

# 高知県内の大気環境中の水銀濃度について

## 第2報

原 田 浩 平 ・ 川 田 常 人 ・ 西 岡 克 郎

### 1. はじめに

大気環境中の水銀は特異的な性質より金属水銀、ガス状水銀、有機水銀など種々な形態で存在することが知られている。その発生源は火山活動<sup>1)</sup>、水銀鉱床<sup>2)</sup>、土壌<sup>3)</sup>からの気散などの自然現象によるものや、化石燃料の燃焼<sup>3)</sup>、廃棄物焼却炉<sup>4), 5), 6)</sup>など各種の産業活動による環境中への放出がある。

大気環境中の水銀の存在状態はガス状水銀が大部分である<sup>3)</sup>と考えられており、濃度は発生源により異なり火山地域、水銀鉱床地域などでは高く<sup>2)</sup>、一般環境においても工場地域、住居地域、田園地域などにより異なっている<sup>1), 7), 8), 9), 10), 11)</sup>ことが知られている。

高知県内の大気環境中の水銀濃度の把握を目的として1982, 1983, 1991, 1993, 1995年に工場地帯近傍地域、住居地域、バックランド地域の3地域において水銀濃度を測定したのでその結果を報告する。

### 2. 調査地域及び調査地点

#### 2. 1. 調査地域

工場近傍地域としては、県のほぼ中央部に位置し、県下最大都市の高知市の工場地帯である棧橋地域とした。

この地域は県内の最大の工場地帯であり、県内で豊富に産出される石炭を原料、石炭を燃料とするセメント製造などの窯業関連の工場が立地している。

住居地域としては、県西部に位置した宿毛市、

県中央部の南西に位置した須崎市、高知市、県中央部の北に位置した伊野町とした。

バックランド地域としては、四国山地の山間あるいは周辺に位置する本川村、大正町、土佐山田町の河川の周辺地域とした。

各地域の市町村の位置を図1に示した。

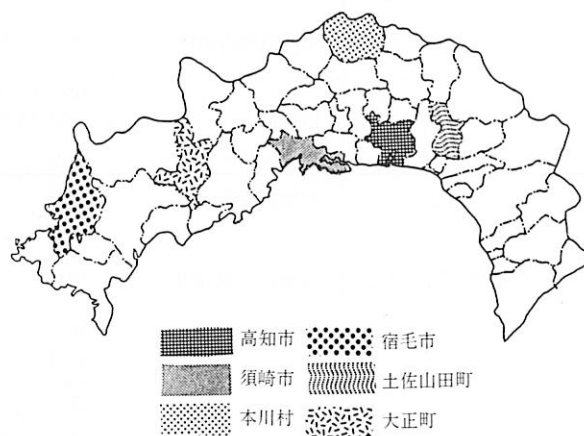


図1 各地域の市町村の位置

#### 2. 2. 調査地点

各地域における調査地点の所在地を表1、調査地点図を図2に示した。

### 3. 測定方法

測定方法は大気汚染物質測定法指針(40 水銀)によった。

#### 3. 1. 試料採取

装置は石英繊維製フィルター、除湿管、水銀捕集管、吸引ポンプ、ニードルバルブ、乾式ガスメーター、フロート形面積流量計からなる。装置を図3に示した。

表1 地域別水銀調査結果 (単位: ng/m<sup>3</sup>)

