

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 2 日現在

機関番号：23201

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24658278

研究課題名(和文) 茶葉炭による飲料水中のフッ素の無害化と茶に含まれる高濃度フッ素の分析

研究課題名(英文) Detoxication of the fluoride in the drinking water by tea-leaves charcoal, and analysis of high concentration of fluoride in tea

研究代表者

川上 智規 (Kawakami, Tomonori)

富山県立大学・工学部・教授

研究者番号：10249146

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,700,000円、(間接経費) 510,000円

研究成果の概要(和文)：紅茶や日本茶など茶に含まれるフッ素をイオンクロマトグラフ法で測定すると、50mg/lという高濃度で検出される。一方、ランタンアリザリンコンプレキソン吸光光度法を用いて分析すると1mg/l程度の濃度でありフッ素でない可能性もある。仮にこの物質がフッ素であるとすると、茶の飲用によるフッ素の過剰摂取に伴う健康被害は報告されていないことから、茶葉にはフッ素が無害な形態で含有されていることを示唆する。そこでイオンクロマトグラフで検出されるフッ素のピークをもたらす物質を探索した。その結果、この物質はフッ素では無い無機物である可能性が示唆された。

研究成果の概要(英文)：Extremely high concentration of fluoride, which is about 50mg/l, is detected in both black tea and green tea by an ion chromatograph. While the concentration is only 1 mg/l when it is detected by a spectrophotometry method. In the case that the detection of the ion chromatograph is correct, fluoride would form safe complex to the human body, since there have been no reports that tea causes fluorosis. In this research, identification of the chemical which brings the peak on the chromatograph was intensively done. It was found that the chemical could not be a fluoride but a some kind of inorganic material, however, it was failed to identify it.

研究分野：農学

科研費の分科・細目：環境農学

キーワード：フッ素 イオンクロマトグラフ 茶 茶葉炭

1. 研究開始当初の背景

紅茶の成分をイオンクロマトグラフで分析すると、溶離液に水酸化カリウムを用いた場合、50 mg/l に達する高濃度のフッ素が検出された。図-1 は 20 倍に希釈した茶のクロ

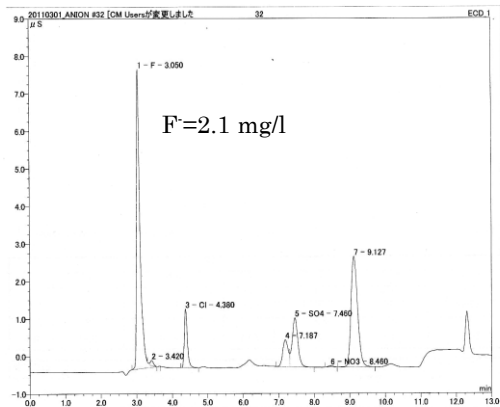


図-1 お茶のクロマトグラム

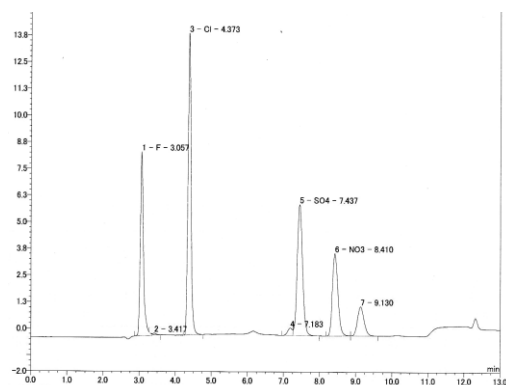


図-2 お茶とフッ化物イオン標準液の混合物のクロマトグラム

マトグラムである (DIONEX ICS2000, 分離カラム IonPac AS18, 溶離液 KOH 23-40 mmol/L(グラジエント), サプレッサーASRS ULTRAI)。フッ化物イオンのピークは 3 分頃に現れる。一方、図-2 は 20 倍に希釈した茶とフッ化物イオン標準液 (2 mg/l) との混合溶液のクロマトグラムであるが、茶のピークとフッ化物イオンのピークとが完全に重なり分離することは無い。溶離液の濃度を变化させても、炭酸系の溶離液を使用しても、疎水性の高いカラムを用いてもピークは分離できなかった。これらのことから、茶に現れるピークはフッ化物イオンである可能性が高いと考えた。その後の分析で、市販されているペットボトルの茶にも 40-60 mg/l に達するフッ素が含有されていることが判明した。これは一日一杯 200 ml のお茶を飲んだ場合に摂取量が 8-12 mg になり、それだけで EU の提唱する成人の上限値である 7 mg/day を超過する。

