

環境中のベリリウムについて*

出口修一**

キーワード ① beryllium ② rock ③ soil

Abstract

1. Although the fusion method of rock and soil had various methods, such as alkali fusion, it turns out that the aqua regia, hydrofluoric acid, and perchloric acid decomposition used this time can also be performed comparatively easily.
2. The beryllium concentration of a rock within the prefecture was 0.04~4.43 ppm (average value; 0.78 ppm).
3. Concentration range of beryllium in soil was 0.14~1.39 ppm (average value; 0.65 ppm).
4. The beryllium concentration was the background level of Ehime Prefecture.
5. Locally, the beryllium concentration of the Ryouke-belts was high, followed by the Chichibu-belt, the Sanbagawa-belts, and the Shimanto-belts.

1. はじめに

環境中には種々の金属が存在している。その中でもベリリウムは優れた金属特性¹⁾を持つことから、近年原子力部門、宇宙ロケット、航空機構造材、高級耐火材をはじめ広く産業分野で汎用されているがその毒性²⁾はかなり強く、空気中の浮遊粒子を吸入した場合、気管、気管支、肺に刺激症状が強く表われ、慢性中毒の場合その死亡率は高く、発がんの可能性も高いといわれ、とくに労働衛生の面で注目され、日本産業衛生学会は、職場環境における許容濃度として1日8時間労働、0.002mg/m³という基準を勧告³⁾している。

しかし、環境試料中のベリリウム濃度に関する報告は少なく、環境庁(当時)が実施したベリリウム工場周辺環境調査⁴⁾のほか、葛原らの大気浮遊粉じん中酸可溶性ベリリウム濃度⁵⁾0.097ng/m³、

玄米中濃度⁶⁾0.01~1.1ng/g、海産食品中濃度^{7, 8)}0.7~47ng/gが散見される。

一方、岩石⁹⁾、土壌^{10, 11)}については、特定地域における報告が見られるが、地質構造上非常に変化に富んでいる愛媛県内の濃度レベルははまだ明確にされていないので、県内のベリリウム濃度分布を把握し、環境保全および公衆衛生向上の基礎資料とする目的で、岩石、土壌中のベリリウムバックグラウンド調査を実施した。

2. 調査方法

県内の地質¹²⁾は図1のとおり中央構造線、みかぶ線、仏像線の3つの地質構造線によって、それぞれ特徴ある四地質構造帯に分けられ北から順に領家帯、三波川帯、秩父帯、四万十帯と言われている。

* About the Beryllium in Environment

**Deguchi SHUICHI(愛媛県立衛生環境研究所)Ehime Prefecture Institute of Public Health and Environmental Science

それらの各地質構造帯より特徴的な岩石および土壌を表1のとおり採取した。

(1) 試料の調製

ア 岩 石

山間部の切り取り現場などの未風化岩石を採取し、表面を水洗、風乾後クラッシャーを用いて粉碎、ロールミルにより細粉して、100mesh 篩を通過したものを試料としてポリエチレン製容器に保存した。

イ 土 壤

人為的汚染を受けていない表層土壌を採取し、

室内で風乾後、岩石同様に100mesh 篩を通過したものを試料としてポリエチレン製容器に保存した。

(2) 試 薬

ベリリウム標準液(100ppm, 原子吸光分析用, 和光純薬)は、0.5N 硝酸で希釈した。

塩酸, 硝酸, 過塩素酸は、有害金属測定用(和光純薬)を、フッ化水素酸は、特級(和光純薬)を用いた。

(3) 装置および測定条件

装置は、光温度制御装置付き日立製180-70型原子吸光分光光度計を用い、ベリリウム測定条件は表2のとおりである。

なお、測定は簡易標準添加法を用い、ゼーマン補正したピーク高より濃度を算出した。

(4) 試験溶液の調製

試料約1gを、精秤後図2のとおり王水10mlを加え加熱後、フッ化水素酸15ml, 過塩素酸10ml, 硝酸15mlで加熱処理し0.5N 硝酸溶液で50mlに定容して試験溶液とした。

(5) 分析精度の検討

分析精度を検討するため地質調査所から分与された標準試料を、図2の操作により処理した結果を参考値¹³⁾とともに表3に記している。

分析値/参考値の比が、0.89~1.18の範囲にありその精度が確認できた。

(6) 岩石粉碎方法の検討

分析試料を粉碎細粉均一化するために用いるクラッシャー、ロールミルからの金属汚染の有無を確認するため、輝石安山岩(A5, A6)黒雲母安山岩(A8)を用いて分析した鉄, マンガン, 銅, 亜鉛の分析値は表4のとおりであり、使用機器からの汚染は考えられないので、今回試料の前処理に両粉碎装置を使用することとした。

