

微量元素よもやま話 [4]

フッ素

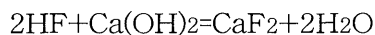
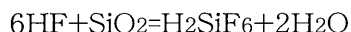
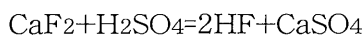
京都大学名誉教授

高 橋 英 一

フッ素の発見¹⁾

フッ素 (F) はハロゲン族四兄弟 (フッ素, 塩素, 臭素, ヨウ素) の長兄にあたりますが, 発見されたのは一番あとです。しかし天然のフッ素化合物である螢石(CaF₂)は古くから鉱石の溶融剤として利用されていました。

1771年スウェーデンのシェーレ (Scheele) は, 螢石の粉末を硫酸と熱したところ, ガラスのレトルトの内面が腐食されて不透明になるとともに*1, 主として石膏 (CaSO₄) からなる白い物質がレトルトの底に沈澱し, 螢石のカルシウムに結合していた酸性物質が受器へ追い出されることに気づきました。シェーレはこの実験から, 螢石は未知の酸で飽和された石灰土から成ると考えました。そして発生した酸に石灰水を加えると, 天然の螢石に似た人工の螢石が得られました。この一連のプロセスはつぎのようであったと思われます。



シェーレの得た酸は当時「スウェーデンの酸」と呼ばれていましたが, それはケイフッ酸(ガラスの

シリカにフッ化水素が反応して生じたH₂SiF₆)の混じった不純なフッ化水素酸 (HF) でした。それから40年近くたった1809年, フランスのゲイ・リュサック (Gay-Lussac) とテナール (Thenard) は鉛のレトルトの中で螢石を硫酸と熱して, 比較的純粋なフッ化水素酸を得ましたが, 二人とも実験中にひどい中毒にかかりました。

その後このフッ化水素酸からフッ素を単離しようと, 何人もの化学者が試みましたが成功しませんでした。それは実験装置の材質と直ちに反応するフッ素の激しさを抑えることができなかったためでした。しかし1886年になってフランスのモアッサン (Moissan) は, 銅製のU字形の容器を用いることによってフッ素の単離に成功しました。銅を用いると容器の表面にフッ化銅 (CuF₂) ができて保護されるからです。

彼は無水のフッ化水素 (液体) に, 電導性を与えるためにフッ化水素カリウム (KHF₂) を溶かし, 白金-イリジウム合金の電極を用いて電気分解を行いました。すると陰極に水素, 陽極にフッ素が発生し, フッ素を銅の管の中に集めることに成功しました。

本 号 の 内 容

§ 微量元素よもやま話 [4] 1

フッ素

京都大学名誉教授

高 橋 英 一

§ 育苗箱全量施肥・密植栽培による
高品質・良食味米の安定生産 8

秋田県農林水産技術センター農業試験場

主任研究員 金 和 裕

この新元素の名前Fluorine (フッ素) は、それを単離するのに用いた鉱石fluorite (螢石) に因んで付けられました。fluoriteのfluorはラテン語のfluere (流れる) に由来しますが、鉱物を精錬する場合螢石を混和して熱すると容易に溶けて流動しやすくなることから、この名前が与えられていました。元素名は原鉱石の名をとっただけで、「流れる」という原意とは関係はありません。

フッ素は単離されたものの貯えるのが容易ではないので、工業的に利用されるようになるのは、発見から50年以上もたってからでした。そのきっかけは、原子爆弾製造のために大量のフッ素が必要になったからでした。

原子爆弾には中性子で核分裂を起こしやすいウランの同位元素²³⁵Uが必要ですが、天然のウランには²³⁵Uは0.7パーセントしか含まれておらず、残りの99.3パーセントは分裂を起こしにくい²³⁸Uです。²³⁵Uと²³⁸Uは化学的性質が同じであるため、²³⁵Uを分離濃縮するには両者の僅かな重さの違いを利用するしかありませんでした。

