

昭和基地周辺の微量元素の分布 (I) 大気中の粒子状ヒ素含量

岩島 清*・藤田昌彦**・安孫子勤***山県 登*

Distribution of Trace Elements around Syowa Station (I) Particulate Arsenic Content

Kiyoshi IWASHIMA*, Masahiko FUJITA**, Tsutomu ABIKO***
and Noboru YAMAGATA*

Abstract: A new technique of determining nanogram amounts of arsenic in aerosols by the use of neutron activation was devised and applied to the ambient air collected in Japan, on board the FUJI on her JARE-16 voyage to Syowa Station and at the Station during the wintering 1975. Over-all chemical yield of the method was 50-70%, detection limit being 0.5 ng ($\pm 15\%$). The urban ambient air in Japan usually contained 5-10 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ arsenic, while the clean air in a mountainous or seaside area around 1 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ or less. The air on the ocean contained 0.3 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$, on the average, while the air at Syowa Station contained only 0.07 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$, ranging from 0.03 to 0.14. The great differences were considered as the reflection of arsenic contamination due to activities of mankind.

要旨: 大気浮遊じん中に含まれる極微量のヒ素を定量する放射化分析法を考案し、これを用いて日本国内、南極への往路、および越冬時の昭和基地における採取試料について分析を行った。分析法の化学収率は 50~70% で、検出限度は 0.5 ng ($\pm 15\%$) であった。日本国内の大気浮遊じん中には、通常 5~10 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ のヒ素が含まれていたが、山地、海岸の清浄な空気中には 1 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 、またはそれ以下のヒ素が検出された。大洋上で採取した空気中には平均 0.3 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ のヒ素、一方昭和基地ではわずか 0.07 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ (0.03~0.14 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$) のヒ素が含まれていた。この採取地点によるヒ素濃度の差は、人間の産業活動に基づくヒ素汚染を反映するものと考えられる。

1. ま え が き

環境大気中のヒ素濃度は 20 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 程度であり、ヒ素の大気中への放出は、ヒ素鉱石を製錬する金属製錬所や含ヒ素殺虫剤の使用、さらには石炭燃焼によるもので、発生源付近ではさら

* 国立公衆衛生院放射線衛生学部. Department of Radiological Health, the Institute of Public Health, 6-1, Shirokanedai 4-chome, Minato-ku, Tokyo 108.

** 国立公衆衛生院衛生薬学部. Department of Public Health Pharmaceutics, the Institute of Public Health, 6-1, Shirokanedai 4-chome, Minato-ku, Tokyo 108.

*** 室蘭工業大学工学部. Muroran Institute of Technology, Mizumoto-cho 27, Muroran 050.

に高い濃度が観察されるといわれている (WHO, 1975). したがって先進国が主として存在する北半球中緯度地域が主な発生源と考えられるので, 全地球的な環境大気中のヒ素濃度の地域分布に関する情報が得られれば, 大気の流れ拡散に関する知見にも寄与しうると思われる.

ヒ素の分析に対して, きわめて鋭敏な中性子放射化法が適用できることは, 大気中の微量成分としてヒ素を選ぶのに有利な条件の一つとなる. しかし, 今まで知られている方法では検出限度がせいぜい 40 ng であるから, 南極地域のように低い濃度が予想される所では 100 m³ 以上の空気を集める必要があり, 実際的でない. そこで, さらに鋭敏な分析方法を考案し, これを用いて日本国内, 南極への往路, および越冬時の昭和基地における採取試料について分析を行った.

2. 分 析 方 法

分析方法の検討の詳細についてはすでに報告 (IWASHIMA *et al.*, 1976) しているので, ここにはその概要を述べる.

メンブランフィルター (Millipore HA-type 25 mm ϕ) を用いて, 1~2 m³ の空気を毎分およそ 4~5 l の速さでロータリーポンプにより吸引し, エアロゾルをフィルター上に捕集する. 空気の出口にフローメータを装置して吸引した空気の全容積を測定する.

フィルターおよびヒ素の標準試料, ならびにフラックスモニターとして銅線 (0.05 mm ϕ) をそれぞれポリエチレンの袋に封入し, 一緒に束ねて原子炉に入れ, 熱中性子束 2.1×10^{12} n \cdot cm⁻² \cdot s⁻¹ で 10 時間照射する.

