

## (83) 山岳地における降水中水銀の測定法と 水銀と同期するカルシウムや硫酸の長距離輸送

芹川 裕加<sup>1\*</sup>・川上 智規<sup>1</sup>・渡辺 幸一<sup>1</sup>

<sup>1</sup>富山県立大学工学部環境工学科 (〒939-0398富山県射水市黒河5180)

\* E-mail: serikawa@pu-toyama.ac.jp

降水中の水銀を測定する目的で降水を採取・保存するとき、容器への器壁吸着や揮発による水銀損失が問題となる。本研究では降水にL-システインを加え、水銀損失を防ぐ手法を検討した。また山岳地で適応可能なプラスチック容器の使用法についても検討を加えた。この手法を用いて、富山県射水市において降水中水銀を測定したところ平均6.5ng/Lの水銀濃度が得られた。また、山岳地立山で積雪層位測定を実施した結果、大陸からの長距離輸送による黄砂の影響を受けたと推測される層には高濃度の水銀、カルシウム、硫酸が含まれていることが判明した。黄砂時に水銀の粒子径分布を調べた結果、水銀はカルシウムと硫酸の粒子径分布に近似しており、これらの物質が同時に輸送されている可能性が示唆された。

**Key Words :**mercury, alpine area, precipitation, long-range transport, Kosa

### 1. 諸言

水銀は、火山活動等の自然発生と、石炭燃焼や廃棄物焼却等の人為的発生により大気へ供給される<sup>1)</sup>。また、南米やアフリカ、東南アジアなどでは小規模な金採掘現場において大量の水銀が使用され、処理されことなく環境中に排出されている<sup>2,3)</sup>。大気へ放出された水銀は主にガス状水銀 (Hg(0)) として存在している<sup>4)</sup>。これは滞留時間が比較的に長いこと、水銀の長距離輸送による非汚染地域への影響が指摘されている。また、Hg(0)の一部は対流圏において海塩エアロゾルやオゾンとの光化学反応によって Hg(II)に酸化され<sup>5)</sup>、降水中に取り込まれて湿性沈着により生態系へ入り込む。さらには粒子状で存在する水銀や粒子に吸着した Hg(0)や Hg(II)も降水中に取り込まれて地表に到達するとも言われている<sup>6)</sup>。このように大気を介した長距離輸送を含め地球規模での環境中への水銀の拡散が現在懸念されている。2005 年国連環境計画 (UNEP) は水銀に関する Decision 23/91V を採択し、各国政府機関、国際機関、非政府組織ならびに民間組織に対して環境への水銀放出量と健康リスクの低減のためのパートナーシップの設立を求めた。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や高地における水銀の沈

着や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<sup>7)</sup>。また UNEP は 2009 年 2 月、水銀による健康被害や生態系への汚染を地球規模で防ぐため、水銀の排出を国際協力で削減する条約制定に向けた政府間交渉を 2010 年に開始し、2013 年までに制定を目指すことを決定するなど、水銀削減に向けた動きが活発化している<sup>8)</sup>。

本研究では水銀の越境移動と高地における水銀沈着を測定するために、山岳地での降水に含まれる水銀を保存・測定する手法を検討した。採取された降水中の水銀は、容器での保存時間の経過に伴い容器への器壁吸着や揮発により濃度が減少していく<sup>2)</sup>。これを抑えるためには酸化剤の添加が有効であるとされており、アメリカ合衆国環境保護庁 (EPA) では塩化臭素水の添加が推奨されている<sup>9)</sup>。しかしながら、塩化臭素水は酸化力が非常に強く、持ち運びが困難なため山岳地などでの観測には利用できない。そこで、アミノ酸の一種であるシステインの-SH 基と水銀との間に強い結合ができることに着目し、降水試料中にシステインを添加することで水銀を固定化させ損失を防ぎ、長期間の保存が可能となるような手法について検討した。また、大陸からの長距離輸送の影響が現れやすいと思われる日本海に面した山岳地の立山と富山県の平野部において降水中の水銀濃度を測定

