

課題名 B-1008 山岳を観測タワーとした大気中水銀の長距離越境輸送に係わる計測・動態・制御に関する研究

課題代表者名 永淵 修 (滋賀県立大学環境科学部)

研究実施期間 平成22～24年度

累計予算額 106,102千円(うち24年度26,972千円)
予算額は、間接経費を含む。

本研究のキーワード(5～10個) 水銀、自由対流圏、大気境界層、長距離越境輸送、沈着、山岳、パッシブサンプラー、マルチメディアモデル、将来予測、以下程度)

研究体制

- (1)自由対流圏及び大気境界層における水銀及び有害金属(Pb、Cd等)の長距離越境輸送の解明に関する研究(滋賀県立大学環境科学部)
- (2)水銀用パッシブサンプラーの開発と立山連峰における水銀及び同期した物質の標高別沈着量評価及び排出インベントリーに関する情報収集(富山県立大学)
- (3)大気から湖沼流域への水銀輸送と沈着に関する機構解明と沈着量算定(豊橋技術科学大学)
- (4)水銀のマルチメディアモデルの開発及び国設局の水銀等有害金属データの解析((財)日本環境衛生センター)

研究概要

1. はじめに(研究背景等)

国連環境計画(UNEP)は2005年に水銀に関するDecision 23/9IVを採択し、各国政府機関ならびにNGO等関連組織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における水銀の沈着、高地における大気中水銀濃度などに関する研究を促すもので、大気中水銀の拡散状況の把握が国際的にも重要な課題であるという認識に立ったものである。実際、石炭燃焼や廃棄物焼却等に伴い大気に放出されたガス状原子水銀(Hg(0))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り2価水銀(Hg(II))まで酸化され、降水に取り込まれたり、あるいは粒子状水銀(Hg(P))となって地表に沈着することが明らかとなっている。これは極地域の特有現象であると考えられてきたが、近年世界各地で起こっていることが報告されており、2005年の酸性雨国際学会(チェコ)においても中心的課題として取り上げられた。水銀排出源の風下地域では降水中水銀濃度が非汚染地域の100倍にも及ぶ数百ng/Lという値も観測され、野生動物等、生態系への影響が懸念されている。

さらに、2007年にはUNEPにおいて、2020年までに世界の水銀使用量を75%削減するという国際条約作りを開始した。また、UNEPは2009年2月に世界的に深刻化している水銀汚染防止のため、水銀の排出を国際協力で削減する条約の制定を2013年までに目指すことを決定した。このように、水銀の環境中への拡散を抑制する施策が早急に求められている。

一方、東アジア地域においては、石炭火力発電所、石炭燃料暖房等が使用されている地域が多く、水銀排出量は全世界の約30%を占めると言われている。富山県では、申請者らの調査によって、降雨による水銀の沈着量が $22\text{g}/\text{km}^2/\text{year}$ と、世界平均の $5\text{g}/\text{km}^2/\text{year}$ を大幅に上回っていることが明らかになるなど、大陸からの長距離輸送の兆候も見られている。また、インドネシアやフィリピンなどでは、小規模な砂金採取に伴う水銀の環境中への水銀の放出量が多く、砂金採取に伴う水銀放出量は人為的な水銀放出の3分の1に相当するとされ、対策

が急がれており、2002年にはUNEPにおいてGlobal Mercury Projectが開始され、砂金採取に伴う水銀の使用削減に関する研究が継続されている。このように大気を介した長距離輸送も含めて、地球規模での環境中への水銀の拡散が懸念され対策が急がれる中、わが国でも2005年に厚生労働省より「妊婦の魚介類の摂食に関する注意事項」が示された。これは水銀の大気から海域への沈着、あるいは陸域から海域への流出負荷量の削減が重要課題の一つであることを示している。このように水銀の環境中への拡散が懸念される中、日本の水銀に関するモニタリングはほとんど実施されていない。2001年より本格稼働している東アジア酸性雨モニタリングネットワーク(EANET)においても、水銀は分析項目に含まれていない。アメリカでは2005年より水銀モニタリングネットワークが既に稼働しており、96ヶ所での観測が行われているのに対し、日本ではローカルな水銀の高濃度汚染がないことも一因でモニタリング態勢の構築が立ち遅れている。このように、日本における水銀の沈着量や動態に関してはほとんど解明されておらず、沈着量や、大陸からの移流を評価し将来予測を行うには基礎的なデータが皆無に近い。

降水・大気中水銀計測のための従来法は煩雑な試料採取・前処理や高額な装置を必要とすることから多点観測への適用が難しい。また、降水中の水銀は保存中に大気に揮散するため沈着量の評価が困難である。モニタリングの態勢を整えるためには、簡便なサンプリングと分析手法が要求される。本研究では、大気中の水銀ならびに降水中の水銀に関して、簡便なサンプリング法と分析手法を開発し、それらを移流の影響が最も顕れやすく、効果的なサンプリングが可能な山岳地等において実施した。これら詳細な観測データからマルチメディアモデルを開発し、移流・沈着について解析し、将来予測から影響評価へと進展し、地球環境行政に貢献する。マルチメディアモデルへの適用については、現在行っている研究の成果すなわち、砂金採取に伴う水銀放出のように、スポット的な高水銀排出点からの拡散・沈着及び大気中の海塩、オゾン等との反応も考慮に入れて検討した。

2. 研究開発目的

我が国の水銀モニタリングの遅れを回復し、UNEP等が特に重要視している大気中水銀の長距離輸送を効率的に解明するための山岳でのモニタリングを確立する。そのためには、商用電源を必要とするステーション(通年)と商用電源を必要としない簡易測定法の両方の確立が必要である。前者については、屋久島西部のカンカケ岳に水銀自動分析計、SO₂計、サルフェート計、NO₂計及びオゾン計を設置し、常時観測可能な体制を築く。後者については、申請者グループは、商用電源のない場所で使用可能なアクティブ、パッシブ両サンプラーの開発を行った。さらに遠隔制御可能なアクティブサンプラーシステムの開発を行った。本システムは、総合気象計とアクティブサンプラーを連結させて設置し(これらはFOMA通信網とインターネットを利用し、現地とリアルタイムで接続)、いつでもどこからでも大気サンプリングが可能となった。沈着量観測においては、小型軽量の自動湿性降水採取装置を開発した。本装置は降雨の降り始めから自動的に一定量ずつ採取し、システムを添加しながら保存する装置である。これら開発した装置を用いての詳細な観測データを基礎に開発したマルチメディアモデルを用いて水銀の移流・沈着の解析を行った。

3. 研究開発の方法

(1)自由対流圏及び大気境界層における水銀及び有害金属(Pb、Cd等)の長距離越境輸送の解明に関する研究

長距離越境輸送の解明に適した調査地点である山岳、島嶼部で調査を実施するために、商用電源がなくてもどこでも計測できる機器の開発し、調査に用いた。すなわち、持ち運び可能な、アクティブサンプラー、小型カスケードインパクター、四段フィルター、パッシブサンプラー、簡易型温湿度計、および遠隔制御可能な連続水銀サンプリング装置、自動降雨採水器を用いた。また、時間分解能を上げるために水銀モニターを使用した。調査地点は山岳(富士山、乗鞍岳、台湾ルーリン山、伊吹山)を設定した。島嶼部の調査地点として、屋久島、沖縄、対馬を設定した。

降水中水銀の新たな観測法を確立するために、自動降雨サンプリング装置を開発した。雨量計が5 mm分(可変)の降雨を観測すると、採水器が稼働し、貯留槽にたまった雨水を採水するシステムである。本サンプリング装置を用いて、山岳部、琵琶湖流域、島嶼部で降水中水銀の観測を実施した。

樹氷、積雪中の水銀濃度の把握を行うために、山岳部および日本各地の雪を採取した。また、積雪からの水銀放出フラックスを明らかにするために、積雪面にチャンバーを設置、外気とチャンバー内の大気中水銀濃度を測定した。

水銀による環境汚染史を明らかにするために、摩周湖、阿寒湖沼群、屋久島荒川ダム湖で堆積物コアサンプルを採取し測定した。また屋久島および霧島の年輪コアを採取した。東アジアにおける環境媒体中水銀濃度の把握のために、中国上海、蘭州、モンゴルウランバートル島での針葉中の水銀濃度を測定した。

汚染大気の移流を調べるためにアメリカ海洋大気庁(NOAA)の後方流跡線解析を用いた。

(2) 水銀用パッシブサンプラーの開発と立山連峰における水銀及び同期した物質の標高別沈着量評価及び排出インベントリーに関する情報収集

水銀の長距離輸送を調べるためには大陸からの影響が最も現れやすい山岳地において水銀濃度の変化に関する情報取得が重要であると考え、①多点同時観測が可能な電源不要の水銀パッシブサンプラーを開発し、実証試験として山岳地立山において標高別大気中ガス状水銀(Hg(0))濃度の測定を実施した。さらに②立山においてHg(0)濃度と、SO₂やO₃等の大気汚染物質濃度の同時連続測定を行った。さらに、③山岳地と平野部の降水に含まれる水銀濃度の測定も行った。

降水中の水銀は、容器での保存時間の経過に伴い器壁吸着や揮発により濃度が減少していく。そのため沈着量の評価が困難であった。そこで降水の保存・測定手法の検討も合わせて実施した。

中国科学院を訪問し、中国における排出インベントリーに関する情報収集も実施した。

(3) 大気から湖沼流域への水銀輸送と沈着に関する機構解明と沈着量算定

EANETの対象湖である伊自良川流域において、2週間に1度の現地調査をもとに、流域内の年間沈着量を算出する。調査時の大気中ガス状・粒子状水銀、渓流水・湖水中水銀の他、2週間ごとの降水中水銀についてモニタリングを実施した。

(4) 水銀のマルチメディアモデルの開発及び国設局の水銀等有害金属データの解析

1) 日本本土の大気中水銀濃度の空間分布及び季節変動

「有害大気汚染物質モニタリング調査」による、2001～2009年度の全国の国設局を含めた一般環境測定局224地点における「水銀及びその化合物」の各月の測定結果を利用した。本研究では、観測データ解析に「客観解析法」を適用して検討を行った。

2) 水銀マルチメディアモデルの開発と素過程のパラメータ化手法の検証及び最適化の検討

既存の全球大気化学輸送モデルGEOS-Chemを水銀用に発展させた大気-陸域-海洋連結型水銀モデル(以下「GEOS-Chem-Hg」)を、水銀マルチメディアモデルの基礎として利用した。あらかじめ組み込まれている各素過程、特に「土壌からの水銀放出フラックス」及び「大気中での元素態水銀(Hg(0))の酸化反応」が環境中での水銀の循環挙動に及ぼす影響について評価するとともに、モデルにおけるそれらのパラメータ化手法の検証及び最適化の検討を行った。土壌からの水銀放出フラックスについて、GEOS-Chem-Hgのデフォルト設定(以下「BASE」)では土壌中水銀濃度及び日射量をパラメータとする計算式により算出する。本研究では、この計算式の代わりに、土壌中水銀濃度、日射量に加えて気温をパラメータとする経験式(Lin et al., 2010)を組み込んだ設定(「M1」及び「M2」)について検討した。また、大気中でのHg(0)酸化反応については、BASEでは臭素原子(Br)による酸化反応系のみを適用している。これに対し、M2では、Brに加えてオゾン(O₃)による酸化反応を適用した。(ただし、極域(南緯60°以南及び北緯60°以北)においては、Brが水銀の大気中濃度及び沈着量の季節変動を大きく支配していると考えられていることから、BASEと同様Brによる酸化反応系のみを適用した「M2-2」)。

3) 水銀マルチメディアモデルによる水銀の循環挙動解析と将来予測シミュレーション

2)で最適化した設定の下、水銀の大気中濃度及び沈着フラックスの推計精度が総合的に見て最も高いと考えられたM2-2のシミュレーション結果より、全球及び日本における水銀収支を推計した。また、AMAP/UNEP(2008)が作成した2種類の水銀の人為大気排出量予測シナリオ(以下の「SQ」及び「EXEC」)をもとに作成した予測排出量データを適用してモデルシミュレーションを行い、水銀の大気中濃度、沈着量及び収支の将来変動について予測した。

4. 結果及び考察

(1) 自由対流圏及び大気境界層における水銀及び有害金属(Pb、Cd等)の長距離越境輸送の解明

山岳での観測結果を示す。富士山では2010～12年の夏季に観測を実施したが、設置場所の水銀汚染等の影響により、連続データは2012年8月のみとなった。乗鞍岳では台湾のルーリン山と時刻を合わせて同様の観測を実施した。両調査地点とも自由対流圏に位置するが日中は地表が太陽によって温められ、下層の大気が自由対流圏まで運ばれることが分かった。自由対流圏に位置する山岳における調査では、夜間に実施することが適当であると示唆された。また、2012年には、乗鞍岳に侵入する気塊の経路が大陸起源にシフトした際に大気中Hg(0)濃度が急激に上昇した。これは自由対流圏における越境大気によるHg(0)の濃度上昇を初めて観測したものである。伊吹山では、ガス状水銀の鉛直分布を観測し、山頂(1348 m)では中腹、山麓と異なる排出源の影響を示唆した。PM 2.5、PM 10画分の金属成分のうち、気塊が大陸から来たときを抽出しHg(0)との関連を検討すると、ヒ素、テルル、インジウム

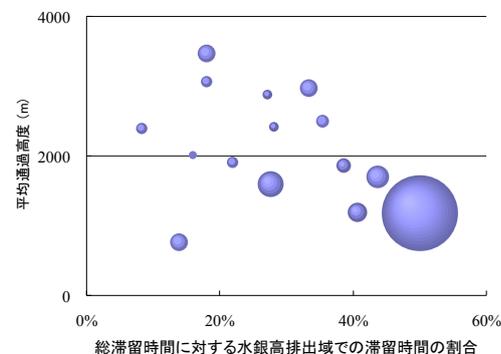
で強い相関がみられ ($r>0.8$)、伊吹山頂付近で観測される大陸由来のHg(0)は石炭燃焼に由来するものと考えられた。一方、鉛、亜鉛、カドミウムは高濃度で観測されたがHg(0)とは相関が弱く、大陸由来の汚染物質の起源は複数存在することが推察された。伊吹山での観測で大気中水銀の大陸からの移流に関する条件を見出した(図(1))。

島嶼部でも大気汚染物質の長距離輸送の影響を示唆する観測結果を得た。対馬では水銀、 O_3 、 SO_2 濃度と後方流跡線解析結果から、これらの濃度が上昇するときは大陸から気塊が侵入していた。これは山岳(伊吹山、乗鞍岳)での観測結果とも一致した。

樹氷、積雪中の水銀濃度の観測結果から、樹氷では試料間のばらつきも大きい、積雪では山岳と日本都市部で平均値にばらつきが小さいことがわかった。積雪面からの水銀放出フラックスの検討では、外気とチャンパー内の大気濃度を比較すると、チャンパー内で大きな濃度変動を示した。濃度の上昇は、降雪後の日中に見られた。詳細な解析はまだ完了していない。

環境媒体中の水銀動態ではまず、水銀汚染の歴史の検討を実施した。環境汚染史の解明のために湖沼堆積物中コアサンプルの結果から、摩周湖ではこの2、30年に水銀の沈着量が増加し、屋久島のモミの年輪からも同様であった。一方、阿寒湖沼群の堆積物中コアのプロファイルから、火山から放出する水銀の影響を受けていた。霧島のモミの年輪コアも同様な結果であった。我が国のバックグラウンド地域の水銀濃度の上昇は越境大気と火山の影響が考えられた。

以上より、日本における長距離越境大気汚染の影響について、現在の状況の把握と過去の汚染の状況を明らかにすることができた。



図(1) 水銀濃度と水銀排出域での高度と滞留時間との関係

(2)水銀用パッシブサンプラーの開発と立山連峰における水銀及び同期した物質の標高別沈着量評価及び排出インベントリーに関する情報収集

標高別のHg(0)濃度からは明確な大陸からの長距離輸送の兆候は得られなかった。しかしながら、連続測定の結果からは立山の標高2,450m地点において火山ガスの影響受けHg(0)と SO_2 とが同時に濃度上昇する現象が観測された。そこで SO_2 濃度が低い期間を選択し火山ガスの影響を排除したうえで O_3 を長距離輸送の指標としてHg(0)の輸送過程を検討した結果、Hg(0)は O_3 と同時に大陸から輸送されている可能性が示された。しかしながら、火山ガスの影響に比べHg(0)濃度の上昇はわずかであった。さらに立山の標高977mの観測地点では SO_4^{2-} と SO_2 を長距離輸送の指標として検討した結果、Hg(0)は SO_4^{2-} と同時に大陸から輸送されている可能性が示されたが、この地点においてもHg(0)濃度の上昇は他の成分と比較して小さかった。

降水の保存法に関しては次の結果が得られた。予め塩化臭素水で洗浄したフッ素コーティング容器を降水採取容器として使用し、降水採取容器に0.1 w/v%L-システイン溶液を降水1Lに対して10mL添加することによって、水銀損失を抑えた試料の採取・保存が可能となった。

この方法を用いて2010年12月22日～2012年4月2日に富山県の平野部において測定した降水中水銀濃度の平均値は9.8ng/Lであり、地元の影響により水銀濃度が上昇していると推測された。しかし山岳地立山の積雪中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で水銀濃度が高くなった。この層では水銀、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} の濃度が高かった。平野部において黄砂粒子中の水銀、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} の粒子径分布を測定した結果、水銀の粒子分布は Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} と一致した。従って水銀は Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} と同期して輸送されている可能性が示唆された。

(3)大気から湖沼流域への水銀輸送と沈着に関する機構解明と沈着量算定

2010年度は伊自良川および伊自良湖水中の水銀動態について調査した。試料が5ng/L以下と極めて低濃度であり、定量下限値以下であったので、水銀分析マニュアル法で試料を濃縮して測定したところ0.1ng/Lまでの検出が可能となった。河川水よりも湖水中の水銀濃度が高い傾向を示したことから大気降下物の調査を実施した。林内雨および林外雨を2週間に1度回収した。

2011年4月からは調査時の大気中水銀の観測を開始した。2011年4月から2012年12月まで実施した大気、渓流水、湖水、降水中の水銀濃度経月変化からガス状水銀濃度が6月から11月にかけて上昇しており、平均濃度が2.35 ng/m³とバックグラウンド値より高い値であることが明らかとなった。渓流水及び湖水中の水銀濃度は1～

1.5 ng/Lで推移した。

林外雨よりも林内雨の方が濃度は高く、葉の表面などの乾性沈着物の洗い出しの影響が大きく、沈着量も多くなることが分かった。調査期間内の総降水量と水銀沈着量（濃度×降水量/流域面積）の関係をみると、林内雨は、総降水量が多くなるほど沈着量も大きくなり、相関係数も0.87と良好な値であった。それに対して、林外雨は総降水量が150mmまでは相関があるものの、200mmを超えると沈着量が小さくなることが分かった。降雨強度について検討すると、15mm/hまでは降雨強度と沈着量には相関がみられたが、20mm/hを超えると沈着量は小さくなることがわかった。通常、酸性雨の原因となる酸性物質などは、降雨初期に濃度が高くなり、その後濃度が低下するとされる。そのため、総降水中の濃度は降水量が多くなるほど低くなるが、濃度と沈着量を剰して算出される沈着量は一定の値を示す。しかし、今回の調査結果からは降水量が多くなるほど沈着量は増加しており、酸性物質とは異なる挙動を示すことが明らかとなった。伊自良湖流域での水銀動態を検討すると、大気からの沈着量は12 kg(13 kg/km²)、土壌でのストック量は47,000 kg、2 kgが渓流水として流域外に流出していることが明らかとなった。

