

日本における大気中水銀分布量調査*

Survey of the distribution of atmospheric mercury in Japan

河 辺 安 男** 及 川 紀 久 雄** 滝 沢 行 雄***
中 川 良 三**** 大 八 木 義 彦****

Yasuo Kawabe, Kikuo Oikawa, Yukio Takizawa,
Ryozo Nakagawa and Yoshihiko Oyagi

1 緒 言

環境における水銀の分布量実態調査は河川水、湖沼、海水およびそれらの底質、魚介類また土壌等においては積極的に実施されており、数多くのデータが集積されている。

大気中水銀の分布状態についてはいくつかの報告例があり、それらの結果をみると、都市部におけるシカゴの例¹⁾では平均 $0.022\mu\text{g}/\text{m}^3$ で、火山地帯では Siegel et al.²⁾の報告によるとアイスランドにおいては噴気孔周辺で $1.3\sim 37.0\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、岩漿地帯で $4.8\sim 7.6\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、非火山地域で $0.62\sim 1.0\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。ハワイにおいては噴気孔周辺で $1.0\sim 40.7\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、岩漿地帯で $0.7\sim 40.5\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、非火山地域では $0.04\sim 0.3\mu\text{g}/\text{m}^3$ であったと述べている。地熱地帯のものとしては古賀³⁾が別府において調査を行ったものがある。その結果、噴気地帯では $1.3\sim 9.3\mu\text{g}/\text{m}^3$ で、中でも硫黄地帯に多かったと述べている。しかし、これらはいずれも特定の都市、特定の環境あるいは限られた短期間のものであり、種々の環境における分布状態、長期間における濃度分布の変動等については未だ報告例をみない。しかも従来より用いられてきた大気中水銀の捕集と分析は、主として硫酸酸性過マンガン酸カリウム溶液吸収法および活性炭吸着法であった。前者は、試料空気をインピンジャーにバブリング捕集したのち、塩化第一スズを添加し水銀を還元気化させてフ

レームレス原子吸光法によって測定する方法であり、後者は活性炭に吸着捕集したのち加熱気化させ、同様の原子吸光法によって測定する方法である。しかしこれらの方法は、ベンゼン環やケトン基を有する有機化合物による正の影響を受けやすい。

本調査研究においては、比較的これらの影響が少ないと考えられる銀アマルガム捕集法について種々の検討と改良を行った携帯型の捕集装置を用いて、一地域ではなく日本全国的な範囲において環境の異なると思われる種々の都市や地域を選び濃度分布調査を行った。その地域は、火山地帯として鹿児島県桜島およびその周辺、温泉として秋田県玉川温泉、地熱開発地として松川地熱発電所、石炭生産を主とする都市として夕張市、工業都市として釜石市、川崎市、新潟県頸城村および尼ヶ崎市、大都市として東京都、地方都市として秋田市、新潟市および非汚染地域として北海道栗山町、長崎県野母崎町を選んだ。その結果興味あるいくつかの所見を得たので報告する。

2 試料採取と分析方法

2-1 試料採取

試料はガス状水銀と粒子状水銀を分別捕集する方法をとり、その方法の概略図を図1に示した。

試料空気の吸引量は $1\text{ l}/\text{min}$ とし、試料空気中の水銀は $1\mu\text{m}\phi$ のニトロセルロース製¹⁾メンブランフィルター(東洋 TM-100)で粒子状物質を分離したのち、妨害物質除去用加熱炉(酸化銅および銀線を充てんした石英管が挿入されてある加熱炉: 570°C)、水分除去用U字管(無水硫酸カルシウム充てん)の順に通過後、銀線チップを充てんした水銀トラップ管中でガス状水銀を銀アマルガムとして捕集する。水銀トラップ管は外径 $10\text{mm}\phi$ 、内径 $7\text{mm}\phi$ 、長さ 200mm のパイレックスガラス管とし、その中に外径 $0.5\text{mm}\phi$ 、長さ $3\sim 4\text{mm}$ にカットした銀