そこでとられたのが「気体拡散法」と呼ばれる方法で、ウランをフッ素と化合させてガス状の六フッ化ウラン(UF₆)にし、薄い多孔壁を通過させます。その際軽い²³⁵Uは²³⁸Uより速く隔壁を通り抜けるので、それを何千回と繰り返すと²³⁵Uだけの六フッ化ウランを取り出すことが出来ます*2。これを原料として原子爆弾に必要な金属ウラン²³⁵Uを得たのでした。

これには大量のフッ素が必要であるため、この元素の扱い方が研究された結果、大量利用が可能になり、それは後にテフロンやフレオンなどの有用なフッ素化合物*3を生産するフッ素工業が発展するもとなりました。

環境中のフッ素²⁾

フッ素のクラーク数は0.03パーセントで塩素の6分の1ですが、岩石圏あるいはその風化層である土壤では塩素より高くなっています(表1)。塩素のクラーク数が高いのは、水圏(海水)中の塩素によっています。そしてそれは原始大気中の塩化水素ガスに由来しています*4。

フッ素は親石性の強い元素といわれ、地殻中のケイ酸塩鉱物に多く含まれています。フッ素(F⁻)

表 1. 自然界におけるハロゲン元素の存在量

	フッ素	塩素	臭素	ヨウ素
常温時の性状	気体	気体	液体	固体
	沸点-188℃	沸点-34.6℃	融点-7.3℃	融点113.7℃
クラーク数	0.03% (17位)	0.19% (11位)	10-4% (46位)	3×10 ⁻⁵ % (64位)
火成岩	625ppm	130ppm	2.5ppm	0.5ppm
頁岩	740ppm	180ppm	4ppm	2.2ppm
石灰岩	330ppm	150ppm	6.2ppm	1.2ppm
砂岩	270ppm	10ppm	1ppm	1.7ppm
石炭	80ppm	3,000ppm	..	6ppm
土壌	200ppm	100ppm	5ppm	5ppm
海水	1.3ppm	19,000ppm	65ppm	0.06ppm
河川水	0.1ppm	7.8ppm	0.02ppm	0.002ppm

Bowen : Trace Element in Biochemistry 1966より

のイオン半径は1.33Aで水酸基(OH⁻)のイオン半径と等しいため、水酸基を含むケイ酸塩鉱物に同形置換で入りやすいからです。したがってシリカ含量の高い岩石や土に多い傾向がみられます。

フッ素はハロゲンイオンの中で特殊な行動を土壤-植物生態系で示すことが、結田氏らによって報告されています³⁾。すなわち土壤による吸収率はF⁻のみが高く、添加F⁻(0.1-1000ppmの範囲)の75~99%が吸収されたが、Cl⁻, Br⁻, I⁻は殆ど吸収されませんでした。さらにイネ幼植物による吸収は、水溶液からの場合はBr⁻>Cl⁻>>F⁻>I⁻の順で、F⁻はI⁻とともに吸収されにくいグループに属するが、土壤からの場合はBr⁻>Cl⁻>>I⁻>>F⁻の順で著しく低く、F⁻の土壤による吸収が他の三つのハロゲンイオンにくらべて特異的に高いことを反映していました。

また土壤中の塩素が動きやすく、土壤水の動きによって土壤から溶脱したり集積したりするのに対して、フッ素が動きにくいことは、土壤と河川水のフッ素濃度を比べると分かります(河川水/土壤濃度比はF0.0005, Cl0.08でFはClの160分の1になっている)。

フッ素を含む鉱物としては螢石(CaF₂)、氷晶石(Na₃AlF₆)、燐灰石(フルオロアパタイトCa₁₀P₆O₂₄F₂)などがあります。これらの鉱物を多く含む土壤には1000ppm以上のフッ素を含むものがあり、そのような土の付着した草を食べ

