

みずほ氷床の水銀の立体分布

吉田由利子*・室住正世*

Mercury Profile of Mizuho Ice Sheet, Antarctica

Yuriko YOSHIDA and Masayo MUROZUMI

Abstract: Mercury concentration in ice-core samples has been determined by the newly developed atomic absorption techniques. As shown in the attached Table, mercury concentration is by far larger in recent snows than in ancient ice. This fact reflects the increasing worldwide consumption of this element and the progressive atmospheric pollution by heavy metals including lead since the Industrial Revolution Age.

要旨: 自然界の陸水、海水に含まれる水銀は、ppt (10^{-9} g/kg) レベルの微量存在であり、みずほ高原アイスコア中では ppt 以下でさえあった。フレイムレス原子吸光法による高感度定量法で 10^{-9} g の分析を可能にし、144.70 m 深までの立体分布を知る事ができた。雪氷試料中の水銀は、金粒子へのアマルガム化濃縮、加熱気化、release を一連の closed system で行い、最終的に原子吸光分析する方法を開発することにより、高感度精密分析を可能とし、定量操作中の汚染を除去できた。さて、試料保存中および定量操作中の汚染と揮散は、水銀分析における最大の難問である。揮散を防ぐための保存剤の添加は空気中の水銀を吸収し、高いブランク値、ばらつきの多い分析結果の原因となる。本実験では、クリーン実験室で水銀分析を行うことで、実験室環境汚染を除去でき、保存剤を使用しても定量操作の妨害とはならなかった。本法をみずほ雪氷試料、ボーリング深度 4~144.70 m 間の 26 試料のアイスコアに応用し、 $(0\sim50)\times10^{-9}$ g/kg の分析結果を得た。一般に浅層中に水銀濃度の高いことが判ったが、これは文化圏における近代文化の発達が、地球大気を水銀汚染せしめた結果と考えられる。

1. 実 験

1.1. 装置、試薬

原子吸光装置は、日本ジャーレルアッシュ製 AA-1 型によった。分析条件は次の通りである。ホローカソードランプ：浜松テレビ製 L-233 型、光電子増倍管電圧：470 V (R-456)、波長：2537 Å。

試薬は、特級、精密分析用を用い必要に応じて精製した。

* 室蘭工業大学工学部工業分析化学講座。 Department of Applied Chemistry, Muroran Institute of Technology, 27-1, Mizumoto-cho, Muroran 050.

1.2. 試 料

試料は、みずほ観測拠点におけるアイスコア深さ 4~144.70 m 間の 26 試料である。直径 10 cm の縦割り半分を化学用として受けとった。分析に供試できるのは 200~300 g である。凍結状態で運ばれ、保存し、分析直前にとかした。

1.3. 分 析 法

アイスコアの表面の汚れを純水水蒸気をふきつけ除去した。分析装置内直結のセパラブルフラスコ中で、コア試料に硝酸、過マンガン酸カリを加え、フラスコ中の空気を N_2 ガスと置換後、 $40^{\circ}C$ で加温溶解した。塩化第一スズ還元、金粒子へのアマルガム化濃縮により原子吸光分析用試料を調製した。

1.4. 検 量 線

水銀として $(0\sim20)\times10^{-9}$ g の範囲でよい直線性を示し、検量線の中央の吸光度に相当する定量値として、95% の信頼限界で $(10.2\pm0.59)\times10^{-9}$ g である。検出限界は 0.15×10^{-9} g である。

2. 結 果

深さ 4~144.70 m, 26 試料についての分析結果を表 1 に示す。試料は、直径 10 cm の縦割り半分、深さ 15 cm 毎のブロックであるため、1 地点についての試料量は 200~300 g が限度である。分析結果は、65 m 以下の深層雪氷中には $(0\sim0.35)\times10^{-9}$ g の測定値、濃度で $(0\sim3)\times10^{-9}$ g/kg (ppt), 平均濃度で 1.25×10^{-9} g/kg であった。4~65 m の浅層雪氷中には、測定値 $(0.65\sim11.25)\times10^{-9}$ g, 濃度にして $(3.05\sim48.9)\times10^{-9}$ g/kg (ppt) のレベル範囲で、平

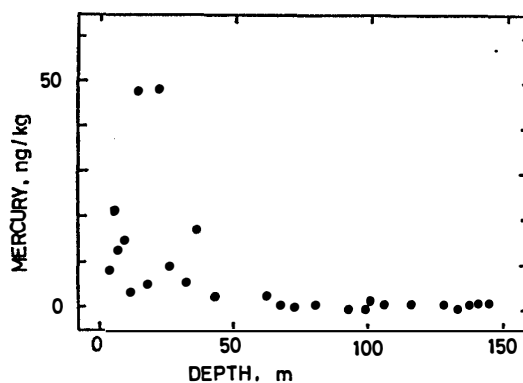


図 1 南極みずほ観測拠点における雪氷中の水銀の立体分布 (10^{-9} g/kg).

