

平成22年 5月31日現在

研究種目： 基盤研究 (C)  
 研究期間： 2007～2009  
 課題番号： 19510006  
 研究課題名 (和文) 大気・降水中水銀の形態別多点観測：東アジア地域における水銀長距離輸送の可能性  
 研究課題名 (英文) Determination of dissolved/particulate mercury in rain water and gaseous/particulate mercury in atmosphere  
 研究代表者  
 加賀谷 重浩 (KAGAYA SHIGEHIRO)  
 富山大学・大学院理工学研究部 (工学)・准教授  
 研究者番号： 50272894

## 研究成果の概要 (和文)：

大気中のガス状原子水銀、粒子状水銀および降水中全水銀、溶存態水銀を、富山県内の複数地点で採取した試料に対して定量した。降水中の溶存態水銀の割合と、大気中浮遊粉塵から純水あるいは塩酸を用いて抽出された水銀の割合とがほぼ一致することを見いだした。また大気中粒子状水銀は、採取期間ごとに異なる粒径別分布を有することを見いだした。これらより、大気中粒子状水銀について詳細に検討することにより、水銀の環境動態に関する情報が得られると考えられた。

## 研究成果の概要 (英文)：

Gaseous elemental mercury and particulate mercury in atmosphere and dissolved mercury and particulate mercury in rain water were determined at some points on Toyama Prefecture, Japan. The ratio of the amount of dissolved mercury to that of total mercury in the rainwater was nearly equal to the ratio of the amount of mercury extracted from the aerosol using pure water or diluted HCl to that extracted using BrCl. The particle size distribution of particulate mercury in the atmosphere gave the different pattern at each sampling period. These results suggested that the information about the dynamic of mercury in the atmospheric environment would be given by investigating the particulate mercury in detail.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2008年度	600,000	180,000	780,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野： 環境分析化学

科研費の分科・細目： 環境学・環境動態解析

キーワード： 環境分析, 多点観測, 降水中水銀, 大気中ガス状原子水銀, 大気中粒子状水銀

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 火山活動や地熱地帯の噴気などによる自

然発生源や、石炭などの化石燃料の燃焼や水銀を含む廃棄物の不適切な処理・処分などによる人為的発生源から大気に放出されたガ

ス状原子水銀は、対流圏において海塩エアロゾルとの光化学反応により2価水銀まで酸化され、粒子状水銀となって、あるいは降水に取り込まれて地表に沈着することが明らかとなっている。水銀排出源の風下地域では降水中水銀濃度が非汚染地域の100倍にも及ぶ数百ng/Lという値も観測され、野生動物など、生態系への影響が懸念されており2005年の酸性雨国際学会(チェコ)においても中心的課題として取り上げられている。

(2)急速な経済成長が続く東アジア地域においては、石炭火力発電所、石炭燃料暖房などが汎用されている地域が多い。日本海沿岸地域、特に富山県においては、大陸からの偏西風の風下にあたり、大陸由来の酸性降下物質や黄砂など、また日本海から発生する海塩エアロゾルが大量に輸送されていることから、水銀沈着が懸念される地域である。したがって、富山県などの日本海沿岸地域における水銀沈着は、これからの環境を考える上で重点的な課題である。

(3)しかし、わが国では大気環境中の水銀濃度や水銀沈着量を長期にわたり観測した事例は少なく、水銀沈着の現状については不明な点が多い。近年、有害大気モニタリング指針に大気中のガス状原子水銀が加わったが、その観測頻度は月一回以上とされているものの連続的な観測は行われておらず、基礎データが不足しているのが現状である。また、大気中水銀を形態別に定量することができれば、長距離輸送の可能性など水銀の環境動態を解析する上で極めて有用な情報となるが、これまでの定量法は煩雑な試料採取・前処理や高額な装置を必要とし、その定量は困難であった。

## 2. 研究の目的

(1)本研究では、富山県内における降水・大気中水銀を形態別に定量し、降水・大気中水銀の現状を把握することを第一の目的とした。降水においては、溶存態水銀・粒子態水銀の分別定量を行った。また、大気においては、ガス状原子水銀、粒子状水銀の分別定量を行った。

