

(42) 大気中の水銀濃度の測定 ～パッシブサンプラーの開発～

國木 里加¹・川上 智規^{1*}・加賀谷 重浩²・井上 隆信³
・Elvince Rosana³・永淵 修⁴

¹富山県立大学 環境システム工学科 (〒939-0398 富山県射水市黒河5180)

²富山大学大学院理工学研究部 (工学) (〒930-8555 富山県富山市五福3190番地)

³豊橋技術科学大学工学部建設工学系 (〒441-8580 愛知県豊橋市雲雀ヶ丘1-1)

⁴滋賀県立大学環境科学部環境生態学科 (〒522-8533 滋賀県彦根市八坂町2500)

* E-mail: kawakami@pu-toyama.ac.jp

本研究では大気中の水銀濃度を多点で同時測定することを目的とした電源不要のパッシブサンプラーを開発した。パッシブサンプラーは小川式と同じ形状 (20 mmΦ, 長さ30 mmの円筒型) とし、水銀の吸着を防ぎ、酸洗浄が可能となるように本体部分の素材としてテフロンを用いて製作した。水銀の吸着剤には石英ろ紙に金の薄膜を蒸着させたものを用い、加熱酸化原子吸光光度計で分析できるものとした。このパッシブサンプラーの性能をアクティブサンプラーと比較した。また、多点で同時測定する例として、このパッシブサンプラーを用い、インドネシアの砂金採取に伴い精錬所から大気中に放出される水銀の拡散状況を測定した。その結果、精錬所近傍では730 ng/m³と極めて高濃度の水銀が検出され、精錬所からの距離が遠くなるにつれ水銀濃度は減少し、5.8 kmはなれた地点では22 ng/m³程度になっていた。

Key Words : mercury concentration, molecular diffusion, passive sampler, gold mining, Indonesia

1. 背景

国連環境計画 (UNEP) は2005年に水銀に関する Decision 23/91V を採択し、各国政府機関ならびにNGO等関連組織に対して環境への水銀放出量と健康リスクの低減を求めた。その要求を受け、2006年には日本を含む6ヶ国が参加して水銀の大気輸送に関する研究分野の Global Partnership が発足した。これは、水銀の越境移動や極地における水銀の沈着、高地における大気中水銀濃度などに関する研究を促すもので、大気中の拡散状況の把握が国際的に重要な課題であるという認識に立ったものである¹⁾。

水銀は環境中で様々な形態を持っているが、大気中の全水銀の90%を占めるのがガス状水銀であり、ガス状水銀を測定することは大気中に存在する水銀濃度を知る手がかりとなる²⁾。ガス状水銀の測定には一般的にポンプを使用し、ガス状水銀を捕集管に吸収させるアクティブサンプラーによる手法が用いられている³⁾。しかしながらアクティブサンプラーはポンプと、ポンプ用の電源

を必要とするため、Global Partnership で求められている多点同時観測や、電源のない山岳地帯における観測に適用することは困難である。

一方、発展途上国における金採取に伴う水銀の拡散に関しては、水域や土壌の調査例はあるものの⁴⁾、大気中の水銀濃度を測定した例は多くない。本研究ではインドネシア中央カリマンタンの砂金の採取が盛んな地域を対象として大気中のガス状水銀の拡散も調査対象としており、そのためにはこのような電源の無い地域での多点同時観測が可能なサンプリング手法が必要となる。

そこで、本研究では電源を必要とせずに大気中のガス状水銀の測定が可能であるパッシブサンプラーを開発し性能確認を行うこと、ならびに新たに開発したパッシブサンプラーを使ってインドネシアにおける金精錬所周辺の大気中ガス状水銀濃度を調査することを目的とした。

