

## 大気中有害金属類等の実測結果（中間報告）

### 1. 調査の目的

バックグラウンド地域における大気中有害金属類等の環境監視システムを構築するための試行調査として、形態別水銀の連続測定を行うとともに、粒子状物質及び降水に含まれる有害金属類等の測定を行った。

今後、試行調査の結果を踏まえ、バックグラウンド地域の環境監視に適用可能な測定手法について検討を行う予定である。

なお、本資料は中間報告であり、データ等については変更される可能性がある。

### 2. 調査地点

中国大陸等からの気塊が到達する頻度が高く、わが国のバックグラウンド濃度を的確に把握できる場所として、沖縄本島の北端に位置する辺戸岬大気・エアロゾル観測ステーションを調査地点として選定した。

辺戸岬大気・エアロゾル観測ステーションは、大気中の気体成分、エアロゾル成分に関する測定を行うことで、大陸起源の気塊を含めた、アジア地域の大気質の変化等を把握するための基盤となる観測データベースを確立するため、国立環境研究所が平成 17 年に設置した施設である。

表 2-1 大気中有害金属類等の調査地点

地点名称	辺戸岬大気・エアロゾル観測ステーション (Cape Hedo Atmosphere and Aerosol Monitoring Station : CHAAMS)
管理者	独立行政法人 国立環境研究所
所在地	沖縄県国頭郡国頭村字宜名真長根原 1000
緯度経度	北緯 26.87° 東経 128.26°
バックグラウンド地点としての特徴	沖縄本島の北端に位置し、中国大陸や朝鮮半島からの気塊が到来する頻度が高く、また東南アジアなど南方からの気塊や、バックグラウンドである太平洋の気塊をとらえることも可能である。東アジアにおける有害金属類等の分布と輸送の把握に適した地点である。国連環境計画 (UNEP) によって進められている ABC (Atmospheric Brown Clouds-Asia) プロジェクトの日本における Major Site の一つとして認定されており、日本における観測のスーパーサイト（様々な項目の観測が行え、国内外の複数の研究機関・大学などが共同して観測に参加できる施設）として、国立環境研究所を中心に観測研究が進められている。また、隣接する国設酸性雨測定局では、主に降水やいくつかのガス状汚染物質の測定が行われている。

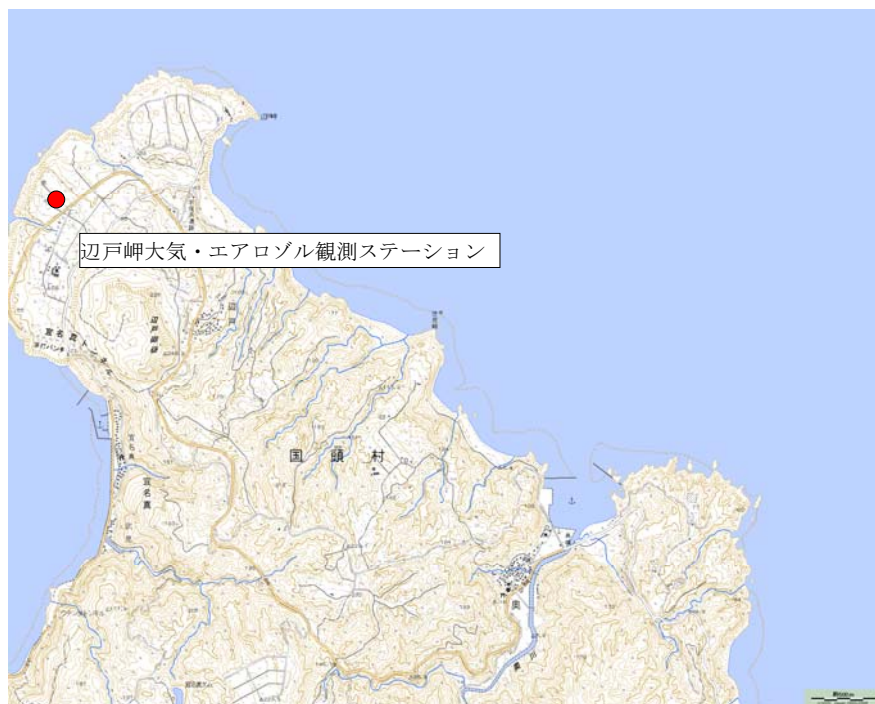
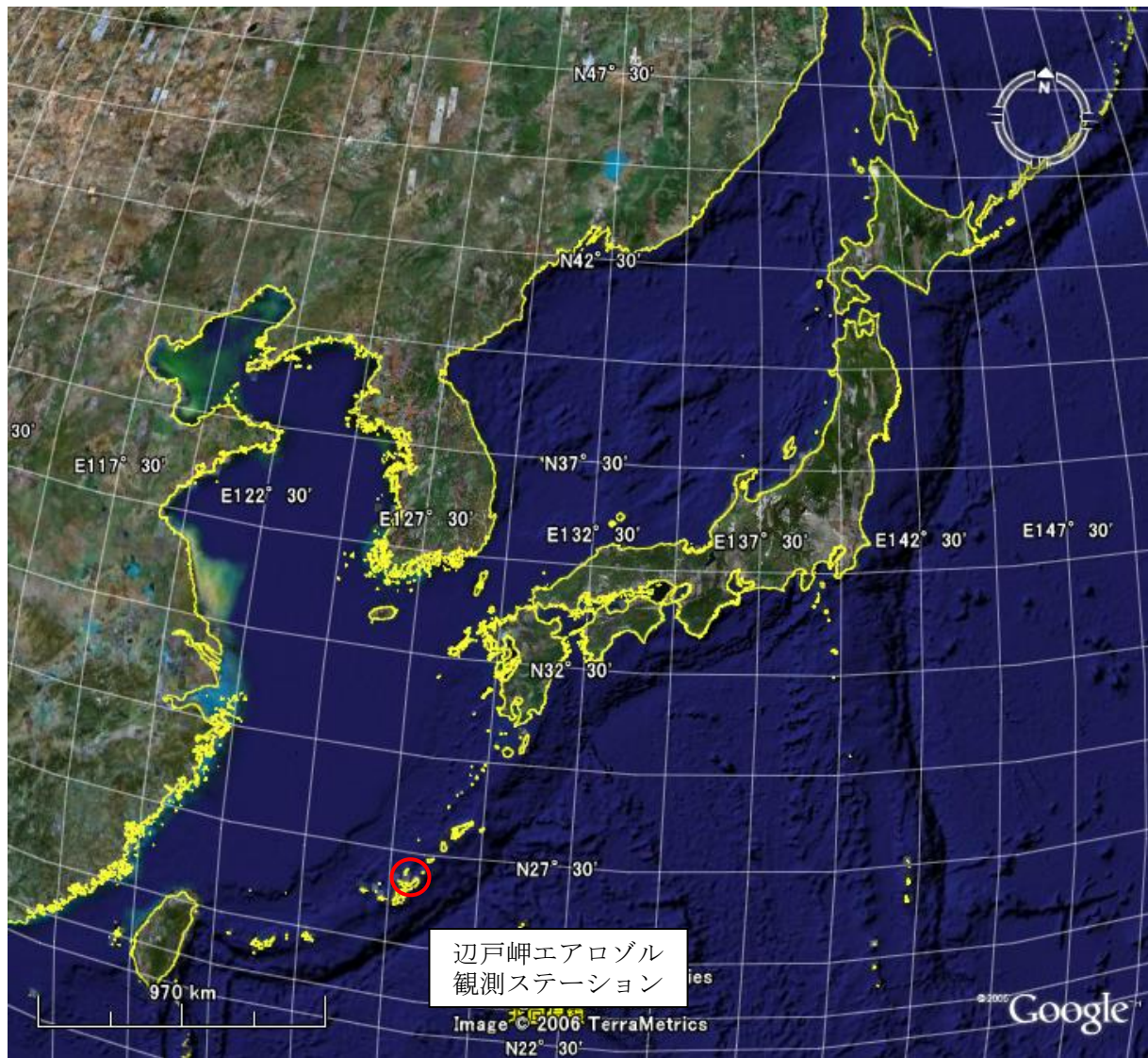


図 2-1 辺戸岬大気・エアロゾル観測ステーションの位置

### 3. 調査期間

平成 19 年 4 月 1 日～平成 20 年 3 月 31 日（測定は平成 19 年 2 月に開始）

### 4. 調査内容

調査内容は表 4-1 に、調査項目の詳細は表 4-2 に示すとおりである。

なお、水銀については、化学的な形態によって環境中の挙動等が異なっているため、形態別の濃度を把握することが重要であり、国外では、化学形態別濃度の測定を実施している機関がある。このことを踏まえ、本調査では、水銀については、自動形態別水銀連続測定装置を用いて、ガス状水銀（0 価、2 価）と粒子状水銀別の測定を行うこととした。

表 4-1 調査項目及び調査方法等

区分		調査項目		調査方法	サンプリング時間	測定頻度及び期間
現地調査	大気質	形態別水銀	ガス状水銀(0 価、2 価)、粒子状水銀	Tekran 社製形態別水銀連続測定装置により測定	—	連続測定 ×1 年間
			ガス状水銀(0 価)	環境省マニュアル法により試料を採取し、室内分析	24 時間	1 回/週×1 年間
		粒子状物質	鉛、カドミウム、銅、亜鉛、砒素、クロム、バナジウム、ニッケル等	ローボリウムエアサンプラーにより試料を採取し ICP/MS により室内分析	7 日間	1 回/週 ×1 年間
	降水	粒子状物質と同じ		降水捕集装置により試料を採取し、水銀は EPA method 1631 に準じ、その他の金属は ICP/MS により室内分析	1 月間	1 回/月 ×1 年間
資料調査	気象データ（風向・風速、気温、湿度、降水量、気圧等）		既存観測データの入手・解析による	—	—	

表 4-2 有害金属類等の測定項目

区分	番号	測定項目		備 考		
				RoHS	大防法	有害大気
形態別水銀	1	ガス状 0 価	Hg(0)	●		●
	2	ガス状 2 価	Hg(2)			
	3	粒子状水銀	Hg(P)			
粒子状物質 ・ 降水	4	鉛	Pb	●	●	
	5	カドミウム	Cd	●	●	
	6	銅	Cu			
	7	亜鉛	Zn			
	8	砒素	As			●
	9	クロム	Cr	●		●
	10	バナジウム	V			
	11	ニッケル	Ni			●
	12	セレン	Se			
	13	アンチモン	Sb			
	14	バリウム	Ba			
	15	コバルト	Co			
	16	マンガン	Mn			●
	17	スズ	Sn			
	18	テルル	Te			
	19	タリウム	Tl			
20	ベリリウム	Be			●	
21	水銀 (降水のみ)	Hg	●		●	
22	アルミニウム	Al				
23	鉄	Fe				
24	カルシウム	Ca				
25	ナトリウム	Na				
26	カリウム	K				

注) 1. アルミニウム～カリウムの 5 物質は、土壌、黄砂、海塩粒子の代表的な指標成分として分析を行った。

2. RoHS : 欧州連合 (EU) の特定有害物質使用制限 (RoHS) 指令の規制対象物質
3. 大防法 : 大気汚染防止法に基づく有害物質
4. 有害大気 : 大気汚染防止法に基づく有害大気汚染物質

#### 4.1 形態別水銀

Tekran 社製自動形態別水銀連続測定装置（下表参照）を用いて形態別水銀（ガス状水銀(0 価、2 価)、粒子状水銀)の連続測定を行った。なお、点検及びデータの回収頻度は1回/週を基本とした。形態別水銀連続測定装置の概要を表4-3に示す。