地 域	記号	調査地点	調査年月日	期	N	最大	最小	平均	幾何平均	
工場地帯 近傍	K 1	高知市南新田町	1983/01/07	冬期	2	6.0	2.0	4.0	3.5	
			1983/07/04,06	夏期	2	4.0	3.0	3.5	3.5	
				全期	4	6.0	2.0	3.8	3.5	
	K 2	高知市棧橋通 6 丁目	1983/01/19,24	冬期	2	4.0	2.0	3.0	2.8	
			1983/07/04,06	夏期	2	5.0	4.0	4.5	4.5	
				全期	4	5.0	2.0	3.8	3.6	
	K 3	高知市棧橋通 5 丁目	1983/01/24	冬期	2	7.0	3.0	5.0	4.6	
			1983/07/04,06	夏期	1	10.0	10.0	10.0	10.0	
				全期	3	10.0	3.0	6.7	5.9	
	K 4	高知市棧橋通 3 丁目	1982/07/05～09	夏期	5	181.0	61.0	102.0	94.4	
			1982/12/13～17	冬期	5	23.0	N.D	11.7	6.7	
			1983/06/14～15,17	夏期	15	19.0	4.0	7.6	7.5	
			1983/07/07,08	夏期	6	8.0	4.0	5.2	5.0	
				全期	31	19.0	N.D	23.0	10.1	
	K 5	高知市棧橋通 2 丁目	1991/09/03～05	夏期	6	9.6	4.5	7.2	7.0	
			1991/11/19～21	冬期	6	2.6	0.9	1.5	1.4	
			1995/08/14～16	夏期	6	11.0	5.1	8.0	7.7	
			1995/12/19/～21	冬期	6	5.9	1.9	3.1	2.9	
				全期	24	11.0	0.9	4.9	3.8	
					夏期	43	181.0	3.0	18.0	9.0
					冬期	23	23.0	N.D	4.8	3.0
					全期	66	181.0	N.D	13.4	6.1
住居地域	Z 1	高知市丸の内	1982/07/12/～16	夏期	5	12.0	4.0	7.0	6.5	
			1982/12/20～24	冬期	5	3.0	3.0	3.0	2.2	
				全期	10	12.0	3.0	5.0	3.8	
	Z 1	須崎市西古市町	1982/07/26～30	夏期	5	10.0	4.0	7.0	6.8	
			1982/12/06～10	冬期	5	4.0	N.D	1.7	1.1	
				全期	10	10.0	N.D	4.4	2.7	
	Z 3	宿毛市逆溝	1982/07/19～23	夏期	5	12.0	N.D	3.9	1.5	
			1982/11/29～12/03	冬期	5	3.0	N.D	1.3	0.8	
				全期	10	12.0	N.D	2.6	1.2	
	Z 4	高知市東孕町	1983/01/20	冬期	2	3.0	2.0	2.5	2.4	
			1983/07/04,06	夏期	2	3.0	2.0	2.5	2.4	
				全期	4	3.0	2.0	2.5	2.4	
	Z 5	高知市六泉寺町	1983/01/21	冬期	2	2.0	2.0	2.0	2.0	
			1983/07/04,06	夏期	2	4.0	2.0	3.0	2.4	
				全期	4	4.0	2.0	2.5	2.4	
	Z 6	伊野町駅前町	1983/10/17～21	秋期	20	4.0	2.0	2.9	2.7	
	Z 7	須崎市南古市町	1991/08/19～21	夏期	6	7.7	2.4	4.2	3.7	
			1991/12/18～20	冬期	6	5.5	1.0	3.3	2.8	
			1995/08/14～16	夏期	6	2.1	0.6	1.0	0.9	
			1995/12/04～06	冬期	6	7.2	2.2	4.0	3.7	
				全期	24	7.7	0.6	3.1	2.4	
	Z 8	高知市横浜新町	1993/08/04～06	夏期	6	1.9	0.4	0.8	0.7	
			1994/01/05～07	冬期	6	2.2	1.1	1.5	1.5	
				全期	12	2.2	0.4	1.2	1.0	
					夏期	37	12.0	N.D	3.7	2.2
					冬期	37	7.2	N.D	2.5	1.9
					全期	94	12.0	N.D	3.0	2.2
バックグラウンド 地域	B 1	本川町長沢	1991/08/26～28	夏期	6	1.5	0.8	1.1	1.1	
			1991/11/25～27	冬期	6	1.3	0.4	1.0	0.9	
			1995/08/21～23	夏期	6	14.0	5.4	8.5	8.0	
			1995/12/21～23	冬期	6	7.7	2.5	4.4	4.1	
				全期	24	14.0	0.4	3.8	2.4	
	B 2	大正町津賀	1993/08/17～19	夏期	6	1.3	N.D	0.6	0.6	
			1993/12/20～22	冬期	6	1.1	0.6	0.9	0.9	
				全期	12	1.3	N.D	0.8	0.7	
	B 3	土佐山田町穴内	1993/08/11～13	夏期	6	1.3	0.4	0.7	0.6	
			1993/12/01～03	冬期	6	1.7	1.2	1.4	1.4	
				全期	12	1.7	0.4	1.1	0.9	
					夏期	24	14.0	N.D	2.7	1.3
				冬期	24	7.7	0.4	1.9	1.5	
				全期	48	14.0	N.D	2.3	1.4	
全地域				夏期	104	181.0	N.D	9.4	3.5	
				冬期	84	23.0	N.D	3.0	2.0	
				全期	208	181.0	N.D	6.2	2.7	