2. 実験方法

(1) パッシブサンプラーの構造

パッシブサンプラーの本体の素材については、塩化臭素酸溶液による洗浄が可能であり、水銀が吸着しないとされるフッ素樹脂を使用した⁵⁾。図-1 にパッシブサンプラーの構造を示す。パッシブサンプラーは硫酸化物(SOx)等の測定で多くの実績がある小川式と同じ形状とした。分子拡散係数は、その推算法である藤田の式⁶⁾によると、1 atm, 20 °Cにおいて、空気-SO₂系では 0.13 cm²/sec であるのに対し、空気-水銀系では水銀の物性に不確実性はあるものの、0.09 cm²/sec と大きな差が無いいため、小川式の SOx 用を用いることに問題はないと考えられる。拡散プレート、捕集用フィルター、本体で構成されており、直径は 20 mmΦ 長さは 30 mm と小型であり、持ち運びが容易である。

また、パッシブサンプラーの拡散プレートは 2 mm の厚みを有し、22 個の孔が開いている。大気中のガス状水銀が孔を通過する速度が分子拡散律速となるため、風速による影響を防ぐことができる。拡散プレートを通じたガス状水銀は金皮膜を付けたフィルターに吸着する仕組みである。

(2) 捕集用フィルターと分析方法

拡散プレートを通じた水銀は金を蒸着させた捕集用フィルターに吸着する。当初、捕集用フィルターとして、塩化金酸溶液に石英ろ紙を浸し、乾燥させたものを用いようとしたが、皮膜が均一にならない上、厚い皮膜が得られなかった。そこで電子顕微鏡のサンプルの前処理に用いるスパッタリング装置(日本電子データム JFC-1600)を用い、15 mmΦ の石英ろ紙(東京ダイレック 2500QAT-UP)上に 30 nm の厚さの金薄膜が形成するように設定した。その結果、このフィルターの水銀の最大吸着量は、本水銀分析装置の上限である 1 µg 以上となった。金薄膜を形成したろ紙に関しては水銀のブランク値を下げるために 850 °C に加熱した電気炉で 30 分間加熱を行って水銀を除去した後、外気に触れて水銀を吸着することがないように真空デシケーター内に保存した。

インドネシアでの使用など、長時間の輸送を必要とするときは、サンプラー本体に捕集用フィルターならびに拡散プレートを組み込んだものをポリスチレン瓶にいれ、密閉した後、さらにシリカ蒸着ナイロン/ポリエチレン袋(ISO 社製 AP-1826)に入れ密封クリップで封をして運搬した。大気にパッシブサンプラーを暴露した後、継続してサンプリングを行う場合には、ろ紙のみの交換はコンタミネーションの可能性があるため行わず、本体ごと交換した。また、回収したサンプラーは分析ま

で運搬時と同様の方法を用いて保存した。

フィルターに吸着した水銀は日本インスツルメンツ製水銀分析装置 MA-2 を用いて加熱気化原子吸光度法によって分析した。なお、このろ紙には水銀測定時に高温に加熱しても燃焼しないように石英ろ紙を使用しているため、分析時には前処理の必要が無い。

(3) アクティブサンプラーとの比較

パッシブサンプラーの性能を確認・比較するためにアクティブサンプラーとしては図-2 に示すものを用いた⁷⁾。

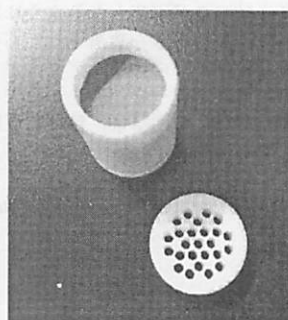
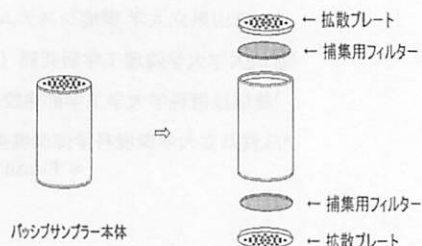


