

(66) 伊吹山における大気中水銀及び同期するガス状成分の鉛直分布とその評価

木下 弾¹, 永淵 修^{2*}, 川上 智規³

¹滋賀県立大学大学院環境科学研究科(〒522-8533 滋賀県彦根市八坂町2500)

²滋賀県立大学環境科学部(〒522-8533 滋賀県彦根市八坂町2500)

³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)

* E-mail: nagafuti@ses.usp.ac.jp

滋賀県米原市伊吹山を観測タワーとし、高度毎の大気中水銀及び同期するガス状成分の鉛直分布及び温湿度を観測し、水銀の長距離越境輸送及び地域的な汚染の影響を評価した。2009年4月～9月のガス状水銀濃度の最大値は、1348m地点で9.8 ng/m³、836m地点において9.7 ng/m³であった。バックトラジクトリを用いて、空気塊の移流経路を解析した。ガス状水銀濃度が非常に高いときは大陸を通過していることから、観測地点における大気中水銀は、長距離越境輸送の影響を強く受けていることが明らかとなった。さらに、オゾンとガス状水銀の鉛直分布に着目すると、負の相関が見られた。この原因としては、ガス状水銀がオゾンによって酸化され、沈着した可能性が考えられるが、更なるメカニズムの解明が必要である。

Key Words : mercury concentration, ozone concentration, passive sampler, mountain, vertical profile

1. はじめに

水銀は強い神經毒を有する重金属である。特に生物濃縮し得るメチル基を含む水銀は、生態系へ悪影響をもたらすことが懸念されている。水銀濃度の高い魚種の消費を制限する勧告は、多くの国々で施行され、我が国においても、2005年に“妊娠への魚介類の摂食と水銀に関する注意事項”が出された¹⁾。また、同時に世界保健機構(WHO)は「水銀はどんなに微量でも有害である」と宣言し、世界各国で水銀を危険視する動きが高まってきている。大気中の水銀の95%以上が元素態のガス状水銀(Hg(0))であり、残りの数%を粒子状水銀(Hg(p))、2価のガス状水銀(Hg(II))が占めている。元素態のガス状水銀(Hg(0))は水に溶けにくいため大気中での滞留時間が長く、6～24ヶ月にもなるといわれている²⁾。これは、元素態のガス状水銀(Hg(0))が地球規模で移動する汚染物質であることを示している。また、元素態ガス状水銀(Hg(0))は光化学反応により可溶性の2価のガス状水銀(Hg(II))にまで酸化され、直接降水に取りこまれたり、大気中の微粒子に吸着し粒子状水銀(Hg(p))となって地表及び水面に沈着することが明らかになっている³⁻⁵⁾。

水銀の毒性、残留性を考慮し、国連環境計画(UNEP)は2005年に水銀に関するDecision 23/9IVを採択し、各國政府機関に対して環境への水銀放出量と健康リスクの削減を求めた。その要求を受け、2006年には我が国を含めた6カ国で水銀の大気輸送に関する研究分野のGlobal Partnershipが発足した。これは水銀の長距離輸送や、極地における水銀の沈着、高地や山岳における大気中の水銀濃度に関する研究を促すものであった⁶⁾。山岳におけるモニタリングデータは水銀の越境移動及び鉛直分布の把握という点において極めて重要である。しかしながら、我が国では山岳における水銀のモニタリング及び水銀の沈着量や動態の解明がほとんどなされていない。また、わが国は北半球の中緯度地帯に位置しており、卓越風は西風である。さらに、人為発生源による大気中への水銀排出量の50%以上を占める東アジア大陸の東に位置しているため^{2,8)}、東アジア大陸の水銀排出源からの長距離輸送による汚染の影響を受ける可能性が非常に高い。

そこで本研究では、滋賀県米原市伊吹山を大気観測タワーとし、高度毎における水銀及び同期するガス状成分であるオゾン(O₃)、二酸化硫黄(SO₂)、アンモニア(NH₃)、二酸化窒素(NO₂)、一酸化窒素(NO)の

