

高知県内の環境大気中水銀濃度について

矢部 武男・白木 恭一
原田 浩平・佐藤 祐二

はじめに

環境中の水銀はその特異な化学的性質より金属水銀、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、水銀鉱床、土壌からの気散などの自然的条件によるものや、化石燃料の使用、各種の生産活動などの人為的条件によるものなどがあり^{1,3)}、さらに昨今は電池や蛍光灯などに由来する廃棄物焼却炉から環境中への放散が問題視されている¹⁾。環境大気中の水銀の存在状態はガス状水銀が大部分であると考えられていて、その濃度は汚染源の存在状態により異なり火山地域、水銀鉱床地域などでは高く^{1,4)}、一般の居住環境においても工業地域、都市地域、田園地域などによりその濃度は異なっていることが知られている^{1,3)}。われわれも、高知県内の環境大気中水銀濃度の現状把握を目的として昭和57, 58, 59年にわたり工業地域近傍として高知市棧橋地区、都市居住地として高知市丸の内地区、地

方都市として須崎市、田園地域として宿毛市郊外地区の各地点において大気中水銀濃度を測定したのでその結果を報告する。

1. 測定地点および測定期間

1.1. 水銀捕集装置による測定

水銀捕集装置による測定地点、測定期間、測定地点地図を表1、表2および図1に示す。

1.2. 水銀自動測定機による測定

水銀自動測定機による測定は、高知市役所潮江分館内環境大気常時監視百石町局（高知市百石町3丁目）において昭和59年7月3日より8月23日までの約2ヶ月間行った。

表1 工業地域近傍の測定地点と測定期間

測定地点名 (数字は第1図の地点番号)	測定期間	
	夏 期	冬 期
高知市南新田町 高知市潮江下水処理場	昭和58年 7月4日, 6日	昭和58年1月7日 午前, 午後
高知市棧橋通6丁目 野村産業(株)	昭和58年 7月4日, 6日	昭和58年1月19日 午前, 午後
高知市東孕町 関西生コン(株)	昭和58年 7月4日, 6日	昭和58年1月20日 午前, 午後
高知市棧橋通5丁目 高知港湾合同庁舎	昭和58年 7月4日, 6日	昭和58年1月24日 午前, 午後
高知市棧橋通3丁目 日本自動車	昭和58年 6月14日, 15日, 16日	—————*
高知市百石町3丁目 高知市役所潮江分館正門前	昭和58年 6月14日, 15日, 17日, 7月7日, 8日	—————
高知市百石町3丁目 高知市社会福祉センター	昭和58年 6月14日, 15日, 17日	—————
高知市百石町3丁目 高知市役所潮江分館内百石町局	昭和58年 6月14日, 15日, 17日, 7月7日, 8日	—————
高知市百石町3丁目 岡田電器店	昭和58年 6月14日, 15日, 17日, 7月7日, 8日	—————
高知市六泉寺町 建設省高知工事事務所	昭和58年 7月4日, 6日	昭和58年1月21日 午前, 午後

* 測定しない

表2 都市居住地, 地方都市, 田園地域の測定地点と測定期間

測定地点名	測定期間	
	夏 期	冬 期
高知市丸の内2丁目 高知県保健衛生総合庁舎	昭和57年7月12日～16日	昭和57年12月20日～24日
高知県須崎市西古市町 須崎保健所	昭和57年7月26日～30日	昭和57年12月6日～10日
高知県宿毛市字逆溝 宿毛市下水道ポンプ場	昭和57年7月19日～23日	昭和57年11月29日～12月3日

