

柏崎地域における大気中ガス状及び粒子状水銀の濃度変動

福崎 紀夫*, 米山 恵利華**

(平成 28 年 10 月 31 日受理)

Concentration variations in atmospheric gaseous and particulate mercury in the Kashiwazaki area

Norio FUKUZAKI* and Erika YONEYAMA**

Atmospheric gaseous mercury (AGM) and atmospheric particulate mercury (APM) concentrations were both measured approximately in the same duration, i.e., from August 2008 to September 2009. These measurements were acquired on the rooftop of the North Building of the Niigata Institute of Technology (NIIT) located in Fujihashi, Kashiwazaki City. AGM was also measured from December 2008 to April 2009 on the sixth-floor porch of a residence building in Honami-cho, Kashiwazaki City, which is located approximately 4 km north of NIIT. The obtained median concentrations of AGM at NIIT and Honami-cho were 1.77 ng/m^3 and 1.62 ng/m^3 , respectively, both of which were less than 1/20 of the guideline concentration (40 ng/m^3) for reducing risks due to long-term exposure to atmospheric mercury. The median concentrations of AGM in the daytime and nighttime at NIIT were 1.89 ng/m^3 and 1.71 ng/m^3 , respectively. The reason behind this concentration difference may be because anthropogenic mercury emission sources to the atmosphere in Kashiwazaki City influence AGM more in the daytime than in the nighttime. The median concentration of APM was 0.0094 ng/m^3 , which was nearly 0.5% of the AGM concentration. Significant correlations were observed between APM and the water-soluble nitrate and calcium in the particulate matter.

Key words: atmospheric mercury, gaseous mercury, particulate mercury, concentration variation

1. はじめに

大気中の水銀 (Hg) は、ガス状元素態水銀 (GEM), ガス状酸化態水銀 (GOM) 及び粒子に付着した水銀 (粒子状水銀, PBM) の三つの主要な無機形態で存在する。大気中の水銀の 95% 以上を占めるとされる GEM は、その反応性の低さと水に溶けにくい性質により、大気中において 0.5~2 年程度と比較的長い滞留時間を有する。一方、GOM は水への溶解性が高く、また、物体表面への強い付着性から、大気中における滞留時間は数日程度と短いとされる¹⁻⁴⁾。PBM は、大気中の浮遊粉じん上に主に HgCl_2 などの GOM 種の吸着によって生成すると考えられている⁵⁾。

大気中水銀の発生源には自然発生源 (火山, 水圏および地圏からの気散) と人為的発生

* 環境科学科教授 Department of Environmental Science, Professor

** 環境科学科卒業生 Department of Environmental Science, Graduate

源（石炭燃焼，鉄・非鉄金属製造施設，廃棄物の焼却，工業用ボイラー，セメント製造等）が存在する^{6,7)}。都市部や工業地域における大気中水銀の濃度変動には，廃棄物焼却炉，セメントキルン，鉄・非鉄金属加工，石油や石炭燃焼ボイラーなどからの水銀の放出が関係すると考えられる。自然及び人為発生源から放出された大気中の水銀は海面や地表面に沈着し地球規模で生態系に影響を与え，大型魚類に蓄積されることから，厚生労働省は妊婦へ魚類摂食に関して注意喚起がなされている⁸⁾。

環境省によれば，日本における2010年度の人為的水銀排出量は17～22トンと推定されており，主要な人為的水銀排出源は，廃棄物焼却施設（2.2～6.9t），セメント製造施設（6.9t），鉄鋼製造施設（4.7t），石炭火力発電所（0.8～1t），非鉄金属製造施設（0.9t）等と公表されている⁹⁾が，柏崎地域における大気中への水銀の発生源インベントリは今のところ報告されていない。

我が国では有害大気汚染物質の長期暴露による健康影響の観点から，1997年度より全国で大気モニタリングが実施されている¹⁰⁾。このうち水銀に関しては，総水銀として水銀及びその化合物（GEM，GOM，PBM）濃度が測定されている（月1回，年12回，24時間サンプリング）。大気中総水銀濃度に関しては中央環境審議会による第7次答申に基づき，大気中水銀の吸入による健康リスクの低減を図るための指針値（以下，「指針値」 $40\text{ng}/\text{m}^3$ ）が設定されている。ここで報告する2008年度におけるモニタリング調査結果によれば，大気中総水銀濃度は，一般環境濃度として $0.73\text{--}3.8\text{ng}/\text{m}^3$ の範囲にあり，平均値 $2.1\text{ng}/\text{m}^3$ で，すべての地点で指針値を満足している¹¹⁾。しかし，この測定では月1回の測定頻度であり，日毎の濃度変動や昼夜の濃度差，あるいは，詳細な季節変動を把握することは困難である。

