

大気中水銀濃度の変動特性について（第2報）

江角 光典

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

Mitsunori Ezumi

Abstract

In order to clarify the peculiar variation of atmospheric mercury, the mercury concentration in the atmosphere was investigated for one year and both mercury in Suspended Particulate Matter (SPM) and in soil were measured.

According to the analysis, the atmospheric mercury concentration depends on temperature, so the simple experiment is made on mercury desorption from SPM (collected by β ray-monitor) and surface soil.

As the experiment, the mercury in moist soil is desorbed at the normal temperature of atmosphere.

Based on the result obtained from the experiment, the variation of atmospheric mercury concentration was investigated before and after the rainfall, and then the mercury concentration showed a decreasing tendency less than other air pollutants.

1 緒 言

大気中の水銀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。

大気中での水銀の挙動については、雨^{1,2)}・雪³⁾の水銀分析により断片的に考察している例や関連大気汚染質および気象との相関性を報告した例^{4,5)}がいくつかあり、著者らも前報⁶⁾において、水銀の濃度変動は希釈・拡散作用を基底とする因子より温度を基底とした因子に寄与率が高い、という因子分析結果を報告し、SO₂・NO_xなど他の大気汚染質に比べ、水銀は異なる変動特性を持つことを明らかにした。

本稿では水銀濃度は気温を媒介に変動するという上述の解析結果を基に、大気中水銀濃度の1時間値を集積し、浮遊粉じん(SPM計捕集粉じん)や土壌中の水

銀量との関係を求め、降雨前後の他の大気汚染質濃度との関連から、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

大気中水銀濃度の測定地点は、新座市水道管理センター（新座市本多）敷地南側の新座常時監視局である。

調査期間は昭和62年3月から昭和63年2月までの1年間を対象とした。また、水銀濃度の解析に用いた風向・風速・SO₂濃度・NO_x濃度等の測定値は同監視局の同時測定データである。

2・2 水銀の測定方法

2・2・1 大気中水銀濃度の測定

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。水銀測定機の採気条件は吸引流量0.5 l/min、採取時間55minとし、捕集・検出条件等は前報⁶⁾と同様である。

2・2・2 浮遊粉じんと土壌の水銀量測定の実験

浮遊粉じんはベータ線吸収型SPM計の計測後のろ紙を用い、この捕集粉じんを加熱し離脱した水銀量を測定する。採取試料は公害センター常時監視局(S.63.9/1-9/2)のSPM計(DKK社製GRH-76M型)の捕集粉じんである。

土壌試料は調査地点の敷地の表層から採取した土壌を用い、この土壌を直接加熱し、離脱した水銀量を測定する。

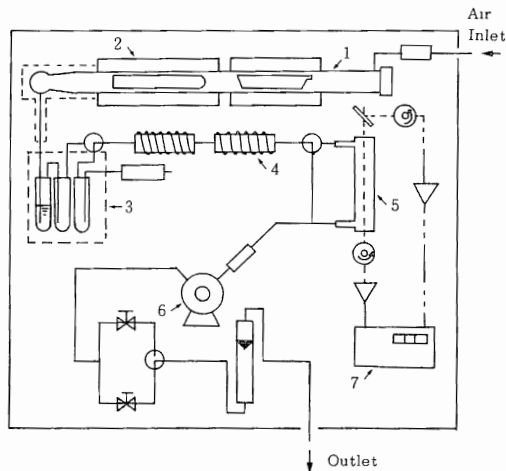


Fig.1. Schematic diagram of mercury analyzer.