* 本調査は環境庁委託“環境における大気汚染物質の分布量に関する研究(II)”によって実施された

** 日本環境衛生センター技監室技術管理課
Division of Research & Technology Development, Japan Environmental Sanitation Center

*** 秋田大学医学部
School of Medicine, Akita University

**** 千葉大学理学部
Faculty of Science, Chiba University

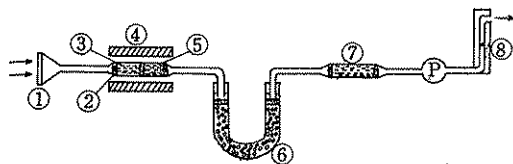


図1 試料捕集装置概略図

- ① フィルター (1 μmφ, ニトロセルロース製メンブランフィルター)
- ② 石英ウール
- ③ 酸化銅 (0.5mmφ, 長さ3~4mm)
- ④ 妨害物質除去用加熱炉
- ⑤ 銀線チップ (0.5mmφ, 長さ3~4mm)
- ⑥ 水分除去用U字管 (無水硫酸カルシウム25g 充てん)
- ⑦ 水銀トラップ管 (外径10mmφ, 内径7mmφ, 長さ200mm 銀線10g 充てん)
- ⑧ フローメーター
- Ⓟ 吸引ポンプ

線を10g 充てんして用いた。また、妨害物質除去炉中の除去管は水銀トラップ管と同サイズのものを用い吸入口側に酸化銅 (銀線と同サイズ) を5g, 排気口側に銀線を5g 充てんして用いた。水分除去用U字管には、無水硫酸カルシウムを約25g 充てんした。

2-2 分析

銀線チップに水銀をアマルガム捕集したものを加熱気化法によって追い出し、フレイムレス原子吸光装置 (東京光電 (株) 製 ANA-K-80型) に導入し 253.7nm の波長で水銀量を測定した。測定に用いた加熱気化装置 (東

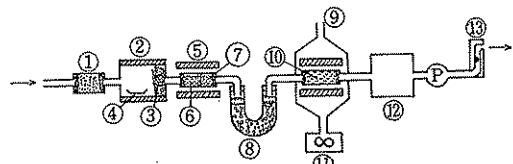


図2 加熱気化装置概略図

- ① 活性炭層 (30~50メッシュ, 0.6g 充てん)
- ② 試料分解炉 (800°C)
- ③ 燃焼触媒 (白金網)
- ④ 燃焼ポート
- ⑤ 妨害物質除去炉
- ⑥ 酸化銅 (5g 充てん)
- ⑦ 銀線チップ (5g 充てん)
- ⑧ 除湿管 (過塩素酸マグネシウム25g 充てん)
- ⑨ トラップ管加熱炉
- ⑩ 水銀トラップ管
- ⑪ 空冷用ファン
- ⑫ ディテクター
- ⑬ フローメーター
- Ⓟ 吸引ポンプ

京光電 (株) 製 ANA-K-801型) の概略図を図2に示した。

水銀トラップ管を図2のトラップ管加熱炉⑨にセットし、水銀は700°Cにおいて加熱気化され、1 l/minで水銀専用フレイムレス原子吸光分析装置の過塩素酸マグネシウムが充てんしてある除湿管を通過したのち吸引管に入る。このとき水銀中空陰極ランプ 253.7nm の波長で水銀量を測定した。

次に粒子状物質の付着したフィルターは、図2の試料分解炉②中の燃焼ポート④に入れ焼却した。気化した水銀ガスは1 l/minで妨害物質除去炉⑤および除湿管⑧を通過したのちトラップ管加熱炉 (室温) ⑨の水銀トラップ管⑩にアマルガム捕集される。その後トラップ加熱炉の温度を700°Cとして水銀をガス化し、ガス状水銀のときと同様に測定した。

2-3 分析結果の表示

分析は粒子状水銀とガス状水銀を別々に測定し、両者の結果を合して総水銀量とした。

使用したニトロセルロース製フィルターの水銀ブランク値はロットによっても異なるがおおむね0.0001~0.0005 μg/47mmφ 1枚の範囲である。したがって分析精度およびフィルターブランク値を考慮に入れると、大気中水銀濃度の表示は小数点以下3位まで有効としそれ以下を切り捨てた。