本報告では，廃棄物焼却施設をはじめ，各種発生源を有すると考えられる新潟県柏崎地域における大気中ガス状及び粒子状水銀濃度の，昼夜，日毎及び季節変動を把握することを目的として，これらの濃度測定を行い若干の知見が得られたので報告する。

2. 方法

2.1 測定項目・測定期間及び測定地点

大気中ガス状水銀濃度測定は新潟県柏崎市藤橋に位置する新潟工科大学北棟（4階建）屋上において，2008年（平成20年）8月20日から2009年（平成21）年9月3日まで，また，北方約4kmに位置する柏崎市穂波町4丁目に位置する集合住宅6階南西側ベランダにおいて2008年12月1日から2009年4月30日まで測定を行った。

大気中粒子状水銀濃度は，新潟工科大学北棟屋上において，2008年9月4日から2009年9月2日まで測定した。また，この期間内の2009年1月5日から同年9月2日には，同一試料について水溶性成分を測定し関連性を検討した。

測定を実施した上記2地点を含む地域を図-1に示す。新潟工科大の位置する柏崎市藤橋地区は，田園地帯であるが東方約500mには工場地帯が，西方4kmには廃棄物の中間処理施設が立地し，また，北方約2kmには高速道路（北陸道）が走っている。柏崎市穂波町4に位置する集合住宅は柏崎駅の南方約500mの住宅地域内にある。

2.2 測定方法

2.2.1 ガス状水銀濃度測定

大気中ガス状水銀濃度の測定は「有害大気汚染物質測定マニュアル（水銀・ベンゾ(a)ピレン）」¹²⁾に従った。ただし、浮遊粉じんの除去のため、水銀捕集に使用する石英管に石英ウールのみを充てんした捕集管を水銀捕集管の前段に装着してサンプリングし、また、水銀の捕集管は2段にしてサンプリングした。

金アマルガム法により大気中水銀を捕集した捕集管は、日本インスツルメンツ社製 MA-2 型水銀測定装置により水銀を測定した。大気中ガス状水銀濃度は2段の捕集管に捕集された水銀量を合計しサンプリング空気量で除して求めた。大気中水銀濃度の昼夜差を検討するため2008年11月4日から2009年9月2日まで、1日のサンプリング時間を2分割し、昼間を概ね8時30分から17時30分に、夜間を17時30分から翌朝の8時30分としてサンプリングを行った。なお、日平均値はサンプリング空気量で重み付けして求めた。

標準物質として日本インスツルメンツ社製標準ガスボックス(MB-1)から、0.1mL~0.4 mLの既知量の水銀を含む空気をガスタイトシリンジで採取して大気濃度測定装置(RH-MA)を装着した分析計(MA-2)に導入し検量線を作成した。

2.2.2 粒子状水銀濃度測定

粒子状水銀の測定には、柴田科学社製ハイボリュームエアサンプラー(HV-1000F)に石英繊維ろ紙(ADVANTEC QR-100又は東京ダイレック PALLFLEX TISSQUARTZ 2500QAT-UP)を装着し1000 L/minで大気をサンプリングした。サンプリング後のろ紙からアクリル樹脂製直径47mmの円筒型カッターでろ紙の一部を切り抜き、日本インスツルメンツ社製 MA-2 水銀測定装置を用いて水銀を加熱気化-金アマルガム捕集-加熱気化-冷原子吸光法¹³⁾により測定した。標準物質にはNIST1633aを用い、これから、数~10数 mgを採取して上記と同様な手法により測定し検量線を作成した。

3. 結果及び考察

3.1 ガス状水銀濃度

3.1.1 日毎変動

新潟工科大屋上及び穂波町における日平均値の、測定数、平均値、中央値、最低値、最高値及び標準偏差を表-1に、また、経日変化を図-2に示す。

図-2からわかるように日平均値で10ng/m³を超える高濃度が新潟工科大屋上で2回、穂波町で1回記録されたが、水銀の低濃度長期暴露に伴う健康リスク低減を図るための指針値(40ng/m³)の4分の1程度の値であり健康リスク的には問題となる濃度ではないと考えられる。