Fig. 1. Vertical distribution of Hg concentration in Mizuho ice sheet, Antarctica (10^{-9} g/kg).

表 1 みずほ観測拠点の雪氷中の水銀立体分布
 Table 1. Mercury profile of Mizuho ice sheet, Antarctica.
 (Mercury by atomic absorption method*)

Core sample depth (m)	Sample taken (g)	Mercury found (10^{-9} g)	Mercury concentration (ppt)	Annual accumulation (10^{-9} g/cm ²)
4.0- 4.1	93	0.80	8.60	0.09
6.0- 6.1	107	2.35	21.9	0.22
8.0- 8.1	195	2.55	13.0	0.13
10.0- 10.1	121	1.80	14.8	0.14
12.0- 12.1	207	0.55	2.65	0.03
15.37- 15.55	230	10.95	47.6	0.48
19.0 - 19.1	225	1.24	5.51	0.06
23.48- 23.66	230	11.25	48.9	0.49 (Pb 0.72 ppb)
28.38- 28.52	137	1.35	9.85	0.10
32.44- 32.62	128	0.75	5.85	0.06
36.26- 36.41	126	2.17	17.2	0.17
44.37- 44.52	227	0.65	2.86	0.02
64.52- 64.68	213	0.65	3.05	0.03
68.82- 68.97	275	0.35	1.27	0.01
72.49- 72.65	280	0.25	0.89	0.01
80.37- 80.53	253	0.25	0.98	0.01 (Pb 0.03 ppb)
92.40- 92.56	243	0	0	0.00
96.42- 96.57	125	0	0	0.00
100.70-100.85	135	0.35	2.59	0.03
106.43-106.60	261	0.54	2.06	0.02
116.54-116.70	190	0.33	1.74	0.02
128.49-128.64	246	0.35	1.42	0.01 (Pb 0.03 ppb)
132.50-132.66	172	0	0	0.00
136.70-136.87	332	0.65	1.95	0.02
140.55-140.70	246	0.43	1.74	0.02
144.54-144.70	221	0.35	1.58	0.02 (Pb 0.02 ppb)

* Read by Y. YOSHIDA and M. MUROZUMI at the annual meeting of the Japan Society for Analytical Chemistry (October 11, 1976).

均濃度 15.5×10^{-9} g/kg であった。また、年間積雪量と濃度から、南極の降雪による水銀の氷床上 1 cm^2 あたりの年間降下量を試算すると、65 m 以下の深層部では $(0.00 \sim 0.03) \times 10^{-9}$ g/cm²、浅層部では $(0.03 \sim 0.49) \times 10^{-9}$ g/cm² のレベル範囲、平均では、それぞれ 0.01×10^{-9} g/cm²、 0.16×10^{-9} g/cm² 程度である。

ポーリングの深さ (m) と雪氷中の水銀濃度 (10^{-9} g/kg) の関係をグラフにとり (図 1)、各点をプロットすると、65 m 以下の深層部では $(0 \sim 3) \times 10^{-9}$ g/kg の範囲で均質性を示し、浅くなるにしたがい、すなわち近年になるにつれて、徐々に増加の傾向が明らかである。深層

部の平均濃度 1.25×10^{-9} g/kg をバックグラウンドと見なすと、浅層部では 15.5×10^{-9} g/kg となり約 12 倍の濃度となっている。

水銀の分析と同時に、表面電離型質量分析計により、同位体希釈質量分析法で鉛を定量した結果を表 1 に示した。試料数は少ないが、65 m 以下の深層部で $(20 \sim 30) \times 10^{-9}$ g/kg, 28 m 地点で 720×10^{-9} g/kg で、その差は明らかであった。

3. 結 び

極地雪氷中の水銀は、年代変遷を意味する垂直分布をみると、近年になるにしたがい文化圏の人為的活動の活発さ、水銀消費量等の反映の大なる事が考えられる。しかし、その裏づけには、さらに多方面での試料についての結果と、多角的考察が必要であるが、ASTON *et al.* (1973) の Windermere 湖 (英) 堆積物中の水銀累積が、西暦 1500 年頃から増加しているという報告とあわせて考えると、興味深いものと思われる。

文 献

- ASTON, S. R., BRUTY, D., CHESTER, R. and PADGHAM, R. C. (1973) : Mercury in lake sediments: a possible indicator of technological growth. *Nature*, 241(5390), 450-451.