- 1) combustion tube
- 2) oxidation furnace
- 3) scrubbers in cooled water
- 4) mercury collector
- 5) absorption cell
- 6) air pump
- 7) recorder

Fig.1に、水銀分析装置を示す。この装置は大気水銀測定機(AM-1型)に試料加熱炉と酸化促進炉を連続したもので、作動条件は試料加熱時間3min、試料加熱炉温度550℃、酸化促進炉温度850℃である。

加熱温度の管理は熱電対と温度コントローラーを併用する。

分析装置の検量は1 l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装置に分注し、水銀供試量と検出量が一致するよう分析値を校正した。

3 調査結果と考察

3・1 大気中水銀濃度の変動

水銀濃度の調査期間中の測定結果と、同時期のSO₂・NO_x・SPMの各大気汚染質濃度の常時監視データを四季別にまとめ、Table 1に示す。季節の平均値で、水銀は夏季に10.1ng/m³と最高濃度を記録しているが、SO₂・NO_x・SPMの大気汚染質はそれぞれ夏季は比較的低く、逆に、冬季に最高濃度を示している。

水銀が夏季に高濃度を示すことは前報⁹⁾でも確かめられており、一般環境中での水銀の一つの特性として、本調査の結果も同様の傾向にあるといえる。

3・2 水銀濃度の変動要因の解析

3・2・1 大気中水銀濃度の風向への依存性

調査地点の近傍には特に規模の大きい発生源はないが、周辺の主要な大気汚染源としては北約3.4kmに都市ゴミ焼却場、北約2.0kmに食品工場、北東約0.5kmに関越自動車道があることなどが挙げられる。水銀が廃棄物焼却炉⁷⁾や自動車のガソリン⁸⁾から検出されているという報告を考慮すると、これら汚染源の寄与の可能性をも検討する必要がある。

そこで、一般環境中での水銀の主発生源を知る手掛かりとして、風向の変化により大気中の水銀濃度がどのように変動するか、つまり、調査地点のどの方向に発生源が存在するかを、その水銀の濃度変動から観察する。風向・風速および水銀濃度データは日平均値(n=346)を用いた。Fig.2にその結果を示す。

大気汚染質の濃度は一般に風速に対して大きく依存するため、ここでは風速を4階級(1:2.4m/s以上, 2:1.8-2.3m/s, 3:1.2-1.7m/s, 4:0.5-1.1m/s)に分け、風向16方位それぞれの平均濃度を算出した。

この結果によると、1.8-2.3m/sの風速では北東系の風向時にやや高濃度を示しているが、1.2-1.7m/sと0.5-1.1m/sの風速では、風向による濃度の変動は比較的小さいように見られる。

一般に、風向や風速は季節に応じて定型的に変化することが多いので、この結果から即断することはむずかしいが、全体的には特に顕著な方向性はみられず、

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

Sampling period		Hg (ng/m ³)	SO ₂ (ppb)	NO _x (ppb)	SPM (μg/m ³)
Mar. -May 87(Spring)	M* ¹	4.8	6.6	42.0	60.7
	S. D.* ²	3.5	3.5	34.9	34.9
	C. V.* ³	0.72	0.53	0.83	0.58
June -Aug. 87(Summer)	M	10.1	4.4	30.3	64.7
	S. D.	6.6	3.1	20.6	47.1
	C. V.	0.65	0.72	0.68	0.73
Sep. -Nov. 87(Autumn)	M	6.2	5.8	59.9	78.7
	S. D.	3.5	3.7	51.3	61.6
	C. V.	0.57	0.64	0.86	0.78
Dec. 87-Feb. 88(Winter)	M	8.1	8.8	103.9	96.3
	S. D.	5.3	6.2	88.2	74.3
	C. V.	0.66	0.71	0.85	0.77