また、自動形態別水銀連続測定と合わせて、1回/週の頻度で、「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」（平成11年3月 環境庁）に準じ、金アマルガム捕集加熱気化冷原子吸光法によるガス状水銀(0 価)の測定を行った。吸引速度は0.5 L/min、捕集時間は24時間とした。

表 4-3 形態別水銀連続測定装置の概要

形態別水銀連続測定装置（Tekran 社製） 検出部：Model 2537A 捕集部：Model 1130、Model 1135	
測定範囲 (ng/m <sup>3</sup> )	0.1～10,000
検出下限 (ng/m <sup>3</sup> )	0.1 (7.5L サンプル)
流量 (L/min)	0.5～1.5
試料採取間隔	2.5～60min (ガス状(0 価)：5min、ガス状(2 価)・粒子状：60min)
測定頻度	1時間値を2時間毎（1日12回測定）

備考) 平成19年6月に測定装置の交換を行った。

#### 4.2 粒子状物質

サンプリングは、全粒子（TSP）を対象とし、ローボリウムエアサンプラーを用いて7日間連続採取（1回/週）した。ローボリウムエアサンプラーの概要を以下に示す。

- ・流量 : 約20 L/min
- ・捕集方式 : 多チャンネル式の自動捕集装置
- ・フィルター : 47mm、孔径0.3μm、テフロンフィルター

採取試料の分析は、「有害大気汚染物質測定方法マニュアル 大気中の重金属類の多元素同時測定方法」（環境省、平成18年2月）に準じてICP-MS(誘導結合プラズマ質量分析計)により行った。

### 4.3 降水試料

感雨計により自動的に降水試料のみを採取できる降水サンプラーを用いて降水試料を採取した。試料の採取容器は化学物質が吸着しにくいテフロン製とし、水銀が保管容器から揮発する影響を抑えるため、降水の回収をほぼ降雨後1週間以内に行うようにした。

降水中の総水銀濃度の分析は、米国環境保護庁の方法(Measurement of Mercury in Water ; EPA method 1631)に準じ、還元気化-金アマルガム-冷原子吸光分析法により測定した。その他の金属類は、「有害大気汚染物質測定方法マニュアル 大気中の重金属類の多元素同時測定方法」(環境省、平成18年2月)に準じてICP/MSにより測定した。

なお、水銀の揮発を防ぐためには容器にあらかじめ塩酸を入れることが望ましいが、ステーション内では様々な研究者が微量化学物質を測定しており、それらの測定に対する塩酸を入れることによる影響が不明なため、本調査では塩酸を入れていない。

## 5. 調査結果

### 5.1 形態別水銀

#### 1) 測定結果の概要

形態別水銀濃度の測定は2007年2月から実施しているが、装置採取部の汚染及び高湿度の影響等によりデータの信頼性に問題があったため、測定装置の検証を2007年夏季から秋季に実施した。ここでは、測定装置の検証を終えた2007年10月16日以降の測定結果を示した。形態別水銀濃度の経時変化を図5-1に示す。

形態別水銀はいずれも10月から11月中旬までは比較的低濃度で安定して推移していたが、11月中旬以降から濃度のピークがみられるようになった。濃度のピークは12月及び1月に特に顕著にみられた。

また、月別の測定結果の概要を表5-1及び図5-2に示す。0価水銀の月平均値は1.3～1.7 ng/m<sup>3</sup>の範囲にあり、1月に最も高かった。1時間値は0.8～4.4 ng/m<sup>3</sup>の範囲にあり、11月以降に比較的高い値が観測された。

2価水銀及び粒子状水銀の月平均値はそれぞれ16～30 pg/m<sup>3</sup>、13～25 pg/m<sup>3</sup>であり、0価水銀と同じように1月に最も高かった。2価水銀及び粒子状水銀の1時間値の濃度範囲はともに数 pg /m<sup>3</sup>未満から100pg/m<sup>3</sup>の範囲であった。

形態別水銀の構成比は表5-2に示すとおりであり、大部分を0価水銀が占め、2価水銀及び粒子状水銀が占める割合は数%未満であった。

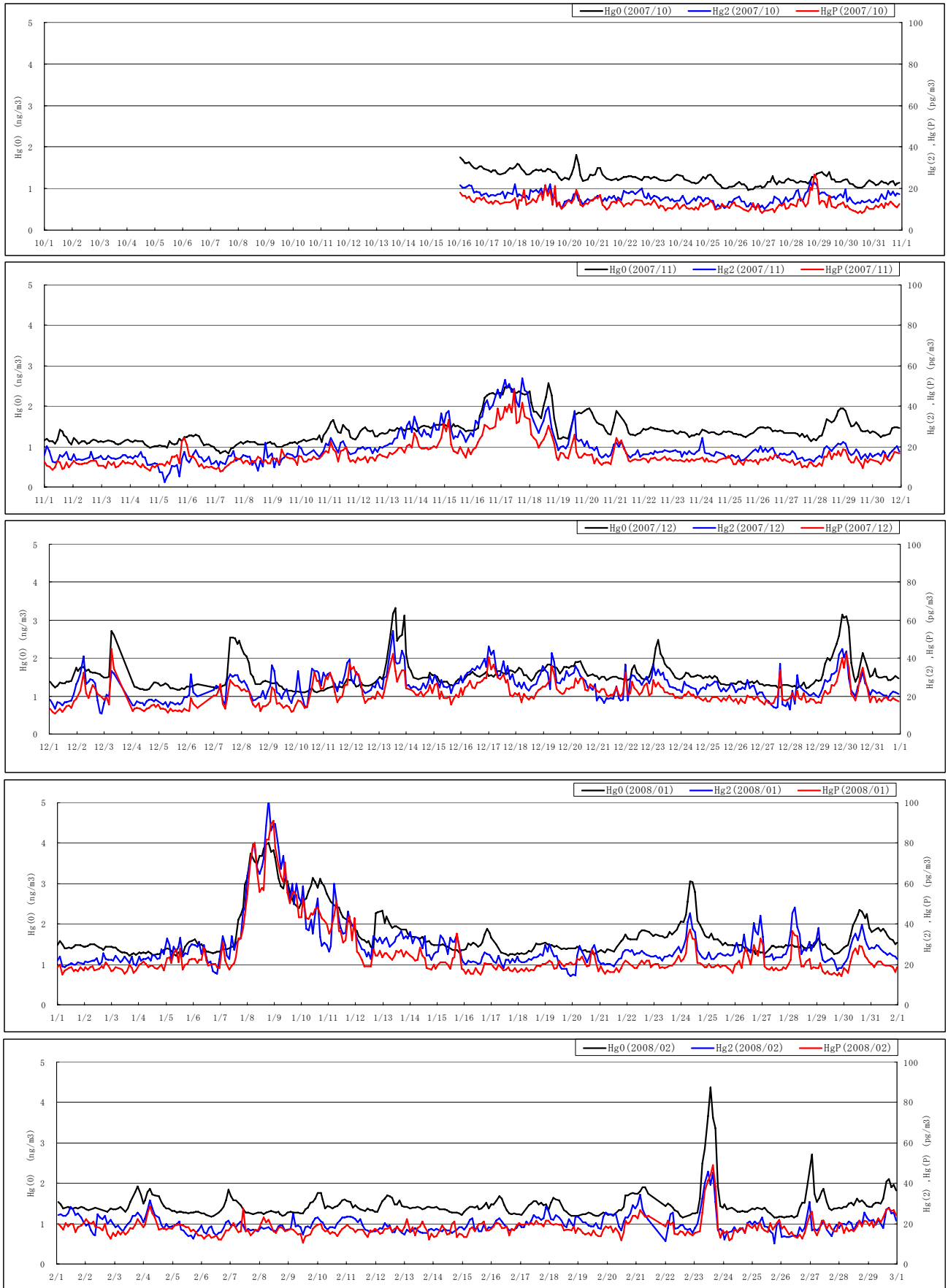


図 5-1 形態別水銀濃度の経時変化 (2007/10/16~2008/2/29)



表 5-1 形態別水銀濃度の月別測定結果 (2007/10/16~2008/2/29)

区分	項目	2007/10	2007/11	2007/12	2008/01	2008/02	2008/03
Hg(0)	平均値(ng/m3)	1.3	1.4	1.5	1.7	1.5	
	中央値(ng/m3)	1.2	1.3	1.5	1.5	1.4	
	最小値(ng/m3)	1.0	0.8	1.1	1.2	1.1	
	最大値(ng/m3)	1.8	2.6	3.3	4.0	4.4	
	標準偏差(ng/m3)	0.2	0.3	0.4	0.6	0.3	
	データ数(時間)	185	349	347	362	332	
	欠測率(%)	50.3	3.1	6.7	2.7	4.6	
Hg(2)	平均値(pg/m3)	15.8	19.6	25.5	29.8	19.8	
	中央値(pg/m3)	15.5	16.9	24.9	25.5	18.8	
	最小値(pg/m3)	10.3	2.3	10.9	14.3	10.1	
	最大値(pg/m3)	23.2	53.8	54.4	101.7	45.8	
	標準偏差(pg/m3)	2.7	8.5	7.0	13.2	4.5	
	データ数(時間)	185	349	347	362	332	
	欠測率(%)	50.3	3.1	6.7	2.7	4.6	
Hg(P)	平均値(pg/m3)	12.8	15.7	21.5	25.0	18.2	
	中央値(pg/m3)	12.5	13.7	20.6	20.1	17.5	
	最小値(pg/m3)	8.3	7.8	10.6	14.0	10.7	
	最大値(pg/m3)	26.9	47.8	45.0	90.9	49.0	
	標準偏差(pg/m3)	2.8	6.2	6.1	13.1	4.3	
	データ数(時間)	185	349	347	362	332	
	欠測率(%)	50.3	3.1	6.7	2.7	4.6	
Hg計	平均値(ng/m3)	1.3	1.4	1.6	1.8	1.5	
	中央値(ng/m3)	1.3	1.4	1.5	1.5	1.4	
	最小値(ng/m3)	1.0	0.9	1.1	1.3	1.2	
	最大値(ng/m3)	1.9	2.6	3.4	4.2	4.5	
	標準偏差(ng/m3)	0.2	0.3	0.4	0.6	0.3	
	データ数(時間)	185	349	347	362	332	
	欠測率(%)	50.3	3.1	6.7	2.7	4.6	

表 5-2 形態別水銀の構成比

区分	項目	2007/10	2007/11	2007/12	2008/01	2008/02	2008/03
Hg(0)	平均値(ng/m3)	1.3	1.4	1.5	1.7	1.5	
	構成比(%)	97.8	97.5	97.0	96.9	97.5	
Hg(2)	平均値(pg/m3)	15.8	19.6	25.5	29.8	19.8	
	構成比(%)	1.2	1.4	1.6	1.7	1.3	
Hg(P)	平均値(pg/m3)	12.8	15.7	21.5	25.0	18.2	
	構成比(%)	1.0	1.1	1.4	1.4	1.2	