る家畜がフッ素中毒に罹ることがあるそうです。

河川水、地下水（井戸水）中のフッ素は、飲料水を介して歯の疾患に関わることがあるので、各国で調査が行われています。フッ素濃度は地域による変動がかなりありますが、わが国の43河川の平均値として0.15ppmという報告があります。また福岡県下の飲料水として用いられている地下水、井戸水、水道水でそれぞれ平均0.30, 0.31, 0.32ppmの値が得られています。これら通常の陸水に比べると海水のフッ素濃度は1.3ppmと、かなり高くなっています。

大気中のフッ素の給源は、火山ガス以外はタイルやリン酸肥料やアルミニウムなどの製造工業から発生する人為的原因によるものです。これらは原料の石炭、粘土、リン鉱石や、アルミニウム製造の際融剤として用いられる螢石などに含まれていたフッ素が、熱や酸処理によって揮散したものです。

たとえばリン鉱石は3～4パーセントのフッ素を含んでいますが、過リン酸石灰製造中にその1/2～1/3が、フッ化水素（HF）やリン鉱石中のSiO₂に作用して生じた四フッ化ケイ素（SiF₄）の形で揮散します。これらの工場周辺で局地的に発生するガス状のフッ化物は、植物の光合成を阻害するなどして、農作物に被害をもたらすことがあります。

動物とフッ素

フッ素は動物にどのくらい含まれているのでしょうか。動物の体は大きく分けて軟組織と硬組織があります。軟組織は生命現象を発現する代謝の営まれている場であり、硬組織は体を物理的に保護したり支えたりする殻や骨の部分です。軟組織のフッ素含量は数～数十ppm程度であるのに対し、硬組織のそれは数百ppmという高さで、フッ素は動物の硬組織に著しく多い（集積する）という特徴があります。

表2に動物の硬組織のフッ素含量の分析値を示しましたが、脊椎動物の骨や歯、無脊椎動物（棘皮、節足、軟体、腔腸動物）の殻のフッ素含量の高いことが分かります。これは骨や殻の主成分であるリン酸カルシウムや炭酸カルシウムに、フッ素が捕捉されるためです。また海産の魚類や無脊

表2. 動物の硬組織のフッ素含量

		対乾物Fppm
脊椎動物の骨（リン酸塩）		
哺乳類	ヒト	300～500（歯）
鳥類	ニワトリ	300
爬虫類	スッポン・ヘビ	500～1800
両生類	食用カエル	200
魚類	（海産）サメ・エイ・カレイ・タイ・ウナギ	500～1900
	（淡水産）コイ・フナ	70～80
無脊椎動物の殻（炭酸塩）		
棘皮動物	ウニ	160
節足動物甲殻類	イセエビ・ザリガニ	500～900
軟体動物	アワビ・アカガイ	100～300
腔腸動物	サンゴ	700～800

参考文献2)より抜粋引用

椎動物に多い傾向ありますが、これは陸水に比べて高い、海水のフッ素濃度の影響と見られます。

動物におけるフッ素の役割としては硬組織の強化があげられます。飲料水のフッ素濃度と虫歯の発生率との間に逆相関が見られるという調査結果から、歯の表面の珐瑯質中のフッ素に虫歯予防効果が期待されるとして、水道水のフッ素処理が試みられたことがあり、また歯磨剤へのフッ化物の添加も行われています。

脊椎動物における骨化は、先ずカルシウムとリン酸が沈着するマトリックスをコラーゲン蛋白が作り、ついで鉱物質のヒドロキシアパタイトCa₁₀(PO₄)₆(OH)₂が形成されますが、FはOHと互換性があるのでヒドロキシアパタイトとフルオロアパタイトが共存します。歯のアパタイト結晶中にとりこまれたフッ素は結晶を安定化するため、口内細菌によってつくられる乳酸、酢酸などによる脱灰に対する抵抗性を高め、虫歯の予防に貢献すると考えられます。

一方一種の風土病である斑状歯（歯に縞模様の白濁を生じ、進行すると着色し、重いと歯の先端が崩れる）は、飲料水中のフッ素過多が原因といわれています。これはフッ素が歯質形成期の細胞の機能を阻害し、エナメル質の石灰化不全を引き起こすためと考えられています。