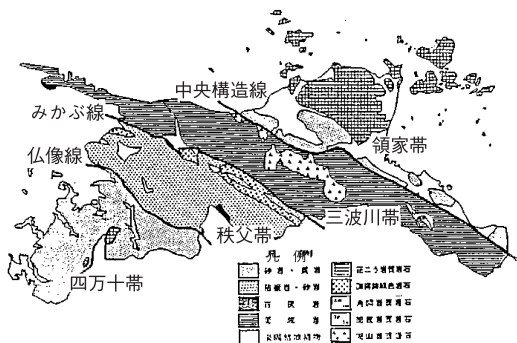


図1 愛媛県の表層地質図

表1 採取試料

区分	地帯名	試料名称
岩石	領家帯	和泉砂岩 花崗閃緑岩
	三波川帯	緑色片岩 黒色片岩 粗面岩質安山岩 輝石安山岩 黒雲母安山岩 蛇紋岩 橄欖岩 紅簾片岩
	秩父帯	砂岩 蛇紋岩 チャート
	四万十帯	砂岩 黒雲母花崗岩 斑状花崗岩
土壌	三波川帯	安山岩質土壌 砂岩質土壌 緑色片岩質土壌
	秩父帯	安山岩質土壌 砂岩質土壌 緑色片岩質土壌

表2 ベリリウム測定条件

測定波長	234.9nm
スリット	1.3nm
ランプ 電流	7.5nm
キューベット	チューブ型
注入量	10μl
乾燥温度	80~120℃ 30s
灰化温度	600℃ 30s
原子化温度	2800℃ 7s

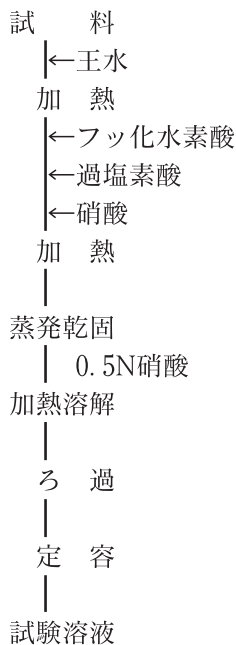


図2 全分解法

3. 結果および考察

- ① 岩石中のベリリウム濃度は、表5のとおり平均値0.78ppm(0.04~4.43ppm)であった。その濃度分布は、図3のとおり花崗岩は0.40~4.43ppmの範囲で分布し平均値1.79ppm、安山岩は0.13~1.45ppmで平均値0.70ppm、砂岩は0.33~1.48ppmで平均値0.92ppm、チャートは0.29~0.55ppmで平均値0.45ppm、黒色片岩は0.40~0.62ppmで平均値0.45ppm、紅簾片岩は0.13~0.50ppmで平均値0.29ppm、緑色片岩は0.06~0.53ppmで平均値0.28ppmの順であった。
- ② 火成岩は、図4のとおり平均値で黒雲母花崗岩3.03ppm、粗面岩質安山岩1.41ppm、花崗閃緑岩1.40ppm、黒雲母安山岩1.55ppm、斑状花崗岩0.90ppmと高濃度のものと、輝石安山岩0.18ppmのように低濃度のものがあり、濃度差が大きかった。
- ③ 変成岩では黒色片岩、紅簾片岩、緑色片岩ともに低濃度であった。

表3 標準試料の分析値

試料名	区分	Fe %	Mn %	Al %	Be μg/g	Cu μg/g	Zn μg/g
JG 1	参考値	1.5	0.049	7.51	3.1	1.5	3.1
	分析値	1.48	0.039	6.68	2.8	1.8	2.8
	比	0.99	0.80	0.89	0.90	1.20	0.90
JR 1	参考値	0.67	0.077	6.82	3.1	1.4	30
	分析値	0.64	0.067	5.87	2.9	1.3	28.9
	比	0.96	0.87	0.86	0.94	0.93	0.96
JR 2	参考値	0.6	0.085	6.78	3.4	1.4	27.2
	分析値	0.58	0.078	6.68	3.3	1.4	26.4
	比	0.97	0.92	0.99	0.97	1.00	0.97
JB 2	参考値	10.03	0.155	7.76	0.27	227	110
	分析値	9.78	0.152	7.4	0.24	267	104
	比	0.98	0.98	0.95	0.89	1.18	0.95

