

大気中水銀濃度の変動特性について (第1報)

江角 光典 野辺 博

On the Peculiar Variation of Mercury Concentration in Urban Air (I)

Mitsunori Ezumi and Hiroshi Nobe

Abstract

The atmospheric mercury was measured by continuous monitor which used the collection named gold amalgamation method and which used the analysis by cold flameless atomic absorption spectroscopy.

The variation of mercury concentration was investigated for 1 hour period (n=288) in good weather after the rain. Based on the data obtained from the measurement, factor analysis techniques were used to explain the change mechanism of mercury concentration in urban air.

As the result, the first factor (30% of contribution) was estimated as an item of dilution and diffusion. The second factor (58% of contribution) was estimated as an item of temperature.

1 緒 言

水銀は広く環境問題を招来した原因物質として、人間環境周辺の各分野において、その動向が監視され続けている汚染物質^{1, 2)}である。

大気中の水銀に関しては、化石燃料の使用や都市廃棄物の焼却、金属精練などの増加に伴い、人為的な水銀濃度の上昇が懸念されているが、水銀の濃度やその人体影響については、主に労働衛生上の問題として扱われてきており、大気汚染の立場から環境中での水銀の動向を、時間値レベルの測定を基に解析した報告は少ない。

その理由に、従来の硫酸酸性過マンガン酸カリウム溶液法³⁾による測定では、時間分解能の高度化に応じ、煩雑な分析作業量が増加することや、捕集水銀量の少量化に伴い測定精度が低下するなど困難な点がみられた。

しかし最近、極微量水銀を対象とする環境試料の測定に、金を付着したクロモソルブWを用い水銀をアマルガム化し捕集する金アマルガム法と、この捕集剤を加熱し離脱水銀を検出する冷原子吸光法とを組み合わせ

せた計測法が適用され^{4, 5)}、水銀濃度の連続測定が可能となるなど次第に改善されつつある。

本稿では、金アマルガム-冷原子吸光方式の大気水銀測定機を用い、変動の諸要因が比較的顕在化する降雨直後の晴天時を対象に大気中の水銀濃度の1時間値を集積し、同時に多変量解析の一手法である因子分析を適用し、風速、気温の気象要素や二酸化硫黄濃度(SO₂)、窒素酸化物濃度(NO_x)、浮遊粉じん濃度(Dust)等の大気汚染質との関連から、環境大気中での水銀濃度の変動要因を解析するものである。

2 調査方法

2・1 調査地点と調査期間

大気中水銀の測定地点は、埼玉県公害センター(浦和市上大久保)庁舎西側である。調査期間は春夏秋冬の季節別に4回、各3日間(連続72hr)を選定し、水銀の挙動が比較的顕在化するように、降雨直後の晴天時を対象とした。また、水銀濃度の解析に用いたSO₂、NO_x、Dust、気温等の測定値は同庁舎内の公害セン

ター常時監視局の同時測定データである。

調査日程および調査前（72hr）の降水量⁶⁾を次に示す。

春季	S60. 4/1. 0時から4/3. 24時の3日間 (調査前降水量6mm)
夏季	S60. 7/23. 0時から7/25. 24時の3日間 (調査前降水量64mm)
秋季	S60. 10/1. 10時から10/4. 10時の3日間 (調査前降水量33mm)
冬季	S59. 12/19. 0時から12/21. 24時の3日間 (調査前降水量15mm)

四季の調査期間とも調査日以前に比較的大量の降水量（6mm～64mm）を記録しており、この降雨過程において各大気汚染質は大気中の相当の除去作用を経たものと推定される。

したがって、調査期間においては大気汚染質相互の関係や風向・風速、気温などの気象要素との関連が明瞭に現れるものと想定され、変動要因が複合する大気汚染の解析に好適な事象になると考えられる。

2・2 水銀の測定方法

大気中の水銀濃度の測定は、金アマルガム-冷原子吸光方式の大気水銀測定機（日本インストゥルメント社製 AM-1型）を使用し、水銀濃度の1時間値として計測した。水銀測定機の概略をFig.1に示す。

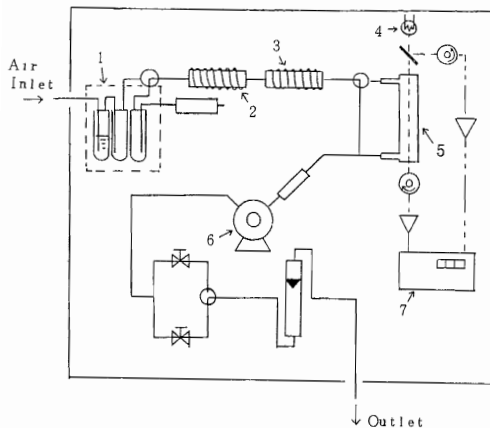


Fig.1. Schematic system of mercury analyzer.