取出した試料等は 24 時間冷却したのち, スパイクとして ⁷⁴As の一定量と 2.5 mg の As (III), および 5 mg の臭素 (臭化アンモニウム) を担体として加えたのち湿式分解する. 塩化ヒ素をベンゼンで抽出したのち, 水で逆抽出して水溶液とし, チオアセトアミドによる均質沈殿法によりヒ素の硫化物を分離し, Ge(Li) 半導体検出器 (Ortech. 52.5 cm³) を用いて γ 線スペクトルをとる (エネルギー分解能は ⁶⁰Co 1,332 keV で 2.5 keV). 放射化学分離の操作のフローシートを図 1 に示す.

妨害核種である ⁸²Br (554.3 keV) および ¹²²Sb (563.9 keV) の除去は十分であり, ⁷⁶As の 559.4 keV およびスパイクの ⁷⁴As の 596.0 keV の光電ピークを測定し, 収率の補正を行う. 全体としての化学収率は 50~70% で, 定量下限は 0.5 ng (計測誤差 $\pm 15\%$) あるいは 1 ng ($\pm 10\%$) であった. 照射したエアロゾル試料の放射化学分離後のヒ素のフラクションの γ 線スペクトログラムの例を図 2 に示す.

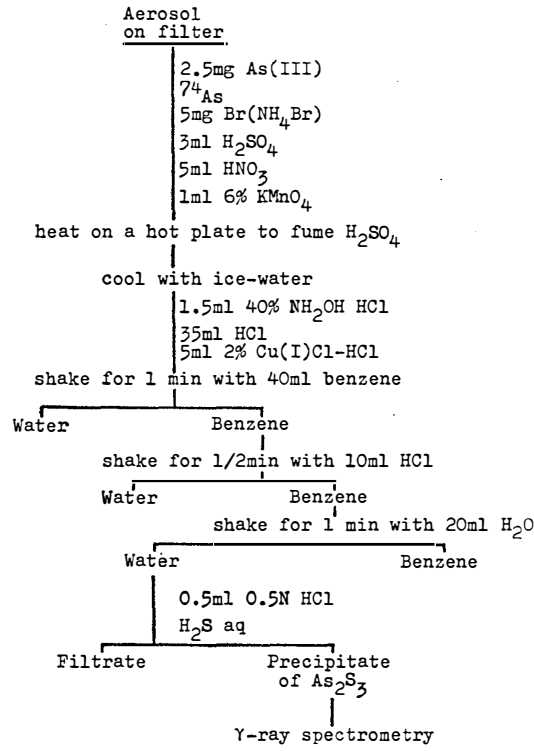


図1 ヒ素の放射化学分離のフローシート

Fig. 1. Flow-sheet of radiochemical separation of arsenic.

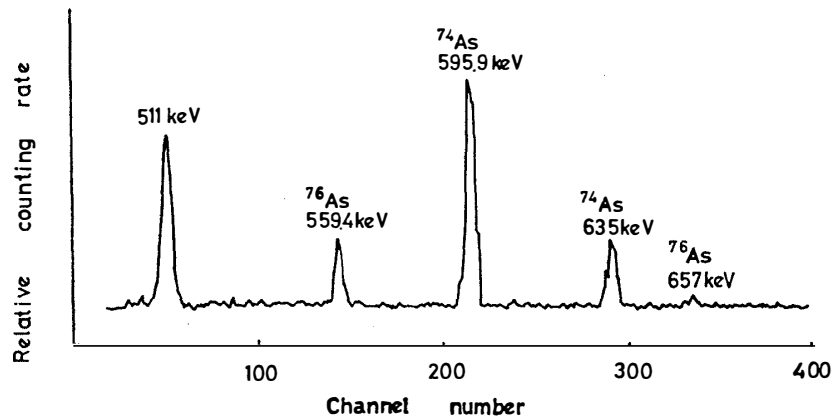


図2 照射したエアロゾル試料の放射化学分離後のヒ素分画のγ線スペクトログラム
Fig. 2. γ-spectra of arsenic fraction obtained by radiochemical separation of irradiated aerosol sample.

