

徳島県における大気中水銀濃度について（第3報）

徳島県立保健製薬環境センター

森兼 祥太・平井 裕通・立木 伸治

Studies of Atmospheric Mercury Concentration at Tokushima Area (III)

Shota MORIKANE, Hiromichi HIRAI, and Shinji TATSUKI

Tokushima Prefectural Public Health, Pharmaceutical and Environmental Sciences Center

要 旨

徳島県内における大気中水銀濃度の実態把握を目指し、県内2地点の大気中総水銀、粒子状水銀及び金属元素について、2019年度と2020年度の各季節5日間に調査を行った。県内における大気中総水銀濃度は、毎月県が実施している有害大気汚染物質モニタリング調査結果の値と同程度であり、季節毎の変動幅も小さいことが確認できた。粒子状水銀濃度に関しては、環境省が実施しているバックグラウンド地点における測定結果より高かったものの、粒子状水銀の大気中総水銀濃度に占める割合は平均で1%程度、最大でも4%未満と低かった。

調査研究期間に粒子状水銀とともに測定した他の金属元素、総大気浮遊粒子状物質及び粒子状水銀濃度との相関関係を調査したところ、徳島においては、粒子状水銀濃度とセレン、アンチモン及び亜鉛濃度について有意な相関がみられ、廃棄物焼却、あるいは石炭燃焼が粒子状水銀濃度に寄与していると推測された。

Key words : 大気中水銀 atmospheric mercury, 水銀に関する水俣条約 Minamata Convention on Mercury

I はじめに

「水銀に関する水俣条約」は、水銀の一次採掘の禁止から貿易、水銀添加製品や製造工程、大気への排出、水銀廃棄物に係る規制に至るまで、水銀が人の健康や環境に与えるリスクを低減するための包括的な規制を定める条約である。この条約は2013年10月に国際連合環境計画（UNEP）の政府間交渉委員会で採択され、日本は2016年2月に締結し、2017年8月に発効されている。

水俣条約の的確かつ円滑な実施を確保するため、「大気汚染防止法の一部を改正する法律」をはじめとする関連法令等が公布され、2018年4月1日より水銀大気排出規制が開始された。このように有害物質としての水銀への関心は昨今再度高まっており、大気中水銀の実態調査の必要性が考えられた。

徳島県における大気中の水銀濃度に関する調査としては、三宅ら¹⁾²⁾や、犬伏ら³⁾の調査があるが、近年にはまとまった期間の調査はされていない。1998年から有害大気汚染物質モニタリング調査として、毎月1回約24時間の試料採取と分

析は実施されているが、月1回の調査で、本県における大気中水銀濃度の挙動を含む実態を把握することは困難であると考えられた。

そこで、県内の大気中水銀濃度の実態を把握するとともに、水銀以外の金属元素等、他の大気汚染物質との関連性についても検討し、県内大気中水銀濃度についての知見を深めることを目的とした調査結果について報告する。

II 測定地点及び方法

1 試料採取地点

徳島（徳島保健所：徳島市新蔵町3丁目80番地）

大湊（阿南市武道館横：阿南市大湊町210-2）

2 試料採取期間

2019年度および2020年度の各季節の連続する5日間に実施した。試料採取時間は午前10時～翌朝9時の23時間とした。採取期間の詳細は表1のとおりである。

表1 試料採取期間

年度	春季	夏季	秋季	冬季
2019	5/13～5/18	7/22～7/27	10/21～10/26	1/20～1/25
2020	5/18～5/23	7/27～8/1	10/26～10/31	1/25～1/30

3 試料採取方法および分析方法

大気中総水銀試料の採取は、環境省の「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」⁴⁾に則り、金アマルガム捕集管を用いて流量0.5 L/minのポンプで行い、日本インスツルメンツ株式会社製の気中水銀測定装置WA-5Aを用いて加熱気化冷原子吸光法にて測定した。