鉛直分布及び温湿度を観測し、水銀の長距離輸送及び地域的な汚染の影響を評価した。なお本稿では、同期するガス状成分は、沈着過程に関係するO₃のみに焦点を当てて解析した。

2. 方法

(1) 調査地概要

調査地点は滋賀県米原市と岐阜県揖斐郡揖斐川町の境に位置している伊吹山である(図-1)。伊吹山は伊吹山地の主峰であり、滋賀県の最高峰(1377m)である。そのため、周囲には伊吹山よりも高度の高い山岳は存在しない単独峰であり、汚染の影響を与えるような大都市からも離れている遠隔地である。さらに、伊吹山は若狭湾と伊勢湾を結ぶ最も狭い地域に位置しており、若狭湾からの北西気流と伊勢湾からの南東気流が流入しやすく、双方の気流による違いを見るに適している。以上のことから、伊吹山は大気境界層付近の水銀の移流及び鉛直分布を見るに適した調査地点であるといえる。調査地点は山頂付近(1348m)から0合目(260m)まで、標高差約100m毎に10箇所(I-9～I-0)設定した(表-1)。すべての調査地点において、高さ1.5mのポールを設置し、それに小川式パッシブサンプラー⁹⁾及び温湿度計((株)ティアンドディ Thermo Recorder RTR-53)を取り付けた。測定項目は、元素態ガス状水銀(Hg(0))、O₃、SO₂、NH₃、NO₂、NO_xおよび温湿度である。また、I-0(260m)、I-4(836m)、I-9(1348m)の3地点においては、アクティブサンプラーを設置し、元素態

ガス状水銀(Hg(0))及び粒子状水銀(Hg(p))を観測した。

なお、水銀パッシブサンプラーの設置は6月以降に行った。

(3) 調査期間

調査は2009年4月17日から2009年9月1日まで、原則として週1回の定期調査をおよそ6ヶ月間実施した。冬季はアクセスが困難なため、本稿では春季から秋季のデータを解析した。また、1週間連続調査を期間①(2009年6月3日から6月9日)、期間②(2009年8月2日～8月6日)、期間③(2009年8月28日～9月2日)において実施した。期間①は毎日調査を行い、期間②、③は隔日で調査を実施した。1週間連続調査時は定期調査は実施していない。なお、山岳を人力で登るため、悪天候により調査が不可能な期間があった。

(4) 捕集及び分析方法

ガス状成分(O₃、SO₂、NH₃、NO₂、NO_x)の捕集には小川式のパッシブサンプラー及び捕集液浸潤ろ紙(O₃、SO₂、NH₃、NO₂、NO_x)を用いた。パッシブサンプラーは、小型、軽量、安価で電源が必要ないため、山岳における観測には有効な手段である。また、長期間任意の多地点における同時観測も可能である。パッシブサンプラーは雨にぬれないようにポリエチレン製の小型シェルター内に収納し、各調査地点の地上1mの高さに設置した。捕集用ろ紙は各2枚ずつ使用し、定期観測の場合は原則として1週間、連続観測の場合は1日、もしくは2日ごとに交換した。回収後は密封、冷蔵保存し、平野らの方法に従いなるべく早く抽出作業を行った。回収したろ紙をポリエチレン製の蓋付き試験管に入れ、超純水を加えて室温で30分間放置した後、軽く振り混ぜてろ紙を取り除き、冷蔵後、分析試料とした。なお、超純水の量は原則 NO₂、NO_x:8ml、NH₃、O₃:10ml、SO₂:5mlとした。

試料を孔径0.45μmのフィルター(ADVANTEC DISMIC-25cs)でろ過した後、NO₂、NO_xは分光光度計(日立 U-2000A)を用いてスルファニルアミド、ナフチルエチレンジアミン法にて定量し、NH₃はインドフェノール法、O₃、SO₂はイオンクロマトグラフィー(Metrohm 761 Compact IC)を用いて定量し、高度毎に設置した温湿度計のデータを用いて大気中の濃度に換算した。なお、換算式は平野らの既報に従って算出した⁹⁾。

