

短報

福岡県内のふっ素含有水漏出事故の事例について

熊谷博史・鳥羽峰樹・田中義人・北直子・石橋融子・松尾宏・
友清亮輔^{*1}・宮之脇健二^{*1}・下濱正承^{*2}

福岡県内の河川において高濃度ふっ素含有水の漏出事故が発生した。事故の原因となった事業場は無機性汚泥を薬剤で固化する産廃処理業者であり、敷地内の汚泥排水ピット中の高濃度ふっ素を含む溜水が漏出していた。事業場の排水口直下の共同排水溝においてふっ素濃度は環境基準を超過しており、下流には浄水場取水口が存在した為、迅速な対応及び連続的な監視が求められた。対策作業の効果を即時確認する為に、現場でふっ素を監視する方法が必要となり、電気伝導度を用いたふっ素濃度の簡易予測手法を提案し、公定法の分析結果と比較した。結果、現場での電気伝導度測定値によるふっ素濃度の推測、及び現場での迅速な対応が可能となった。

[キーワード：水質事故、ふっ素、環境基準、簡易予測法]

1 はじめに

ふっ素は、人体への健康被害を防ぐことを目的に、平成11年、WHO飲用水質ガイドラインや水道水質基準を参考に環境基準健康項目（0.8mg/L）が設定された。平成18年度の全国の環境基準点におけるふっ素の超過率は0.23%であり殆ど超過は見られない¹⁾。福岡県内においても、幾つかの超過地点が見られるものの、それらの地点は全て感潮域にあり海水由来である²⁾。

ふっ素の環境基準が設定されたことを受け平成13年には水質汚濁防止法が改正され、ふっ素及びその化合物の排水基準（8mg/L以下）が設定された。しかしふっ素は安価な処理方法もないことや、元々温泉水等にも含まれている場合がある為、幾つかの対応困難な業種については暫定排水基準の延長がなされるなど論議を呼んでいる^{3,4)}。また、ふっ素は廃棄物処理法上、有害な廃棄物等特別に管理すべき物質として規制されていない。

このように昨今ふっ素が着目されている状況の下、県内においてふっ素の高濃度含有水の漏出に伴う水質事故が発生した。本報では、その事例と調査の概要及びその際に現場で用いた簡易予測手法を報告する。

2 調査概要

福岡県保健環境研究所（〒818-0135 太宰府市大字向佐野 39）

^{*1} 福岡県宗像・遠賀保健福祉環境事務所

（〒811-3436 宗像市東郷 1-2-1）

^{*2} 福岡県環境部環境保全課

（〒812-8577 福岡市博多区東公園 7-7）

2・1 事故の経緯

平成21年3月9日にF市水道局による検査で、T川のT浄水場取水口で0.65mg/Lと通常値（0.1mg/L）よりも高いふっ素が検出された。水道局のイオンメータによる遡上調査で上流の工業団地の共同排水溝が汚染源であることが特定された。3月13日に県がこの情報を入手、3月14日に管轄の保健福祉環境事務所が現地調査を開始した。この日採取した共同排水溝の水試料は、福岡県保健環境研究所へ搬入され高濃度のふっ素が確認された。このため、3月16日から汚染原因究明調査と継続的な水質監視調査が実施された。

2・2 調査地点

調査地点及び周辺図を図1に示す。

汚染原因究明調査として、3月14日にS事業場の東側直下排水溝（④）を、3月16日に西側上流排水溝（⑤）及び洗車・雨水ピット（⑥）を、3月18日に汚泥排水ピットNo.1（⑦）及びNo.2（⑧）の試料を採取した。同事業場は、産業廃棄物処分業（無機性汚泥の固化・造粒）の許可を有する事業場であるが、水質汚濁防止法の未規制事業場であった。

さらに汚染原因究明調査から漏水防止対策完了までモニタリング調査を行った。調査は、3月14日～4月9日に、O川上流①、下流②及びS事業場共同排水溝③の3地点で実施した。