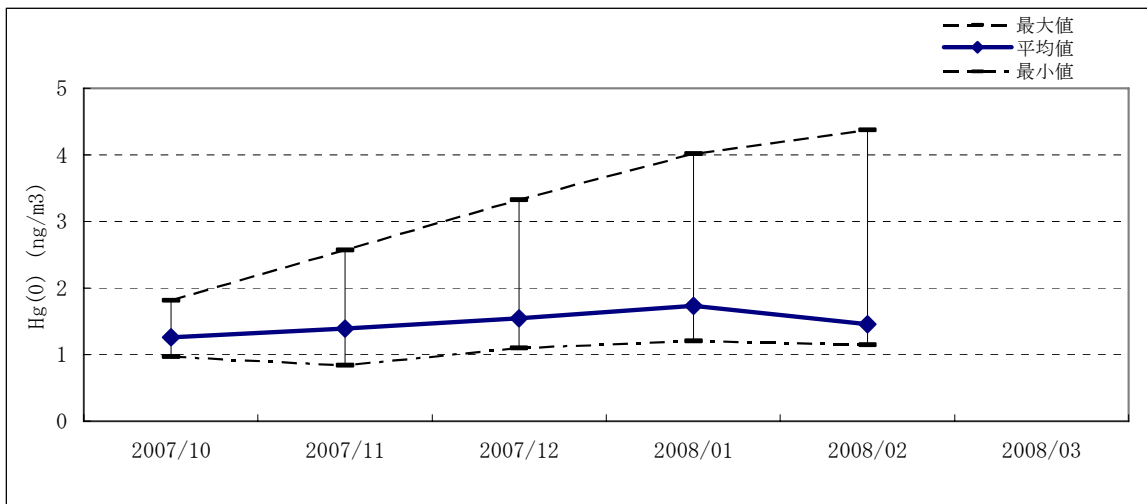


図 5-2(1) 形態別水銀濃度の月別測定結果 (Hg(0))

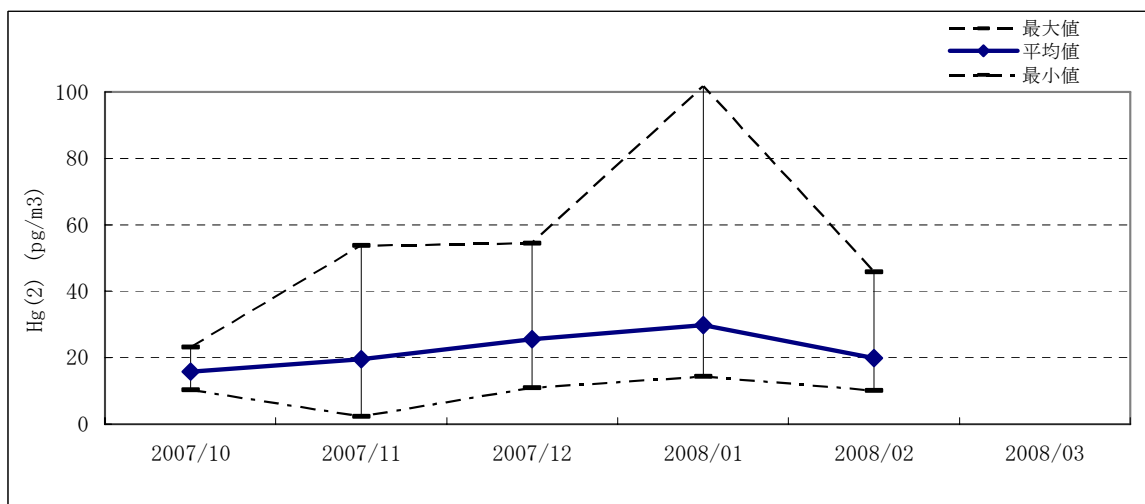


図 5-2 (2) 形態別水銀濃度の月別測定結果 (Hg(2))

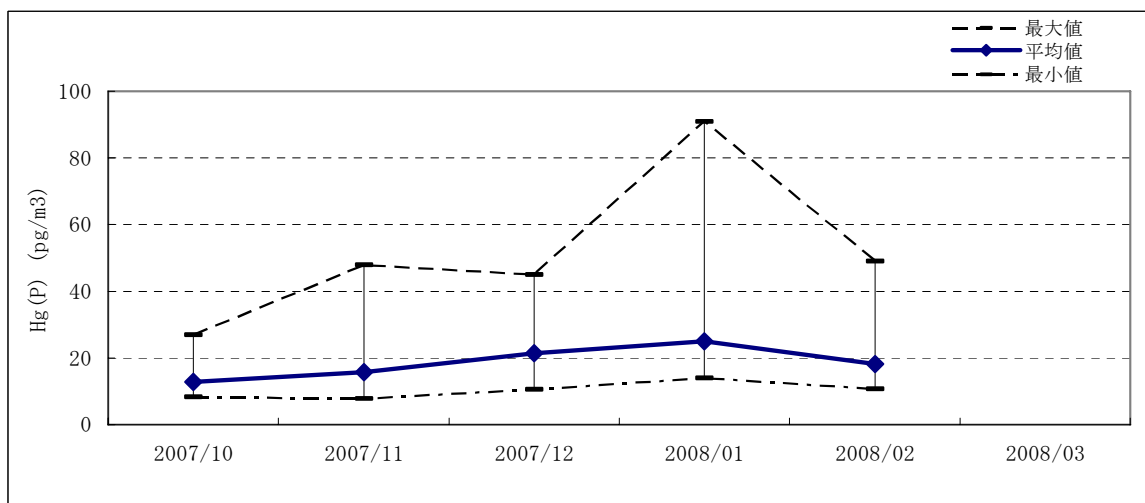


図 5-2 (3) 形態別水銀濃度の月別測定結果 (Hg(P))

## 2) 連続測定装置と環境省マニュアル法による測定値の比較

2007年10月22日～2008年3月4日の19データについて、Tekran社製の形態別水銀連続測定装置による測定結果と環境省マニュアル法（「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」（平成11年3月 環境庁））による測定結果の比較を表5-3及び図5-3に示す。

Tekranによる測定結果は平均1.5 ng/m<sup>3</sup>（1.1～2.8 ng/m<sup>3</sup>）、環境省マニュアル法による測定値は平均1.8 ng/m<sup>3</sup>（1.3～2.3 ng/m<sup>3</sup>）であり、Tekranと環境省マニュアル法の測定値はやや異なるもののその差は平均で0.3 ng/m<sup>3</sup>と小さく、測定方法による濃度の違いは小さいと考えられる。

表 5-3 環境省マニュアル法による測定結果との比較(Hg(0))

(ng/m<sup>3</sup>)

	平均値	最小	最大
TEKRAN	1.5	1.1	2.8
環境省マニュアル法	1.8	1.3	2.3

期間：2007年10月22日～2008年3月4日（19データ）

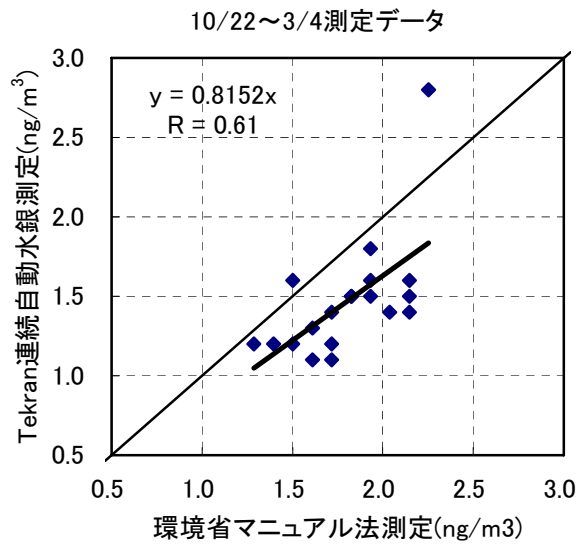
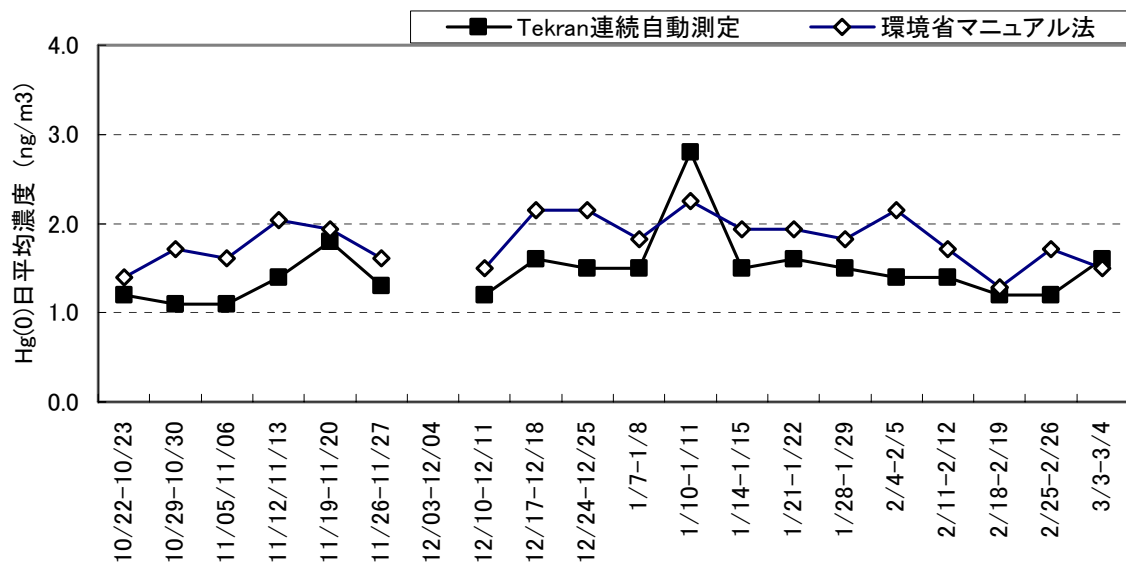


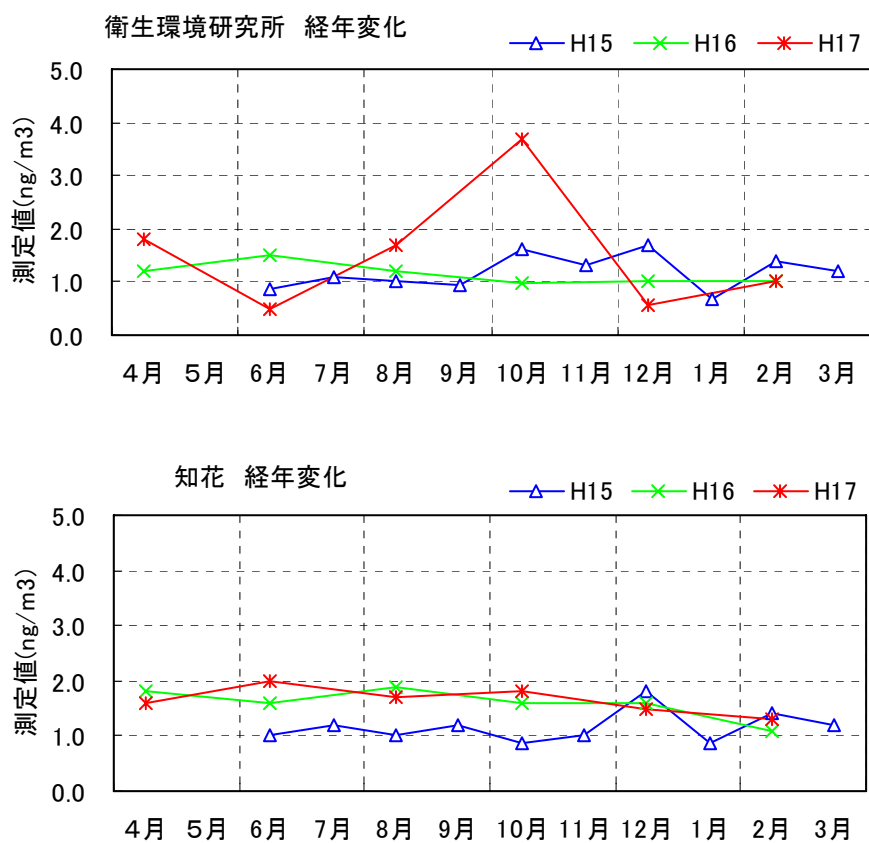
図 5-3 連続測定装置と環境省マニュアル法による測定値の比較 (Hg(0))