(4)水銀のマルチメディアモデルの開発及び国設局の水銀等有害金属データの解析

1) 日本本土の大気中水銀濃度の空間分布及び季節変動

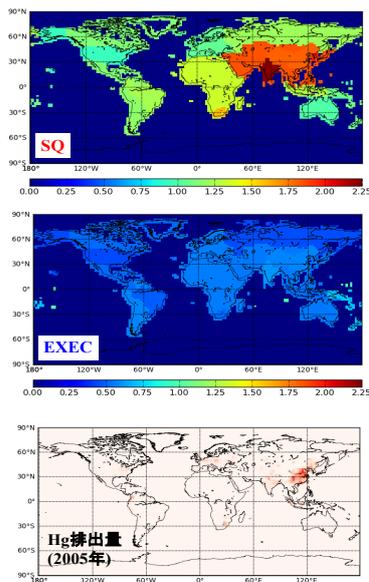
年間を通じて、首都圏、京阪神を中心とする近畿圏、及び瀬戸内から九州北部にかけた地域で濃度が高かった。また、東北北部太平洋岸及び北陸南部日本海岸での季節的な高濃度の発生も注目される。

一方、年間を通じての低濃度地域は、北海道、東北南部、山陰及び九州南部で、濃度は1.6~1.8 ng m⁻³であった。これは、北半球における大気中水銀濃度のバックグラウンド値とされている1.5~1.7 ng m⁻³ とほぼ同じ値であった。高濃度地域における最高濃度は3.4~3.5 ng m⁻³であり、これらの地域では地域内での付加により、大気中水銀濃度がバックグラウンド値の最大2倍となっていると言える。日本全土の平均濃度が高くなる状況は、日本列島が高気圧に覆われる夏季に多く発生した。日本列島が高気圧に覆われ、その中の静穏地域を中心に高濃度場が形成されることによって、全国的に見たときの平均濃度が最高値となったと考えられる。一方、全国的に見たときの平均濃度が最低になる状況は、秋季、冬季を中心に、日本全土に強風が吹く場合で、主に太平洋からの南寄りあるいは東寄りの強風やシベリアからの北寄りの強風の下で発生した。

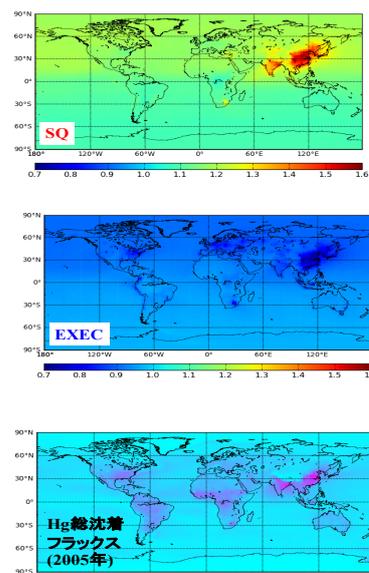
2) 水銀マルチメディアモデルの開発と素過程のパラメータ化手法の検証及び最適化の検討

既存モデルに組み込まれた素過程のパラメータ化手法の検証及び最適化の検討を行い、マルチメディアモデルを完成させた。日本列島上の1つの陸面モデルグリッド(2°(緯度方向)×2.5°(経度方向))における、2007年の地上の大気中全水銀濃度の観測値とモデル計算値の比較結果から、BASEは、夏季の大気中水銀濃度を大きく過小評価したのに対し、M1及びM2では同時期の濃度の再現性が大きく向上した。これまでのフィールド観測及び実験より、土壌からの水銀放出フラックスは、温度の上昇とともに増大することが認められておりパラメータとして気温を追加したM1及びM2では夏季の同フラックスの増大が良く再現され、大気中水銀濃度の再現性も向上したと推定される。

次に、日本の7地点における2水銀(Hg(II))及び粒子状水銀(Hg(P))の年間総乾性沈着フラックスの観測値(2003~2005年の年平均値; Sakata and Asakura, 2008)とモデル計算値(2007~2009年の気象データによるシミュレーション結果の年平均値)との関係では、大気中でのHg(0)酸化反応としてBrによる酸化反応系のみを適用したBASE及びM1は観測値を大きく過小評価したのに対し、Brに加えてO₃による酸化反応を適用したM2では観測値の再現性が



図(2). SQ(左上)、EXEC(右上)の各シナリオによる2050年水銀人為大気排出量予測値の、2005年現在排出量(GEIA2005;下)に対する比率



図(3). SQ2050(左)、EXEC2050(右)の各ケースにおける水銀年間総沈着量予測値の、2005年現在沈着量モデル計算値に対する比率の全球分布

大きく向上した。このことから、日本を含む低～中緯度域ではO₃によるHg(0)の酸化が大気中水銀の輸送・沈着挙動を支配する主要な因子であると推定され、これらを組み込んだM2-2が最適モデルと判断された。

3) 水銀マルチメディアモデルによる水銀の循環挙動解析と将来予測シミュレーション

最適モデル(M2-2)による日本における水銀収支の各モデル推計結果(大気及び海洋表層の各現存量、及びフラックスは、2007～2009年の年平均値)から、日本では、人為排出及び地質由来の水銀放出により、新たにインプットされる水銀(年間38.8 Mg)のうち、55.4% (21.5Mg)に相当する量が領域外へ大気輸送され、6.47% (2.51 Mg)及び38.1% (14.8 Mg)に相当する量が表層土壌及び海洋次表層以深に移動・蓄積すると推定された。正味で領域外へ大気輸送される水銀は、領域内での人為排出量(27.2 Mg)の79.0%に相当する。また、Hg(II)及びHg_pは正味で年間24.7 Mgが領域内に大気輸送されると推計されたが、その97.0% (24.0 Mg)に相当する量がHg(II)あるいはHg_pとして領域内に大気沈着し、残りはHg(0)に還元されると見積もられた。

将来シナリオを検討する、現在水銀の大気排出量が最も多い中国を中心とする東アジアにおいて、水銀の大気排出が現在の状態のまま続けられた場合(シナリオSQ2050)の沈着量の伸び率が最も大きい結果であった。一方、排出抑制対策が普及した場合(シナリオEXEC2050)の沈着量の減少率も最も大きく、今後、同地域において水銀の排出抑制対策を進めることが、同地域の水銀汚染の進行を防ぐ上で極めて重要であることが解った。(図(2)、(3))

5. 本研究により得られた主な成果

(1) 科学的意義

(サブテーマ1)我が国の山岳部(大気境界層、自由対流圏)で大気中水銀の越境輸送に関する観測を実施した。大気境界層である伊吹山山頂のHg(0)の長期変動から冬季～春季に濃度が高くなり、北半球中緯度地域のバックグランド値を超える時は常に中国大陸からの気塊であった。中国大陸からの気塊の時だけを抽出し、Hg(0)とPM_{2.5}、PM₁₀に含まれる金属元素の相関を見ると、ヒ素、テルル、インジウムと非常に相関が強かった。特にヒ素とテルルとの関係から中国大陸から飛来するHg(0)は石炭燃焼と強い関係が示唆された。また、鉛、カドミウム、亜鉛の濃度が高いことから、中国大陸から飛来する大気汚染物質の起源は2つ以上あることが示唆された。自由対流圏での観測では、この期間中(2010年～2012年)には、明確な高濃度の越境大気汚染は見いだせなかったが、乗鞍岳での観測において我が国で初めて自由大気中で気塊の変化に伴ってHg(0)が急上昇する現象を見出した。また、乗鞍岳とルーリン山の観測から自由大気の観測は夜間に行うことが重要であることを再認識した。

(サブテーマ2)立山地域における水銀と同期する物質に関して観測を実施した。水銀自動測定装置を用いることにより、オゾンや二酸化硫黄や硫酸エアロゾルと同程度の時間分解能で大気中水銀濃度を測定することが可能となった。立山における観測の結果、水銀がオゾンや硫酸エアロゾルと同期して輸送されている可能性が示唆された。また、降雨・降雪中の水銀濃度を測定する手法を確立した。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高いと考えられる。

(サブテーマ3) EANET調査地点である伊自良湖流域における水銀沈着量を算出した。また、降雨強度と沈着量には相関があり、降水量が多くなるほど沈着量が多くなることが明らかとなった。このことは、平地に比べて降水量が多い傾向にある森林域での水銀沈着量が多くなることが示唆された。

(サブテーマ4)「はじめに」にも述べたように、日本を含めたアジアにおける水銀のモニタリング態勢の構築は欧米に比べて立ち遅れている状況にある。モニタリングデータ、特に1時間値の連続測定値は、時間変動、日変動、季節変動をとらえる上で非常に重要である。モニタリングデータが不足している現状においては、モデルシミュレーションがこれら現状を推定するツールとして重要な役割を果たすが、モデルの信頼性の検証が重要であり、また、水銀は人為的排出のみでなく陸地や海面からの揮散が考えられることから多媒体を対象とする必要がある。本研究においてはこれらの課題を解決すべき検討を行った結果、これまで研究の少なかった比較的推計精度の高い水銀多媒体解析モデルを完成させることができたことは大きな成果といえる。

さらに、このモデルを使用して水銀の循環挙動解析を行った結果、これまであまり明らかにされていなかった、全球及び日本における水銀収支を概ね明らかにすることができた。特に、人為起源のみでなく、土壌、地質、海面由来の放出量がかなりあることが明らかとなった。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

(サブテーマ1)屋久島町の教育委員会からの依頼で、一湊中学に設置しているオゾン計、SO₂計、サルフェート計、水銀計のデータを利用したいとの申し出があった。今のところオゾンデータの利用がメインであるが、環境汚

染物質のデータをリアルタイムに知ることによって運動会、遠足等の野外行事に活用できる。現在、観測地点から教育委員会に直接データが転送できるシステムを考案中である。

(サブテーマ2)立山室堂は観光地であるため、富山県環境審議会大気騒音振動部会において、環境基準を超える二酸化硫黄やオゾンが観測されること、立山地獄谷から水銀が発生していることなどを報告した。

<行政が活用することが見込まれる成果>

本研究では東アジア地域における大気中水銀の動態に関する知見を収集できた。本年秋に水銀条約が締結されるが、今後、東アジアにおける大気中水銀に関する削減、制御に関する政策決定に資する知見としての活用が見込まれる。特に日本において、大気中水銀に関する研究は立ち遅れており、十分活用が期待できる。

(サブテーマ1)我が国で今まで得られてなかった山岳における水銀の動態が明らかになり、さらに最近の水銀沈着量増大も明らかになってきた。これらの結果をモデルに移行することで環境政策に活用できる。さらに、山岳のモニタリングデータは2013年秋の水銀条約締結へ向けての日本の成果につながる。

B-1008で開発した手法を用いて山岳での越境大気汚染物質の情報を発信することを模索している。

今年度、南アルプス市と共同で北岳の山頂小屋で大気汚染物質を観測し、越境大気汚染物質の情報を南アルプス市のホームページで公表するシステムを構築することがスタートすることになった。

(サブテーマ2)山岳地域や離島など、外部からの水銀の影響を受けやすい地域におけるサンプリング方法、分析方法を確立した。長距離輸送の可能性はあるものの大気中濃度はそれほど高くないという観測結果は、水銀を取り巻く環境の理解を助ける。立山室堂における水銀の測定結果から、地獄谷からの水銀発生を明らかにした。今後、地獄谷近辺での濃度や発生量の予測にデータが活用できる。

(サブテーマ3)本研究は東アジアモニタリング (EANET) 調査地点の一つである。日本国内で大気中水銀の計測例はあまり例がないことから、本研究で得られた成果は今後のモニタリングのための基礎資料つることができる。

(サブテーマ4)本研究では、開発したモデルに、AMAP/UNEPの将来予測シナリオを一部適用して大気中の水銀濃度、水銀総沈着フラックスを予測(2050年)したが、人為排出量の増大シナリオ(SQ)及び減少シナリオ(EXEC)の各影響はいずれも排出源地域とその周辺で明確な変化が表れることが判明した。また、人為排出量が現在世界最大である中国等を中心とするアジア地域においては、人為排出量の増大及び減少の各影響が最も強く表れると推定された。これらの推計結果は、同地域において水銀汚染の進行を防止するため、水銀排出抑制対策を早急に実行することが重要であることを示唆しており、本研究の成果は、国や都道府県等の行政が排出防止対策推進施策に十分活用することが見込まれる。なお、本研究の成果については、今後も引き続き報告、啓発に努めていきたい。

6. 研究成果の主な発表状況

(1)主な誌上発表

<査読付き論文>

- 1) 木下 弾, 永淵 修, 川上智規: 伊吹山における大気中水銀の及び同期するガス状成分の鉛直分布とその評価, 環境工学研究論文集, 47, 553-560(2010).
- 2) 土井崇史, 永淵 修, 横田久理子, 吉村和久, 阿久根 卓, 山中寿朗, 宮部俊輔: 硫酸イオンの現場捕集濃縮法を用いた屋久島の溪流河川における硫黄同位体の測定, 陸水学雑誌, 72, 135-144 (2011).
- 3) 三宅隆之, 永淵 修, 手塚賢至, 横田久里子, 金谷整一: 屋久島における地表オゾン濃度とその変動要因, 大気環境学会誌, 47 (6), 252-260 (2012).
- 4) 伊勢崎幸洋, 永淵 修, 阿久根 卓, 他: 低アルカリ度測定法の検: 屋久島の低レベルアルカリ度溪流河川への適用, Journal of ecotechnology research, 16 (3・4), 109-112 (2012).
- 5) 三宅隆之, 永淵 修, 金谷整一, 横田久里子, 手塚賢至, 橋本尚己, 木下 弾, 伊勢崎幸洋: 屋久島および霧島における無機イオン成分の針葉への乾性沈着, 大気環境学会誌, 48 (2), 92-100 (2013).
- 6) 芹川裕加, 川上智規, Basir Cyio, Isrun Nur, Rosana Elvince, 井上隆信: 環境科学会誌, 「インドネシア中央スラウェシ州Palu市における金精錬所からの大気への水銀の放出と拡散」 24(4), 269-274 (2011).
- 7) 芹川裕加, 川上智規, 渡辺幸一: 「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」土木学会論文集G, 67(7), 735-740 (2011).
- 8) K. Watanabe, H. Honoki, F. Endo, T. Murakami, Y. Yoshida, H. Iida, Y. Uehara and A. Kume :, Number concentration and size distribution of ultrafine particles on the roadside of the Tateyama-Kurobe Alpine Route, Japan. Journal of Environmental Science and Health, Part A, 46(9), 921-930 (2011).

- 9) K. Watanabe, Y. Saito, S. Tamura, Y. Sakai, N. Eda, M. Aoki, M. Kawabuchi, H. Yamada, A. Iwai and K. Kawada: "Chemical characteristics of the snow pits at Murododaira, Mt. Tateyama, Japan" *Annals of Glaciology*, 52 (58), 102-110 (2011).
- 10) 岩間真治, 渡辺幸一, 上原佳敏, 西元大樹, 小森 静, 齋藤由紀子, 江田奈希紗, 善光英希, 島田 亙, 青木一真, 川田邦夫:「立山・室堂平の積雪中のイオン成分, ホルムアルデヒドおよび過酸化水素濃度」. *雪氷*, 73(5), 295-305 (2011).
- 11) K. Watanabe, H. Honoki, S. Iwama, K. Iwatake, S. Mori, D. Nishimoto, S. Komori, Y. Saito, H. Yamada and Y. Uehara: ERDKUNDE, "Chemical composition of fog water at Mt. Tateyama near the coast of the Japan Sea in central Japan" . 65(3), 233-245 (2011).
- 12) BASIR-CYIO Muhammad, HASANAH Uswah, NUR Isrun and SERIKAWA Yuka: "Gold Mining Activities and Its Impacts on Land Degradation in Central Sulawesi Indonesia". *Journal of Ecotechnology Research*, 16(3-4), 79-83 (2012).
- 13) K. Watanabe, D. Nishimoto, S. Ishita, N. Eda, Y. Uehara, G. Takahashi, N. Kunori, T. Kawakami, W. Shimada, K. Aoki and K. Kawada: "Formaldehyde and hydrogen peroxide concentrations in the snow cover at Murododaira, Mt. Tateyama, Japan". *Bulletin of Glaciological Research*, 30, 33-40 (2012).
- 14) 渡辺幸一, 曹仁秋, 成瀬功, 石田幸恵, 上原佳敏, 朴木英治:「サルフェイトモニターによる富山県の平野部および山岳域における硫酸塩粒子の計測」*エアロゾル研究*(2013) (印刷中).
- 15) Y. Serikawa, R. Elvince, T. Kawakami, N. Kunori, Y. Noto, T. Inoue, O. Nagafuchi and T. Miyake: "Mercury Contamination in the Atmosphere of Aceh Province, Indonesia". *Journal of Ecotechnology Research* (2013) (印刷中).
- 16) 芹川裕加, 渡辺幸一, 川上智規, 三宅隆之:「立山における大気中ガス状水銀の長距離輸送の観測」. *Journal of Ecotechnology Research* (2013) (印刷中).