3. 日本における大気中ヒ素濃度

都市，海岸，山間へき地においてエアロゾルを採取し，ヒ素濃度を求めた結果を表1に示

表 1 日本各地における大気中ヒ素濃度 ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)
 Table 1. Arsenic content of the ambient air in Japan ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$).

| Sampling location | Date | Weather | As ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$) | Remarks |
|-------------------------------|------------|--------------|---|--------------|
| Naha City, Okinawa Pref. (N) | 1974. 3.19 | Fine | 1.1 | Seaside |
| " (T) | " | " | 108 | Iron works |
| " (E) | " 3.20 | " | 4.8 | Down town |
| Motobu, Okinawa Pref. | " | " | 2.9 | Cement plant |
| Takachiho, Miyazaki Pref. (U) | " 5. 9 | Light rain | 0.4 | |
| " | " 5.10 | Fine | 8.9 | |
| " | " 5.11 | Cloudy | 12 | |
| " (S) | " 5.10 | Fine | 9.4 | |
| Yunotani Spa, Kumamoto Pref. | " 5.12 | Cloudy | 2.0 | Mountainous |
| Tamana, " | " 5.13 | " | 0.7 | " |
| Tokyo | " 4.30 | " | 9.7 | Residential |
| " | " 5.22 | Cloudy, rain | 6.5 | " |
| " | " 6.20 | Cloudy | 7.1 | " |
| " | " 10.19 | Fine | 5.0 | " |
| Kawasaki City, Kanagawa Pref. | " 10.24 | " | 3.0 | Down town |
| " | " 10.25 | " | 15 | " |
| " | 1975. 1.21 | " | 12.2 | " |
| " | " 1.22 | Cloudy | 10.2 | " |
| " | " 1.29 | " | 5.6 | " |
| " | " 2. 1 | Fine | 5.5 | " |
| Manza Spa, Gunma Pref. | " 2. 3 | " | 0.6 | Mountainous |
| " | " 2. 4 | Snow | 0.6 | " |

す。沖縄県那覇市の海岸(海風が吹いている時), 宮崎県高千穂, 熊本県玉名, および群馬県万座温泉(冬期), すなわち比較的清浄と考えられる場所および時点における環境大気中ヒ素濃度は, およそ $1 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ またはそれ以下であり, 都市では一般に $10 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 程度であることがわかる。また, 那覇市の製鉄所のごく近傍では $108 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ を示し, 鉱工業活動による明らかな汚染が観察された。

また, 東京(公衆衛生院屋上)において, アンデルセンサンプラーを用いて粒径別のエアロゾル採取を行い, 粒径別のヒ素濃度を求めた結果を表2に示す。この際, 同時に大量のエアロゾル採取 (163 m^3) を行って, 粒径別のエアロゾル重量分布を求めたところ, 各区分とも $0.5\sim 1.7 \text{ mg}$ でほぼ均一の分布を示したことから, 表2が示すようにヒ素は粒子の細かい部分に濃度が高いことがわかった。

表 2 アンデルセンサンプラーにより採取した粒径別試料のヒ素含量
 Table 2. Arsenic contents of different particle size fractions obtained by Andersen sampler.

| Stage No. | Range of particle size (μm) | As (ng) | |
|---|--|-------------|-------------|
| | | 1975. 1. 7* | 1975. 1. 8* |
| 1 | 9.2-30 | 17.9 | 3.2 |
| 2 | 5.5- 9.2 | 6.6 | 0.8 |
| 3 | 3.3- 5.5 | 11.6 | 3.7 |
| 4 | 2.0- 3.3 | 13.4 | 9.0 |
| 5 | 1.0- 2.0 | 20.8 | 22.4 |
| 6 | 0.3- 1.0 | 55.8 | 51.0 |
| 7 | 0.1- 0.3 | 79.2 | 75.3 |
| Back-up filter | | 98.3 | 43.9 |
| Total | | 303.6 | 209.3 |
| Total air volume (m^3) | | 36.9 | 40.3 |
| Concentration ($\text{mg As}\cdot\text{m}^{-3}$ air) | | 8.2 | 5.2 |

* Date of collection

4. 洋上および南極地域における大気中のヒ素濃度

第 16 次南極地域観測隊の東京出港 (1974 年 11 月 25 日) 後, 観測船「ふじ」の艦橋上の手すりから, 約 1.5 m 前方に設置されたエアロゾル採取用のフィルターにより, 毎分 6 l 前後の速さで洋上大気をおよそ一昼夜にわたって採取した. オーストラリアのフリマントル (12 月 11~16 日在泊) をへて, 12 月 30 日氷縁に到着するまでの往航期間の採取地点の経緯度, 天候, 空気吸引量, ヒ素およびナトリウム濃度を表 3 に示す. ナトリウムはヒ素と同じく放射化分析法により定量した.

