土壌中にFは、平均200mg/Kg存在し、同じハロゲン元素であるCl(平均存在量100mg/kg)よりも多いことが知られている。土壌含有試験の結果から浅井戸においては15mまで、深井戸においては10mまでは平均的な含有量であったが、深度15~55mの弱溶結凝灰岩(Aso-2B上部及び下部)の層においては、高濃度のF含有が認められた。

2. 土壌溶出試験 純水による溶出

土壌の汚染に係る環境基準について平成3年環境庁告示第46号に定める測定方法に準じて行った。各250mlポリエチレン製の容器に、純水125mlと試料12.5gを添加し(比率10:1)、水平振とう器で200rpm、振とう幅4cm、6時間振とうし、30分静置後の上澄み液を3000rpmで20分間遠心分離し、0.45µmのメンブレンフィルターでろ過したものを溶出試料とした。結果を表2に示す。

F⁻の溶出量は、浅井戸、深井戸土壌試料ともに深さに伴って、溶出量が減少する傾向が見られた。先に示した含有量と溶出量を比較すると、総F量と水可溶性F量には、単純な相関性は見られなかった。

3. 土壌吸着試験(時間及び濃度変化)

吸着実験でまず必要となるのは吸着平衡に達するまでの時間であり、またF⁻がどの程度の吸着を示すかを確かめるため、1000mg/lのNaF標準液を超純水で希釈し、1mg/l、10mg/l、100mg/lのF⁻濃度の溶液を調製し吸着実験を行った。

土壌はボーリング試料1の154cm~188cmの試料を用いた。溶液25mlに対して土壌を2.5g添加し(比率10:1)、吸着における温度の影響を避けるため、恒温槽で25℃に保ち150/minで振とうした。1時間、3時間、6時間、12時間、24時間、48時間ごとのサンプルを採取し、採取後上澄みを、3000rpmで20分間遠心分離を行った後、0.45µmのメンブレンフィルターでろ過し、濾液中のF⁻濃度を測定した。得られたF⁻濃度と初期濃度の差から吸着率を計算した。結果を図1に示す。

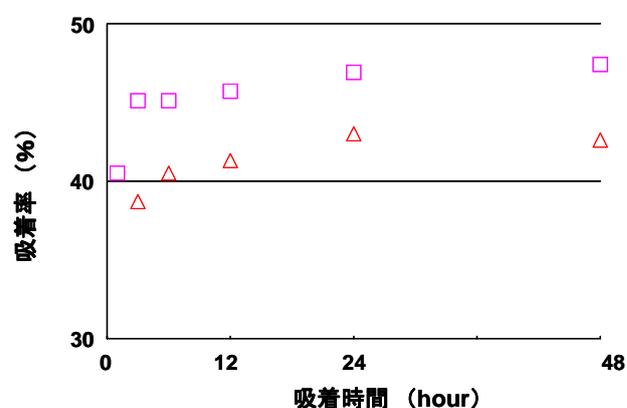


図1 ボーリング試料1におけるF⁻の吸着平衡試験
□: 添加F⁻濃度10mg/l △: 添加F⁻濃度100mg/l

F⁻初期濃度1mg/lの検体では吸着実験開始直後からF⁻の溶出が見られ、吸着率を測定することはできなかった。初期濃度10mg/l、100mg/lでは時間の経過とともになだらかな曲線を描き、24時間程度で吸着平衡に達することがわかった。吸着率は10mg/lで約47%、100mg/lで約43%となった(F⁻10mg/l添加で約4.7mg/lの濃度減少、100mg/l添加で約43mg/lの濃度減少)。この実験から1mg/l程度のF⁻を土壌に添加した場合、2m付近の土壌では、吸着によるF⁻の除去効果は期待できないことがわかった。また、高濃度での実験結果は結田らの報告に比べて低く(文献では75~99%程度の値を示している)²⁾、これは潜在的なF⁻吸着能が、2m付近の土壌では低いことを伺わせる。

実際の系ではF⁻が1mg/lを超えるような水はかん養に使われないため(白川の水が環境基準を超過し1mg/lを超える場合も稀にある。白川中流域の下戸橋の場合H11~18年で最高値0.80mg/l平均0.63mg/l⁵⁾)、F⁻は当該土壌では素通りし、さらに土壌から溶出される可能性が高い。

表1 浅井戸、深井戸土壌試料における各元素の含有量

浅井戸 (mg/kg)						
深度(m)	F	K	Mg	Ca	Sr	Ba
0-2.5	154	4580	6720	9760	44700	86730
2.5-5.0	265	5020	<1000	11700	37200	70100
5.0-7.5	279	5290	<1000	16500	51800	64300
7.5-10	262	4760	3440	13000	56600	71000
10-15	129	3610	3230	9860	41000	103000
15-20	438	5680	2170	4090	7390	34400

深井戸 (mg/kg)						
深度(m)	F	K	Mg	Ca	Sr	Ba
5.0-7.5	201	3390	3420	10200	41300	106000
7.5-10	265	7640	<1000	14400	47700	69100
10-15	344	9580	3700	8570	28500	112000
15-20	355	4380	2740	5520	15000	62600
20-25	399	2740	1980	4610	7720	24300
25-30	454	3440	1230	4810	5950	15500
30-35	300	4070	1270	4490	3980	10500
35-40	440	3520	1830	5560	5290	14400
40-45	625	21100	1180	5980	5110	13800
45-50	524	8070	1250	7310	5100	14400
50-55	415	3030	1880	4480	3890	13400
55-60	378	14600	1670	4010	6440	15700
60-65	<100	10700	1330	4200	5070	14900