表4 粉碎方法別の分析値

試料名	区分	Fe %	Mn %	Cu μg/g	Zn μg/g
A 5	使用	4.05	0.09	32.0	88
	未使用	4.28	0.08	31.3	92
	比	0.95	1.13	1.02	0.96
A 6	使用	4.18	1.00	39.9	97
	未使用	4.35	1.00	34.4	92
	比	0.96	1.00	1.16	1.05
A 8	使用	0.26	0.01	5.0	30
	未使用	0.25	0.01	5.3	34
	比	1.04	1.00	0.94	0.88

表 5 岩石中の元素濃度

試料名	元素名 単位	Fe	Mn	Al	Be	Cu	Zn	Pb
		%			μg/g			
岩石 n=62	平均値	3.51	0.122	4.8	0.78	40.5	91	20.3
	標準偏差	±2.61	±0.112	±2.6	±0.80	±42.0	±163	±10.1
安山岩 n=11	平均値	2.21	0.063	8.1	0.70	18.1	67	23.5
	標準偏差	±1.64	±0.038	±2.5	±0.48	±13.8	±21	±7.8
花崗岩 n=12	平均値	2.46	0.070	3.8	1.79	16.6	64	26.2
	標準偏差	±1.20	±0.041	±2.2	±1.29	±12.2	±29	±6.4
緑色片岩 n=10	平均値	8.13	0.137	5.4	0.28	83.2	188	12.2
	標準偏差	±0.98	±0.042	±2.4	±0.15	±20.2	±20.3	±5.1
黒色片岩 n=5	平均値	3.06	0.351	5.3	0.45	72.2	92	22.0
	標準偏差	±0.17	±0.164	±0.6	±0.08	±26.5	±18	±3.8
紅簾片岩 n=4	平均値	2.83	0.321	3.7	0.29	100.1	52	24.3
	標準偏差	±1.36	±0.171	±0.2	±0.13	±101.4	±19	±6.1
砂岩 n=17	平均値	2.47	0.080	3.6	0.92	48.0	57	19.3
	標準偏差	±1.84	±0.043	±1.9	±0.38	±10.2	±40	±4.3
チャート n=4	平均値	0.61	0.126	4.9	0.45	76.5	13	16.7
	標準偏差	±0.38	±0.060	±0.5	±0.10	±10.6	±12	±7.8