### 3) 国内における水銀測定結果

自治体が継続して実施している大気汚染調査結果のうち、沖縄県大里村、沖縄市の平成15年度から17年度のHg(0)濃度の測定結果を図5-4に示す。

Hg(0)濃度はおおむね1~4ng/m<sup>3</sup>の範囲にあり、衛生環境研究所の平成17年度を除くと、調査月ごとの濃度の変化は比較的少ない。

本調査とは調査場所及び時期が異なるため、濃度そのものを比較することはできないが、沖縄県の測定では10月から2月はおおむね1~2ng/m<sup>3</sup>の範囲にある。



測定地点

衛生環境研究所（沖縄県大里村、一般環境大気測定局）  
知花局（沖縄県沖縄市、自動車排出ガス測定局）

出典：環境省有害大気汚染マップ

図 5-4 Hg(0)濃度の既存測定結果(平成15~17年度)

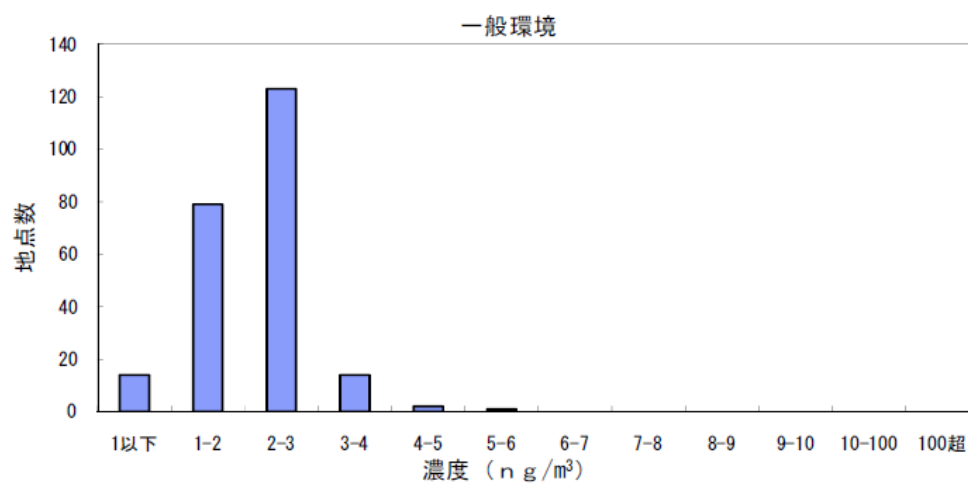
また、参考として、全国 200 地点における平成 18 年度の水銀濃度測定結果の概要を以下に示す。

表 5-4 Hg(0)濃度のモニタリング調査結果の概要(平成 18 年度)  
(ng/m<sup>3</sup>)

項目	地域	地点数	指針値	超過地点数	平均	最小	最大
ガス状水銀(0 価)	一般環境	200 (233)	40	0 (0)	2.2 (2.2)	0.73 (0.73)	4.8 (5.9)

注) 下段は年平均値として評価することができないデータ等も含めた数値である。

出典：環境省「平成 18 年度有害大気汚染物質モニタリング調査結果」



出典：環境省「平成 18 年度有害大気汚染物質モニタリング調査結果」

図 5-5 Hg(0)濃度のモニタリング調査結果の概要(平成 18 年度)

#### 4) 時刻別平均濃度・風向別平均濃度

##### (1) 時刻別平均濃度

形態別水銀の時刻別平均濃度を図 5-6 に示す。

Hg(0)、Hg(2) 及び Hg(P) とともに、時刻による大きな濃度変化はなかった。

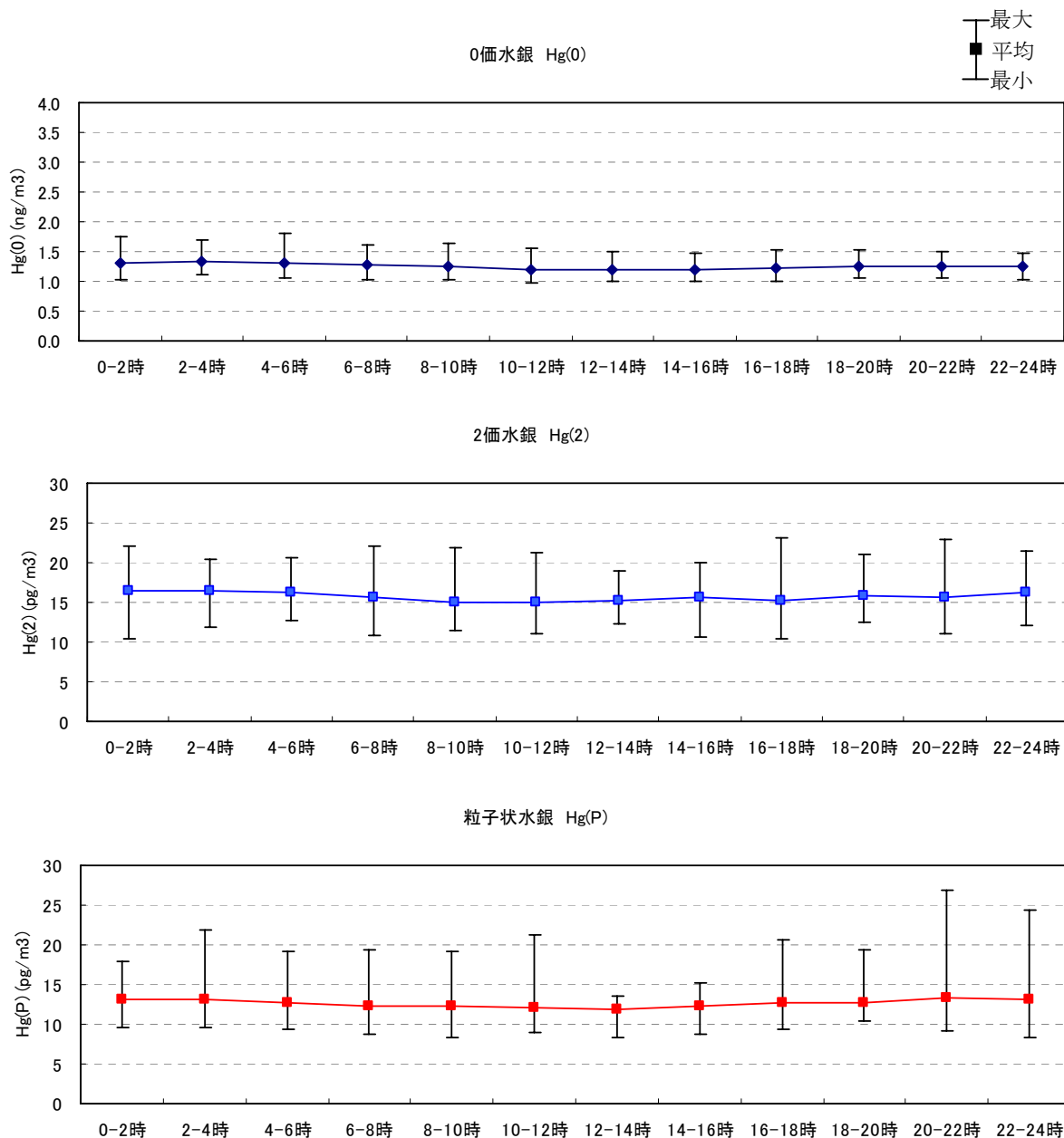


図 5-6(1) 形態別水銀の時刻別平均濃度 (2007/10/16~10/31)

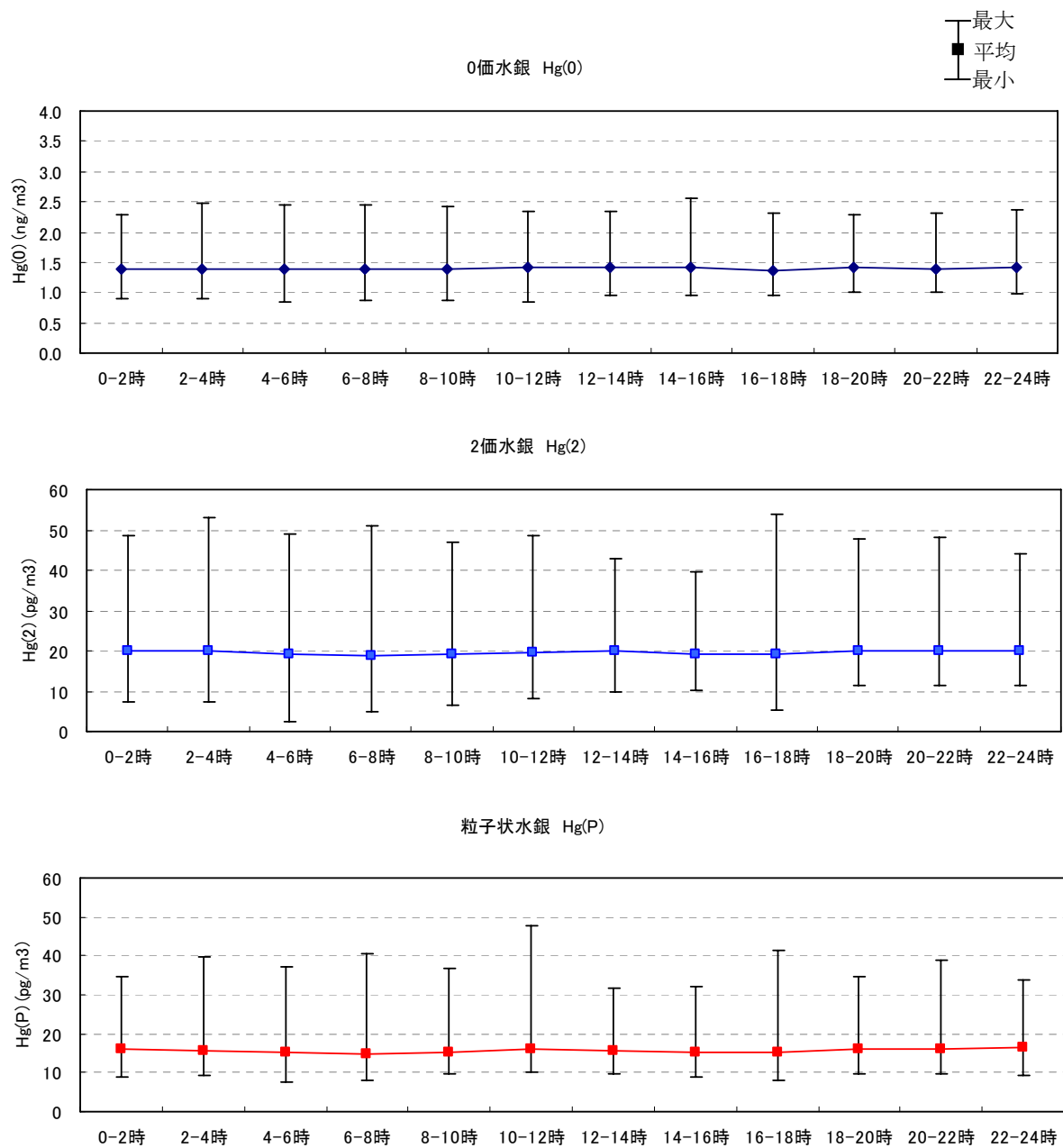


図 5-6(2) 形態別水銀の時刻別平均濃度 (2007/11/1~11/30)