した。その結果、黄砂粒子に付着して輸送される水銀の存在が示唆されたので、大気中粒子状水銀についても測定を行い長距離輸送による降水中水銀への影響についても検討した。

## 2. 方法

### (1) 山岳地での降水の採取・保存法

#### a) 試薬

試薬は特記しないものは、特級グレードを使用した。

#### b) 降水の採取・保存容器の検討

降水を採取・保存する容器としては容器への器壁吸着が少ないフッ素樹脂製またはガラス製の容器が推奨されている<sup>10)</sup>。しかし、フッ素樹脂製の容器は高価であるため、本研究ではフッ素樹脂より価格が安い、フッ素コーティング容器（Nalgene製）の使用を検討した。フッ素コーティング容器は高密度ポリエチレン容器の両表面にフッ素加工を施してあるため、溶剤の吸収と浸透を防ぐことができる。まず、この容器の洗浄法について検討した。2Lフッ素コーティング容器と1Lガラス容器を洗浄し、洗浄後の容器に純水を入れ室温で2日間放置した。放置後純水中の水銀濃度を測定し、容器内の残留水銀濃度を比較した。1Lガラス容器の洗浄法は硝酸(1+12)槽に1晩つけ込み、その後純水でよく洗浄した。一方、2Lフッ素コーティング容器はガラス容器と同様の洗浄法と純水を満たした容器に0.5v/v%塩化臭素水10mlまたは0.1w/v%L-システイン溶液20mlを加え1晩放置後、純水でよく洗浄したものとで比較した。

一般的によく普及している安価で壊れにくいポリエチレン製容器はHg(0)が容器の壁面を透過すると報告されてことから<sup>10)</sup>、降水の採取・保存容器としては不向きと判断し今回の検討から省いた。

#### c) システイン添加による保存法の検討

山岳地で降水を採取する場合、人力で運搬するため、降水量が多い場合には全量を持ち帰りは困難となり小分けして持ち帰ることとなる。また、アクセスが悪い場合には、降水試料の回収は定期的に行い、降水時から回収時まで時間がたっていることが予想される。従って小分けするまでの間に元の容器に水銀が付着しないような保存方法の検討が必要となる。また、ガラス容器は人力での運搬の際には破損が想定されるため、フッ素コーティング容器による保存の可否を検討した。

このような状態を想定して次の実験を行った。予め塩化臭素水で洗浄した2Lフッ素コーティング容器に0.1w/v%L-システイン溶液20mlを水銀濃度の減少防止剤（安定剤）として添加し降雨を富山県立大学屋上（富山県射

水市）にて採取した。採取開始から7日後に採取地点から実験室に降水を持ち帰ることを想定し、予め塩化臭素水で洗浄した2Lフッ素コーティング容器に降雨を移し替え小分けした。小分け後、室温で14日間保存し、採取期間と保存期間併せて降雨採取開始から21日後に水銀濃度を測定した。また、EPAで安定剤として推奨されている塩化臭素水を加えた条件（0.5v/v%塩化臭素水10ml）と安定剤なしの条件でも同時に実験を行い水銀濃度を測定した。そして安定剤を塩化臭素水とした時の結果を基準にシステインの安定剤としての効果を検討した。

さらに取扱いに注意が必要な塩化臭素水を使わずとも、降水中水銀の測定が可能であるのかを検討するため、上記の安定剤なしの条件で採取・保存した降雨を測定する際に、塩化臭素水の添加の有無を行い水銀濃度を測定し、比較した。

#### d) 試料水中に含まれる水銀の分析法

試料水中の水銀を還元可能な形態にし、さらには保存容器の壁面に吸着した水銀を脱着させるため、分析の少なくとも2時間前に0.5v/v%塩化臭素水を試料水1Lに対して5ml添加した。そこから200mlを分取し、2w/v%塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液1mlを添加し過剰な塩化臭素を失活させた。その後、50 v/v%硫酸10 ml、10 w/v%塩化スズ（有害金属測定用）溶液10 mlを順次添加し、水銀測定装置（日本インスツルメンツMA-2）を用いて還元気化金アマルガム捕集－加熱気化原子吸光光度法により水銀濃度を求めた。この操作を3回繰返し、ブランク値を差し引いた後の平均値で示している。なお、本装置の検出限界は0.03ngであるので200mlを分取した場合には0.15ng/Lとなる。