図2 測定地点図

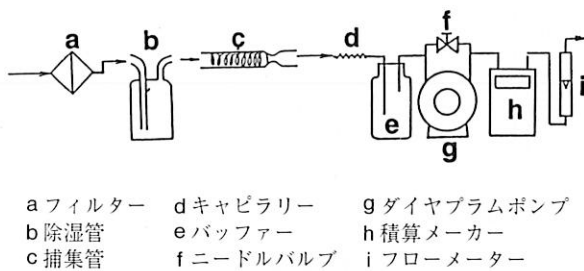


図3 水銀採取装置

水銀捕集管は塩化金酸四水和物（金として47.5%）1gを適量の水に溶解しこれをクロモソルブPAW（30～60メッシュ）6gに含浸させた。乾燥後、300～400℃で加熱し塩酸を追いつ出したものを捕集剤とした。石英管に石英ウール、捕集剤約200mg、石英ウールの順に充填し、水銀除去空気を通気しながら500～700℃で加熱し水銀を除去したものを水銀捕集管とした。水銀捕集管の加熱処理は試料採取直前にを行い、処理後、速やかに密封し水銀の混入を防止して使用時まで保存した。

試料採取は吸引量0.5～1.0ℓ/minとし、採取時間は3～6時間とした。試料採取後、水銀捕集管はすばやく装置から取り出し、ふたで密封して保存した。空試料の調整は未使用の水銀捕集管を密封し、測定時までできるだけ試料捕集管と同条

件下で保存し空試料とした。

### 3. 2. 分析方法

水銀の標準調整は密封したガラス容器に水銀を入れ、ガスタイトシリンジで段階的に適量取った。水銀濃度は各温度における飽和濃度より求めた。

図4に示す加熱気化—冷原子吸光水銀装置を使用した。試料捕集管を第1加熱炉、未使用捕集管を第2加熱炉に挿入し水銀除去ガスを0.5ℓ/minの流量で通じ、第1加熱炉を500～700℃に加熱し水銀を気化させ第2加熱炉の捕集管に再捕集した。次に、第2加熱炉を500～700℃に加熱し波長253.7nmにおける紫外外部吸収ピークの高さを記録計を用いて測定し、あらかじめ作成した検