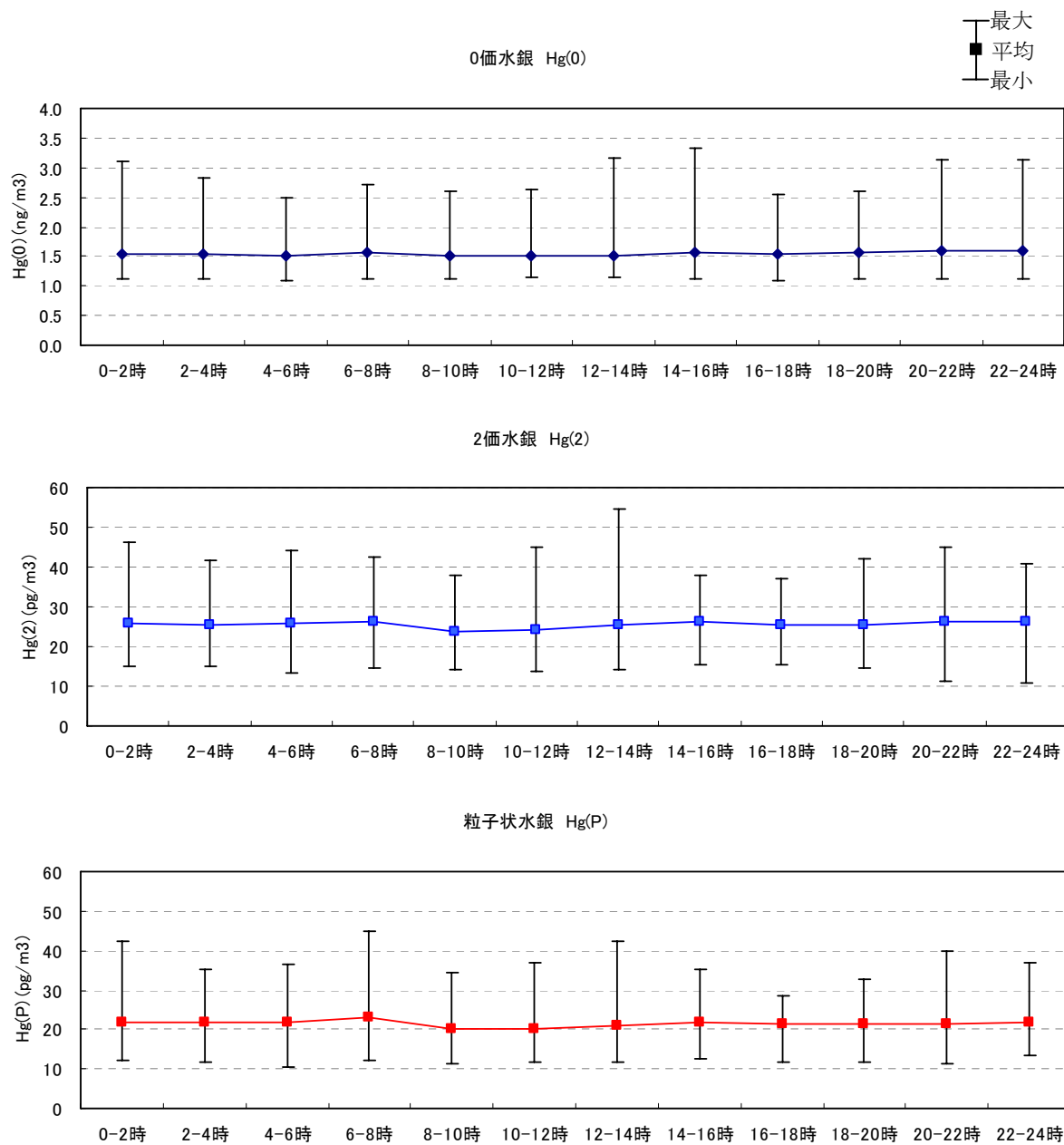


図 5-6(3) 形態別水銀の時刻別平均濃度 (2007/12/1~12/31)

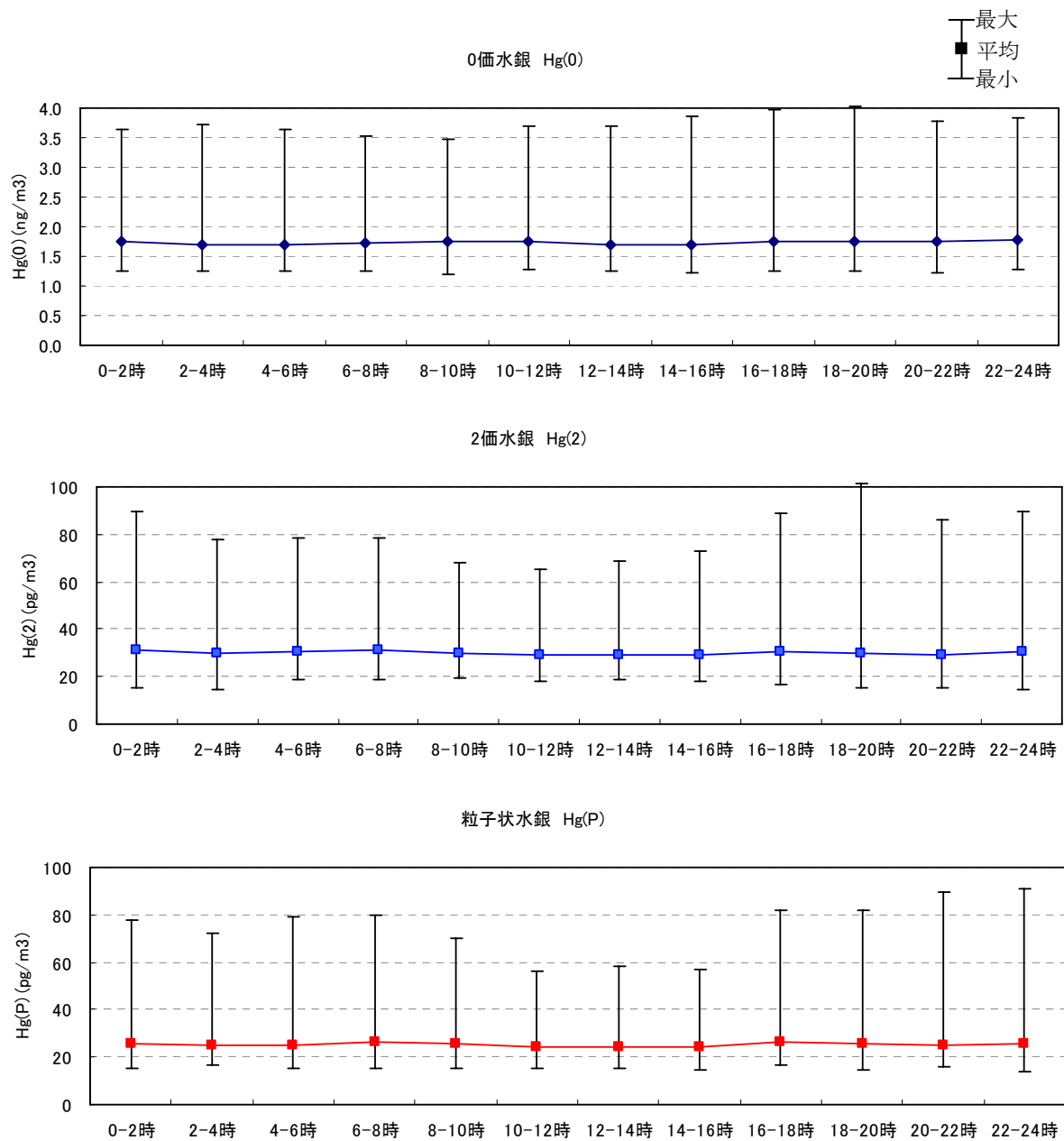


図 5-6(4) 形態別水銀の時刻別平均濃度 (2008/1/1~1/31)

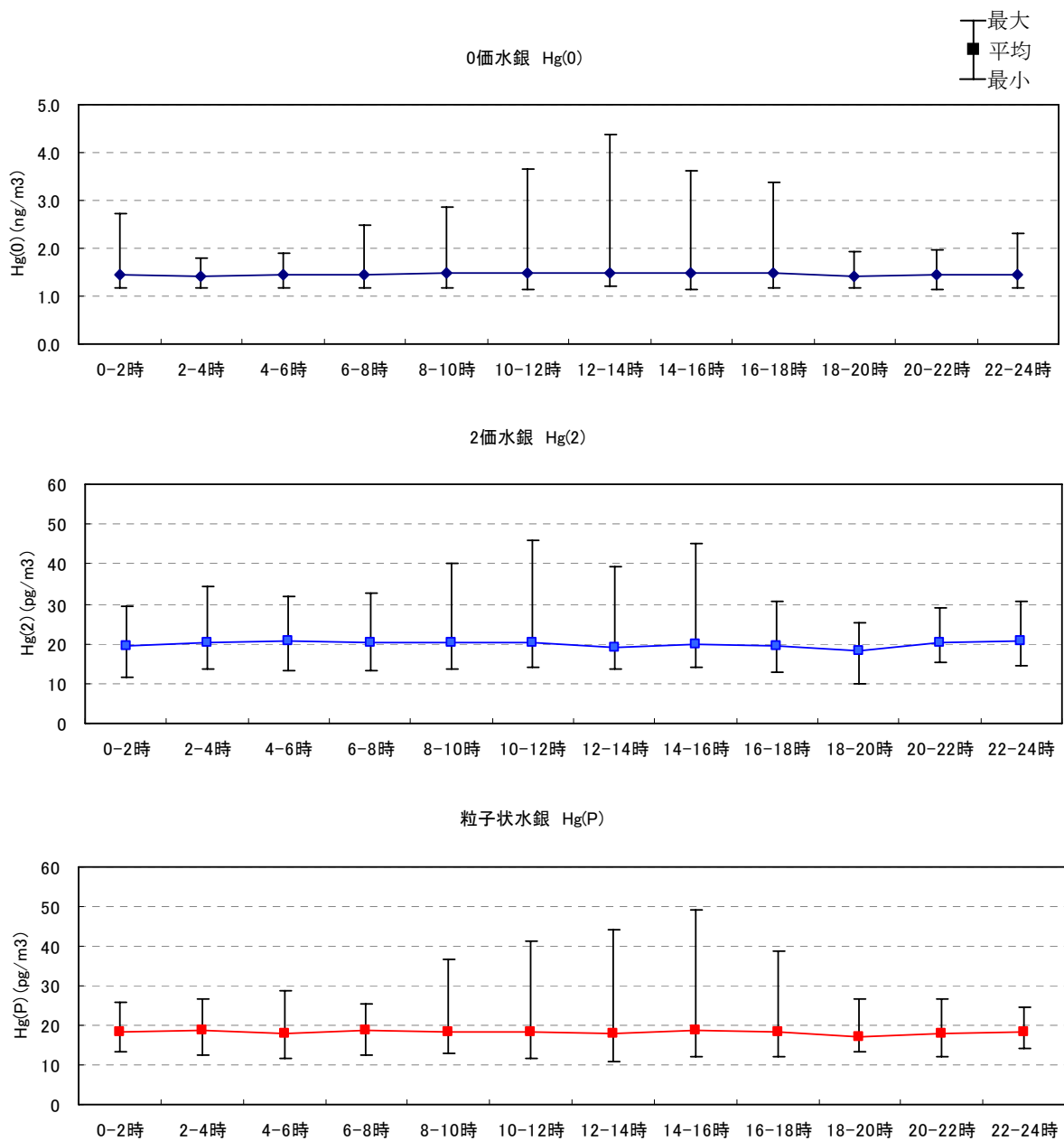


図 5-6(5) 形態別水銀の時刻別平均濃度 (2008/2/1~2/29)

## (2) 風向別平均濃度

辺戸岬大気・エアロゾル観測ステーションにおける地上気象観測結果をもとに風向別の水銀平均濃度を算出した。

調査期間中の風向は北から北東よりの風が多く、北北東の風が卓越しており、南から西よりの風は少なかったが、風向別平均濃度は図 5-7 に示すように、ガス状水銀(0 価)、ガス状水銀(2 価)及び粒子状水銀ともに、風向による顕著な差は見られなかった。