3 結果と考察

全国各地における環境大気中水銀濃度の結果を表1に、その分布状況を図3に示した。

3-1 都市部における分布

東京都世田谷区における平均濃度は0.007 μg/m³で、その範囲は0.002~0.017 μg/m³であった。このサンプリング期間中の風向はN~NNWの頻度パーセントが最も多く都心方向からでなく郊外方向からの風向であった。地方都市としての秋田市は平均が0.004 μg/m³、範囲は0.001~0.010 μg/m³、新潟市では平均が0.003 μg/m³で範囲は0.002~0.006 μg/m³とほぼ両都市とも同程度の値であった。

3-2 工業地域における分布

工業地域における水銀濃度分布調査は製鉄およびその関連工業と石油系工場群のある大工業都市の川崎市および尼ヶ崎市、製鉄の街である釜石市、アルミ精錬と化学工場 (肥料、塩ビモノマー、ソーダ工業) のある新潟県上越市、頸城村そして炭鉱都市である夕張市を選んだ。

川崎市の調査地点は工場群と市街地との接点にあり、このサンプリング期間の風向はS成分が卓越しており海

表 1 大気中水銀濃度分布調査結果

地域分類	捕集地点	捕集期間	総水銀濃度 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	平均 (範囲) $\mu\text{g}/\text{m}^3$
都 市	東京都世田谷区船橋	'76 2.5~2.7	0.008	0.007 (0.002~0.017)
		2.7~2.9	0.013	
		2.9~2.11	0.010	
		2.11~2.13	0.008	
		2.13~2.15	0.011	
		2.15~2.17	0.009	
		2.17~2.19	0.009	
		2.19~2.22	0.007	
		2.22~2.24	0.017	
		2.24~2.27	0.008	
		2.27~2.29	0.006	
		3.1~3.4	0.002	
		3.4~3.6	0.005	
		3.6~3.8	0.004	
		3.8~3.10	0.006	
3.11~3.13	0.006			
3.13~3.15	0.004			
3.17~3.19	0.006			
3.19~3.22	0.004			
部 市	秋田市本通り	'75 9.12~9.15	0.002	0.004 (0.001~0.010)
		9.15~9.18	0.005	
		9.19~9.21	0.002	
		9.21~9.23	0.001	
		9.23~9.25	0.010	
		10.27~10.29	0.007	
	10.29~10.31	0.004		
	10.31~11.4	0.007		
	新潟市国設大気測定所	'75 8.8~8.9	0.002	0.003 (0.002~0.006)
		8.9~8.10	0.002	
		8.10~8.11	0.006	
	新潟市新潟東中学校	'75 8.8~8.9	0.006	0.003 (0.002~0.006)
8.9~8.10		0.002		
8.10~8.11		0.003		
工 業 地 域	川崎市川崎区四谷上町	'75 8.26~8.27	0.002	0.003 (0.002~0.005)
		8.27~8.28	0.005	
		8.28~8.29	0.002	
		8.29~8.30	0.004	
	北海道夕張市	'75 10.25~10.26	0.041	0.008 (0.008~0.009)
		10.26~10.27	0.001	
		'76 1.21~1.22	0.009	
	岩手県釜石市	1.22~1.23	0.008	0.002 (0.001~0.004)
		1.23~1.24	0.008	
		'75 7.29~7.30	0.004	
		7.30~7.31	0.001	
		7.31~8.1	0.001	
	新潟県頸城村	8.1~8.2	0.002	0.007 (0.004~0.009)
		8.2~8.3	0.003	
		8.3~8.4	0.001	
'75 11.4~11.6		0.009		
11.6~11.8		0.009		
11.8~11.10		0.004		
村役場	11.4~11.6	0.009	0.004 (0.002~0.009)	
	11.6~11.8	0.002		
	11.8~11.10	0.002		
	'76 2.28~3.1	0.019		
尼ヶ崎市	3.1~3.3	0.008	0.012 (0.008~0.019)	
	3.3~3.5	0.011		

例よ
で0.
た、
には
0.00
N~
展し
は0.