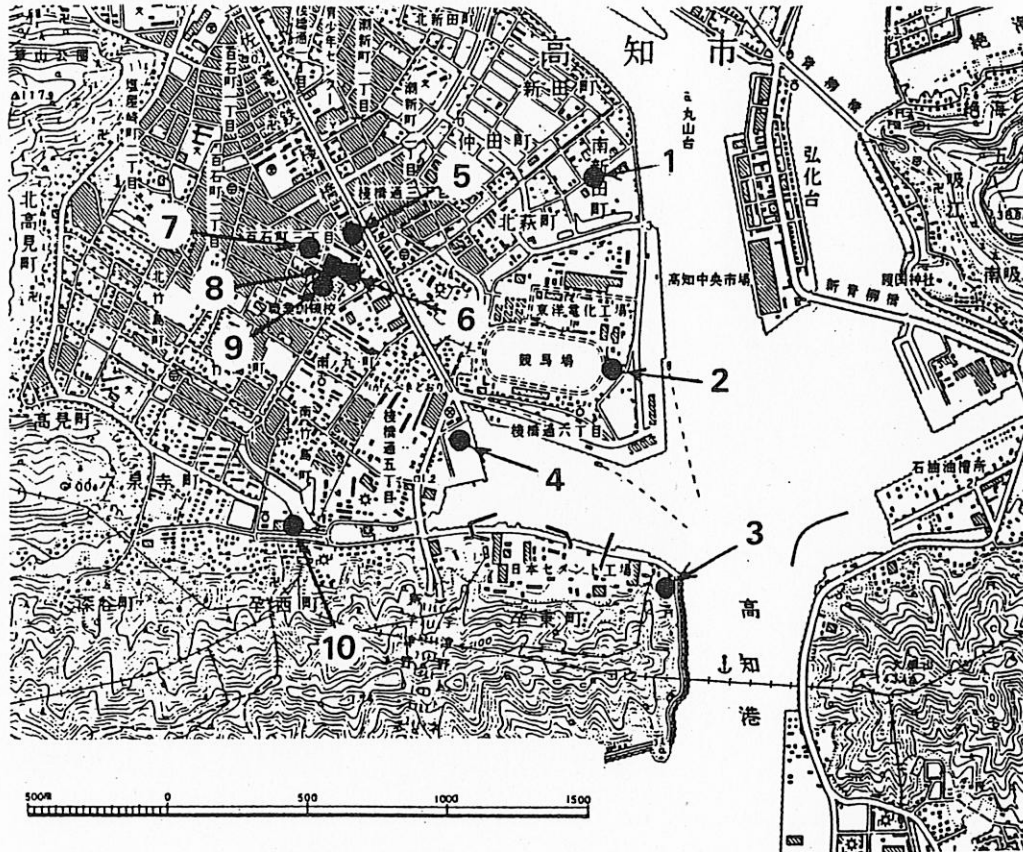


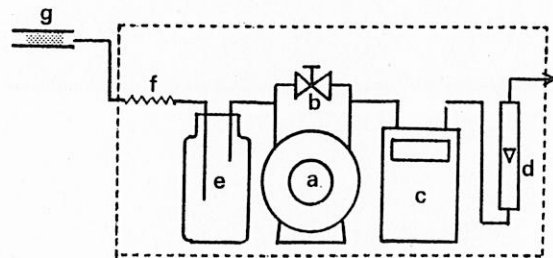
図1 工業地域近傍の測定地点図 (数字は表1に記載の地点を示す)

2. 測定方法

2.1. 水銀捕集装置による方法

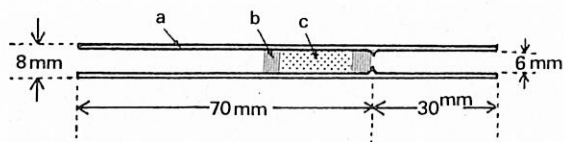
大気中水銀の捕集装置として図2に示す水銀捕集装置を数台製作し各地点で同時に捕集できるようにした。捕集時間は日中の時間帯で3時間以上とし、吸引速度は0.7 l/分の一定とし、吸引空気量はフローメーターと積算メーターで確認した。

水銀捕集管は石英管の中に、金を表面コーティングしたクロモソルブPAW (30～60メッシュ) 0.2gを充填したものであり、図3に示す構造のものを製作した。



- a: ダイアフラムポンプ5 l/分
- b: 流量調整用ニードルバルブ
- c: 積算メーター
- d: フローメーター
- e: パッファータンク
- f: キャピラリー管
- g: 水銀捕集装置

