

大気中有害金属類等の実測結果（中間報告）

目 次

第 1 章 監視調査の概要	1
1.1 調査の目的	1
1.2 調査地点	1
1.3 調査期間	3
1.4 調査項目及び調査方法	3
1.4.1 形態別水銀	5
1.4.2 粒子状物質	7
1.4.3 降水試料	8
第 2 章 調査結果	10
2.1 大気中水銀	10
2.1.1 測定結果の概要	10
2.1.2 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	16
2.1.3 国内における水銀測定結果	19
2.1.4 時刻別平均濃度・風向別平均濃度	21
2.1.5 バックトラジェクトリー計算結果	28
2.2 粒子状物質	33
2.2.1 既存調査結果との比較	39
2.2.2 項目間の相関	41
2.3 降水中の水銀	53

参考

第1章 監視調査の概要

1.1 調査の目的

国内におけるバックグラウンド地域における大気中有害金属類の環境監視システムを構築するための基礎調査として、沖縄本島北端の辺戸岬大気・エアロゾル観測ステーションにおいて水銀等の監視調査を行った。

1.2 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。

大気中有害金属類等の調査地点の概要を表 1.2-1 に示す。

表 1.2-1 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、また東南アジア等の南方からの気塊や、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・大学等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。

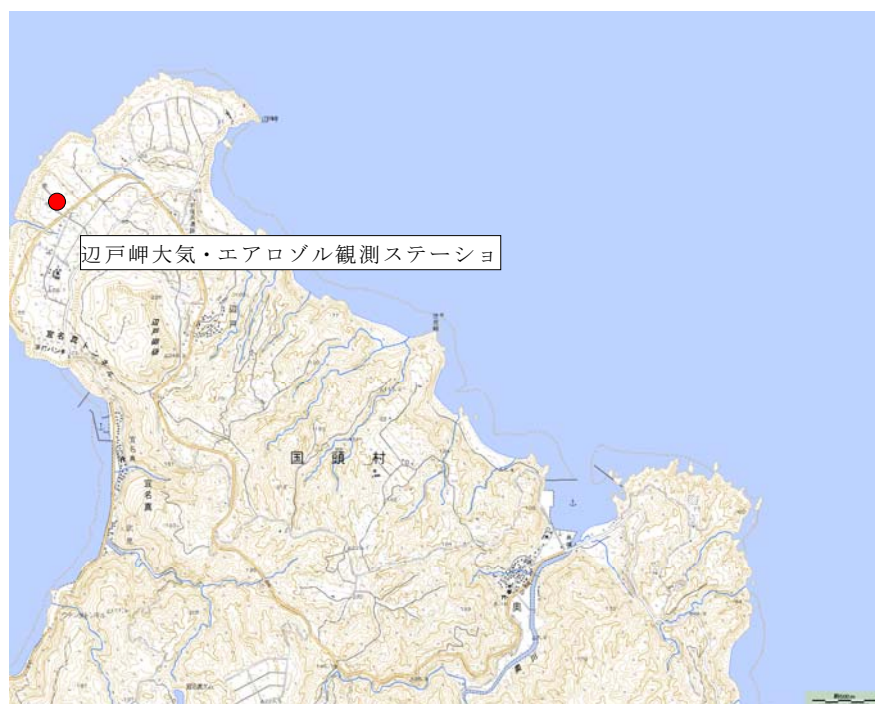
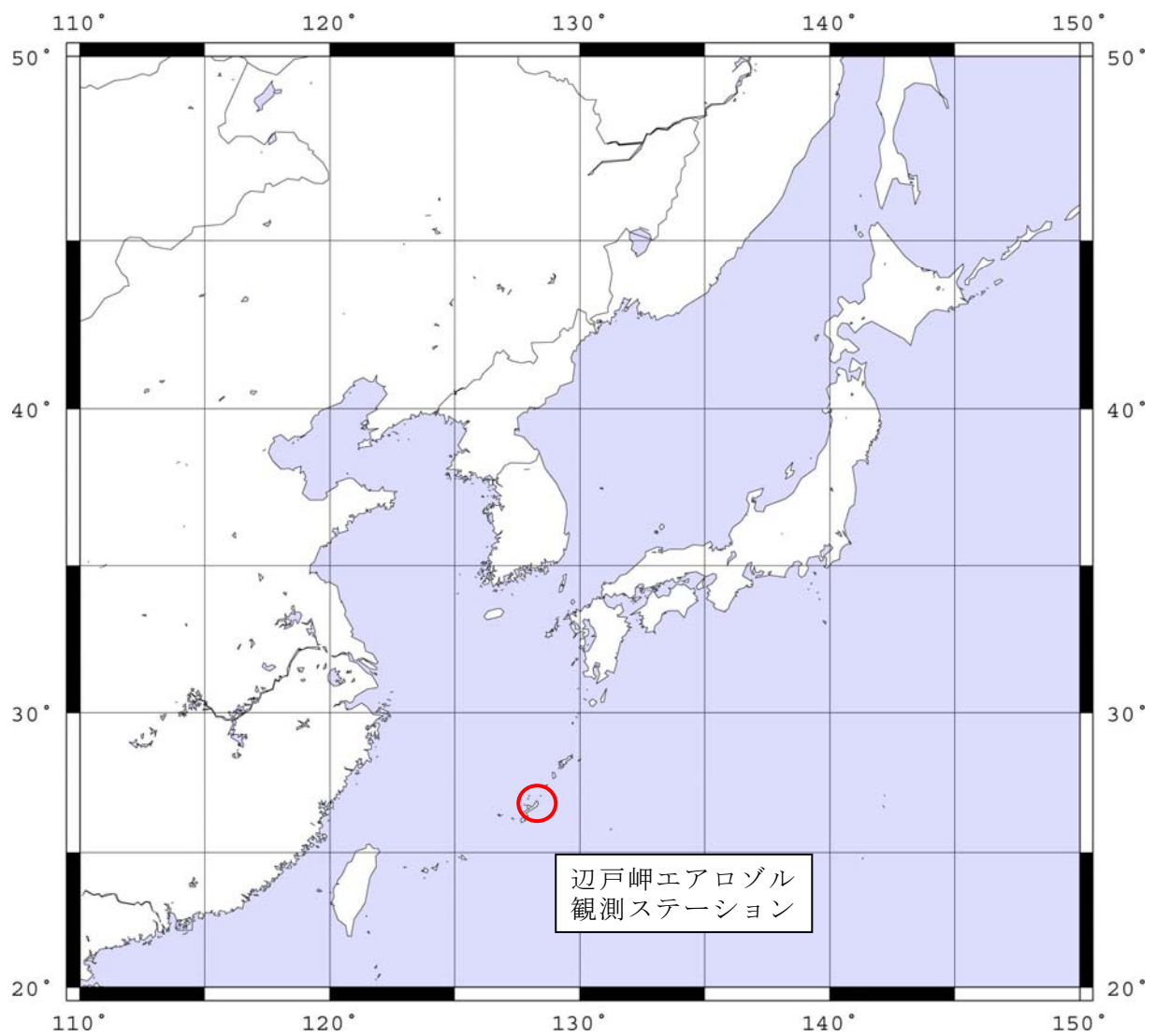


図 1.2-1 辺戸岬大気・エアロゾル観測ステーションの位置

1.3 調査期間

2008 年 4 月～2009 年 3 月（測定は 2007 年 2 月から実施）

1.4 調査項目及び調査方法

調査項目及び調査方法は表 1.4-1 に、調査項目の詳細は表 1.4-2 に示すとおりである。

水銀について大気中濃度及び降水中の濃度を測定するとともに、粒子状物質に含まれる有害金属類等及び降水に含まれる有害金属類等の測定を行った。

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る。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り、本調査手法の他国での適用を考慮し、試行調査においては、形態別水銀（ガス状水銀（0 価、2 価）、粒子状水銀）の測定を行った。

表 1.4-1 調査項目及び調査方法等

区分		調査項目		調査方法	現地調査の頻度	
					2007 年度	2008 年度
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	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	1 回(24 時間)/週 ×1 年間	1 回(24 時間)/1 日 ×14 日間×3 季
		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	1 回(7 日間)/週 ×1 年間	1 回(7 日間)/週×1 年間
	降水	鉛、カドミウム、銅、亜鉛、砒素、クロム、バナジウム、ニッケル等		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 回/月×1 年間	—
		水銀			1 回/月×1 年間	1 回/週×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 1.4-2 有害金属類等の測定項目(2008 年度)

区分	番	測定項目		測定頻度
大気中形態別 水銀	1	ガス状 0 価	Hg(0)	連続測定
	2	ガス状 2 価	Hg(2)	
	3	粒子状水銀	Hg(P)	
大気中粒子状 物質金属成分	4	鉛	Pb	1 回(7 日間)/週
	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	アルミニウム	Al	
	22	鉄	Fe	
	23	カルシウム	Ca	
	24	ナトリウム	Na	
	25	カリウム	K	
降水中水銀	27	水銀	Hg	

注) アルミニウムからカリウムの 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。

1.4.1 形態別水銀

大気中の蒸気状及び浮遊粒子状の水銀のモニターには、冷蒸気還元気化原子吸光法 (CVAAS)及び冷蒸気還元気化原子蛍光法 (CVAFS)が高感度(低～中程度の ng/m^3 レベルの検出)、正確、精密な方法とされている(ATSDR, 1999)。

特に原子蛍光法(AFS)は、低濃度(ng/m^3 のオーダー)に対する感度及び高度の正確さと精度ゆえに、広く受け入れられつつある(Horvat, 1996)。

また、原子蛍光法(AFS)、原子吸光法(AAS)、及びガスクロマトグラフィー(GC)の組み合わせは、異なる有機及び無機水銀の分類に効果的であるとされている(Bloom & Fitzgerald, 1988)。

表 1.4-3 水銀の測定方法

測定方法	備考
冷蒸気還元気化原子吸光法 (CVAAS)	
冷蒸気還元気化原子蛍光法 (CVAFS)	EMEP 測定マニュアル、CAMnet で推奨されている方法
発光分光分析法 (AES)	

本調査では、形態別水銀濃度の高精度な自動連続測定が可能な Tekran 社製自動形態別水銀連続測定装置を採用した。測定装置の選定理由を以下に示す。

- 形態別水銀の測定が可能であること。
- 低濃度測定に信頼のある原子蛍光法(AFS)を用いており、定量下限値が低いこと。
- 時間解像度が高いこと。
- 長期連続自動測定が可能であること。
- 欧州監視評価計画 (European Monitoring Evaluation Program; EMEP) の測定マニュアルにおいて、ガス状水銀の連続測定装置として推奨されていること。
- 北米(CAMNet)、欧州(EMEP)を中心に実績例が多いこと。

本調査で用いた Tekran 社製自動形態別水銀連続測定装置の概要を表 1.4-4 に示す。点検及びデータの回収頻度は 1 回/週を基本とした。

また、自動形態別水銀連続測定と合わせて、「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)に準じた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(以下、「環境省マニュアル法」と言う。)を 3 季実施する。これまで 2008 年 4 月と 8～9 月に測定を実施しており、今後、冬季に 3 季目の測定を実施する計画である。なお、環境省マニュアル法の測定では吸引速度は 0.5 L/min 、捕集時間は 24 時間である。

表 1.4-4 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 ³)	0.1~10,000
検出下限 (ng/m ³)	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) 2007 年 6 月に測定装置を交換した。