- 1) scrubbers in cooled water
- 2) decomposing furnace
- 3) mercury collector
- 4) mercury discharge lamp
- 5) absorption cell
- 6) air pump
- 7) recorder

測定機は洗気・除湿、水銀捕集、検出量の各部から構成されており、水銀は加熱炉通過後に金アマルガムとして捕集され、再加熱後冷原子吸光法により定量される。

測定機精度の検量は、1ℓのポリエチレン製容器に金属水銀10gを封入し、その飽和水銀蒸気の一部を測定機に分注し、水銀供試量と検出量が一致するよう測定値を校正した。測定機の採気条件は吸引流量0.5ℓ/min、採取時間55minとし、作動条件は加熱炉温度500℃、捕集温度120℃、捕集管加熱温度700℃である。

3 調査結果と考察

3・1 大気中水銀濃度の変動

調査期間中の大気中水銀濃度の測定結果と、同時期のSO₂、NO_x、Dustの各大気汚染質の常時監視データを四季別にまとめTable 1に示す。季節平均値で、SO₂、NO_x、Dustの各大気汚染質は冬季に最高濃度を記録しているが、水銀は冬季に6.6ng/m³と比較的低く、夏季に13.7ng/m³と冬季の2倍程度の高濃度を示した。

また、水銀濃度の変動幅は変動係数が0.37～0.68となり、NO_x（0.36～1.02）、Dust（0.60～1.14）に比べ小さく、SO₂の変動係数（0.41～0.68）と同程度であった。

一方、水銀濃度の各測定日を日中と夜間に区分（日中6時～18時、夜間18時～翌日6時）し、季節別に平均するとTable 2のようになり、日中と夜間の濃度比は春季・夏季が1.3、秋季・冬季が1.1となり、各季節とも日中濃度が夜間濃度を上回っている。

以上の結果、大気中水銀濃度は四季では夏季に、また夜間より日中に高濃度を示す特徴をもつことが明らかとなったが、このような傾向は中川ら⁷⁾の都市環境における調査により既に明示されており、本調査の結果も一般環境中の水銀の特性として、同様の傾向が確認された。

つぎに、水銀濃度の時間変化における変動の特徴を解析する。Fig.2は水銀濃度およびSO₂、NO_x、Dustの各大気汚染質濃度の測定時刻ごとの平均値を季節別に示しものである。水銀濃度は夏季において、日中の11時から14時に15ng/m³程度の最大濃度を記録するが、夜間から早朝にかけての濃度減少時にも10ng/m³前後の高濃度を示しており、日中と夜間の濃度差は比較的小さいといえる。また、春季・秋季・冬季

Table 1. Seasonal variation of each pollutant concentration in the atmosphere.

Sampling period		Hg	SO ₂	NO _x	Dust
		(ng/m ³)	(ppb)	(ppb)	(μg/m ³)
1-3 Apr. 85 (Spring)	M* ¹	3.8	8.3	29.2	30.3
	S.D.* ²	1.9	3.6	21.1	24.2
	C.V.* ³	0.50	0.43	0.72	0.80
23-25 Jan. 85 (Summer)	M	13.7	10.8	27.5	43.5
	S.D.	5.1	4.4	9.9	26.1
	C.V.	0.37	0.41	0.36	0.60
1-4 Oct. 85 (Autumn)	M	7.4	10.8	43.7	42.0
	S.D.	3.4	5.1	44.5	34.2
	C.V.	0.46	0.47	1.02	0.81
19-21 Dec. 84 (Winter)	M	6.6	15.4	82.6	82.3
	S.D.	4.5	10.5	75.1	93.6
	C.V.	0.68	0.68	0.91	1.14

*¹ M : Mean

*² S.D. : Standard Deviation

*³ C.V. : Constant Variation

Table 2. Comparison of mercury concentrations between during daytime and nighttime.