(2)大気中ガス状原子水銀においては、富山県富山県内における定点観測に加え、富山県内数カ所での多点観測を4日間連続で行い、2次元濃度情報、その濃度変動挙動についての情報を取得した。

(3)大気中粒子状水銀においては、全濃度を定期的に観測するのに加え、大気中浮遊粉塵を粒径別に採取し、それらに含まれる水銀を

定量することで、粒径別水銀濃度情報を取得した。さらに、大気中浮遊粉塵から種々の溶液を用いて水銀抽出を行い、粒子状水銀が降水に取り込まれた際の水銀溶出挙動について検討した。

(4)これらの観測を行いながら、降水・大気中水銀の形態別定量操作の迅速・簡便化を図るための方法開発も併せて行った。

## 3. 研究の方法

### (1)降水中水銀

#### ①降水中全水銀の定量

降水を簡便かつ確実に採取するため、市販の感降雨雪器、リニアアクチュエーター、ディップタイマー、リレーを用いて、降雨の有無に伴い蓋が自動開閉する自動降雨採取装置を自作した。これを用いて採取した降雨に塩化臭素水(US EPA, Method 1631 Rev. E, 2002.)による酸化処理を施した後、還元気化原子吸光分析にて降水中全水銀を定量した。この方法を用いて、富山県富山市および射水市における降水中全水銀濃度の測定を実施した。

#### ②降水中溶存態水銀・粒子態水銀の分別定量

富山県内において採取した降水の一部をメンブレンフィルター(孔径0.45 μm)を用いて吸引ろ過を行い、ろ液を塩化臭素水にて酸化後、還元気化原子吸光分析にて水銀を定量した。得られた定量値を降水中溶存態水銀量と定義し、ろ過をせずに定量して得られた全水銀値から差し引くことで、降水中粒子態水銀量を求めた。

### (2)大気中ガス状原子水銀

あらかじめ800℃の電気炉内で1h加熱して水銀を除去した石英繊維フィルターを装着したフィルターホルダを、水銀捕集管(金アマルガム捕集方式)の大気導入口に接続した。流量0.50 L/minで大気を捕集管に約24時間導入してガス状金属水銀を捕集した後、加熱気化原子吸光分析にて定量した。この方法を用い、富山県小矢部市、高岡市、射水市、富山市、魚津市ならびに黒部市の6地点において、2008年度に月1回程度、24時間×4日間の多点観測を実施した。

### (3)大気中粒子状水銀

#### ①大気中粒子状水銀の定量

800℃で1h加熱処理を行った石英繊維フィルターをハイボリュームエアサンプラーに装着し、大気を1000 L/minで6hあるい

は24 h吸引して大気中浮遊粉塵を捕集した。フィルターを適切な大きさに分割し、加熱気化原子吸光分析にて粒子状水銀を定量した。

②大気中浮遊粉塵からの水銀抽出

①と同様にフィルターを分割し、超純水、60 mmol/L 塩酸、塩化臭素水を用いて水銀を抽出し、還元気化原子吸光分析により定量した。

③大気中浮遊粉塵に含まれる粒子状水銀の粒径別定量

加熱処理を行った石英繊維フィルターを装着したアンダーセン型ローボリュームエアサンプラーを用い、28.3 L/minで7日間吸引することにより大気中浮遊粉塵を粒径別に捕集した。捕集後の各フィルターを2分割し、一方を用いて水銀を加熱気化原子吸光分析にて定量した。また、もう一方を超純水に浸して超音波照射することにより水溶性イオンを抽出し、それらをイオンクロマトグラフにて定量した。

4. 研究成果

(1)降水中水銀

①降水中全水銀の定量

富山県富山市において採取した降水中全水銀の定量結果を Fig. 1 に示す（一部以前の結果を含む。2006年4月～2007年3月までの結果は硫化物沈殿濃縮-還元気化原子吸光分析 (S. Kagaya, et al, Bull. Chem. Soc. Jpn., 2006, 79, 1719-1724.) にて定量したものである)。降水中水銀濃度は、 $8.78 \pm 6.67$  ng/L (平均±標準偏差, n=119)であり、降水イベントごとに濃度が変動することを明らかにした。また、富山県射水市においても同時に降水を採取し、これに含まれる全水銀を定量したところ、直線距離にして7 km程度しか離れていない2点での全水銀濃度が一致しないことも見いだした。

