

39. フッ素

[物質名] フッ素; F

CAS=7782-41-4

39.1 物理化学的性状

常温では特異臭のある黄緑色の気体。液体は淡黄色であるが、低温になるにつれて無色に近づく。他の元素に対する親和性がきわめて強いために、希ガスを除くほとんどすべての元素と直接反応してフッ化物をつくる。常温で反応する元素にアルカリ金属やタリウムがある。

名称	フッ素	フッ化水素酸	フッ化ナトリウム	ヘキサフルオロケイ酸ナトリウム
化学式	F ₂	HF	NaF	Na ₂ SiF ₆
原子/分子量	38.00	20.01	41.99	188.1
比重	1.31	0.99	2.79	2.68
融点	-217.9		992	
沸点	-188		1705	
溶解度	--	--	4g/100g(0°C)	0.44g/100g(0°C)

参考文献

化学大辞典(1964)共立出版.

39.2 生産量及び用途

フッ化水素酸は、いわゆるフッ素工業とよばれる分野での、あらゆる化合物の出発物質である。平成元年の生産量は237900tであった。フッ化水素酸自身は半導体物質(ゲルマニウム、シリコン)のエッチング剤、ステンレスその他金属の酸洗浄、ガラス(電球、ブラウン管など)のつや消し、蝕刻、などに用いられる。フッ化水素酸からつくられたフッ化物、フルオロケイ酸、フルオロホウ酸などの化合物が工業的に重要である。フッ化ナトリウムは木材防腐剤、殺虫剤、殺鼠剤、水道水のフッ素化剤、虫歯予防薬などに用いられ、平成元年の生産量は約4400tであった。ケイフッ化ナトリウム(生産量:平成元年6600t)は、ほうろうのうわぐすり、ガラスの乳濁剤などとして、三フッ化ホウ素はアルキル化、重合、縮合、付加、異性化などの万能触媒であり、ステレン製造、アルキルベンゼン、合成樹脂、合成繊維などの合成にもちいられる。

参考文献

11691の化学商品(1991)化学工業日報社.

39.3 分析方法

工場排水試験の公定法(JIS K0102-34)はランタン-アリザリンコンプレキソン(ALC)吸光光度法とイオン電極法である。前者はアルミニウム、種々の陰イオンの干渉がある。現在フッ素の分析法として一般的なものは、イオン電極法¹⁾とイオンクロマトグラフィー²⁾である。イオン電極法により、0.01mg/Lレベルの雨水を5%のCVで、検出下限0.001mg/Lで分析した例があ

る。分析に際し重要な点は全イオン強度調整緩衝液(TISAB試薬)を試料溶液に加えて、試料によるイオン強度のばらつきを最小限にすることである³⁾。イオンクロマトグラフィーによる環境水中のフッ素イオンの分析例は最近増加している。この分析法を使用する利点は、水試料であれば濾過以外の前処理が不要な点、フッ素イオン以外の陰イオン(硫酸イオン、硝酸イオン、ヨウ素イオンなど)を同時定量できる点である。

参考文献

- 1) Frant, M.S. and Ross, J.W. Jr. (1966) Electrode for sensing fluoride ion activity in solution, Science, 154, 1553-1554.
- 2) Frits, J.S., Gjerde, D.T. and Pohlandt, C (1982) Ion Chromatography, Verlag, Heiderberg.
- 3) Frant, M.S. (1968) Anal. Chem., 40, 1169-

39.4 環境中での挙動

フッ素は環境中に広く分布している。平均地殻存在量は625mg/kgと、13番目に多い元素である。土壤中フッ素含量は母岩により7000~38000mg/kgにまで達することがある¹⁾。人為的なフッ素源としては、リンの施肥(0.005~0.028mg/年¹⁾)および大気中からの降下物がある。後者は1μg/m³の大気から4~18mg/年の寄与になりうる¹⁾と見積られており、大気中濃度によっては大きな寄与をする可能性がある。一方土壤中からのフッ素の移動は年間2.5mg/kg程であると見積られている²⁾。