表 1 つづき

地域分類	捕集地点	捕集期間	総水銀濃度 μg/m ³	平均 (範囲) μg/m ³	
火 山 周 辺	桜 島	黒神中学校	'75 12. 1~12. 3	0.042 0.034 0.066	0.047 (0.034~0.066)
			12. 3~12. 5		
			12.19~12.20		
	大 隅 半 島	岳野小学校	'75 12. 1~12. 3	0.033 0.013	0.023
			12. 3~12. 5		
	百 引 中 学 校	'75 12. 1~12. 3	0.013 0.017 0.012	0.014 (0.012~0.017)	
		12. 3~12. 5			
	12.19~12.20				
薩 摩 半 島	川辺郡坊津町久志	'75 12. 1~12. 3	0.034~0.052*		
		12. 3~12. 5			
鹿 児 島 市	鹿児島大学理学部	'76 5.19~ 5.22	0.013		
		'76 2.10~ 2.11	0.019		
桜 島	京都大学黒神観測室	'76 2. 7~ 2. 8	0.022		
京 都 大 学 古 黒 送 信 室	'76 2. 7~ 2. 8	0.052			
地 熱 開 発 地	松 川 地 熱 発 電 所	'75 9.29~10. 1	0.031 0.032 0.017	0.026 (0.017~0.032)	
		10. 1~10. 3			
10. 3~10. 5					
五 号 井 戸 付 近	'75 9.29~10. 1	0.007 0.008 0.010	0.008 (0.007~0.010)		
	10. 1~10. 3				
10. 3~10. 5					
温 泉	秋田県玉川温泉	'75 9.29~10. 1	0.023 0.001 0.001	0.008 (0.001~0.023)	
対 照 地 域	長 崎 県 野 母 崎 町 長 崎 大 学 水 産 実 験 所	'75 9.25~ 9.26	0.005 0.009 0.006 0.005 0.005 0.002	0.004 (0.002~0.009)	
		9.27~ 9.28			
		9.29~10. 1			
		10. 1~10. 4			
		10.17~10.18			
		'76 2.29~ 3. 2			
	3. 2~ 3. 4	0.003 0.003 0.003			
	3. 4~ 3. 6				
	北 海 道 栗 山 町	北海道栗山町	'75 10.13~10.16	0.001 0.002 0.003	0.002 (0.001~0.003)
			10.16~10.19		
10.19~10.22					
'76 2. 1~ 2. 3			0.014 0.005 0.021		
2. 3~ 2. 5					
2. 5~ 2. 7					

* 検量線の範囲をオーバーしたため正確に読みとれなかったもの

側より工場群を通過してきていた。このときの結果が平均で0.003μg/m³、その範囲は0.002~0.005μg/m³であった。尼ヶ崎市の場合サンプリング地点は街の中心で周辺にはとくに工場群はない。平均は0.012 μg/m³、範囲は0.008~0.019 μg/m³とやや高い。このときの風向はN~W成分が卓越していた。釜石市は製鉄を中心に発展した街であるが、その結果は平均で0.002μg/m³、範囲は0.001~0.004μg/m³であった。このときの風向はSW

成分が多く夏型の安定した天候であった。新潟県頸城村は上越市に隣接しておりアルミ精錬所および化学工場等があり、調査以前に水銀電解法から隔膜法に変換されたところである。化学工場に近い西福島公民館は平均で0.007μg/m³、この地点よりE方向に4 km 程度離れた頸城村役場では0.004μg/m³で、工場地域の方が高い結果となった。しかしバックグラウンド地域としての北海道栗山町および長崎県野母崎町と大差なかった。北海道夕張