表-1 に示すようにこうした短時間の高濃度の影響を取り除くことができる中央値では、工科大屋上で $1.77\text{ng}/\text{m}^3$ 、穂波町で $1.62\text{ng}/\text{m}^3$ 、と約 $0.15\text{ng}/\text{m}^3$ 工科大屋上で高い濃度となっている。両地点の中央値は、上記指針値の $1/20$ 以下であり、また、本邦の 2001 年から 2005 年の 158 地点の全地点平均値 $2.32\text{ng}/\text{m}^3$ ($0.8\text{ng}/\text{m}^3 \sim 5.7\text{ng}/\text{m}^3$)¹⁴⁾ に比べ約 $0.6\text{ng}/\text{m}^3$ 程度、2008 年度における一般環境濃度平均値¹¹⁾ $2.1\text{ng}/\text{m}^3$ に比べ約 $0.4\text{ng}/\text{m}^3$ 程度低い値である。



図-1 サンプルング地点

表-1 大気中ガス状水銀濃度の日毎測定結果の概要

測定地点	測定数	大気中ガス状水銀濃度 (ng/m^3)					測定期間
		平均値	中央値	最低値	最高値	標準偏差	
新潟工科大屋上	209	1.93	1.77	1.07	11.2	1.00	2008/8/21-2009/9/3
穂波町住宅 6 階	98	1.82	1.62	1.10	10.8	1.05	2008/12/2-2009/4/30

大気中水銀濃度の報告値としては、大気中形態別水銀自動測定装置を用いた世界各地における GEM、GOM 及び PBM の連続観測結果が数多く報告され総説もなされている^{15, 16)}。GEM 濃度は、 $1\text{ng}/\text{m}^3$ 未満¹⁷⁾から中国¹⁸⁾やメキシコ国内¹⁹⁾での数 ng/m^3 まで幅広い値が報告されている。GEM では近年 Mace Head (Ireland)²⁰⁾やカナダでのネットワーク²¹⁾において濃度減衰が報告されている。2008 年から 2009 年における黄海におけるバックグラウンド濃度として $1.79\text{ng}/\text{m}^3$ が報告されており²²⁾、柏崎市において得られた値はこの値と同程度であった。

図-3 に日毎測定値の月別中央値を示す。2008 年 9 月に $1.5\text{ng}/\text{m}^3$ をやや下回る低濃度が観測され、2008 年 12 月には $2.0\text{ng}/\text{m}^3$ とやや高濃度が観測されたが、他は $1.6\text{--}1.8\text{ng}/\text{m}^3$ 程度の値であり目立った季節変化は見られなかった。