形態別水銀連続測定装置の概要

大気導入部より吸引された大気は壁面に塩化カリウムを塗布した石英製デニューダ管において 2 価水銀を、次いで石英フィルター、トラップによって粒子状水銀を捕集した後、大気中ガス状(0 価)水銀が測定機に導入される。

大気中 2 価水銀及び粒子状水銀は一定時間(通常設定では 1 時間)捕集され、その後加熱脱着→濃度測定が行われる。2 価水銀及び粒子状水銀を捕集している 1 時間の間、測定機はガス状水銀の測定を行い、続く 1 時間において 2 価水銀及び粒子状水銀の測定を行う。

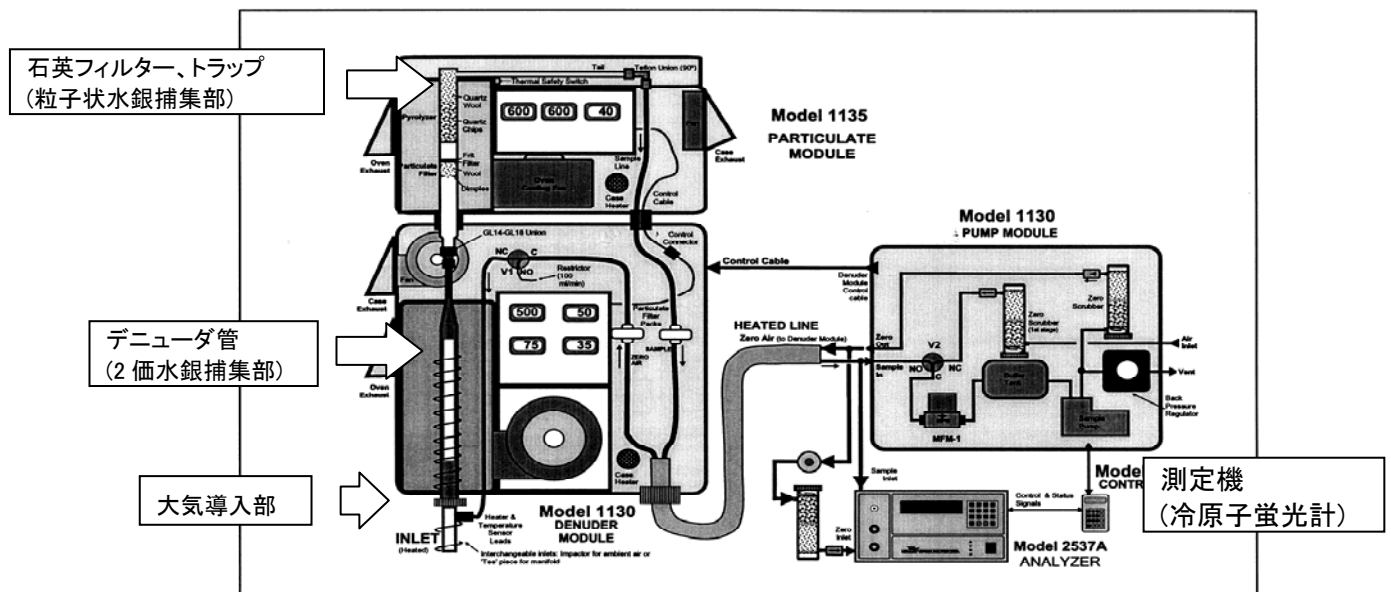


図 1.4-1 形態別水銀連続測定装置の構造図

1.4.2 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。

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。

表 1.4-5 ローボリウムエアサンプラーの概要

項 目	諸 元
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 0.3 μ m、テフロンフィルター

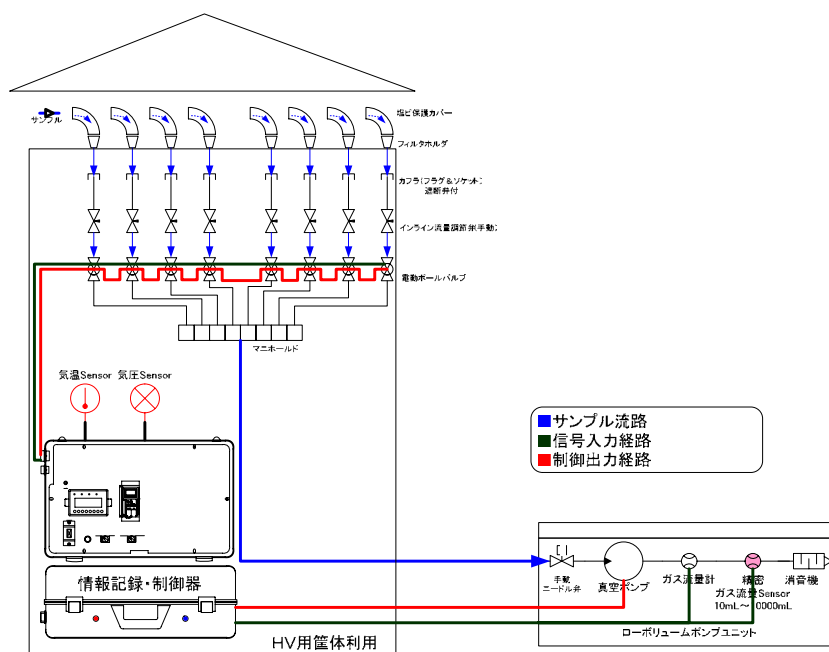


図 1.4-2 多チャンネル式ローボリウムエアサンプラーの構造図

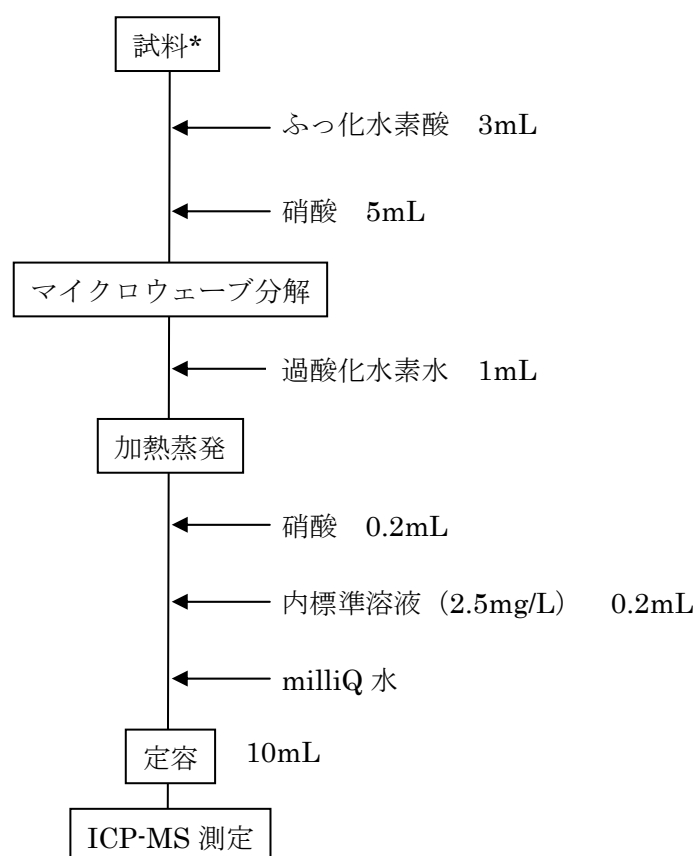


図 1.4-3 大気試料中の金属分析フロー

1.4.3 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。

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、サンプラーの腐食への影響が懸念されることと、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。なお、サンプル回収後の降水については、酸固定をした後に、EPA method 1631 による水銀測定用試料と、ICP-MS による金属測定用試料に分けて冷蔵保存している。

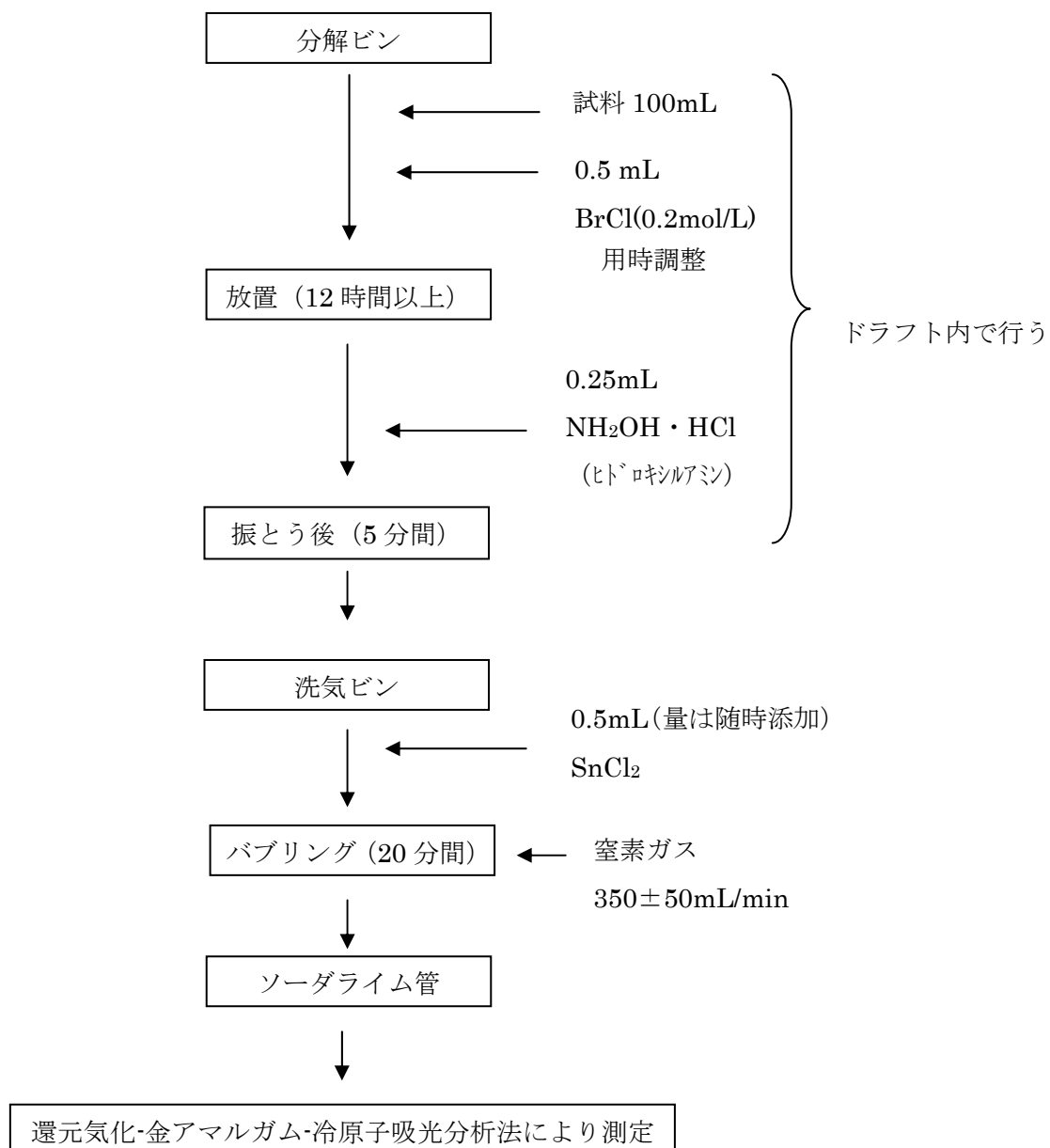


図 1.4-4 降水試料中の水銀分析フロー(EPA Method 1631 [BrCl 酸化法])