また、大気中の粒子状水銀を、紀本電子工業株式会社製のハイボリウムエアサンプラーを用いて、1000 L/minでPTFE（ポリテトラフルオロエチレン）製ろ紙に捕集し、マイルストーンゼネラル株式会社製の全自動水銀測定装置DMA-80を用いて加熱分解・金アマルガム捕集・加熱気化原子吸光法にて測定した。

水銀以外の金属元素については、粒子状水銀を採取したのと同じろ紙の一部を、「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」⁴⁾に則り、株式会社アントンパール・ジャパン製の酸分解濃縮装置Multiwave PROを用いて金属元素を分解、濃縮したのち、アジレント・テクノロジー株式会社製の誘導結合プラズマ質量分析装置Agilent 7800 ICP-MSにより定量した。

Ⅲ 結果及び考察

表2に、採取期間における各地点の大気中総水銀濃度の推移を示す。大気中総水銀濃度は概ね徳島と大湊で同様の変動傾向を示し、環境中の有害大気汚染物質による健康リスクの低減を図るための指針となる数値（指針値）である40 ng/m³の10分の1未満の値で推移していることが確認できた。季節間で比較してもその差は小さいとみなせるが、冬季にやや高く、秋季にやや低いという結果であり、これは調査前の予想とは異なるものであった。丸本ら⁵⁾は、土壌からの水銀発存量には温度、日射量及び土壌水分量が大きく影響することを確認している。また、三宅ら⁶⁾が行った本県の過去の調査でも、5月から7月の濃度が高く、水銀濃度と他の大気汚染物質及び気象条件との相関係数は湿度が最も高かったと報告している。近年では、村野ら⁹⁾は、広島市において、6月から

8月に濃度が高くなる傾向にあったと報告しており、これらの報告から、夏季に濃度が高いという結果が得られると予想したからだ。一方で、福岡ら⁷⁾は、大気中から地表面に沈着した水銀の再揮散によって大気中総水銀濃度が支配されているのであれば、暖候期に濃度は上昇することが予想されるが、我が国における大気中総水銀のモニタリングデータにはこのような傾向は見られず、地表面からの再揮散が大気中総水銀濃度を決める主要な因子とはなっていないと考えられると述べている。本県の調査地点は、他の自然発生源、あるいは人為発生源の影響が大気中総水銀濃度の支配要因になっている可能性について検討する必要性が考えられた。

環境省では、国内の発生源による影響を直接受けにくい、いわゆるバックグラウンド地点として、沖縄県の辺戸岬と秋田県の男鹿半島においてモニタリング調査を実施し、データを公開している⁸⁾。これらのデータと、本県の有害大気汚染物質モニタリング調査の結果、さらに全国の調査結果について、大気中総水銀濃度の年平均値の推移⁹⁾を表3に示す。本県の有害大気汚染物質モニタリング調査における大気中総水銀の採取分析は、大湊と北島（北島町立北島南小学校）の2地点で行っている。両地点ともバックグラウンド地点より若干高い値で推移しているものの、今回の調査研究期間の平均値とほぼ同等であり、現在の月1回の有害大気汚染物質モニタリング調査により、県内の大気中総水銀濃度は適切に把握できていると考えられた。

次に、採取期間における各地点の大気中粒子状水銀濃度の推移を表4に示す。大気中水銀の形態別割合については、一般的には90%以上がガス状の金属水銀として占められており、粒子状水銀については、その大気総水銀濃度に占める割合はわずかであると知られている。本調査についても、表2、4の結果から粒子状水銀の形態別割合を計算しても、全期間平均で1%以下であり、最大でも4%未満という結果であった。一方で、粒子状水銀は、水に溶けにくいガス状水銀と異なり、大気中寿命は短く、湿性または乾性沈着により除去されやすいという特徴を持つため、日間変動や測定地点ごとの差が出やすいと調査前に予想していた。実際、今回の調査期間においても、粒子状水銀濃度は、徳島より大湊において高く、ま