2・3 測定方法

ふっ素についてはJIS K 0102に基づくランタン-アリザ

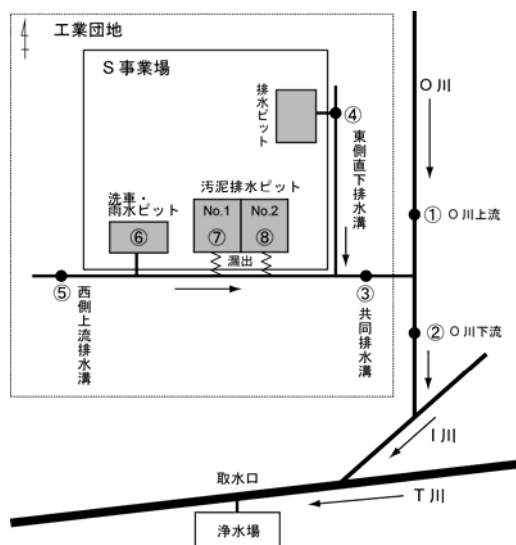


図1 調査地点及び周辺図

表1 汚染源究明調査分析結果

採水場所	pH	EC (μ S/cm)	F (mg/L)
東側直下排水溝④	7.3	1,400	160
西側上流排水溝⑤	7.2	650	<0.08
洗車・雨水ピット⑥	7.8	610	11
汚泥排水ピットNo.1⑦	9.2	100,000	2,900
汚泥排水ピットNo.2⑧	10.9	56,000	550

採水日:④3月14日、⑤⑥3月16日、⑦⑧3月18日

リンコンプレキソン吸光光度法⁵⁾に、炭酸水素イオンについては鉍泉分析法⁶⁾に基づき分析した。また、マトリックスの少ない試料のイオン類(炭酸水素イオンを除く)についてはイオンクロマトグラフを用いて分析した。

マトリックスの多い試料のイオン類(炭酸水素イオンを除く)対しては、陽イオン類についてICP発光分析装置を用い、硫酸イオンについては比濁法、塩化物イオンについてはモール法を用いて分析した⁷⁾。

pHについてはガラス電極法で、ECについては電気伝導度計で、JIS K 0102に基づき分析した。

3 調査結果

3・1 汚染源究明調査

汚染源究明調査の分析結果を表1に示す。S事業場の西側上流排水溝の試料ではふっ素が検出されなかった。同事業場の汚泥排水ピットの溜まり水のふっ素濃度がNo.1で2900mg/L、No.2で550mg/Lと極めて高いことからS事業場で取り扱った汚泥が汚染源であると推察された。汚泥排水ピットの水質はアルカリ性で且つ電気伝導度(EC)が高い特徴を有していた。

表2 モニタリング調査分析結果

		Unit: EC (μ S/cm), F(mg/L)					
採水場所	項目/月日	3月14日	3月16日	3月17日	3月18日	3月19日	3月20日
O川上流①	pH	7.5	—	7.9	7.6	7.7	7.5
	EC	210	—	280	280	280	280
	F	0.34	—	0.14	0.16	0.16	0.26
O川下流②	pH	9.2	—	8.7	8.5	7.9	7.7
	EC	730	—	420	450	420	340
	F	11	—	0.69	0.69	0.54	0.59
共同排水溝③	pH	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.7
	EC	11000	28000	35000	35000	22000	14000
	F	580	100	130	120	52	38
採水場所	項目/月日	3月21日	3月22日	3月23日	3月24日	3月25日	3月26日
O川上流①	pH	7.6	7.3	7.5	7.5	7.5	7.5
	EC	280	210	260	270	290	270
	F	0.18	0.23	0.23	0.3	0.26	0.29
O川下流②	pH	7.8	7.6	8.2	8.5	8.4	8.3
	EC	330	280	380	440	460	460
	F	0.43	0.79	0.63	0.6	0.67	0.58
共同排水溝③	pH	9.7	9.8	9.8	9.8	9.8	9.7
	EC	10000	9700	12000	25000	23000	23000
	F	23	30	47	85	75	73
採水場所	項目/月日	3月27日	3月28日	3月29日	3月30日	3月31日	4月1日
O川上流①	pH	7.7	7.4	8.2	7.7	7.5	7.7
	EC	290	300	280	290	290	290
	F	0.38	0.36	0.4	0.41	0.38	0.45
O川下流②	pH	8.8	8.5	7.9	8.2	7.5	7.5
	EC	510	470	630	560	520	410
	F	0.79	0.76	1.0	1.0	0.84	0.75
共同排水溝③	pH	9.8	9.9	9.7	9.7	9.7	9.7
	EC	22000	20000	33000	32000	21000	13000
	F	66	56	130	137	71	49
採水場所	項目/月日	4月2日	4月3日	4月6日	4月9日		
O川上流①	pH	7.7	7.8	7.5	7.4		
	EC	280	290	280	280		
	F	0.42	0.33	0.31	0.31		
O川下流②	pH	7.5	7.5	7.4	7.4		
	EC	340	320	300	300		
	F	0.62	0.46	0.46	0.56		
共同排水溝③	pH	9.5	9.2	8.6	7.4		
	EC	6700	3900	2000	1700		
	F	22	11	4.1	2.2		