<査読付論文に準ずる成果発表>

特に記載する事項はない。

(2)主な口頭発表(学会等)

- 1) O. Nagafuchi, T. Kawakami, T. Inoue, Rosana Elvince and Ardianor: International forum on mercury emission from small scale gold mining sites, Palangka Raya, Indonesia, "Hair mercury levels in relation to fish consumption in a community of the small gold mining town" (2010).
- 2) H. Kinoshita, O. Nagafuchi, T. Kawakami, T. Inoue and K. Yokota: International forum on mercury emission from small scale gold mining sites, Palangka Raya, Indonesia, "History of mercury contamination associated with artisanal and small scale gold mining estimated from accumulation rate of lake sediments, Central Kalimantan, Indonesia" (2010).
- 3) N. Hashimoto, O. Nagafuchi, H. Kinoshita, Y. Isezaki, K. Yokota and T. Kawakami: International forum on mercury emission from small scale gold mining sites, Palangka Raya, Indonesia, "Long-range transport of mercury in Mt. Fuji during summer observation campaign, 2008" (2010).
- 4) 永淵 修、横田久里子、地下まゆみ、川上智規他:「富士山頂で観測された高濃度ガス状水銀と粒子状水銀の起源解析」*日本地球惑星科学連合2011年度連合大会* (2011).
- 5) 永淵 修、川上智規、伊勢崎幸洋他:「大気中ガス状水銀採取のためのパッシブサンプラーの開発ー富士山体への適用ー」*日本地球惑星科学連合2011年度連合大会* (2011).
- 6) 三宅隆之、永淵 修、川上智規、新垣雄光、高島敦史、手塚賢至:「西日本の離島における大気中水銀の測定」*日本惑星科学連合2012年大会* (2012).
- 7) Y. Nishida, O. Nagafuchi, T. Miyake, N. Hishida, K. Osaka, N. Hashimoto, K. Yokota: "Temporal variation of atmospheric mercury in the free troposphere" SETAC Asia, Kumamoto Japan (2012).
- 8) 永淵 修、菱田尚子、木下 弾、西田有規、三宅隆之、尾坂兼一、 富士山頂で採取した降水の水銀濃度からみた自由対流圏における水銀沈着, 平成23(2011)年夏期富士山測候所における観測・研究の成果報告(第5回成果報告会) (2012).
- 9) 永淵 修、西田有規、北淵浩之、尾坂兼一、阿久根卓、手塚賢至:屋久島渓流水の酸性化を化学風化からみる, *日本水環境学会* (2013).
- 10) N. Hishida, O. Nagafuchi, H. Kinoshita, K. Fujita: Distribution of mercury in the water and fish of Lake Biwa and its watershed, Japan SETAC Asia Pacific (2012).
- 11) 菱田尚子、永淵修、手塚賢至、西田有規:降水水銀濃度の時間変動要因の解明、*日本水環境学会*

(2013)

- 12) 永淵 修 富士山測候所で大気中水銀を測ることの難しさ、平成24(2012)年夏期富士山測候所における観測・研究の成果報告(第5回成果報告会)(2013).
- 13) T. Kawakami: "Measurement of atmospheric concentration of gaseous mercury" International forum on mercury emission from small scale gold mining sites, Palangka Raya, Indonesia, 2010.
- 14) E. Fujise, Y. Serikawa, T. Kawakami, H. Kinoshita and O. Nagafuchi: "Absorption rate of gaseous mercury by the forested soils estimated from height gradient of mercury concentration" International forum on mercury emission from small scale gold mining sites, Palangka Raya, Indonesia, 2010.
- 15) E. Yamagishi, Y. Serikawa, K. Watanabe and T. Kawakami: "Long range transportation of gaseous mercury detected in the high mountain area, Tateyama, Japan" International forum on mercury emission from small scale gold mining sites, Palangka Raya, Indonesia, 2010.
- 16) R. Kuniki, T. Kawakami, Y. Serikawa, S. Kagaya, Rosana Elvince, T. Inoue and O. Nagafuchi: "Development of a passive sampler for gaseous mercury in the atmosphere - Application to Takaras village near a gold mining site -" International forum on mercury emission from small scale gold mining sites, Palangka Raya, Indonesia, 2010.
- 17) Y. Serikawa, T. Kawakami, Rosana Elvince, T. Inoue, Basir Cyio and Isrun A. Muh. Nur: "Space distribution of gaseous mercury near a gold mining site, Poboya, Palu City, Central Sulawesi, Indonesia" International forum on mercury emission from small scale gold mining sites, Palangka Raya, Indonesia, 2010.
- 18) R. Kuniki, T. Kawakami and Y. Serikawa: "Preservation method for water samples with trace mercury concentration" International Symposium on Sustainable use of water: Challenges ahead, Kandy, Sri Lanka, 2011.
- 19) T. Kawakami: "Measurement of atmospheric concentration of gaseous mercury" Sino-Japan Mercury Pollution Research Symposium, Beijing, China, 2011.
- 20) Y. Serikawa, and T. Kawakami: "Space distribution of gaseous mercury near a gold mining site, Poboya, Palu City, Central Sulawesi, Indonesia" Sino-Japan Mercury Pollution Research Symposium, Beijing, China, 2011
- 21) T. Kawakami., T. Inoue., R. Elvince., and Ardianor. : "HAIR MERCURY LEVELS IN RELATION TO FISH CONSUMPTION AT INHABITANTS OF THE VILLAGE ALONG RIVERS WITH SMALL SCALE GOLD MINING" 10th INTERNATIONAL CONFERENCE ON MERCURY AS A GLOBAL POLLUTANT, Halifax, Canada, 2011.
- 22) T. Kawakami., Y. Isezaki., H. Kinoshita., N. Hashimoto, ISEZAKI Yukihiro, KINOSHITA Hazumu, HASHIMOTO Naoki and KINOSHITA
- 23) 渡辺幸一, 石田幸恵, 齊藤由紀子, 西元大樹, 江田奈希紗, 岩間真治: 「ヘリコプターを利用した富山県上空の微量気体成分の測定」第29回エアロゾル科学・技術研究討論会(2012)
- 24) 渡辺幸一, 西元大樹: 「立山・室堂平における積雪中の化学成分の特徴」第53回大気環境学会年会(2012).
- 25) 渡辺幸一: 「ヘリコプターを利用した富山県上空の微量気体成分の測定」第53回大気環境学会年会(2012).
- 26) Y. Serikawa., T. Kawakami., C. Basir., A.M.N. Isrun., O. Nagafuchi., T. Miyake.: "Estimation of mercury emission from small-scale gold mining in Palu City, Central Sulawesi, Indonesia" 7th International Forum On Ecotechnology, Tokaoka, Japan, 2012.
- 27) 池本久利, 高橋克行, 羽染 久, 植田洋匡: 「全国の大気中水銀濃度の分布と経年変化」第51回大気環境学会(2010年).
- 28) H. Ikemoto, K. Takahashi, H. Hasome, H. Ueda and T. Kikuchi: "Analysis of atmospheric mercury monitoring data in Japan from 2001 to 2008 - spatial and temporal variations and emission source attribution -" 10th International Conference on Mercury as a Global Pollutant, Halifax, Nova Scotia, Canada, 2011
- 29) 池本久利, 菊地哲郎, 高橋克行, 植田洋匡, 羽染 久: 「ボックスモデルによる大気-陸域-海洋間の水銀循環の検討」第52回大気環境学会年会(2011).
- 30) 菊地哲郎, 池本久利, 高橋克行, 羽染 久, 植田洋匡: GEOS-Chem-Hgモデルによる大気-海洋-陸域間の水銀循環のシミュレーション—計算条件の検討—, 第53回大気環境学会年会(2012).

他20件

7. 研究者略歴

課題代表者:永淵 修

山口大学大学院工学研究科博士後期課程修了、現在 滋賀県立大学環境科学部 教授

研究参画者

(1):井上隆信

北海道大学大学院工学研究科修士課程修了、現在、豊橋技術科学大学 工学系研究科 教授

(2):横田久里子

神戸大学 博士号取得、現在、豊橋技術科学大学 准教授

(3):川上智規

東京大学大学院工学系研究科修士課程修了、現在、富山県立大学 環境工学科 教授

(4) : 渡辺幸一

名古屋大学大学院理学研究科博士後期課程大気水圏科学専攻修了、現在、富山県立大学 准教授

(5):羽染 久

静岡県立大学大学院、博士号取得、現在、日本環境衛生センター 理事

B-1008 山岳を観測タワーとした大気中水銀の長距離越境輸送に係る計測・動態・制御に関する研究**(1) 自由対流圏及び大気境界層における水銀及び有害金属(Pb、Cd等)の長距離越境輸送の解明に関する研究**

滋賀県立大学環境科学部 教授 永淵 修

<研究協力者>

滋賀県立大学環境科学部・ 助教 尾坂兼一

滋賀県立大学環境科学部・ 特任研究員 三宅隆之

平成22(開始年度)~24年度累計予算額：47,417 千円(うち、平成24年度予算額：11,762千円)

予算額は、間接経費を含む。

[要旨]

大気中水銀の輸送と沈着に関する動態について検討を行った。輸送はその影響が顕著に現れる山岳で、沈着については山岳と平地で行った。自由対流圏にある富士山頂(3776m)と乗鞍岳(2783m) ②大気境界層にある伊吹山(1348m)、および島嶼部の屋久島、沖縄、対馬で調査を実施した。これらの調査には商用電源がないところで調査可能な装置を開発し用いた。その結果、富士山頂のアクティブサンプラーとパッシブサンプラーを用いた鉛直分布結果から自由大気中の水銀濃度は大陸からの気団が入った時は濃度が上昇することが示唆された。乗鞍岳では、2012年10月に観測地点に大陸からの寒気団が入ると同時に水銀濃度が $0.5\text{ng}/\text{m}^3$ から $2.5\text{ng}/\text{m}^3$ に急上昇する現象をつかんだ。伊吹山では、大気境界層の大気中水銀は、大陸からの気団が進入した時だけ濃度が上昇し、その条件は中国大陸の水銀高排出域での滞留時間が長いことおよび通過高度が低いことであることを明らかにした。また、Hg(0)とPM中のヒ素、テルルと相関が強いことからHg(0)の起源は石炭燃焼であることが示唆された。

沈着については、山岳と平地で雨量計をセンサーとして使うことで降水量(可変)毎に連続で降水を採取できる装置を開発し、降り始めからの水銀濃度を測定すると、濃度パターンが不均一であった。降水中の水銀濃度の変動は、粒子状の水銀に依存しており、ベースはII価の水銀濃度であることが推察された。樹氷、雪、東アジアの環境媒体中水銀および重金属濃度を検討すると、アジア大陸の環境媒体中の水銀濃度は、日本国内のものに比較してかなり高いことが確認できた。このことは大陸から気塊が入ってきた時、山岳等で濃度が高くなることを支持している。湖沼堆積物、年輪コアの沈着量解析から、この20-30年の大陸の経済活動の活発化によると考えられる沈着量の増大が、湖沼では摩周湖、年輪コアでは屋久島のモミ、スギ、ヤクタネゴヨウで見られた。

[キーワード]

水銀、自由対流圏と大気境界層、長距離越境輸送、沈着、トレースエレメント

1.はじめに

国連環境計画 (UNEP) は 2005年に水銀に関する Decision 23/9IV を採択し、各国政府機関ならびに NGO 等関連組織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における水銀の沈着、高地における大気中水銀濃度などに関する研究を促すもので、大気中水銀の拡散状況の把握が国際的にも重要な課題であるという認識に立ったものである。実際、石炭燃焼や廃棄物焼却等に伴い大気に放出されたガス状原子水銀(Hg(0)) 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り2価水銀(Hg(II)) まで酸化され、降水に取り込まれたり、あるいは粒子状水銀(Hg(p)) となって地表に沈着することが明らかとなっている。これは極地域の特有現象であると考えられてきたが、近年世界各地で起こっていることが報告されており、2005年の酸性雨国際学会(チェコ) においても中心的課題として取り上げられた。水銀排出源の風下地域では降水中水銀濃度が非汚染地域の100倍にも及ぶ数百ng/Lという値も観測され、野生動物等、生態系への影響が懸念されている。

さらに、2007年にはUNEP において、2020 年までに世界の水銀使用量を75%削減するという国際条約作りを開始した。また、UNEP は2009 年2 月に世界的に深刻化している水銀汚染防止のため、水銀の排出を国際協力で削減する条約の制定を2013年までに目指すことを決定した。このように、水銀の環境中への拡散を抑制する施策が早急に求められている。水銀の環境中への拡散が懸念される中、日本の水銀に関するモニタリングはほとんど実施されていない。2001年より本格稼動している東アジア酸性雨モニタリングネットワーク(EANET) においても、水銀は分析項目に含まれていない。このように、日本における水銀の沈着量や動態に関してはほとんど解明されておらず、大陸からの移流を評価し、将来予測を行うには基礎的なデータが皆無に近い。また、降水・大気中水銀計測のための従来法は煩雑な試料採取・前処理や高額な装置を必要とすることから多点観測への適用が難しい。さらに、降水中の水銀は保存中に大気に揮散するため沈着量の評価が困難である。モニタリングの態勢を整えるためには、簡便なサンプリングと分析手法が要求される。本研究では、大気中の水銀ならびに降水中の水銀に関して、簡便なサンプリング法と分析手法を開発し、それらを移流の影響が最も顕れやすく、効果的なサンプリングが可能な山岳地等において実施した。これら詳細な観測データからマルチメディアモデルを開発し、移流・沈着について解析し、将来予測から影響評価へと進展し、地球環境行政に貢献することが可能となる。

2. 研究開発目的

我が国の水銀モニタリングの遅れを回復し、UNEP等が特に重要視している大気中水銀の長距離輸送を効率的に解明するための山岳でのモニタリングを確立する。そのためには、商用電源を必要とする観測地点と商用電源を必要としない簡易測定法の両方の確立が必要である。前者については、今年度は富士山頂に水銀自動分析計、SO₂ 計、一酸化炭素計及びオゾン計を設置し、常時観測を実施する。後者について研究者グループは、商用電源のない場所で使用可能なアクティブ、パッシブ両サンプラーの開発を行っており、アクティブサンプラーについては、すでに精度の高いデータを取得できるようになっている。パッシブサンプラーについては、すでに実用化段階に来ている。また、新たに遠隔制御可能なアクティブサンプリングシステムの開発を行う。沈着量観測においては、小型軽量の自動湿性降水採取装置を

開発する。

本研究では、東アジア圏における水銀の動態とその影響評価及び制御ならびに詳細な観測データの取得、それに基づいたモデル解析・将来予測・影響評価を行うものである。すなわち、①自由対流圏と大気境界層での水銀輸送とその起源解析②水銀沈着量の把握と影響評価である。①においては、長距離移流する水銀の動態を明らかにするために自由対流圏及び大気境界層における水銀の鉛直分布を明らかにする。さらに自由対流圏及び大気境界層におけるHg(0)とHg(p)の分布を調査し、同時に同期する汚染物質も観測することで水銀の動態を予測する。②においては、大気中に放出された水銀の沈着量計測を降水及び水銀のパッシブサンプラーを用いて同時多点で実施する。これら簡易測定法でのモニタリングは、わが国の水銀モニタリングの体制を整えていく上で重要な課題である。

3. 研究開発方法

(1) 自由対流圏および大気境界層における大気中水銀および同期するガス状・粒子状物質の動態

1) 山岳における大気中水銀及び同期するガス状・粒子状物質の観測方法の開発

一般的に山岳における調査では商用電源を使用できる場所は限られている。そこで我々は、商用電源のない山岳のどこでも計測できるように軽量で小型のサンプリング装置を改良・開発して使用した。それらの写真を図(1)-1に示す。



図(1)-1 開発、改良を行ったサンプリング装置

a. パッシブサンプラー、アクティブサンプラー、連続水銀サンプリング装置
サブテーマ2に詳述する。

b.遠隔制御可能な連続水銀サンプリング装置

サブテーマ2で開発した連続水銀サンプリング装置を遠隔制御するために携帯電話の機能を利用し、遠隔制御を可能にした。あらかじめ観測地点に設置したサンプリング装置とこの装置を接続しておき、現地の気象条件により、即時観測を始めたいときに制御装置の携帯電話と通信すると装置に電源が入る仕組みになっている。観測地点の気象計からも携帯電話通信を利用して、研究室のパソコンにデータは送られてくる仕組みを作っている。

c.水銀モニター

2010年7月～8月に富士山測候所において大気中Hg(0)の分析の時間分解能を上げるため、2社の水銀モニターの比較を行った。この富士山での観測の結果、これ以降、水銀モニターは、Mercury Instruments社のUT-3000を使用した(図(1)-2)。これはテフロンチューブで導入された外気を、孔径0.45mmのPTFEフィルターで粒子状成分を除去し、金アマルガムに捕集した後、加熱気化原子吸光法でHg(0)濃度を連続で測定する装置である。吸引量20Lの場合、30分ごとにHg(0)濃度を測定する。この装置の定量下限値は、20L吸引で $0.1\text{ng}/\text{m}^3$ である。



図(1)-2水銀モニター

d.小型カスケードインパクター

大気中の粒子状成分の捕集にはカスケードインパクター法を用いた。本研究ではマルチカスケードインパクター(Tokyo dylec Co.,Ltd.,社製)を用いて大気中の $10\mu\text{m}$ 以上、 $10\sim 2.5\mu\text{m}$ (PM10)、 $2.5\sim 1\mu\text{m}$ (PM2.5)および、粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の4段階に分けて粒子状物質を捕集した。10 μm 以上、PM10、PM2.5の粒子の捕集には、ポリカーボネートフィルター(アドバンテック社 $\phi 25\text{mm}$, $0.2\mu\text{m}$)、粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の粒子の捕集にはポリカーボネートフィルター(アドバンテック社 $\phi 47\text{mm}$, $0.8\mu\text{m}$)に、バックアップフィルターとしてPTFEタイプメンブレンフィルター(アドバンテック社 $\phi 47\text{mm}$, $0.8\mu\text{m}$)を重ねて用い、分析にはポリカーボネートフィルターのみを使用した。ポンプはSHIBATA製MP Σ -500を用い、規定流量は 3Lmin^{-1} とした。

捕集に使用した、 $10\mu\text{m}$ 以上および粒径 $1\mu\text{m}$ 以下のフィルターについては秤量精度 $1.0\mu\text{g}$ を有する精密電子天秤(Mettler Co.,Ltd.,社製, Mettler AJ 100)を使用して秤量した。PM10、PM2.5捕集用のフィルターは電子顕微鏡用のサンプルを適宜残し、残りのサンプルを使用した。超純水 8mL 中にフィルターを浸漬し、振とうと超音波処理の操作を繰り返し、試料とした。

e. ミニポンプ

市販のミニポンプは長時間の連続運転には適してないため、部品交換等メンテナンスの簡易なミニポンプを開発し使用した(図(1)-3)。

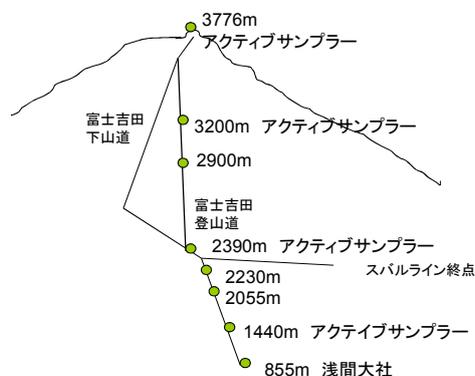


図(1)-3 開発したミニポンプ

2) 富士山および乗鞍岳における大気中水銀及び同期するガス状・粒子状物質の動態

a. 富士山における観測

富士山測候所は7月、8月のみ開所である。2010年は山頂において水銀用アクティブサンプラー(図(1)-4、右)を使用した。図(1)-4、左に富士山における鉛直分布調査地点を示した。