表2 試料採取期間における大気中総水銀濃度（単位は全て ng/m³、zzzは欠測を表す、太字は地点、季節ごとの最大値）

年度		2019					2020					平均値
季節	地点	1日目	2日目	3日目	4日目	5日目	1日目	2日目	3日目	4日目	5日目	
春	徳島	2.0	2.5	2.3	2.1	2.0	2.8	2.3	2.1	2.3	2.2	2.3
	大湊	1.9	2.4	2.3	2.4	1.5	2.3	2.9	2.0	2.1	2.6	2.2
夏	徳島	2.5	2.3	2.2	1.6	1.9	2.2	2.9	2.3	2.4	2.1	2.2
	大湊	zzz	1.9	2.7	2.2	1.8	1.7	2.5	2.1	2.4	1.9	2.1
秋	徳島	1.9	2.2	1.9	1.8	2.0	1.9	1.9	2.2	2.5	1.8	2.0
	大湊	1.6	1.8	2.1	2.2	2.2	2.6	2.4	2.3	1.9	1.6	2.1
冬	徳島	2.6	2.6	2.6	3.2	2.6	2.1	1.8	2.6	2.3	2.1	2.5
	大湊	2.3	2.3	3.0	3.1	2.2	3.0	1.9	2.2	2.2	1.8	2.4

表3 モニタリング調査地点における大気中総水銀濃度の推移

	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020
北島	2.2	2.7	1.9	2.0	2.0	2.2	1.8
大湊	2.0	2.0	1.8	2.3	1.9	1.9	1.9
全国平均	2.0	1.9	1.9	1.9	1.9	1.8	
辺戸岬	1.7	1.7	1.7	1.6	1.6	1.7	
男鹿半島	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.5	

(単位は全て ng/m³)

た冬季に高いという傾向がみられた。日ごとの変動を表す変動係数も、徳島 79.7%、大湊 82.7%と大きかった。

環境省のバックグラウンド地点における粒子状水銀濃度のモニタリング調査データ⁸⁾と比較すると、辺戸岬と男鹿半島の2019年度の年平均値はそれぞれ0.002 ng/m³、0.006 ng/m³と、本県の結果よりもかなり低い値となっていた。同年度の最大値については、それぞれ0.054 ng/m³、0.235 ng/m³という結果であるが、これは日平均値ではなく、形態別水銀連続測定装置を用いて得られた時間値の最大値であるため、直接の比較は難しいと考えられる。また、バックグラウンド地点での測定に用いられる自動測定装置には、2.5 µm/m³以下の微小粒子中の水銀濃度をモニターしているため、粗大粒子も含めて分析した当センターの結果よりも低い値になることは自然なことであると考えられた。

続いて、調査研究期間に粒子状水銀とともに測定した他の金属元素、総大気浮遊粒子状物質（以下「TSP」という。）及び粒子状水銀濃度との相関関係を表5に示した。粒子状水銀（表5及び6中ではHg(p)と表記）は、亜鉛、セレン及びアンチモンについて相関係数 $r > 0.6$ という結果であり、t検定を行ったところ有意であった($p < 0.01$)。これらの元素は廃棄物焼却や、石炭燃焼、自動車交通等の指標とされる元素だが、自動車部品には水銀は使用されていないことや、ガソリン、軽油中の水銀濃度は非常に低いことから、徳島においては、廃棄物焼却、あるいは石炭燃焼が粒子状水銀濃度へ寄与していると推測する。一方、大湊においては、調査を行ったいずれの元素も、相関係数 r は0.6を下回った。この理由についての解釈は難しいが、大湊においては、粒子状水銀以外の金属元素についても、相関係数 r が0.6を上回るものが徳島における結果よりも少ないという結果であったことが関係しているのではないかと予想している。大湊の金属元素

濃度については、大気中総水銀濃度と同様、毎月の有害大気汚染物質モニタリング調査を実施している。著者はこの機会などを利用し、解析や評価に資するデータの蓄積に努めていけば、新たな知見が得られるのではないかと期待しており、2021年度からは有害大気汚染物質モニタリング調査で得られた試料について、金属元素の多元素測定を開始したところである。