*¹ M : Mean

*² S. D. : Standard Deviation

*³ C. V. : Constant Variation

水銀の発生源の確定はできない。

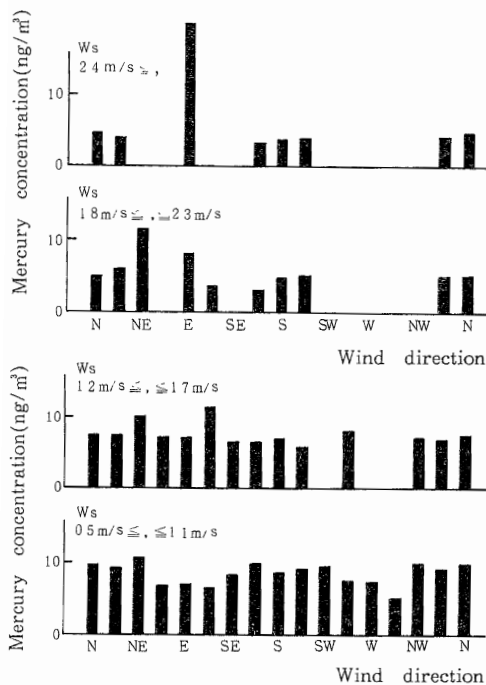


Fig.2. Mean of mercury concentration in relation to wind direction .

3・2・2 浮遊粉じん中の水銀と大気中水銀濃度

前報⁶⁾において大気中の水銀濃度は夏季に高く、夜間より日中に高いことが明らかとなり、因子分析の結果、その変動要因に水銀の昇華性が関与することが推定された。

これは一義的に大気中の水銀が凝固・昇華を可逆的に繰り返すことによって変動するものと仮定できるが、この仮定には水銀を保持する担体の存在が不明である。ここでは、大気中の浮遊粉じんを水銀の担体と想定し、浮遊粉じん中の水銀量と大気中水銀濃度の関連性等を解析する。

浮遊粉じんは常時監視局のベータ線吸収型SPM計の計測後の捕集粉じんが利用されないままであることに着目し、これを水銀量測定を試料とする。採取試料は公害センター常時監視局のSPM計の捕集粉じん(n=24)である。

Fig.3に、このSPM中の水銀量の分析結果と同時期のSPM濃度の1時間値の推移を示す。この結果、水銀量は0.005-0.340ng/m³、平均0.056ng/m³であった。また、SPM中の水銀量(ng/m³)とSPM濃度(μg/m³)との間に相関関係はない(R=-0.10)。水銀の含量は最高7.0 μg/g-SPM、平均1.0 μg/g-SPMであった。

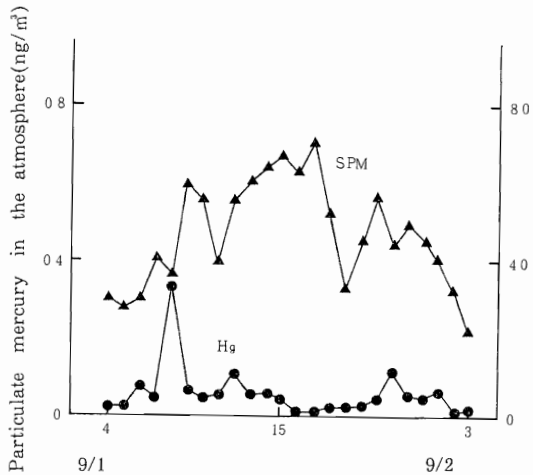


Fig. 3. Variation of particulate mercury and SPM concentration in the atmosphere. Particulate mercury is collected by β -ray SPM monitor.

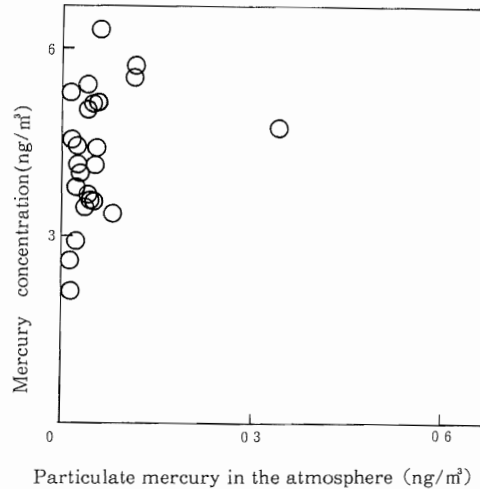


Fig. 4. Relationship between mercury concentration and particulate mercury in the atmosphere. Particulate mercury is collected by β -ray SPM monitor.