柏崎地域における大気中ガス状及び粒子状水銀の濃度変動

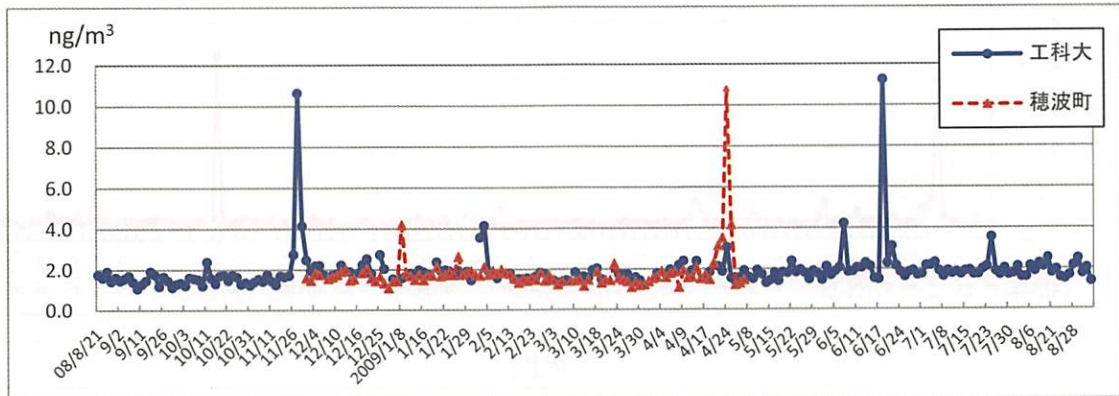


図-2 大気中ガス状水銀濃度の日毎変動

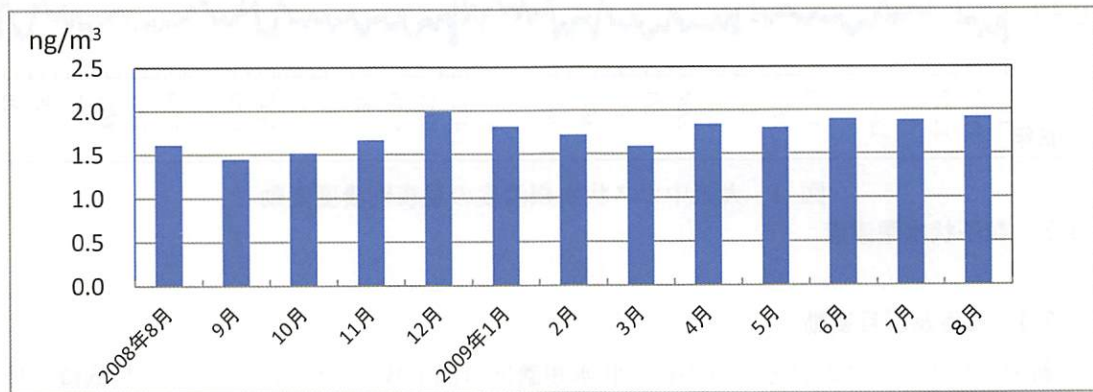


図-3 大気中ガス状水銀濃度の月中央値の変動

3.1.2 昼夜変動

新潟工科大屋上における昼間及び夜間における測定値の、測定数、平均値、中央値、最低値、最高値及び標準偏差を表-2に、また、経時変化を図-4に示す。昼間及び夜間の測定値とも日毎測定の記事に記載したように高濃度を記録することがあったが、昼夜の代表値として中央値で比較すると、昼間 1.89、夜間 1.71ng/m³と昼間の方が約 0.2ng/m³ 近く高い濃度となっている。これは柏崎市における人為的な発生源の影響が昼間に大きいためと考えられる。

表-2 大気中ガス状水銀濃度の昼夜別測定結果の概要

区分	測定数	大気中ガス状水銀濃度 (ng/m ³)					測定期間
		平均値	中央値	最低値	最高値	標準偏差	
昼間*	181	2.19	1.89	1.20	21.1	1.93	2008/11/4-2009/9/2
夜間**	157	1.83	1.71	1.03	5.38	0.60	2008/11/4-2009/9/3