図-1 パッシブサンプラーの構造

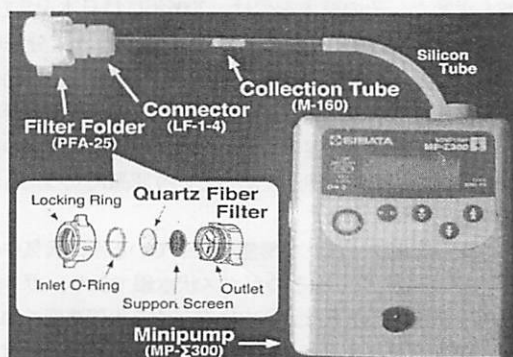


図-2 アクティブサンプラー

これは 0.5 l/min の流量で 24 時間大気を吸引して、大気中のガス状水銀を捕集管に吸着させる方式である。ポンプは柴田科学製 MP-Σ300 を用いたが、内蔵の電池では 24 時間の運転はできないため、安定した電源が得られるところでは、AC アダプターを用い、そうでない場合には外部の電池ボックスから電源を供給した。水銀の捕集管吸引口には 25 mmΦ の石英ろ紙（東京ダイレック製 2500 QAT-UP）を装着したテフロン製ホルダー（アドバンテック製 PFA-25 及び LF-1-4）を装着し、粒子状水銀を分離した。捕集管には水銀捕集管（日本インストルメント製 M-160）を用いた。捕集管に吸着した水銀は加熱酸化原子吸光光度法によって分析した。

なお、アクティブサンプラーで使った捕集管とろ紙に関してもブランク値を下げるために 850 °C に加熱した電気炉で 30 分間加熱を行って水銀を除去し、外気に触れて水銀を吸着することがないように真空デシケーター内に保存した。

(4) サンプルング場所・日時

製作したパッシブサンプラーの性能確認のためのサンプルリングは、富山県魚津市で 2008 年 10 月の 3 日間および 11 月の 9 日間の計 12 日間において、また富山県射水市富山県立大学で 2009 年 4 月の 4 日間行った。サンプルリングは 1 回につき、アクティブサンプラーならびにパッシブサンプラーによるサンプルリングを 24 時間行った。パッシブサンプラーは 2 個設置したが、1 個のサンプラーで 2 枚のろ紙をセットできるので、合計 4 枚のろ紙に吸着した水銀量の平均値を用いて濃度に換算している。

また、パッシブサンプラーを用い、インドネシアの中央カリマンタン Takaras 村（図-3 S01°41'32.6", E113°38'18.7"）の水銀濃度を調査した。この地域では砂金の採取が盛んであり、金の精製に水銀を用い、砂中の金をアマルガムとして回収するという手法をとっている。特にアマルガムから水銀を加熱することによって揮発させて金を取り出す精錬所では、大量の水銀が大気に放出される。そこでパッシブサンプラーを用い、大気中の水銀拡散状況を調査した。

インドネシアのサンプルリング場所の様子を図-4 に示す。川沿いに小さな集落があり、その一角に精錬所がある。集落から離れると電源が利用できないため図-5 に示すようにパッシブサンプラーを設置した。2009 年 1 月 8 日から 9 日にかけて測定を行った。パッシブサンプラーは小型であるため民家の軒下や木に設置できる。木に設置したパッシブサンプラーについては雨が降っても測定に支障がでないようにプラスチックコップをサンプラーにかぶせて測定した（図-5）。このようにして精錬所から南に向かう道路沿いにパッシブサンプラーを 7 個設

置した。アクティブサンプラーは精錬所に最も近い民家に設置し、パッシブサンプラーの結果の補正に用いた。ただし、非常に高濃度の水銀が検出されることが予想されたため、ポンプは小型の柴田科学 MP-Σ30 を用い、0.1 l/min で大気を吸引した。



図-3 インドネシアのTakaras集落



図-4 Takaras集落周辺の様子



図-5 パッシブサンプラーを立木に設置した様子

3. 測定結果と考察

(1) パッシブサンプラーの性能確認

パッシブサンプラーに吸着した水銀量を直接大気中の水銀濃度に換算することは現状では困難であるため、アクティブサンプラーとの比較によって濃度に換算した。すなわち、パッシブサンプラーによる水銀吸着量が各月において最も多かったサンプルを最も分析精度が良いと考え、その水銀吸着量がアクティブサンプラーより求めた大気中濃度に相当するものとし、その他のパッシブサンプラーによる吸着水銀量を大気中濃度に比例換算した。パッシブサンプラーの測定値とアクティブサンプラーの測定値との関係を図-6 に示す。アクティブサンプラーによる 2 ng/m^3 の濃度のガス状水銀は、パッシブサンプラーにおいては 24 時間のサンプリングで約 1.5 ng の吸着量に相当し、水銀分析計の定量限界である 0.03 ng を十分に上回った。

