

大気中水銀の分布と動態に関する調査 (1)

伊瀬 洋昭 渡辺 武春 小野塚 春吉
朝来野 国彦

1 はじめに

石炭や石油などの化石燃料の燃焼、都市ゴミや汚泥等の焼却、金属精練、再生処理などにより、水銀が大気中へ排出されることが知られているが、都市における大気中水銀の濃度変化やその挙動、発生源寄与などに関する知見は少ない。^{1)~3)} われわれは、未規制汚染物質の研究的モニタリングの一環として水銀をとりあげ、昭和46年から都内14測定点で得た浮遊粒子状物質に含まれる水銀成分を放射化分析により測定し、またガス状水銀についても、硫酸酸性過マンガン酸カリウム溶液法もしくは銀アマルガム法を用いて測定を試みてきた。^{4)~6)} しかし、従来から用いられている硫酸酸性過マンガン酸カリウム溶液法では、試薬ブランクが高く、かつ変動が大きいため、通常の大气では短時間測定値を得るのが困難であった。また、銀アマルガム法では、捕集剤である銀線ないし銀ウールの捕集効率や保持容量の変化、加熱による水銀の離脱などの面で問題があった。

今回、われわれは金コーティングクロモソルブWを捕集剤にして、金アマルガム-冷原子吸光法を用いて大気中水銀を測定し、都心地域、田園地域における濃度変化および他汚染物質や発生源との関係について検討を加え、あわせて海洋性清浄地域での水銀濃度を調査したので報告する。

2 調査方法

(1) 調査内容

調査地点、期間および項目を表1に示す。都心地域は1982年6月15日から4日間、都庁前大気汚染総合測定室において連続測定、田園地域は1982年6月24日から1週間、A市郊外のO小学校において連続測定および付近のゴミ焼却施設周辺5カ所で同時捕集を行った。海洋性清浄地域は、1982年10月、小笠原航路太平洋上および父島など10カ所にて捕集を行った。

表1 大気中水銀調査地点、期間および項目

調査地点	期 間	項 目
都心地域 (都庁前・総合測定室)	1982. 6. 15 ~ 18	大気中水銀濃度
田園地域 (A市郊外O小学校2階および周辺5カ所)	同 6. 24 ~ 30	同上、風向風速
対照清浄地域 (小笠原父島5地点、南島1地点、洋上4地点)	1982. 10	大気中水銀濃度 (携帯用捕集装置)

測定地点および周辺の状況を図1に示すが、(a)都庁前は交通量の多い幹線道路交差点付近、(b)A市O小学校は人家がまばらな起伏のある丘陵地で、1.4 km南南東にあるゴミ焼却施設を除けば発生源となる燃焼施設や幹線道路が付近にない田園地域に所在している。

(2) 測定方法

大気中水銀の連続測定は、気中水銀測定装置(日本インスツルメンツ株式会社製マーキュリーモニタAM-1)を用いて、30分ないし1時間ごとに行なった。装置は、図2に示すように、洗気・除湿部、水銀捕集部、検出部から構成されており、0.5 l/分で吸引した空気を、緩衝液(pH 6.86)で洗気したのち除湿し、500°Cに加熱された分解炉で水銀化合物を金属水銀にし、150°Cに予熱されている水銀捕集管によって水銀を金アマルガムとして捕集、捕集後、水銀捕集管を700°Cで急加熱し流量0.3 l/分で吸収セルへ導き、冷原子吸光法により水銀量を定量するものである。検出限界(S/N比=2)は0.01 ngであった。

携帯用水銀捕集装置としては、図3に示す装置を製作し、吸引流量0.70 l/分で大気を直接吸引、捕集した。捕集管は、石英ガラス管(内径4 mm, 外径6 mm)