### (2) 降水中水銀の観測

#### a) 試料の採取

2010年12月16日～3月18日に富山県立大学屋上にて予め硝酸で洗浄したガラス容器を設置し、降雨または降雪を採取した（図-1）。降雨試料は予め0.1 w/v%L-システイン溶液を採取容器容量の1%添加した容器に採取し、室温で遮光保存し2週間以内に測定を行った。一方、降雪試料は室温で融解後、0.1 w/v%L-システイン溶液を試料量の1%添加し、室温で遮光保存した。そして2週間以内に測定を行った。

また、2011年4月16日～18日に立山（図-1）の西側中腹に位置する標高2450mの室堂平において積雪採取を行った。前年の11月上旬頃からの雪は降雪深6.46mであった。手作業で積雪を掘り、予め硝酸で洗浄したプラスチック製スコップを用いて、目視観察で茶色く見えた汚れ層とその前後の層（図-2）、計10か所で積雪を採取し、予め塩化臭素水で洗浄したフッ素コーティング容器に保存し

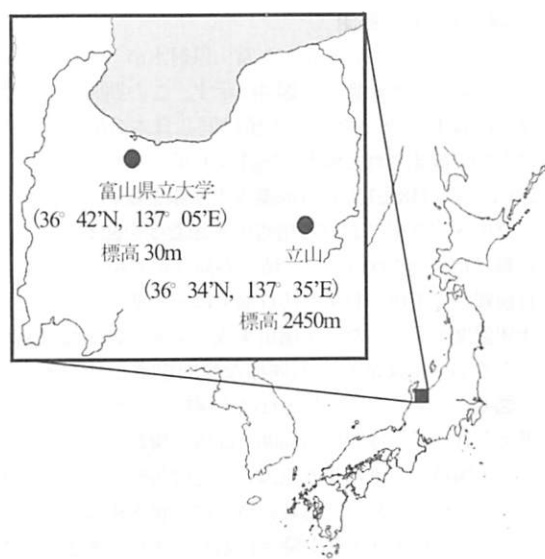


図-1 測定地点

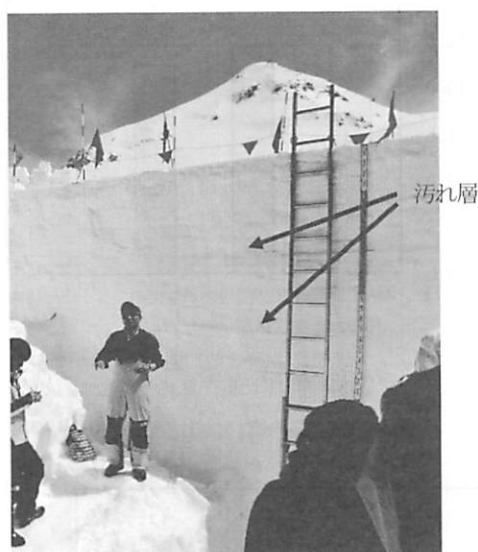


図-2 立山・室堂平の積雪の様子

た。積雪試料は融解させず富山県立大学に持ち帰り、翌日に室温で融解させ水銀濃度と試料中の主要イオン成分濃度を測定した。

#### b) 分析

水銀濃度の測定は2-(1)-d)の方法で行った。

積雪試料中の主要イオン成分は融解後孔径 $0.45\mu\text{m}$ のメンブレンフィルターでろ過し、イオンクロマトグラフ（陰イオン：DIONEX ICS2000, 分離カラムionPac AS18 溶離液KOH 23-40mol/l (グラジエント), サプレッサーASRS ULTRAILI, 陽イオン：DIONEX ICS1500, 分離カラム

ionPac CS12溶離液メタンスルホン酸 20mol/l, サプレッサー—CSRS ULTRAILI) を用いて分析した。

#### (3) 大気粒子状水銀の測定

##### a) 試料の採取

2011年5月2日～3日に富山県立大学屋上においてポンプで大気を吸引し、石英ろ紙であるPALFLEX QAT2000でろ過し大気中粒子状水銀の捕集を行った。この両日は黄砂が観測された。流量は28.3L/minで、吸引の前後でろ紙の質量を量り、大気粒子状物質濃度を求めた。また、このろ紙に付着した水銀量を測定した。なお、PALFLEX QAT2000の水銀ブランク値は6枚の平均で0.076ng/枚であった。