表-1 調査地点の標高および緯度、経度

定点	標高(m)	緯度・経度
I-9	1348	N34° 25' 3"
I-8	1260	E136° 24' 7"
I-7	1160	E136° 24' 8.9"
I-6	1029	E136° 24' 6.6"
I-5	894	E136° 24' 0.25"
I-4	836	E136° 23' 52.6"
I-3	747	E136° 23' 55.3"
I-2	606	E136° 23' 38.4"
I-1	434	E136° 23' 33.9"
I-0	260	E136° 23' 21.6"

図-1 伊吹山における調査地点

I-0, I-4, I-9 の 3 地点において、元素態ガス状水銀(Hg(0))及び粒子状水銀(Hg(p))を、アクティブサンプラーを用いて観測した。これは、一定の流量で大気を吸引して、元素態ガス状水銀(Hg(0))及び粒子状水銀(Hg(p))を分けて捕集する方式である¹⁰⁾。原則として、0.5L/min の流量で 24 時間吸引した。ポンプは柴田科学製 MP-Σ300 を用いた。内蔵の電池では十分な電力量を得られないため、外部の電池ボックスから電源を供給した。水銀の捕集吸引口には 25mmΦ の石英ろ紙(東京ダイレック製 2500 QAT-UP)を装着したホルダー(アドバンテック製 PFA-25 及び LF-I-4)を装着した。水銀捕集管には日本インツルメンツ製 M-160 を用いた。

捕集吸引口を雨にぬれないように容器に収納し、1m の高さに設置した。回収後は捕集管を外気に触れないようにガラス管に入れ、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デシケータ内に保存した。同様に、石英ろ紙はペトリ皿に入れ、シリカ蒸着ナイロン/ポリエチレン袋にいれ、密封クリップで封をしてデシケータ内に保存した。

水銀捕集用のパッシブサンプラーは富山県立大学が開発したものを用いた¹⁰⁾。パッシブサンプラー本体の形状は小川式のものと同じ形状であり、拡散プレートを通して元素態ガス状水銀(Hg(0))が金皮膜を付けたフィルターに吸着する仕組みである。素材は水銀が吸着しないとされるフッ素樹脂である。捕集用フィルターは、15mmΦ の石英ろ紙(東京ダイレック製 2500 QAT-UP)に金を蒸着したものを使いた。調査前に水銀のプランクを下げるため、850°C に加熱した電気炉で 30 分間加熱を行ってから使用した。他のガス状成分と同様に水濡れを防ぐため、ビニール製のカップに収納し、1m の高さに設

置した。回収後はポリスチレン瓶に入れ、さらにシリカ蒸着ナイロン/ポリエチレン袋にいれ、密封クリップで封をして冷蔵保存した。

アクティブサンプラーにより元素態ガス状水銀を捕集した捕集管、粒子状水銀を吸着させた石英ろ紙および水銀パッシブサンプラーはすべて加熱化水銀分析装置 MA-02 を用いて分析した。アクティブサンプラーによって捕集した元素態ガス状水銀(Hg(0))及び粒子状水銀(Hg(p))の大気中の濃度は、ポンプで吸引した空気の吸引量と水銀測定装置によって測定した測定値を用いて算出した。水銀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への換算式は未完成であるため、アクティブサンプラーの測定値を基準とし、それらとの比較によって濃度に換算した。アクティブサンプラーの設置してある I-0, I-4, I-9 の 3 地点において、水銀パッシブサンプラーの時間当たり捕集量 (ng/h) と水銀アクティブサンプラーの濃度を比較し、比例換算した。それらの換算係数を平均し、全体に適用した。なお、換算係数は誤差 10% 以内であった。