第2章 調査結果

2.1 大気中水銀

2.1.1 測定結果の概要

測定結果は 2008 年度の測定結果(2008 年 4 月から 10 月)を示しており、参考として昨年度(2007 年 10 月～2008 年 3 月)の測定結果も合わせて示した。

2 価水銀及び粒子状水銀についても同時に測定を行っているが、測定の信頼性が確認できていないため、ここでは 0 価水銀の測定結果のみをとりまとめた。なお、2008 年 5 月中旬から 8 月上旬の間は測定装置の修理のため、欠測となっている。

0 価水銀濃度の月別測定結果の概要を表 2.1-1 及び図 2.1-1 を示す。0 価水銀の 2008 年 4 月から 10 月の月平均値は $1.5\sim 2.1\text{ ng/m}^3$ 、1 時間値は $1.0\sim 3.4\text{ ng/m}^3$ の範囲であった。

また、2008 年 4 月から 10 月の各月の経時変化は図 2.1-2 に示すとおりであり、水銀濃度はおおむね $1.0\sim 2.0\text{ ng/m}^3$ の濃度範囲で推移し、月によって変動はあるものの各月 0～数回程度、短期的なピークが観測された。

参考として、2007 年度調査における 0 価水銀濃度の月別測定結果を図 2.1-3 に示す。

表 2.1-1 0 価水銀濃度の月別測定結果の概要

2008 年 4 月～10 月

項目	2008/04	2008/05	2008/06	2008/07	2008/08	2008/09	2008/10
平均値(ng/m ³)	1.5	1.5	-	-	1.7	2.0	2.1
中央値(ng/m ³)	1.4	1.5	-	-	1.6	1.9	2.0
最小値(ng/m ³)	1.0	1.3	-	-	1.1	1.5	1.7
最大値(ng/m ³)	2.8	2.3	-	-	2.5	3.0	3.4
標準偏差(ng/m ³)	0.3	0.2	-	-	0.2	0.2	0.3
データ数(時間)	336	175	-	-	278	277	316
欠測率(%)	6.7	53.0	-	-	25.3	23.1	15.1

注) 2008 年 6 月及び 7 月は測定機の補修により欠測。

(参考) 2007 年 10 月～2008 年 3 月

項目	2007/10	2007/11	2007/12	2008/01	2008/02	2008/03
平均値(ng/m ³)	1.3	1.4	1.5	1.7	1.5	1.5
中央値(ng/m ³)	1.2	1.3	1.5	1.5	1.4	1.5
最小値(ng/m ³)	1.0	0.8	1.1	1.2	1.1	1.1
最大値(ng/m ³)	1.8	2.6	3.3	4.0	4.4	2.5
標準偏差(ng/m ³)	0.2	0.3	0.4	0.6	0.3	0.3
データ数(時間)	185	349	347	362	332	359
欠測率(%)	50.3	3.1	6.7	2.7	4.6	3.5

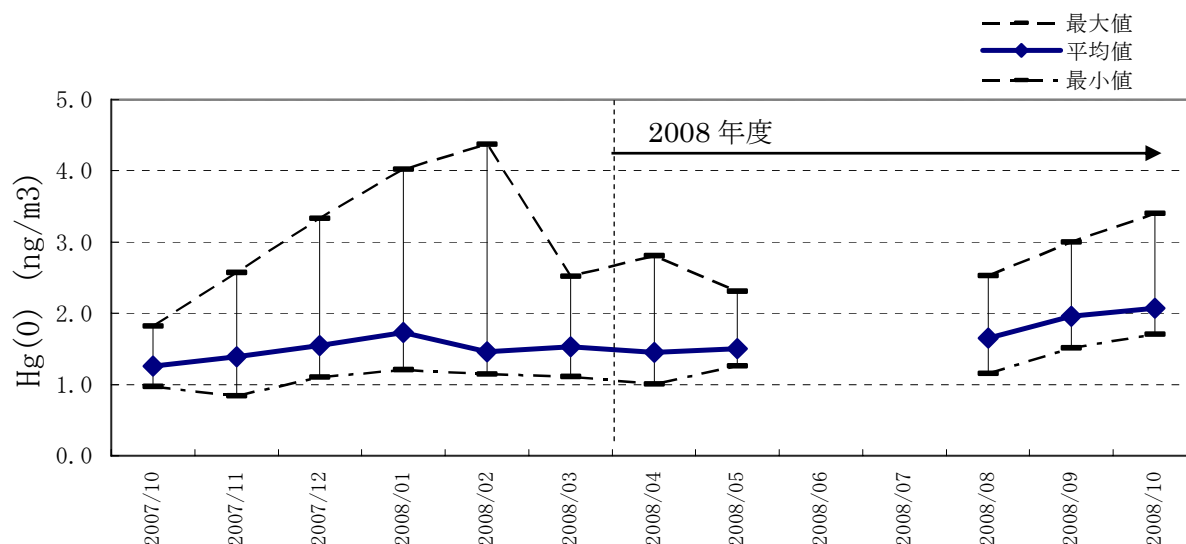
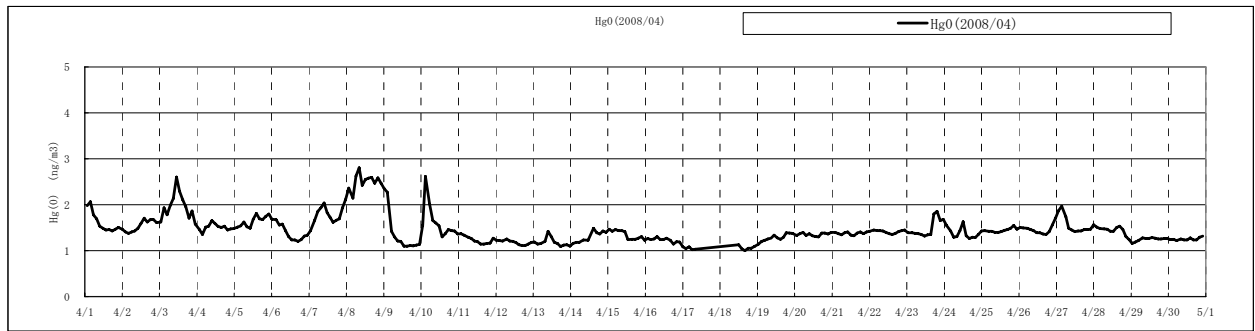
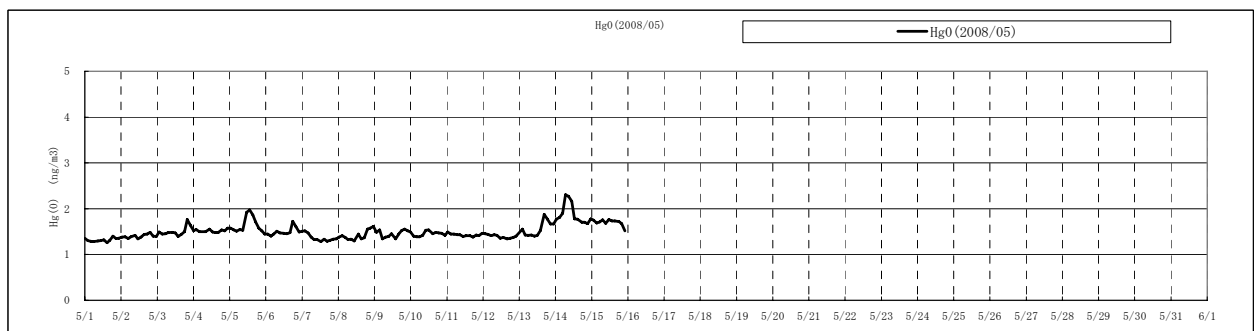