しかしながら、茶の飲用によるフッ素症の報告は無く、これは茶の中でフッ素が特殊な化学形態を取って無害な形態となっているものと考えられる。あるいは、茶を蒸留後、ランタンアリザリンコンプレキソン吸光度法 (アルフッソン法) で分析すると、フッ素濃度は 1 mg/l 程度であることから、イオンクロマトグラフによるピークはフッ素でない可能性もある。また、イオン電極法による分析でも茶のフッ素濃度は 1 mg/l 程度である。従って、茶に含まれるフッ素様の物質が実際にフッ素であるのかどうか検証する必要が生じた。

ところで、使用済みの茶葉を 600℃にて炭化して製造した茶葉炭を、フッ素を含む溶液 (フッ化ナトリウム溶液) 中に入れ攪拌するとアルフッソン法ではフッ素を検出できなくなる。しかしながら、イオンクロマトグラフ法では茶葉炭を入れる前と後ではフッ素濃度に変化が生じない。このことは、フッ素が茶葉炭に吸着されたのではなく、化学的にアルフッソン法では測定できない形態に変化したと考えられ、前述の茶に含まれるフッ素 (様物質) の化学形態となった可能性がある。従って、水溶液中のフッ化物イオンが茶葉炭と接触することによってどのような形態に変化するのか調べる必要が生じた。

2. 研究の目的

茶の中のフッ素は無害な形態で存在しているという作業仮説に基づき、飲料水中に含まれるフッ素の存在形態を明らかにし、茶葉炭を用いてこの無害な形態に変化させ、フッ素症を軽減するというアイディアで実施するものである。

また、イオンクロマトグラフ法で 50mg/l のフッ化物イオンが検出されたものと同じペットボトルの茶をアルフッソン法で分析しても 1mg/l 程度のフッ化物イオンしか検出されないという差異についても解明する。

茶葉炭を用いてフッ素を含む溶液を処理したときに、アルフッソン法では測定できないフッ素の形態を解明する。

3. 研究の方法

(1) イオンクロマトグラフの分析においてフッ化物イオンとカルボン酸とのピークが重なっている可能性を検討するため、各種カルボン酸とフッ化物イオンとの混合溶液の分析を実施した。

(2) 茶を 20 倍に濃縮し、イオンクロマトグラフ装置を用いて、前述のクロマトグラムのリテンションタイムが 2.5 分から 3.5 分の溶離液を導電率検出器出口において回収することにより、フッ素様物質を精製した。この溶液はイオンクロマトグラフ装置のサプレ

ッサーを通過しているため、陽イオンをほとんど含まない。この精製した溶液を、アミノ酸分析装置を用い有機酸の有無を確認した。またこの同じ溶液に対して、蛍光 X 線分析(リガク ZSX PrimusIII+) を行い、フッ素の有無を確認した。

(3) フッ素様物質が有機物かどうかを検討するために以下の分解法を用いて分解されるかどうかを調べた。

- a. 過塩素酸を用いて 140°C で酸化分解
- b. ペルオキシ二硫酸カリウムを用いて 121°C で酸化分解
- c. 活性汚泥中での分解
- d. 200°C-400°C で熱分解

(4) フッ化物イオンと有機酸との分離に適しているとされる、イオン排除分離モードによるイオンクロマトグラフによる茶の分析を行った(DIONEX ICS900, 分離カラム IonPac ICE-AS1, 溶離液オクタンスルホン酸 1 mmol/L, サプレッサー AMMS-ICE300)。

(5) フッ素とアルミニウムは強固な錯体を形成し、アルミニウムはフッ素の分析を妨害し、フッ素はアルミニウムの分析を妨害することが知られている。本研究では、まず、茶葉炭でフッ素を含む溶液を処理するとアルフッソ法では検出できなくなる原因はフッ化アルミニウムの生成によるものと仮定し、フッ化アルミニウム溶液のフッ素の分析法を検討した。次に、フッ化ナトリウム溶液に茶葉炭を添加し攪拌した後の溶液中のフッ素濃度を測定した。フッ素の分析法は最終的にアルカリ溶融法を、アルミニウムの分析には ICP-MS を用いた。