3. 結果と考察

(1) 観測期間中の元素態ガス状水銀濃度

図-2 にアクティブサンプラーによって観測した元素態ガス状水銀(Hg(0))の全データを示した。

過半数を超える観測値が 2.0 ng/m³ を下回っており、調査地点の元素態ガス状水銀濃度は 1.5~2.0 ng/m³ であるといわれている地球上のバックグラウンド値とほぼ同程度であるといえる¹¹⁾。しかしながら、2009 年 4 月 17 日の地点 I-4, 4 月 23 日の地点 I-9(Event.1)における元素態ガス状水銀濃度は、

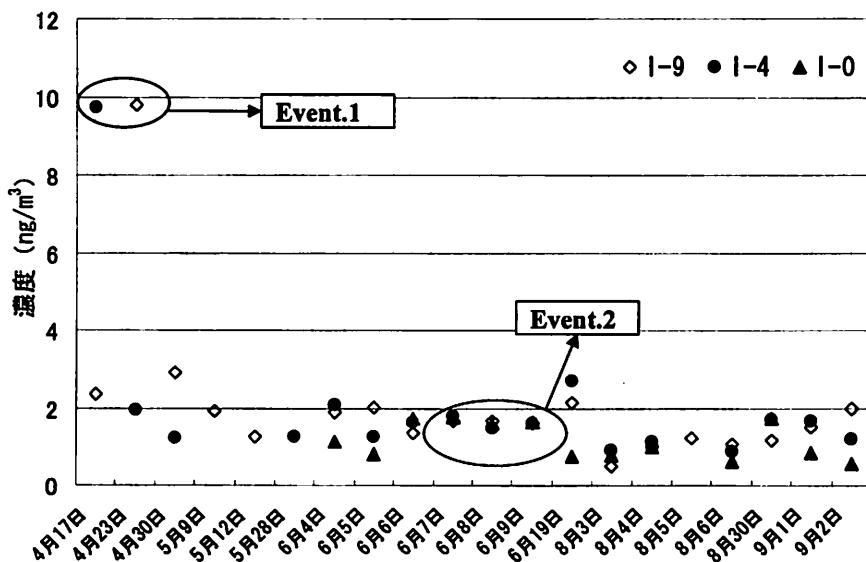


図-2 アクティブサンプラーによって観測した元素態ガス状水銀濃度

バックグラウンド値を逸脱して高い値が観測された。4月17日の地点I-4では、 $9.7 \text{ ng}/\text{m}^3$ であり、4月23日の地点I-9では、 $9.8 \text{ ng}/\text{m}^3$ であった。これは地球上のバックグラウンド値の5~7倍である。そこで、ローカルな汚染の影響を見るため、伊吹山頂から西におよそ10kmに位置する長浜大気自動測定局における2009年の4月から2010年1月までのデータと今回の観測のデータを比較した。長浜大気自動測定局において観測した水銀濃度は、 $1.7 \sim 2.7 \text{ ng}/\text{m}^3$ の間で推移しており、伊吹山で高濃度の水銀が観測された4月における観測値は、 $2.3 \text{ ng}/\text{m}^3$ であった。また、長浜大気自動測定局は長浜市街地に位置し、近傍に工場や北陸自動車道などがあるのにもかかわらずそれほど水銀濃度は高くなかつた。以上のことから、伊吹山はローカルな汚染の影響はほぼ受けていないと考えられる。