フッ素の摂取が有益な場合と有害になる場合との幅（濃度差）は狭いので、飲料水中のフッ素濃

度の適量値 (eufluorosis level) が各国で定められています。因みにわが国の水道法では、フッ素の最大許容濃度は0.8ppmになっています。

植物とフッ素

フッ素は土の中には数十～数百ppmの範囲で存在していますが、一般の植物のフッ素含量は乾物当たり10～20ppm程度で40ppmを超えることはまれです。ところが茶樹の成熟葉では500～1000ppmも含まれ、数千ppmに達する場合があります。火山灰土にはかなりのフッ素が含まれており、鹿児島島の桜島付近に生育する茶樹の葉で、8,200ppmものフッ素含量が報告されています²⁾。

茶樹は酸性土壌に強く、アルミニウム含量が高いという栄養特性がありますが、茶樹におけるフッ素とアルミニウムの関係について、京都府立大学の山田秀和氏の興味深い研究があるので紹介します^{4, 5)}。

土の中の可溶性フッ素は総量の10分の1以下で、遊離のフッ素イオン (F⁻) は殆どなく、土のpHが5以上ではリン酸カルシウムと結合してフッ素アパタイト (3Ca₃(PO₄)₂・CaF₂) として、またpHが5以下の酸性土壌ではアルミニウムと結合してフッ化アルミニウム錯イオン (AlF₂⁺, AlF⁺⁺) として存在しています。したがって、酸性の強い茶園土壌から茶樹が吸収するフッ素の形態は、フッ化アルミニウムであると思われます。

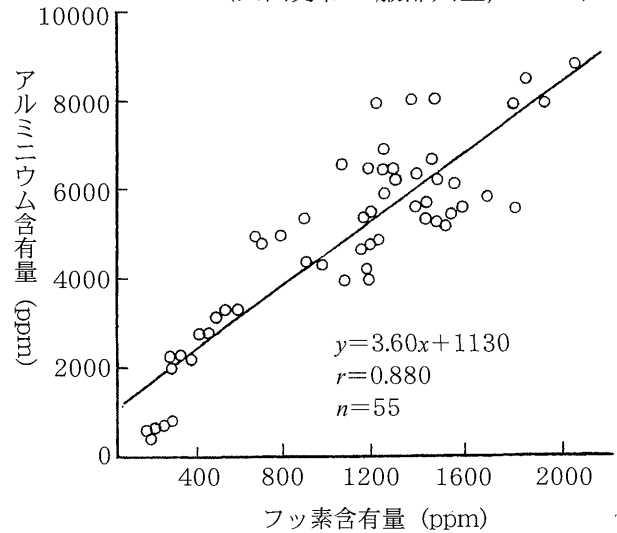
これを裏書きするように、茶葉中のフッ素とアルミニウムの間には高い相関がみられます (図1)。茶葉中のフッ素・アルミニウム比 (F/Al) は同一茶樹では葉位に関わらずほぼ一定で、この値は品種に関係なく生育土壌に依存しています。これは土壌溶液中のAl⁺⁺⁺, AlF⁺⁺, AlF₂⁺の分布を支配するフッ素イオン濃度が異なるため、茶園ごとに茶葉のF/Al比に差異が生じるものと思われる。

茶樹のほかに同じツバキ科のサザンカ、ツバキ、ヒサカキ、ハマヒサカキにも

図1. 茶葉中のフッ素とアルミニウムの関連性

r: 相関関係, n: 供試個体数

(山田秀和・服部共生, 1977)



フッ素とアルミニウムの集積が認められます。しかしナツツバキ、ヒメシャラ、サカキではアルミニウムの集積は認められるもののフッ素含量は数十ppmと少なく、さらにモッコクでは両方とも少なくなっています (表3)。