越冬中の昭和基地においては, 環境科学棟の北東約 30 m, 地上 3 m にフィルターを取り付け, 銅パイプにより環境科学棟に設置したポンプによって吸引した. 昭和基地での主風向は NE で, これを中心として西側 60°, 東側 90° の風に対しては, 基地の発電機, 暖房機の排ガスによる影響はほとんどないと考えられる. 内陸への旅行およびその準備期間 8~11 月を除く, 1975 年 2~12 月における採取試料の分析結果を表 4 に示す.

表3 東京-昭和基地の「ふじ」船上で採取した大気中のヒ素およびナトリウム含量
 Table 3. Arsenic and sodium contents of the air taken on board the FUJI
 on her voyage from Tokyo to Syowa Station.

| Date | Weather | Latitude | Longitude | Air drawn (l) | As (ng·m ⁻³) | Na (μg·m ⁻³) |
|---------------------|--------------|-----------------|--------------------|---------------|--------------------------|--------------------------|
| 1974.11.30 -12.1 | Fine | 12°36'N 8 24 | 129°17'E 127 22 | 5079 | 0.22 | — |
| 12.2 -12.3 | Fine | 4 28 1 34 | 124 36 120 38 | 7602 | 0.28 | 0.27 |
| 12.4 -12.5 | Cloudy | 2 30 S 7 07 | 118 38 | 7695 | 0.35 | 0.11 |
| 12.7 -12.8 | Fine | 16 45 20 46 | 114 02 113 14 | 8183 | 0.25 | 21.5 |
| 12.10 -12.11 | Fine | 30 00 31 50 | 114 13 115 28 | 5038 | 0.29 | 0.15 |
| 12.16 -12.17 | Fine | 33 01 36 02 | 113 48 111 01 | 9452 | 0.11 | 0.32 |
| 12.18 -12.19 | Fine | 40 32 44 30 | 109 49 109 41 | 8644 | 0.23 | 27.3 |
| 12.21 | | 51 52 53 10 | 106 40 105 59 | 3432 | 0.25 | 92.5 |
| 12.25 -12.26 | Snow Fine | 63 59 64 | 81 33 77 | (7290) | 0.59 | 0.07 |

表4 昭和基地における大気中ヒ素濃度
 Table 4. Arsenic and sodium contents of the ambient air at Syowa Station.

| Date (from-to) | Air drawn (l) | As (ng·m ⁻³) | Na (μg·m ⁻³) |
|------------------|---------------|--------------------------|--------------------------|
| 1975. 2.25- 2.26 | 9187 | 0.12 | 0.22 |
| 2.28- 3. 3 | 34021 | 0.04 | — |
| 3. 4- 3. 6 | 14648 | 0.09 | 0.06 |
| 3.10- 3.12 | 19104 | 0.04 | — |
| 3.14- 3.16 | 17280 | 0.07 | 0.18 |
| 4. 3- 4. 5 | 15264 | 0.05 | 0.09 |
| 4.14- 4.16 | 17958 | 0.03 | 0.00 |
| 4.21- 4.23 | 11870 | 0.09 | 0.14 |
| 7. 1- 7. 3 | 9509 | 0.05 | 0.06 |
| 7. 7- 7. 8 | 9240 | 0.06 | 0.06 |
| 7. 9- 7.12 | 18760 | 0.05 | 0.03 |
| 7.26- 7.27 | 9367 | 0.07 | 0.39 |
| 11.22-11.23 | 7292 | 0.14 | 0.30 |
| 11.24-11.25 | 9111 | 0.09 | 0.00 |
| 12.22-12.23 | 8651 | 0.12 | 0.02 |