また、大気中粒子状物質の粒子径による分級が可能なローボリュームアンダーセンサンプラーを富山県立大学屋上に設置した。ローボリュームアンダーセンサンプラーは28.3L/minの流量で大気を吸引し、大気中の粒子状物質を8段階の粒子径に分級し、80mmの石英ろ紙上 (PALFLEX QAT2000) に捕集した。今回は2011年5月3日～9日の黄砂飛来時に捕集した。

##### b) 分析

ろ紙上の水銀濃度は水銀測定装置（日本インストルメンツMA-2）を用いて加熱気化金アマルガム捕集—加熱気化原子吸光光度法により測定した。ローボリュームアンダーセンサンプラーのろ紙は半分程度に切り、上記の方法で水銀分析を行った。また、残りの半分のろ紙は純水を用いて超音波抽出し、孔径 $0.45\mu\text{m}$ のメンブレンフィルターでろ過した後、水溶性成分を2-(2)-b)のイオンクロマトグラフで分析した。

### 3. 結果および考察

#### (1) 山岳地での降水の採取・保存法

##### a) 降水の採取・保存容器の検討

フッ素コーティング容器に塩化臭素水を加え洗浄したものはガラス容器を硝酸槽につけ込み洗浄したものと、ほぼ同じ水銀濃度までブランク値を下げる事ができた（表-1）。なお、表-1の水銀濃度は3回測定の平均値であ

表-1 容器の洗浄方法の比較

| 容器の種類       | 洗浄試薬  | 水銀濃度<br>(ng/L) | CV<br>(%) |
|-------------|-------|----------------|-----------|
| ガラス容器       | 硝酸    | 0.35           | 8.2       |
| フッ素コーティング容器 | 硝酸    | 0.71           | 1.5       |
| フッ素コーティング容器 | 塩化臭素水 | 0.38           | 5.7       |
| フッ素コーティング容器 | システイン | 0.73           | 3.8       |

る。一方、フッ素コーティング容器は硝酸槽へのつけ込み洗浄や、システインによる洗浄を行ってもブランク値を十分に下げることができなかった。フッ素コーティング容器を採取・保存容器として使用する際は、予め塩化臭素水での洗浄が必要となる。

## b) システイン添加による保存法の検討

安定剤なしで保存し測定前にも塩化臭素水を加えなければ水銀濃度は大幅に減少した(図-3)。一方、安定剤なしで保存しても、測定前に塩化臭素水を加えると、水銀濃度は大幅に回復した。これは容器に付着していた水銀が塩化臭素水の添加により溶液に溶出してきたものと考えられ、フッ素コーティングをしていても安定剤を入れないと容器への付着が生じることを示している。また、測定前に塩化臭素水を加われないと試料水中の水銀が $\text{Sn}^{2+}$ で還元可能な形態にならない可能性も考えられる。従って、降水中水銀を測定前には塩化臭素水を添加する必要がある。しかし、測定前に塩化臭素水を加えた場合にも、保存時に安定剤を加えないと安定剤としてシステインや塩化臭素水を添加した場合と比較して約1割濃度が低下した。すなわち、安定剤がない状態で降水を移し替えると約1割水銀が損失した。しかしL-システインを添加することで容器の移し替えによる水銀損失が起こることなく、降雨採取開始から21日間は水銀濃度に変化はなかった(図-3)。従って山岳地では、降雨採取容器にL-システインを添加することによって採取容器への付着を抑えたうえで、フッ素コーティング容器に分取して持ち帰り、測定前に塩化臭素水を添加して測定するという手法をとれば、少なくとも降雨採取開始から21日間は保存が可能であることがわかった。なお、図-3の水銀濃度は3回測定の実測値であり、そのCV値2.2~16.7%であった。