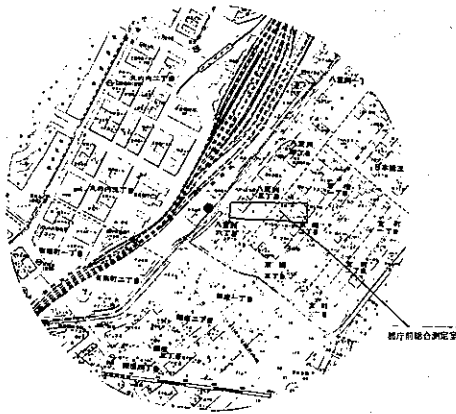


図1-(A) 都心地域におけるサンプリング地点

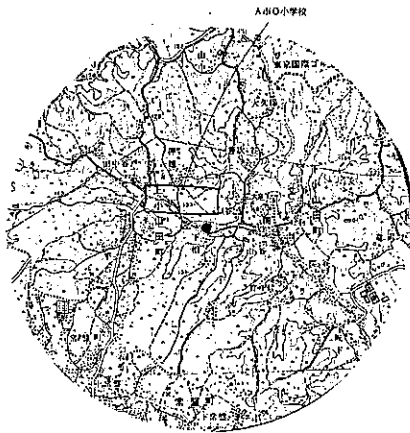


図1-(B) 田園地域におけるサンプリング地点

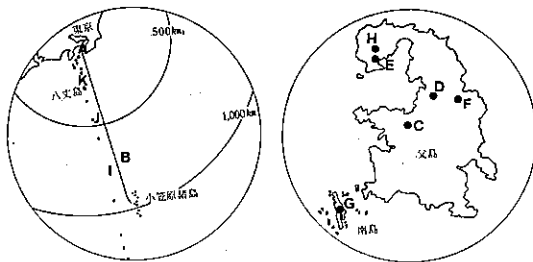


図1-(C) 小笠原航路および小笠原におけるサンプリング地点

に金コーティングクロモソルブW (40メッシュ, 金含有率15%) 80mgを充填したものを用いた。清浄地調査に用いた捕集管は, 密栓をしたのち, テフロンライナーパッキング付ねじ口試験管に収納した。なお, 未捕集および水銀10ngを捕集させた捕集管について, 温度変化の少ない室温下で約3カ月保存したのち測定した結果, いずれも水銀量の増減が認められなかった。

水銀を捕集した捕集管は図4に示す水銀気化装置を用いて加熱し, 気化した水銀を流量0.5ℓ/分で水銀分析計(リガクマーキュリーSPまたはマーキュリーモニタAM-1)導き, 水銀を定量した。

ガス状水銀標準試料には, 室温で放置した飽和水銀蒸気びんから100μℓガスタイトシリンジで一定量採取したものを用いた。水銀量は, 飽和水銀蒸気びん内の温度を計測し, その温度における飽和水銀蒸気圧から計算によってもとめた。

(3) 気象および他汚染物質濃度

風向, 風速, 気温, 湿度などの気象データおよびNOx, NO, NO₂, CO, SO₂, DUSTなどの汚染物質濃度については, 都心地域では都庁前大気汚染総合測定室, 田園地域では約6.5km離れたA大気汚染総合測定室の測定結果をそれぞれ使用した。なお, 田園地域における調査では, 自記風向風速計をO小学校校内に設置し, モニタリングした。

3 調査結果および考察

(1) 都心地域

都心地域(都庁前)における大気中水銀濃度の経時変化を他の汚染物質とともに図5に示す。大気中水銀濃度は, 30分値で最高33.5ng/m³, 1時間値で最高27.2ng/m³, 平均値は9.8ng/m³, 変動係数は0.49であった。大気中水銀濃度の変動はNO₂やSO₂などの濃度変動と比較的よい一致を示し, 大気中水銀濃度との相関係数は, NO₂ 0.553, CO 0.540, DUST 0.510, NO 0.470 (n=65)で, これら燃焼系汚染物質濃度との間に1%の有意水準で相関が認められた。(表2)このような傾向は, 松本²⁾が奈良市で, 小林³⁾が兵庫県でそれぞれ行った調査においても指摘されており, 大気中水銀が他の燃焼系汚染物質と類似の挙動を示していることをうかがわせるものである。なお, 今回の調査結果は, 及川ら¹⁾が銀アマルガム法を用いて世田谷区船橋で測定した大気中水銀濃度2~17ng/m³(平均