図 2.1-1 0 価水銀濃度の月別測定結果の概要

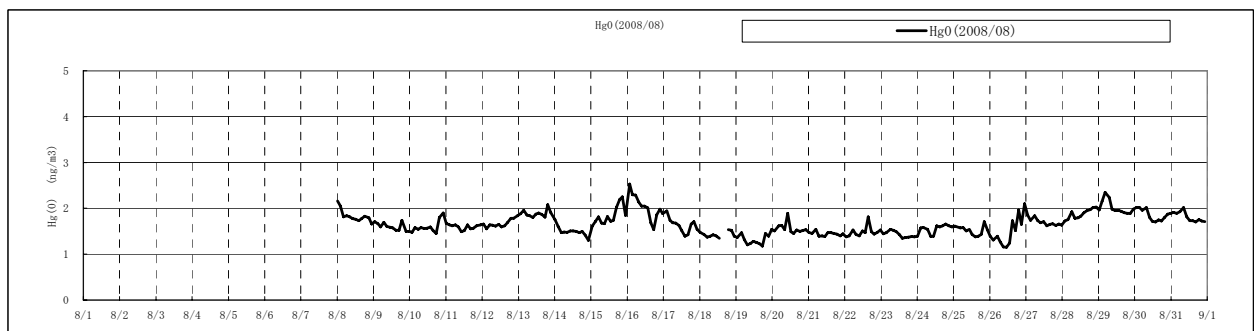
2008 年 4 月



2008 年 5 月



2008 年 8 月



2008 年 9 月

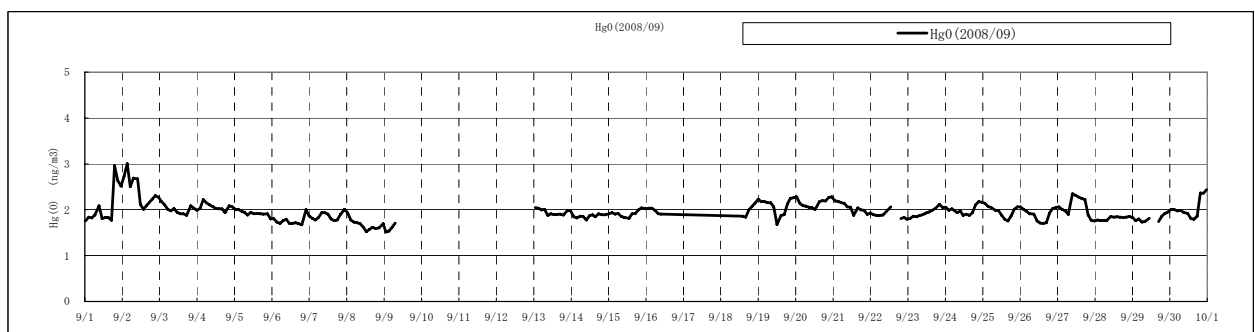


図 2.1-2(1) 0 価水銀濃度の月別測定結果

2008 年 10 月

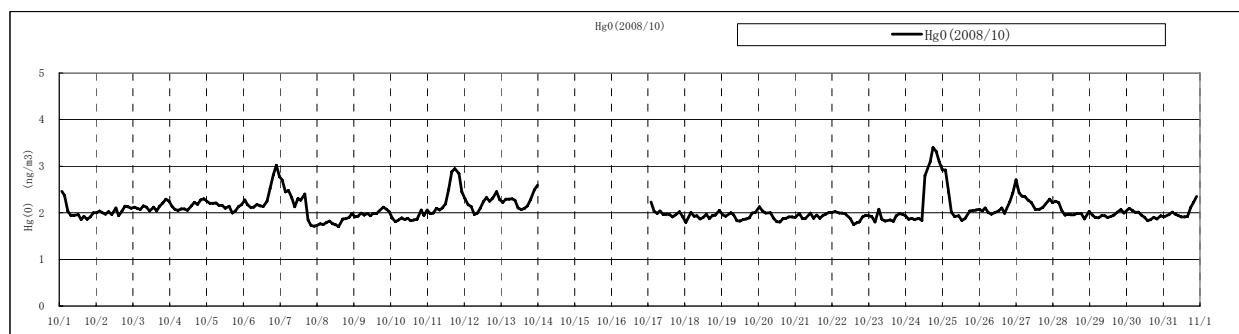
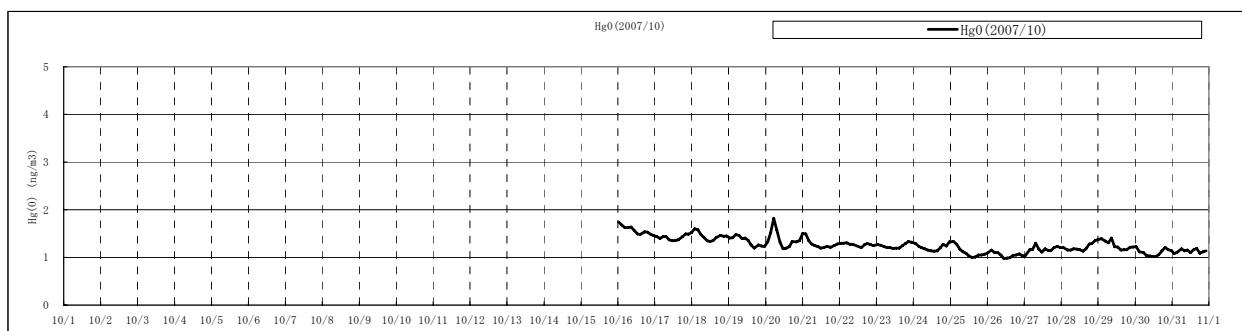


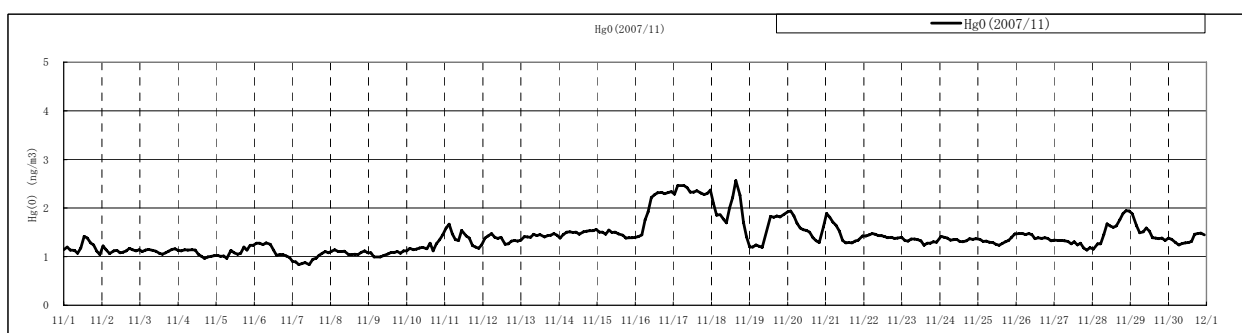
図 2.1-2(2) 0 価水銀濃度の月別測定結果

(参考) 2007 年 10 月～2008 年 3 月

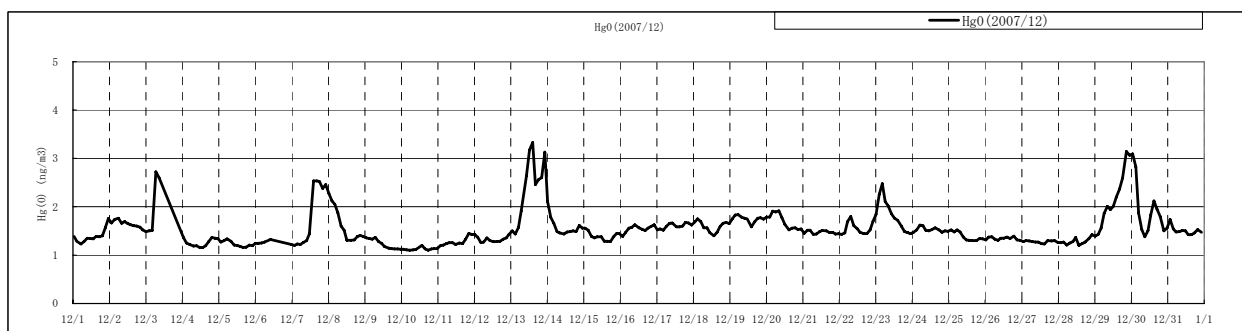
2007 年 10 月



2007 年 11 月



2007 年 12 月



2008 年 1 月

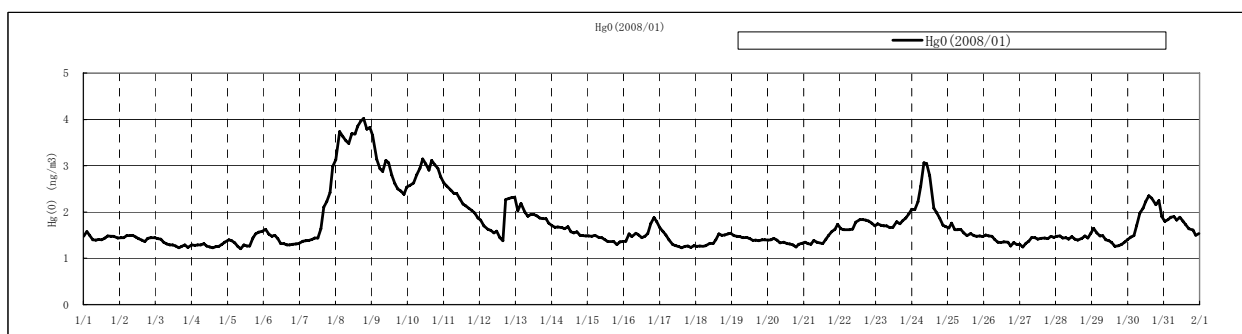
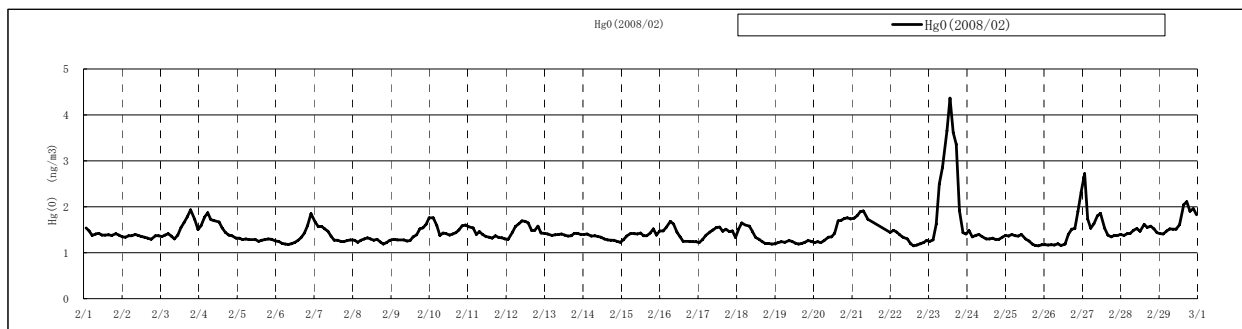


図 2.1-3 (1) 0 価水銀濃度の月別測定結果 (参考)

2008 年 2 月



2008 年 3 月

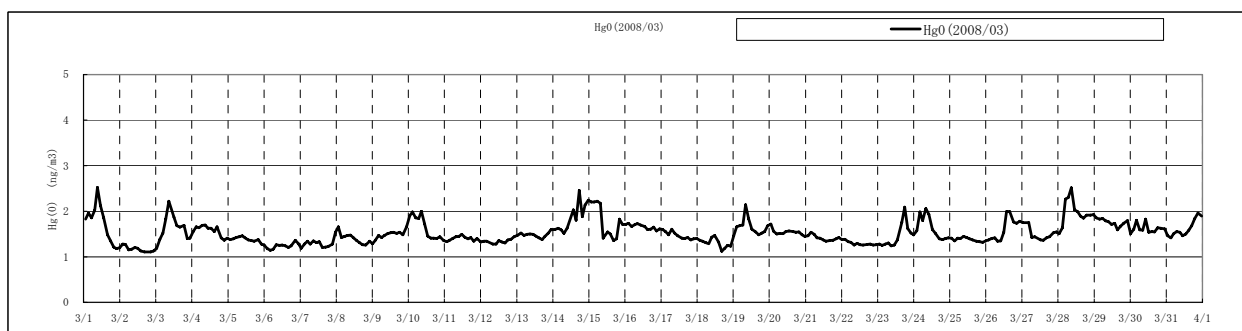


図 2.1-3(2) 0 価水銀濃度の月別測定結果（参考）

2.1.2 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

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 2.1-2、図 2.1-4 及び図 2.1-5 に示す。

2007 年度の比較結果によると、環境省マニュアル法の値が幾分高くなっており、その理由としては、測定時において水分の影響を受けていることが考えられた。このため、2008 年度においては、環境省マニュアル法による試料採取を行うに当たり、水蒸気の影響を除くことを目的として、金カラムの先にソーダライム管を取り付けて採取を行った。

その結果、2008 年 4 月 14 日～30 日、8 月 25 日～9 月 8 日に行った Tekran による測定結果は平均 1.6 ng/m³（1.1～2.5 ng/m³）、環境省マニュアル法による測定値は平均 1.7 ng/m³（1.1～2.7 ng/m³）であり、両手法の測定値はほぼ一致していた。

表 2.1-2 環境省マニュアル法による測定結果との比較(0 価水銀)

【2008 年度 集中観測結果(ソーダライム管付き)】

	(ng/m ³)		
	平均値	最小	最大
TEKRAN	1.6	1.1	2.5
環境省マニュアル法	1.7	1.1	2.7

期間：2008 年 4 月 14 日～30 日、8 月 25 日～9 月 8 日（27 データ）

注）停電、装置のメンテナンス等により一部欠測。

【参考：2007 年度 従来の方法(ソーダライム管無し)】

	(ng/m ³)		
	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 4 月 1 日（23 データ）