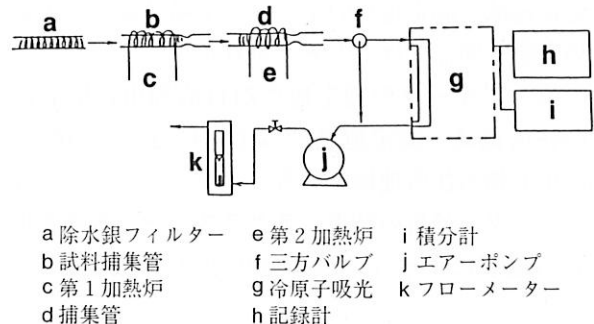


図4 加熱気化—冷原子吸光水銀装置

量線から水銀量を求めた。なお、空試験についても同様に求めた。

検出限界は1982～1983年は1.0ng, 1991年以後0.1ngとした。検出限界の違いは水銀測定装置の更新によるものである。

#### 4. 調査結果

工場地帯近傍地域、住居地域、バックグラウンド地域の各調査地点の調査年月日、調査回数、水銀濃度の最大、最小、平均値を表1に示した。

大気環境中の有害物質の濃度は夏期が冬期に比較して高い値を示す場合が多いが、水銀についても工場地帯近傍、住居、バックグラウンドの各地域において同様な結果を示した。

調査地点の水銀濃度をみると、工場地帯近傍地域の調査地点K4の1983年8月の水銀濃度が非常に高い値を示したが、原因は不明であった。ただ、当時は蛍光灯、乾電池などに水銀化合物が使用されており<sup>12), 13)</sup>、それらの破壊などによる影響も考えられた。

バックグラウンド地域の調査地点B1の1995年の水銀濃度が比較的高い値を示したが原因は不明であった。なお、1995年は渇水により、測定地点のダムは干上がり、通常には水没している土砂などが大気に暴露されている状態であった。

上記のデータを除いてクラスター分析（メジアン法）を行った。その結果を図5に示す。図5が示す通り、測定地点K1, K2, K5, Z1, Z2の第1グループ、Z3, Z4, Z5, Z6, Z7, Z8の第2グループ、B1, B2, B3の第3グループ、K3, K4の第4グループの4クラスターに分類された。