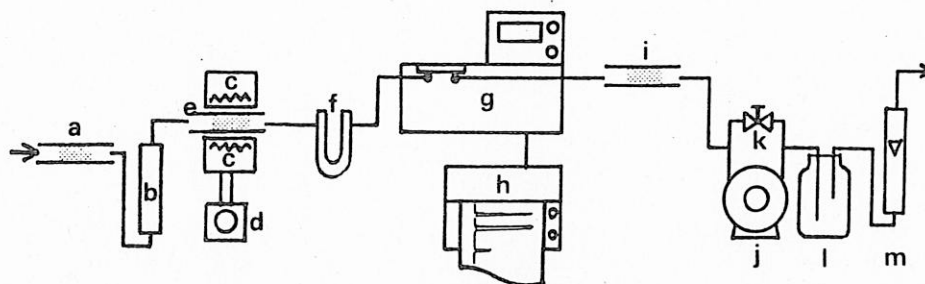
図2 水銀捕集装置



- a : 石英管 b : 石英ウール
- c : 金コーティングクロモソルブ PAW

図3 水銀捕集管

なお、水銀捕集管の前段に妨害物質除去のための洗浄部やガス状水銀とするための加熱炉を備えた装置もあるが通常の場合これらの前処理を省略しても測定値にあまり差異がみられないこと、装置が複雑となることより本調査では用いなかった。大気試料採取後、現場においてテフロン栓を施した上にテフロン熱収縮チューブで完全にシールしたパーウェア容器中に収納して持ち帰り分析に供した。分析装置の組立ては図4に示した。



- a : 空気浄化用水銀捕集管 b : 活性炭カラム c : 加熱炉(約700℃) d : スライダック
- e : 検体水銀捕集管 f : 除湿管(過塩素酸マグネシウム) g : 水銀検出器(UV-140) h : レコーダー
- i : 水銀捕集管 j : ダイアフラムポンプ(5 ℓ/分) k : 流量調整用ニードルバルブ l : パッファータンク
- m : フローメータ

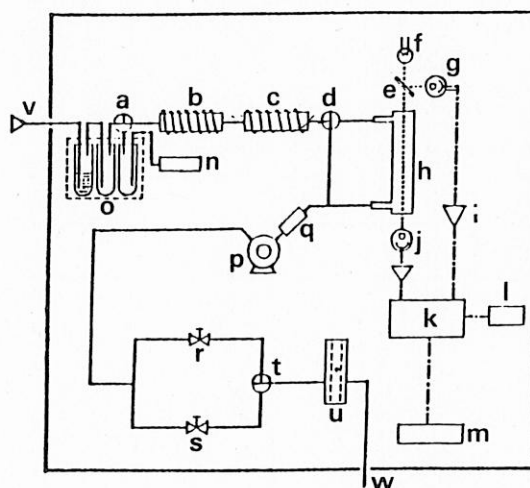
図4 捕集水銀分析装置

加熱炉Cは水銀捕集管の出し入れが容易に行えるように開閉型のものを製作した。水銀の検出感度をチェックしながらスライダックで加熱炉温度を調節し、分析中は温度を一定に保つためスイッチのON, OFFは行わなかった。送気量も検出感度をチェックしながら調整したが、1.0 ℓ/分で最高感度が得られた。金属水銀の飽和蒸気をガスタイトシリンジで水銀捕集管入口に注入し検量線を作成した。0~20 ngまでのテスト範囲では直線性は良く検出下限は0.1 ngとなった。試料大気の定量下限はおよそ1 ng/m³であった。

2.2. 水銀自動測定機による方法

環境大気常時監視百石町局(高知市役所潮江分館内高知市百石町3丁目)に、日本インストルメント社製、マーキュリーエアモニタ AM-1を設置し昭和59年7月~8月の約2ヶ月間連続測定を行った。本装置の概略図を図5に示す。

本装置は試料大気を一定流量で一定時間水銀捕集管に通気し金アマルガムを形成させることにより水銀を捕集する。次に金アマルガムを急速に加熱し原子状水銀を遊離させ、遊離した原子状水銀は水銀を除去した浄化空気で吸光セルに導き冷原子吸光法により測定する。1分間の冷却後リセット、次の測定に入り同じ行