本調査研究期間の各季節5日間は、いずれの期間も環境省が定めている微小粒子状物質（以下「PM_{2.5}」という。）の成分分析用試料採取の統一期間に該当する。PM_{2.5}の成分分析を実施した徳島において、PM_{2.5}質量濃度、粒子状水銀濃度及びPM_{2.5}中の金属元素濃度の相関行列を表6に示す。ここで、粒子状水銀濃度については、分粒したものではなく、ハイボリウムエアサンプラーで捕集したTSP中の濃度であることを予め断っておく。粒子状水銀濃度は、表5と同じく、亜鉛とセレンについて有意な相関があるという結果であり、さらにカリウム、マンガン及び銅についても有意な相関を示した。アンチモンについても、相関係数 $r \approx 0.6$ という結果であった。セレンやアンチモンについては、PM_{2.5}中の濃度が、ほぼTSP中の濃度に等しいという結果を既に得ていることから、この結果はそれを反映しているとみなせる。他の元素についても全体的に相関係数 r が表5の値よりも大きくなっていることについては、より粒径の小さい金属成分濃度との相関が強かったということで、表5での考察と同じく、やはり燃焼等の人為的発生源の影響を受けていると推測した。

IV まとめ

徳島県内2地点の大気中総水銀、粒子状水銀及び金属元素について、2019年度と2020年度の各季節5日間に調査を行った。県内における大気中総水銀濃度は、毎月県が実施している有害大気汚染物質モニタリング調査結果の値と同程度であり、季節毎の変動幅も小さいことが確認できた。粒子状水銀濃度に関しては、環境省が実施しているバックグラウンド地点における測定結果より高かったものの、粒子状水銀の大気中総水銀濃度に占める割合は平均で1%程度、最大でも4%未満と低かった。

表4 試料採取期間における大気中粒子状水銀濃度

(単位は全て ng/m³、太字は地点、季節ごとの最大値、*は定量下限値未満のデータ)

年度		2019					2020					平均値
季節	地点	1日目	2日目	3日目	4日目	5日目	1日目	2日目	3日目	4日目	5日目	
春	徳島	0.009	0.007	0.008	0.015	0.009	0.005	0.013	0.008	0.013	0.007	0.010
	大湊	0.009	0.015	0.017	0.009	0.010	0.041	0.035	0.009	0.017	0.018	0.018
夏	徳島	0.005	0.010	0.013	0.004	0.008	0.003*	0.008	0.013	0.044	0.016	0.013
	大湊	0.017	0.029	0.018	0.017	0.019	0.004*	0.030	0.015	0.018	0.011	0.019
秋	徳島	0.009	0.006	0.015	0.009	0.011	0.012	0.011	0.015	0.018	0.007	0.011
	大湊	0.009	0.007	0.035	0.012	0.016	0.030	0.031	0.027	0.019	0.012	0.020
冬	徳島	0.035	0.014	0.058	0.039	0.016	0.013	0.008	0.015	0.022	0.008	0.023
	大湊	0.025	0.023	0.113	0.027	0.014	0.065	0.008	0.017	0.035	0.009	0.034

表5 総大気浮遊粒子状物質中の各金属元素濃度と粒子状水銀濃度の相関について ($r > 0.60$ のものに太字, 網掛け)