表2 浅井戸、深井戸土壌試料における純水による溶出イオン濃度

浅井戸 (mg/ℓ)									
深度(m)	F	Cl	NO3	SO4	Na	NH4	K	Mg	Ca
0-2.5	0.79	2.05	0.75	2.57	4.28	0.47	3.09	1.16	2.21
2.5-5.0	1.23	1.40	0.35	3.47	7.40	0.15	2.94	0.82	1.68
5.0-7.5	0.66	1.19	0.08	1.10	6.36	<0.1	2.25	0.50	1.10
7.5-10	0.86	1.05	0.38	1.76	7.06	<0.1	2.33	0.62	1.57
10-15	0.64	1.63	0.16	10.46	6.06	0.32	3.61	1.65	4.09
15-20	0.45	1.76	0.22	2.47	3.58	1.07	3.83	1.23	2.12

深井戸 (mg/ℓ)									
深度(m)	F	Cl	NO3	SO4	Na	NH4	K	Mg	Ca
5-7.5	1.06	4.53	0.39	3.01	6.52	0.84	3.01	0.76	2.01
7.5-10	1.00	4.61	0.06	12.91	12.22	0.33	3.04	0.58	1.54
10-15	1.01	3.95	6.12	3.20	6.96	0.68	2.98	0.57	1.27
15-20	0.42	4.77	6.21	2.19	4.59	1.22	3.18	0.98	1.97
20-25	0.41	2.07	0.08	2.98	2.89	1.63	2.64	0.88	1.81
25-30	0.44	2.04	0.74	2.81	2.53	1.50	2.79	0.68	1.22
30-35	0.51	2.24	1.20	5.87	2.40	2.02	3.58	1.19	2.53
35-40	0.58	2.29	0.26	1.98	2.81	1.42	2.99	0.82	1.62
40-45	0.41	1.35	0.28	2.67	2.85	1.33	2.63	0.69	1.27
45-50	0.36	2.69	0.21	3.35	2.32	1.90	3.48	0.85	1.49
50-55	0.35	4.48	0.08	2.17	2.50	2.68	3.88	0.95	2.00
55-60	0.27	3.75	0.04	1.60	2.69	1.68	4.37	0.96	2.37
60-65	0.33	1.71	0.09	2.10	2.34	1.47	2.40	0.70	1.64

実際に水質のデータからみると⁶⁾、湛水期間に対応する浅井戸水の F⁻濃度は、実際にかん養に使用されている迫井手の水（白川河川水）より濃度が高くなっているという経時変化からも示唆される。深井戸水の F⁻濃度は迫井手の水、浅井戸水と比較して低く推移している。これは深井戸水が、かん養された迫井手の水の影響だけではなく、別由来の地下水の流入による希釈を受けている可能性と、かん養された迫井手の水に含まれる F⁻が、地表から深井戸までの土壤中を通る間に、吸着により除去されている可能性がある。ここでは後者の可能性を考え、次に井戸深度方向についての実験を行った。

4. 土壌吸着試験（深さ方向変化）

実験条件は F⁻濃度 1.24mg/l で行った。振とう時間は前の実験の結果から 24 時間とし、浅井戸、深井戸土壌試料を用いて、深さ方向に 2.5~5m 間隔で分取、試験した。その他は 3. 土壌吸着試験と同様に行った。

実験後の F⁻濃度を図 2 に、また結果から考察される岩坂地区の土壌の模式図を図 3 に示す。このことから吸着が見られた層は深井戸 15~20m 層、浅井戸 0~2.5m 層、浅井戸 10~15m 層、浅井戸 15~20m 層、ボーリング試料 1, 2 の 0~38 cm 層だった。深井戸の地表層試料が欠落しているものの、いずれの試料においても地表層で F⁻が吸着されることを示した。このことは、かん養を行っている場所での耕耘や施肥、もしくは風化や乾燥により地表層の状態が地中の状態と異なっているためと考えられる（ボーリング試料は稲刈り後しばらくしてから採取している）。また両方の井戸土壌試料の 15~20m 層付近では浅層帯水層に相当するため、この深度で F⁻の吸着を示すことは、帯水層部分の地質が他の層と異なった性質を持っていることを反映していると考えられる。表 2 によれば、帯水層部分の地質の性質が特殊であることは F⁻以外の溶出イオンである硝酸イオンの濃度が極端に増加していることから明らかである。深井戸における 15~20m 層を境に F⁻の溶出量に変化が見られ、表層を除いた場合、[15~20m より上層] > [15~20m より下層] の構図になっている。このことは浅層帯水層より上方では F⁻の吸着能が飽和、もしくは吸着能自体が低いことを伺わせるが、図 1 の高濃度の実験結果から飽和しているとは言い難く、吸着能が低いことが原因と考えられる。逆に浅層帯水層より下方では、浅層帯水層より溶出が抑えられているため F⁻の吸着能が高い、もしくは浅井戸でかん養水が留まり、横方向への流出が起きている可能性もあると考えられる。

5. 土壌溶出試験（迫井手の水による溶出）

火山性河川である白川は、県内の他の河川よりも F⁻, Cl⁻, SO₄²⁻などが高濃度で含まれている特徴を有しており、水量

の多くなる夏場に溶存成分は濃度が最も低くなり、冬場に最大濃度を示すといった季節的に緩やかな変動を持って流れている。

純水を用いた土壌溶出試験の結果や 1mg/l の F⁻濃度を用いた吸着実験と比較するために、実環境により近い条件として迫井手の水（白川河川水：F⁻濃度約 0.6~0.8 mg/l）を用いた土壌溶出試験を行った。実験条件は前 4 項と同様である。迫井手の水による溶出の結果を表 3 に示す。このうち F⁻, Cl⁻, SO₄²⁻イオンについて図 4 に示した。