つまりツバキ科の植物には、フッ素とアルミニウムに関してA, B, Cの三つのタイプが存在しています。タイプAの植物は茶樹と同様にAl⁺⁺⁺, AlF⁺⁺, AlF₂⁺の形でアルミニウムとフッ素を吸収するのに対して、タイプBの植物はAl⁺⁺⁺の方を吸収し、タイプCはAl⁺⁺⁺もあまり吸収しないのではないかと思います。またフッ素集積性の植物名には何故かみな「茶」の字が使われていま

表3. ツバキ科植物におけるフッ素, アルミニウム集積性の分布

タイプ	属	種	フッ素 ppm	アルミニウム ppm
A	チャノキ属	チャ (茶)	1,120	6,550
	ツバキ属	サザンカ (茶梅)	750	4,940
		ツバキ (山茶)	620	4,560
		ヒサカキ属	ヒサカキ (野茶)	300
			ハマヒサカキ (浜野茶)	340
B	ナツツバキ属	ナツツバキ (夏椿)	98	5,750
		ヒメシャラ (姫娑羅)	93	3,570
	サカキ属	サカキ (榊)	35	3,250
C	モッコク属	モッコク (木斛)	痕跡	430

(山田秀和・服部共生, 1977)

す（お茶の代用にされていたためでしょうか）。これらの結果は、植物のフッ素吸収にはアルミニウムが必要だが、アルミニウムの吸収にはフッ素は必ずしも必要でないことを示唆しています。

このように茶葉にはかなりのフッ素が含まれていますが、われわれが飲む「お茶」の中にはどれくらい溶けてくるのでしょうか。表4はその一例ですが、発酵ないし半発酵させた茶（紅茶、ウーロン茶）は、非発酵の緑茶より溶出率が高い傾向がみられます。一般の食品のフッ素含量は低いので、茶は有望なフッ素の供給源です。因みに一日に10グラムの番茶（400ppmのフッ素を含む場合）を用い、その10パーセントが溶出されたとすると、0.4mgの摂取量になりますが、これは所要量（1.5 mg/日）の4分の1に相当します。

表4. 各種製品茶より熱湯抽出されるフッ素の割合

茶の種類	(フッ素含量)	抽出割合
番 茶	(400ppm)	21%
釜炒茶	(160ppm)	46
玉 露	(119ppm)	48
ウーロン茶	(60ppm)	62
紅 茶	(199ppm)	67

茶3gに湯50mlを加え、
紅茶は5分、他は10分間
浸出。湯の温度は
玉露は60℃、他は100℃。

(松浦新之助・国分信英, 1972)

また茶の葉を食う茶毒蛾の体には高濃度のフッ素が集積していますが（表5）、このフッ素は茶毒蛾にどのような影響を及ぼしているのでしょうか。茶樹はフッ素を集積することによって何か利益を得ているのではないかと考えられますが、現在のところ明らかになっていないようです。

表5. 茶毒蛾のフッ素

幼虫体	36 ppm
フン	640
サナギ	36
成蛾の羽	5,600
成蛾の羽以外の部分	560

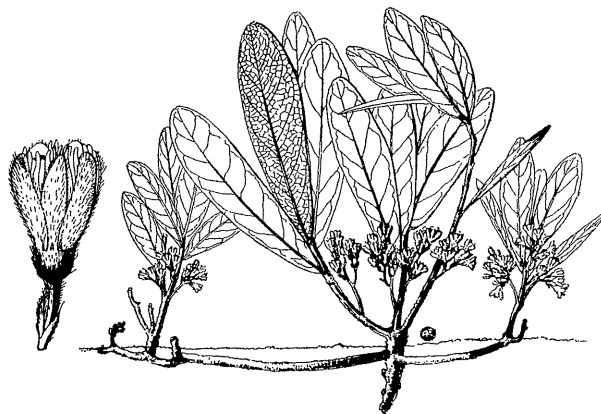
(松浦新之助・国分信英, 1972)