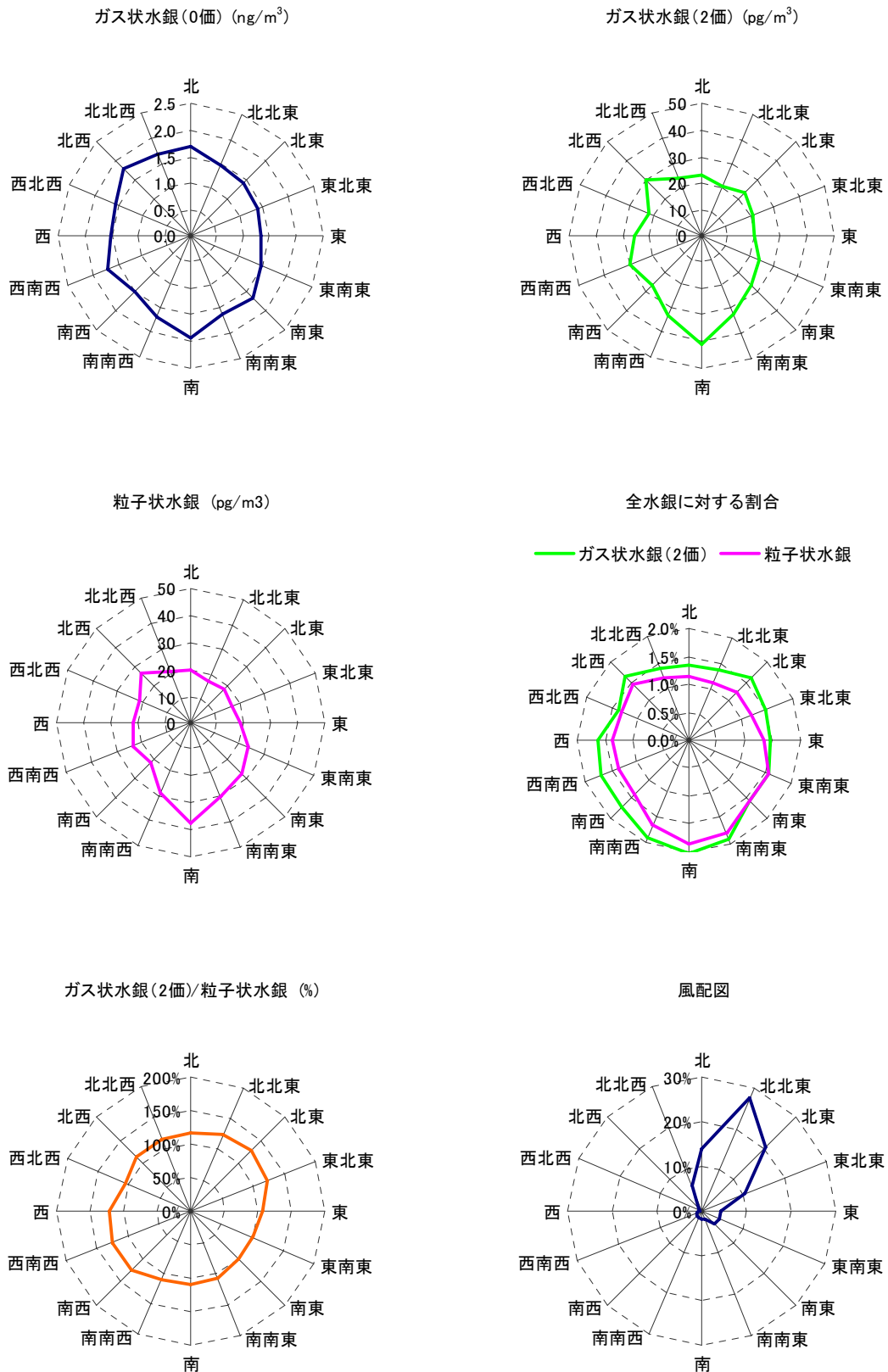


図 5-7 形態別水銀の風向別平均濃度 (2007/10/16~2008/2/29)

## 5) 水銀濃度と気象要因の関係

### (1) 気象要因との関係

水銀濃度の主なピークとして、Hg(0)濃度が  $2\text{ng}/\text{m}^3$  以上となったケースを下表に示す。水銀濃度のピークは計 12 回観測され、月別には 11 月に 1 回、12 月に 5 回、1 月に 3 回、2 月に 3 回となっている。

観測期間における水銀濃度と風向の時系列変化を図 5-8 に示す。また、月ごとの水銀濃度と風向・風速、気温・湿度、気圧等の時系列変化を図 5-9 に示す。

水銀濃度の上昇は、多くのケースで、南東から南よりの風が北西から北よりの風に比較的短時間で変化する際や、北よりの風が強まった際にみられた。また、水銀濃度の上昇は、気温・湿度が徐々に低下し、気圧が谷から上昇に転じた後に見られることが多かった。

水銀濃度がピークとなった日の天気図をみると、冬型の気圧配置の場合が多く、大陸で発達する高気圧の縁に辺戸岬があり、高気圧から吹き出される寒気が時計回りで辺戸岬に到達している可能性が考えられる。

表 5-5 辺戸岬で観測された形態別水銀濃度の主なピーク（期間及び濃度）

	開始			ピーク時			終了		
	日付	時刻	濃度	日付	時刻	濃度	日付	時刻	濃度
1	07/11/16	02	1.4	07/11/17 07/11/18	04 15	2.5 2.6	07/11/19	00	1.2
2	07/12/03	04	1.5	07/12/3	06	2.7	07/12/04	04	1.2
3	07/12/07	05	1.2	07/12/07	16	2.5	07/12/08	12	1.3
4	07/12/12	16	1.3	07/12/13	14	3.3	07/12/14	10	1.4
5	07/12/22	16	1.4	07/12/23	04	2.5	07/12/23	22	1.4
6	07/12/28	13	1.2	07/12/29	20	3.1	07/12/31	13	1.4
7	08/01/06	17	1.3	08/01/08	18	4.0	08/01/15	19	1.3
				08/01/10	10	3.1			
				08/01/12	23	2.3			
8	08/01/21	12	1.3	08/01/24	08	3.1	08/01/26	09	1.3
9	08/01/29	20	1.3	08/01/30	14	2.4	08/01/31	21	1.5
10	08/02/23	02	1.3	08/02/23	13	4.4	08/02/24	21	1.4
11	08/02/26	13	1.2	08/02/27	01	2.7	08/02/27	18	1.3
12	08/02/29	10	1.5	08/02/29	17	2.1	08/02/29	23	1.8

注) 主なピーク：Hg(0)がおおむね  $2\text{ng}/\text{m}^3$  以上

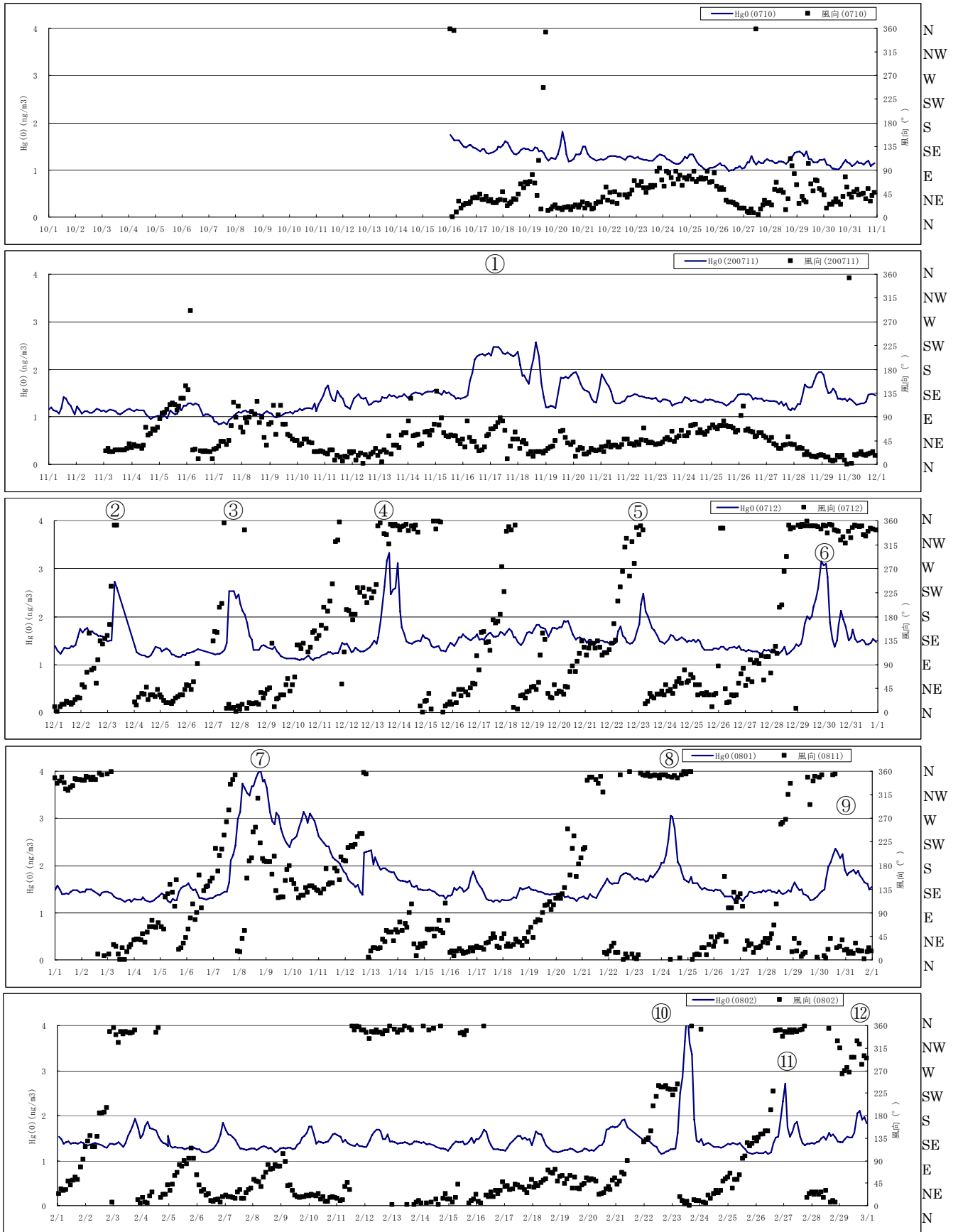


図 5-8 Hg(0)濃度と風向 (2007/10/16~2008/2/29) (図中番号は表 5-5 に対応)