図 4a~d より Cl⁻, SO₄²⁻については、迫井手の水での溶出量は、各深度において概ね純水で溶出する量+迫井手の水の含有量という結果を示し、基本的に純水における溶出挙動と変化する点はなかった。しかし図 4e, f の F⁻については、Cl⁻, SO₄²⁻とは異なる挙動を示し、純水で溶出させたときよりも溶出が減り、河川水に元々含まれていた量から若干濃度が増える程度の溶出であった。

これらの結果から河川水に含まれる何らかの因子により、F⁻の溶出量は影響を受ける、もしくは F⁻がある程度流入してきたとしても、土壌に含まれる何らかの因子により溶出量は一定となると考えられ、このことから次の様な仮説が考えられる。

仮説 1 河川中の成分と F⁻が反応し不溶性となる。

仮説 2 土壌に含まれる可溶性の F⁻は、河川中のイオンの存在により溶解性が減少する。

仮説 3 F⁻は選択的に土壌中の何かに吸着する。

仮説 1 については、F⁻は反応性が高く（電気陰性度が高い）、いろいろな陽イオンと反応することが知られている。河川中に含まれる陽イオンとも反応し化合物を作ると予想され、NaF などは溶解性が高く、価数が大きくなるにつれ溶解性は減少する。しかし 7 月と 11 月の陽イオンの量を比較すると、11 月の河川水の方が多い（EC も高い結果を示した）点や、陽イオンの量と F⁻量との間に相関性もないことから、仮説 1 は考えにくい。

仮説 2 と 3 について、一般に、土壌中に含まれる可溶性の F⁻化合物は、アルミニウム錯体や HFA として存在していることが知られている^{7,8)}。アルミニウム錯体が関与しているとするならば、河川水中の F⁻が交換性 Al と反応し、Al の溶出量が減ることも考えられるが、図 5 に示したように溶出した Al と F⁻の濃度相関がみられないことから、河川中の F⁻が土壌との相互作用によりアルミニウム錯体を形成し、溶出量が減ったとは考えにくい。

HFA は、HA「構造式 Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂」の OH 基が F⁻に代わったものであり、HA は Ba, Sr を含む溶液中で溶解度が低下する性質が知られている。このことは、Ba, Sr が HA の結晶構造を破壊することなく Ca と同形置換できることに