第4グループの測定地点はK3, K4は工場地帯近傍地域の測定地点の中で最も工場に近く、工場の影響を強く受けたと考えられた。

第1グループの測定地点Z1は高知市の中心街の住居地域、測定地点Z2は道路に近く、須崎市の中心街の住居地域である。

クラスター分析の結果、各クラスターと各調査地点の位置による3地域の分類がほぼ一致していた。

全調査データ (n=208) の水銀濃度のヒストグラムを図6、水銀濃度の自然対数のヒストグラム

を図7に示した。一般的に自然界のデータは対数正規分布すると言われている通りであった。

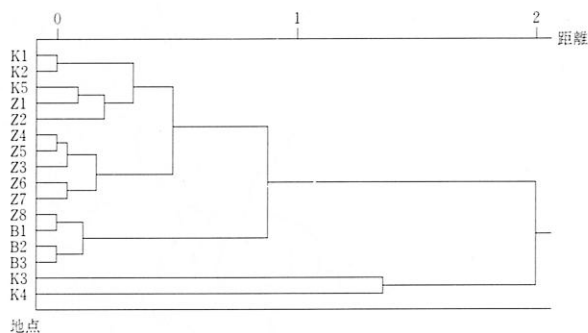


図5 水銀濃度分布のデンドログラム

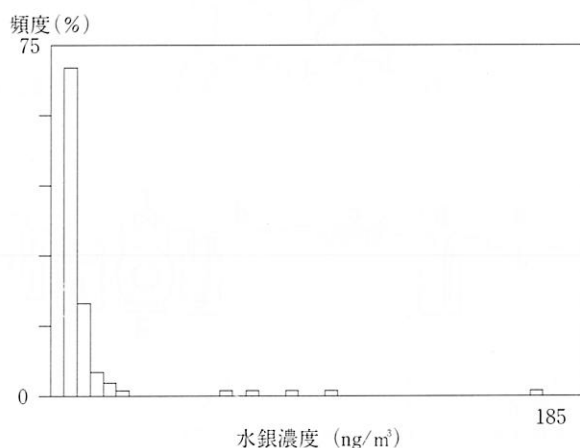


図6 全調査データの水銀濃度のヒストグラム

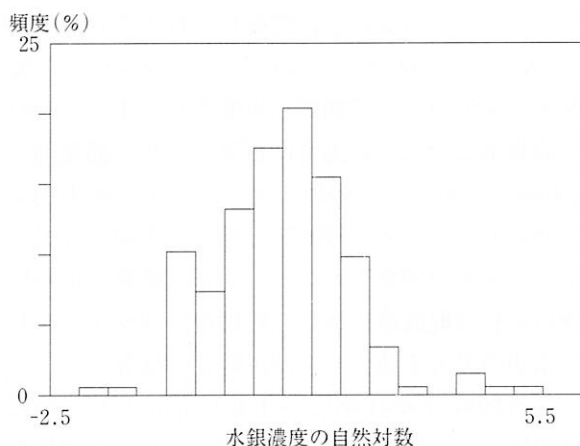


図7 全調査データの水銀濃度の自然対数のヒストグラム

工場地帯近傍地域の水銀濃度 ( $n=66$ ), 住居地域の水銀濃度 ( $n=94$ ), バックグランド地域の水銀濃度 ( $n=48$ ) の3地域の水銀濃度の自然対数のヒストグラムを図8に示した.

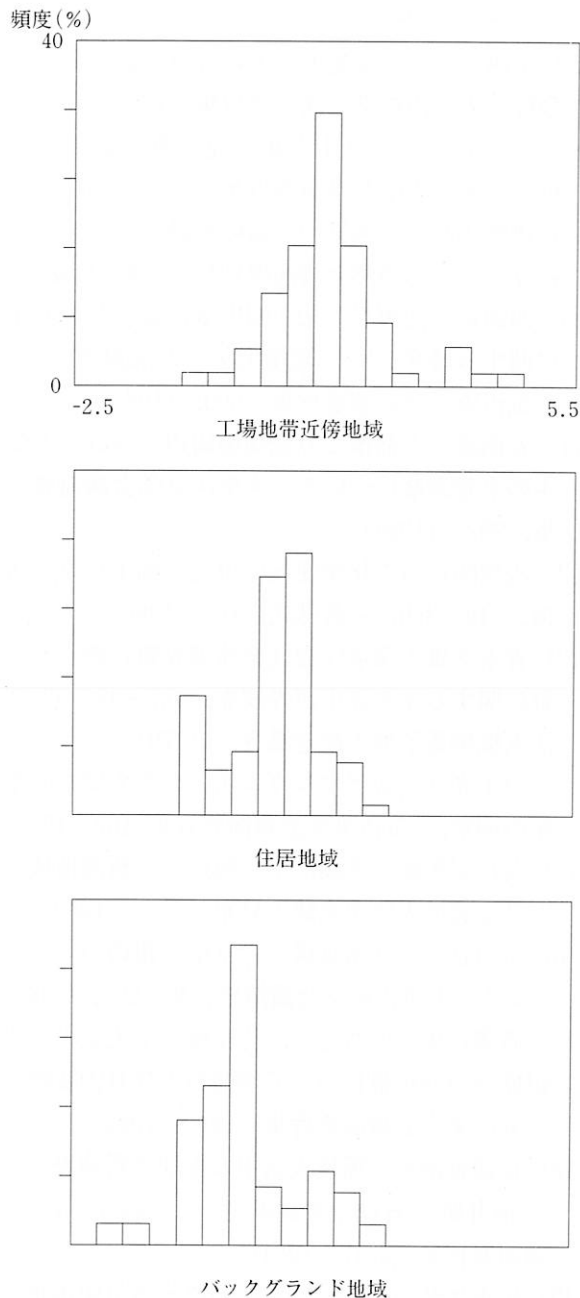


図8 各地域の水銀濃度の自然対数のヒストグラム

また, 統計解析の結果は, 全地域については幾何平均 $2.7\text{ng}/\text{m}^3$ , 幾何標準偏差 $3.1\text{ng}/\text{m}^3$ , 変動係数113.0, 工場地帯近傍地域については幾何平均 $6.1\text{ng}/\text{m}^3$ , 幾何標準偏差 $3.0\text{ng}/\text{m}^3$ , 変動係数59.8, 住居地域については幾何平均 $2.2\text{ng}/\text{m}^3$ , 幾何標準

偏差 $2.3\text{ng}/\text{m}^3$ , 変動係数108.3, バックグランド地域については幾何平均 $1.4\text{ng}/\text{m}^3$ , 幾何標準偏差 $2.7\text{ng}/\text{m}^3$ , 変動係数329.3であった.