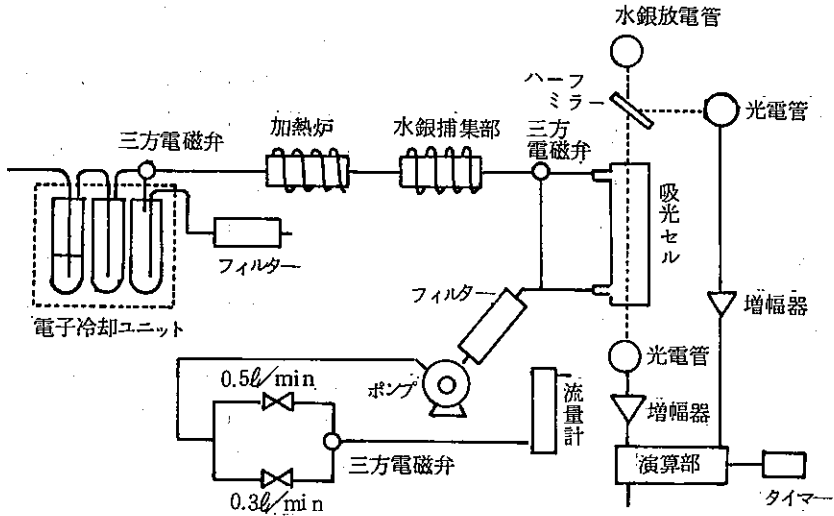
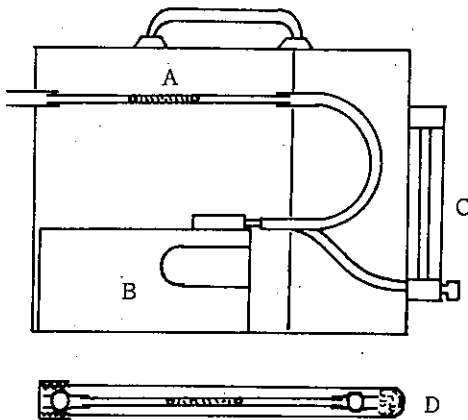


図2 気中水銀自動測定装置 (NIC マーキュリーモニタAM-1)



- A 水銀捕集管 (石英ガラス製)
外径6φ 内径4φ 長さ160mm
- B ミニポンプ MP-2 (DC 12V)
- C 流量計 ニードルバルブ付
- D 水銀捕集管収納用ねじ口試験管
水銀捕集管ストッパー
ガラスビーズはめこみテフロン管
ねじ口部
テフロンライナーパッキング
テフロンシールテープ