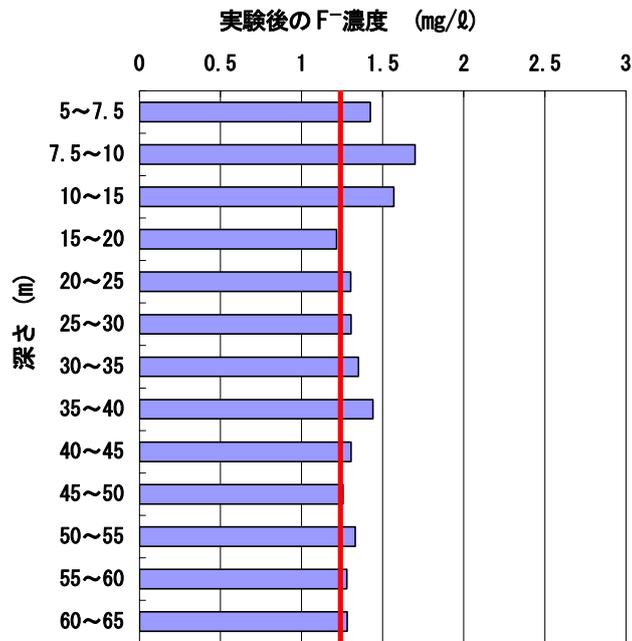


図 2a 深井戸土壌試料

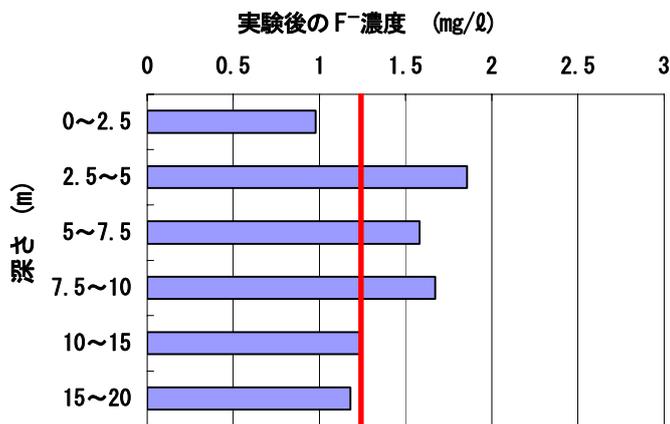


図 2b 浅井戸土壌試料

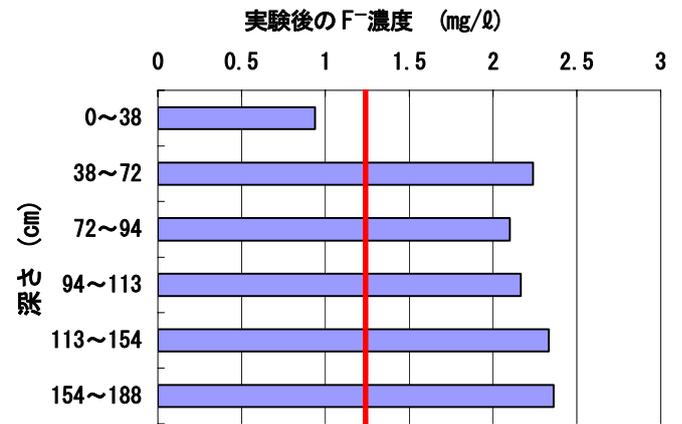


図 2c ボーリング試料1

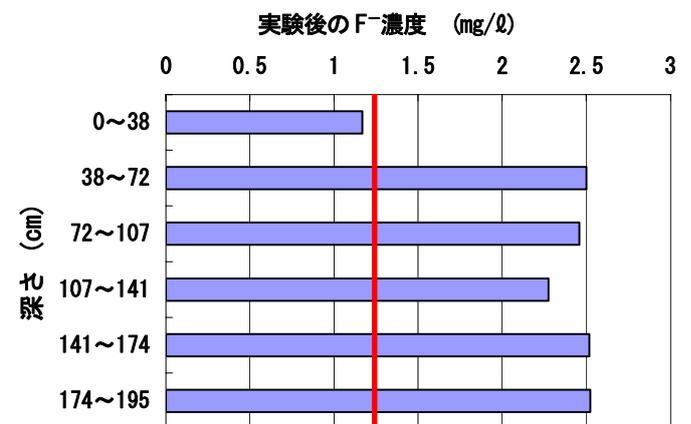


図 2d ボーリング試料2

図 2 初期 F⁻濃度 (縦線 1.24 mg/L) と吸着実験後の水溶液中の F⁻濃度との比較

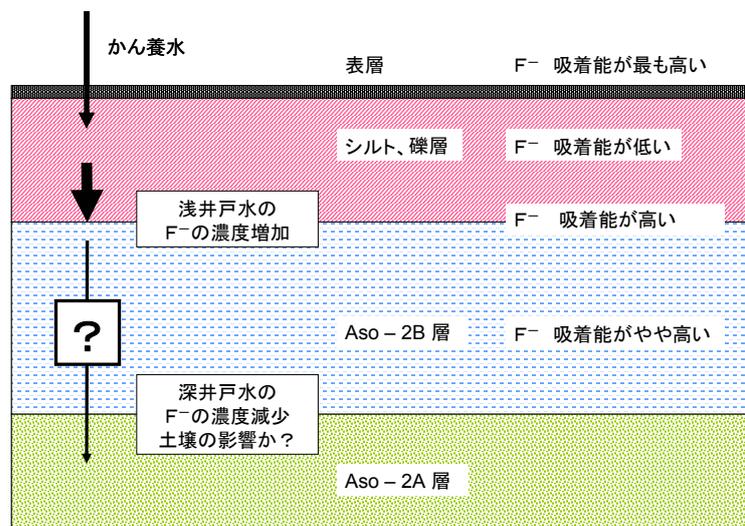


図 3 F⁻の土壌浸透状況の模式図

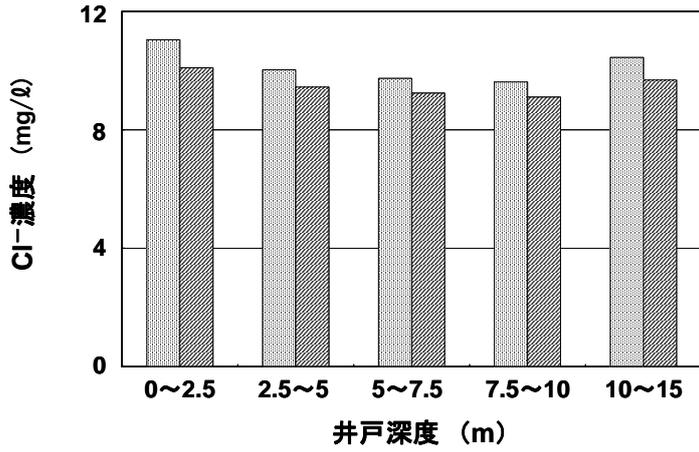


図4a Cl⁻ (7月)

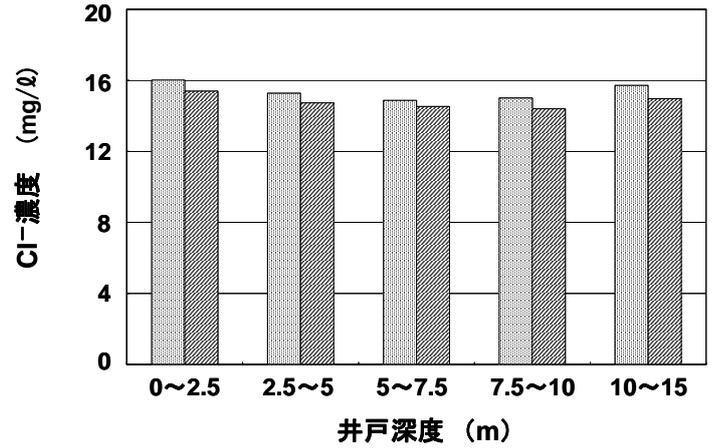


図4a Cl⁻ (11月)

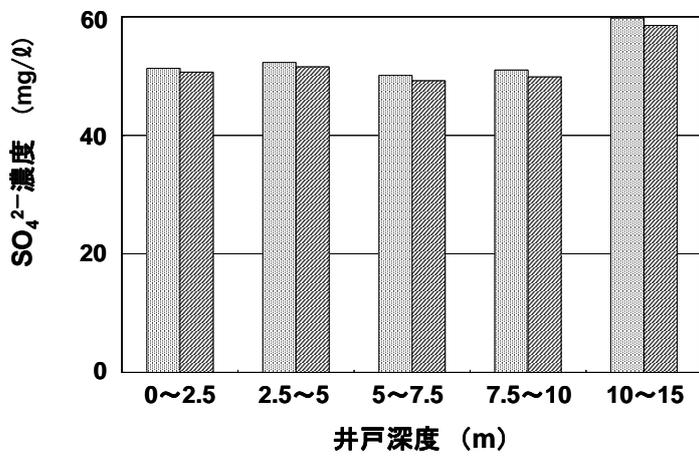


図4c SO₄²⁻ (7月)