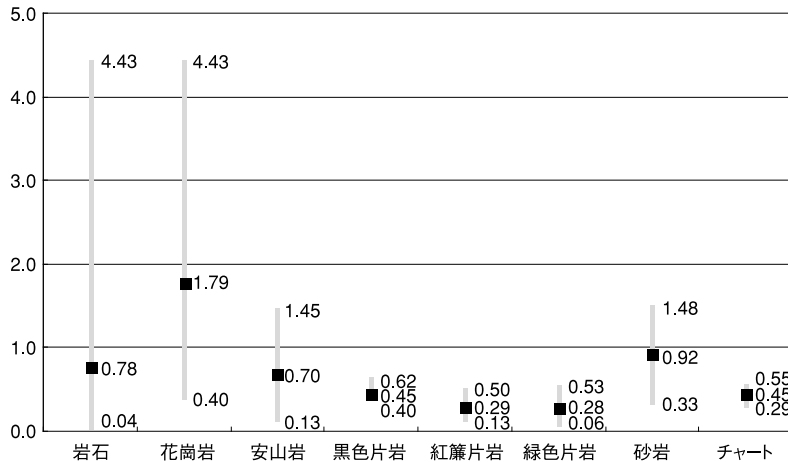


図 3 岩石中のベリリウム濃度分布

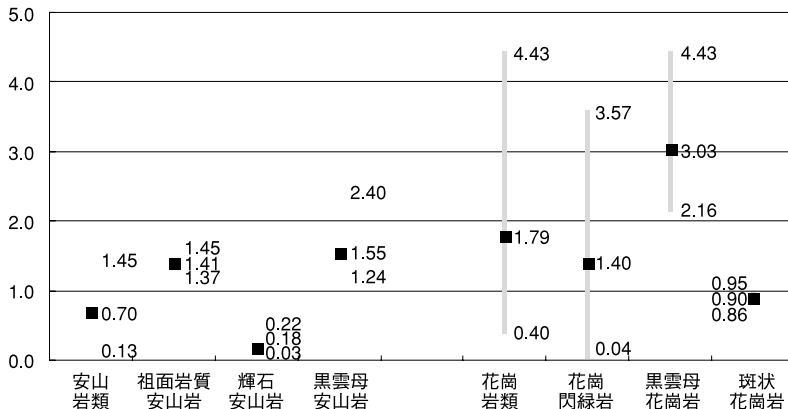


図 4 火成岩中のベリリウム濃度分布

表6 土壌中のベリリウム濃度分布

試料名	元素名	Fe	Mn	Al	Be	Cu	Zn	Pb
	単位	%			μg/g			
土 壤 n=17	平均値	3.04	0.107	8.8	0.65	37.7	82	36.2
	標準偏差	±1.84	±0.069	±3.2	±0.36	±25.8	±32	±6.6
安山岩質 n=6	平均値	2.02	0.097	7.6	0.84	23.5	67	23.3
	標準偏差	±1.65	±0.084	±3.4	±0.40	±14.1	±20	±5.7
砂岩質 n=6	平均値	3.17	0.111	7.1	0.72	32.9	85	30.9
	標準偏差	±1.50	±0.056	±1.6	±0.25	±22.4	±24	±6.5
緑色片岩 n=5	平均値	4.10	0.146	12.1	0.33	59.1	97	33.3
	標準偏差	±1.78	±0.060	±1.2	±0.17	±23.2	±43	±7.3

- ④ 堆積岩は、領家帯の和泉砂岩1.06ppmであり秩父帯の砂岩0.98ppm、四万十帯の砂岩0.36ppmと生成年代により濃度差がみられた。秩父帯特有のチャートは、0.45ppmであった。
- ⑤ 土壌中のベリリウム濃度は0.14~1.39ppmの範囲で分布しており、全体の平均は表6のとおり0.65ppmであった。地質別に見ると粗面岩質安山岩質土壌1.39ppm、黒雲母安山岩質土壌1.01ppm、砂岩質土壌0.72ppm、緑色片岩質土壌0.33ppm、輝石安山岩質土壌0.31ppmの順であった。
- ⑥ 岩石と土壌のベリリウム濃度の関係は土壌の方がやや低い傾向にあるが、明確な関係は見出すことができなかつたが、鉄、アルミニウム等では、Bowenの報告¹⁴⁾に見られるように土壌が高濃度であり、原因として岩石が風化する過程でカルシウム、カリウム等可溶性カチオンは水により流失するが、ある種の金属は残存することを示していた。
- ⑦ 県内のベリリウムの濃度分布は領家帯が高く、秩父帯が続き、三波川帯、四万十帯の順であり、特徴的なことは三波川帯久万層群の黒雲母安山岩地帯と四万十帯の黒雲母花崗岩地帯が、高濃度であった。このことは、岩石中に黒雲母を含有することによりベリリウム濃度が上昇することを示唆していた。
- ① 岩石、土壌の溶融法は、アルカリ溶融等種々の方法があるが、今回使用した王水・フッ化水素酸・過塩素酸分解でも比較的容易にできることがわかった。
- ② 県下の岩石のベリリウム濃度は0.04~4.43ppm(平均値; 0.78ppm)であった。
- ③ 土壌中の濃度は0.14~1.39ppm(平均値; 0.65ppm)であった。
- ④ 以上のベリリウム濃度は、愛媛県のバックグラウンドレベルである。
- ⑤ 地域的には領家帯が高く、続いて秩父帯、三波川帯、四万十帯の順であった。

— 参考文献 —

- 1) 原子力金属懇話会; ベリリウム, 1, (1962)
- 2) 多田治; 環境保健レポート, 39, 31, (1976)
- 3) 日本産業衛生学会; 産業医学, 16(1), 57, (1974)
- 4) 環境庁; ベリリウム発生源等対策調査報告書, (1980)
- 5) 葛原由章等; 日本薬学会101年会講演要旨集, 105, (1981)
- 6) 葛原由章等; 日本食品衛生学会第42回学術講演会講演要旨集, 27, (1981)
- 7) 葛原由章等; 日本薬学会99年会講演要旨集, 327, (1979)
- 8) 葛原由章等; 日本食品衛生学会第42回学術講演会講演要旨集, 21, (1980)
- 9) TERASHIMA.S; Japan Analyst, 22, 1317, (1978)
- 10) 伊藤岩夫等; 福島県公害衛生研究所年報, 2, 88, (1989)
- 11) 菊地憲夫等; 第48回日本公衆衛生学会総会抄録集, 973, (1989)
- 12) 経済企画庁; 20万分の一表層地質図土地分類図, (1971)
- 13) ANDO. A; Geostandards Newsletter, 11(2), 159, (1987)
- 14) BOWEN; Environmental Chemistry of the Elements, 51, (1979)

4. ま と め

愛媛県下のベリリウム濃度を把握するため、岩石、土壌を分析した結果、次のような結果を得られた。