【2008 年度 2008 年 4 月】

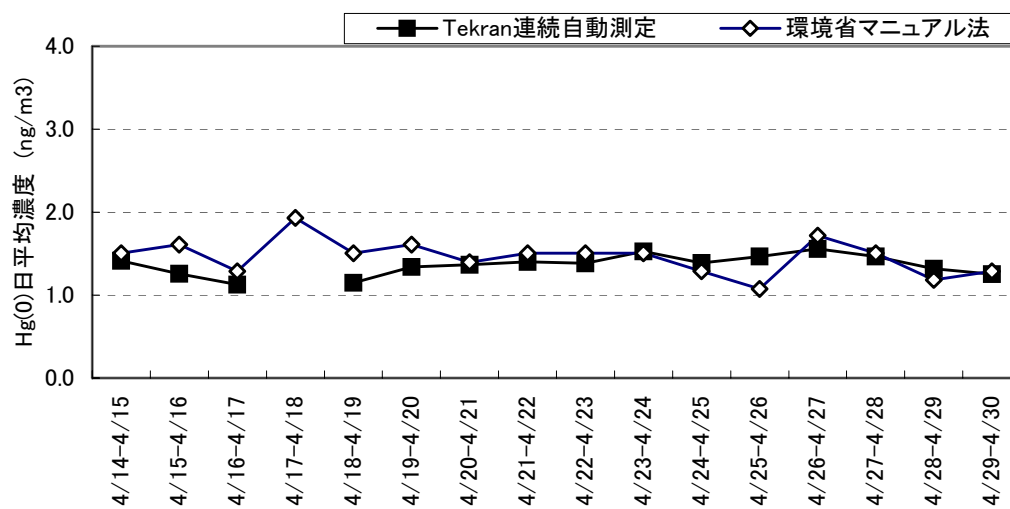


図 2.1-4(1) 連続測定装置と環境省マニュアル法による測定値の比較 (0 価水銀)

【2008 年度 2008 年 8 月～9 月】

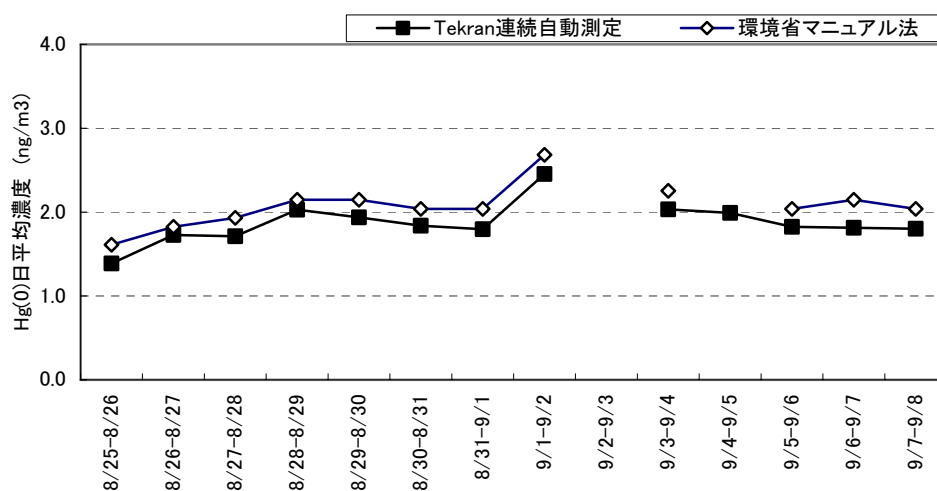


図 2.1-4 (2) 連続測定装置と環境省マニュアル法による測定値の比較 (0 価水銀)

【参考：2007 年度調査における測定値の比較】

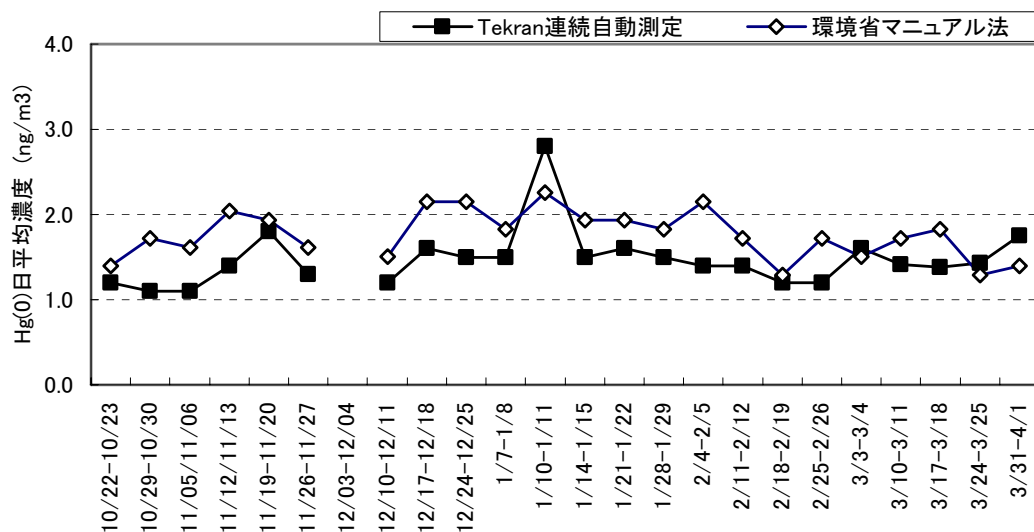
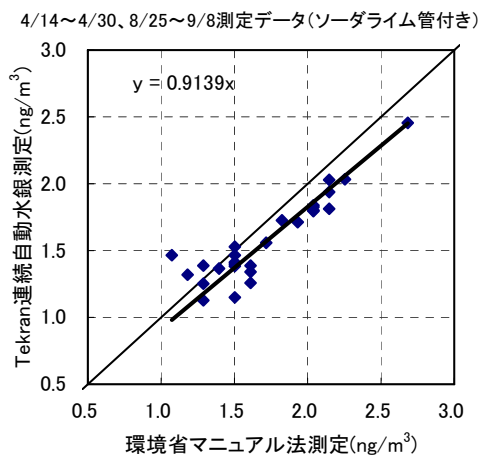


図 2.1-4 (3) 連続測定装置と環境省マニュアル法による測定値の比較 (0 価水銀)
(2007 年 10 月～2008 年 3 月)

【2008 年度】



【参考：2007 年度】

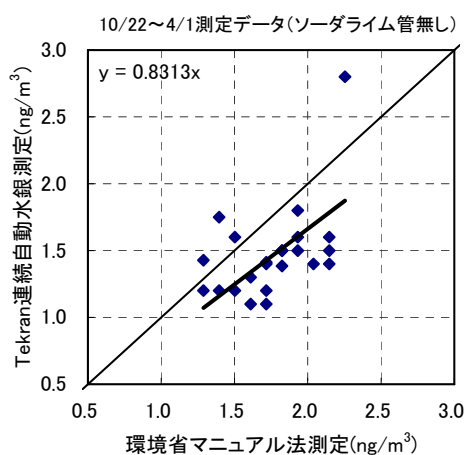
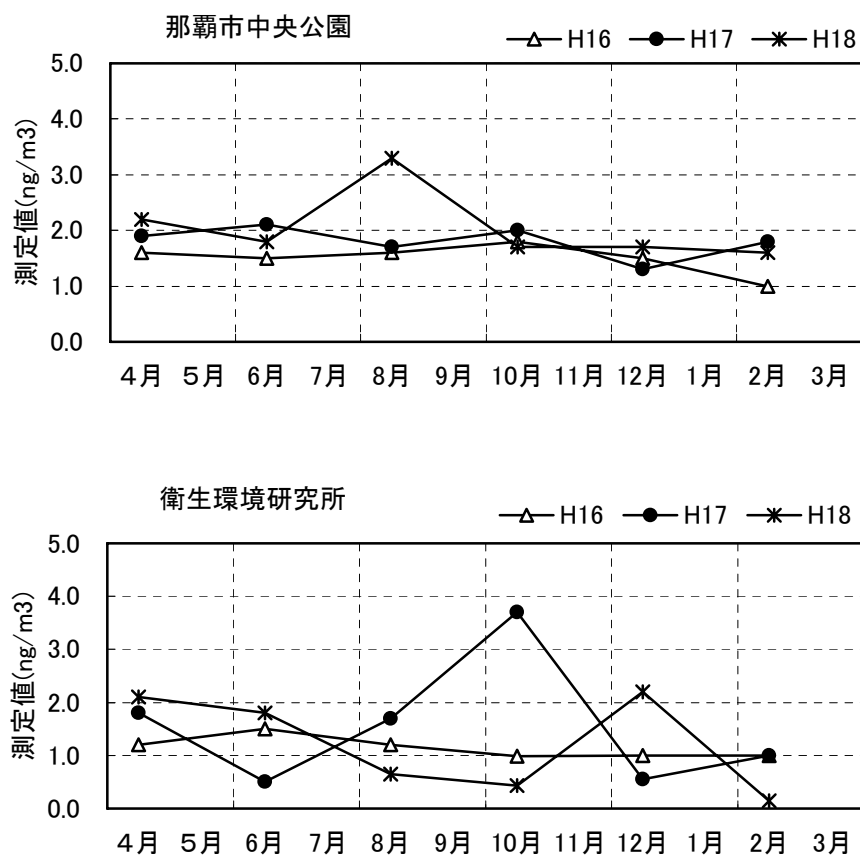


図 2.1-5 連続測定装置と環境省マニュアル法による測定値の相関 (0 価水銀)

2.1.3 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、那覇市中央公園及び衛生環境研究所における最近3ヵ年の0価水銀濃度を図2.1-6に示す。

0価水銀濃度はおおむね1～4ng/m³の範囲にあり、本調査の濃度範囲と同程度であった。



測定地点

那覇市中央公園（沖縄県那覇市、一般環境大気測定局）

衛生環境研究所（沖縄県南城市一般環境大気測定局）

出典：環境省有害大気汚染マップ

図 2.1-6 0 価水銀濃度の既存測定結果(平成 16～18 年度)

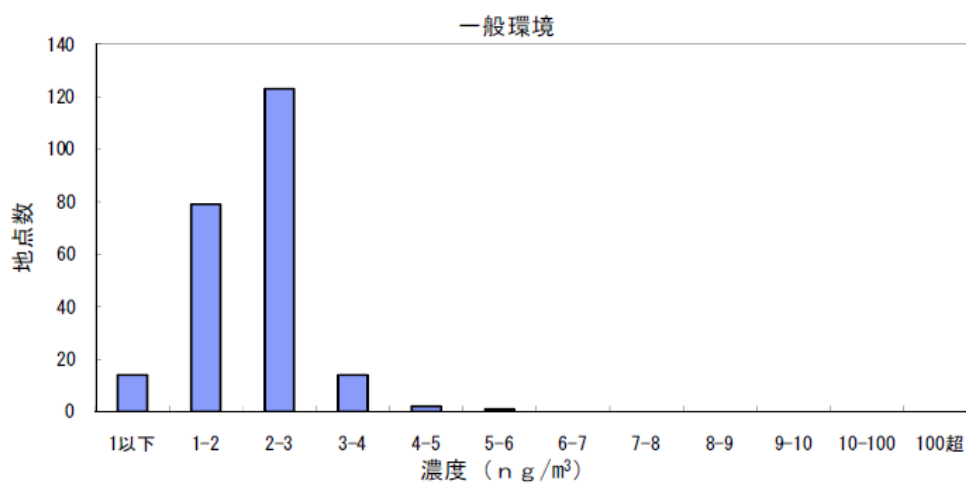
また、参考として、全国 200 地点における平成 18 年度の水銀濃度測定結果の概要を以下に示す。

表 2.1-3 0 価水銀濃度のモニタリング調査結果の概要(平成 18 年度)
(ng/m³)

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 2.1-7 0 価水銀濃度のモニタリング調査結果の概要(平成 18 年度)