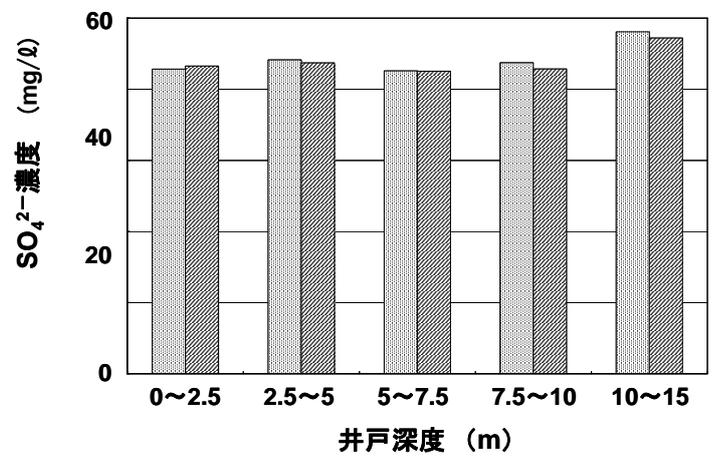


図4d SO₄²⁻ (11月)

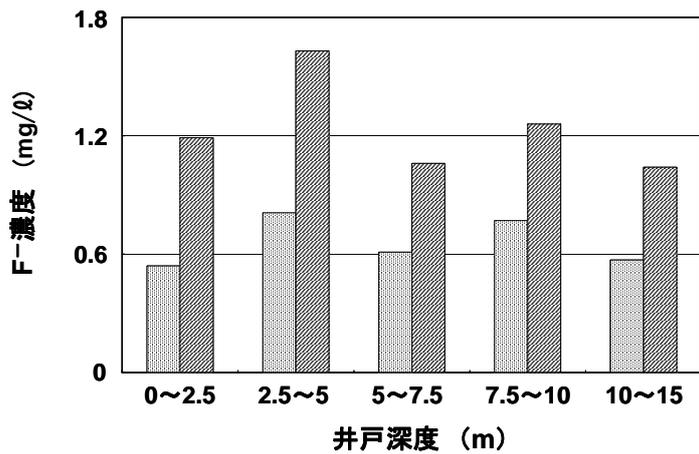


図4e F⁻ (7月)

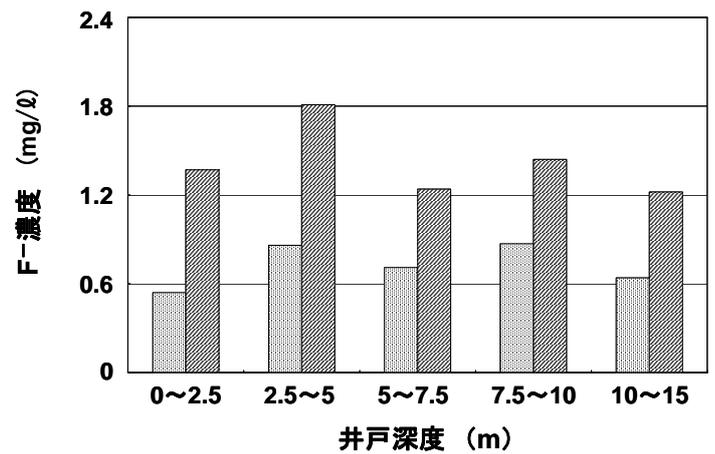


図4f F⁻ (11月)

図4 迫井手水による溶出イオン濃度 (左点線柄) と
純水による溶出イオン濃度に迫井手のイオン濃度を足したもの (右斜線柄)

表3 迫井手の水と純水を用いた浅井戸土壤試料からの溶出イオン濃度

	F	Cl	NO3	SO4	Na	NH4	K	Mg	Ca
7月迫井手	0.40	8.05	4.99	48.09	12.09	0.00	4.27	7.80	17.34
11月迫井手	0.58	13.34	4.43	83.95	19.64	0.00	5.74	12.57	25.67

(mg/ℓ)

溶出液	深度(m)	F	Cl	NO3	SO4	Na	NH4	K	Mg	Ca
純水	0-2.5	0.79	2.05	0.75	2.57	4.28	0.47	3.09	1.16	2.21
	2.5-5	1.23	1.40	0.35	3.47	7.40	0.15	2.94	0.82	1.68
	5-7.5	0.66	1.19	0.08	1.10	6.36	0.00	2.25	0.50	1.10
	7.5-10	0.86	1.05	0.38	1.76	7.06	0.00	2.33	0.62	1.57
	10-15	0.64	1.63	0.16	10.46	6.06	0.32	3.61	1.65	4.09
7月迫井手	0-2.5	0.14	2.98	0.13	3.22	2.88	1.10	1.56	0.13	-0.27
	2.5-5	0.41	1.98	0.09	4.22	7.24	0.68	2.20	0.08	-0.87
	5-7.5	0.21	1.69	0.03	2.02	5.12	0.25	1.47	-0.52	-1.32
	7.5-10	0.37	1.57	0.08	2.93	6.15	0.24	1.36	-0.47	0.32
	10-15	0.17	2.38	0.25	11.72	4.69	0.54	1.87	1.19	4.11
11月迫井手	0-2.5	-0.05	2.67	-0.01	1.69	1.73	1.22	1.33	-0.75	-0.82
	2.5-5	0.28	1.93	0.09	4.30	6.61	0.74	2.11	-0.45	-0.76
	5-7.5	0.13	1.53	0.02	1.23	6.09	0.30	1.96	-0.35	0.32
	7.5-10	0.29	1.66	0.13	3.49	6.85	0.27	1.69	-0.48	2.17
	10-15	0.06	2.38	0.22	12.21	4.02	0.57	1.88	0.67	5.12