- a : 電磁三方弁 b : 加熱炉 c : 水銀捕集部
- d : 電磁三方弁 e : ハーフミラー f : 水銀放電管
- g : 光電管 h : 吸収セル i : 増幅器
- j : 光電管 k : 演算部 l : デジタル表示
- m : レコーダー n : フィルタ o : 電子冷却ユニット
- p : エアポンプ q : フィルタ r : サンプル流量調節弁
- s : 測定流量調節弁 t : 電磁三方弁 u : 流量計
- v : サンプルガス入口 w : ガス出口

図5 大気中水銀自動測定機

表3 水銀捕集装置による測定結果

単位 ng/m³ 定量下限 1 ng/m³

地域分類	調査地点名	夏 期			冬 期		
		最大値	最小値	平均	最大値	最小値	平均
工業地域 近 傍	高知市南新田町 高知市潮江下水処理場	4	3	n = 2 4	6	2	n = 2 4
	高知市棧橋通6丁目 野村産業(株)	5	4	n = 2 5	4	2	n = 2 3
	高知市東孕町 関西生コン(株)	3	2	n = 2 3	3	2	n = 2 3
	高知市棧橋通5丁目 高知港湾合同庁舎	10	10	n = 1 10	7	3	n = 2 5
	高知市棧橋通3丁目 日本自動車	5	4	n = 3 5	—*	—	—
	高知市百石町3丁目 高知市役所潮江分館正門前	8	5	n = 5 6	—	—	—
	高知市百石町3丁目 高知社会福祉センター	8	4	n = 3 6	—	—	—
	高知市百石町3丁目 高知市役所潮江分館内百石町局	6	4	n = 5 5	—	—	—
	高知市百石町3丁目 岡田電器店	19	10	n = 5 15	—	—	—
	高知市六泉寺町 建設省高知工事事務所	4	2	n = 2 3	2	2	n = 2 2
都市居住地	高知市丸の内2丁目 高知県保健衛生総合庁舎	12	4	n = 5 7	3	2	n = 5 2
地方都市	高知県須崎市西古市町 須崎保健所	10	4	n = 5 7	4	ND	n = 5 1
田園地域	高知県宿毛市宇逆溝 宿毛市下水路ポンプ場	12	ND	n = 5 3	3	ND	n = 5 1