*：概ね 8：30～17：30、 **：概ね 17：30～翌日 8：30

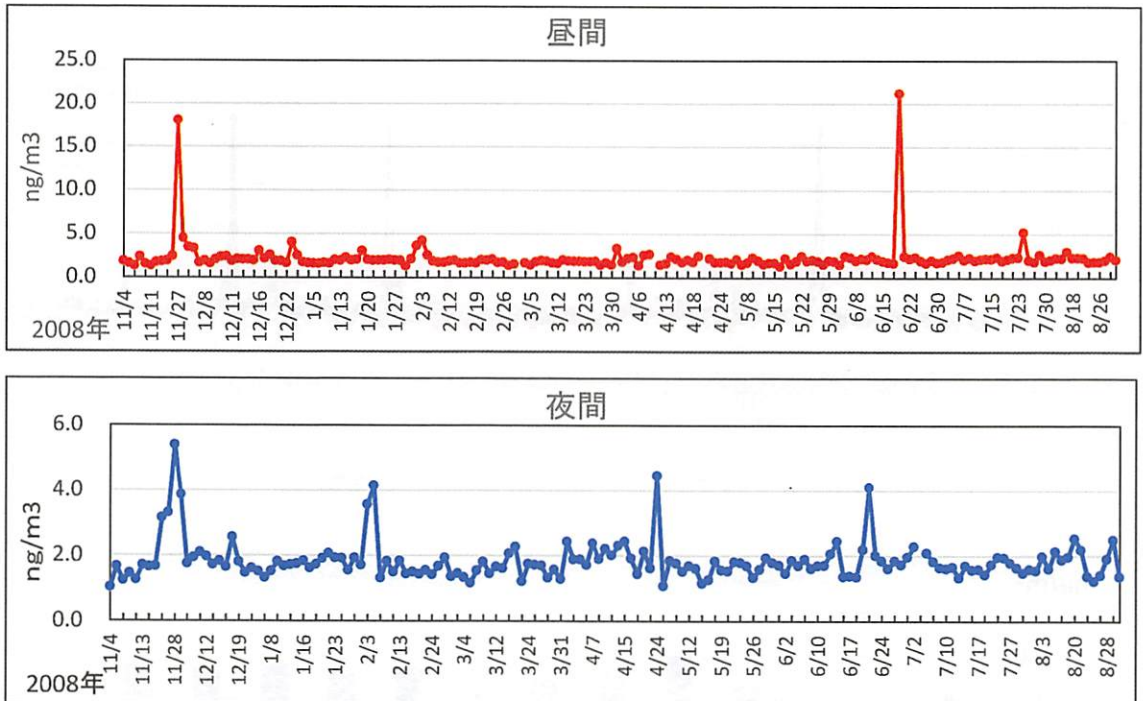


図-4 大気中ガス状水銀濃度の昼夜別濃度変動

3.2 粒子状水銀濃度

3.2.1 日毎及び月変動

新潟工科大屋上における大気中粒子状水銀濃度の測定数、平均値、中央値、最低値、最高値及び標準偏差を表-3に、また、経時変化を図-5に示す。

表-3 大気中粒子状水銀濃度の測定結果の概要

測定地点	測定数	大気中粒子状水銀濃度 (ng/m ³)					測定期間
		平均値	中央値	最低値	最高値	標準偏差	
新潟工科大屋上	246	0.011	0.0094	0.0014	0.182	0.013	2008/9/4-2009/9/2

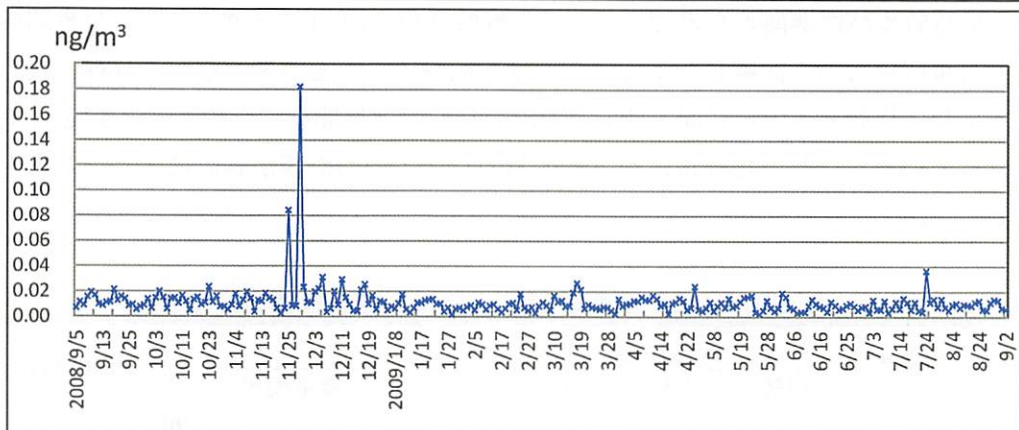


図-5 大気中粒子状水銀濃度の日変動

新潟工科大屋上における測定値の平均値は、 $0.011\text{ng}/\text{m}^3$ 、中央値 $0.0094\text{ng}/\text{m}^3$ であり、最低値、最高値、標準偏差は、それぞれ $0.0014\text{ng}/\text{m}^3$ 、 $0.182\text{ng}/\text{m}^3$ 、 $0.013\text{ng}/\text{m}^3$ であった。大気中ガス状水銀濃度の中央値は $1.77\text{ng}/\text{m}^3$ であるので、粒子状水銀はガス状水銀の約 0.5% であり、これまで報告されている¹⁴⁾ように大気中水銀の大部分はガス状水銀が占めている。なお、11月27日にはガス状水銀濃度の上昇とともに $0.18\text{ng}/\text{m}^3$ を超える高濃度が記録された。