## (2) 降水中水銀の観測

前述の手法を用い測定した富山県射水市(平野部)における降水中水銀濃度を図-4に示す。この期間の平均濃度は $6.5\text{ng/L}$ であった。この値は同じ日本海側の松江市において観測された値<sup>11)</sup>  $7.3\text{ng/L}$ より低かった。しかし、2月上旬には $18\text{ng/L}$ という高濃度の水銀を観測した。

立山・室堂平における積雪中水銀濃度を図-5に示す。縦軸は地表面を $0\text{cm}$ とし、積雪の高さを表現している。目視観察で茶色く見えた汚れ層ではその前後の層に比べ水銀濃度が高かった。土壌由来成分である非海塩由来カルシウム( $\text{nss-Ca}^{2+}$ )とも同様な傾向を示したことから(図-6)、茶色く見えた汚れは土壌粒子の堆積であると考えられ、積雪期間中は周囲一面雪に覆われていることから土壌粒子の堆積する原因としては黄砂である可能性が高い。松江においても黄砂時に粒子状水銀濃度が高くなり、この粒子状水銀が降水に取り込まれて水銀湿性沈着量も高くなると報告されている<sup>11)</sup>。立山・室堂におい

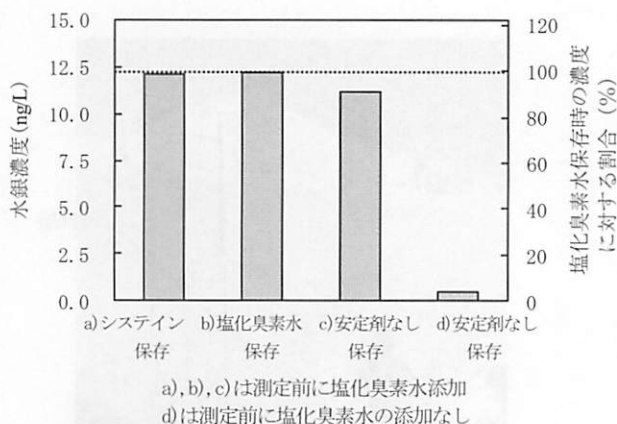


図-3 安定剤の違いによる降水中水銀濃度

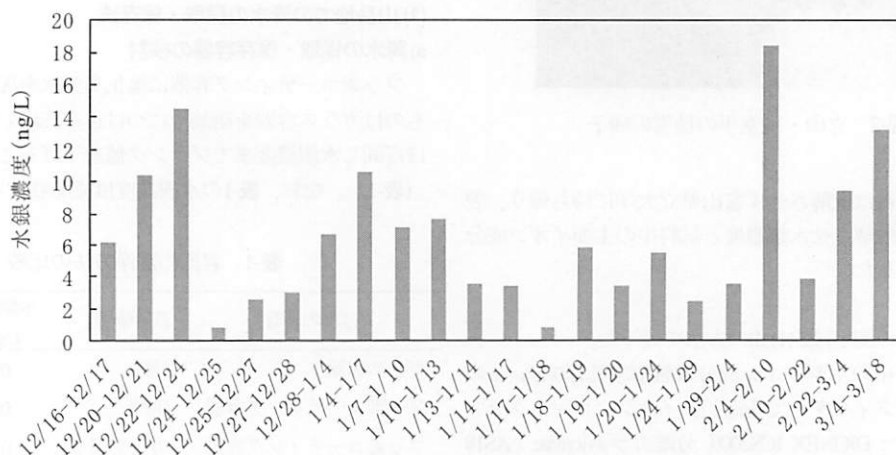


図-4 富山県射水市における降水中水銀濃度

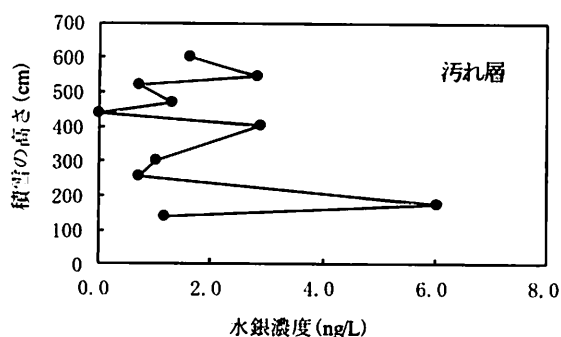


図-5 室堂平における積雪中水銀濃度

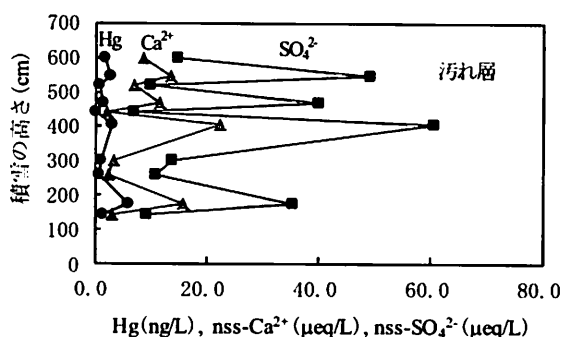


図-6 積雪中水銀と  $\text{nss-Ca}^{2+}$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  の関係

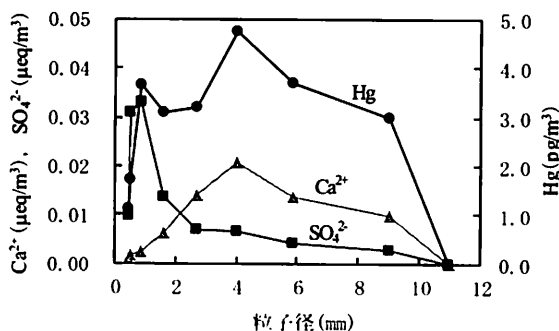


図-7 粒子径別 Hg,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度

ても同様な現象が観測された。