4. 研究成果

(1) カルボン酸とのピークの比較

イオンクロマトグラフで、フッ化物イオンと近いリテンションタイムを有するカルボン酸として、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、乳酸、葉酸、コハク酸、リンゴ酸を用い、フッ化物イオンを含む溶液と混合し、イオンクロマトグラフでピーク位置を比較した。一例として、フッ化物イオンとギ酸と乳酸とを混合した時のクロマトグラムを図-3 に示す。3.060 分がフッ化物イオン、3.177 分が酢酸、3.403 分がギ酸であり、明瞭にピークが分離する。その他のカルボン酸についてもフッ化物イオンとピークが重なることはなかった。

(2) 有機酸の測定

イオンクロマトグラフでリテンションタイムが 2.5 分から 3.5 分の溶離液を回収した。この溶液を再度イオンクロマトグラフにかけ、フッ素様物質が存在することを確認した。その溶液に対して、アミノ酸分析装置を用い、アルギニン、アラニン、リジン、グリシン、

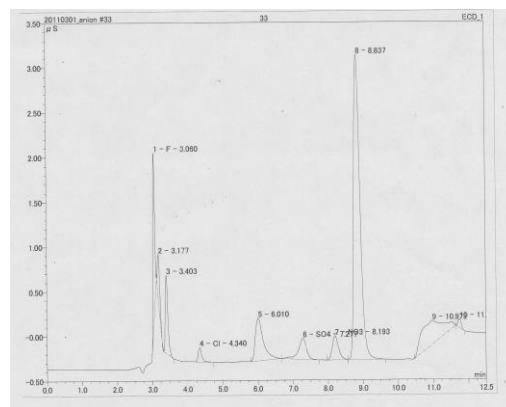


図-3 酢酸、ギ酸との分離

ヒスチジン、プロリン、フェニルアラニン、グルタミン酸、チロシン、セリン、ロイシン、スレオニン、イソロイシン、アスパラギン酸、バリンを測定したがいずれも検出されなかった。

また、この溶液をろ紙に染み込ませ、乾固した後、蛍光 X 線分析を実施したが、フッ素は検出されなかった。しかしながら同時に同じ手法でフッ化アルミニウム溶液の測定を行ったが、フッ素ならびにアルミニウムのどちらも検出されず、測定法自体に問題があると考えられた。

(3) 有機物の分解

茶に含まれる有機物を分解するために、過塩素酸、ペルオキシ二硫酸カリウム、活性汚泥による分解方法を行った後、ろ過をした溶液に対してイオンクロマトグラフで分析を行ったが、フッ素様物質のピークが消えることは無かった。従ってフッ素様の物質は無機物質である可能性が高い。次に茶を 200°C-400°C で蒸発乾固させた残留物を水に溶解したものに、フッ化物イオン 0.5 mg/l を添加しイオンクロマトグラフで測定した。図-4 に 200°C で蒸発乾固させた時のクロマトグラムを示す。フッ化物イオン濃度として 1.1

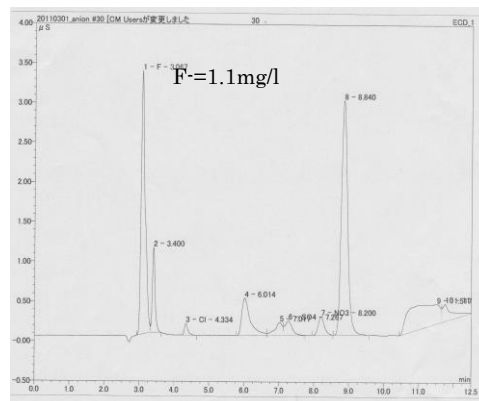


図-4 200°C で加熱後の水溶成分 (F- 0.5mg/l を添加)

mg/l が検出されており、フッ素様物質が残存していることがわかる。一方、図-5 は 300°C で蒸発乾固させた時の結果である。このように、フッ化物イオンは添加した 0.5 mg/l しか検出されなかった。250°C 以上で蒸発乾固させた時には 300°C の時と同様に、フッ素様物質は検出されなかったことから、フッ素様物質の沸点範囲は 200°C-250°C ではないかと考えられる。図-5 に現れる 3.197 分のピークは、酢酸であるが、必ずしもフッ素様物質の分解産物ではなく、茶の他の成分から生成した可能性もある。無機物質として考えられるものにはフッ化アルミニウムがあるが、フッ化アルミニウムの融点は 1040°C であるので、フッ化アルミニウムである可能性は低い。