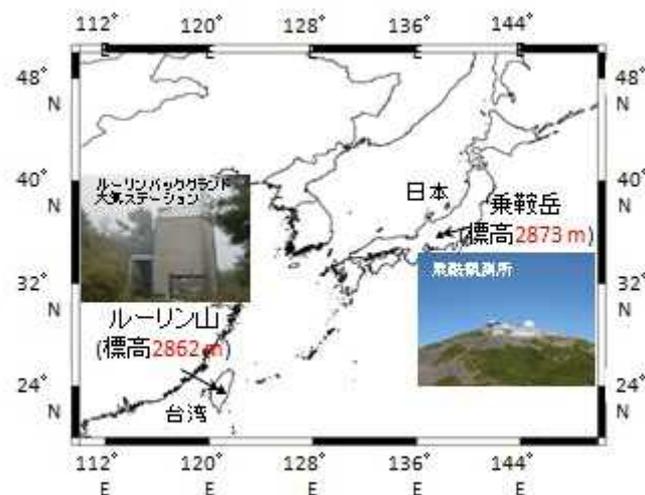
図(1)-4 富士山における鉛直分布調査地点および水銀アクティブサンプラー

b. 乗鞍岳における観測

乗鞍岳、正確には摩利支天岳(2873m)の頂上に位置する乗鞍コロナ観測所において2011年は8月~10月、2012年は9月~10月に観測を行った。2011年は大気中水銀、オゾン、SO₂濃度の機器による連続観測、アクティブサンプラーによる粒子状、ガス状水銀の測定、フィルターパック法による粒子状・ガス状物質の観測を実施した。調査地を図(1)-5に示した。

c.台湾ルーリン山における短期観測

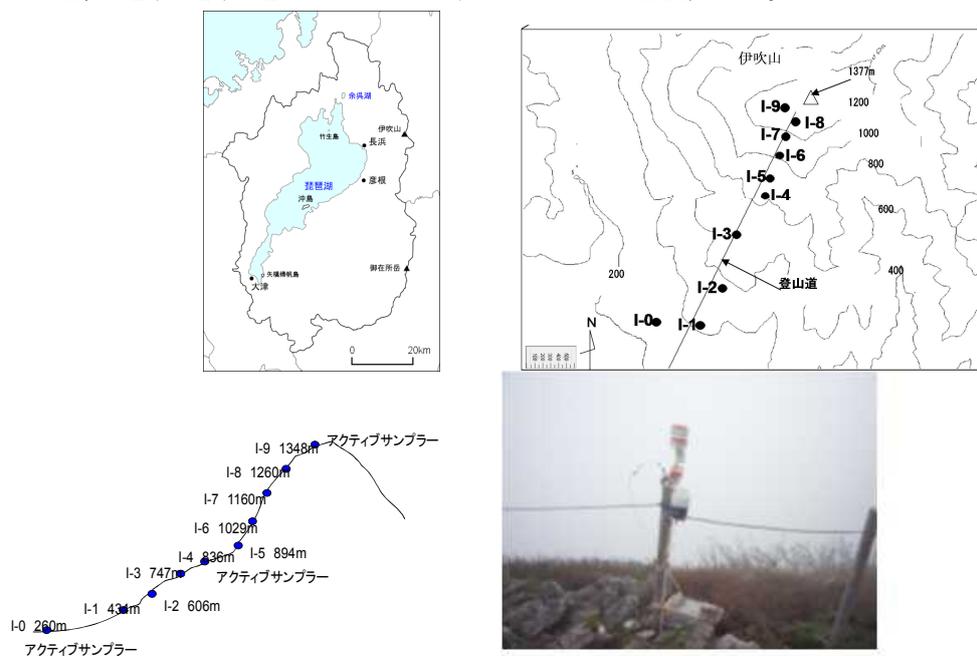
台湾の嘉義県と南投県の境界にある玉山国家公園内の海拔2862m位置するルーリン天文台内にある乗鞍観測所(旧乗鞍コロナ観測所)で2010年10月の10日間、乗鞍岳と同期して観測を行った。観測は水銀用アクティブサンプラーによる粒子状・ガス状水銀、4段フィルター法による粒子状・ガス状物質、カスケードインパクトによる粒子状物質である。調査地を図(1)-5に示した。



図(1)-5 乗鞍岳および台湾ルーリン山調査地点

3) 伊吹山における大気中水銀の長距離越境輸送の解明

図(1)-6に調査地図および調査地の様子を示す。伊吹山は琵琶湖東部に位置する。各合目にパッシブサンプラーを、0合、4合、9合目にはアクティブサンプラーを設置した。



図(1)-6 調査地および、鉛直分布観測地点(伊吹山)および観測の様子

(2) 島嶼部における大気中水銀およびガス状・粒子状物質の観測

島嶼部は、日本国内の人間活動の影響が少なく、中国大陸から移流の観測に適している。そこで対馬、屋久島、沖縄の西日本の離島の3地点で大気中水銀濃度および関連する大気汚染物質の観測をすることにし、そこに観測サイトを構築した。対馬(韓国展望所；北緯34° 42'、東経129° 27'、標高70m)、沖縄(フェンチチ岳390m；北緯26° 45'、東経128° 15') 屋久島には6地点(西部；217m、410m、800m、中央部；1800m、北部；20m、100m)、対馬と沖縄はそれぞれ1地点である。屋久島(St.1)と対馬は自動計測である。屋久島の他の5地点と沖縄は、水銀はアクティブサンプラー、ガス状物質はパッシブサンプラーおよびフィルターパック法、粒子状物質はカスケードサンプラーで採取した。但し、地点によってこれらを組み合わせ用いた(表(1)-1)。

表(1)-1 島嶼部における観測地点と観測項目

地点	標高(m)	緯度	経度	水銀モニター	オゾン計	SO2計	サルフェート計	水銀		ガス	インパクター	フィルターパック
								アクティブ	パッシブガス	小川式パッシブ		
屋久島	一湊中(St.1)	25m	30° 27' N	130° 29' E	○	○	○	○		○		
	手塚家(St.2)	170m	30° 26' N	130° 29' E						○		
	タワー(St.3)	200m	30° 20'	130° 23' E				○		○	○	○
	ヒズクシ(St.4)	410m	30° 19' N	130° 23' E				○		○	○	○
	万里(St.5)	800m	30° 19' N	130° 24' E				○		○	○	○
	黒味岳(St.6)	1800m	30° 19' N	130° 30' E				○		○	○	○
沖縄	フェンチチ岳	390m	26° 45' N	128° 15' E				○		○		
対馬	韓国展望所	70m	34° 42'	129° 27' E	○	○	○					

(3) 降水中水銀の観測

我が国への水銀の沈着量を明らかにするため、水銀濃度観測、測定のための手法を開発し、観測を行った。

1) 自動降雨サンプリング装置の開発

降雨中の水銀の動態を明らかにするために降水量毎(可変)に採取できる装置を開発した。装置はISCO社製の自動採水器を本体として利用した。また、雨量計をセンサーとし、別途テフロン加工したボトルで作成した降水貯留槽に指定したパルス数の降水がたまったら採水器が作動し、採水器中のボトルに導入するように設計した。この動作を繰り返し行う。なお、最初は降水の分析法がサブテーマ2と同じ方法であったので、分析に必要な量が多かったため1サイクル8本で行っていたが、サブテーマ1では少量で分析できる原子蛍光法に変更したため、現在は1サイクル12本になっている。現在、1サイクルをもっと多くするための開発を継続している。降水採取も山岳することが多く、商用電源がつかえないため、電源はソーラーパネルとバッテリーの組み合わせで行っている(図(1)-7)。また、バルクの降雨採水装置もテフロン容器を用いて採取し、イオン成分用に別容器で降水を採取した(図(1)-8)。

水銀の採取、保存、移動に関する方法は、サブテーマ2と同様である。分析は、還元気化 金アマルガム水銀測定装置(マーキュリー/RA-3000FG+；NIC製)(図(1)-9)を使って行った。2011年後半からは総水銀と溶存態水銀を分けて測定した。降水のろ過には水銀を吸着しないFTFEフィルター(47φ；0.45μm)を用いた。



図(1)-7 降水中水銀測定自動採水器の概要



図(1)-8 バルクサンプラー(左：水銀用、右：イオン成分用)



図(1)-9 水銀分析計(NIC製 RA-3000FG+)

2) 降水中水銀濃度の観測

a. 山岳部における降水中水銀の観測

富士山体 (3776m、2000m ; 2011年7月～10月)、乗鞍岳 (2876m ; 9月～10月)、伊吹山 (1340m ; 2011年10月～11月) に自動降水採取装置を設置し、降水の採取を行った。なお、伊吹山はバルクサンプラーも設置した。



図(1)-10 富士山調査地点における観測風景

(a) 乗鞍



(b) 沖縄



(c) 屋久島



図(1)-11 島嶼部の調査地点の様子

b. 琵琶湖流域における降水中水銀濃度の観測

琵琶湖流域では、油日、彦根、摺墨、朽木の4か所にテフロン容器で作成したバルク式降水採取装置を設置し、1か月に1度の頻度で降水を採取した。また、摺墨には、自動降水採取装置(図(1)-6)も設置した。

c. 島嶼部における降水中水銀濃度の観測

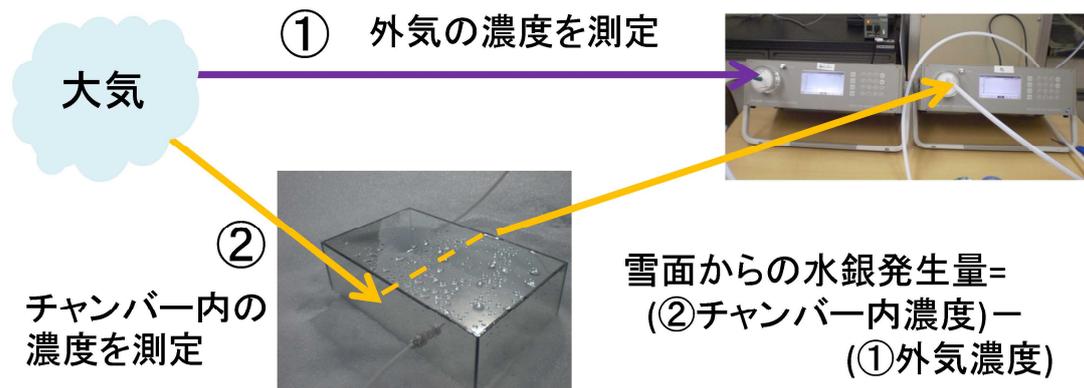
屋久島(St.3; 2011年5月～2013年3月)と沖縄(大気観測地点; 2011年10月～2013年3月)に自動降水採取装置を設置し、降水中の水銀濃度を観測した。

3) 樹氷・積雪中の水銀濃度の観測

山岳部(富士山、乗鞍岳、伊吹山、屋久島)の樹氷・雪および各地の雪を採取し、水銀濃度を測定した。採取した樹氷・雪は冷凍した状態で研究室に持ち帰り、BrClで洗浄したテフロン容器にシスチンを添加して融かし、速やかに分析に供した。

4) 積雪からの水銀の再離脱

我が国は、冬季雪面に覆われる面積が広いいため積雪面から再離脱する水銀の動態を明らかにしておくことは、重要なことである。2013年1月～3月にわが国の豪雪地帯である琵琶湖北部の摺墨で図(1)-12に示す装置を用いて水銀の再離脱を観測した。



図(1)-12 雪面から溶脱する水銀濃度の測定方法

(4) 他の環境媒体中の水銀動態

1) 湖沼堆積物中水銀濃度の計測

2010年8月摩周湖、2011年8月阿寒湖と阿寒パンケ湖、2012年5月屋久島荒川ダム湖、2012年9月阿寒湖沼群(阿寒湖、阿寒パンケ湖、阿寒ペンケ湖、太郎湖、次郎湖、オンネトー) で底泥のコアサンプルを採取した。採取したサンプルはその日のうちに1cmあるいは2cm毎にカットし、冷蔵して持ち帰った。堆積物は、前処理を行った後、含水率、IL、水銀濃度、粒度分布、窒素、炭素量を計測した。但し、荒川ダム湖の底泥は砂質分が多く、コアサンプルをカットする際にエアを噛みこんでしまい堆積物の鉛直構造が破壊された。そのため、荒川ダム湖は混合試料として上記の項目を計測した。(図(1)-13)



図(1)-13 阿寒湖沼群のコアサンプル

2) 年輪コア中水銀濃度の計測

屋久島、霧島および綾の樹木の年輪コアはハプロフ社製のインクリメントボアを用いて採取した。採取したコアを1cm毎にカットし、それらに含まれる水銀濃度を計測し、年代も決定した。沈着開始時期の解析は、湖沼堆積物と同じ方法で行った。(図(1)-14)



図(1)-14 屋久島モミの年輪コアサンプル例

3) 針葉中水銀濃度の計測

富士山、屋久島、綾の森林の針葉を採取し、それに含まれる水銀濃度を計測した。

4) 東アジア大陸の環境媒体中水銀濃度

中国上海および蘭州、モンゴルウランバートル等の東アジアの都市の環境媒体中水銀濃度を計測した。

(5) バックトラジェクトリーによる解析

気塊の輸送経路の推定にはアメリカ大気海洋局 (NOAA: National Oceanic Atmospheric Administration) よりweb <<http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>> から提供されているHYSPLIT 4 (Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory) モデルを使用した。後方流跡線解析により任意の時間 (t=0) と任意の場所・高度を出発点とし、時間をさかのぼり気塊の一を見るのが可能である。

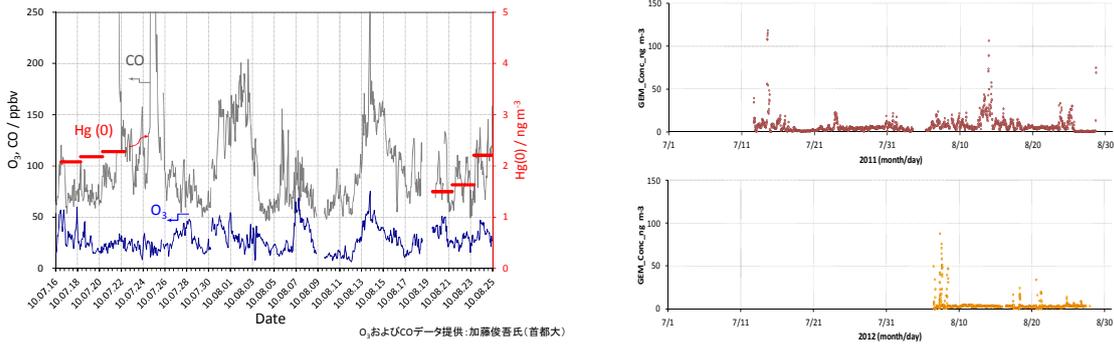
4. 結果および考察

(1) 自由対流圏および大気境界層における水銀および同期するガス状・粒子状物質の動態

1) 富士山における大気中水銀及び同期するガス状・粒子状物質の動態

a. 富士山測候所における大気中水銀の連続観測

図(1)-15に2010年にMercury Instruments社の総水銀モニターUT3000と日本インスツルメンツ社株式会社のマーキュリー/AM-4で行った観測の結果を示す。UT3000、AM-4共に高濃度で推移し、AM-4の方がかなり高濃度である。しかし、濃度変動のパターンはほぼ同じであった。観測終了後AM-4はモニター用の機器の洗浄が不十分でコンタミネーションのため測定結果にげたをはいていることが判明した。UT3000の方はドイツに持ち帰り、標高3000m級の観測所で再測定を行ったところ標準ガスは正常な値を示し、その場の大気も北半球中緯度域のバックグラウンド値を示したことから、観測に用いた測器が正常であったことを示唆している。図(1)-15に2010年～2012年の水銀モニターの結果を示す。

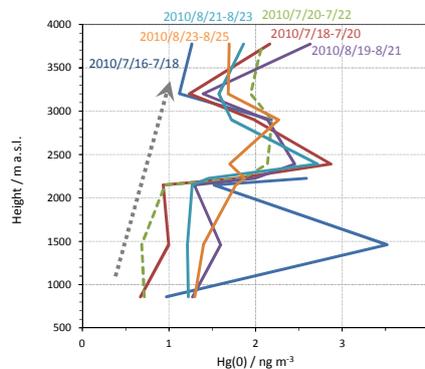


図(1)- 15 2010 (左) 2011 (右、上)、2012 (右、下)の富士山頂での観測結果

2011年の結果を踏まえインレットの外に吸入部を設置する等の水銀汚染を避けることを検討し、2012年の観測に臨んだが、UT3000の調子が悪く、観測期間中2回にわたり山頂での測器の調整を行っていただいたが、なかなかうまく測器が正常に作動せず、結局8月末1週間のみのデータ取得にとどまった。

b. 富士山における大気中Hg(0)の鉛直分布

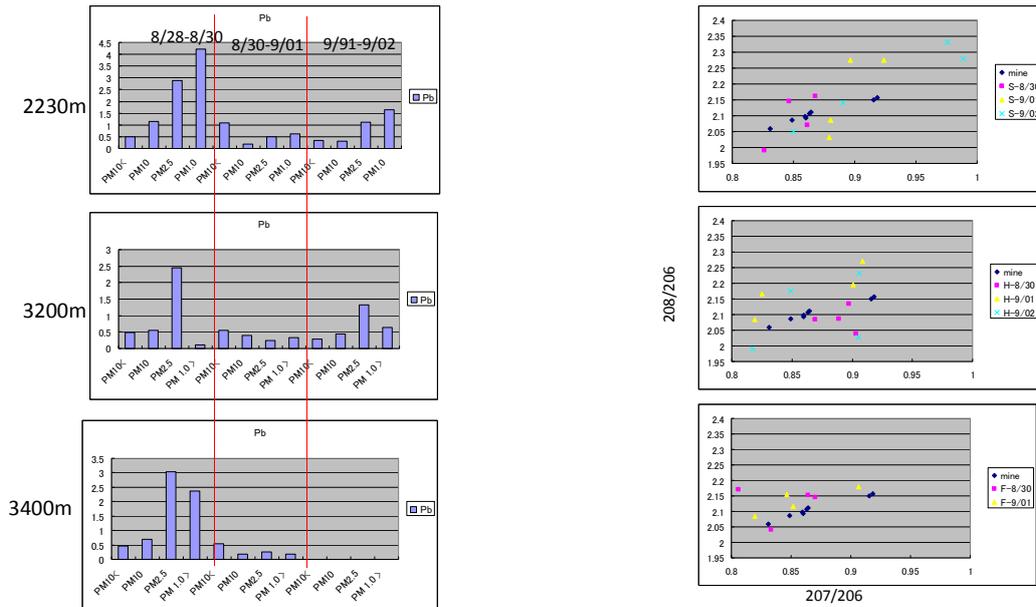
図(1)- 16に2010年の富士山体における水銀用パッシブサンプラーを用いた大気中水銀の鉛直分布を示す。900mから2000mまでは一様な濃度(1500付近の異常値は近くで薪の燃焼)を示しており、また2400m付近の濃度上昇は原因は不明だが、かなりの頻度で高くなる。この2400mの結果を省くと2000mから山頂へ濃度が高くなる傾向であった。



図(1)- 16 富士山でのHg(0)濃度の鉛直分布(2010年)

c. PM中の鉛濃度、鉛同位体比とバックトラジェクトリー解析

富士山3200m地点でのカスケードインパクターで採取したPM中の鉛濃度、鉛同位体比とバックトラジェクトリーの結果は、大陸から進入した気塊の時に鉛濃度は上昇し、小笠原気団の時には濃度が減少することが明らかになった (図(1)- 17)。また、鉛同位体比の分布曲線から大陸からの気塊の時の同位体比分布域が大陸のエアロゾルの分布域に近く、小笠原気団の時は日本のエアロゾルの鉛同位体比に近くなることがわかった。



図(1)-17 富士山体におけるPM中のPb濃度およびPb同位体比

2) 乗鞍岳における大気中水銀と同期する大気汚染物質の動態

乗鞍岳(旧国立天文台コロナ観測所)の調査では、商用電源がないため、発電機に電源は依存している。また、人が不在の時は発電機を動かすことができないため、人が駐在した時しか連続観測はできなかった(2012年も同様)。2011年は8月末から現地に入って準備を始めた。しかし、このような大気化学観測のために旧観測所を使用するのが初めてのことであり、すべての観測データが取得できたのは10月初旬であった。また、この連続観測期間に台湾のルーリン山でも時刻を合わせて同じ観測を行った。乗鞍岳とルーリン山の調査地点の標高はそれぞれ2873 mと2862 mと、ほぼ同じである。図(1)-18に示すようにアクティブサンプラーで採取したHg(0)は昼間に高く、夜間低くなる傾向であり、これは両地点とも同じであった。このことから両地点とも自由対流圏に位置しているが、昼間は地表が太陽の日射で温められ上昇気流が発生し、下層の大気が自由対流圏まで運ばれたためと考えられる。一方、夜間は自由対流圏の大気を観測しており、山岳で自由対流圏の観測を行う場合は夜間が適当であることが示唆された。ルーリン山でHg(0)とエアロゾル中水溶性イオン成分濃度が上昇したとき(10月5日から6日)に到達した気塊は大陸からの気塊であり、乗鞍でエアロゾル中水溶性イオン成分濃度が上昇したとき(10月7日～8日)も大陸からの気塊であった(図(1)-19、図(1)-20)。但し、乗鞍では大気中水銀濃度の上昇は顕著には見られなかった。しかし、樹氷・雪のところで示すが、この気塊が乗鞍に侵入したときに付着した樹氷中の水銀濃度は、高濃度であった。また、この時期オゾン濃度と乗鞍岳山麓(1970 m)でのSPM濃度も上昇していることから大陸からの越境大気汚染の可能性をうかがわせている。