(mg/ℓ)

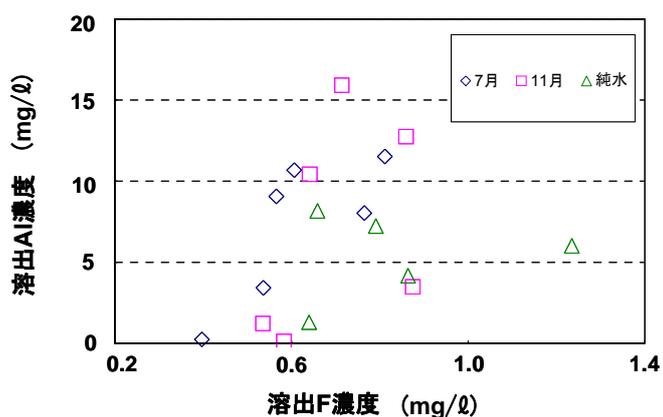


図5 溶出F⁻濃度と溶出Al濃度

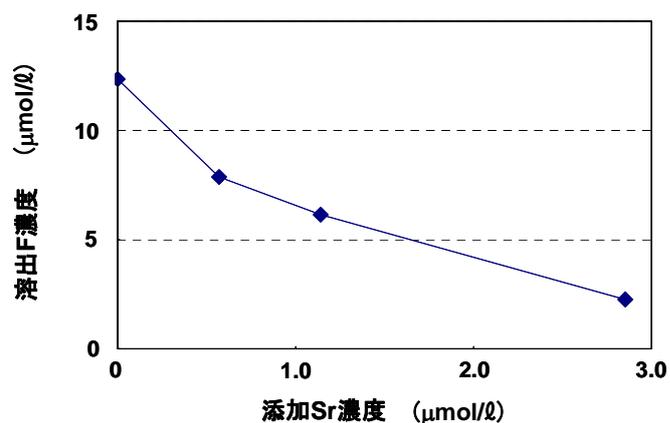


図6 添加したSr濃度と溶出F⁻濃度

由来すると考えられている。また、実際に HFA が Ba や Sr だけでなく、アルカリ金属、アルカリ土類金属によっても同様な挙動を示す報告もある⁷⁾。

F が HA の OH 基と置換して土壤中に存在していることを確かめるために、共存するアルカリ金属、アルカリ土類金属の存在により、実際に溶出する F⁻が減少するかについて検証を行った。

6. 土壌溶出試験(迫井手の水による溶出 + 陽イオンの添加)

試料として浅井戸土壌試料の 2.5~5.0m を使用し、溶出試験を行った。吸着実験から、F⁻低濃度での反応の平衡までにかかる時間は短いことがわかっており、既述土壌溶出試験における試験法では、溶出溶媒と土壌の比が 10:1 であることから、サンプル量が必要となること、及び試料調整に 1 回 6 時間以上かかることなどから、次の簡易土壌試験(比率 50:1)を取り入れ、各種検討を行った。なお、それぞれの試験でほぼ同様の結果が得られることを確認している。

50ml ポリエチレン製の容器に試料 0.5g と純水 25ml を入れ、水平振とう機で 200 rpm、振とう幅 4cm、2 時間振とうし、3000 rpm で 20 分間遠心した後、0.45 μ m のメンブレンフィルターでろ過したものを溶出試料とした。添加する金属は、HFA の不溶化に関係しており、かつ白川に含まれる Sr を用いた。Sr は硝酸ストロンチウムを使い、白川に含まれる濃度を参考に調整した。結果を図 6 に示す。(図は同形置換の影響を見るために μ mol/l で表示した。)

添加した Sr 濃度が増えるに伴い、溶出 F⁻濃度は減る傾向にあった。この結果から、溶出する F⁻は土壌中の HFA 由来のものと思われる。また白川に含まれる Sr 濃度約 0.1mg/l (1.1 μ mol/l) で、溶出する F⁻が約 50% 程度減少することから、本調査地域では F の不溶化に Sr が関わっていると考えられる。

7. 土壌溶出試験(2.5%酢酸溶液による溶出試験)

F は、土壌中において HA と反応して HFA として存在しているものと考えられる。浅井戸の土壌中に含まれる HA 量を推定するため、簡易土壌溶出試験のうち溶出液に純水及び 2.5%酢酸溶液を用いて同様の簡易溶出試験を実施した。2.5%酢酸で溶出するりん酸はカルシウム型りん酸として考えることができ^{7,8)}、HA 及び HFA もカルシウム型りん酸としてこの中に含まれる。純水による F⁻の溶出試験結果と 2.5%酢酸による溶出液中のりん酸の関係を図 7 に示す。

まず、図 7 の中で四角でプロットした点は表層 0~2.5m を表しているが、表層はこれまでの実験からも特異的であることがわかっており、風化や施肥、耕耘など様々な影響をうけているために他の土壌と違う性質を示すと考えられる。表層

以外の層をみると、検体数が少ないことや、HA がカルシウム型りん酸の唯一の形態ではないため、明瞭な関連性が分りにくいが、深度 0~2.5m 以外の土壌については純水による溶出 F⁻と酢酸による溶出りん酸には相関関係があると考えられる。