5. 考 察

東京, 沖縄, 「ふじ」往航の洋上, および昭和基地における大気中ヒ素濃度をまとめて図

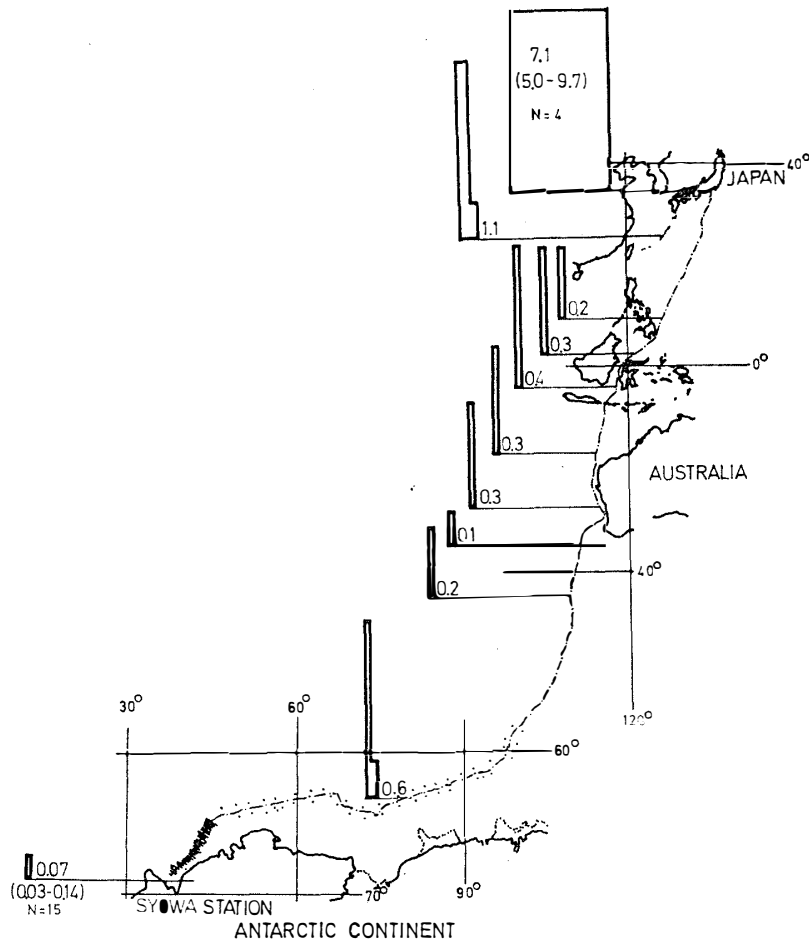


図3 エアロゾル中のヒ素濃度 (ng As/m³ 大気)

Fig. 3. Arsenic concentration in aerosols (ng As/m³ air).

3に示す。ヒ素濃度は柱の長さおよび幅、すなわち面積で示されているが、昭和基地における平均濃度は東京 (7.1 ng·m⁻³) の約 1/100 であり、汚染の少ない沖縄と比較しても 1/10 以下で、洋上大気の地域差は明らかでないが、一般に日本国内の山間へき地における値より低く、平均およそ 0.3 ng·m⁻³ である。

エアロゾルのナトリウム含量は、とくに洋上における採取では、条件により海水のしぶきが混入するため、時に大きな値を示す。海水中のナトリウム濃度 1.08×10^7 ppb に対し、ヒ素は 2.6 ppb (SMALES and PATE, 1952) と報告されているので、濃度において 10^7 のけたの違いがあり、海水のしぶきの混入はエアロゾル中のヒ素濃度には影響しないと考えられる。ちなみに、海浜におけるエアロゾル採取の対照として、神奈川県油壺において採取した空気の

分析値は, As: $0.93 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, Na: $0.21 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ を示した.

昭和基地における風向 その他の 気象条件と大気中ヒ素, ならびにナトリウム含量との関係, あるいは洋上における南北両半球の差などについての解析は, まだ行っていないが, 地球上の環境大気におけるヒ素濃度に著しい地域差が認められることがわかった. また, ここで用いた分析法によれば, 比較的少容積の空気の採取で足りるので, 大気の地球化学研究に大いに役立つと考えられる.

謝 辞

本研究に着手するに当たって, そのきっかけを作り多くの示唆を与えられた千葉工業大学鳥居鉄也博士に厚く感謝致します.

文 献

- IWASHIMA, K., FUJITA, M. and YAMAGATA, N. (1976) : Determination of nanogram amounts of arsenic in aerosols by neutron activation. *Radioisotopes*, **25**(8), 443-447.
- SMALES, A. A. and PATE, B. D. (1952) : The determination of sub-microgram quantities of arsenic by radioactivation. Part II. The determination of arsenic in seawater. *Analyst*, **77**, 188-195.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION (1975) : 人間環境と健康障害. 日本公衆衛生協会, 22 p.