図8および統計解析により工場地帯近傍地域は高濃度領域, バックグランド地域は低濃度領域においてバラツキが見られ, 住居地域は低濃度および高濃度領域においてバラツキが見られなかった.

全地域における夏期 ( $n=104$ ), 冬期 ( $n=84$ ) の水銀濃度の自然対数のヒストグラムを図9に示した.

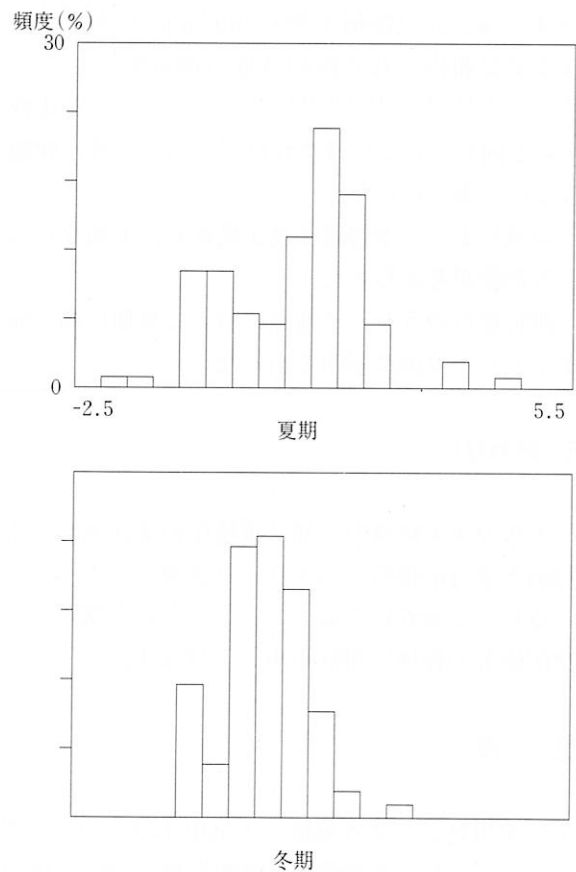


図9 夏期および冬期の水銀濃度の自然対数のヒストグラム

両期の統計解析の結果は, 夏期が幾何平均 $3.5\text{ng}/\text{m}^3$ , 幾何標準偏差 $3.9\text{ng}/\text{m}^3$ , 変動係数109.0, 冬期が幾何平均 $2.0\text{ng}/\text{m}^3$ , 幾何標準偏差 $2.3\text{ng}/\text{m}^3$ , 変動係数119.3であった.

図9および統計解析により, 季節による変動係数は大差がないが, ヒストグラムによると夏期の水銀濃度の分布において低高濃度領域にバラツキが見られた.

なお、統計解析において、N.D値は検出限界値の1/2の値を試料空気の捕集量で除して算出した値を使用した。

## 5. 考 察

高知県内の水銀濃度は工場地帯近傍、住居、バックグランド地域とも夏期が冬期に比べ高い値を示し、全地域の平均は $6.2\text{ng}/\text{m}^3$ （幾何平均 $2.7\text{ng}/\text{m}^3$ ）、工場地帯近傍地域の平均は $13.4\text{ng}/\text{m}^3$ （幾何平均 $5.1\text{ng}/\text{m}^3$ ）、住居地域の平均は $3.0\text{ng}/\text{m}^3$ （幾何平均 $2.2\text{ng}/\text{m}^3$ ）、バックグランド地域の平均は $2.3\text{ng}/\text{m}^3$ （幾何平均 $1.4\text{ng}/\text{m}^3$ ）であり、これまでに報告された国内各地の測定値<sup>1), 2), 3), 7), 8), 9), 10), 11), 12), 14), 15), 16), 17), 18), 19), 20), 21)</sup>と比較すると同レベルまたはそれ以下であり、特に問題はないと考えられた。