南アフリカ産のトウダイグサ科のDichapetalum cymosum（図2）は、乾物当たり200ppmもの

フッ化物を含んでいますがその葉は毒性が強く、ヒツジを殺すのに25グラムで十分といわれています。その原因は乾物当たり50ppmを占めているフルオロ酢酸（ CH_2FCOOH ）です。これは摂取した動物の体内でフルオロクエン酸に変換し、クレブス回路の酵素アコニターゼを拮抗阻害します。しかしこの反応はDichapetalum cymosumでは起こらないため、害作用をまぬがれていると思われま⁶⁾。

図2. 南アフリカ産の毒草

Dichapetalum cymosum Hook., Eng.⁶⁾



微量元素としてのフッ素の位置づけ

1930年代に風土病の斑状歯が飲料水中のフッ素によることが明らかにされ、ついで斑状歯の多い地域は虫歯が少ないことが発見されフッ素に対する関心が高まりました。また高フッ素地域では低フッ素地域にくらべて、骨硬化症 (osteosclerosis) が発症する一方で、骨粗しょう症 (osteoporosis) は少ない傾向のあることも認められています。これらの疫学的知見は、脊椎動物の骨化にフッ素の過剰・不足が影響を及ぼすことを示しています。

そこでフッ素が必須元素であるか否かを明らかにするために、動物実験が行われました。すなわちラットに高度に精製したフッ素含量の非常に低い食事を与えたグループと、同じ食事に少量のフッ素を添加したグループとの比較が、多くの研究者によって行われました。しかし結局両グループとも、生長も繁殖も、歯や骨の構造にも異常は認められませんでした⁷⁾。

このような動物実験と疫学的研究との間のギャップは、一考に値すると思います。疫学というの

は人間の集団を対象にして、伝染病の原因や動向を究明する医学の一分野として始まりましたが、その後広く健康を損ねる原因を研究対象にするようになりました。斑状歯、虫歯、骨硬化症、骨粗しょう症もその例ですが、これらの病症の原因は単一なものではなく、年齢、性差、体質、生活習慣などいろいろな要因が関係します。しかし特定の人間集団を対象にするときは、それらの要因の一つが原因として浮かび上がってくる場合があります。フッ素はそのような例でしょう。

しかしフッ素が生存のために摂取する必要があること、すなわち必須元素であることを証明するにはフッ素の欠如実験が必要になります。ラットを使った動物実験は、フッ素が必須元素であることを示す結果は得られませんでした。フッ素の完全な除去（骨中にフッ素を含まないラットを育てること）に成功していないので、問題が残ります。つまり虫歯や骨粗しょう症予防にフッ素の効果がみられる条件を明らかにする課題が残っています。

このフッ素をめぐる状況は、作物に対する栄養元素としてのケイ素の位置づけについての研究を思い起こさせます。自然条件下では、イネを初めとするケイ素集積性の作物が健全な生育をするのに、ケイ素が必要であることが知られています。そこでケイ素の必須性を検証するためにケイ酸欠如栽培が行われましたが、生物的・非生物的ストレスの無い条件にしてやれば、植物としては正常に生育します。

この場合もケイ素を全く含まない作物は得られていないので問題は残りますが、ケイ素の効果が現れる条件が究明され、またその理由も明らかにされたので、ケイ素は有用元素あるいは農学的必須元素の地位を与えられています。自然の中の植物はいろいろなストレスにさらされていますが、ケイ素は環境ストレスに対する耐性を高める働きをすることが分かったからです。

植物でもフッ素の必須性は明らかにされていません。しかし中には茶樹やツバキなどのようにフッ素を集積する植物があります。このような特性が保存されているのは、自然界での種の保存に有利なことがあるからではないでしょうか。ケイ素

の場合のようにフッ素集積という栄養特性の意義が明らかにされてほしいと思います。

生物は長い進化の過程でいろいろな元素を試してきました。われわれはそれらの中のいくつかの元素を、多量必須元素、微量必須元素、有用元素あるいは単なる有害元素として認識していますが、手つかずの未知の元素はまだまだ沢山残っており、興味は尽きません。