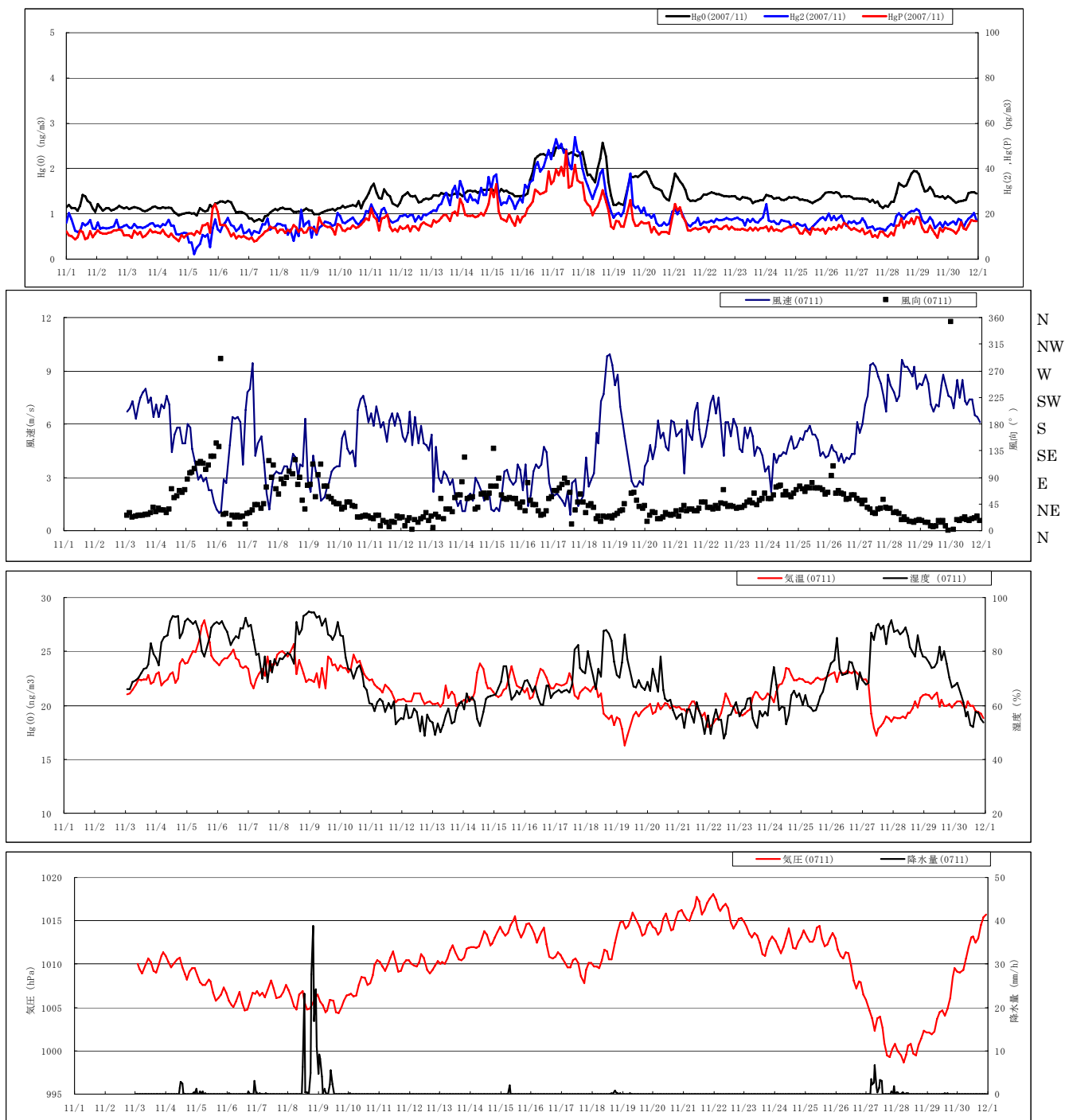


図 5-9 水銀濃度とその他気象要因との関係 (2007 年 11 月)



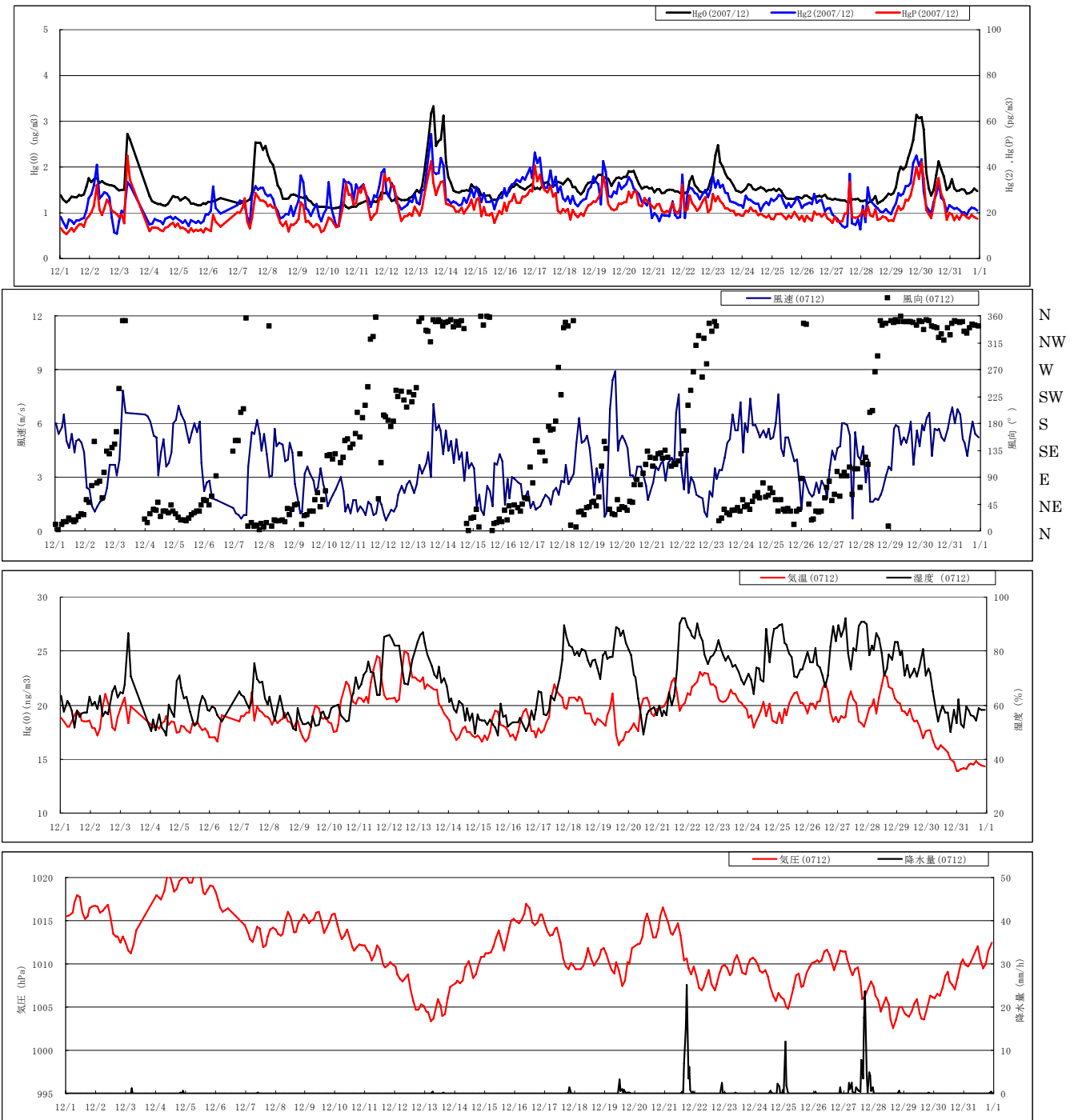


図 5-10 水銀濃度とその他気象要因との関係 (2007 年 12 月)

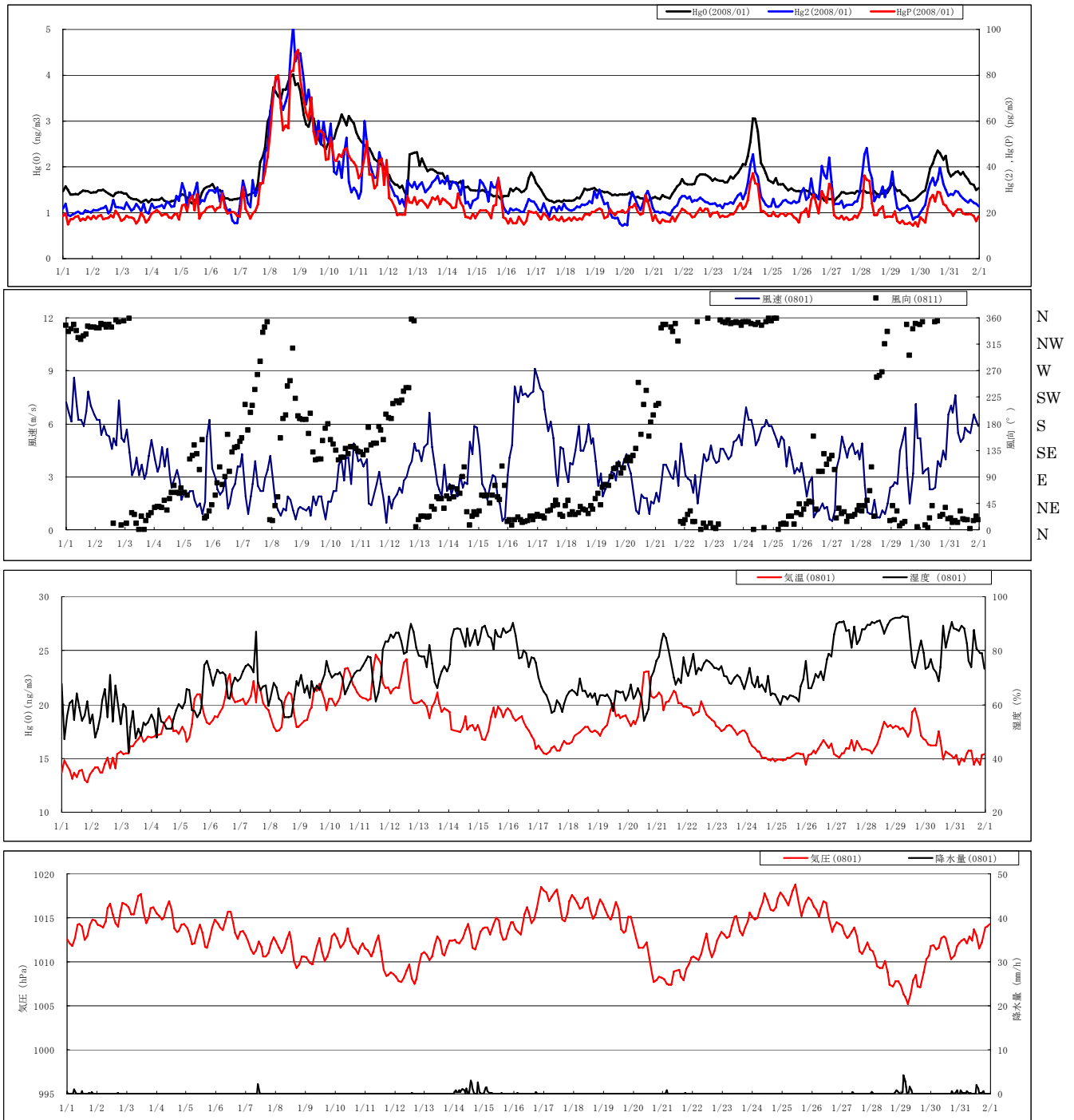


図 5-11 水銀濃度とその他気象要因との関係 (2008 年 1 月)