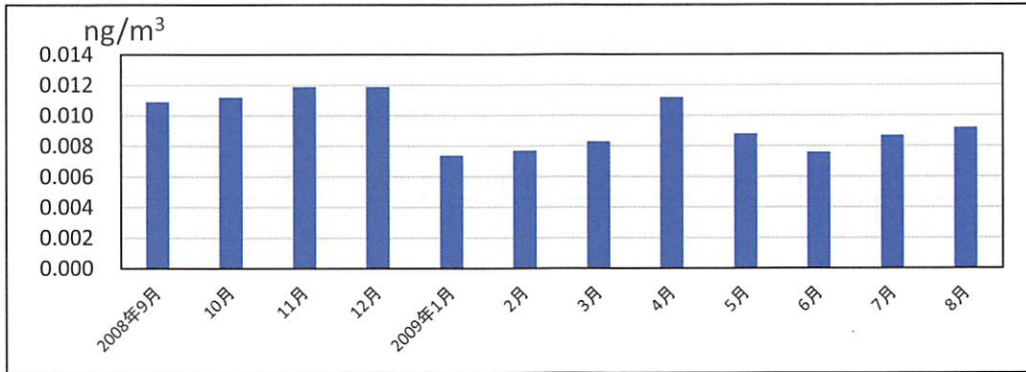


図-6 粒子状水銀濃度の月別中央値

図-6 に粒子状水銀の月別中央値を示した。2008年9月から12月と2009年4月が $0.01\text{ng}/\text{m}^3$ を超えてやや高濃度となったが明瞭な季節変化は認められなかった。

3.2.2 ガス状水銀濃度との相関性

ガス状水銀 (GEM) 濃度と粒子状水銀 (PBM) 濃度の関係を図-7に示した。全測定値での両者間の相関係数は0.750であり有意な相関性 ($n=158$, $p<0.01$) がみられたが、図-7からわかるようにガス状水銀が $10\text{ng}/\text{m}^3$ を超えて高濃度となった1ケースでは粒子状水銀濃度も $0.182\text{ng}/\text{m}^3$ と最高値を示す値となっており、この1ケースを除いたときの相関係数は、0.199であり有意な相関性 ($p<0.01$) は見られなかった。

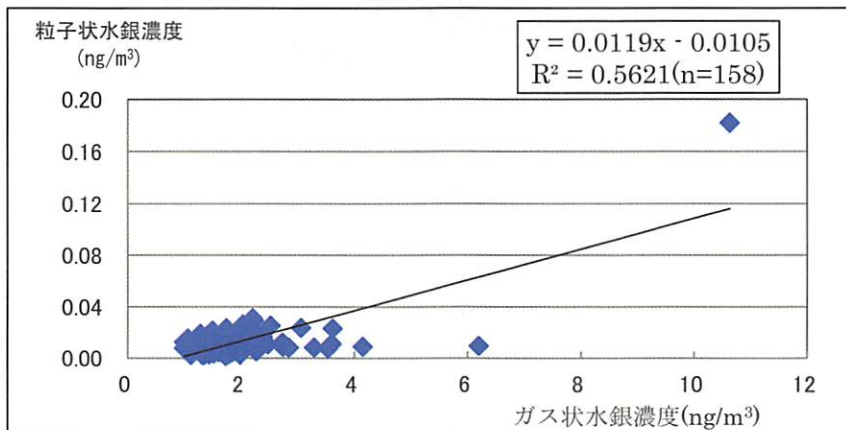


図-7 ガス状水銀濃度と粒子状水銀濃度の関係

3.2.3 水溶性成分との相関性

粒子状水銀 (PBM) とともに測定した水溶性成分との相関係数を表-4 に示す。粒子状水銀 (PBM) と相関性の高かった成分は硝酸塩 (NO_3^-) とカルシウム (Ca^{2+}) であった。これらの成分と PBM の時系列変化を図-8 に示した。これら 3 成分ともに高かった 2009 年 3 月 17 日 12 時に柏崎到着の 120 時間の後方流跡線を図-9 に示す。高濃度をもたらした気団はアジア大陸の乾燥地域から上海付近を經由して柏崎に達しており、黄砂成分と共に中国沿岸部の都市地域からの排ガスの影響が見られたものと考えられる。

表-4 水溶性成分と粒子状水銀との相関係数 (n=164)

Cl	NO_3	SO_4	Na	NH_4	K	Mg	Ca	nss- SO_4	nss-Ca
-0.063	0.451**	0.280**	-0.036	0.208**	0.394**	0.109	0.477**	0.282**	0.453**