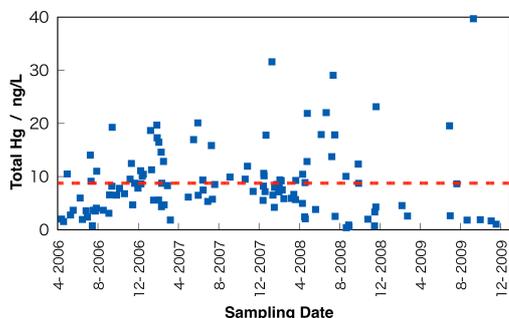


Fig. 1 降水中全水銀の定量結果 (富山県富山市)

②降水中溶存態水銀・粒子態水銀の分別定量得られた結果を Fig. 2 に示す（一部以前の

結果 (S. Kagaya, et al, Bull. Chem. Soc. Jpn., 2006, 79, 1719 - 1724.) を含む)。この結果より、降水中全水銀に対する粒子態水銀の比は  $0.59 \pm 0.25$  (平均±標準偏差, n=11)と求められ、富山市で採取した降水に含まれる水銀のうち、60%程度が粒子態として存在していることが示唆された。

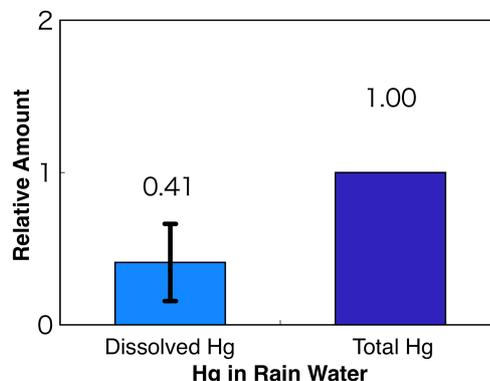


Fig. 2 降水中全水銀に占める溶存態水銀の相対量 (富山県富山市)

(2)大気中ガス状原子水銀

富山市で採取した大気に含まれるガス状原子水銀濃度は、 $2.07 \pm 0.59$  ng/m<sup>3</sup> (平均±標準偏差, n=381:一部以前の結果を含む)であることを明らかにした (Fig. 3)。降水中水銀に比べ、その相対的な濃度変動が小さいことを見いだした。

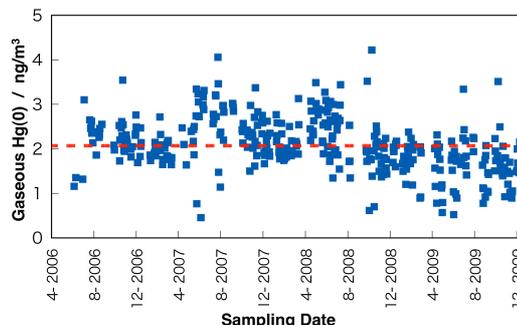


Fig. 3 大気中ガス状原子水銀の定量結果 (富山県富山市)

また、富山県小矢部市、高岡市、射水市、富山市、魚津市ならびに黒部市の6地点での多点観測の結果の一例を Fig. 4 に示す。観測地点によりガス状原子水銀濃度が異なること、4日間の濃度変動挙動は各地点で異なる場合が多いこと、などが明らかとなった。なお、変動挙動と風向・風速との間に明確な相関は認められなかった。