図3 携帯用大気中水銀捕集装置

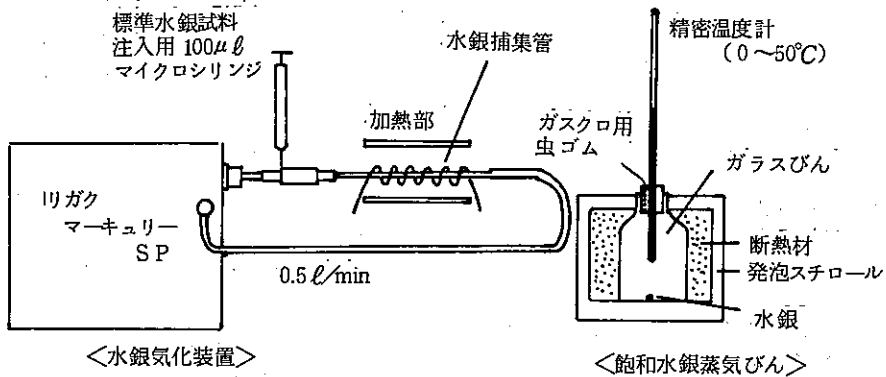


図4 水銀気化装置及び飽和水銀蒸気びん

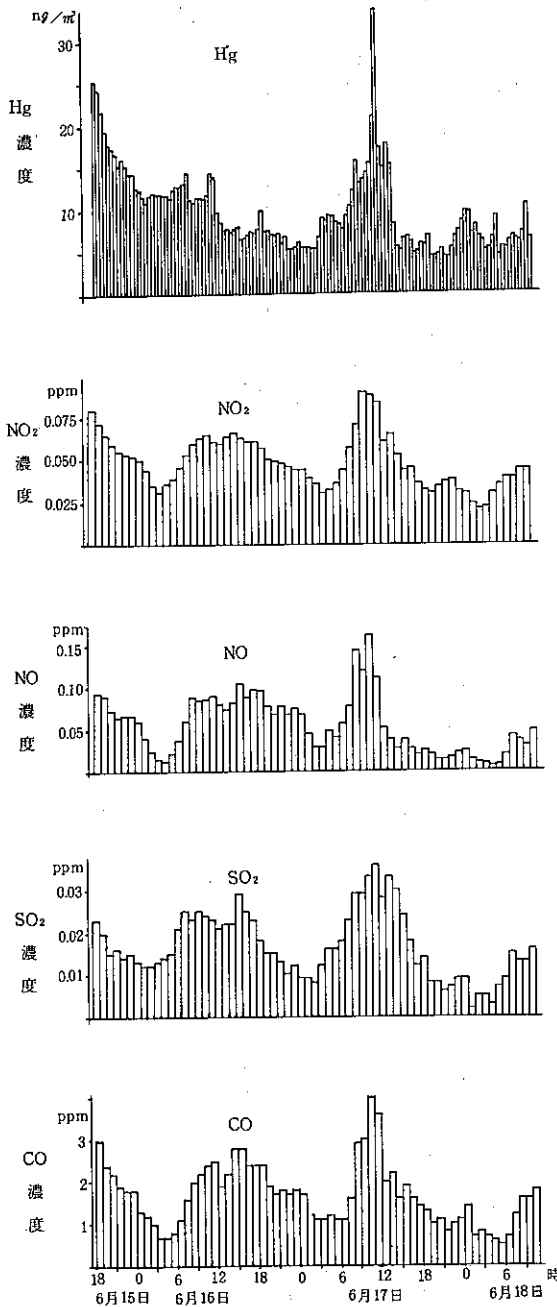


図5 都庁前における水銀と他の汚染物質の濃度の経時変化

7 ng/m³)と比較してやや高い値であった。

(2) 田園地域

田園地域 (A市郊外)における大気中水銀濃度の経時変化を他の汚染物質濃度や気温とともに図6に、これらの相関係数等を表3に示す。大気中水銀濃度は、1時間値の最高11.1ng/m³、平均値は5.4ng/m³、変動係数は0.27と、都心地域と比較して低濃度かつ変動が小さいことがわかった。燃焼系汚染物質との間に1%の有意水準で正の相関が認められ、この傾向は都心地域とおおむね一致するが、大気中水銀濃度と気温との相関が、相関係数0.613 (n = 134)と比較的に良い点は、都心地域ではみられなかった特徴である。調査時の主風向は北東~北西であり風上には燃焼施設や幹線道路のない丘陵の林が広がっており、内陸部の比較的清浄な地域における結果として興味深い。McCarthy⁷⁾は、カリフォルニアでの調査結果として、気温の高くなる12時頃から16時頃にかけての大気中水銀濃度が高まり、3時頃から明け方の6時頃までが最も低くなり、地表面からの水銀の蒸発が温度に依存することを報告している。燃焼系発生源の寄与が比較的小さく、水銀が低濃度である地域では、水銀の吸着平衡が表面温度の変化によって微妙にずれるため、気温の上昇や日射量の増加に伴ない大気中水銀濃度の上昇がみられるのではないかと推察できる。

また、図6の大気中水銀濃度の経時変化にみられるいくつかのピークのうち、(a)~(e)についてはNO₂やCOなど他の汚染物質や気温にはみられないピークであるが、これらの出現時は、南西~東の風の出現時及び静穏時と比較的によく一致し、約1.4km南南東にあるゴミ焼却施設の寄与がその一つの理由として考えられる。表4は、当該ゴミ焼却施設周辺5ヶ所で、同時に測定した結果であるが、風下で最高3ng/m³程度の濃度の上昇が認められ、ゴミ焼却施設の寄与を裏づけている。