3・2 モニタリング調査結果

表2にモニタリング調査の分析結果を示す。共同排水溝の水質についても、汚泥排水ピットと同様にアルカリ性で且つECが高い特徴を有していた。共同排水溝のふっ素濃度の時系列変化(図2)は3月14日に580mg/L(規制対象事業場排水基準8mg/L以下)であったが、共同排水溝の洗浄作業を実施したところ、3月21日に23mg/Lまで低下した。しかし、その後再び上昇を始め、3月29日には130mg/Lに達した。

ふっ素濃度再上昇の原因調査をしたところ、汚泥排水ピットNo.1から漏水していることが判明し、3月31日にピットNo.1の排水の引き抜き作業を行った。それ以降ふっ素濃度は低下し始め4月6日に4.1mg/L、4月9日に2.2mg/Lまで低減した。

図3にO川の上流及び下流のふっ素濃度の時系列変化を示す。3月14日にO川下流でふっ素の環境基準値0.8mg/Lを大幅に超える11mg/Lに達していたが、3月17日には0.69mg/Lまで急速に低下した。共同排水溝のふっ素濃度が再上昇した3月29日には再び環境基準値を超えたが、共同排水溝のふっ素濃度の減少に伴って減少し、4月1日以降は基準値内で推移した。

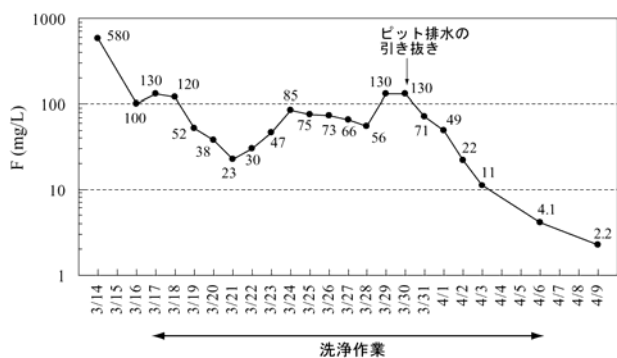


図2 共同排水溝におけるふっ素濃度の経日変化

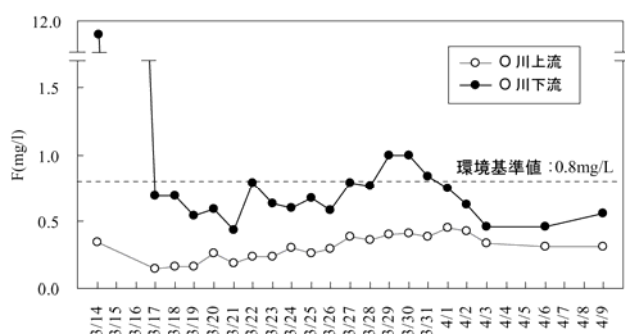


図3 O川におけるふっ素濃度の経日変化