(2) バックトラジェクトリ解析

長距離輸送の影響を見るため、バックトラジェクトリ解析を行った。本研究ではNOAA(National Oceanic and Atmospheric Administration)のHYSPPLIT Trajectory Modelを用いてバックトラジェクトリ解析を行った¹²⁾。間隔は2時間に設定し、48時間毎に解析した。図の上部は空気塊の水平方向の経路、下部は鉛直方向の経路を示している。図3~図5に4月17日の地点I-4、4月23日の地点I-9(Event.1)およびその比較対象として、8月6日のI-9におけるバックトラジェクトリ解析の結果を示した。元素態ガス状水銀濃度が非常に高かったEvent.1における解析結果に着目すると、大陸を通過する際に大気境界層(1000m~2000m)以下の非常に低い層を通過しているという共通点がみられた。大陸には元素態ガス状水銀の最も大きな発生源の一つであるとされている中国¹²⁾も含まれる。元素態ガス状水銀濃度が非常に濃度の高かった原因は、大陸で高濃度の元素態ガス状水銀を付加し、観測地点まで輸送してきたと考えられる。日本の辺戸岬での観測値を用いた研究でも同様の結果が見られた⁸⁾。次に、元素態ガス状水銀濃度がバックグラウンド値程度であった8月6日のI-9における空気塊の動きは元素態ガス状水銀濃度が高かったEvent.1とは異なる結果を示しており、日本の南海上を通過していた。これら以外のすべての期間についても、同様にバックトラジェクトリ解析を行い、その結果、元素態ガス状水銀濃度がバックグラウンド値よりも明らかに高かった4月17日のI-4、4月30日のI-9および6月19日のI-9において、空気塊は大陸を通過していた。よって、観測期間中の元素態ガス状水銀濃度の増減は、空気塊がどの経路を通過してきたかに大きく依存していると考えられ、観測地点はローカルな汚染より、長距離輸送の影響を強く受けていると考えられる。

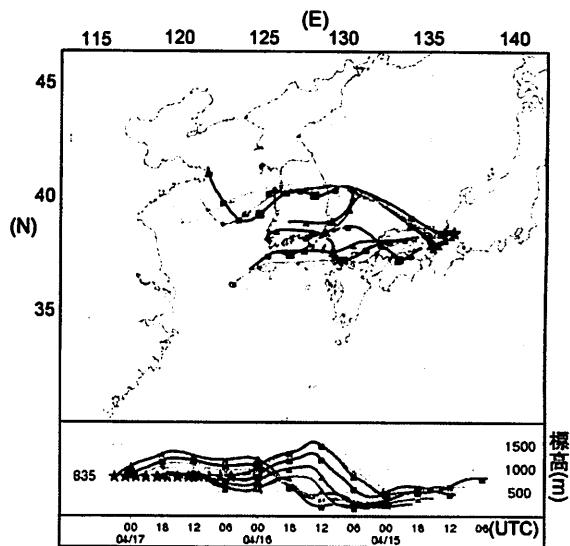


図3 地点I-4におけるバックトラジェクトリ解析。2009年4月16日4時から17日4時まで2時間毎に48時間毎に48時間遡って解析を行った。図の上部が水平方向、下部が鉛直方向の経路を示している。