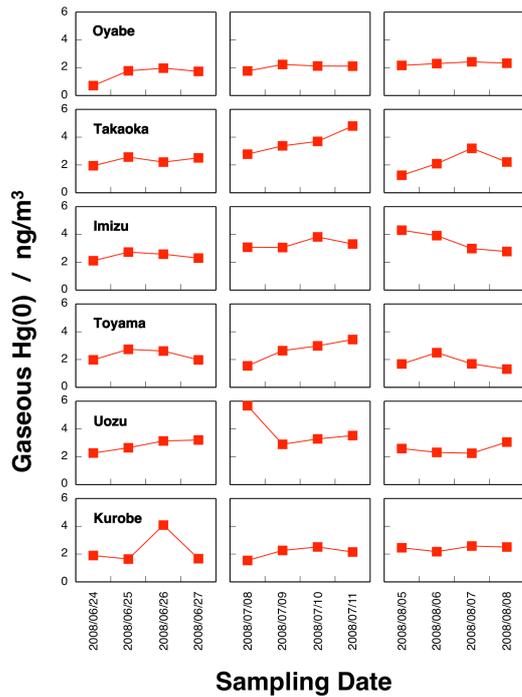


Fig. 4 富山県内6地点での大気中ガス状原子水銀の定量結果

(3) 大気中粒子状水銀

① 大気中粒子状水銀の定量

富山市で採取した大気中浮遊粉塵に含まれる水銀は、大気中濃度として  $0.014 \pm 0.007$   $\text{ng}/\text{m}^3$  (平均±標準偏差,  $n=30$ ) であることを明らかにした (Fig. 5)。大気中ガス状原子水銀に比べ、その相対的な濃度変動が大きいことを見いだした。

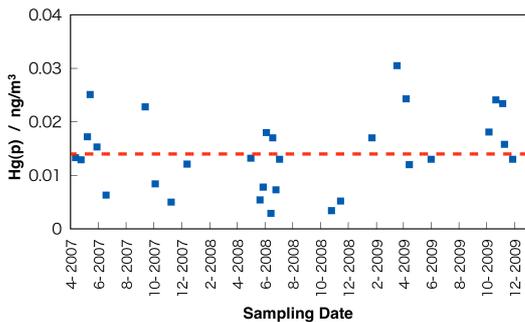


Fig. 5 大気中粒子状水銀の定量結果 (富山県富山市)

② 大気中浮遊粉塵からの水銀抽出

2009年2~12月の間に12回採取した大気中浮遊粉塵からの水銀抽出量は、超純水、塩酸、塩化臭素水の順に増加する傾向を示したが、超純水と塩酸との結果はそれほど大きな差を有していないことを見いだした。また、超純水、塩酸で抽出された水銀量は、塩化臭素水で抽出された水銀量の40%程度であり

(Fig. 6)、降水中全水銀に対する溶存態水銀の比ときわめて近いことを明らかにした。このことから、降水中水銀は、大気中粒子状水銀が主たる供給源となっている可能性があると考えられる。

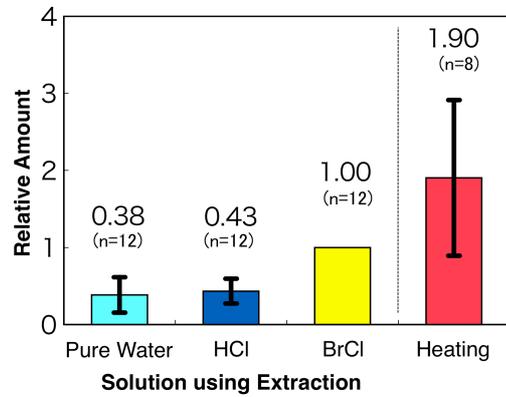


Fig. 6 各種抽出液を用いた大気中浮遊粉塵からの水銀抽出量 (富山県富山市)

③ 大気中浮遊粉塵に含まれる粒子状水銀の粒径別定量

粒径別に捕集した大気中浮遊粉塵において、それぞれの粒径に含まれる水銀量の例を Fig. 7 (横軸は粒径範囲、縦軸は相対的な水銀量) を示す。

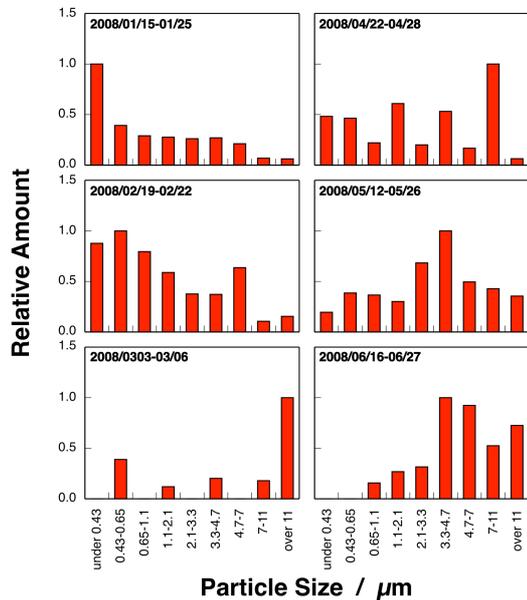


Fig. 7 大気中粒子状水銀の粒径別分布 (富山県富山市)