(3) 海洋性清浄地域

小笠原航路太平洋上及び小笠原諸島における測定結果を表5に示す。大気中水銀濃度は、東京湾湾口付近で捕集した一例を除き、いずれも2ng/m³以下であり、無人島である南島の1.39ng/m³を最低に、人家のほとんどない父島東部で1.51~1.53ng/m³、洋上では1.42~1.84ng/m³、と東京へ近づくにつれて高くなる傾向がみられた。なお、同調査期間中の都心地域 (東京都

表2 大気中水銀と他の汚染物質等の平均濃度および回帰式(都庁前)

項目	平均濃度	変動係数	Hg との相関係数	回帰式 (x ; 水銀濃度)
Hg	9.8 ng/m ³	0.49	—	—
SO ₂	17 ppb	0.48	0.5529	$y = 7.545 + 0.924x$
Ox	8.5 ppb	0.49	0.0922	—
NO	54 ppb	0.64	0.4699	$y = 20.472 + 3.462x$
NO ₂	49 ppb	0.33	0.6393	$y = 27.851 + 2.136x$
NOx	103 ppb	0.46	0.5634	$y = 48.497 + 5.573x$
DUST	45 μg/m ³	0.79	0.5102	$y = 7.701 + 3.813x$
CO	1.7 ppm	0.45	0.5403	$y = 0.833 + 0.085x$
温度	22.0°C	0.10	-0.0218	—
湿度	57%	0.27	-0.2790	—

(注) n = 65

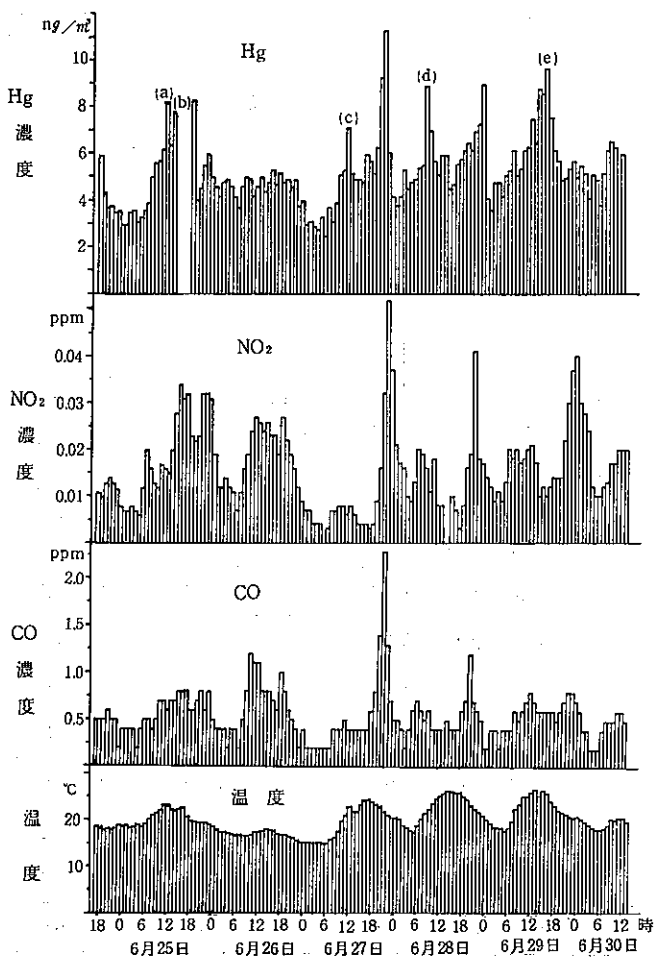
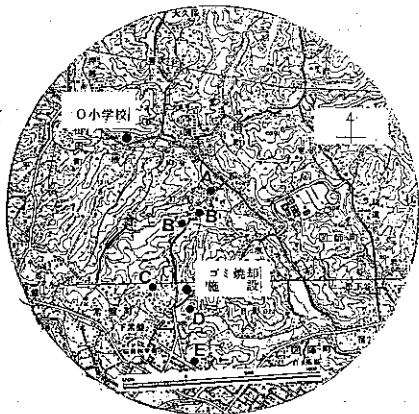