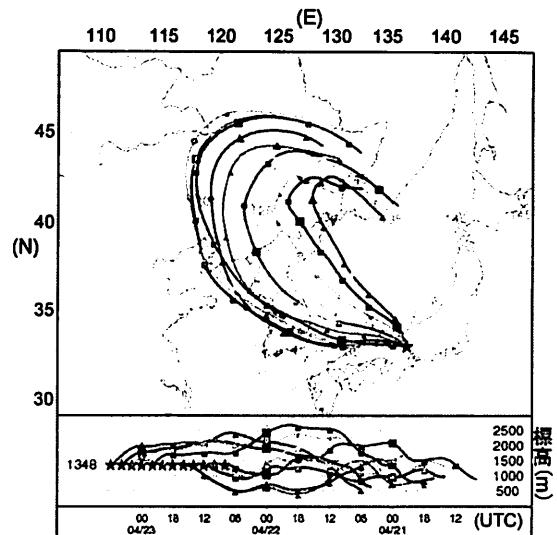


図4 地点I-9におけるバックトラジェクトリ解析。2009年4月22日8時から23日8時まで2時間毎に48時間毎に48時間遡って解析を行った。

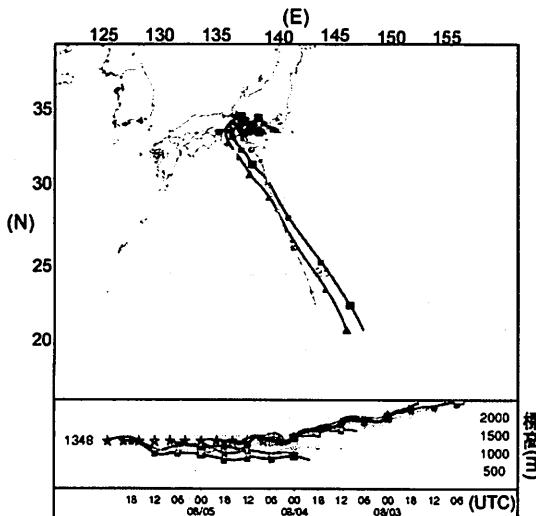


図-5 地点 I-9 におけるバックトラジェクトリ解析。2009年8月4日4時から6日4時まで4時間毎に48時間遡って解析を行った。

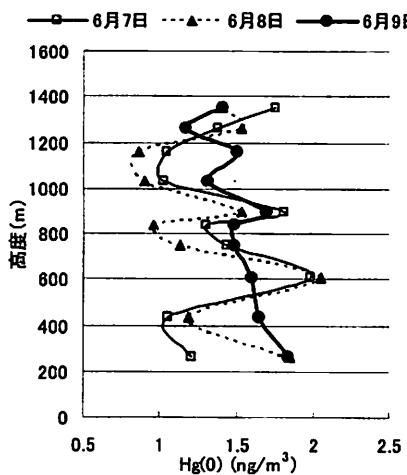


図-6 元素態ガス状水銀濃度の鉛直分布

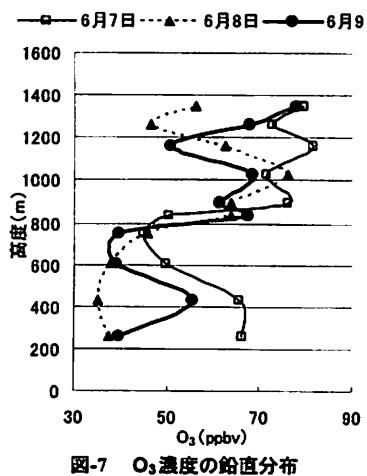


図-7 O₃濃度の鉛直分布

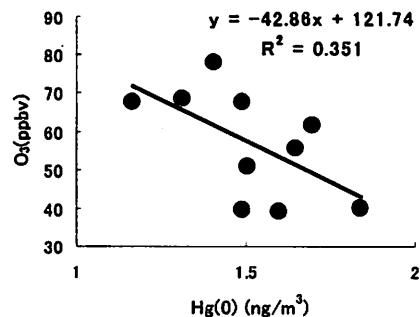


図-8 元素態ガス状水銀と O₃ の関係

(3) 元素態ガス状水銀及び O₃ の鉛直分布

上記のように、水銀が高濃度であった時、空気塊が大陸を通過していた。しかしながら、空気塊が大陸を通過しているのにもかかわらず水銀濃度がバックグラウンド値以下である期間があり、それは6月8日かおよび9日である。6月7日も含め、Event.2（6月7日～9日）として詳しく解析した。Event.2における元素態ガス状水銀濃度と O₃ 濃度の鉛直分布をそれぞれ、図-6と図-7に示す。

