

小笠原諸島父島の河川水中微量元素について

山崎正夫・宮沢佳隆・釜谷光保

【要約】

世界自然遺産に登録されている小笠原諸島の父島を流れる八ツ瀬川水系の微量元素濃度の実態について、2016～2022年に多元素同時分析が可能な誘導結合プラズマ質量分析計（ICP-MS）を用いて調査した。前処理法の検討なども加えつつ、ほぼ年1回の分析調査により3～6年分の情報が得られたので報告する。

【目的】

小笠原諸島は首都圏から南に約1000kmの距離にあり、2011年に「世界自然遺産」に登録された。父島は面積第2位の島で、その代表的河川の八ツ瀬川水系で2016～2022年にわたり多種の微量元素類を分析した。これまで類似の報告例はほとんど見られず、父島の環境実態を示す貴重な資料として記録することを目的とした。

【方法】

水試料は八ツ瀬川の上流地点（時雨橋、図1参照）で採取した。試料は、孔径0.45 μ mのメンブランろ紙でろ過して懸濁物を除去した。ろ過水100ml当たり2mLの割合で超高純度硝酸を加えた試料の一定量（50～100mL）をふっ素樹脂製のビーカーに分取し、キレート処理を妨害する可能性のある腐植質を分解するため、過酸化水素水2mLを加え、ホットプレート上で加熱濃縮した。放冷後、希硝酸で定容し、上澄水についてAgilent社製ICP-MS 7500（後半は同7800）型で測定した。検量線溶液は0.02～100 μ g/Lの範囲とし、個々の試料及び元素ごとに適切な濃度範囲の検量線を作成し定量した。検量線最高濃度を超過した元素は、試料を水で適宜希釈して測定するか、又は希釈せず測定し外挿法で定量した。一方、低濃度元素に関しては、上記加熱処理の後、ノビアスーキレートPA1（日立ハイテクサイエンス社製）を用いて濃縮・精製し、キレート処理の有無による測定値の差異を比較した。キレート処理の詳細は既報^{1,2)}を参照されたい。

【結果と考察】

(1) 表1に、キレート処理を行わない手順で得た分析結果を示す。なお、最初の3年間では25元素を、2020年以降は50元素を対象とした。2019年を除く毎年1回得られた結果からは、表1に示したとおり変動が大きいことがわかる。これは、①離島の特性として、河川水質は採取日前の降水量や風の強弱による海塩の影響により大きく変動すること、及び②一般的に低濃度試料の計測時の誤差は拡大することが主な原因と推測される。

(2) 表1には本調査地点（時雨橋）近傍の3地点（図1）における1975年の文献値³⁾も示した。一定の増減傾向は明確ではないが、最近の濃度変動は過去の地点間差異と概ね同レベルと判断される。

(3) 分析精度を確認するため、2022年採取の試料について、キレート処理が「有」と「無」の2条件でそれぞれ3回繰り返し測定した。処理対象とした27元素の7割以上で分析値はほぼ一致した（表2に希土類の結果を示す）。キレート処理の採用によりpH調整や樹脂精製のための作業時間や、試料操作時の損失や汚染の恐れが増加する反面、塩などを除去できること、5倍から数10倍程度の濃縮も容易でICP-MSの測定精度の増加も期待できることなどから、とりわけ低濃度元素に対しては有力な前処理法と評価できるであろう。

【謝辞】

試料採取には西野貴裕氏、加藤みか氏、石井祐一氏（各主任研究員）らの協力を得た。ここに深謝します。

【引用文献】

- 1) 山崎正夫、東野和雄：東京都環境科学研究所年報2020、pp.82-83(2020)
- 2) 内多美穂子、山崎正夫：東京都環境科学研究所年報2021、pp.62-63(2021)
- 3) 谷崎良之、永塚澄子：日本化学会誌、1977、(5)、p.667-672(1977)