図-6の点線上はパッシブサンプラーとアクティブサンプラー両者の値が等しくなる箇所である。従って、パッシブサンプラーとアクティブサンプラーの濃度補正に用いた各月の最大値に相当する3点については、この直線状にプロットされる。すべてのプロットについて近似直線を求めると $y=1.09x-0.76$ となり、図中に実線で示した。傾きが1に近いことから、パッシブサンプラーにより求めた濃度とアクティブサンプラーによる濃度が対応していることが分かる。しかし、アクティブサンプラーの測定値がパッシブサンプラーの測定値の3倍になっている箇所もあることから完全には一致しなかった。

(2) インドネシア Takaras 集落での水銀濃度調査結果

インドネシアの Takaras 集落の金精錬所直近ではアクティブサンプラーで測定したガス状水銀濃度が 730 ng/

m^3 あった。これは日本の平均値である 232 ng/m^3 の300倍以上に相当し、また、世界のバックグラウンドといわれている $0.9 \sim 1.5 \text{ ng/m}^3$ の500倍もの濃度に相当する⁹⁾。性能確認と同様に、この地点においてパッシブサンプラーに吸着した水銀量を、 730 ng/m^3 とし、その他の地点の水銀吸着量を大気中水銀濃度に換算した。図-7に精錬所からの距離と、前述のようにして得られたパッシブサンプラーで測定した水銀濃度との関係を示す。精錬所からの距離が大きくなるに従い、水銀濃度が低減している状況を把握することができた。しかし、精錬所から距離が遠くなるにつれ水銀濃度が低くなっていると言っても、精錬所から 5.8 km 離れた地域においてもなお、水銀濃度は 22 ng/m^3 もあり、日本で測定される水銀濃度の10倍程度であった。

4. 結論

小川式パッシブサンプラーを基本として、水銀用のパッシブサンプラーを開発した。水銀の吸着剤として金薄膜を石英フィルター上に蒸着させることで、加熱気化原子吸光光度計で前処理無しに測定可能なサンプラーを製作することができた。性能をアクティブサンプラーと比較した結果、両者による大気中の水銀濃度の定量値は、傾向は同じであったが一致しない場合もあり、気圧や、気温、湿度を考慮し補正する手法を開発する必要がある。インドネシアの砂金の採取が盛んな地域において、このパッシブサンプラーを用い、金精錬所からの距離と大気中の水銀濃度の関係を、多点で同時に観測した。精錬所近傍では 730 ng/m^3 もの水銀濃度が観測された。距離が遠くなるにつれ水銀濃度は減少していたが、精錬所から 5.8 km 離れても濃度は 22 ng/m^3 あり、日本で測定される