母岩の種類によっては地下水の、さらには井戸水のフッ素濃度が2800mg/Lに達することもある³⁾。10mg/Lが通常の地下水の上限値である⁴⁾。河川水ではライン河で0.2mg/L以下であったことが報告されている⁵⁾。海水中のフッ素濃度として1.3mg/Lが報告されている⁶⁾。海水中へのフッ素のインプットは川からが主である。一方海水からのアウトプットとして、エアロゾルの形で大気中に放出、不溶性フッ化物を形成して沈澱、生物の炭酸塩・リン酸塩組織に組み込まれる、などがある。飲料水のフッ素レベルは、カナダでの調査によると、0.1~1.5mg/Lであった⁶⁾。アメリカでは人口の0.2%が、フッ素濃度が2mg/Lを越える飲料水を飲んでいるという結果もある⁴⁾。タンザニアでは母岩のフッ素含量が高いために、8mg/Lの飲料水を使用している⁴⁾。1945年から飲料水へのフッ素添加が始まり、1984年には2億6千万人がフッ素添加飲料水を使用している¹⁾。大気中のフッ素の起源のうち、天然のものは、火山活動、土壌あるいは海水のまき上げがある。前者の量は年間1~7×10⁶トンであると見積られる⁷⁾。人為的なフッ素源として、アルミニウム精錬、窯業、石炭火力発電、鉄鋼にともなう放出がある¹⁾。バックグラウンド地域の大気中フッ素濃度は0.003μg/m³レベルと考えられている。一方アメリカでの調査によると、大気中フッ素濃度は0.02~2.0μg/m³であった⁷⁾。ドイツの重工業地帯では平均1.3μg/m³と報告されている¹⁾。フッ素の生物濃縮に関する文献はない。

参考文献

- 1) WHO (1984) Environmental Health Criteria 36 Fluorine and Fluorides, WHO, Geneva.
- 2) Omueti, J.A.I. and Jones, R.L. (1977) Fluorine content of soil from Morrow Plots over a period of 67 years, Soil Sci. Soc. Am. J., 41, 1023-1024.
- 3) Draft presented for WHO drinking water quality guideline for fluorides, 1990.
- 4) US EPA (1985) Drinking Water Criteria Document on Fluoride, TR-823-5, Office of Drinking Water, US Environmental Protection Agency, Washington DC.
- 5) Sloof, W., Eerens, H.C., Janus, J.A., and Ros (1988) Basisdocument Fluoriden

- National Institute for Public Health and Environmental Protection, Netherland.
 6) CBD (1979) Canadian Background Document for Drinking Water Quality Guidelines
 7) US EPA (1980) Reviews of the environmental effects of pollutants: IX Fluoride, US Environmental Protection Agency, Cincinnati.

39.5 人の健康への影響

(1) 吸収・分布・代謝・排泄

水溶性フッ素は経口投与後、消化管から急速かつ完全に吸収される。低水溶性のフッ素は、吸収がより少ない。吸収されたフッ素は血液を介して運ばれ、飲料水からの長期取り込みの場合には、血液中のフッ素濃度は飲料水中の濃度と同じである。

フッ素の生体分布は速い。歯と骨に分布し、軟組織には実質的には貯蔵されない。歯と骨格組織への分布は可逆的である：曝露停止後、これらの組織からの移動が起きる。フッ素は尿、糞便、汗を介して排出される。

(2) ヒトへの健康影響

フッ素はおそらく動物、ヒトに重要な元素である。しかしながらヒトにとってのその重要性は確実には示されておらず、栄養としての必要性の最小レベルを示すデータはまだ無い。急性毒性を示すのに必要な最少経口用量として、 $\geq 1 \text{ mg F}^-/\text{kg}$ 体重の値が報告されている。飲料水を介するフッ素の長期摂取の副作用に関する疫学的研究は、最近10年の間にかなり多く行われている。これらの研究から、フッ素は主に骨格組織（骨と歯）に影響があることが明確化されている。低濃度では特に子供の歯に有益な効果がある。この虫歯への保護効果は約 $2 \text{ mg F}^-/1$ 飲料水まで増加する。保護効果を示すフッ素の飲料水中最少濃度は、約 $0.5 \text{ mg F}^-/1$ である。フッ素は、逆に歯牙フッ素沈着症を引き起こす可能性がある。すでに $1 \text{ mg F}^-/1$ 飲料水のレベルでは、5人に一人軽い歯牙フッ素沈着症が起きる。