* 測定しない N.D. 検出しない

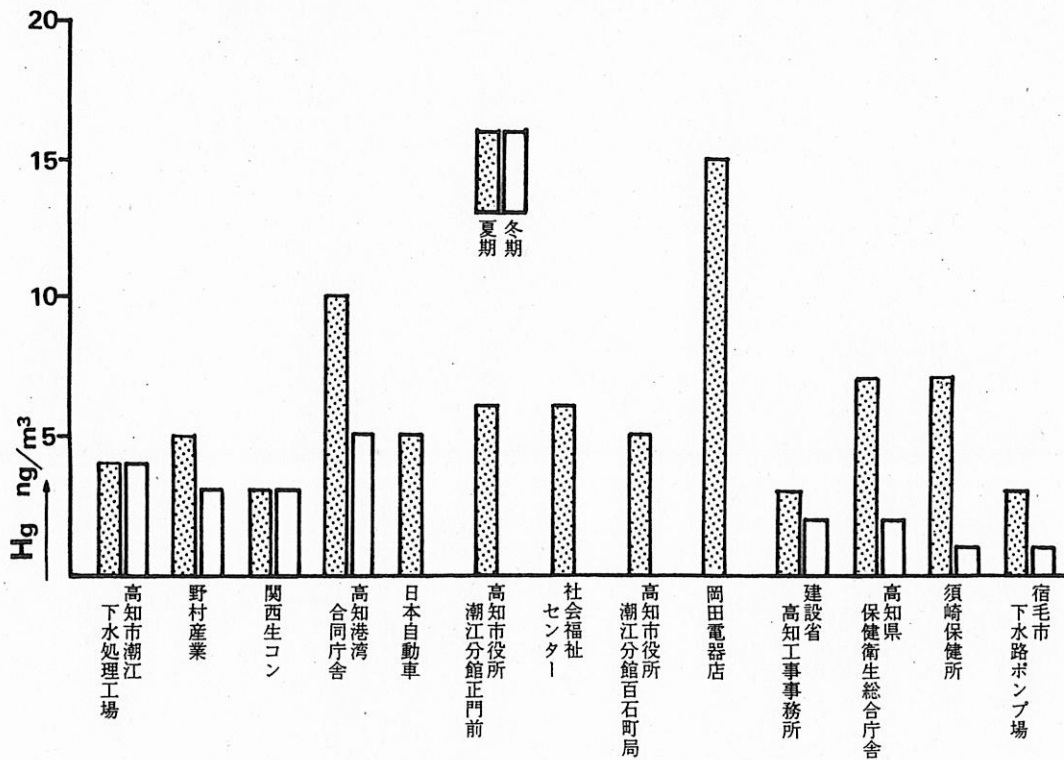


図6 水銀捕集装置による測定結果

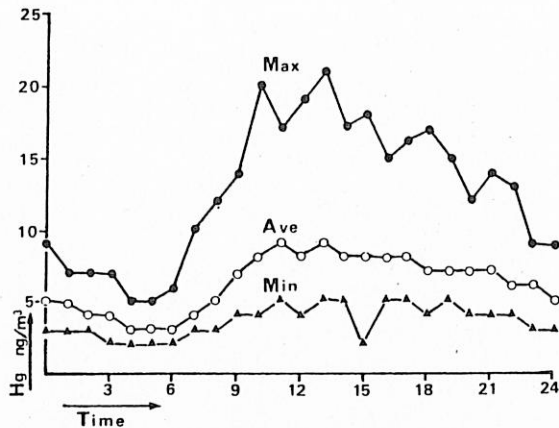


図7 大気中水銀濃度の平均日内変化

表3と図6にみられるように水銀捕集装置による測定結果は、工業地域近傍では夏期において2~19 ng/m³ (n=28), 平均6 ng/m³であり、冬期において2~7 ng/m³ (n=10), 平均3 ng/m³であった。都市居住地では夏期において4~12 ng/m³ (n=5), 平均7 ng/m³であり、冬期において2~3 ng/m³ (n=5), 平均2 ng/m³であった。地方都市では夏期において4~10 ng/m³ (n=5), 平均7 ng/m³であり、冬期においてND~4 ng/m³ (n=5), 平均1 ng/m³であった。田園地域では夏期においてND~12 ng/m³ (n=5), 平均3 ng/m³であり、冬期においてND~3 ng/m³ (n=5), 平均1 ng/m³であった。工業地域近傍の岡田電器店の測定値がや、高いが本地点は人家が近接しており大気の拡散状況が不良か、あるいは局部的汚染源の存在によるものと考えられた。夏期と冬期を比べると夏期が高い傾向にあったが、これは気温上昇による土壌などから揮散量増加に起因するのか、拡散などの気象条件の違いに起因するのか本調査では不明であった。

高知市内の環境大気常時監視局4局の昭和59年度のデータによれば、大気中NO_x濃度は冬期が夏期に比し2~3倍の数値を示しており(昭和59年度高知県大気環境測定データ、未発表)水銀の発生が化石燃料の使用や各種生産活動などの人為的なものに起因すると考えるとNO_x濃度と逆の結果となり不合理であった。

3.2. 水銀自動測定機による測定結果

水銀自動測定機による工業地域近傍での毎時のデータを表4, 測定期間の平均日内変化を図7に示した。全測定値では2~21 ng/m³ (n=1202), 平均6 ng/m³であり、日中(9:00~17:00)では2~21 ng/m³ (n=449), 平均8 ng/m³であり、その他の時間帯では2~17 ng/m³ (n=753), 平均6 ng/m³であって日中濃度が高くなった。この場合は3.1.に示した傾向と