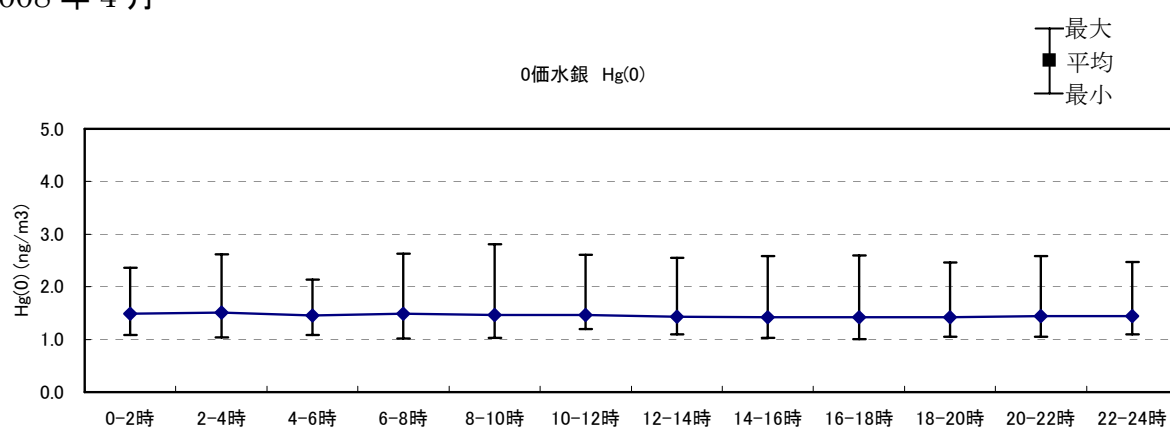
2.1.4 時刻別平均濃度・風向別平均濃度

(1) 時刻別平均濃度

0 価水銀の時刻別平均濃度は図 2.1-8(1)及び図 2.1-8(2)に示すとおりであり、時刻による大きな濃度変化はなかった。

参考として、2007 年度調査における時刻別平均濃度を図 2.1-8(3)及び図 2.1-8(4)に示す。

2008 年 4 月



2008 年 5 月

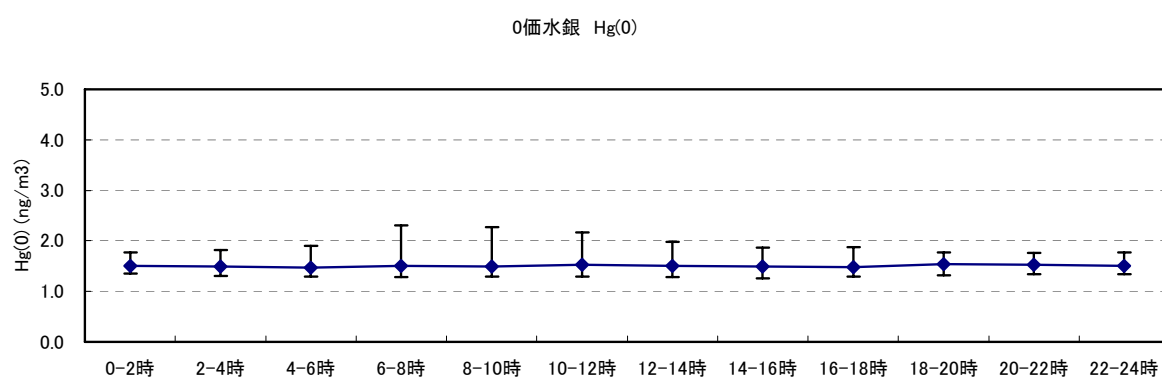
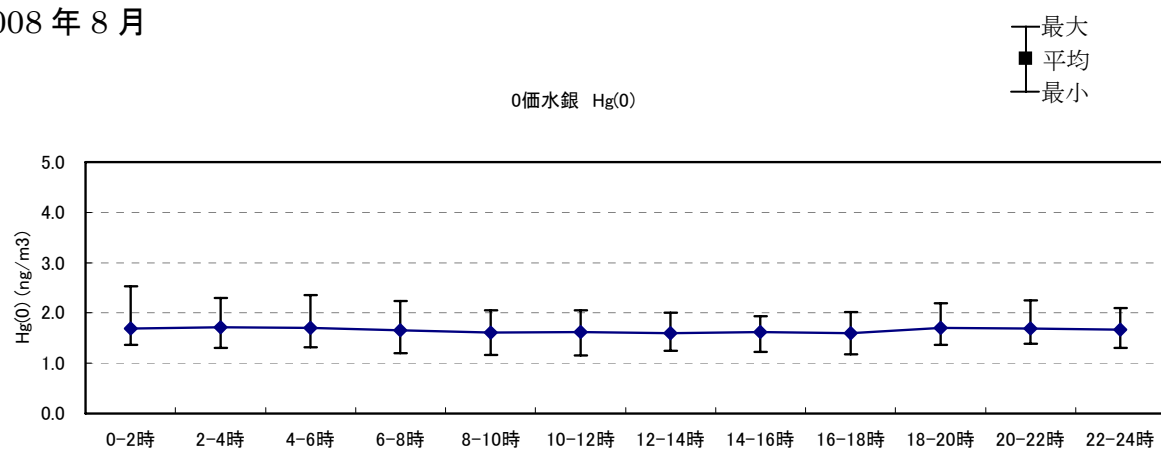
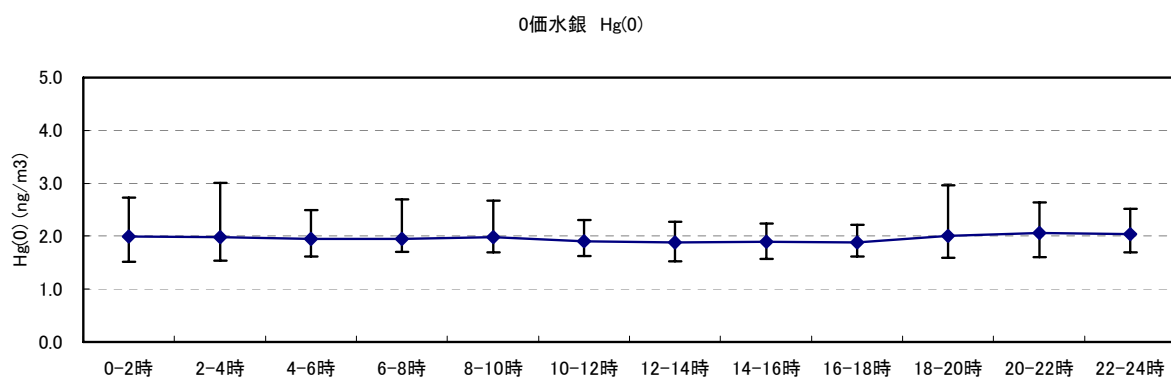


図 2.1-8(1) 0 価水銀の時刻別平均濃度

2008 年 8 月



2008 年 9 月



2008 年 10 月

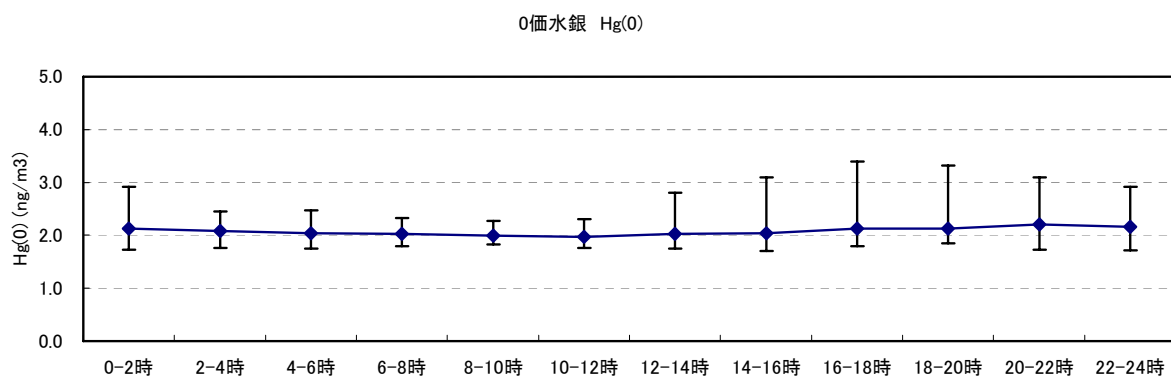
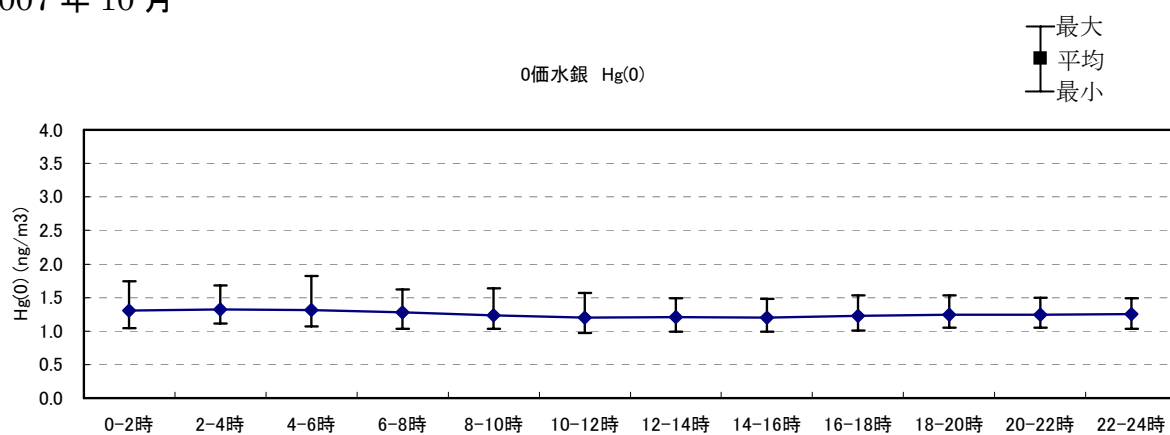