米国EPAによる（1985）と、 $1 \text{ mg}/1$ は歯牙フッ素沈着症のNOAELであるが、反対意見もある。骨格フッ素沈着による悪い影響は、飲料水が $\geq 3\text{-}6 \text{ mg F}^-/1$ 含むときに見られる。飲料水中に $> 10 \text{ mg F}^-/1$ 含まれるところでは、骨格フッ素沈着症がみられる（WHO、1984）。米国EPAでは（1985）、 $4 \text{ mg}/1$ の濃度では肢体不自由をきたす骨格フッ素沈着症はおこらないと考えられている。

飲料水中フッ素と一定地域住民におけるがん発生率との関係に関する多くの疫学的調査が行われている。IARCは1982年と1987年にこのタイプの調査の評価を行ったが、これらの調査は発がん性の根拠には不十分であると判断した。飲料水中フッ素の妊娠と与える副作用との関係に関するいくつかの疫学的調査の結果については、結論は出ていない。

腎障害を持つヒトに関しては、平均的なヒトよりも安全限界が低いことが知られている。

(3) 短期毒性

動物での急性毒性試験の報告はない。

(4) 長期毒性及び発がん性

IARCは、1987年手に入り得る調査に関して評価を行い、実験動物の発がん性に関して判断するにはデータが少なく不十分であると結論づけた。最近ラットとマウスについてNational Toxicology Programの範囲でアメリカで行われた研究結果を手に入れることが出来るようになった。この研究では、唯一の腫瘍発生率増加は、雄ラットの骨の骨肉腫発生率だけであった（発生率 0/80、0/51、1/50、3/80、高、中、低各用量で）。この増加は、雄ラットにおける発がん性の根拠には不確かで、また、雌ラットや雄、雌マウスの発がん性に関しても根拠は見あたらなかった。（N

TP, 1990)

(5) 生殖及び胎仔毒性

通常用いられている実験動物種では、十分な研究は今のところ見あたらぬ。

(6) 遺伝毒性

多くの変異原性試験がフッ素に関して行われている。バクテリアと昆虫についての試験は、多くのin vivoの試験と同様に陰性である。in vitroの染色体異常試験では陽性の結果が報告されているが、細胞障害作用に基づくものと考えられている。

参考文献

NTP (1990) National Toxicology Program, Carcinogenesis bioassay of sodium fluoride in F344/N rats and B6D3F₁ mice (water drinking study), NTP technical report No. 393.

39.6 水生生物への影響

データなし。

39.7 処理方法¹⁾

水中のフッ素を除去する方法には、凝集沈澱、活性アルミナろ過、骨炭ろ過、電解処理等があるが、いずれも除去効率が低い。

凝集沈澱によってフッ素を除去する場合には、通常の凝集沈澱より硫酸アルミニウム注入率を多くする必要がある。フッ素2.5mg/Lを含む水に硫酸アルミニウム300mg/Lを加えて処理した例では、処理水中のフッ素濃度が0.5mg/Lであった。凝集沈澱によるフッ素の除去はpHに影響され、pH6.3-6.7が最適とされている。この方法では硫酸アルミニウム注入率が高いので、最適pHを保つために多量のアルカリ剤が必要である。

活性アルミナは、活性アルミナゲルを硫酸あるいは硫酸アルミニウム溶液で賦活してえられるもので、これをろ材としてフッ素を含有する水を通させると、フッ素イオンが硫酸イオンと置換して活性アルミナに吸着される。この処理方法は活性アルミナのイオン交換作用を利用したもので、フッ素イオンが設定濃度以上に漏出するようになると再生する。活性アルミナの再生は、5-10倍容量の1%硫酸アルミニウム溶液を用いて行う。

骨炭ろ過は、骨炭中のリン灰石がフッ素イオンに対して親和力を有し、また活性炭のように大きな表面積を有するので、イオン交換あるいは吸着によってフッ素を除去する効果がある。骨炭の主成分はリン酸三カルシウムであり、フッ素イオンがフッ素リン灰石として除去されると考えられる。骨炭の再生には、骨炭に対して5-10倍容量の1%水酸化ナトリウム溶液を用いて行う。