徳島	Na	Al	K	Ca	Ti	V	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Se	Sb	Ba	Pb	Hg(p)	TSP
Na																		
Al	0.44																	
K	0.50	0.92																
Ca	0.63	0.84	0.82															
Ti	0.42	0.97	0.92	0.85														
V	-0.01	0.02	0.01	0.03	-0.01													
Mn	0.30	0.74	0.80	0.60	0.74	0.08												
Fe	0.35	0.86	0.85	0.80	0.87	-0.12	0.85											
Ni	0.00	-0.02	0.02	0.01	0.00	0.61	0.10	-0.10										
Cu	0.08	0.40	0.51	0.37	0.47	0.16	0.67	0.59	0.09									
Zn	0.06	0.36	0.50	0.33	0.42	-0.15	0.71	0.71	0.03	0.67								
As	0.29	0.42	0.58	0.44	0.43	-0.19	0.39	0.48	-0.14	0.15	0.48							
Se	-0.03	0.21	0.42	0.17	0.25	-0.06	0.66	0.56	0.05	0.64	0.87	0.44						
Sb	-0.16	0.28	0.41	0.15	0.36	-0.07	0.57	0.47	0.04	0.65	0.66	0.27	0.60					
Ba	0.21	0.79	0.88	0.71	0.84	-0.05	0.77	0.86	-0.03	0.64	0.70	0.58	0.57	0.61				
Pb	0.24	0.54	0.63	0.54	0.57	-0.30	0.58	0.72	-0.18	0.37	0.70	0.75	0.59	0.50	0.76			
Hg(p)	-0.04	0.11	0.31	-0.01	0.14	-0.10	0.56	0.32	0.01	0.51	0.62	0.27	0.69	0.64	0.37	0.39		
TSP	0.57	0.67	0.79	0.62	0.68	0.10	0.80	0.70	0.15	0.60	0.57	0.41	0.59	0.37	0.64	0.48	0.50	

大潟	Na	Al	K	Ca	Ti	V	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Se	Sb	Ba	Pb	Hg(p)	TSP
Na																		
Al	0.17																	
K	0.38	0.88																
Ca	0.03	0.74	0.65															
Ti	0.14	0.93	0.81	0.63														
V	-0.25	-0.18	-0.19	-0.08	-0.09													
Mn	-0.35	-0.04	-0.10	0.33	0.02	0.49												
Fe	0.04	0.81	0.76	0.65	0.74	-0.21	-0.09											
Ni	-0.32	0.11	0.05	0.13	0.12	0.38	0.29	0.30										
Cu	-0.01	0.49	0.52	0.45	0.41	-0.32	-0.22	0.77	0.35									
Zn	-0.17	0.39	0.48	0.44	0.35	-0.15	0.00	0.78	0.36	0.79								
As	0.15	0.48	0.64	0.30	0.44	-0.17	-0.16	0.54	-0.01	0.43	0.44							
Se	-0.06	0.19	0.40	0.10	0.20	-0.03	-0.11	0.59	0.32	0.59	0.76	0.41						
Sb	-0.26	0.26	0.36	0.32	0.26	-0.14	-0.02	0.61	0.42	0.78	0.85	0.42	0.73					
Ba	-0.33	0.30	0.25	0.63	0.27	0.31	0.73	0.31	0.38	0.19	0.33	0.12	0.19	0.35				
Pb	-0.04	0.57	0.60	0.75	0.48	-0.14	0.21	0.66	0.22	0.55	0.68	0.51	0.37	0.55	0.46			
Hg(p)	-0.14	0.04	0.15	0.28	-0.02	-0.09	0.24	0.11	0.35	0.12	0.31	0.05	0.28	0.39	0.35	0.35		
TSP	0.45	0.54	0.70	0.34	0.48	0.04	-0.09	0.53	0.10	0.34	0.31	0.34	0.43	0.23	0.11	0.20	0.04	

調査研究期間に粒子状水銀とともに測定した他の金属元素、

TSP 及び粒子状水銀濃度との相関関係を調査したところ、徳島においては、粒子状水銀濃度とセレン、アンチモン及び亜鉛濃度について有意な相関がみられ、廃棄物焼却、あるいは石炭燃焼が粒子状水銀濃度に寄与していると推測された。一方、大潟においては、徳島より粒子状水銀含む金属元素間の相関係数が全体的に低い傾向にあり、このような結果になった理由についてさらなる調査が必要と考えられた。