粒子状水銀は、その時々で異なる粒径別分布をとっていることを明らかにした。一方、水溶性イオンは従来からの報告通りの典型的な粒径別分布を示し、全体的には水銀との明かな相関関係は認められなかった。このこと

から、水銀種自身の粒径がその時々で大きく変動するか、または水銀が異なる大きさの浮遊粉塵に吸着・析出していると考えられる。したがって、各事例において、水溶性イオンとの相関を詳細に解析し、さらに後方流跡線解析の結果なども照らし合わせることで、水銀の起源、長距離輸送の可能性などに関する有益な情報を取得できる可能性があると考えられる。

#### (4) 降水・大気中水銀の形態別定量法の開発

降水中溶存態水銀を降水採取時に捕集・固定化することを目的とし、市販硫化亜鉛粉末（5. 雑誌論文③）および新規高分子化合物ポリチオアミド（5. 雑誌論文①）の水銀吸着特性について詳細に評価した。前者においては、水銀を迅速に吸着し降水中水銀の定量に有用であることを、後者においては水銀を選択的に吸着できることをそれぞれ明らかにした。

また、大気中ガス状原子水銀を迅速かつ簡便に捕集・固定化するため、パッシブサンプラーを開発した（5. 雑誌論文②）。これは、吸引ポンプなどを必要としないため安価であり、多点観測にきわめて有用なツールであった。

#### 5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計3件）

① S. Kagava, H. Miyazaki, M. Ito, K. Tohda, T. Kanbara, Selective removal of mercury(II) from wastewater using polythioamides, J. Hazard. Mater., 2010, 175, 1113-1115. (査読有)

② 國木里加, 川上智規, 加賀谷重造, 井上隆信, Elvince Rosana, 永淵修, 大気中の水銀濃度の測定～パッシブサンプラーの開発～, 土木学会環境工学研究論文集, 2009, 46, 355-359. (査読有)

③ 加賀谷重造, 北森一範, 遠田浩司, 硫化亜鉛(II)吸着濃縮/加熱気化原子吸光分析による降水中溶存水銀(II)の定量, 分析化学, 2007, 56, 1127-1131. (査読有)

〔学会発表〕（計6件）

① 長井丈史, 加賀谷重造, 遠田浩司, 川上智規, 富山県内で採取した大気中浮遊粉塵に含まれる水銀種に関する検討, 日本分析化学会第58年会, 2009年9月24日～26日,

北海道札幌市。

② 長井丈史, 加賀谷重造, 遠田浩司, 川上智規, 大気中浮遊粉塵に含まれる水銀の抽出特性, 日本分析化学会第70回分析化学討論会, 2009年5月16日・17日, 和歌山県和歌山市。

③ 長井丈史, 加賀谷重造, 鎌谷綾乃, 遠田浩司, 川上智規, 富山県内における大気中ガス状金属水銀の分布, 日本分析化学会第57年会, 2008年9月10日～12日, 福岡県福岡市。

④ 加賀谷重造, 長井丈史, 鎌谷綾乃, 遠田浩司, 川上智規, 大気中粒子状水銀の粒径別定量, 日本分析化学会第69回分析化学討論会, 2008年5月15・16日, 愛知県名古屋市。

⑤ 長井丈史, 加賀谷重造, 遠田浩司, 川上智規, 安価な自動降雨採取装置の製作, 日本分析化学会中部支部「分析中部ゆめ21」若手交流会・第7回高山フォーラム, 2007年11月22日・23日, 岐阜県高山市。

⑥ S. Kagava, M. Amatani, T. Nagai, K. Tohda, T. Kawakami, A Simple Method for Determination of Gaseous and Particulate Mercury in Atmosphere, 14th Asian Symposium on Ecotechnorogy, 2007年10月5日・6日, Suwon, Korea.

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

加賀谷重造 (KAGAYA SHIGEHIRO)  
富山大学・大学院理工学研究部（工学）・准教授  
研究者番号：50272894

##### (2) 研究分担者

川上智規 (KAWAKAMI TOMONORI)  
富山県立大学・短期大学部・教授  
研究者番号：10249146  
(H19→H20：連携研究者)

##### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：