電解処理は、原水に炭酸カルシウムを添加して電解し、フッ化カルシウムのコロイドを生成させ、これを珪藻土のフロックに吸収させて除去するもので、電解処理の後でろ過を行う。また、電解処理の際には、塩化マグネシウムや塩化ナトリウムも添加するので、処理水の硬度や塩類が増加することになる。

参考文献

1) 日本水道協会（1990）水道施設設計指針・解説。

39.8 法規制等

(1) 規制対象物質の指定¹⁾

水質汚濁防止法：生活環境項目（排水基準）

その他、存在形態により下記で規制対象となっている。

消防法

毒物劇物取締法

高圧ガス取締法

大気汚染防止法

労働安全衛生法

危険物船舶運送及び貯蔵規則

航空法

港則法

(2) 労働環境大気許容濃度

日本産業衛生学会²⁾ 時間荷重平均値： 3 ppm (2.5 mg/m³) 1964年
(フッ化水素)

時間荷重平均値： 0.3 ppm (0.83 mg/m³) 1979年
(三フッ化ほう素)

天井値： 1000 ppm (5600 mg/m³) 1987年
(トリクロロフルオロメタン)

ACGIH³⁾ 時間荷重平均値： - ppm (2.5 mg/m³)
(フッ化物。フッ素として)

時間荷重平均値： 1 ppm (1.6 mg/m³)
(フッ素)

短時間暴露： 2 ppm (3.1 mg/m³)
(フッ素)

天井値： 1000 ppm (5620 mg/m³)
(トリクロロフルオロメタン)

OSHA³⁾ 時間荷重平均値： - ppm (2.5 mg/m³)
(フッ化物。フッ素として)

時間荷重平均値： 0.1 ppm (0.2 mg/m³)
(フッ素)

天井値： 1000 ppm (5600 mg/m³)
(トリクロロフルオロメタン)

NIOSH⁴⁾ 時間荷重平均値： - ppm (2.5 mg/m³)
(フッ化物。フッ素として)

(3) 環境水水質基準

(4) 飲料水水質基準

日本 省令⁵⁾： 0.8 mg/L 1978年

WHO ガイドライン⁶⁾： 1.5 mg/L 1984年

米国EPA 最大汚染濃度目標値(MCLG)⁷⁾： 4 mg/L 1985年

最大汚染濃度(MCL)⁸⁾： 4 mg/L 1986年

第2種最大汚染濃度(SMCL)⁸⁾： 2 mg/L 1986年

(子供への影響を考慮して)

(5) 発がん性評価

IARC⁹⁾：水道用無機フッ素化合物

3 (発がん性の評価が不可能なもの)

参考文献

- 1) 化学工業日報社(1992) 11892の化学商品。
- 2) 日本産業衛生学会(1990) 許容濃度等の勧告(1990)、平成2年4月5日、産業医学、Vol. 32、p. 381-423。
- 3) American Conference of Governmental Industrial Hygienists and U.S. Department of Labor, Occupational Safety and Health Administration(1989) Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices for 1989-1990, 29 CFR Part 1910, Air Contaminants, Final Rule. Fed. Reg. 54(12):2332-2983, January 19, 1989.
- 4) National Institute for Occupational Safety and Health(1988) NIOSH Recommendations for Occupational Safety and Health Standards 1988.
- 5) 厚生省(1978) 水質基準に関する省令、昭和53年8月31日。
- 6) World Health Organization(1984) Guidelines for Drinking-Water Quality, Vol. 1 Recommendations.
- 7) U.S. EPA(1985) 40 CFR Parts 141, 142 and 143 National Primary Drinking Water Regulations; Fluoride; Final Rule and Proposed Rule. Fed. Reg. 50(220): 47142-47171, November 14, 1985.
- 8) U.S. EPA(1986) 40 CFR Parts 141, 142 and 143 National Primary and Secondary Drinking Water Regulations; Fluoride; Final Rule. Fed. Reg. 51(63): 47142-47171, April 2, 1986.
- 9) International Agency for Research on Cancer(1987) IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk to Humans, Supplement 7.