今後は、毎月の有害大気汚染物質モニタリング調査において、優先取組物質とされている5種類の金属元素（バリウム、マンガン、クロム、ニッケル、ヒ素）以外の金属元素についても同時測定を実施し、大潟における大気中金属元素濃度に関するデータを蓄積し、水銀等の金属元素の発生源調査等に活用していきたい。

参考文献

- 1) 三宅崇仁, 庄野修, 片田正巳, 徳島県における大気中水銀濃度について, 徳島県保健環境センター年報 (No.10, 1992)
- 2) 三宅崇仁, 庄野修, 徳島県における大気中水銀濃度について(第2報), 徳島県保健環境センター年報 (No.11, 1993)

- 3) 犬伏宏行, 片田正巳, 阿南市周辺の大気中水銀の変動, 徳島県保健環境センター年報 (No.17, 1999)
- 4) 環境省: 有害大気汚染物質測定方法マニュアル, <http://www.env.go.jp/air/osen/manual2/>, (2021年8月20日現在)
- 5) 丸本幸治, 坂田昌弘, 土壌からの水銀発生量とその変動要因, 地球化学, **39**, 183-196 (2005)
- 6) 村野勢津子, 宮野高光, 細末次郎, 他, 広島市における大気中水銀濃度調査結果, 広島市衛生研究所年報, **35**, 124-126 (2016)
- 7) 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, **13**, 181-191 (2008)
- 8) 環境省: 平成31年度大気中水銀バックグラウンド濃度等のモニタリング調査結果について, <https://www.env.go.jp/press/108491.html>, (2021年8月20日現在)
- 9) 環境省: 令和元年度大気汚染状況について(有害大気汚染物質モニタリング調査結果報告), https://www.env.go.jp/air/osen/monitoring/mon_r01/index.html, (2021年8月20日現在)

表6 微小粒子状物質中の各金属元素濃度と総大気浮遊粒子状物質中の粒子状水銀濃度の相関について

($r > 0.60$ のものに太字, 網掛け)

徳島	Na	Al	K	Ca	Ti	V	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Se	Sb	Ba	Pb	Hg(p)	PM2.5
Na																		
Al	0.33																	
K	0.20	0.50																
Ca	0.65	0.42	-0.01															
Ti	0.21	0.96	0.56	0.24														
V	-0.06	-0.21	-0.14	-0.22	-0.18													
Mn	-0.11	0.28	0.58	-0.14	0.37	-0.25												
Fe	0.06	0.71	0.67	0.10	0.77	-0.30	0.81											
Ni	-0.11	-0.22	-0.01	-0.30	-0.15	0.84	0.03	-0.14										
Cu	-0.11	0.26	0.64	-0.08	0.36	-0.11	0.82	0.76	0.12									
Zn	-0.03	0.19	0.52	0.00	0.27	-0.21	0.82	0.73	0.13	0.86								
As	0.14	0.32	0.61	-0.04	0.41	-0.26	0.46	0.55	-0.11	0.45	0.55							
Se	-0.10	0.16	0.73	-0.20	0.26	-0.14	0.87	0.74	0.08	0.90	0.85	0.54						
Sb	-0.11	0.23	0.59	-0.19	0.36	-0.06	0.43	0.45	0.07	0.58	0.44	0.28	0.51					
Ba	0.16	0.68	0.75	0.12	0.72	-0.11	0.50	0.70	0.03	0.56	0.47	0.58	0.49	0.53				
Pb	0.08	0.22	0.56	0.06	0.28	-0.31	0.69	0.63	-0.14	0.59	0.65	0.54	0.70	0.37	0.39			
Hg(p)	0.01	0.04	0.61	-0.12	0.15	-0.17	0.65	0.47	0.17	0.60	0.69	0.36	0.71	0.60	0.32	0.57		
PM2.5	-0.05	0.38	0.36	-0.01	0.40	-0.17	-0.05	0.23	0.40	0.20	0.07	0.25	0.13	0.01	0.49	-0.07	-0.05	