つぎに、Fig.4にSPM中の水銀量と同時期の大気中水銀濃度の散布図を示す。大気中水銀濃度は $6\text{ng}/\text{m}^3$ 程度の最高値を記録するが、SPM中の水銀量は最高で $0.34\text{ng}/\text{m}^3$ と非常に低いことが分かる。また、両者に関連性はあまり見られない($R=0.27$)。

これらのことから、たとえSPM濃度の高い冬季の大気を想定しても、大気中の水銀濃度に影響するような浮遊粉じんの、水銀担持性を支持するのは困難と思われる。

3・2・3 土壌中の水銀と大気中水銀濃度

前項の検討の結果、浮遊粉じんは大気中水銀濃度の大きな変動要因になる可能性は少ないと評価される。そこで、つぎに、土壌を水銀の担体と想定し水銀量測定の実験をする。

土壌はそれ自身も微量ながら水銀を含むことが知られているが、土壌表面は大気と接しており、水銀の沈降・吸着などの乾性沈着や雨・雪による湿性沈着が十分考えられる。

事実、雨水から水銀が検出されたという報告^{1, 2, 9)}もあり、大気中水銀の担体となる要素も多いと思えるからである。

土壌試料は調査地点内の敷地の表層から採取し、48時間風乾後、200メッシュのふるいを通過したものを供試する。採取量は 0.5g 、電気炉の加熱時間は20-150

°Cにおいて40min、200-300°C・350-550°Cにおいてそれぞれ20min・10minである。この離脱実験の結果をFig.5に示す。図中の乾燥土壌は風乾土壌をそのまま

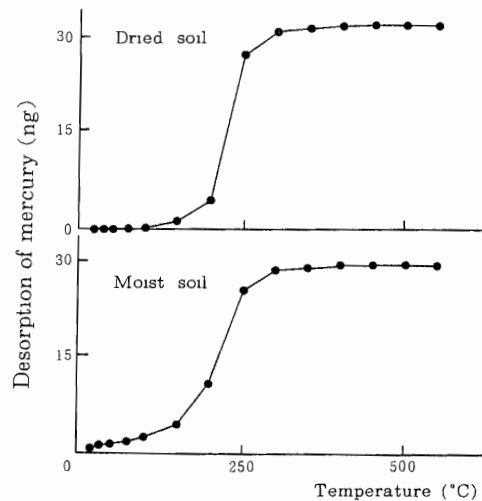


Fig. 5. Desorption of mercury from the soil. Time of keeping the heating furnace at the desired temperature ; 40min at 20-150°C
20min at 200-300°C
10min at 350-550°C

Table 2. Mercury concentration before and after the rainfall.

Sampling period	Mercury concentration (ng/m ³)			Rain (mm)
	Before* ¹⁾	Rain* ²⁾	After* ³⁾	
6-9 Mar. 87	2.7	2.6	4.3	10
10-12 Mar. 87	2.5	5.1	4.6	10
12-15 Mar. 87	5.2	6.6	6.0	17
18-21 Mar. 87	6.3	4.6	4.2	12
4-6 July 87	10.2	8.7	10.7	29
17-19 Aug. 87	8.2	5.7	6.3	34
6-8 Sep. 87	7.3	5.4	5.3	13
9-12 Sep. 87	5.4	6.7	9.2	42
29Sep.-10Oct. 87	3.8	6.8	5.1	10
3-5 Nov. 87	9.6	5.0	6.5	35
4-7 Dec. 87	6.0	4.4	3.8	18
12-14 Dec. 87	6.5	4.1	6.7	25
20-22 Jan. 88	11.3	6.8	10.5	11
Mean	6.5	5.6	6.4	20