表 1 2016~2022 年における父島八ツ瀬川の微量元素類測定結果

元素	元素名	族	採取年						2016-2022 (2019:欠) 平均 μg/L	元素	文献値 ³⁾ (1975年採取)		
			10/12	10/25	10/8	10/4	11/9	11/8			長谷川 μg/L	常世ノ滝 μg/L	八ツ瀬橋 μg/L
Li	リチウム	1				1.2	0.94	1.1	1.1				
K	カリウム	1	4500	2400	3900	2600	2400	2200	3000				
Rb	ルビジウム	1				2.1	1.5	1.7	1.8	Rb	1.4	1.4	31
Cs	セシウム	1				0.023	0.009	0.033	0.022	Cs	0.013	0.016	0.049
Mg	マグネシウム	2	14000	7900	8600	7100	5400	6100	8100				
Sr	ストロンチウム	2				40	29	31	33				
Ba	バリウム	2			0.95	0.74	1.2	0.30	0.81				
Sc	スカンジウム	3				0.27	0.28	0.90	0.48	Sc	0.47	0.17	0.12
Y	イットリウム	3				0.20	0.29	0.28	0.26				
La	ランタン	3				0.042	0.061	0.060	0.054	La	0.070	0.12	0.040
Ce	セリウム	3				0.070	0.11	0.11	0.10				
Pr	プロセオジウム	3				0.014	0.021	0.021	0.018				
Nd	ネオジウム	3				0.066	0.095	0.082	0.081				
Sm	サマリウム	3				0.018	0.026	0.028	0.024	Sm	0.050	0.058	0.022
Eu	ユーロピウム	3				0.006	0.008	0.009	0.008	Eu	0.016	0.018	0.003
Gd	ガドリニウム	3				0.025	0.039	0.038	0.034				
Tb	テルビウム	3				0.006	0.007	0.008	0.007				
Dy	ジスプロシウム	3				0.031	0.049	0.044	0.041				
Ho	ホルミウム	3				0.008	0.012	0.012	0.011				
Er	エルビウム	3				0.022	0.037	0.033	0.030				
Tm	ツリウム	3				0.004	0.006	0.008	0.006				
Yb	イットルビウム	3				0.028	0.046	0.040	0.038				
Lu	ルテチウム	3				0.006	0.007	0.009	0.007				
U	ウラン	3	0.042	0.011	0.099	0.019	0.020	0.022	0.035				
Ti	チタン	4				16	9.1	8.6	11				
Zr	ジルコニウム	4				0.54	0.59	2.3	1.1				
V	バナジウム	5	2.7	7.2	6.2	5.6	6.9	11	6.7	V	13	1.9	7.1
Cr	クロム	6	0.038	0.18	0.17	0.62	0.37	1.1	0.41	Cr	2.7	0.1	5.7
Mo	モリブデン	6	1.2	0.30	9.4	0.15	0.077	0.12	1.9				
W	タングステン	6				0.044	0.024	0.026	0.031	W	13	1.9	7.1
Mn	マンガン	7	32	33	1.5	8.8	7.8	12	16				
Co	コバルト	9	0.11	0.14	0.201	0.21	0.17	0.27	0.18	Co	0.99	0.26	0.44
Ni	ニッケル	10	0.62	0.73	2.79	0.70	0.57	3.6	1.5				
Cu	銅	11	0.77	1.9	1.48	3.4	3.6	5.3	2.7				
Ag	銀	11		0.016	0.004	0.006	0.001	0.006	0.006				
Zn	亜鉛	12	0.84	1.0	0.36	1.8	2.3	4.9	1.9	Zn	18	12	26
Cd	カドミウム	12		0.020	0.018	0.007	0.005	0.011	0.012				
Ga	ガリウム	13				0.01	0.056	0.32	0.13				
Ge	ゲルマニウム	14					0.0050	0.037	0.021				
Pb	鉛	14		0.16	0.033	0.18	0.18	0.34	0.18				
As	砒素	15	0.81	0.49	1.6	0.32	0.18	0.32	0.62	As	0.80	0.13	1.0
Sb	アンチモン	15			0.30	0.032	0.026	0.042	0.10	Sb	0.027	0.016	0.094

注1) 原水→ろ過→硝酸・過酸化水素添加→加熱濃縮→キレート処理→ICP-MS測定
注2) 原水→ろ過→硝酸・過酸化水素添加→加熱濃縮→ICP-MS測定

*) 文献値は、放射化学分析法による値

表 2 キレート処理の有無による測定値の差異

元素	族	族名	試料-A ^{注1)} (繰返し回数:3)			キレート有			試料-B ^{注2)} (繰返し回数:3)			キレート無		平均濃度の比(B/A)
			(A1)濃度 μg/L	(A2)濃度 μg/L	(A3)濃度 μg/L	(試料A)平均値 μg/L	変動係数 %	(B1)濃度 μg/L	(B2)濃度 μg/L	(B3)濃度 μg/L	(試料B)平均値 μg/L	変動係数 %		
Sc	3	希土類	0.52	0.64	0.67	0.61	13	1.1	0.77	0.84	0.90	18	1.5	
Y	3		0.23	0.26	0.24	0.24	6	0.29	0.28	0.27	0.28	3	1.2	
La	3	(ランタノイド)	0.053	0.060	0.057	0.057	6	0.056	0.063	0.061	0.060	6	1.1	
Ce	3		0.093	0.10	0.11	0.10	7	0.11	0.11	0.11	0.11	1	1.1	
Pr	3		0.018	0.020	0.019	0.019	7	0.020	0.021	0.021	0.021	5	1.1	
Nd	3		0.082	0.088	0.086	0.085	4	0.086	0.080	0.080	0.082	4	1.0	
Sm	3		0.023	0.028	0.026	0.026	10	0.027	0.027	0.029	0.028	4	1.1	
Eu	3		0.007	0.010	0.008	0.008	19	0.008	0.008	0.010	0.009	15	1.1	
Gd	3		0.033	0.039	0.036	0.036	8	0.037	0.034	0.042	0.038	11	1.0	
Tb	3		0.006	0.008	0.006	0.007	18	0.007	0.008	0.010	0.008	19	1.2	
Dy	3		0.038	0.046	0.042	0.042	9	0.044	0.043	0.045	0.044	2	1.1	
Ho	3		0.010	0.011	0.010	0.010	9	0.011	0.011	0.014	0.012	13	1.2	
Er	3		0.028	0.031	0.031	0.030	6	0.030	0.033	0.035	0.033	7	1.1	
Tm	3		0.005	0.007	0.005	0.006	20	0.007	0.007	0.008	0.008	6	1.3	
Yb	3		0.033	0.040	0.036	0.037	10	0.042	0.042	0.037	0.040	6	1.1	
Lu	3		0.006	0.008	0.006	0.007	17	0.008	0.008	0.011	0.009	19	1.3	
U	3	(アクチノイド)	0.018	0.020	0.024	0.021	15	0.019	0.022	0.024	0.022	13	1.0	



図 1 採水地点概略 (本研究 (時雨橋) 及び文献の 3 地点) 注) 4 地点のうち八ツ瀬橋は感潮域である。