Event.2における元素態ガス状水銀濃度は 1~2 ng/m³ で推移しており、バックグラウンドレベルの濃度であった。6月7日、8日は各高度によってばらつきが大きく、明瞭な傾向を示さなかったが、プロファイルのパターンは非常に類似していた。6月9日における鉛直分布は、他の2つとは異なり、高度が上がるにつれて元素態ガス状水銀濃度が減少するという傾向を示した。O₃濃度は 30~80 ppbv 間で推移し、Event.2におけるO₃濃度は、比較的高い濃度であった。鉛直分布のパターンとしては、3日間とも高度が上がるにつれて O₃ 濃度も上昇するという傾向を示した。次に、6月7日～9日の地点I-9におけるバックトラジェクトリ解析を行うと、6月7日は、日本国内を通過していたが、それを境に空気塊の動きが変化し、8日および9日は空気塊が大陸を通過していた。そこで、3日間の O₃ と水銀の関係をみた。6月8日、9日には負の相関がみられ、6月7日は明瞭な傾向を示さなかった。もっとも明瞭な傾向を示した6月9日における元素態ガス状水銀濃度と O₃ 濃度との関係を示す（図-8）。両者の間には、n=10、有意水準 5% で有意な負の相関がみられた。この原因として考えられるのが、O₃ や海塩エアロゾルとの酸化反応による沈着である。O₃ は室内実験において、元素態ガス状水銀と反応を起こし、沈着速度の速い二価のガス状水銀に酸化させることが報告されている¹⁴⁾。自然環境中では、Steveらの北極での観測結果から、元素態ガス状水銀が O₃ や、Br, Cl および OH ラジカルなどの化学種によって同様の反応が生じることが

報告されている³⁾。また、2009年5月における屋久島での観測においても同様の現象を観測している(永淵、未発表)。6月8日、9日の観測においても、水銀が輸送途中で沈着した可能性が考えられた。しかしながら、観測地点における、O₃との反応による元素態ガス状水銀の沈着メカニズムの詳細は現段階では明らかになっておらず、更なるモニタリングおよび解析が必要である。

4. まとめ

滋賀県米原市伊吹山では、観測期間中に非常に高濃度の元素態ガス状水銀を2回観測した。それはおよそ10 ng/m³であり、地球上の元素態ガス状水銀のバックグラウンド値を逸脱して高い値であった。水銀が高濃度であった期間と、そうでない期間に分けて解析し、バクトラジェクトリ解析によって空気塊の動向に着目した。水銀が高濃度であった4月17日、23日には、大気境界層付近で大陸を通過しているということがわかった。大気中水銀が高濃度であったとき、空気塊が大陸を通過していること、中国が大気中水銀の最も大きな発生源の一つであること、また空気塊が国内を通過しているときは常に低濃度であり、近傍の市街地にある測定局の観測値が低濃度であることから、大気中水銀に関して伊吹山はローカルな汚染の影響よりも長距離輸送による汚染の影響を受けていることが示唆された。さらに、O₃濃度が比較的高濃度であった6月9日の元素態ガス状水銀とO₃濃度の間には負の相関があり、この原因として元素態ガス状水銀がO₃によって酸化され、沈着した可能性が考えられるが、詳細は不明であり更なるメカニズムの解明が必要である。

謝辞：本研究は三井物産環境基金(07 研:290)及び科学研究費補助金(基盤研究(C)課題番号20510017)の助成を受けて行われたものであることを付記し、謝意を表する。