非海塩由来硫酸 ( $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ) も水銀や  $\text{nss-Ca}^{2+}$  と同様な傾向がみられ (図-6)、これらの物質が大陸から長距離輸送されている可能性が高い。

2011年5月2日～3日に平野部で黄砂が観測された時の大気粒子状物質の濃度は  $0.19\text{mg/m}^3$  であった。またこの粒子に含まれる水銀濃度を測定したところ  $0.066\text{mg/kg(ppm)}$  であった。中川は土壌水銀のバックグラウンド値が地域に関係なく  $0.03\text{ppm}$  以下と報告しており<sup>12)</sup>、この値と比較すると2倍以上であった。黄砂の沈着量を年間  $1\sim 5\text{ t/km}^2$  とすると<sup>13)</sup>、年間  $66\sim 330\text{mg/km}^2$  の水銀が

黄砂に付着して沈着していることになる。また、アンダーセンサンプラーを用いて測定した黄砂時の水銀の粒子径は図-7に示すように  $0.9\mu\text{m}$  付近と  $4\mu\text{m}$  付近にピークを持った2山の分布となった。この分布は  $0.9\mu\text{m}$  付近にピークをもつ硫酸と  $4\mu\text{m}$  付近にピークをもつカルシウムの分布を合成した形状となっており、水銀はカルシウムや硫酸と同期して輸送されている可能性が高い。このことは、室堂の降雪中の水銀、カルシウム、硫酸の挙動と一致する。

#### 4. 結論

降水採取容器にL-システインを添加することによって、水銀損失を抑えた試料の分取・持ち帰りが可能となった。システインはアミノ酸の一種であるため、塩化臭素水ほど持ち運びに注意をすることはなく、山岳地でも試料を採取して保存することができる。この手法を用い、富山県の平野部で水銀濃度を測定したところ平均  $6.5\text{ng/L}$  の水銀濃度を観測した。さらに、山岳地である立山・室堂平において積雪中の水銀濃度を測定した結果、黄砂の影響を受けたと思われる層 (汚れ層) の水銀濃度が高くなった。この層では水銀、カルシウム、硫酸の濃度が高かった。平野部において黄砂粒子中の水銀、カルシウム、硫酸の粒子径分布を測定した結果、水銀の粒子分布はカルシウムや硫酸と一致した。水銀はカルシウムや硫酸と同期して輸送されている可能性が示唆された。