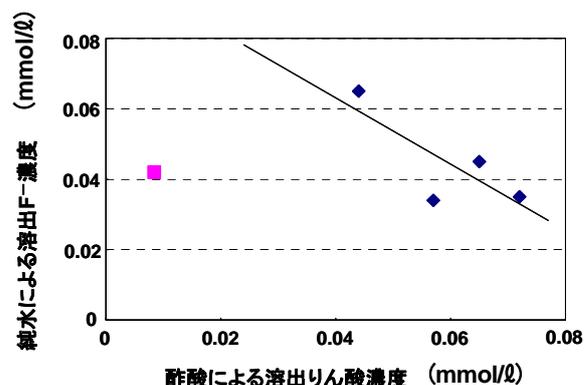


図7 純水による溶出F⁻濃度と2.5%酢酸により溶出したりん酸濃度(浅井戸土壌試料)

深井戸の土壌コアについても、HA の量を把握するため、2.5%酢酸により溶出試験を行った。結果を先の浅井戸の結果と併せて、りん酸溶出量を表 4 に示す。また、深井戸試料における純水による F⁻の溶出量と酢酸によるりん酸の溶出量の関係を図 8 に示す。

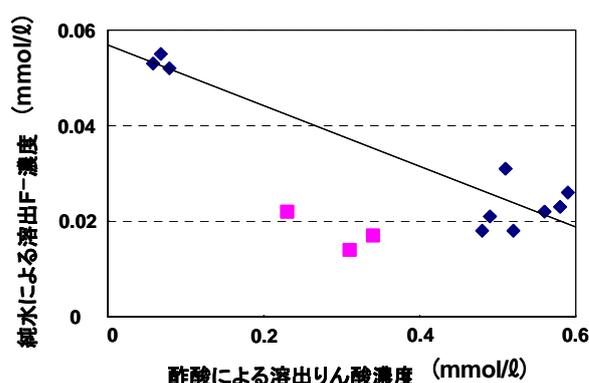


図8 純水による溶出F⁻濃度と2.5%酢酸により溶出したりん酸濃度(深井戸土壌試料)

表 4 に示したように、深井戸において深度 15m 以降になるとカルシウム型りん酸量≒HA の量が増えていることが分かる。土質的には、溶出りん酸濃度 0.5mmol/l 前後である深度 15~55m の部分は、Aso-2B に相当する(弱)溶結凝灰岩であり、高濃度の HA を含有することが分かる。また、純水に

よる F⁻の溶出量との関係を示した図からは、四角でプロットした深度 15～20m, 55～65m の 3 点を除いた場合、純水による F⁻の溶出量とカルシウム型りん酸量には相関が見られることが分かり、F⁻の不溶化は、土壌中に含まれる HA 量に依存することが証明された。

なお、深度 15～20m, 55～60m, 60～65m の層は溶結凝灰岩で帯水層となる部分であり、元々の土壌水が少ないことが考えられ、溶解性の F が少なかったために、よい相関を示さなかったものと思われる。

土中の帯水層部分は、面的にも相当量広がりがあることから、地表から供給される F については、相当量の F が白川に含まれる Sr などのアルカリ土類金属による溶出抑制効果も手伝って土中に保持されていると考えられる。ただし、HA がフルオロ体へ転換してしまっている場合は、新たに供給される F に対する吸着効果は期待できないため、土中の HA のフルオロ体への転換率といった量的な関係、またフルオロ体となった場合に、F の吸着・溶出量にどう影響するのかについては今後検証が必要である。

F⁻濃度は、浅井戸の水、深井戸の水で 0.66 mg/l, 0.39 mg/l であり、浅井戸では吸着、溶出実験から F⁻吸着能が低いことや、土壌中に HA 量が少ないことから、地表から浸透した白川の F は、ほとんど吸着除去されることなく浅層地下水へ達していると思われる。深井戸については、HA を十分に含む地層 (Aso-2B) を通って到達する割には F の減少率が少ないことから、フルオロ体への転換率が高く除去効率が低下している、または、深井戸の水は上位地下水からの浸透水

ではなく、地下水の上流部で浸透した F が少ない水による希釈等の要因が考えられるが、これについては地下水の流れや流入量が不確定であるので考察は行っていない。

8. 土壌溶出試験 (りん酸添加による F 溶出試験)

これまでの実験結果から土壌の F⁻の溶出、吸着には HA が関係している可能性が極めて高いことが示された。HA の主要成分であるりん酸イオンは、浅井戸水、深井戸水、迫井戸の水において F⁻ と負の相関を示した。りん酸イオンはその他の井戸 E, 井戸 M, 井戸 H, 井戸 S, 井戸 F でも負の関係を示している⁶⁾。このことはりん酸イオン濃度が高い程、HA が生成しやすく、F を吸着することにより F⁻濃度が減少するためであると考えられる。

そこで、りん酸の影響を見るためにこれまでの吸着実験に対して、りん酸イオンを濃度変化させながら添加し、F⁻の吸着に対する影響をみた。結果は、りん酸イオンのみでは F⁻の溶出量の低下はみられなかった。すなわち、りん酸イオンのみでは F⁻の溶出、吸着には影響しないことがわかった。

次に、りん酸イオンに主要成分のひとつであるカルシウムを添加し、温度を上げた実験を行った結果、F⁻の溶出を抑制することができた。これは HA が特定の条件で生成していることを示唆しており、実際の土壌中では温度の代わりに、圧力や長い時間といった別のファクターが作用することにより、HA が生成していると考えられる。実際の系に関しては現在検討中である。