Sampling period	Mercury concentration (ng/m ³)		
	day* ¹	night* ²	day / night
1-3 Apr. 85 (Spring)	4.3	3.3	1.3
23-25 Jan. 85 (Summer)	15.3	12.1	1.3
1-4 Oct. 85 (Autumn)	7.7	7.1	1.1
19-21 Dec. 84 (Winter)	7.0	6.2	1.1

*¹ : daytime 6°-18°

*² : nighttime 18°-6°

も同様に、日中に高濃度を示す一峰型を有しており、日中と夜間の時間変動の濃度較差は少ない。

これに対し、SO₂、NO_x、Dustの大気汚染質は秋季・冬季は明確な二峰型を有しており、なかでもNO_x、Dustは、季節ごとに特異な時間変動を示すなど、水銀の時間変動とは明らかな相違がみられた。

過去の文献に、水銀濃度の時間変動について言及する報告は少ないが、Mc Carthy⁹⁾はカリフォルニアで2日間にわたる日中と夜間の変化をグラフ化し、日中12時から16時にかけて大気中水銀濃度が高まり、夜間の3時から明け方6時までが低濃度であることを認めている。また、小林ら⁹⁾は兵庫県加古川市など数地点の調査から、日中10時から14時にかけて高濃度が出

現する傾向を認めている。

一方、松本ら¹⁰⁾は奈良県の一般環境地域の水銀調査において、日中より夜間濃度が高いことを報告し、NO_x等の大気汚染質も同時に高いことから、その原因に夜間の大気安定性が大きく寄与することを挙げている。このことは大気安定性に基づく希釈・拡散作用の強弱により、水銀濃度が大きく変動することを示唆しているが、いずれにせよ大気中の水銀はNO_x、Dust等に比べ日中に高い濃度が出現しやすい傾向をもつ、汚染物質であると理解できる。

3・2 因子分析による変動特性の解析

大気中の水銀濃度は夏季に高く、夜間より日中に高

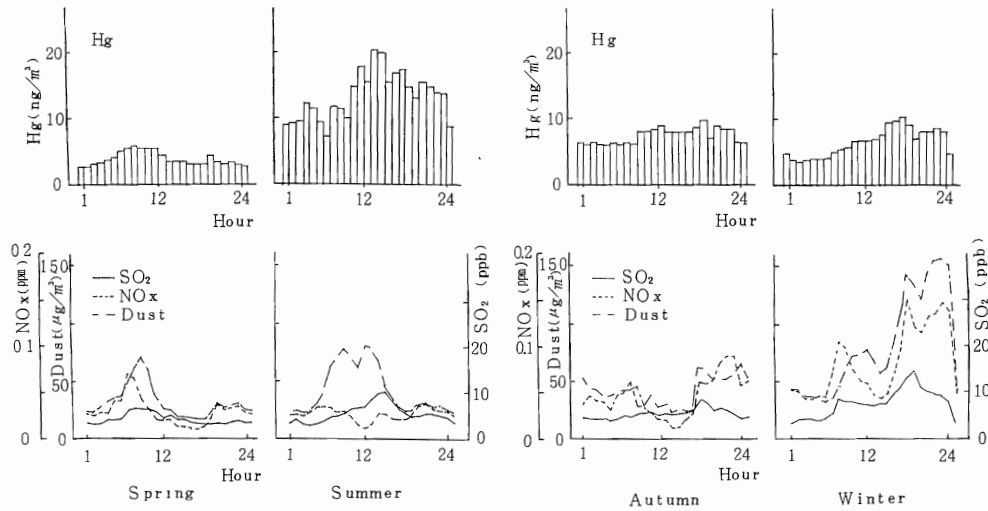


Fig.2. Mean diurnal variation of each pollutant concentration in the atmosphere.