図6 A市O小学校における水銀と他の汚染物質の大気中濃度の経時変化

表3 大気中水銀と他の汚染物質等の平均濃度及び相関係数 (A市O小学校)



項目	平均濃度	変動係数	相関係数
Hg	5.4 ng/m^3	0.27	-
SO ₂	16 ppb	0.16	0.4756
Ox	29 ppb	0.66	0.4491
NO	4.3 ppb	1.04	0.2400
NO ₂	15 ppb	0.57	0.3494
NO _x	20 ppb	0.63	0.3366
DUST	25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.65	0.4327
CO	0.54 ppm	0.52	0.5174
温度	19.9°C	0.15	0.6127
湿度	69%	0.25	-0.5171

(注) n = 134

	ng/m^3	第 1 回			第 2 回			第 3 回			
		6/24	13	14	15	6/25	11	12	13	14	15
大気中水銀濃度	A	3.5			3.6			7.1			
	B	3.5			4.0			9.7			
	B'	2.6			-			-			
	C	-			5.2			5.8			
	D	6.2			6.9			5.5			
	E	3.3			4.5			6.0			
	O 小学校	3.5			7.3			9.0			
日時	6/24 12:20~14:20			6/25 10:25~12:45			6/25 13:55~15:12				
		6/24	13	14	15	6/25	11	12	13	14	15
気象データ	風向	N N N			N E			SSW SSE SSW			
	風速 m/s	6.0	6.3	5.2	1.3			0.6	3.9	2.7	1.7
	気温 °C	17.0	17.5	17.7	23.3			23.2	22.2	22.0	22.3
	湿度 %	94	94	94	53			52	59	60	62
	NO ₂ ppb	11	13	13	16			15	20	28	34
	NO ppb	2	3	3	6			4	3	6	8
	CO ppm	0.4	0.6	0.6	0.7			0.6	0.7	0.7	0.8
	SO ₂ ppb	14	14	14	19			19	21	23	26
	DUST $\mu\text{g}/\text{m}^3$	12	12	24	24			24	24	24	48
	Ox ppb	42	41	41	49			59	56	41	39

表4 ゴミ焼却施設周辺調査結果

公害研究所屋上) の大気中水銀濃度の平均値は $10.5 \text{ ng} / \text{m}^3$ であった。

大気中水銀のバックグラウンド濃度としては、Williston⁸⁾ が太平洋上で得た $0.6 \sim 0.7 \text{ ng} / \text{m}^3$ や及川¹⁾ が長崎県野母崎町で得た $4 \text{ ng} / \text{m}^3$ 、北海道栗山町で得た $2 \text{ ng} / \text{m}^3$ などの値が知られている。今回の調査結果に基づき、仮にバックグラウンド濃度を $1.5 \text{ ng} / \text{m}^3$ 程度とみなすと、都心地域ではバックグラウンド濃度の 6.5 倍に相当することがわかる。

(4) 発生源の寄与について

都心地域(都庁前)の測定点は、交通量の多い交差点付近にあるため、自動車排ガスの影響を大きく受けるところである。しかし、大気中水銀濃度は NO よりも NO_2 と良い相関関係にあること、ガソリンや軽油等自動車燃料に含有する水銀は、 $0.005 \sim 0.015 \text{ ppm}$ 程度であることなどの点から、都心地域の相対的高濃度の主要原因は自動車排ガス以外にもとめることが妥当と思われる。昭和55年度の都内での重油、軽油及び

ガソリンの消費量と平均的水銀含有率を用いて試算した水銀排出量は約 $70 \text{ kg} / \text{年}$ であるが、これに対し、ゴミ焼却施設から排出される水銀量を、岩崎⁹⁾ が清掃工場煙道排ガスについて調査した結果及び都内焼却ゴミ量を用いて試算すると約 $5,100 \text{ kg} / \text{年}$ と、都市においては清掃工場の寄与が大きいものと推察される。