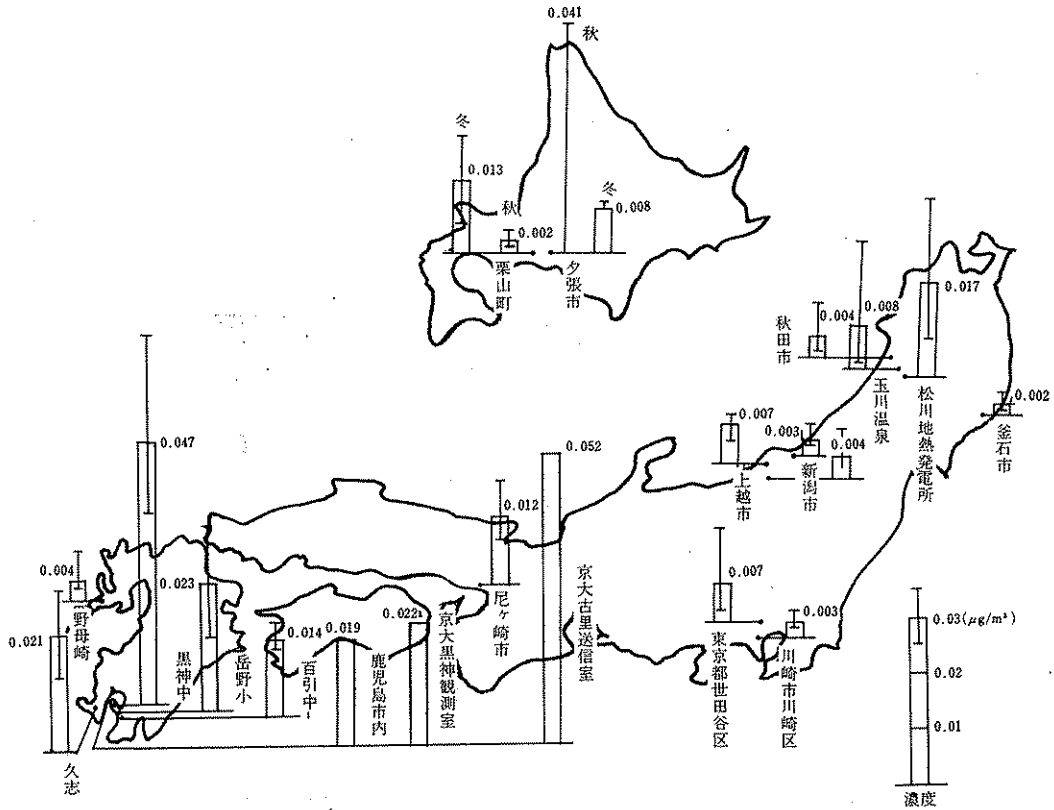


図3 環境大気中水銀濃度分布状況
(銀アマルガム捕集加熱気化法原子吸光分析)

市は南北にのびるV字型の谷合いを流れる川の両側に形成されている人口7万の街であり、また炭鉱の街でもある。石炭生産量は我国第1位であり、市内の一般住宅や事業所の70%は石炭を燃料としているのが現状である。秋期のサンプリングは2試料だけで $0.041\mu\text{g}/\text{m}^3$ と $0.001\mu\text{g}/\text{m}^3$ で大きな濃度差があった。これはサンプリング地点が国鉄夕張機関区に隣接していたため、蒸気機関車(SL)の排煙の影響があつて高い結果になったものと思われる。冬季においては平均 $0.008\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、範囲は $0.008\sim 0.009\mu\text{g}/\text{m}^3$ と小さい。この期間は積雪が1m程度で気温は $-4\sim -15^\circ\text{C}$ とかなりの厳寒であつた。したがつて地上からの発散は非常に小さいと考えられるので、この値は石炭燃焼による排煙に由来するものと推察される。

3-3 火山周辺

日本列島は火山列島でもあり、現在たびたび爆発を繰り返して噴煙を出している火山も少なくない。我国のように人口密度が高く人間活動による環境汚染と火山のように自然活動による環境汚染が混在している状態におい

て、火山からの発散物について実態を調査することは重要であると考えられる。

そこで、現在最も活動が激しく、また人口50万の市街地に接している桜島を選び火山周辺で調査を行った。その結果、各地点とも平均値は $0.014\sim 0.047\mu\text{g}/\text{m}^3$ と全国平均レベルよりも1桁高い。これは桜島の噴火活動の影響が大きいものと考えられる。噴火口(南岳)からの距離と濃度分布の関係を図4aに示した。

噴火口より5km地点の黒神中学校が最も高く平均で $0.047\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、14km地点の岳野は $0.023\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、20km地点の百引は $0.014\mu\text{g}/\text{m}^3$ と距離とともに減少している。このときの風向はN~W成分が卓越しており、これらの地点はほぼ風下となっている。同じ調査地点における村山らの降下ばいじん調査データを用いた対数グラフ上に濃度をプロットしたのが図4bである。ほぼ水銀と同様の距離と濃度の関係が見られ、水銀および降下ばいじんとも同じ減少の傾向を示していることがわかる。