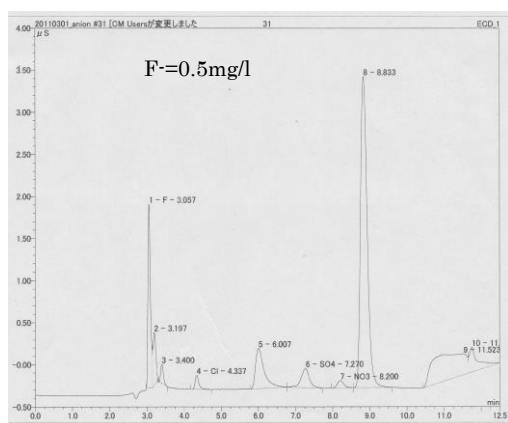


図-5 300°C で加熱後の水溶成分
(F- 0.5mg/l を添加)

(4) イオン排除分離モードによるイオンクロマトグラフ

茶をイオン排除分離モードによるイオンクロマトグラフで分析した結果、フッ化物イオン濃度は約 1 mg/l であった。この結果は茶を蒸留後にアルフッソン法を用いて分析した結果と一致した。

(5) フッ化アルミニウムの分析法

フッ化アルミニウムの粉末を水に溶解した水溶液は錯体を形成し、イオンクロマトグラフではフッ化物イオンの検出ができない。アルフッソン法やイオン電極法でもフッ素が検出できない。茶葉炭で処理したフッ素含有水溶液（フッ化ナトリウム水溶液）はイオンクロマトグラフでは処理後のフッ化物イオンの減少が確認できないが、アルフッソン法ではフッ素が検出されなくなる。茶葉炭を酸で抽出した溶液を ICP-MS で分析するとアルミニウムが検出された。従って、フッ素含有の水溶液は茶葉炭から供給されるアルミニウムにより錯体を形成し、アルフッソン法では検出できなくなっている可能性が高いと考えられた。

錯体による妨害を防ぐために、フッ化アルミニウム溶液に 8-キノリノール（アルミと優

先的に錯体を作る）や、硫酸ベリリウム（フッ化ベリリウムを優先的に生成する）を添加してアルフッソン法で分析を行った。しかしいずれもアルミニウムの妨害を防ぐことはできなかった。そこで、固体の水酸化ナトリウムとフッ化アルミニウムを混和し、白金るつぽ内で 600°C にて熔融した後、水に溶解しアルフッソン法で分析を行うと、フッ素の分析が可能であることがわかった（アルカリ熔融法）。そこで、茶葉炭で処理した後のフッ素含有溶液を乾固し、この手法で分析を行うと、もともと含有していたフッ素濃度が定量できた。このことから、フッ素は茶葉炭から供給されるアルミニウムにより錯体を形成し、アルフッソン法では分析できなくなっていたものと考えられる。イオンクロマトグラフでは低濃度の錯体はある程度分析できるとされていることから影響がなかったものと考えられる。

茶に含まれるフッ素様の物質の同定には至らなかった。140°C の過塩素酸や 121°C のペルオキシ二硫酸カリウムによる酸化分解では分解せず、無機物である可能性が高い。

茶葉炭を用いてフッ素を含む水溶液を処理するとフッ化アルミニウムを生成し、アルフッソン法では検出できなくなっている可能性がある。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 1 件）

本山亜友里・川上智規・S. K. Weragoda・奥川光治・芹川裕加・袋布昌幹・高松さおり、スリランカにおける飲料水中のフッ素汚染の現状と対策、土木学会論文集 G（環境）、Vol. 68、No. 7、III_517-III_523、2012

〔学会発表〕（計 2 件）

① KAWAKAMI Tomonori, NAGASAWA Shiori, NISHINO Miki, MIYAZAKI Hikaru, MOTOYAMA Ayuri, S. K. Weragoda, Tushara Chaminda Sudharma Yatigammana, Project overview-Safe drinking water supply in Sri Lanka, a collaborative research between Sri Lanka and Japan-, 8th International Forum on Ecotechnology, 2013. 12, 沖縄久米島

② KAWAKAMI Tomonori, Project overview, Safe drinking water supply in Sri Lanka, a collaborative research between Sri Lanka and Japan, Seminar on the water quality in Sri Lanka, 2014. 2 Kandy, Sri Lanka

6. 研究組織

(1) 研究代表者

川上智規 (KAWAKAMI, Tomonori)
富山県立大学・工学部・教授

研究者番号：10249146