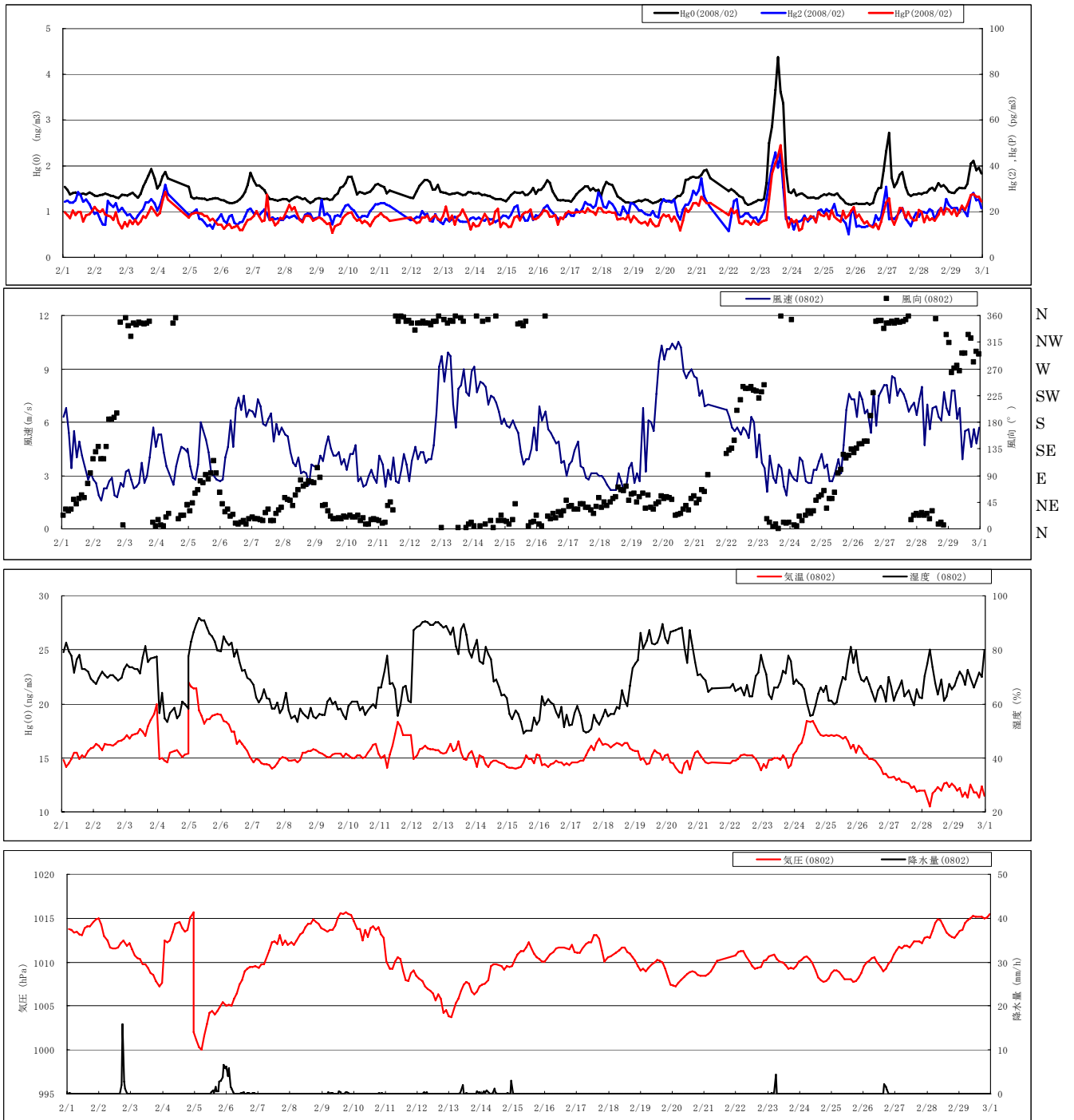
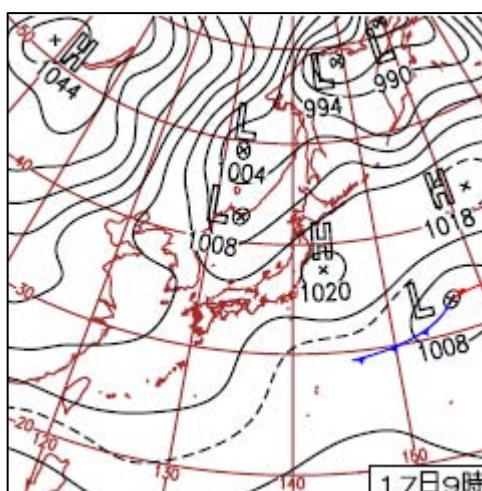
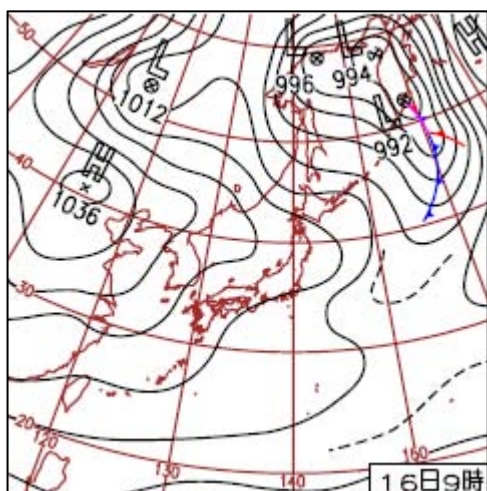
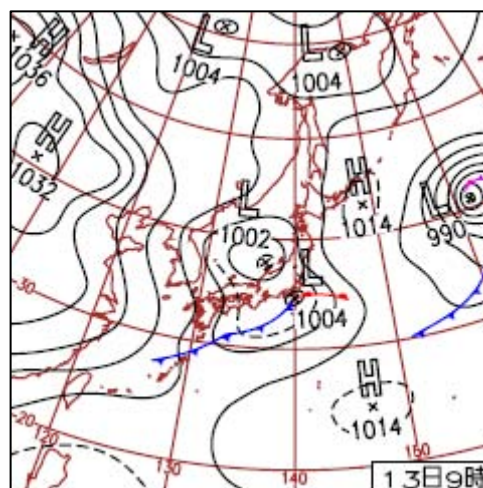
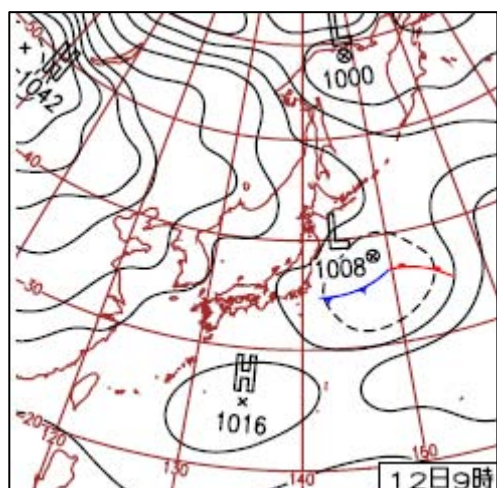


図 5-12 水銀濃度とその他気象要因との関係 (2008 年 2 月)

2007年11月16～17日



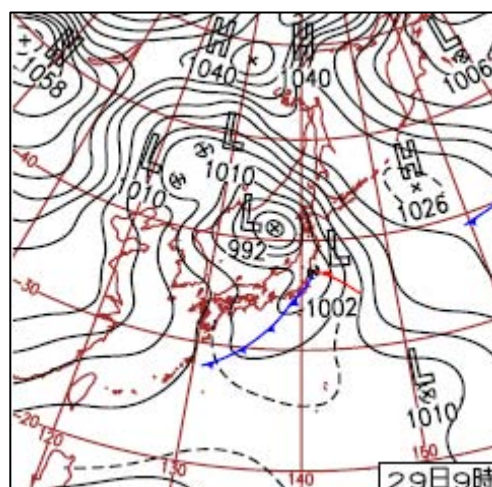
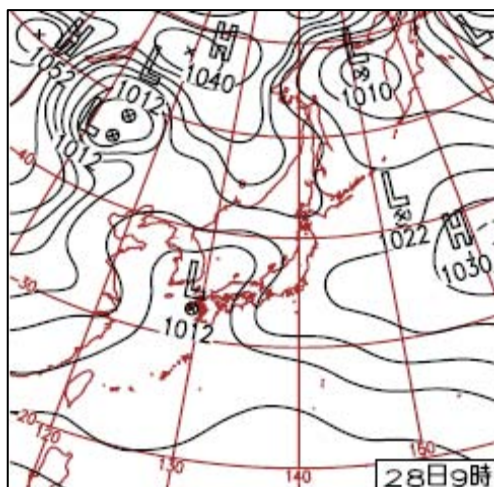
2007年12月12～13日



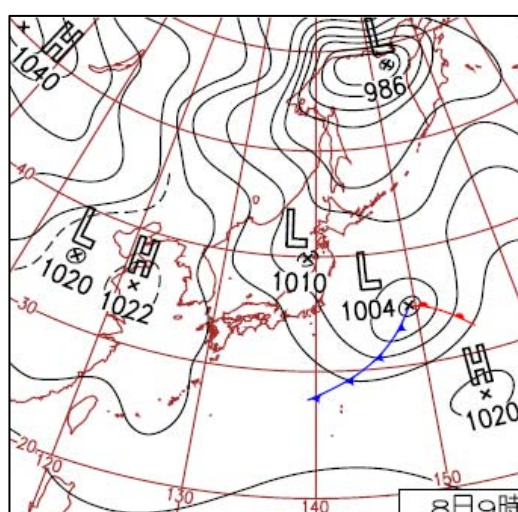
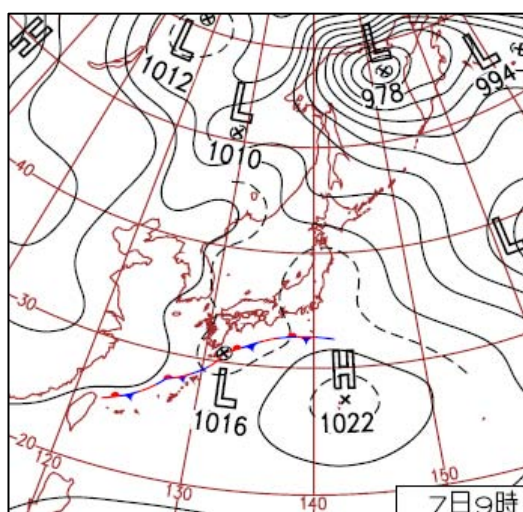
出典：気象庁

図 5-13 ピーク前日・ピーク日の天気図の例

2007年12月28～29日



2008年1月7～8日



出典：気象庁

図 5-14 ピーク前日・ピーク日の天気図の例

## (2) トラジェクトリー計算結果

2008年1月までの観測結果のうち、各月ごとに水銀濃度が高い5ケースを選定し、バックトラジェクトリー計算（後方流跡線計算）を行った。

なお、バックトラジェクトリー計算には、NOAAのHYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) modelを用いた。

### 【計算ケース】

No	ピーク時刻	最大値(ng/m <sup>3</sup> )
1	07/11/17/04	2.5
2	07/12/13/14	3.3
3	07/12/29/20	3.1
4	08/01/08/18	4.0
5	08/02/23/13	4.4

### 【計算モデル】

NOAA HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) model

計算の起点：辺戸岬上空 200m, 500m, 1000m

トラジェクトリーの長さ：3日間(72時間)

気象データ：米国の環境予測センター(NCEP)客観解析データ(6時間間隔)

空間分解能：水平方向 1°x1°、鉛直方向 23層(1000hPa, ……., 20hPa)

バックトラジェクトリー計算結果は次図に示すとおりであり、それぞれピーク時刻を含む4計算結果を示した。

いずれのケースも、水銀濃度が上昇する前までは大陸以外からの様々な場所から気塊が到達している。しかし、ピークを示した時刻についてみると、辺戸岬に到達した気塊の起源は4ケースとも中国大陸で一致していた。また、1月9日前後は辺戸岬での風向は南東から南よりの風となっているが、トラジェクトリー解析の結果から、大陸からの気塊が沖縄本島北部を時計回りに迂回して辺戸岬に到達していることが確認された。

以上より、本調査で確認された水銀濃度のピークが中国大陸からの輸送によってもたらされた可能性が示唆された。また、辺戸岬で観測された水銀濃度は数ng/m<sup>3</sup>程度であり、健康リスク低減の観点から設定されている我が国における大気中の水銀濃度の指針値(年平均値で40ng/m<sup>3</sup>)と比較して十分低い値であった。

次年度もモニタリングを続け、年間を通じた濃度の変動幅や季節変化、形態による違い、他の汚染物質との関連性等を把握し、東アジア地域における水銀の輸送過程等に関する基礎資料とする。