表 4 浅井戸、深井戸土壌試料における酢酸によるりん酸溶出量と F⁻溶出量

深井戸			浅井戸		
深さ (m)	溶出りん酸 (mmol/l)	純水による溶出F	深さ (m)	溶出りん酸 (mmol/l)	純水による溶出F
			0-2.5	0.008	0.042
			2.5-5	0.044	0.065
5-7.5	0.068	0.055	5-7.5	0.072	0.035
7.5-10	0.079	0.052	7.5-10	0.065	0.045
10-15	0.058	0.053	10-15	0.057	0.034
15-20	0.23	0.022			
20-25	0.56	0.022			
25-30	0.58	0.023			
30-35	0.59	0.026			
35-40	0.51	0.031			
40-45	0.49	0.021			
45-50	0.48	0.018			
50-55	0.52	0.018			
55-60	0.31	0.014			
60-65	0.34	0.017			

ま と め

ボーリングコア（浅井戸試料，深井戸試料の 2 本）と 2m 程度のボーリング試料の計 4 本を用いて岩坂地区の土壤の性質や F 吸着などについて検討を行った。

まず土壤の性質を調べるために，土壤 pH 試験や含有試験から層ごとの潜在的な pH や F 含有量を測定した結果，浅井戸の F は深いほど溶出量が少なくなり，含有 F との単純な相関は見られなかった。これらを踏まえて F を添加した純水で吸着実験を行った結果，岩坂地区の土壤では 1mg/l 程度の F⁻濃度では吸着は起こらず逆に溶出することがわかった。なかでも表層を除いた（表層は風化や施肥など物理的，化学的な要因が多く含まれると考えられる）浅層帯水層までに位置する土壤が，浅層帯水層から深層帯水層までの土壤に比べて吸着能が低いことがわかった。この結果は，白川の河川水による岩坂の土壤溶出試験で，F⁻溶出が抑えられるとした既報告と矛盾していた。

そこで，特に土壤からの F⁻の溶出がみられた浅井戸までの土壤に焦点を絞り，迫井手の水を使用し実験を行ったが，前試験結果と同様に F⁻の溶出が確認された。しかし，F⁻は他の陰イオンと異なり，純水と比べて迫井手の水を使った場合溶出が抑制されており，F⁻の吸着，溶出には F⁻以外の別の要因があると考え，その要因を HA によるものと考えた。

HA の水酸基は F と置換し，FA になることが知られている。またアルカリ土類金属などの同形置換により，FA は溶解度が減少することが知られている。岩坂の F が FA として存在しているという仮定を実証するために，白川の水に特徴的なアルカリ土類金属の Sr を添加した実験を行った結果，F⁻の溶出を抑えることができた。よって岩坂地区の土壤では F は FA の状態で存在し，Sr の濃度が高いほど HA の溶解度が減少し，F⁻の溶出が抑えられていると考えられる。

そこで，表層から浅層帯水層の土壤と浅層帯水層から深層帯水層までの土壤の F⁻吸着能の差は HA の含有量によるものと考えられ，酢酸による溶出実験により HA の量を調べた。表層から浅層帯水層の含有量は浅層帯水層から深層帯水層より少なくなっており，吸着能の結果と一致した。純水による F⁻の溶出量と HA の量もある程度の相関をもっていると考えられる。また水質の結果から F⁻とりん酸イオンが負の相関を示しており，HA の生成にはりん酸イオンが必要と考え，りん酸イオンを添加した実験を行った。

しかし，りん酸イオンを添加しただけでは土壤からの溶出は抑えられず，りん酸とカルシウムを添加し，温度を上げることで溶出を抑制することができた。HA を高温でのみ生成することができたと思われる。HA は実際の土壤中では温度の代わりに，圧力や長い時間といった別のファクターが作用することにより生成していると考えられる。

参 考 文 献

- 1) G.H.Bolt, M.G.M.Bruggenwert: 土壤の化学, 学会出版センター (1978)
- 2) 結田康一, 渋谷政夫, 野崎正: ハロゲン元素 (特にフッ素) の土壤による吸収, 溶脱および水稻幼植物による吸収 *Japanese society of soil science and plant nutrition*, 46, 9-18 (1975)
- 3) Hofmann U., Weiss A., Koch G., Mehler A. and Scholz A.: Intracrystalline Selling, Cation exchange and anion exchange of minerals of the Montmorillonite group and of Kaolinite. *Clays and Clay minerals (Proc. 4th Nat. Conf. Clays and clay min.)*, 273 (1956)
- 4) 熊本県環境生活部環境保全課 熊本市環境保全局環境保全部水保全課 アジアプランニング株式会社: 平成 10 年度熊本地域地下水かん養水質調査事業業務委託 報告書
- 5) 熊本県環境生活部水環境課: 平成 11~18 年度水質調査報告書 (公共用水域及び地下水)
- 6) 熊本県保健環境科学研究所 水質科学部 水質科学部地下水科学室: 火山性河川水に由来する化学成分の地下水における挙動 研究成果報告書 平成 16 年度~平成 18 年度
- 7) Hidekazu Yamada: Biochemical studies on the absorption of fluorine by plants (Agricultural Chemistry). *The scientific reports of Kyoto Prefectural University. Agriculture*, vol. 32, pp138-170 (1980)
- 8) Hidekazu Yamada, Tomoo Hattori and Toshiyuki Fujita: Distribution of fluorine on the cultivated land in Kameoka basin of Kyoto prefecture. *The scientific reports of Kyoto Prefectural University. Agriculture*, vol. 34, pp127-134 (1982)

謝 辞

本調査で新たに行ったボーリング調査にあたっては，調査地点の土地の所有者である松村精夫様にご協力をいただきました。ここに謝意を表します。