2012年の乗鞍の観測では、水銀アクティブサンプラーに代わって、水銀モニターを使用した。そのため、アクティブサンプラーでは大気採取の間隔が約12時間だったのに比較して、約30分間隔とより高密度にしかも連続して大気中Hg(0)濃度をモニタリングすることが可能となった。その結果、図(1)-21に示すように10月6日～7日にかけて大気中Hg(0)濃度が急上昇($0.5 \text{ ng/m}^3 \sim 2.5 \text{ ng/m}^3$)しており、この時の乗鞍の侵入する気塊が一気に大陸起源にシフトしていることが後方流跡線解析の結果から明らかである(図(1)-21、右上と左下)。この結果は、日本における自由対流圏の越境大気によるHg(0)の濃度上昇を、初め

て観測したものである。

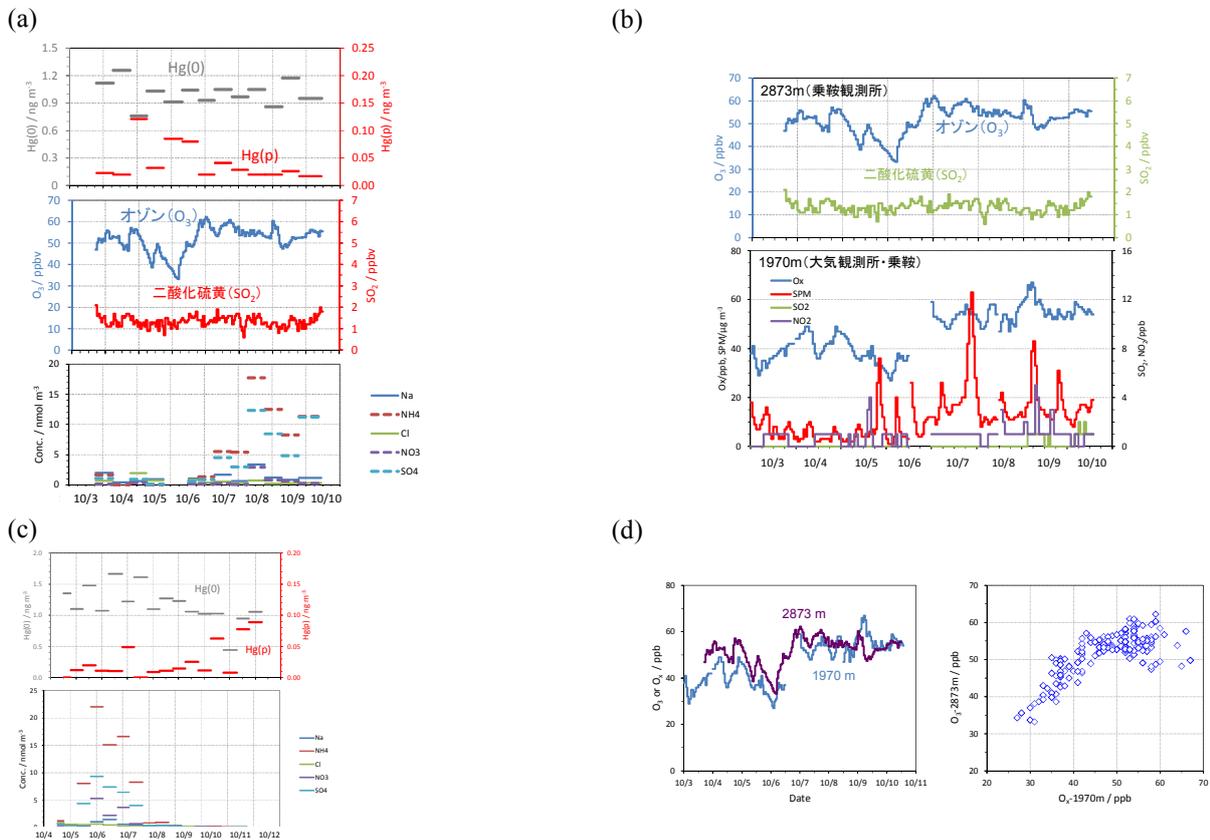


図 (1)-18

乗鞍岳における大気中水銀濃度(2011年10月) および乗鞍岳2ヶ所(2873mと1970m)における大気汚染物質変動(2011年10月) 台湾・ルーリン山における大気中水銀濃度(2011年10月)

乗鞍岳におけるO₃とO_x濃度比較(2011年10月)

(a) 2011年10月の乗鞍岳における水銀と同期する大気汚染物質。上から大気中水銀 (Hg(0)およびHg(p)) , オゾン (O₃) および二酸化硫黄 (SO₂) , 水溶性エアロゾル (Na⁺, NH₄⁺, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻) 。(b) 2011年10月の乗鞍岳における乗鞍観測所 (2873 m) と乗鞍大気汚染観測所 (1970 m) における大気汚染物質の変動。乗鞍観測所は, O₃およびSO₂, 乗鞍大気汚染観測所では, 光化学オキシダント (O_x) , SO₂, 二酸化窒素 (NO₂) をそれぞれ示す。(c) 2011年10月の台湾・ルーリン山における水銀と同期する大気汚染物質。上から大気中水銀 (Hg(0)およびHg(p)) , 水溶性エアロゾル (Na⁺, NH₄⁺, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻) 。(d) 2011年10月の乗鞍岳における乗鞍観測所のO₃とO_xの比較。変動は概ね一致したが、より標高の高い乗鞍観測所の方が、変動が小さく、やや濃度が高い傾向が見られた。

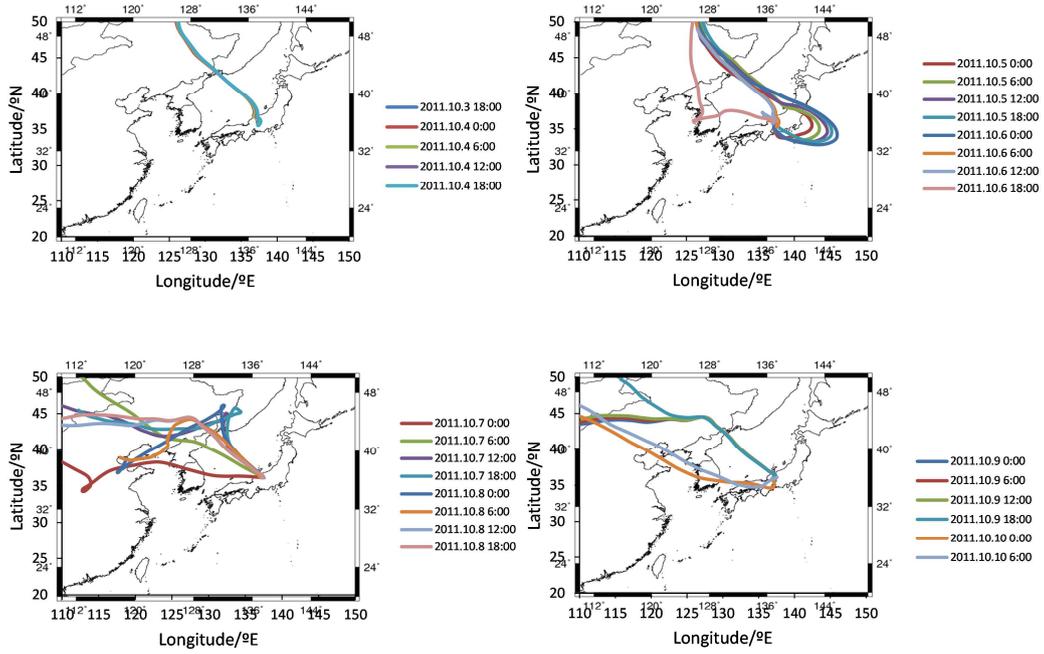


図 (1)-19 乗鞍岳・バックトラジェクトリー解析の結果(2011年10月)

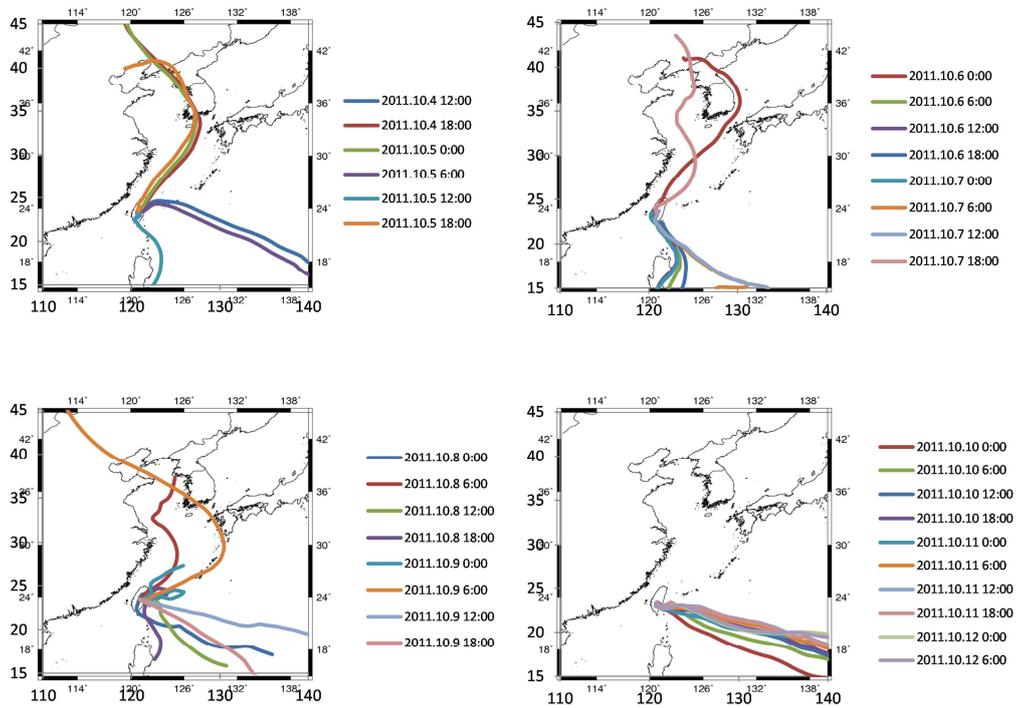


図 (1)-20 ルーリン山・バックトラジェクトリー解析の結果(2011年10月)

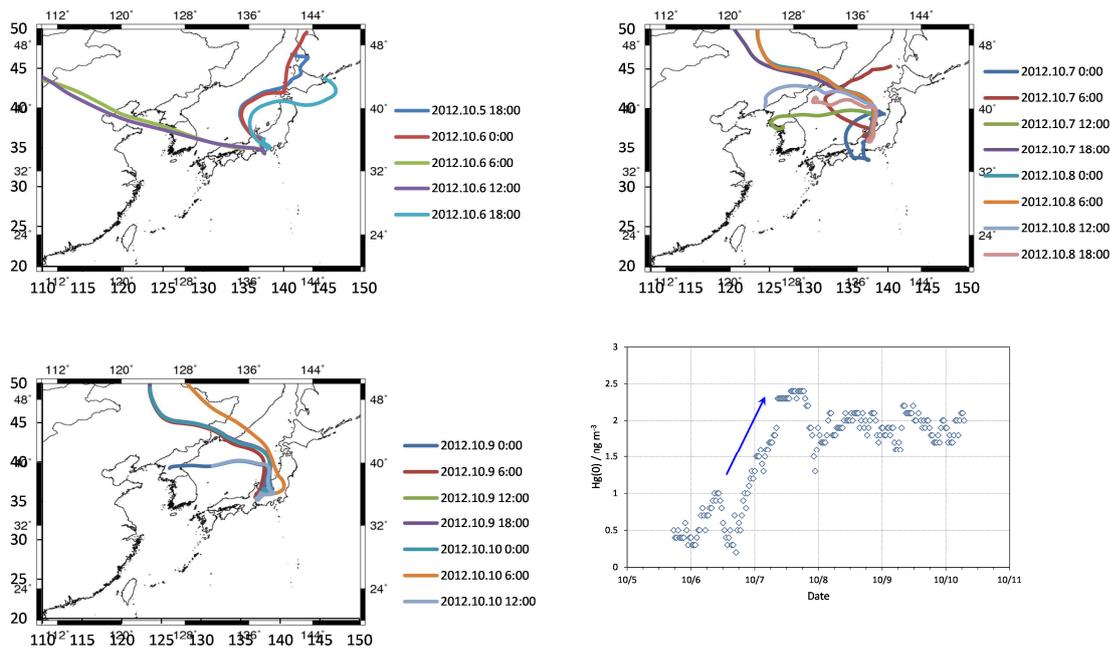


図 (1)-21 乗鞍岳におけるHg(0)濃度の急上昇 とバックトラジェクトリー解析の結果(2012年10月)

3) 伊吹山における大気中水銀の動態

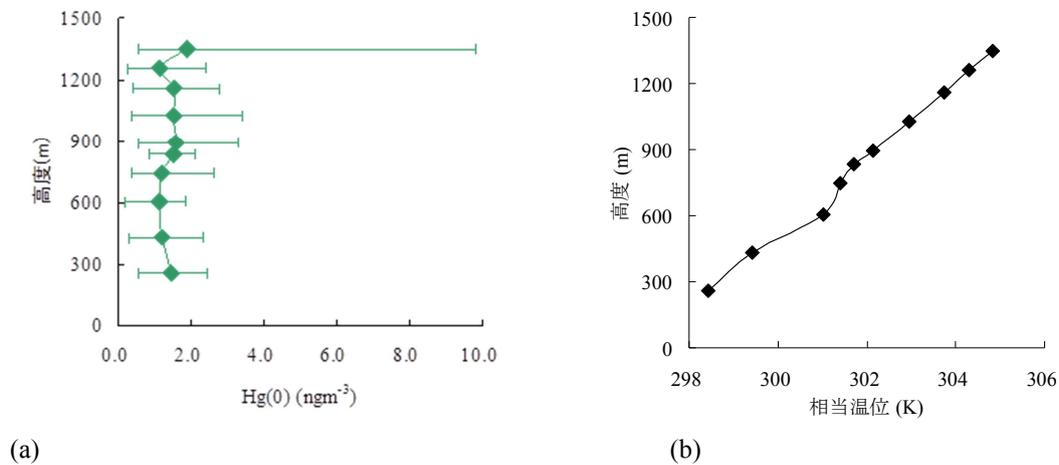
a.伊吹山における大気中Hg(0) の鉛直分布

観測期間中のガス状水銀の算術平均濃度の鉛直分布及び標準偏差を図(1)-22 aに示した。標高260m(I-0)・836m(I-4)・1348m(I-9) の3地点以外の値は、アクティブサンプラーの結果をパッシブサンプラーの時間当たり水銀吸着量を比例換算したものである。地点I-9において非常にばらつきが多いことが分かった。また、標高が高くなるにつれてばらつきが大きくなる傾向が見られた。

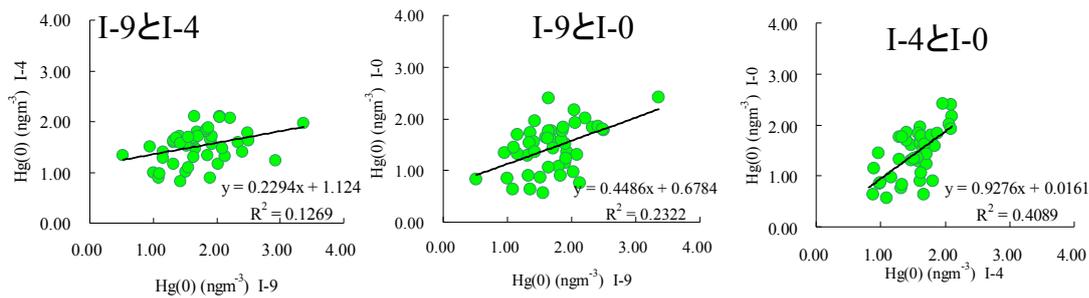
地点I-0からI-3までは標高が高くなるにつれて徐々に水銀濃度が減少していく傾向が見られた。地点I-3からI-4の間で濃度の上昇が見られ、地点I-4からI-7まではほぼ一定となり、その後、地点I-8で濃度の減少がありI-9で、最も高い濃度を示した。このような鉛直プロファイルを示した原因として、ローカルな水銀排出および大気構造¹⁾である。一般に地表面付近の大気は大きく2つに分けられる。0mからおよそ1000m程度の対流層以下の大気と、それより上の大気(自由大気)である。対流層以下の層は、地表面や海面との摩擦の影響を直接的に受ける層のことである。一方、自由大気は摩擦の影響をほとんど受けないとされている。さらに対流層は3つの層に分けられ、最下層の接地層、鉛直方向の対流が生じる混合層、自由大気と混合層内の空気が交じり合う移行層である。これらの層の決定は気象条件に左右される。そこで、大気の安定度を示す一つの指標で、大気の鉛直方向の混合状況を示す相当温位と水銀濃度を比較し、議論する。図(1)-22 b に相当温位の鉛直分布を示した。相当温位は高度が上がると一定の割合で増えていくはずだが、I-2からI-6において増加割合が鈍化しておりこの高度間の空気の対流が活発であったことを示している。また、I-1～I-2間とI-6～I-7間において相当温位の変動が激しいことから、観測地点の場合、I-7以上は自由大気の下層と対流層の界面であり、I-6からI-2は混合層、それ以下は接地層であると考えられる。I-9の濃度の上昇は輸送大気に含まれる水銀に起因すると考えられる。I-9のみで急激な濃度上昇が起きており、この結果は、高度1500m(850hPa面) は大気汚染物質が輸送されやすい

とされている²⁾ 高度に近いことから理解できる。I-8での明らかな水銀濃度の減少の原因は不明だが、低木が生え、風の通りにくい場所であったことなど、微気象による影響の可能性が考えられる。I-6からI-4は鉛直方向の対流が活発であるため水銀濃度も一定になったと考えられる。I-0からI-3における濃度減少は、I-0からのローカルな水銀排出源による拡散であると推察された。

標高260m(I-0)・836m(I-4)・1348m(I-9)の3地点において、変動パターンに関連性が見られるか確かめるため、それらの相関関係を図(1)-23に示した。I-9とI-4・I-0との相関は悪く、分布も1:1から大きく外れていた。一方、I-4とI-0の相関は良好で、分布もほぼ1:1であり、有意な正の相関が見られた($r=0.64$ 、 $P<0.01$)であった。また、全33観測中、山頂付近(I-9)と0合目(I-0)を比較すると、29回I-9の方が高濃度であるという結果が得られた。以上のことから、地点I-0およびI-4に存在する大気中水銀は同様の排出源から影響を大きく受けていると考えられる。I-9についてはそれとは異なる、より汚染された排出源からの影響を受けていると考えられる。