参考文献

- 1) 厚生労働省、薬事、食品衛生審議会食品衛生分科会、乳肉水産食品部会：妊娠への魚介類の摂食と水銀に関する注意事項
(<http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/iyaku/syoku-anzen/swigin/dl/051102-1-02.pdf>)
- 2) Weiss-Penzias, P., Jaffe, D.A., McClintick, A., Prestbo, E.M., Landis, M.S.: Gaseous elemental mercury in the marine boundary layer: evidence for rapid removal in anthropogenic pollution, *Environmental Science and Technology*, Vol. 37, No. 17, pp. 3755-3763, 2003
- 3) Steve E. Lindberg, Steve Brooks, C. - J. Lin, Karen J. Scott, Matthew S. Landis, Robert K. Stevens, Mike Goodsite, Andreas Richter: Dynamic Oxidation of Arctic Troposphere at Polar Sunrise, *Environmental Science and Technology*, Vol. 36, No. 6, pp. 1245-1256, 2002
- 4) Leiming Zhang, L. Paige Wright, Pierrette Blanchard: A review of current knowledge concerning dry deposition of atmospheric mercury, *Atmospheric Environment*, Vol. 43, pp. 5853-5864, 2009
- 5) Julia Y. Lu, William H. Schroeder, Len A. Barrie, and Alexandra Steffen: Magnification of atmospheric mercury deposition to polar region in spring time: the link to tropospheric ozone depletion chemistry, *Geophysical Research Letters*, Vol. 28, No. 17, pp. 3219-3222, 2001
- 6) UNEP Global Mercury Partnership: Mercury air transport and fate research partnership area(2008) Mercury fate and transport in the global atmosphere: Measurements, models and implications ([http://www.chem.unep.ch/mercury/Sector-Specific-Formation/Fate%20and%20Transport\(1\).htm](http://www.chem.unep.ch/mercury/Sector-Specific-Formation/Fate%20and%20Transport(1).htm))
- 7) Daniel Jaffe, Eric Prestbo, Phil Swartzendruber, Peter Weiss-Penzias, Shungo Kato, Akinori Takumi, Shiro Hatakeyama, Yoshizumi Kaiji : Export of atmospheric mercury from Asia, *Atmospheric Environment*, Vol. 39, pp. 3029-3038, 2005
- 9) 横浜市環境科学研究所：短期暴露用拡散型サンプラーを用いた環境大気中のNO, NO₂, SO₂, O₃, およびNH₃濃度の測定方法、横浜市環境科学研究所研究資料、2002
- 10) 國木里加, 川上智規, 加賀谷重浩, 井上隆信, Elvinice Rosana, 永淵修: 大気中の水銀濃度の測定～バッジサンプラーの開発～、環境工学研究論文集, Vol. 46, pp. 355-359, 2009
- 11) Lindqvist, O., Johansson, K., Aastrup, M., Andersson, A., Bringmark, L., Iverfeldt, A., Meili, M. and Timm, B. (1991) Mercury in the Swedish environment- recent research on causes, consequences and corrective methods. *Water Air and Soil Pollution* vol. 55, No.xi-xiii .
- 12) HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory). Model access via NOAA ARL READY Website <http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>, NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.
- 13) 貨田晶子, 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, Vol. 13, pp. 167-180, 2008
- 14) B. Hall: The gas phase oxidation of elemental mercury by ozone, *Water, Air, and Soil Pollution*, Vol. 80 pp. 301-315, 1995

(2010.5.21 受付)

Evaluation of atmospheric mercury and associated gases in Mt. Ibuki

Hazumu KINOSHITA¹, Osamu NAGAFUCHI², Tomonori KAWAKAMI³

¹Environmental Science Graduate School, Graduate School of the University of Shiga Prefecture

²Dept. of Ecosystem Studies, Environmental Science, the University of Shiga Prefecture

³Dept. of Environmental systems, Engineering, College of technology, TOYAMA prefectoral University

The aim of this study is to evaluate concentrations of atmospheric mercury and associated gases(Hg, O₃, SO₂, NH₃, NO₂, NO_x) causing local contamination and long range transport by using monitoring data from Mt. Ibuki in japan. A maximam mercury concentration was 9.8 ng/m³ at 1348m, 9.7 ng/m³ at 836m from 17th April 2009 to 1th September 2009. We used a back-trajectory calculation to determine the likely source of mercury. When mercury concentration was very high, the air masses came from China. When mercury concentration was back ground level, the air masses came from the Pacific Ocean or Japan. Therefore, we suggested that mercury concentration was strongly affected by a long range transportation than by local contamination.The vertical disiribution of mercury and ozone concentrations showed a negative correlation, suggesting that gaseous mercury was oxidized by ozone to be deposited.