異なりNO_x濃度と水銀濃度は日中に高くなることより人為的な原因を否定することもできなかった。

水銀捕集装置による測定と水銀自動測定機による測定はいずれも、金アマルガム捕集-冷原子吸光法の同じ分析法原理に基づくものであるが、前者はサンプリング時間が3~6時間でありサンプリング試料を持ち帰って分析するに対し後者は1時間ごとにサンプリングと測定を現場で自動的に行うことができる。また、水銀濃度分析において前者は吸光度ピーク高より濃度を算出するに対し後者は電気的演算回路を経て濃度を算出するため検出感度が1オーダー高くなっている。水銀捕集装置と水銀自動測定機の同時測定を行っていないため両者の比較はできないが、同一地点における夏期の日中のデータを比べると水銀捕集装置による昭和58年度の測定データは4~6 ng/m³ (n=5), 平均5 ng/m³であり、水銀自動測定機による昭和59年度の日中(9:00~17:00)の測定データは2~21 ng/m³ (n=449), 平均8 ng/m³であった。

わが国における大気中水銀濃度の測定報告は1973年から環境庁でKMnO₄-H₂SO₄溶媒捕集・還元気化-冷原子吸光法による統一手法を用いて全国的な調査を行った例がある。その報告によれば、盛岡市の7月の測定で0.008~0.018 μg/m³ (8~18 ng/m³)平均0.008 μg/m³ (8 ng/m³), 12月の測定でND~0.012 μg/m³, 平均ND, 高松市の10月の測定で0.01~0.03 μg/m³, 平均0.03 μg/m³, 延岡市の9月の測定で0.01~0.037 μg/m³, 平均0.013 μg/m³などであり、これらの測定値より藤井¹⁾は、日本における都市の環境大気中の水銀濃度は0.005~0.1 μg/m³であり、一般値として0.02 μg/m³, 都市域を離れたところでは、0.005 μg/m³以下の値であろうと報告している。これらの数値よりみて本県の各地域の環境大気中水銀濃度は本調査地域に関しては全国レベルあるいはそれ以下であり特に問題はないと考えられた。

4. 結 論

高知県内各地の環境大気中水銀濃度を水銀捕集装置と水銀自動測定機により測定した。

水銀捕集装置による測定では、工業地域近傍での夏期の平均は6 ng/m³であり、冬期のそれは3 ng/m³であった。都市居住地での夏期の平均は7 ng/m³であり、冬期のそれは2 ng/m³であった。地方都市での夏期平均は7 ng/m³であり、冬期のそれは1 ng/m³であった。田園地域での夏期の平均は3 ng/m³であり、冬期のそれは1 ng/m³であった。水銀濃度は夏期が冬期に比し高い傾向がみられたが気温上昇による

バックグラウンドの増加によるものと推測された。

水銀自動測定機による工業地域近傍での測定では、日中の平均が8 ng/m³であり、その他の時間の平均は6 ng/m³であったが水銀濃度の日中に高くなる主要な原因については不明であった。

以上、県内各地の水銀濃度をこれまでに報告された国内各地の測定値と比較すると同じレベルまたはそれ以下であり、高知県内各地域の環境大気中水銀濃度は本調査に関して特に問題はないと考えられた。

謝辞：本報の一部は環境庁「有害物質全国総点検」依託費によった。

参考文献

- 1) 喜田村正次, 近藤雅臣, 瀧沢行雄, 藤井正美, 藤井素士：水銀, 講談社.
 - 2) 日本化学会編：水銀, 丸善.
 - 3) 藤井正美：気圏における水銀, 日本公衛誌, 23 (9), 501~508 (1976).
 - 4) 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), 66~76 (1983).
 - 5) 小林禧樹, 池沢正, 渡辺弘：環境大気中における水銀の動態, 大気汚染学会誌, 17 (5・6), 353~361 (1982).
 - 6) 環境庁大気保全局：昭和57年度「有害物質全国総点検」説明資料.
 - 7) 日本インスツルメント(株)：金アマルガム—冷原子吸光法による気中水銀測定法取扱説明書.
- 1) 喜田村正次, 近藤雅臣, 瀧沢行雄, 藤井正美, 藤