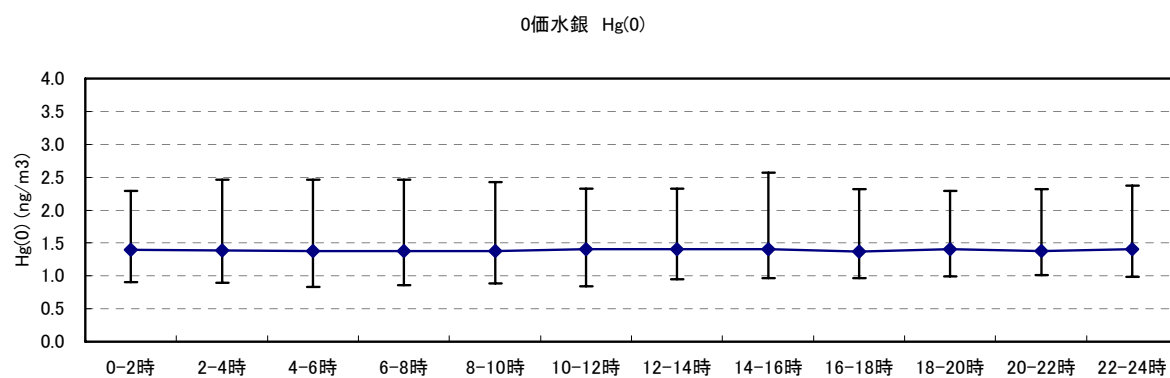
図 2.1-8(2) 0 価水銀の時刻別平均濃度

(参考) 2007 年 10 月～2008 年 3 月

2007 年 10 月



2007 年 11 月



2007 年 12 月

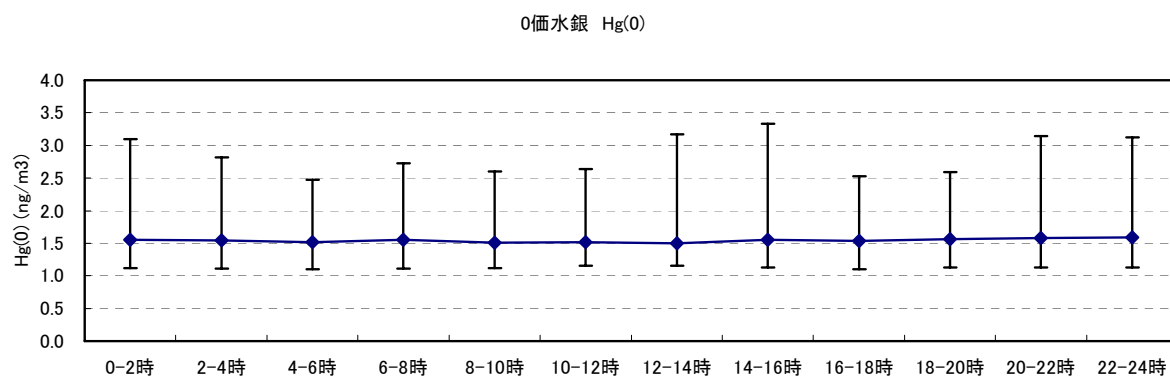
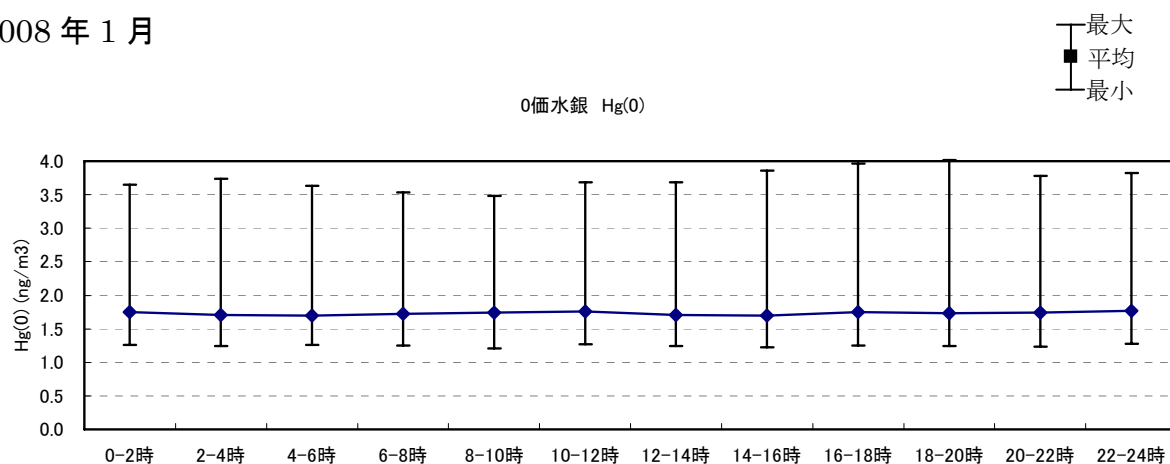
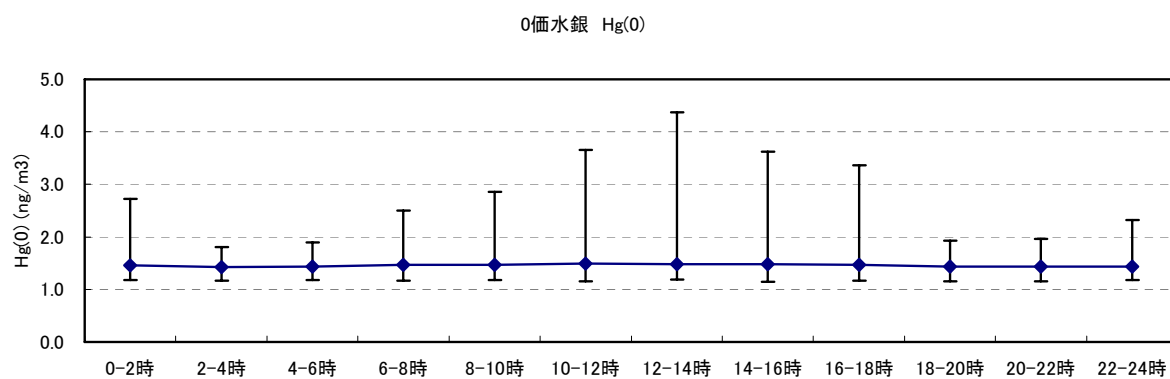


図 2.1-8(3) 0 価水銀の時刻別平均濃度 (参考)

2008 年 1 月



2008 年 2 月



2008 年 3 月

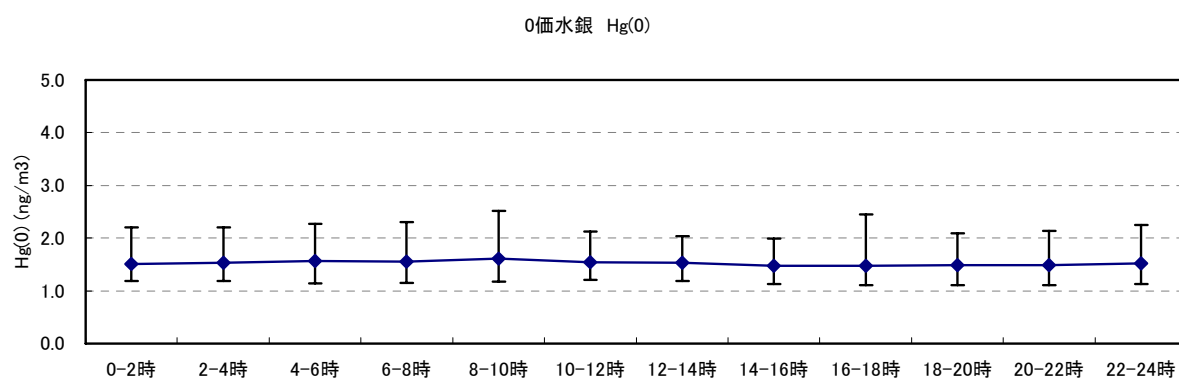


図 2.1-8(4) 0 価水銀の時刻別平均濃度 (参考)

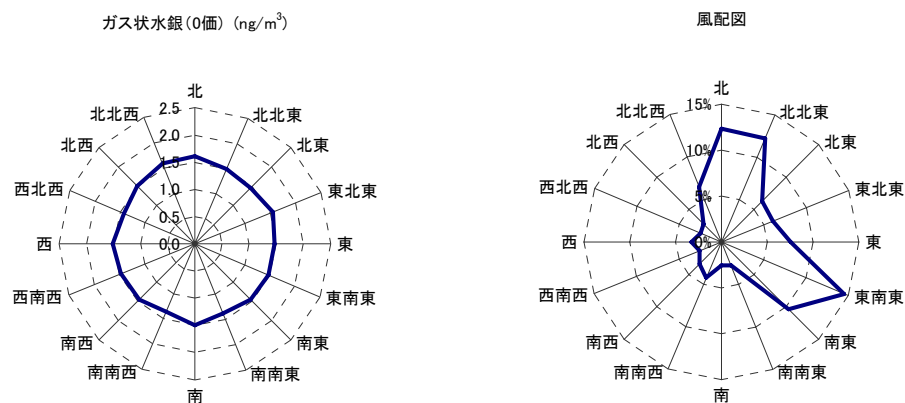
(2) 風向別平均濃度

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。

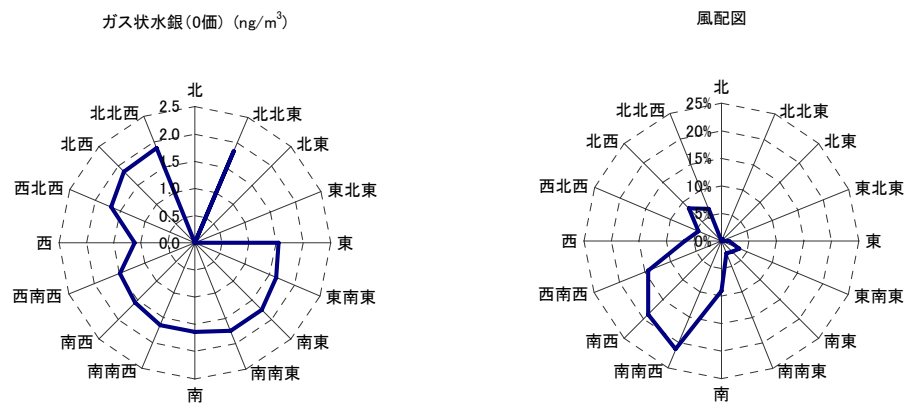
調査期間中の風向別水銀濃度及び風向出現頻度は図 2.1-9(1)に示すとおりであり、調査期間中の風向は季節によって異なるが、0 価水銀濃度には風向による大きな差はなかった。

参考として、2007 年度調査における風向別平均濃度を図 2.1-9(2)に示す。

2008 年 3 月～2008 年 5 月 15 日(春季)



2008 年 8 月(夏季)



2008 年 9 月～平成 10 月(秋季)

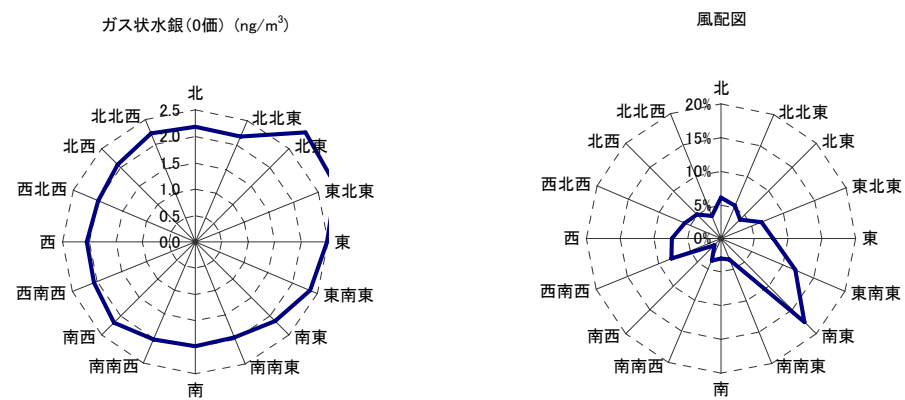
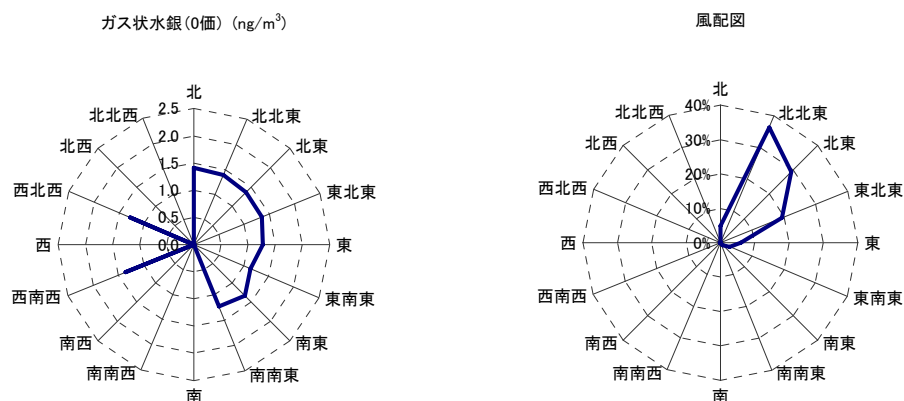