*1 1670年ニュルンベルグのガラス切り職人であったシュヴァンハルト(Heinrich Schwanhard)は、螢石を強い酸で処理すると眼鏡のレンズが腐食されることに気付いた。彼はこの発見にヒントを得て、ダイヤモンドなどの研磨剤を用いずに、ガラスの表面に模様を描く方法を考案した。即ちガラスをワニスで覆い、それを削って図柄を描き、彼の腐食液（フッ化水素酸）で処理した後ワニスを取り除くと図柄が現れる¹⁾。

*2 ^{235}U を分離濃縮するための巨大な気体拡散工場が、テネシー州オークリッジに建設された(1942年9月起工、1944年完成、原子爆弾に使えるくらいの濃縮度をもった量のウランを生産できるようになったのは1945年の春)。この分離工場はウラン気体を処理する約48万kmに及ぶステンレス・スチールのパイプをもっている。このパイプの長さを伸ばしてゆくと、地球から月に到達してもなお余りがある。ウラン気体が一つの篩い、つまり多孔質の壁を通して拡散あるいは濾過されるたびに、反対側で ^{235}U の含有量がごくわずかに増える。このわずかに濃縮された気体を数千回も繰り返し拡散していくと、約95%の ^{238}U と5%の ^{235}U になるまで ^{235}U を濃縮することができた。この工場の総工費は5億5000万ドルにのぼり、更にウランガスを送るポンプを運転するのに大量の電力が必要なため、新たに火力発電所も建設された。[R.E.ラップ著、八木勇訳：発見への道118頁 岩波書店(1961)]

*3 テフロン(Teflon)はフッ素樹脂の商品名で、 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ の重合体。不燃性、有機溶媒に不溶、化学薬品に対して非常に安定、熱にも安定で電気の絶縁体としてもすぐれているなど多くの長所をもち、いろいろな工業製品に利用されている。

フレオン (Freon) は du Pont 社が最初に製造したフルオロカーボンの商品名。フルオロカーボンはフッ素を含む炭素化合物の総称で CCl_3F (F-11), CCl_2F_2 (F-12), CClF_3 (F-13) などがある。不燃性で毒性や腐食性がなく、化学的にも安定なため噴霧剤や冷媒などに多くの用途をもっている。

*4 創成期の火の玉地球が次第に冷え、表面の温度が 300°C 台まで下がったとき、地球を厚く取りまく原始大気中にあった大量の水蒸気は水に変わった。そして塩化水素ガスを溶かし込んで雨となって地表に降り注ぎ、強酸性の海をつくった。この原始の海は地球表層の岩石に作用し、その中の塩基成分を溶かしだして中和され、最終的に現在の塩化ナトリウムを主成分にする海水になった。

参 考 文 献

- 1) ウイクス, レスター著, 大沼正則監訳: 元素発見の歴史 3-フッ素 朝倉書店 (1998)
- 2) 松浦新之助, 国分信英著: フッ素の研究 東京大学出版会 (1973)
- 3) 結田康一・渋谷政夫・野崎正: ハロゲン元素 (特にフッ素) の土壌による吸収, 溶脱および水稻幼植物による吸収 日土肥誌, 46 (1) 9 (1975)
- 4) 山田秀和: 茶樹とフッ素-アルミニウムとの関連性 化学と生物, 15, 362-364 (1977)
- 5) 山田秀和: ツバキ科植物のフッ素吸収に関する生物地球化学的研究 京都府立大学学術報告・農学 第32号138-170 (1980)
- 6) E. J. ヒュイット, T. A. スミス共著, 鈴木米三, 高橋英一共訳: 植物の無機栄養, 213頁, 理工学社 (1979)
- 7) 日本化学会訳編: E. J. Underwood 微量元素-栄養と毒性-, 369-370頁, 丸善 (1975)