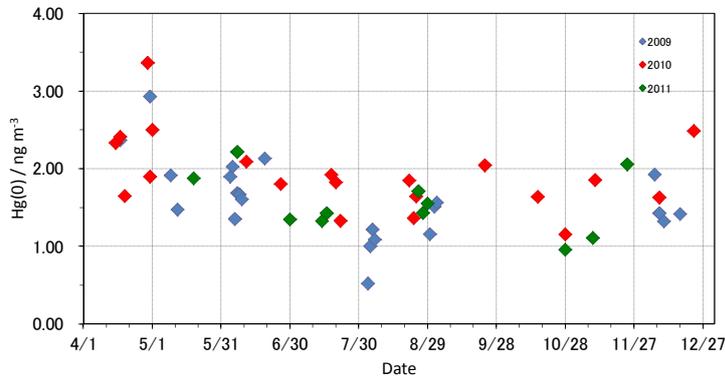


図(1)-22 伊吹山における Hg (0) の鉛直分布(a)および相対温度(b)



図(1)-23 伊吹山 山頂、中腹、山麓における Hg (0) の濃度の比較

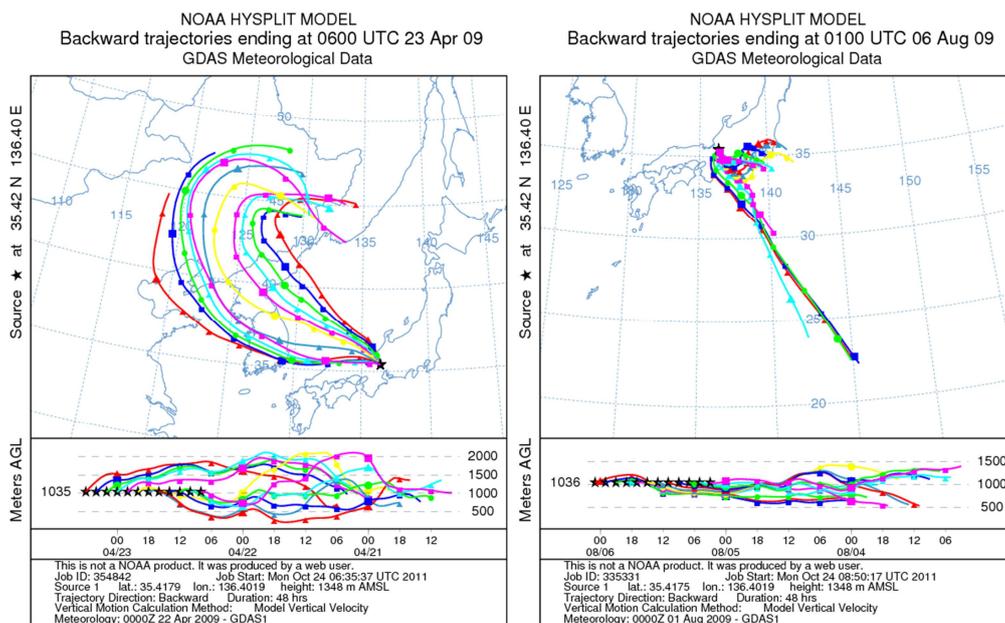
b. 伊吹山頂におけるHg(0) の3年間の季節変動



図(1)-24 伊吹山山頂におけるHg(0) の季節変動

濃度変動の激しかったI-9における3年間のHg(0)濃度の季節変動を図(1)-24に示す。この結果から冬季から春季にかけて濃度が上昇していることがわかる。

c.伊吹山山頂における大気中水銀の長距離輸送の解析

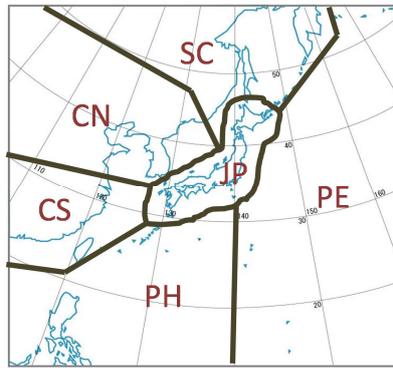


図(1)-25水銀濃度が高濃度および低濃度であった調査時の後方流跡線解析

水銀濃度が高い場合気塊は中国大陸からもたらされ、濃度が低い場合は海洋性気塊である場合があった。

図(1)-25に最も水銀が高濃度であった2009/4/23のI-9(9.83 ng m^{-3}) と、その比較として2009/8/6のI-9(1.09 ng m^{-3}) のバックトラジェクトリー解析の結果を示した。水銀が高濃度であった2009/4/23のI-9のときの空気塊の経路は大陸の比較的低層を通過している。中国は世界でも最大級の水銀の排出国であることから、その汚染された空気塊が伊吹山まで輸送されたと考えられる。一方、水銀が低濃度であった2009/8/6のI-9のときは、汚染源のない太平洋から空気塊がやってきていた。前述のバックトラジェクトリー解析

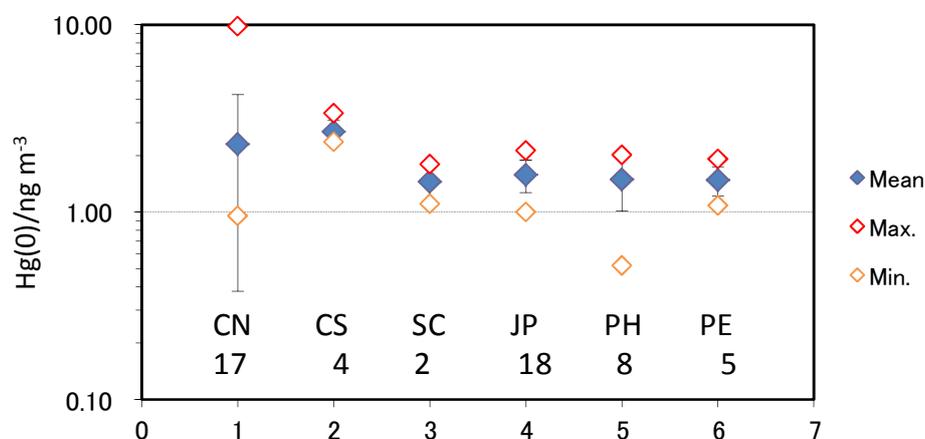
を全ての観測について適応し、伊吹山にもたらされる空気塊の移動経路によって6つのパターンに分類した。大陸北部をCN、大陸南部をCS、シベリア大陸をSC、日本国内をJP、フィリピン海をPH、太平洋をPEとした(図(1)-26)。例えば、2009/4/23のI-9であればCN、2009/8/6のI-9であればPEと分類することとした。観測期間中のI-9の濃度に対し、輸送経路別に色分けを行った(図(1)-26)。なお、CN、CS、SCを大陸性気団、PH、PEを海洋性気団と定義した。色分けは、大陸性気団を暖色系、海洋性気団を寒色系にした。



図(1)-26 気塊の移流経路のタイプ

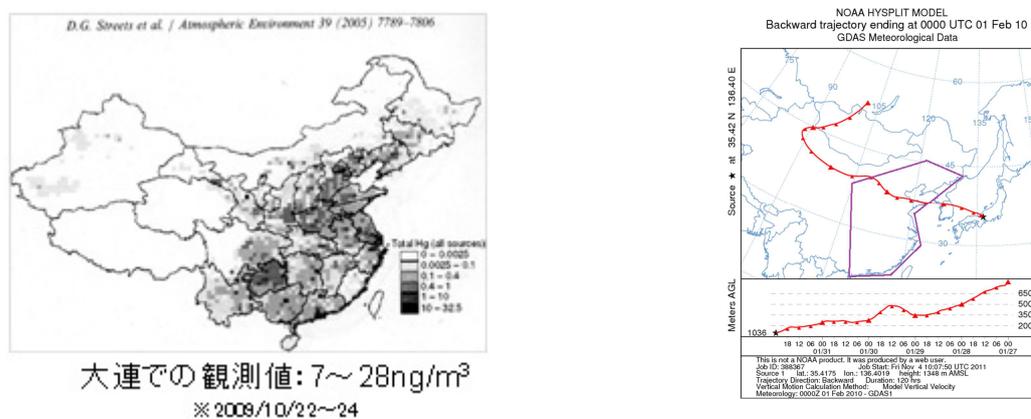
春季には、大陸性気団が卓越し、また夏季には国内もしくは海洋性気団が卓越していた。秋季および冬季においては、ほとんどが大陸性気団であり、 2.0 ng m^{-3} を超える高い濃度のときは、ほとんど大陸性気団であった。頻度としては、CNが最も多く、冬季はほとんどCNであった。次にJPが多く、これは季節に関係なく観測された。PE・PHは夏季において多く観測された。SCは全体を通して観測数が非常に少なく、特殊な気象条件を満たさないと観測されないと考えられる。

次に、経路別の濃度範囲を図(1)-27に示した。CNに関しては、濃度範囲が非常に大きく、 $0.95 \sim 9.38 \text{ ng m}^{-3}$ であった。CSは $2.37 \sim 3.36 \text{ ng m}^{-3}$ であり、常に高濃度であった。その他は、 $1 \sim 2 \text{ ng m}^{-3}$ 程度で推移していた。また、大陸性気団時と海洋性気団時の水銀濃度に対し、平均値の差検定を行ったところ、有意な差があった($t(26)=1.94 \text{ P}<0.05$)。すなわち海洋性気団のときには常に濃度が低く(2.0 ng m^{-3} 以下)、大陸性気団のときには濃度が高いときと低いときがあった。

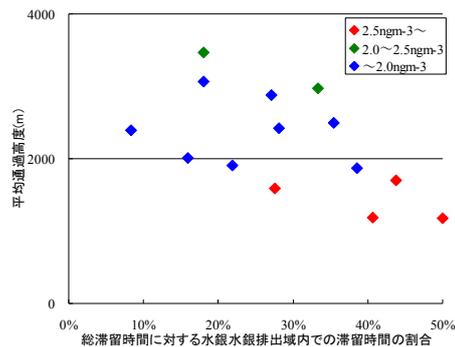


図(1)-27 輸送経路別水銀濃度

大陸性気団時で大気中水銀濃度が高いときのバックトラジェクトリー解析の結果を見ると2つの特徴が見られた。(1) 大陸における通過高度が比較的低いということ、(2) (図(1)-25) のように流跡線が大陸で湾曲して、結果として大陸での滞留時間が長いことである。それとは逆に、大陸性気団時で大気中水銀濃度が低いときには、大陸を非常に高い高度で通過または、滞留時間が短いという傾向が見られた。以上のことから、大気中水銀濃度に高低には、水銀排出量の多い大陸(水銀高排出域)での通過高度と滞留時間が関連しているものと仮説をたて、以下の解析を行った。滞留時間は遡った時間に対する、大陸(水銀高排出域)に滞留していた割合として算出した。通過高度は、大陸(水銀高排出域)での平均通過高度を算出した。また、水銀排出量の多い大陸という定義を明確にするため、中国における、大気中水銀の排出量が0.1t/year/30×30min以上の範囲を“水銀高排出域”と設定した(図(1)-28)。設定には、Streetsらの1999年における中国の水銀排出インベントリーを参考にした³⁾。また、確認のため水銀高排出域内の大連において、2009/10/22~24に観測を行ったところ、7~28 ng m⁻³という高濃度の大気中Hg(0)濃度を観測した。I-9における、大陸性気団時であった観測結果をすべてプロットした。すなわちこの大陸(水銀高排出域)における滞留時間と平均通過高と大気中水銀濃度との関係を図(1)-29に示した。濃度については、2.0 ng m⁻³以下を青色、2.0~2.5 ng m⁻³を緑色、2.5 ng m⁻³以上を赤色に色分けした。滞留時間が大きくなると、平均高度が低くなるという傾向を示した。これは一般に、高度が高くなるにつれて風速が大きくなり、結果として滞留時間も短くなるということを反映していると考えられる。濃度との関係を見てみると、平均通過高度が低いだけでは、濃度は高くはならず、滞留時間が長いだけでも濃度が高くなるということにはなかった。大気中水銀が高濃度(2.5 ng m⁻³以上)のときは、水銀排出域での滞留時間が長く、かつ比較的低い高度を通過しているということが明らかとなった。



図(1)-28 水銀高濃度排出域の設定方法



図(1)-29 水銀排出域における通過高度と滞留時間の関係

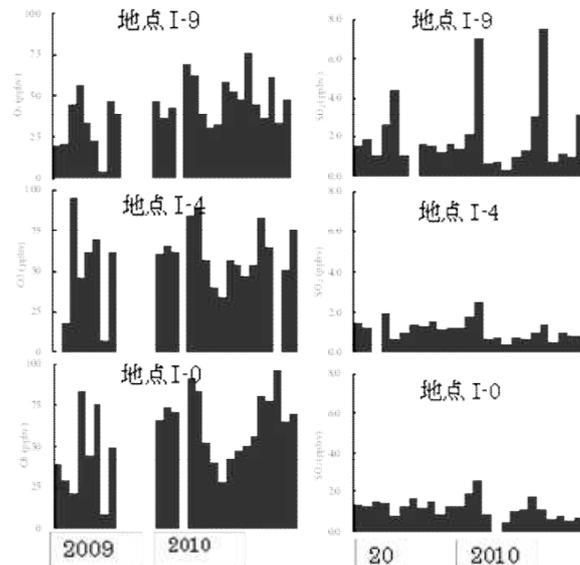
d.同期するガス状成分・粒子状成分との関連

一般に O_3 や SO_2 などのガス状成分濃度は、都市などの近傍に汚染源のあるところにおいて濃度が高いとされてきた。しかしながら、近年、近隣に汚染源のない山岳や離島においても、高濃度の O_3 や SO_2 が観測されるようになってきた。これらの主な原因として挙げられているのは、近年のアジア諸国の発展により引き起こされる、越境大気汚染である。 O_3 については、 O_3 の前駆物質である窒素酸化物の国内における濃度は減少しているのにも関わらず、国内での O_3 濃度は増加しているという奇妙な現象が報告がされている。

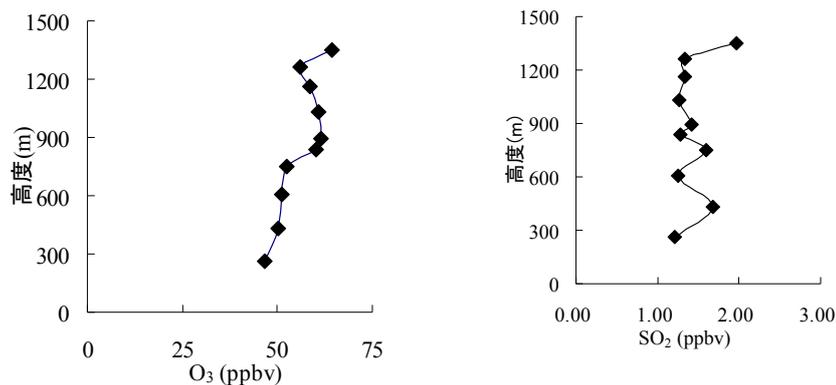
また O_3 は、Hallら(1995)の実験により、元素態のガス状水銀を、二価の反応性ガス状水銀に酸化することが明らかになっている。さらに、極地での観測では、雪中において O_3 やハロゲンなどと水銀が同様の現象を引き起こすという報告もあり、水銀の沈着過程に深く関わる物質であるといえる。一方、 SO_2 は、排出源が主に化石燃料の燃焼であるとされており、水銀と同様の排出源をもっていることになる。

Lindqvistら(1991)は、 SO_2 は大気中水銀と相関を示したと報告した。そこで、大気汚染ガス状成分の中でも O_3 と SO_2 に着目した。

I-0・I-4・I-9の3地点における O_3 と SO_2 の長期変動を図(1)-30にそれぞれ示した。なお、空白は欠測期間であり、データの整った2009年～2010年のデータを示した。 O_3 は、20～90ppbvの間で推移し、平均して非常に高濃度であった。また、春季および冬季において高くなる傾向を示した。高度が高くなるにつれ、濃度も上昇するという傾向もみられた。これは、比較的高度の高い地点では成層圏オゾンの流入や越境輸送の影響等、地上付近に比べ発生源となるものが増えるからである。観測地点は、 NO_x が大量に排出される都市からは離れた遠隔地であるため、大陸からの越境輸送の影響を受けている可能性が高いと考えられる。 SO_2 は、0.5～2.5 ppbvの間で推移し、明瞭な季節性は見受けられなかった。I-4、I-0においてはほぼ変動もなく一定であったのに対し、I-9では、非常に高濃度の SO_2 を数回観測した。I-9だけ特殊な変動が見られたのは、前述のように、I-9が850hPa面近傍に存在し、長距離輸送の影響を強く受けたのではないかと考えられる。



図(1)-30 地点I-0・I-4・I-9におけるオゾンおよび二酸化硫黄濃度の変動



図(1)-31 O₃、SO₂濃度の算術平均濃度の鉛直分布

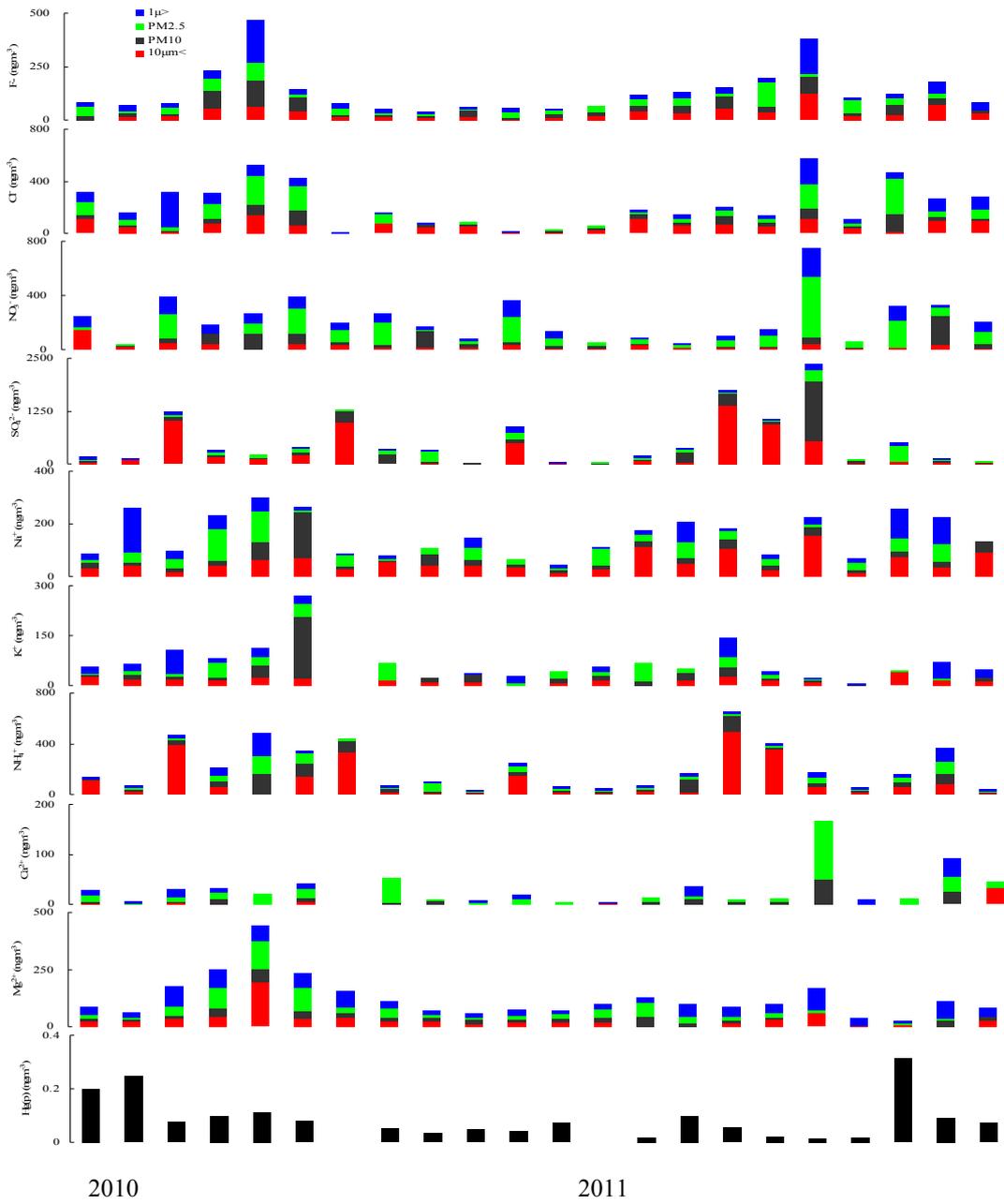
図(1)-31にO₃、SO₂濃度の算術平均濃度の鉛直分布を示した。O₃の鉛直プロファイルは、接地層と混合層の間に大きな濃度差があった。これは、前述のようにO₃の供給源は主に上層の方が多く、上層との対流が少ない接地層は濃度が低くなるためだと考えられた。また水銀と同様に、I-9において急激な濃度上昇がみられた。SO₂の鉛直プロファイルは、接地層付近で濃度にばらつきがあり、混合層で一定となった後、I-9において急激な濃度の上昇がみられた。ばらつきの原因は不明だが、I-9での上昇は、近傍に火山がないことから、東アジアの大気汚染による、長距離越境輸送の影響だと考えられた。