謝辞：「本研究の一部は、環境省の環境研究総合推進費 (B-1008)、文部科学省の科学研究費 (課題番号 20510017、22404013) の支援により実施された。

#### 参考文献

- 1) 丸本幸治, 坂田昌弘: 大気中の水銀に関する研究の現状, 地球化学, Vol.34, pp.59-75, 2000.
- 2) Saulo Rodrigues Pereira Filho: ENVIRONMENTAL AND HEALTH ASSESSMENT IN TWO SMALL-SCALE GOLD MINING AREAS-INDONESIA FINAL REPORT SULAWESI AND KALIMANTAN, RT2004-016-00 - Technical Final Report to UNIDO, 2004.
- 3) Stephan Bose-O'Reilly, Beate Lettmeyer, Raffaella Matteucci Gothe, Christian Beinhoff, Uwe Siebert, Gustav Drasch: Mercury as a serious health hazard for children in gold mining areas, Environmental Research, Vol.107 (1), pp.89-97, 2008.
- 4) Oliver Lindqvist, Kjell Johansson, Lage Bringmark, Birgitta Tinn, Mats Aastrup, Arne Andersson, Gunnar Hovsenius, Lars Håkanson, Åke

- Iverfeldt and Markus Meili : Mercury in the Swedish environment — Recent research on causes, consequences and corrective methods , Water, Air, and Soil Pollution, Vol.55, pp.xi-261, 1991.
- 5) American Chemical Society, Chem. & Eng. News, Vol.15, pp.40, 2002.
- 6) 丸本幸治, 坂田昌弘 : 大気中の水銀に関する研究の現状, 地球科学, Vol. 34, pp. 59-75, 2000.
- 7) 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) (参照 2011-5-23) .
- 8) 環境省「国連環境計画（UNEP）における水銀管理に関する検討について」,  
<http://www.env.go.jp/chemi/tmms/2101/mat03.pdf> (参照 2011-5-23) .
- 9) EPA : Method 1631, Revision E:Mercury in Water by Oxidation, Purge and Trap, and Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry,  
<http://www.caslab.com/EPA-Methods/PDF/EPA-Method-1631.pdf> (参照 2011-5-23) .
- 10) Steven Lindberg and Stephen Vermette : Workshop on sampling mercury in precipitation for the national atmospheric deposition program, Atmospheric Environment, Vol.29(11), pp.1219-1220, 1995.
- 11) 丸本幸治, 坂田昌弘 : 日本海側における水銀等化学成分の大気中濃度と湿性沈着量の季節変動, 環境科学会誌, Vol. 20(1), pp. 47-60, 2007.
- 12) 中川良三 : 環境土壌中の残留水銀の形態および動態, 地球環境, Vol. 13, pp. 245-252, 2008.
- 13) 独立行政法人国立環境研究所 コラム「黄砂の話」,  
<http://www.nies.go.jp/kankyo/kankyogi/08/05.html> (参照 2011-8-22) .

(2011.5.30 受付)

## The preservation method for trace mercury in precipitation on alpine areas and the long-range transportation of mercury along with calcium and sulfate

Yuka SERIKAWA<sup>1</sup>, Tomonori KAWAKAMI<sup>1</sup> and Koichi WATANABE<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Dept. of Environmental Engineering, Faculty of Engineering, Toyama Prefectural University

The concentration of mercury in the precipitation decreases during sampling and preservation due to adherence to the bottle wall. To prevent the loss of mercury from the precipitation, addition of L-cysteine which is not so dangerous as BrCl solution, was found to be effective especially when it is applied to the sampling on the alpine areas. The concentration of mercury in the precipitation was measured by using this technique in Imizu City, Toyama. The mean concentration of mercury was 6.5ng/L. The mercury concentration in the snowfall was measured Tateyama alpine area with an altitude of 2450m as well. High concentration was found not only for mercury but also for calcium and sulfate in the Kosa Layers, indicating that they were transported simultaneously from the continent. The size distribution analysis for Kosa particles also showed that mercury could be simultaneous transported with calcium and sulfate.