*¹ Before : Before the rain*²⁾*² Rain : The case of bringing over 10mm on a rainfall.*³ After : After the rain*²⁾

用い、湿潤土壌はガラス管中で0.5ml程度の蒸留水で湿らせ、ブチル製ゴム栓で封入し、24時間放置後実験に供した(n=各3回)。

この結果を見ると、乾燥土壌は100℃過ぎから離脱が始まり、200-250℃で20ng程度の大きな離脱を示すのが分かる。これに対し湿潤土壌は、250℃以降ではほぼ同じだが、20-100℃では乾燥土壌と異なり、水銀0.13-2.18ngの離脱量を記録している。前述の、気温の変化が大気中水銀濃度の変動要因である、という解析結果を踏まえ、関与するのは100℃以下での水銀の離脱、つまり、湿潤土壌によるものと結論づけられる。

試算をこころみるに、環境中では湿潤土壌は長期暴露されており、気温の変動範囲を上回って、本実験での50℃までの離脱水銀量が関与するとすれば、土壌1g当たり離脱水銀量は約2.5ngとなる。これは、土壌の容積比重1.3、表面下1cmまでが関与するとすれば、1m³当たり約32.5μgの水銀量に相当し、大気中の濃度レベル・数ng/m³の水銀にとり、大きく影響する量と思われる。

3・3 降雨前後の大気中水銀濃度の変動

土壌からの離脱実験の結果、湿潤土壌からの水銀の離脱量が大きく、このことが大気中水銀の濃度変動の一因となる可能性が示唆される。もちろん、実際にこの現象は環境大気中でも起こっているはずであるが、大気汚染質の濃度はまず第一に風速等の影響を受けるため、単純な相関分析等を誤用すると、要因を顕在化しえない懸念が残る。

ここでは、水銀濃度の他にSO₂濃度・SPM濃度を用い、降雨前後の濃度変化の比較から、環境大気中の現象を観察する。

対象は本調査の1年間のデータから、調査地点近傍の浦和観測所(浦和市宿)の降雨量¹⁰⁾が連続(3時間経過以内)且つ、積算10mm以上を記録した時とし、そのうち降雨前後30時間以上が無降雨の場合を抽出した。

この結果、欠測時を除く13例が定まり、このうち水銀について降雨前後24時間の平均濃度および降雨時の平均濃度を算出し比較すると、Table 2になる。

水銀濃度はそれぞれ、降雨前や降雨時が高い例もあるが、これらは各個に気象の一時的な影響を受けてい

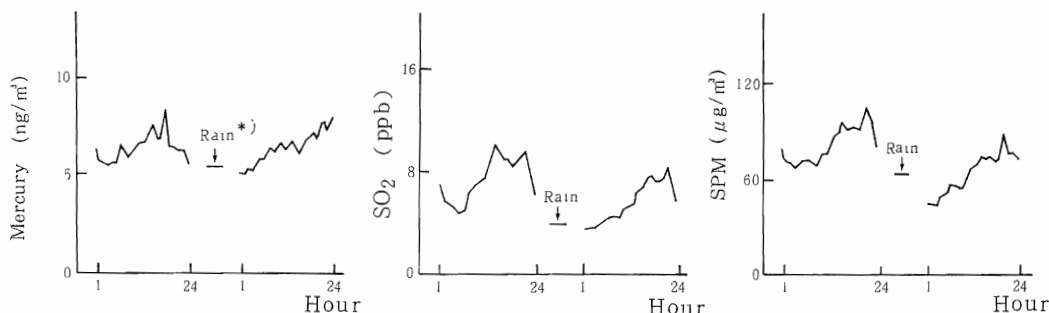


Fig. 6 Mean hourly variation of each pollutant concentration before and after the rainfall.

* Rain ; The case of bringing over 10mm on a rainfall.