図 2.1-9(1) 0 価水銀の風向別平均濃度

(参考) 2007 年 10 月～2008 年 2 月

2007 年 10 月 16 日～11 月(秋季)



2007 年 12 月～2008 年 2 月(冬季)

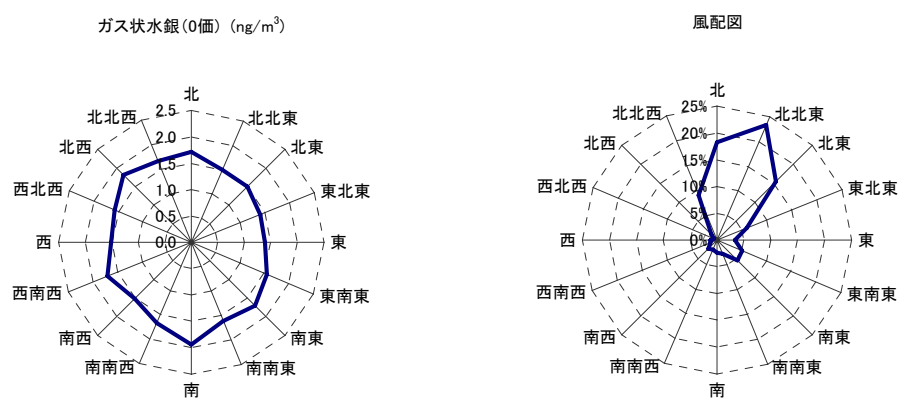


図 2.1-9(2) 0 価水銀の風向別平均濃度 (参考)

2.1.5 バックトラジェクトリー計算結果

辺戸岬で測定した気塊の起源、移動経路を月ごとに把握するため、NOAA の HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) model を用いて調査期間における 6 時間ごと (UTC 0、6、12、18 時(JST 3 時、9 時、15 時、21 時)のバックトラジェクトリー計算を行った。

月別・0 価水銀濃度ランク別のバックトラジェクトリー計算結果を図 2.1-10(1)及び図 2.1-10(2)に示す。また、2007 年度における水銀濃度ランク別のバックトラジェクトリー計算結果を図 2.1-10(3)及び図 2.1-10(4)に示す。なお、巻末には参考図として月別のバックトラジェクトリー計算結果を示した。

バックトラジェクトリー計算結果によると、辺戸岬には中国大陆、朝鮮半島、日本上空等の陸上や周辺海上を通過した気塊が到達しているが、0 価水銀濃度が相対的に高いケース(2.5ng/m³以上)及び相対的に低いケース(2.0ng/m³未満)を比較すると、水銀濃度が高い時期は低い時期に比べて中国大陆を通過して辺戸岬に到達しているケースが相対的に多かった。

【バックトラジェクトリー計算の概要】

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°x 1°、鉛直方向 23 層 (1000hPa,, 20hPa)

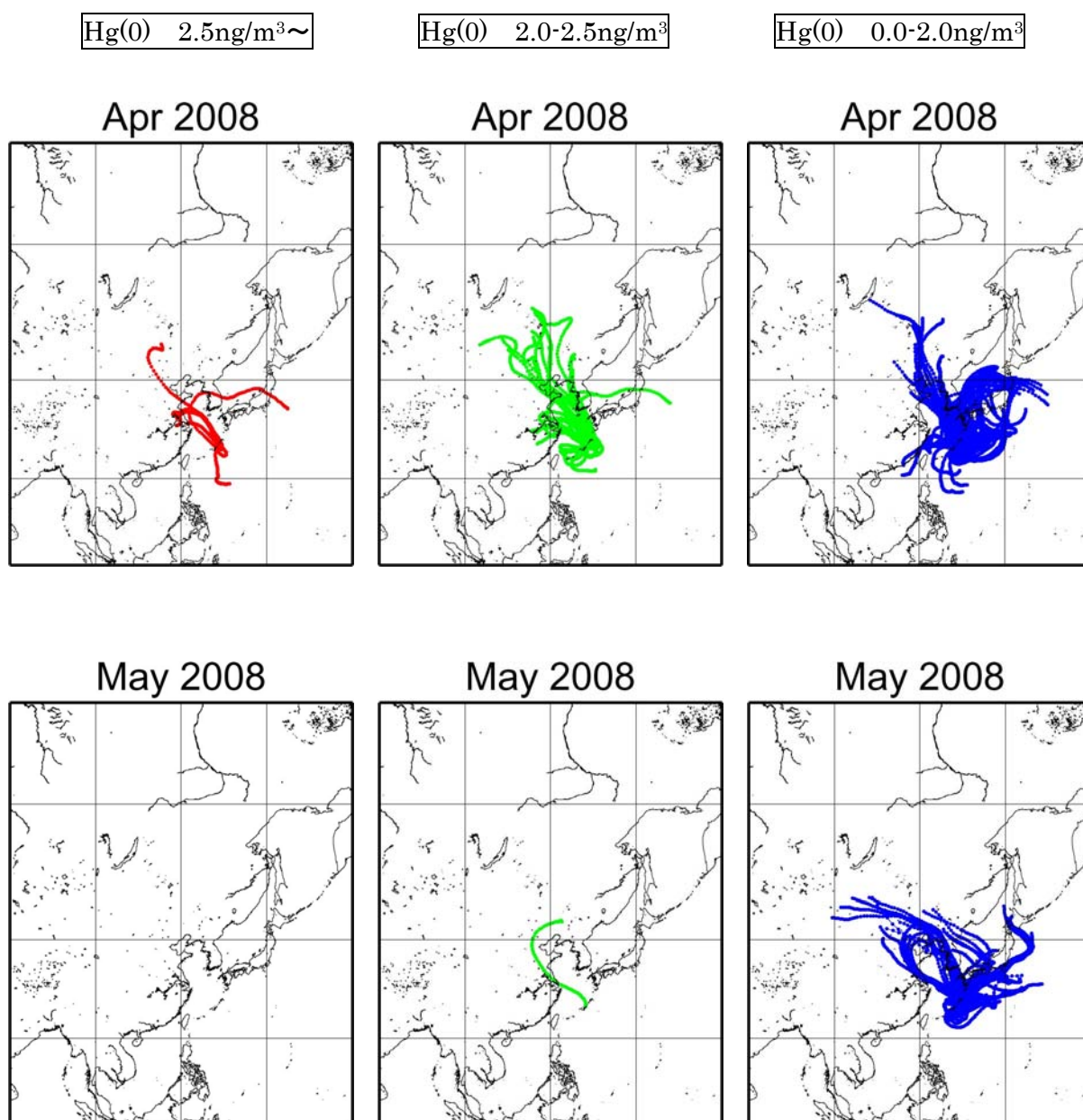


図 2.1-10(1) 月別・0 価水銀濃度ランク別バックトラジェクトリー計算結果

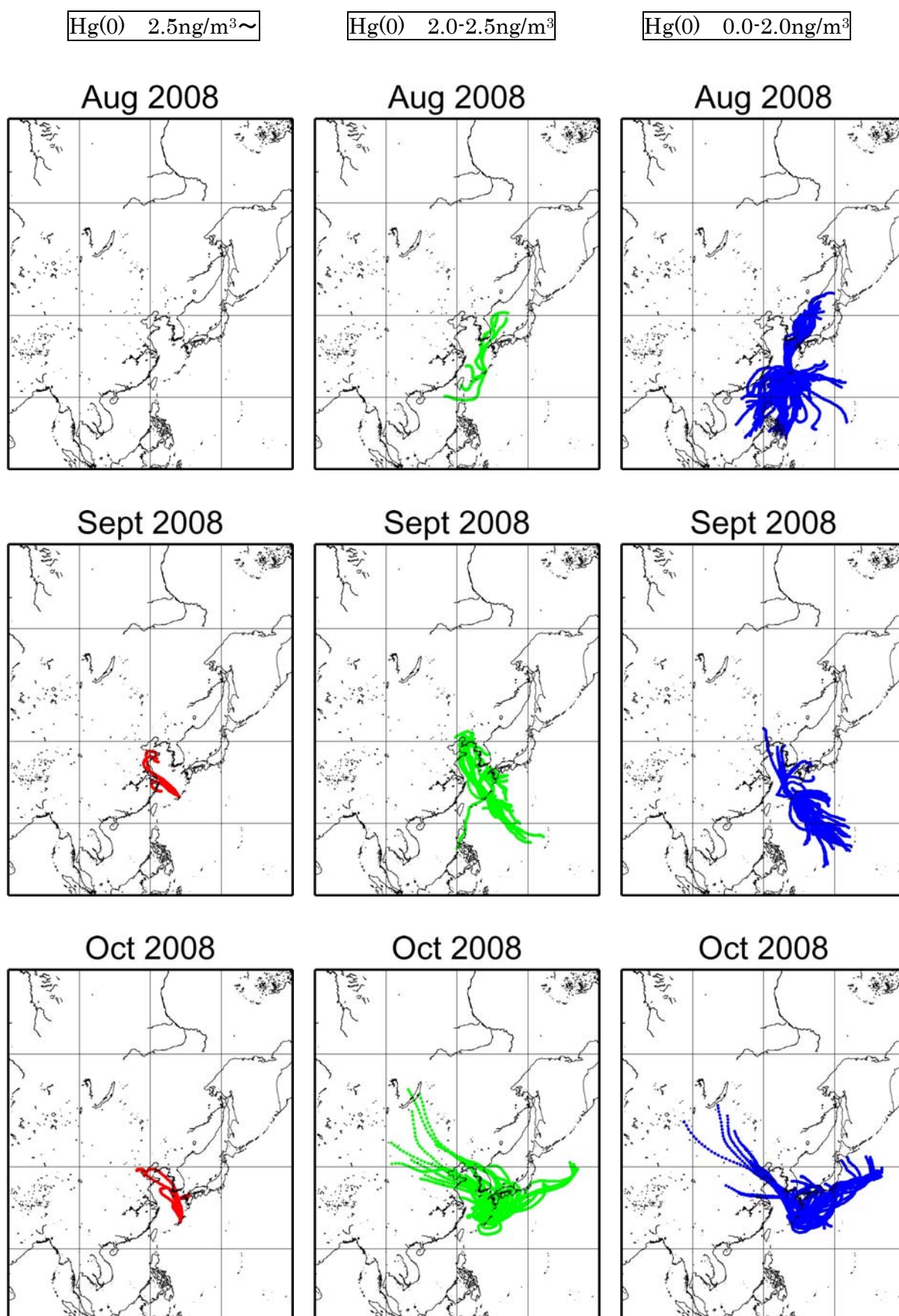


図 2.1-10(2) 月別・0 価水銀濃度ランク別バックトラジェクトリー計算結果