いことが本調査により明らかとなったが、この主因が温度を媒介とする水銀の特性、つまり金属でありながら常温で液体であり、しかもすべての温度領域において昇華性を持つ¹¹⁾という化学的性質に帰着することは容易に想像がつかはずである。しかしながら、一般環境中においては気流の希釈・拡散作用の寄与は大きく、単純な相関分析等を誤用すると、水銀濃度の変動要因を顕在化しえない懸念が残る。

そこで、ここに多変量解析の一手法である因子分析法を適用し、水銀濃度がどのような因子により変動するかを定量的に解析する。因子分析は多数の変動要因によって総合的にあらわれる現象を、より少数の共通因子で説明しようとする解析手法であり、観測変量や観測対象における各因子の計量的考察をも意図し、すでに大気中の種々の汚染要因や炭化水素の光化学反応性の解明などに適用され^{12) 13)}、新しい知見が報告されている。

ここでは、因子分析の観測変量として大気汚染質のHg、SO₂、NO_x、Ox、Dustと気象要素の風速、気温を用い、主因子法¹⁴⁾に基づく因子分析を行った。因子分析に入力した相関行列をTable 3に示す。相関係数は各変量とも1時間値 (n=288) を用いて算出し、対角成分は最大値法による共通度の推定値である。

主因子法に基づく因子分析によって得られた因子負荷量、固有値および寄与率をTable 4に示した。

第1因子a₁はSO₂、NO_x、Dustの大気汚染質に対し大きな正の因子負荷量を与え、また風速に対し負の因子負荷量を与えている。これは風速が増すと各大気汚染質が減少することを示唆しており、a₁因子は

Table 3. Correlation matrix and communality.

	Hg	SO ₂	NO _x	Ox	Dust	Ws	Temp
Hg	0.59	0.54	0.28	0.38	0.47	-0.41	0.59
SO ₂		0.83	0.79	0.06	0.83	-0.34	-0.07
NO _x			0.81	-0.33	0.81	-0.34	-0.36
Ox				0.54	-0.06	0.20	0.54
Dust					0.83	-0.34	-0.17
Ws						0.20	-0.16
Temp							0.59

大気中での希釈・拡散作用の因子と推測される。

第2因子a₂は、気温に対し正の大きな因子負荷量を与え、Hg、Oxに対し正の因子負荷量を与えている。したがって、第2因子a₂は温度の因子であると考えられる。

第3因子a₃は固有値が小さいため速断はむずかしいが、Oxと風速が同時に負の因子負荷量を示すことから、移流現象によるOxの上昇など地域特性を含む固有因子を呈しているものととらえることができる。

Hgについてはa₁因子の寄与率V₁は30%となり、他の大気汚染質に比べ小さい。a₂因子の寄与率V₂は58%となり、他に比べ非常に大きい。このa₁、a₂因子までの累積寄与率は88%となり、この2因子で水銀の濃度変動の大部分を説明できることが分かる。

ここで、各観測変量が第1、第2因子(a₁、a₂)に対しどのように寄与しているかを知るため、第1因子a₁の因子負荷量を横軸に、第2因子a₂の因子負荷量を縦軸に取り、各変量をプロットした (Fig.3)。

Table 4. Factor analysis relating to each pollutant in the atmosphere.

	Factor loading			Contribution rate			
	a ₁	a ₂	a ₃	V ₁	V ₂	V ₃	ΣV ^{*1}
Hg	0.55	0.76	0.16	0.30	0.58	0.02	0.90
SO ₂	0.91	0.07	-0.16	0.83	0.01	0.03	0.87
NO _x	0.87	-0.31	0.06	0.75	0.10	0.00	0.85
O _x	-0.09	0.66	-0.49	0.01	0.43	0.24	0.68
Dust	0.91	-0.06	-0.11	0.82	0.00	0.01	0.83
Ws	-0.43	-0.12	-0.49	0.19	0.01	0.24	0.44
Temp	-0.08	0.82	0.12	0.01	0.67	0.01	0.69
Eigen value	2.90	1.60	0.57				
C.C.R. ^{*2} (%)	41.4	67.2	75.2				

*1 ΣV : (V₁+V₂+V₃)

*2 C.C.R.: Cumulative contribution rate

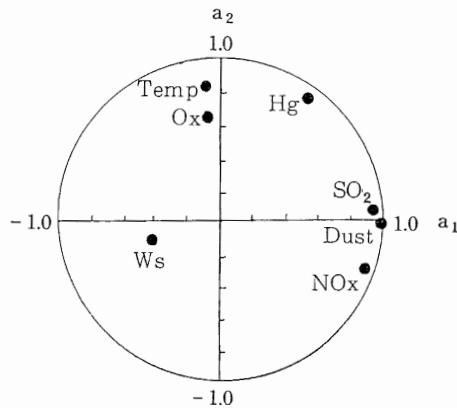


Fig.3. Factor loading of each pollutant for the first factor (a₁) and the second factor (a₂).