る可能性があり、13例の平均では降雨前 $6.5\text{ng}/\text{m}^3$ で降雨時 $5.6\text{ng}/\text{m}^3$ 、そして降雨後 $6.4\text{ng}/\text{m}^3$ と降雨前の濃度に近づくのが分かる。これに対し、 SO_2 濃度・SPM濃度は平均値で降雨前・降雨時・降雨後それぞれ、 $7.3\text{ppb} \cdot 3.9\text{ppb} \cdot 5.8\text{ppb}$ 、および $75\mu\text{g}/\text{m}^3 \cdot 63\mu\text{g}/\text{m}^3 \cdot 63\mu\text{g}/\text{m}^3$ となり、水銀ほど降雨後の濃度は高くない。

ここでFig.6は、降雨前後の各大気汚染質濃度の変動を経時的に示したものである。この図から、水銀濃度は降雨時に若干下がるが、 SO_2 ・SPMほど大きくは下がり、また降雨後に漸次上昇するなど SO_2 濃度・SPM濃度と違う変動を示すことが見て取れる。

以上の結果と、土壌からの水銀の離脱実験の結果とを併せ考えると、環境中においても湿潤土壌からの水銀の離脱現象は起きており、大気中水銀濃度の変動要因に湿潤土壌が関与すると推察できる。

4 結 語

大気中水銀濃度の1時間値を集積し、浮遊粉じんや土壌中の水銀量との関連性を基に、大気中水銀濃度の変動特性を解析した。

水銀濃度は気温を媒介に変動するという解析結果を敷衍し、浮遊粉じん(SPM計捕集粉じん)と表層の土壌からの水銀の離脱実験をしたところ、湿潤状態の土壌で常温付近においても温度の上昇と共に水銀が離脱する現象が認められた。この現象を基に降雨前後の大気中水銀濃度の変動状態を観察した結果、降雨以降にも水銀濃度は他の大気汚染質ほど濃度が下がらないなど特有の変動が見られ、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、水銀の化学的特性を基に大気水銀の担体

を確定する作業を中心に濃度変動の解析を進めたが、水銀の汚染機構の解明には大気からの除去過程も同時に重要である。今後は雨・雪の湿性沈着や水銀の沈降・吸着による乾性沈着の定量的な解明が必要な課題になろう。

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熊谷地方気象台 近藤五郎氏に深謝いたします。

文 献

- 1) 小林禧樹, 渡辺弘: 雨水中における水銀の挙動, 大気汚染学会誌, 19, 276-282, 1984.
- 2) R.Ahmed et.al.: Ultratrace Analysis of Mercury and Methylmercury (MM) in Rain Water Using Cold Vapour Atomic Adsorption Spectrometry, Fresenius Z. Anal. Chem., 326, 510-516, 1987.
- 3) G.E.Glass et.al.: Airborne Mercury in Precipitation in the Lake Superior Region, PB Rep., 208683, 1986.
- 4) R.Breder and R.Flucht: Mercury Levels in the Atmosphere of Various Regions and Locations in Italy, Sci. Total Environ., 40, 231-244, 1984.
- 5) R.Dumary and R.Dams: The Influence of Meteorological parameters on atmospheric Volatile and Particulate Mercury Distribution, Environ. Pollut. Ser. B, 10, 277-285, 1985.
- 6) 江角光典, 野辺 博: 大気中水銀濃度の変動特性について(第1報), 埼玉県公害センター研究報告〔14〕, 41-46, 1987.

- 7) 安田憲二ら：廃棄物の焼却に伴う重金属の排出挙動，大気汚染学会誌，18,221-225,1983.
- 8) 平井昭司：放射化分析の環境試料への応用，武蔵工業大学原子力研究所研究報告，5,52-57,1983.
- 9) 中川良三：雨水中の水銀含量，千葉大学研究科学報告，5,29-32,1980.
- 10) 気象庁：地域気象観測降水量資料（全12冊），1987-1988.