4 ま と め

(1) 都市における大気中水銀の濃度変化、挙動および発生源の寄与に関する知見を得るため、金アマルガム-冷原子吸光法を用いて、都心地域および田園地域において水銀濃度の連続測定を行った結果、都心地域では平均 $9.8 \text{ ng} / \text{m}^3$ (変動係数 0.49)、田園地域では平均 $5.4 \text{ ng} / \text{m}^3$ (変動係数 0.27) と都心地域の方が濃度が高く変動が大きかった。また、水銀濃度は NO_2 、 SO_2 、 CO など燃焼系汚染物質濃度との間に正の相関があり、大気中水銀が他の汚染物質と類似の挙動を示すことがわかった。

表5 小笠原航路洋上および父島における大気中水銀濃度

サンプリング地点	サンプリング期間 1982	水銀濃度 ng / m^3	天 候
A 東京灯標 - 大島沖	10/18 10:35~14:35	2.75	晴
B 北緯 $28^{\circ}32'$ 東経 $141^{\circ}44'$ ~ $27^{\circ}36'$ $142^{\circ}05'$	10/19 9:50~13:10	1.75	晴
C 亜熱帯農業センター	10/20 14:35~10/21 9:50	1.70	雨のち曇 (台風)
D 人工衛星観測所	10/21 10:30~15:00	1.51	晴
E 気象観測所	10/22 9:10~10/23 8:30	1.72	晴
F 初寝浦付近	10/23 10:45~13:40	1.53	晴時々曇
G 南 島	10/24 10:00~12:05	1.39	曇時々晴
H ヴィラシーサイド前	10/24 19:15~10/25 7:15	1.88	晴
I 父島列島沖~ 北緯 $28^{\circ}9'$ 東経 $141^{\circ}3'$	10/27 13:15~19:00	1.42	晴
J 北緯 $28^{\circ}9'$ 東経 $141^{\circ}3'$ ~ 青ヶ島沖	10/27 19:10~10/28 7:10	1.44	晴のち曇
K 青ヶ島沖~大島沖	10/28 7:15~13:15	1.84	曇

(注) 南島は無人島。人工衛星観測所・初寝浦付近には人家がない。
ヴィラシーサイド前は、島の中心地大村のはずれにある。
船上でのサンプリングは、排煙の影響を受けない操舵室横にて行った。

(2) 田園地域では、大気中水銀濃度と気温との間に正の相関が認められた。また、約 1.4 km 離れたゴミ焼却施設が風上になった場合または静穏時に、特異的に大気中水銀濃度が上昇する傾向がみられることがあった。この傾向はゴミ焼却施設周辺の同時調査によっても認められた。

(3) 海洋性清浄地域として小笠原航路洋上及び小笠原諸島で測定した大気中水銀濃度は 2 ng/m^3 以下で、無人島の南島で最も低い 1.39 ng/m^3 であった。また、小笠原航路洋上では、東京へ近づくにつれ濃度が上昇する傾向が認められた。

5 おわりに

本調査の実施にあたり、A市立O小学校及び日本インスツルメン(株)のご協力を得たことを記し、厚く感謝する。

参 考 文 献

1) 及川紀久雄ほか：人間環境における水銀の挙動に

関する研究、日本公衛誌、23, 10, 659 (1976)

2) 松本光弘：一般環境および水銀鉱床地域における大気中水銀濃度の挙動、大気汚染学会誌、18, 1, 67 (1983)

3) 小林禧樹：環境大気中における水銀の挙動、大気汚染学会予稿集、329 (1981)

4) 東京都公害研究所：浮遊粒子状物質等調査報告書 (1978)

5) 東京都公害研究所：浮遊粒子状物質等データ集、47 (1982)

6) 泉川碩雄ら：環境大気調査結果、東京都公害研究所年報、64 (1983)

7) McCarthy, J. H. : Mercury in the environment, U.S. Geological Survey Professional Paper 713 (1970)

8) Williston, S. H., J. Geophy. Res., 73, 7051 (1968)

9) 岩崎好陽ら：清掃工場における汚染物質排出特性、東京都公害研究所年報、3 (1982)