** : p<0.01, * : p<0.05

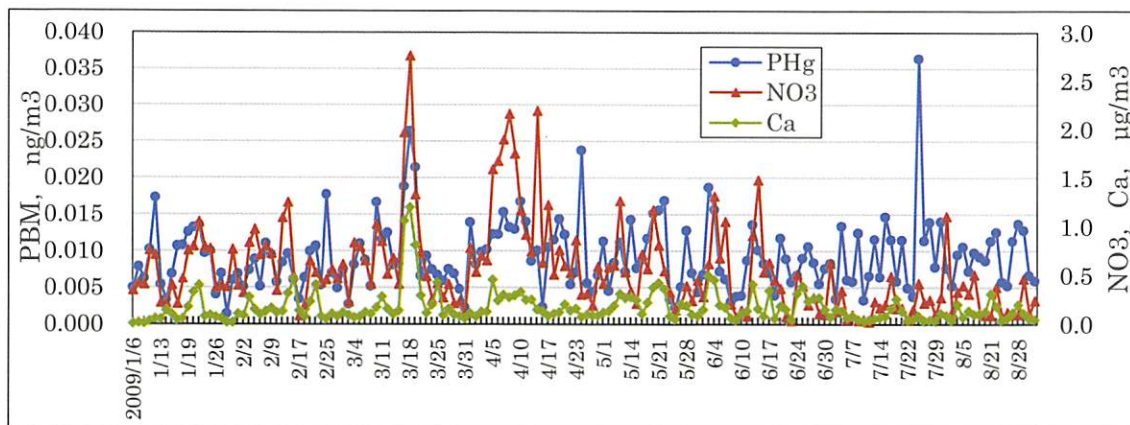


図-8 粒子状水銀、カルシウム及び硝酸塩濃度の時系列変化

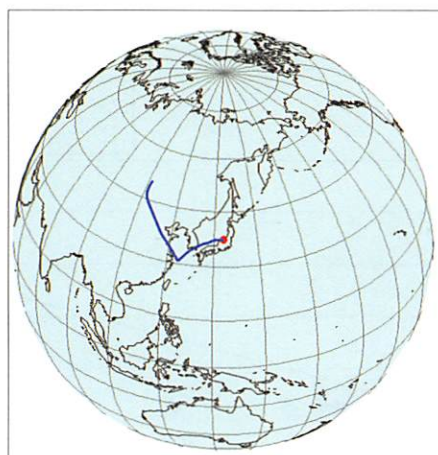


図-9 2009 年 3 月 17 日 12 時柏崎到着気団の後方流跡線 (120 時間)

4. まとめ

柏崎市藤橋地区に位置する新潟工科大学北棟屋上において、2008年8月20日から2009年9月3日まで、また、この北方約4kmの柏崎市穂波町に位置する集合住宅6階ベランダにおいて2008年12月1日から2009年4月30日まで大気中ガス状水銀濃度の測定を行うとともに、大学北棟屋上において、2008年9月4日から2009年9月2日まで大気中粒子状水銀濃度の測定を行った。得られたガス状水銀濃度の中央値は、大学屋上で $1.77\text{ng}/\text{m}^3$ 、穂波町で $1.62\text{ng}/\text{m}^3$ であり、大学屋上における昼間及び夜間におけるガス状水銀濃度測定値の中央値は、昼間 $1.89\text{ng}/\text{m}^3$ 、夜間 $1.71\text{ng}/\text{m}^3$ と昼間が約 $0.2\text{ng}/\text{m}^3$ 高く、人為的な発生源の影響が昼間に大きいものと考えられる。大気中ガス状水銀濃度は日平均値で $10\text{ng}/\text{m}^3$ を超える高濃度が記録される日もあったが、水銀の長期暴露に伴う健康リスク低減を図るための指針値($40\text{ng}/\text{m}^3$)の最大でも4分の1程度の値であり、健康リスク的には問題となる濃度ではなかった。一方、粒子状水銀濃度の中央値は $0.0094\text{ng}/\text{m}^3$ と粒子状水銀はガス状水銀の約0.5%であり、大気中水銀の大部分はガス状水銀が占めていた。ガス状水銀濃度と粒子状水銀濃度の間には明確な相関性は認められなく、また、測定した水溶性成分のなかでは硝酸塩及びカルシウムと粒子状水銀間に有意な相関性が認められた。