ガス状成分と大気中水銀の間には明瞭な関係性が見出せなかった。そこで大気中の粒子状物質に着目し、関連性を検討する。I-9、I-0における、カスケードインパクターで採取した大気中のF⁻、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、Na⁺、K⁺、NH₄⁺、Ca²⁺、Mg²⁺の濃度変動を図(1)-32と図(1)-33とにそれぞれ示した。また、同時期に観測した粒子状水銀も併せて示した。

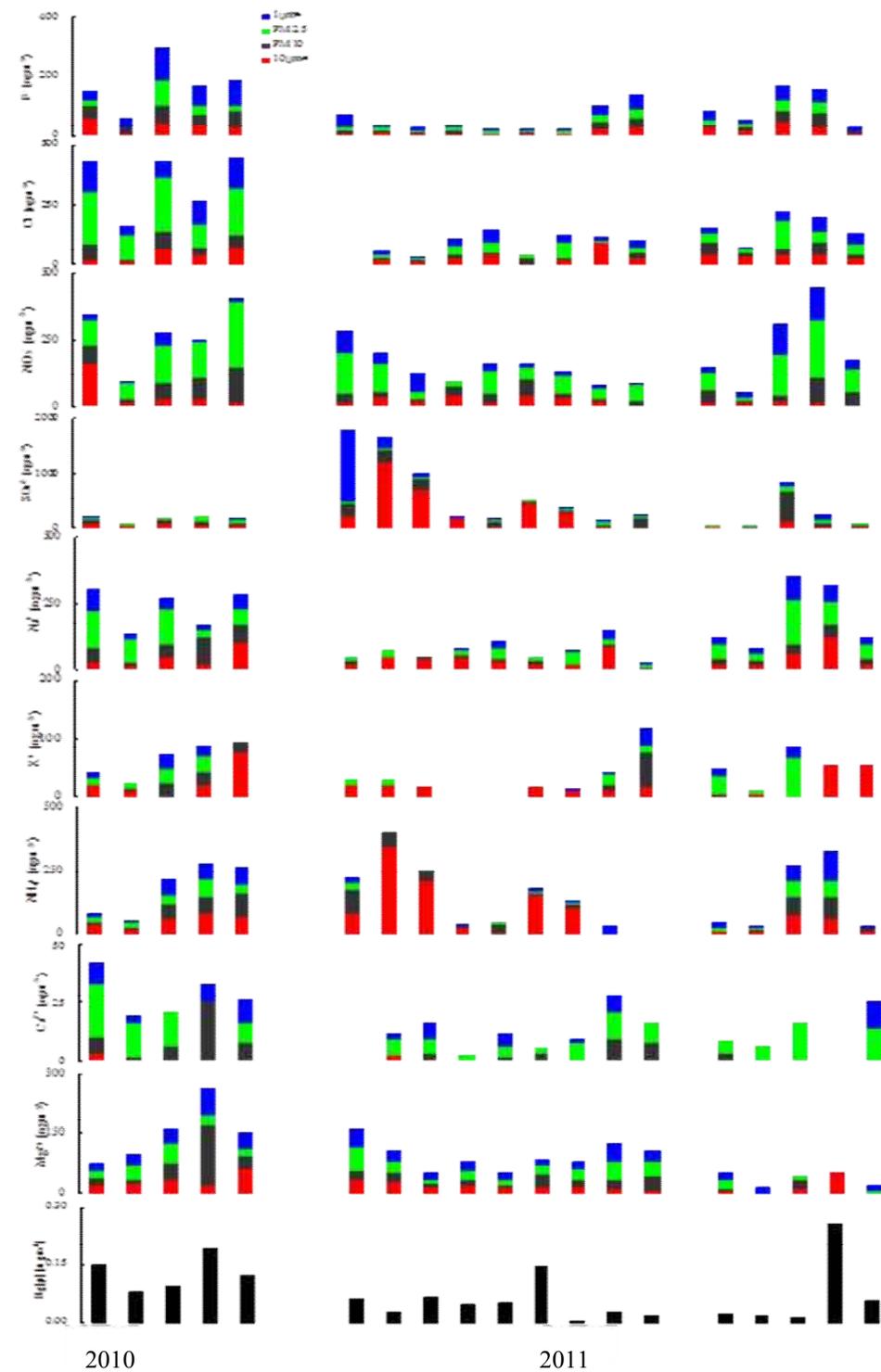
海塩粒子であると考えられる Na^+ と Cl^- は、I-9とI-0どちらにおいても類似した変動を示した($r=0.69$ 、 0.84 $P<0.01$)。この変動はどちらの地点においても変わらず、高度によって海塩粒子の挙動は変わらないことが示唆された。また、 SO_4^{2-} と NH_4^+ も類似した変動を示した($r=0.56$ 、 0.64 $P<0.01$)。一般に、大気中では $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の形で輸送されるため、同様の変動を示したものだと考えられた。硫酸アンモニウムは2つの地点で異なる変動を示し、これは高度によって供給源が異なることが考えられた。 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} は土壌もしくは海塩由来であるため、高度による変動パターンの違いは見られなかった。

ガス状水銀とイオン成分との変動パターンを検討した。フッ素は大陸由来の汚染物質とされているが、ガス状水銀と類似したピークはみられたものの変動パターンは一致しなかった。また、他のどの粒径の、どの化学種においても相関を示さなかった。ガス状水銀は、粒子状物質のイオン成分とは異なる挙動を示していると考えられる。

一方、粒子状水銀においても、同様の検討を行った。I-9、I-0の両地点において粒子状水銀と粒径 $1\mu\text{m}$ 以下のカリウムのみ類似した変動を示し、有意な正の相関を示した($r=0.76$ 、 0.54 $P<0.01$)。カリウムの起源は、土壌由来もしくはバイオマスの燃焼由来であるといわれている。一般に土壌粒子は粒径が大きいので、粒径 $1\mu\text{m}$ 以下のカリウムはバイオマスの燃焼が起源であると考えられた。また、同様の変動パターンを示した粒子状水銀もバイオマスの燃焼が起源であると考えられる。粒子状水銀は、ガス状水銀と同様の変動パターンを示さないこと、さらに滞留時間が非常に短いことから、今回観測された粒子状水銀の起源は、長距離輸送によるものではなく、ほとんどローカルなバイオマスの燃焼であると推察された。



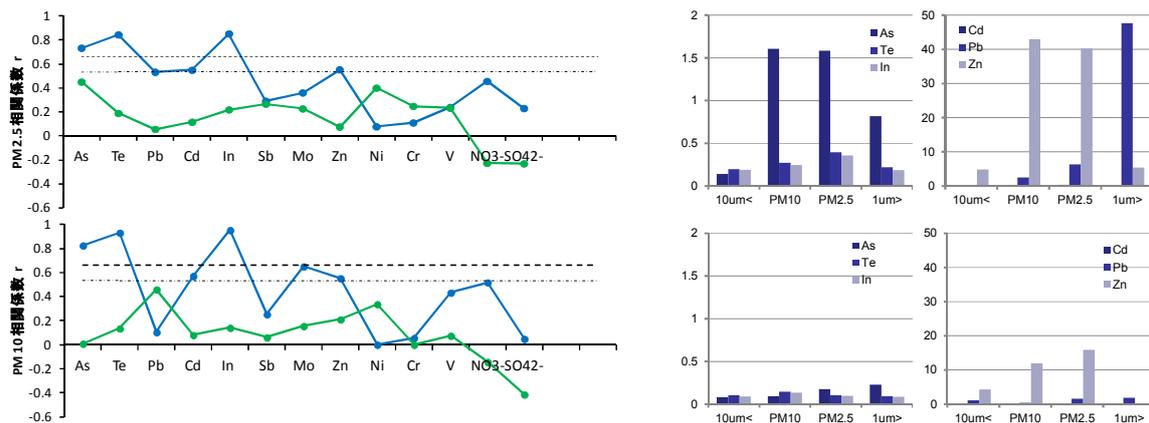
図(1)-32 I-9におけるPM中のイオン成分の季節変動



図(1)-33 I-0におけるPM中のイオン成分の季節変動

e.同期する粒子状物質(金属元素)

インパクターで採取したPM10 とPM2.5の画分の金属成分のうち、気塊が大陸から来た時を抽出しHg(0)との関係を検討した。その結果、図(1)-34(左)に示すようにHg(0)とPM2.5、PM10に含まれるヒ素、テルル、インジウムと強い相関($r = 0.8$ 以上)を示した。Hg(0)とヒ素、テルルの関係から伊吹山山頂付近で観測される大陸由来のHg(0)は石炭燃焼に由来するものと示唆される。一方、PM中鉛、亜鉛、カドミウム濃度は高いが、Hg(0)とは相関が弱い図(1)-34)ことから大陸から飛来する汚染物質の起源は複数存在することが推察された。また、大陸由来の気塊の場合、水銀だけでなく、他の重金属濃度が高くなる傾向が見られた 図(1)-34(右)。



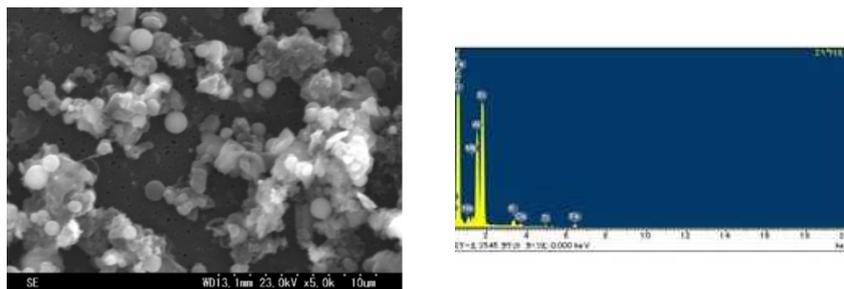
図(1)-34伊吹山における大気中水銀と同期する元素

左：水銀と各重金属およびイオンの相関係数、青がHg(0)、緑がHg(p)。

右：大陸性由来の気塊のときの重金属濃度(上)および、海洋性由来の気塊のときの重金属濃度(下)。

f.同期する粒子状物質(形態分析)

ガス状水銀の多くが石炭燃焼由来であるとの報告^{4),3)}から、石炭燃焼時に形成される特有の粒子に着目し解析を行った。

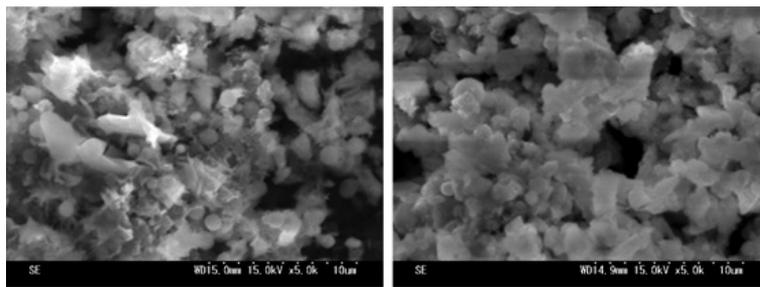


図(1)-35電顕による観察結果

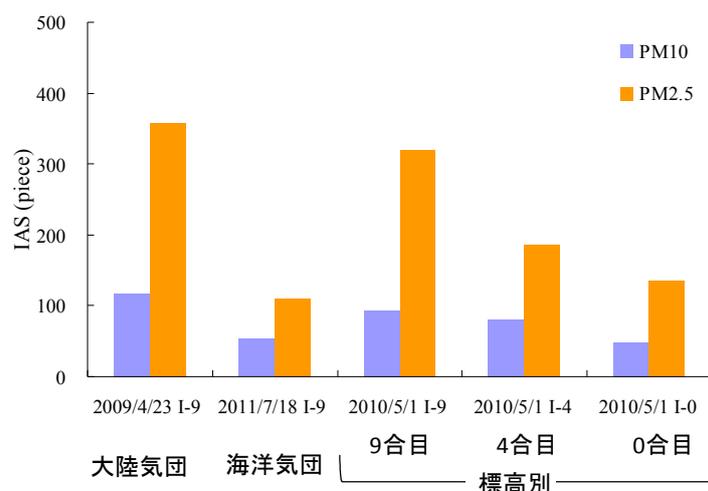
図(1)-35に走査電子顕微鏡を用いて観察した粒子とそれに含まれる成分を示した。中央に写っている球形の粒子はIAS (Inorganic Ash Spheres)、無機球形粒子と呼ばれるものである。この主成分はアルミニウムとシリカであり、自然界に存在するIASの80%以上が石炭燃焼由来であるとされている⁵⁾。ガス状水銀濃度がバックグラウンド値よりも明らかに高かったとき(2009/4/23、I-9)、バックグラウンド値程度であったとき(2011/7/18、地点I-9)の粒子状物質中のIASの数をカウントした。さらに、高度による違いを見

るため、2011/5/1の地点I-9、I-4、I-0についても同様の検討を行った。以下に具体的な解析法を示す。IASのカウントに使用する粒子区画はPM10とPM2.5とした。電子顕微鏡の倍率をそれぞれ2500倍、5000倍にし、粒子を観察した。粒子の付着している範囲内において、ランダムに写真を20枚撮影し、その中に含まれるIASの数をカウントした。図(1)-36に2009/4/23、I-9および2011/7/18、I-9のPM2.5画分における走査電子顕微鏡画像を、図(1)-37にIASのカウント数を示した。2009/4/23、I-9および2011/7/18、I-9の走査電子顕微鏡画像を比較すると、明らかに前者の方がIASの数が多いことが分かる。両者のカウント数を比較すると、PM10ではおよそ2倍、PM2.5ではおよそ3倍もの数の違いが見られた。バックトラジェクトリ解析の結果より、前者は大陸から、後者は太平洋から空気塊が来ていたことから、前者は常に浮遊しているIASに加え、大陸から輸送されたものが大きく寄与していると考えられた。

また2010/5/1の観測結果より、標高が高くなるにつれ、IASの数も増加するという傾向を示した。これは、標高が高くなるほど粒子状物質が輸送されやすいこと示唆していると考えられる。以上のことから、ガス状水銀が高濃度であるときには、石炭燃焼に特有の粒子(IAS)の数も多くなるということが明らかとなった。これは、大陸での石炭燃焼が、バックグラウンド値を超えるガス状水銀濃度に影響を与えることを示唆している。Hg(0)とPM中の金属元素、IASの大量の存在から大陸から飛来するHg(0)は石炭燃焼に由来することが強く示唆された。



図(1)-36 PM2.5電子顕微鏡写真(左：大陸からの気団、右：太平洋からの気団)



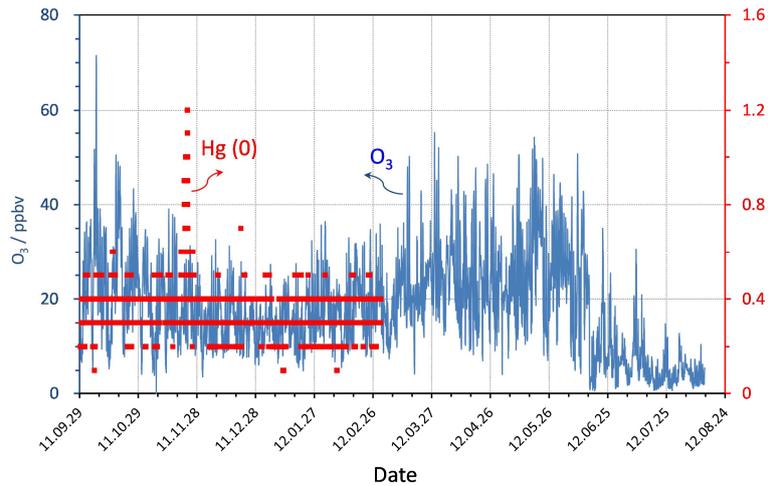
図(1)-37電顕観察結果から得たIASの数

ガス状水銀は石炭燃焼由来とされる。石炭燃焼時に生成される球形粒子 (IAS) 数を比較すると、大陸気団、9合目でIAS数が多く、大陸での石炭燃焼が高濃度ガス状水銀の要因であることを示唆。

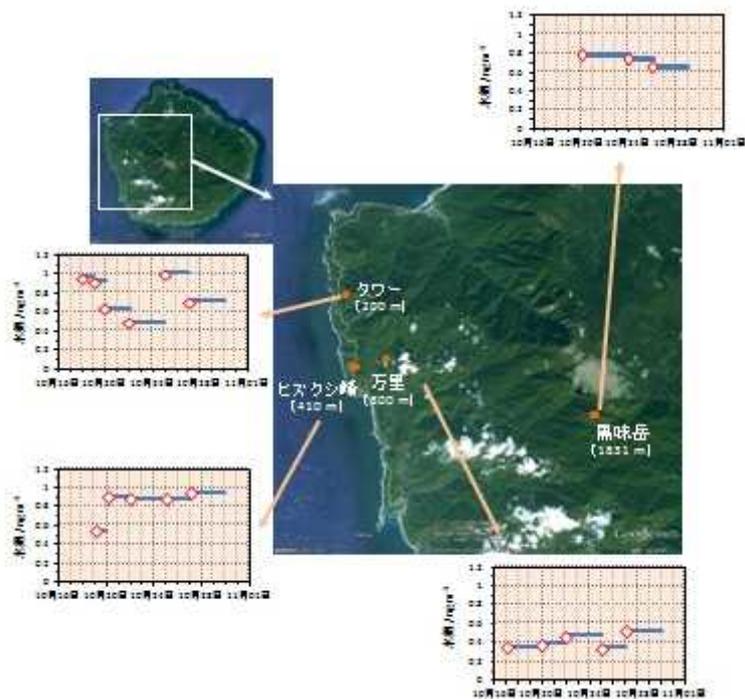
(2) 島嶼部における大気中水銀およびガス状・粒子状物質の観測

1) 屋久島における観測

図(1)-38に一湊中学におけるオゾンと水銀モニターによる連続観測の結果を示す。最大で 70 ppbv 程度であつが、2011年9月～2012年6月にかけておおむね10～40 ppbv で変動した。春先に濃度が上昇する傾向が見られ、6月下旬以降濃度が低下した。一方、Hg (0) は5～25 ng m⁻³で の範囲で変動し、2011年11月20日ごろ濃度が上昇する様子が観測された。