次に風向と濃度の関係をみるために、図5にその例を示した。

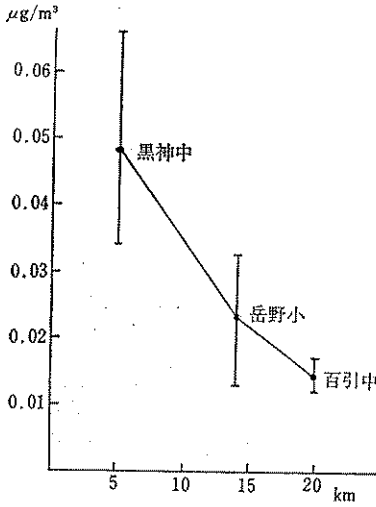


図4a 火口からの距離と水銀濃度の関係

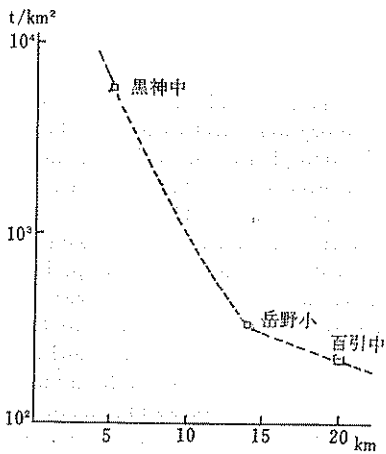


図4b 火口からの距離と降下ばいじん量の関係

1975年12月1日から12月3日の間であるが前述したように噴火口からの距離とともに濃度は低くなっている。また風速は1~2 m/sが多く比較的弱い状態であった。そして他のサンプリング期間においても同様な傾向であった。

桜島に対する対照地域として桜島からSW方向60km地点の川辺郡坊津町久志を選び同時サンプリングを行った。その結果昭和50年12月1日~3日のものが0.034~0.052 μg/m³, 12月3日~5日のものが0.029 μg/m³とかなり大きな値となった。またその後の調査においても0.013 μg/m³であった。これは桜島による影響かまたは地域的に濃度が高いのではないかと考えられるが、十分なデータがないので桜島等による影響を論ずるには問題がある。だが、今後桜島から等距離にある県内各地の

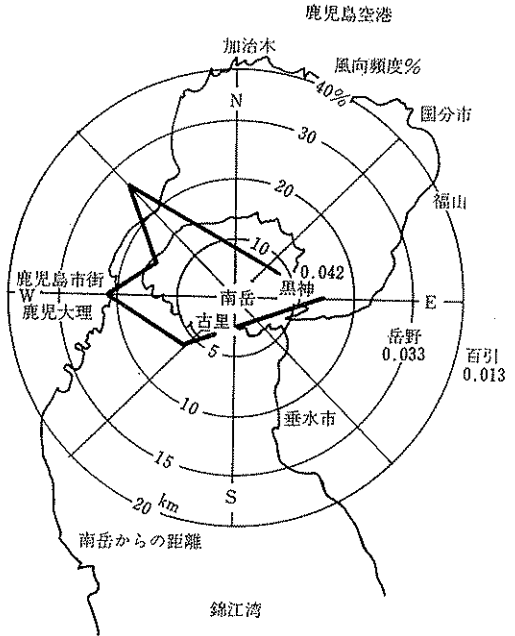


図5 桜島周辺水銀濃度分布と風配図
1975. 12. 1~12. 3: 単位 μg/m³

測定、坊津町周辺の表層土中 (Soil air) や海水中の水銀濃度の徹底調査が必要であろう。

3-4 地熱開発地および温泉

近年地熱エネルギー利用開発が地熱発電を中心に積極的に進められ、現在岩手県松川ならびに大分県大岳で発電を開始している。地熱開発に伴う人為作用によるマグマ発散物や、温泉のように自然活動によるマグマ発散物については数多くのデータがあるが、これら地域の大気中水銀についての報告例は少ない。古賀ら⁹⁾は地熱探査の目的で地熱地帯の大気中や表層土中の水銀濃度を測定している。