文 献

- [1] UNEP Global Mercury Assessment Report ([http://www.chem.unep.ch/mercury/ Report/](http://www.chem.unep.ch/mercury/Report/))
- [2] W.H. Schroeder, J. Mnthe: Atmospheric mercury -an overview; Atmos. Environ., 32, 809-822, 1998.
- [3] M.S.Landis, A.F.Vette, and G.J.Keeler : Atmospheric mercury in the Michigan Basin -influence of the Chicago/Gary urban area- ; Environ. Sci. Technol., 36, 4508-4517, 2002.
- [4] S.-H.Kim, Y.-J. Han, T.H. Holsen, and S.-M., Yi : Characteristics of atmospheric mercury concentrations (TGM, Hg(II) and Hg(p)) in Seoul, Korea, ; Atmos. Environ., 43, 3267-3274, 2009.
- [5] P.-A. Gaucharda, C.P. Ferrara, A. Dommerguea, L. P. Pilotec, G. Guehenneuxd, C. F. Boutrona and P. Baussandd : Atmospheric particle evolution during a nighttime atmospheric mercury depletion event in sub-Arctic at Kuujuarapik/ Whapmagoostui, Quebec, Canada ; Science of the Total Environment, 336 ,215-224, 2005.
- [6] 貴田晶子, 高橋史武 : 日本と諸外国の水銀の大気排出インベントリー ; 地球環境, 13, 167-180, 2008.
- [7] E.G. Pacyna, J.M. Pacyna, F. Steenhuisen and S. Wilson : Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000, ; Atmos. Environ., 40, 4048-4063, 2006.
- [8] 薬事・食品衛生審議会食品衛生分科会 乳肉水産食品部会 : 妊婦への魚介類の摂食と水銀に関する注意事項, 同 Q & A (平成17年11月2日, 平成22年6月1日改訂) .
<http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/iyaku/syoku-anzen/suigin/>
- [9] 環境省 : 水銀に関するマテリアルフロー (2010年度ベース) の検討結果

- <http://www.env.go.jp/press/files/jp/21803.pdf>.
- [10] 環境省, 平成 26 年度有害大気汚染物質モニタリング調査結果
http://www.env.go.jp/air/osen/monitoring/mon_h26/index.html.
- [11] 環境省, 平成 20 年度有害大気汚染物質モニタリング調査結果.
http://www.env.go.jp/air/osen/monitoring/mon_h20/ref/ref01.pdf
- [12] 環境省: 有害大気汚染物質測定マニュアル (水銀・ベンゾ(a)ピレン), 1999.
<http://www.nies.go.jp/emdb/pdfs/air/yugaitaiki/HGBaPhonbun.pdf>.
- [13] 福崎紀夫, 市川義夫: 大気中の粒子状水銀の測定法; 分析化学, 33, 178-182, 1984.
- [14] 福崎紀夫: 我が国における大気中総水銀濃度のモニタリング; 地球環境, 13 (2), 181-191, 2008.
- [15] F. Sprovieri, N. Pirrone, R. Ebinghaus, H. Kock, et al., : A review of worldwide atmospheric mercury measurements, ; Atmos. Chem. Phys, 10, 8245-8265, 2010.
- [16] X.W. Fu, H. Zhang, B. Yu, X. Wang, C.-J. Lin and X.B. Feng : Observations of atmospheric mercury in China: a critical review, ; Atmos. Chem. Phys., 15, 9455-9476, 2015.
- [17] B.D. Hall, M.L. Olson, A.P. Rutter, R.R. Frontiera, D.P. Krabbenhoft, D.S. Gross, M. Yuen, T.M. Rudolph J.J. Schauer: Atmospheric mercury speciation in Yellowstone National Park; Science of the Total Environment, 367, 354-366, 2006.
- [18] F.M. Fang, Q.C. Wang and J.F. Li : Urban environmental mercury in Changchun, a Metropolitan city in Northeastern China -source, cycle, and fate- ; Science of the Total Environment, 330, 159-170, 2004.
- [19] A. P. Rutter, D. C. Snyder, E. A. Stone, J. J. Schauer¹, R. Gonzalez-Abraham, L. T. Molina, C. M´arquez, B. C´ardenas and B. de Foy : In situ measurements of speciated atmospheric mercury and the identification of regions in the Mexico City Metropolitan; Atmos. Chem. Phys., 9, 207-220, 2008.
- [20] H.H. Kock, E. Bieber, R. Ebinghaus, T.G. Spain , B. Thees : Comparison of long-term trends and seasonal variations of atmospheric mercury concentrations at the two European coastal monitoring stations Mace Head, Ireland, and Zingst, Germany ; Atmos. Environ., 39, 7549-7556, 2005.
- [21] C. Temme, P. Blanchard, A. Steffen, C. Banic, S. Beauchamp, L. Poissant, R. Tordon and B. Wiens : Trend, seasonal and multivariate analysis study of total gaseous mercury data from the Canadian atmospheric mercury measurement network (CAMNet), ; Atmos. Environ., 41, 5423-5441, 2007.
- [22] D. L. Nguyen, J. Y. Kim, S.-G. Shim and X.-S. Zhang : Ground and shipboard measurements of atmospheric gaseous elemental mercury over the Yellow Sea region during 2007-2008 ; Atmos. Environ., 45, 253-260, 2011.