地域によって水銀濃度差が見られ、工場などによる影響が考えられた。

測定地点のうち、2地点において夏期に高い値を示したが原因は不明であった。

## 6. 終わりに

本報の調査結果の一部は環境庁の委託調査「未規制大気汚染物質モニタリング調査」によった。

なお、本調査にご協力していただいた機関および関係者の皆様に謝辞を申し上げます。

## 文 献

- 1) 中川良三，立木英機：大気中水銀のバックグランド，大気汚染学会講演要旨集，298，(1982)
- 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)，66～75，(1983)
- 3) 福崎紀夫：大気環境中の水銀，大気汚染学会誌，21 (1)，3～7，(1986)
- 4) 安田憲二，大塚幸雄，金子幹男：廃棄物の焼却に伴う重金属の排出挙動 (I) — 都市ごみ焼却場からの水銀排出一，大気汚染学会誌，18 (3)，223～225，(1983)
- 5) 安田憲二，大塚幸雄，金子幹男：廃棄物の焼却に伴う重金属の排出挙動 (II) — 都市ごみ焼却場からの水銀排出一，大気汚染学会誌，18 (4)，286～290，(1983)
- 6) 安田憲二：都市ごみ焼却場周辺における大気中の水銀濃度について，大気汚染学会講演要旨集，252，(1984)
- 7) 中西憲一ら：環境大気中の各種水銀化合物の分析，大気汚染学会講演要旨集，156，(1981)
- 8) 松本光弘：大気中水銀の連続測定および挙動，大気汚染学会講演要旨集，201，(1982)
- 9) 伊瀬洋昭ら：大気中水銀の挙動および発生源寄与，大気汚染学会講演要旨集，398，(1983)
- 10) 西浦貢，江坂忍：未規制大気汚染物質の分布に関する研究 (2) — 環境大気中の水銀濃度 —，大気汚染学会講演要旨集，600，(1985)
- 11) 安田憲二：都市ごみ焼却場周辺における大気中の水銀濃度について，大気汚染学会講演要旨集，252，(1984)
- 12) 浅原昭三ら：化学便覧応用化学編 I プロセス編，349～350，丸善株式会社，(1986)
- 13) 青木文雄：環境庁委託業務調査報告書有害物質に関する主要発生源等調査，477～485，財団法人機械電子検査検定協会，(1979)
- 14) 松本光弘：金アマルガム法による大気中の水銀の測定，大気汚染学会講演要旨集，157，(1981)
- 15) 及川紀久雄，斉藤浩子，堀川武：新潟地域における環境大気中水銀の分布，201，(1982)
- 16) 中川良二，立木英機：大気中水銀のバックグランド，大気汚染学会講演要旨集，298，(1983)
- 17) 滝澤行雄，中西憲一，佐藤健治：大気中の水銀成分の分布量について季節および日内変動，大気汚染学会講演要旨集，394，(1983)
- 18) 正通寛治ら：環境大気中未規制物質調査 (3) — 福井県における水銀濃度 —，大気汚染学会講演要旨集，251，(1984)
- 19) 松本光弘ら：大台ヶ原における大気中水銀濃度の挙動，大気汚染学会講演要旨集，602，(1985)
- 20) 有害物質全国総点検調査結果報告書，8～34，環境庁大気保全局大気規制課，(1984)
- 21) 矢部武男ら：高知県内の環境大気中水銀濃度について，高知県公害防止センター所報，1，11～17，(1984)