本調査においては松川地熱発電所を選び大気中水銀濃度を測定した。その結果風上の五号井戸付近が平均0.008 μg/m³, 風下の事務所前は0.026 μg/m³であった。しかし、サンプリングにおいて妨害物質除去炉中除去管の銀線部分の石英管壁に橙赤色の物質が昇華したような状況がみられ、また銀線は光沢がなくなりかなり腐食している様相を呈した。また水銀トラップ管においてもやや赤味を帯びた様子であった。これらより硫化物や、ハロゲン化物等の影響をかなり受けていることが考えられる。そのため妨害物質除去管やトラップ管の機能が低下したことが予想され、大気中水銀が完全に捕集されたか疑問である。

次に温泉としては秋田県玉川温泉において調査した。

その結果第1回目が $0.023\mu\text{g}/\text{m}^3$ で2, 3回目とも $0.001\mu\text{g}/\text{m}^3$ となり濃度差が大きい。これは松川地熱発電所と同様な様相を呈していたことから、水銀の捕集能力が低下したためと推察される。

3-5 対照地域

バックグラウンドの濃度を求めるため、北海道栗山町および長崎県野母崎町を選び調査した。その結果、栗山町の秋季は $0.002\mu\text{g}/\text{m}^3$ で冬季は $0.013\mu\text{g}/\text{m}^3$ と1桁高くなっている。この原因は、冬季は夕張市と同様燃料としての石炭使用量が多くなるためと推察される。また、野母崎地域は水銀の人為的発生のほとんどないと考えられるところであるが、結果は平均で $0.004\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、範囲は $0.002\sim 0.009\mu\text{g}/\text{m}^3$ と一般都市とほぼ同程度であった。

4 ま と め

火山や温泉などの自然活動によるもの、および地熱発電所のごとく人為的放出地を除いた地域での日本における水銀濃度分布範囲は $0.001\sim 0.021\mu\text{g}/\text{m}^3$ であることがわかった。

大都市としての東京は秋田市や新潟市の約2倍ではあるが、バックグラウンド地域と大差なかった。また工業都市においては尼ヶ崎市を除き一般都市やバックグラウンド地域と大差なかった。

次に桜島周辺は我国の平均的レベルよりも1桁上で、最高が $0.066\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最低が $0.012\mu\text{g}/\text{m}^3$ と他地域に比べかなり高いことがわかった。これは桜島南岳の噴火による影響が大きいと考えられる。松川地熱発電所内や玉川温泉においても一般地域よりもやや高めであるが、硫化物やハロゲン化物等の影響をかなり受けていることが考えられる。そのため妨害物質除去管や水銀トラップ管の機能の低下が予測されるので、濃度評価するには疑問な点が多い。今後、硫化物やハロゲン化物等の多い地域においてはサンプリング方法の十分な検討が必要であると考える。

本調査を行うにあたり種々のご教示をいただいた環境庁大気保全局大気規制課担当官、またサンプリング等においてご協力をいただいた各調査地点の方々、ならびに東京光電(株)田中洋氏、古谷誠一氏および加藤文男氏に深く感謝の意を表する次第である。

文 献

- 1) Wroblewski, S. C., T. M. Spittler and P. R. Harrison: Mercury Concentration in the Atmosphere in Chicago. A New Ultrasensitive Method Employing Amalgamation. J. Air Poll. Cont. Asso., 24(8): 778-781, 1974.
- 2) Siegel, S. M. and B. Z. Siegel: Geothermal Hazards. Mercury Emission. Environ. Sci. Technol., 9(5): 473-474, 1975.
- 3) 古賀昭人, 野田哲郎: 地熱地帯の蒸気系における地球化学的探査法, 地熱, 12(4): 21-28, 1975.

Summary

Atmospheric mercury was collected by the silver amalgam method and analysed by flameless atomic absorption spectroscopy. The distribution of atmospheric mercury was investigated at several locations in Japan, which have different environments. The amount of atmospheric mercury collected in the ambient air ranged from 0.001 to $0.021\mu\text{g}/\text{m}^3$, except in areas involving volcanos, geothermal power plants or hot springs. It ranged from 0.012 to $0.066\mu\text{g}/\text{m}^3$ in the volcano Sakurazima area, showing a value higher than the background level. In the geothermal power plant and hot spring areas, it was a little higher than the average level. It seemed that there was no significant difference between the rural areas such as Nomozaki and Kuriyama intended as a background area and the urban areas.