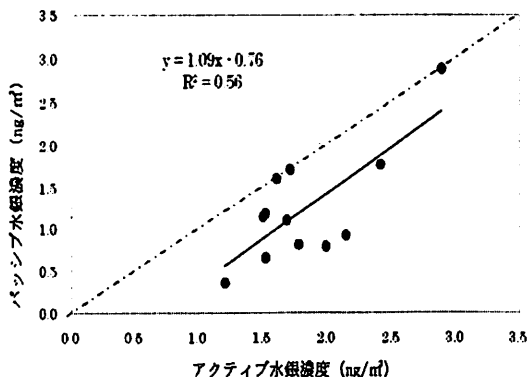


図-6 パッシブサンプラーとアクティブサンプラーによる水銀濃度測定結果の比較

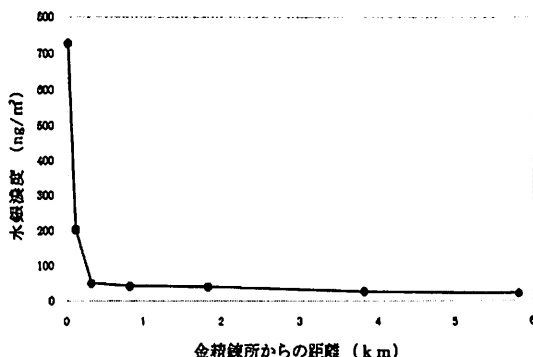


図-7 金精錬所からの距離とパッシブサンプラーを用いて推算した水銀濃度との関係

水銀濃度の10倍程度であった。

謝辞：本研究は科学研究費補助金（課題番号20510017ならびに19510006），三井物産環境基金（07 研：290）の交付を受けて行った。

参考文献

- 1) UNEP Global Mercury Partnership: Mercury air transport and fate research partnership area (2008) Mercury fate and transport in the global atmosphere: Measurements, models and policy implications ([http://www.chem.unep.ch/mercury/Sector-Specific-Information/Fate%20and%20Transport\(1\).htm](http://www.chem.unep.ch/mercury/Sector-Specific-Information/Fate%20and%20Transport(1).htm))
- 2) Munthe, J., Wangberg, N., Pirrone A., Iverfeldt, R., Ferrara, R., Ebinghaus, X., Feng, K., Gardfeldt, G., Keeler, E., Lanzillotta, S. E., Lindberg, J., Lu, Y., Mamane, E., Prestbo, S., Schmolke, W. H., Schroeder, J., Sommar, F., Sprovieri, R., K. Stevens, W. Stratton, G. Tuncel, A. Urbe: Intercomparison of methods for sampling and analysis of atmospheric mercury species, *Atmospheric Environment*, Vol.35, No.17, pp.3007-3017, 2001.
- 3) JIS-K0222, 排ガス中の水銀分析方法
- 4) 吉田 稔, 赤木洋勝：発展途上国における金採掘の環境汚染と環境保全, *環境科学会誌*, Vol.17, No. 3, pp.181-189, 2004.
- 5) 株) パッキンランド, フッ素樹脂の特性 (<http://www.ptfe.co.jp/kind.html>).
- 6) 化学工業協会編, 化学工学便覧, 改訂5 版, pp.66-71, 1988.
- 7) Kagaya S., Atami, M., Nagai, T., Toda, K. and Kawakami, T.; A simple method for determination of gaseous and particulate mercury in atmosphere, *Journal of Ecotechnology Research*, Vol.13, No.3, p.241, 2007.
- 8) 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*, Vol.13, pp.181-191, 2008.

(2009. 5. 22 受付)

Measurement of gaseous mercury concentration in the atmosphere ～ Development of a passive sampler ～

Rika KUNIKI¹, Tomonori KAWAKAMI¹, Shigehiro KAGAYA², Takanobu INOUE³
Elvince ROSANA³ and Osamu NAGAFUCHI⁴

¹Dept. of Environment Systems Engineering, College of Technology, Toyama Prefectural University

²Graduate School of Science and Engineering for Research, University of Toyama

³Dept. of Architecture and Civil Engineering, Toyohashi University of Technology

⁴Dept. of Ecosystem Studies, School of Environmental Science, University of Shiga Prefecture

In this study, a passive sampler, which does not require electric power supply and is suitable for multi-points sampling, was developed to measure the atmospheric mercury. The sampler had the same size (20 mmΦ, 30 mm in length) and the configuration as the “Ogawa type” passive sampler, but different from the Ogawa type sampler, the body was made of fluorocarbon to prevent mercury from deposition on it. As an adsorbent of mercury in the sampler, a quartz filter coated with gold was prepared in order to make it possible to measure the mercury by the heating atomic absorption spectrophotometry method.

A fairly good performance of the passive sampler was confirmed by comparing the analysis data with that obtained from the active sampler. The passive samplers were applied to measure the atmospheric mercury concentration in the central Kalimantan, Indonesia where a numerous number of small scale gold mining are under operation. The passive sampler worked quite well to determine the diffusion of gaseous mercury around a gold purification plant in the Takaras village.