Fig.3より、大気汚染質のSO₂、NO_x、Dustはひとつの群を成しており、環境中では主にa₁因子、つまり希釈・拡散作用の因子によって濃度が変動することが分かる。これに対し、O_x、Hgはおおの独立して負荷を占め、汚染質の特異性を示している。O_xは周知のとおり、オゾンを中心とする光化学二次生成物として夏季に高濃度を示し、本解析のように温度の因子に高負荷となるのは妥当といえる。

一方、Hgは単体として化学変化を伴わない一次生成物質であるが、温度の因子(a₂)に60%程度の大きな寄与率を示しており、SO₂、NO_x、Dustが希釈・拡散作用の因子(a₁)に大きな負荷を示すのに比較

し、固有の特性を現出しているものと理解することができる。

以上の因子分析の結果、大気中の水銀濃度の変動要因に、温度の変化が大きく関与することが明白となった。このことから、水銀の汚染機構の解明には、今後、温度を媒介とした発生過程の解析が重要な位置を占めるものと推察される。

4 結 語

金アマルガム-冷原子吸光方式の大気水銀測定機を用い、降雨直後の測定データを基に、大気中の水銀濃度の変動要因を解析した。

因子分析法を適用し変動要因を推定したところ、水銀の濃度変動の30%は希釈・拡散作用を基底とした因子による変動であり、58%は温度を基底とした因子による変動であることが推測され、SO₂、NO_xなど他の大気汚染質の変動の80%程度が希釈・拡散作用に依存していたのに比べ、水銀は異なる変動特性を持つことが明らかにできた。

本稿では、水銀の特性を主に大気中の濃度変動から解析する、リセプター側の観点から因子分析法を適用したが、水銀の汚染機構の解明には発生源の探査も同時に重要である。今後は、大気中の粉じんや土壌など水銀の担体を確定する作業が重要な課題になるものと推察される。

最後に、本研究に対し気象観測資料の提供および気

象データの解析等について御協力いただいた気象庁観測部資料室池田一智氏に深謝いたします。

文 献

- 1) V.S.EPA : Health effects assesment for mercury, PB Rep, **86**, 134533, 1984.
- 2) C.J.Göthe et.al. : Biological monitoring of exposure to metallic mercury, *J.Toxicol Clin*, **23**, 381~389, 1985.
- 3) 藤井正美ら : 湿式捕集法による空气中水銀分析法に関する研究, *日本公衛誌*, **23**, 421~424, 1976.
- 4) W.F.Fitzgerald and A.G.Gill : Subnanogram determination of mercury by two-stage gold amalgamation and gas phase detection applied to atmospheric analysis, *Anal.Chem.*, **51**, 1714~1720, 1979.
- 5) 及川紀久雄ら : 人間環境における水銀の挙動に関する研究(第2報), *日本公衛誌*, **23**, 659~663, 1976.
- 6) 気象庁 : 地域気象観測降水量資料(全4冊), 1984~1985.
- 7) 中川良三・立本英機 : 都市大気中の水銀の挙動, *日本化学会誌*, [4], 677~680, 1982.
- 8) J.H.McCarthy : Mercury in the environment, U.S. Geological Survey Professional Paper, pp. 713, 1970.
- 9) 小林禮樹・渡辺 弘 : 兵庫県南部地域における大気中水銀の濃度分布と挙動特性, *兵庫県公害研究所研究報告*, **15**, 11~18, 1983.
- 10) 松本光弘ら : 一般環境地域における大気中水銀濃度の挙動, *奈良県衛生研究所年報*, **17**, 51~58, 1982.
- 11) 藤井正美ら : 水銀の分布と大気中の水銀について, *環境保健レポート*, **26**, 5~41, 1973.
- 12) I.H.Blifford and G.O.Meecker : A factor analysis model of large scale pollution, *Atmos.Environ.*, **1**, 147~157, 1967.
- 13) P.K.Hopke et.al. : The use of multivariate analysis to identify sources of selected elements in the Boston urban aerosol, *Atmos. Environ.*, **10**, 1015~1025, 1976.
- 14) 奥野忠一ら : 多変量解析法, pp.340, *日科技連*, 1983.