

## 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ハ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ー質量分析計（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、その代表的河川のハツ瀬川水系で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】

水試料はハツ瀬川の上流地点（時雨橋、図1参照）で採取した。試料は、孔径0.45μm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)をふつ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0.02～100μg/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<sup>1,2)</sup>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<sup>3)</sup>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、塩分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 年における父島ハツ瀬川の微量元素類測定結果

元素	元素名	族	採取年月日	2016	2017	2018	2020	2021	2022	2016~2022 (2019:欠) 平均	文献値 <sup>3)</sup> (1975年採取)		
				μg/L	μg/L	μg/L	μg/L	μg/L	μg/L	μg/L	長谷川 μg/L	常世ノ滝 μg/L	ハツ瀬橋 μg/L
Li	リチウム	1 アルカリ金属					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 0.013	1.4 0.016	31 0.049
Cs	セシウム	1					0.023	0.009	0.033	0.022			
Mg	マグネシウム	2 アルカリ土類金属	10/12	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 希土類					0.27	0.28	0.90	0.48	Sc 0.47	0.17 0.018	0.12 0.003
Y	イットリウム	3					0.20	0.29	0.28	0.26			
La	ランタン	3 ランタノイド					0.042	0.061	0.060	0.054	La 0.070	0.12 0.016	0.040 0.003
Ce	セリウム	3					0.070	0.11	0.11	0.10			
Pr	プロトコリウム	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	スマリウム	3					0.018	0.026	0.028	0.024	Sm 0.050	0.058 0.018	0.022 0.003
Eu	ヨーロピウム	3					0.006	0.008	0.009	0.008			
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	ジスプロティウム	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	イッテルビウム	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 アクチノイド	10/12	0.042	0.011	0.099	0.019	0.020	0.022	0.035			
Ti	チタン	4 チタン族					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 硫酸金属		2.7	7.2	6.2	5.6	6.9	11	6.7	V 13	1.9 0.018	7.1 0.003
Cr	クロム	6 ツム族	10/12	0.038	0.18	0.17	0.62	0.37	1.1	0.41	Cr 2.7	0.1 0.016	5.7 0.003
Mo	モリブデン	6		1.2	0.30	9.4	0.15	0.077	0.12	1.9			
W	タンクステン	6					0.044	0.024	0.026	0.031	W 13	1.9 0.018	7.1 0.003
Mn	マンガン	7 マンガン族		32	33	1.5	8.8	7.8	12	16			
Co	コバルト	9 鉄族	10/12	0.11	0.14	0.201	0.21	0.17	0.27	0.18	Co 0.99	0.26 0.016	0.44 0.003
Ni	ニッケル	10		0.62	0.73	2.79	0.70	0.57	3.6	1.5			
Cu	銅	11 銅族		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	0.001	0.006	0.006			
Zn	亜鉛	12 Zn族	10/12	0.84	1.0	0.36	1.8	2.3	4.9	1.9	Zn 18	12 0.016	26 0.003
Cd	カドミウム	12		0.020	0.018	0.007	0.005	0.011	0.012	0.012			
Ga	ガリウム	13 アルミニウム族					0.01	0.056	0.32	0.13			
Ge	ゲルマニウム	14 炭素族						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 硒素族	10/12	0.81	0.49	1.6	0.32	0.18	0.32	0.62	As 0.80	0.13 0.016	1.0 0.003
Sb	アンチモン	15		0.30	0.032	0.026	0.042	0.10	0.10	0.027	Sb 0.027	0.016 0.003	0.094 0.003

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

\*) 文献値は、放射化分析法による値

注2) 原水→ろ過→硝酸・過酸化水素添加→加熱濃縮→ICP-MS測定

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 <sup>注1)</sup> (繰返し回数:3)			キレート有		試料-B <sup>注2)</sup> (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	(ラント/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 地点のうちハツ瀬橋は感潮域である。