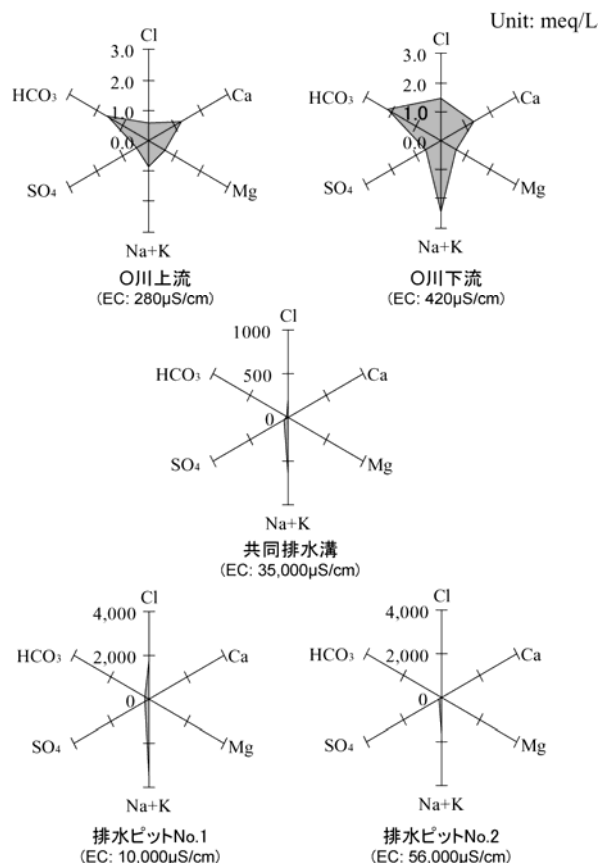


図4 3月18日の各地点のレーダーチャート

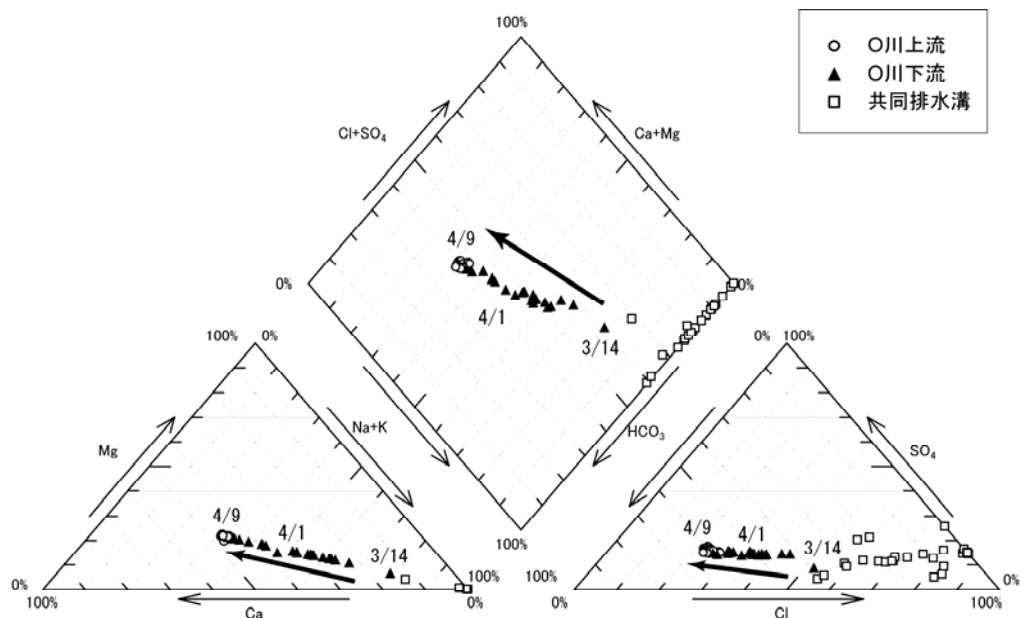


図5 調査期間中の各地点のトリリニアダイアグラム

図4にイオン成分についての分析結果を示す。ここでは3月18日のO川上・下流、共同排水溝及び汚泥排水ピットNo.1、2のレーダーチャートを示す。それぞれのレーダーチャートを比較すると汚泥排水ピットNo.1、汚泥排水

ピットNo.2、共同排水溝、O川下流、O川上流の順に溶存成分が多く、特に汚泥排水ピットは多量の溶存成分、特にNa+K及びClを含んでおり、共同排水溝やO川下流に影響していることがわかる。これは、別途測定された各検

体の EC の分析結果を裏付けている。また共同排水溝と汚泥排水ピットの水質組成が同様であることから、今回の汚染源が汚泥は排水ピットであることが確認できた。

図 5 に O 川の上流・下流及び共同排水溝のトリリニアダイアグラムを示す。O 川上流は調査期間中、一般的な河川の水質傾向であるアルカリ土類炭酸塩型を示していた。その一方で、共同排水溝はアルカリ非炭酸塩型であった。そして O 川下流については、当初共同排水溝の影響を受けて、アルカリ非炭酸塩型を示していたが、日数の経過に伴い、共同排水溝の影響が少なくなるにつれて、上流と同様のアルカリ土類炭酸塩型に遷移していく傾向が見て取れた。

4 考察

このような事態に早急な対応を取ることを目的に、一連の調査が始まると同時に、現場における簡便なふっ素の監視方法について検討した。

一般に、ふっ素については、検体の採取・搬送に加え、特に分析については水蒸気蒸留後に分光光度計を用いて実施することから、値の判定までには多くの時間を要する。簡易な方法としてはイオンメータによる測定があるものの、器材が高価である為に対応機関が常備するのは現状では困難である。またパックテストによる簡便法の利用も考えられるが、今回の試料のようなマトリックスを多く含む試料については、正常な発色が阻害される。また、現場では気温等の気象条件や水温等の検体条件の様に測定条件が著しく変動する為に反応条件を一定に保つことが難しい。さらに今回のように高濃度の汚染が発生した場合には、定量可能範囲まで試料を希釈する必要がある。以上のように、現場で迅速且つ正確な判断を下しにくい状況にあった。

そこで今回は EC を用いてふっ素の予測を行った。実際に JIS K 0102 のふっ素の測定法にはイオンクロマトグラフ法が挙げられており、同法の検出器として電気伝導率検出器が指定されている。ただし、同法では清浄な試料にし適用できないことが記載されている。

図 6(a)に共同排水溝の EC とふっ素との関係を、(b)に 3 月 14 日の結果を除いた関係を示す。3 月 14 日の試料はその後の試料と組成や形態が大きく変化していると考えられる。3 月 15 日以後の共同排水溝の水質においては、EC とふっ素濃度との間に有意な相関が認められた。このことから、試料中の組成や形態が大きく変化しなければ、現場での EC 測定値からふっ素濃度の推測が可能となることがわかる。これは総イオン成分に対してふっ素濃度が一定であることを示しており、汚染源からの漏出過程において、成分が土壌吸着などを受けず単純に希釈されているためと推察される。

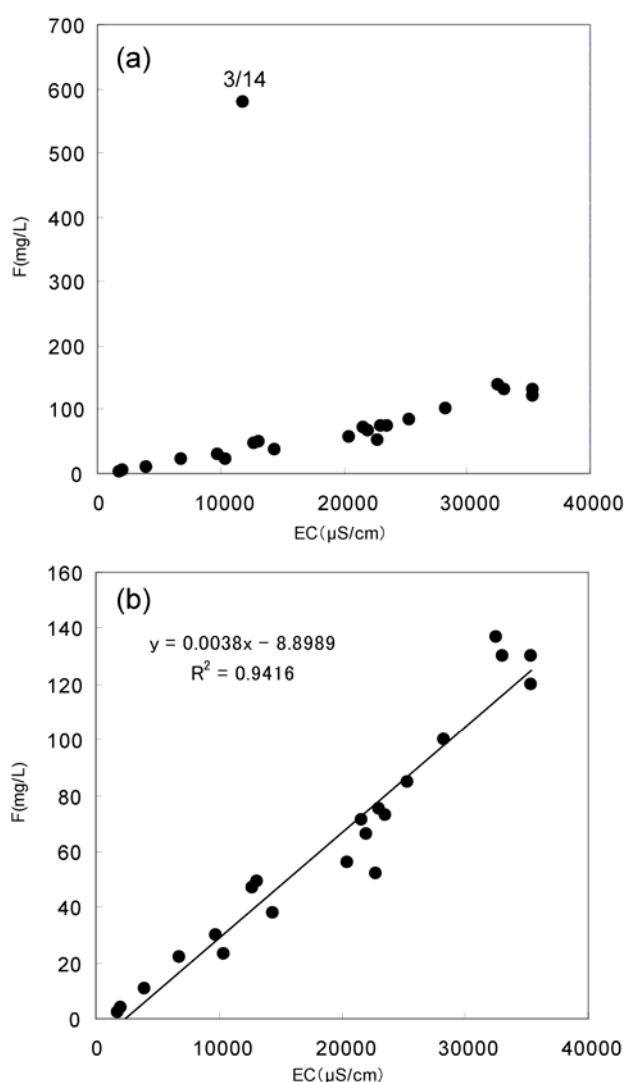


図 6 共同排水溝における EC と
ふっ素濃度の関係
(a)全データ、(b)3/14 分を除いたデータ

現場における予測ふっ素濃度と分析濃度との比較を行ったが両者の間には高い相関関係があり、本法が簡易予測法として有効であることが確認されるとともに、これにより現場において迅速に判断・対応することが可能となった。本法による簡易予測の利点は、パックテストを用いた方法に比較し予測濃度の定量範囲が広いことが挙げられる。パックテストによる定量可能範囲は $0.0 \sim 8.0 \text{ mg/L}$ (共立理化学研究所 WAK-F 使用時) であり、同範囲までの試験水の希釈作業が省略出来る上、測定時間も要しないことが利点である。

本法を用いる上での注意点としては、前述のように測定期間中に対象試料中の組成や形態に変化がないことが条件である。さらなる注意点としては、低濃度領域においてはこの関係性が成り立たない可能性が挙げられる。今回の線形関係では $EC 2342 \mu\text{S/cm}$ 以下になると、ふっ素濃度

0mg/Lと判定される。一方、4月9日の結果ではEC1700 μ S/cmでふっ素濃度2.2mg/Lである。このような低濃度領域、すなわちふっ素の環境基準0.8mg/L付近の予測をする際には、低濃度データを用いて、新たな予測式を求めることが妥当であると考えられる。

以上のような制約はあるものの、現場で早急かつ適切に対処する上で、本方法は有効であると考えられる。

5 まとめ

本調査より、ふっ素とECとの間に高い相関性が確認され、この相関よりふっ素濃度を予測する手法を提案した。ただし、対象試料中の組成や形態に変動がある場合や、低濃度領域ではこの関係が当てはまらなないと考えられ、注意を必要とする。しかしながら本方法を用いることで現場でのEC測定値からふっ素濃度の推測が可能ながことが明らか

になり、現場での迅速な対応が可能となった。

文献

- 1) 環境省：平成 20 年度版 環境・循環型社会白書，2008.
- 2) 福岡県：平成 20 年度版環境白書，2008.
- 3) 環境省報道発表資料：ほう素・ふっ素・硝酸性窒素に係る水質汚濁防止法に基づく暫定排水基準の平成 19 年 7 月以降の取扱いについて，平成 19 年 3 月 29 日.
- 4) 環境省報道発表資料：ほう素、ふっ素及び硝酸性窒素等に係る暫定排水基準（案），平成 22 年 4 月 5 日.
- 5) 日本規格協会：工場排水試験法 JIS K 0102，2008.
- 6) 環境省自然環境局：鉍分析法指針（改訂），2002.
- 7) 日本水道協会：上水試験法 2001 年版，2001.

（英文要旨）

The accidental leakage of fluorine in Fukuoka Prefecture

Hiroshi KUMAGAI, Mineki TOBA, Yoshito TANAKA, Noako KITA, Yuko ISHIBASHI, Hiroshi MATSUO, Ryoosuke TOMOKIYO*¹, Kenji MIYANOWAKI*¹, Masatsugu SHIMOHAMA*²

*Fukuoka Institute of Health and Environmental Sciences,
Mukaizano 39, Dazaifu, Fukuoka 818-0135, Japan*

**1 Munakata Onga Office for Health, Human Services, and Environment Issues,
Togo 1-2-1, Munakata, Fukuoka 811-3436, Japan*

**2 Department of Environmental Affairs, Fukuoka Prefecture,
Higashikouen 7-7, Hakata-ku, Fukuoka 812-8577, Japan*

Highly concentrated fluorine accidentally leaked into a river in Fukuoka Prefecture. The factory causing this accident had an industrial waste disposal facility which was not a specific facility as defined by the Water Pollution Control Law. The fluorine concentration of the water leaked from the factory was over the environmental limit. Rapid response and continuous monitoring for the fluorine were required because there was a drinking water treatment plant downstream. To confirm the effect of the treatment work, an on-site fluorine monitoring method using EC was developed and compared to the JIS K 0102 method. As a result, the efficiency of this monitoring was confirmed.

[Key words ; water accident , fluorine, environmental standard, simplified monitoring method]