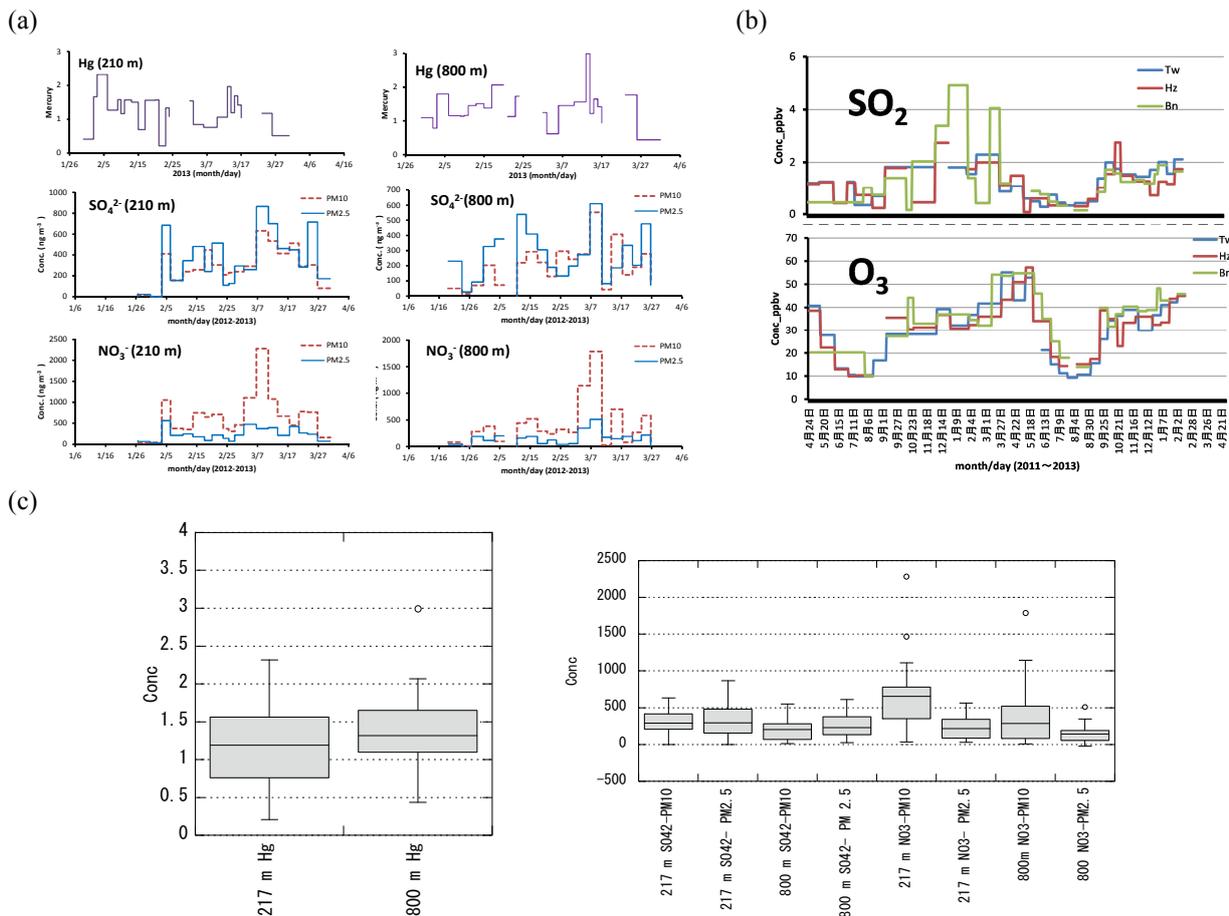
図(1)-38 屋久島におけるHgおよび O₃濃度の変動



図(1)-39 屋久島におけるアクティブサンプラーによる大気中水銀濃度 (2012年10月)

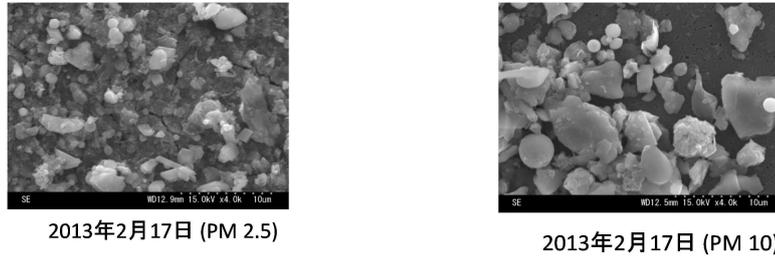
図(1)-39に2012年10月の標高200m (St.3) 、410m (St.4) 、800m (St.5) 、1800 (St.6) m地点におけるアクティブサンプラーによるHg(0) の濃度分布を示す。2週間程度アクティブサンプラーにより4高度のHg(0) 濃度を観測したものである。高度による顕著な濃度の変化は示さず、どの地点もバックグラウンド値前後であった。

図(1)-40に2013年1月～3月に主に標高200 m および 800 m のSt.3 とSt.5 でHg(0) 、Hg(p) 濃度を示した。また、インパクターによるPM10とPM2.5中のNO₃⁻とSO₄²⁻の変動も一緒に示した。この3か月の結果は、10月の2週間とは異なりHg(0) 濃度で変動があることを示している (図(1)-40 (a)) 。中央値、平均値共にSt.5 が高く(図(1)-40 (b))、ピーク値もSt.5の方が高かった。St.5 のピーク値の時はPM 中のSO₄²⁻濃度、NO₃⁻濃度も高かった。また、NO₃⁻はPM10で高く、SO₄²⁻はPM2.5で高かった。この期間のPM中のSO₄²⁻とNO₃⁻の変動は1月～3月へと徐々に上昇しており、また、パッシブサンプラーのSO₂、O₃の変動(2011年4月～2013年3月) (図(1)-40 (c)) も冬から春に上昇するパターンを示していることから、大陸からの越境大気汚染を示唆している。しかし、Hg(0) は伊吹山と同様に他の物質のように大陸から気団が流入してきてもある条件がそろわないと上昇しないようである。



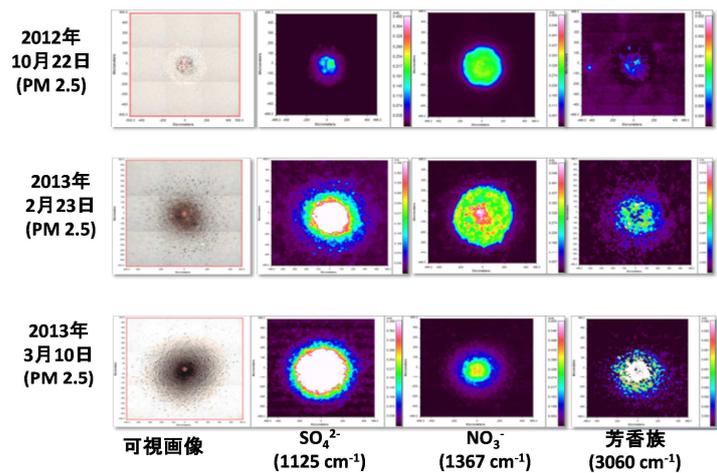
図(1)-40 Hg(0) およびPM中のSO₄²⁻、NO₃⁻濃度の変動
(a: アクティブサンプラー、b: パッシブサンプラー、c: 期間中の濃度分布のまとめ)

図(1)-41に2013年2月17日のPM2.5とPM10の形態観察の結果を示す。球形粒子である石炭燃焼粒子のIASが多く含まれていた。後方流跡線解析をすると、この時の気塊は大陸から来ており、伊吹山の結果と同じであった。

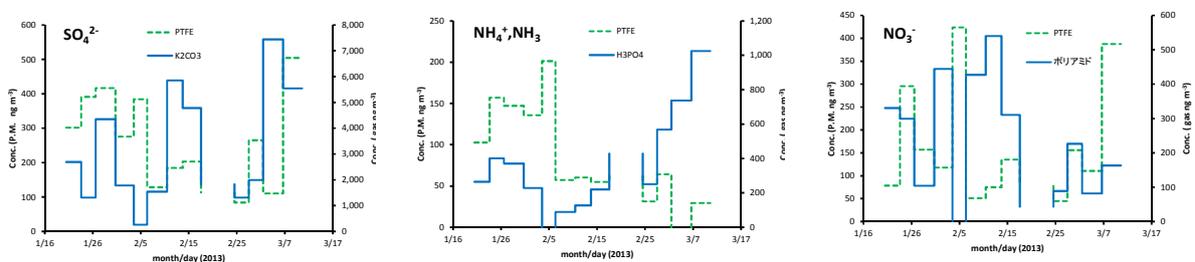


図(1)-41 800 m 地点の電子顕微鏡によるPM10とPM2.5の形態観察

図(1)-42にIR-イメージングの結果を示す。上段からSt.5の2012年10月、2013年2月、2013年3月であり、左からPM2.5の可視画像、SO₄²⁻、NO₃⁻、芳香族である。2012年10月もかなり汚染されている状態であるが、2月、3月とカーボン系粒子が増大し、可視画像の黒色が強くなっている。それと同期してSO₄²⁻ と芳香族も強い吸収となっている。しかし、NO₃⁻は前者とは、異なった挙動をしている可能性がある。



図(1)-42 IR imagingによる800 mのPM2.5の評価

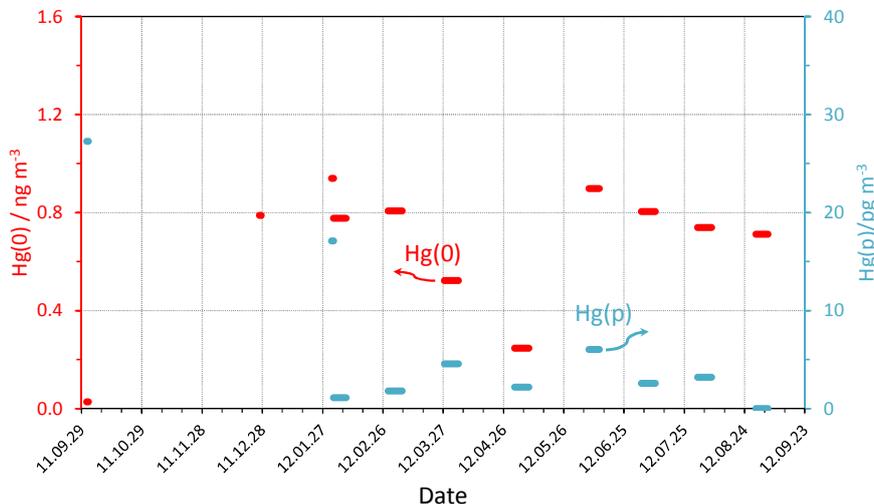


図(1)-43 Tower における粒子およびガス中のSO₄²⁻、NH₄⁺(NH₃) およびNO₃⁻ 濃度 (フィルターパック)

図(1)-43にフィルターパック法による粒子状物質、ガス状物質の変動を示す。さらに、図(1)-40(右)に2011年4月～2013年3月のパッシブサンプラーによるオゾン、SO₂の変動を示す。

2) 沖縄

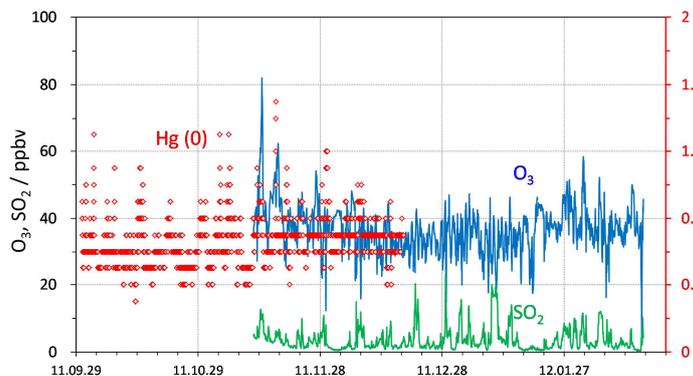
図(1)-44に沖縄のアクティブサンプラーによる観測結果を示す。調査期間が短いので何とも評価はしにくいですが、大体、バックグラウンド値の下限付近を動いていることがわかる。



図(1)-44 沖縄における水銀濃度の変動

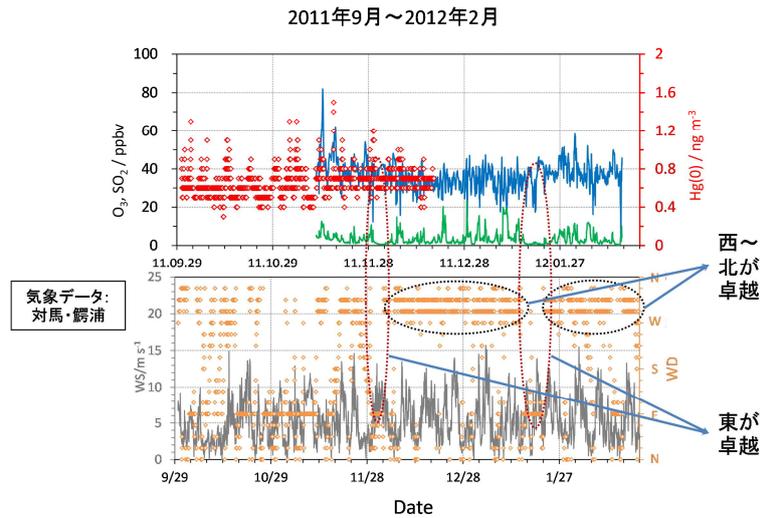
3) 対馬

図(1)-45～図(1)-47に対馬での観測結果とHg(0) 濃度ピーク時のバックトラジェクトリー解析の結果を示す。大気中Hg(0) の平均値は日本の総水銀の平均値($2.32\text{ng}/\text{m}^3$) や北半球中緯度地帯のバックグラウンド値($1\text{--}1.5\text{ng}/\text{m}^3$) (福崎、2008) よりもやや低い。また、水銀モニターの結果からHg(0) 濃度の変動幅は小さく、時々濃度のピークがみられる。



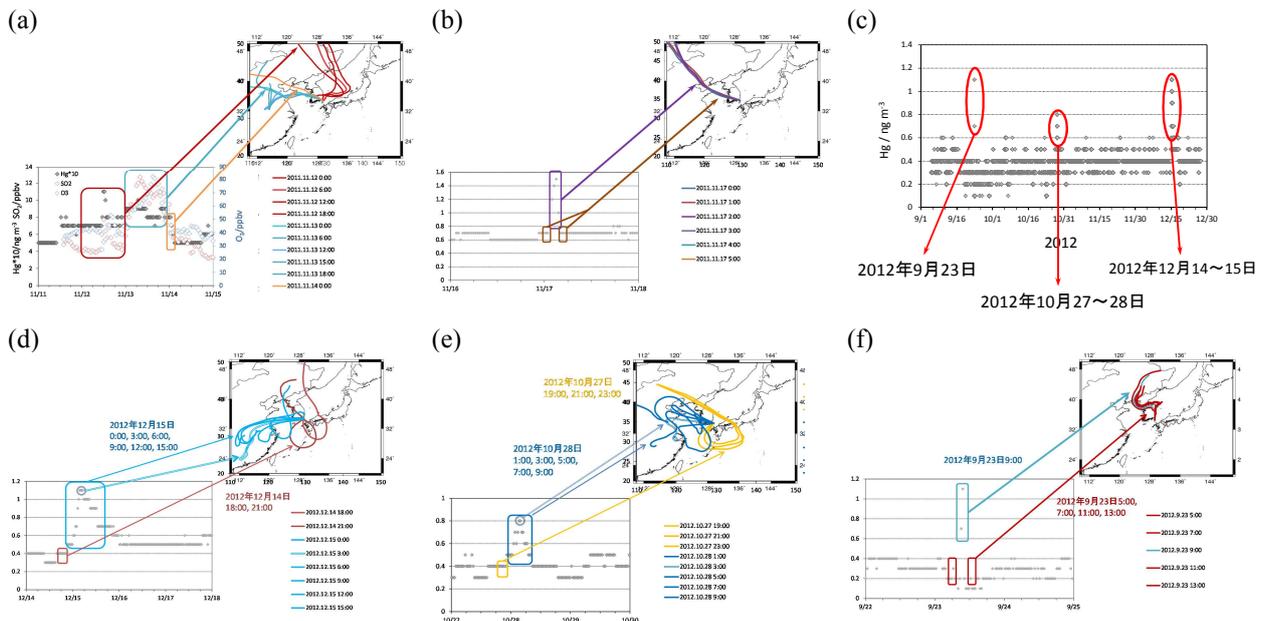
図(1)-45 対馬におけるHgおよびO₃、SO₂濃度の変動

バックトラジェクトリー解析の結果 (図(1)-47) から、12月～1月は特に中国大陸(中国および朝鮮半島)からの寄与が大きくなった。また、Hg(0)、O₃、SO₂濃度のピークが見られる時は、大陸起源の気塊によることが多い。対馬でピークのみられた2012年1月31日は、中国大陸(中国北部および朝鮮半島) から、対馬、屋久島、沖縄を通過する経路であることが分かった。



図(1)-46 対馬における汚染物質と気象要素

次に、水銀濃度のピークが見られた2011年11月17日と2012年9月23日、10月27日～28日、12月14日～15日のデータを解析する(図(1)-47(c))。また、水銀、オゾン、SO₂濃度のピークが見られた2011年11月12日～14日のデータも解析した(図(1)-47(a))。9月23日の水銀濃度ピークと気塊のルートを検討すると濃度変動があったときに気塊ルートは大きく変わってない(ルートは朝鮮半島・中国北部から)(図(1)-47(f))。10月27日～28日の水銀濃度ピーク時の気塊ルートは、水銀濃度が上昇する前は日本・太平洋であったが、濃度上昇時は中国北部・南部にシフトしている(図(1)-47(e))。2011年11月17日の水銀濃度上昇時は、気塊のルートは大きく変わらなかった(朝鮮半島～中国北部)(図(1)-47(b))。12月15日の水銀濃度上昇時は、気塊のルートが日本・朝鮮半島から中国南部にシフトしている(図(1)-47(d))。また、2011年11月12日～14日の3物質の変動については、11月12日は水銀濃度が上昇し、オゾンとSO₂濃度は通常レベルであった(図(1)-47(a))。この時の気塊はロシア・中国北部であり、11月13日は水銀濃度は上昇したままで、オゾン、SO₂濃度が上昇している。この時の気塊は、中国南部から朝鮮半島にシフトしている。これらの結果から水銀濃度が上昇するときは、大陸から気塊が進入してくる時に発生することが多いことがわかる。これは、山岳における観測結果(伊吹山、乗鞍岳)とも一致している。また、オゾン、SO₂濃度は中国南部、北部や朝鮮半島の都市部を通過するときに上昇することが示唆された。



図(1)-47 対馬における水銀濃度のピークと気塊との関係

2011年11月12～14日の水銀、 O_3 、 SO_2 濃度のピークと気塊のルートの変動、(b) 2011年11月17日の水銀濃度のピークと気塊のルートの変動、(c) 2012年9月～12月の対馬における水銀濃度のピーク、(d) 2012年12月15日の水銀濃度ピークと気塊のルートの変動、(e) 2012年10月27～28日の水銀濃度のピークと気塊のルートの変動、(f) 2012年9月23日の水銀濃度のピークと気塊のルートの変動

(3) 降水中水銀の観測装置の開発

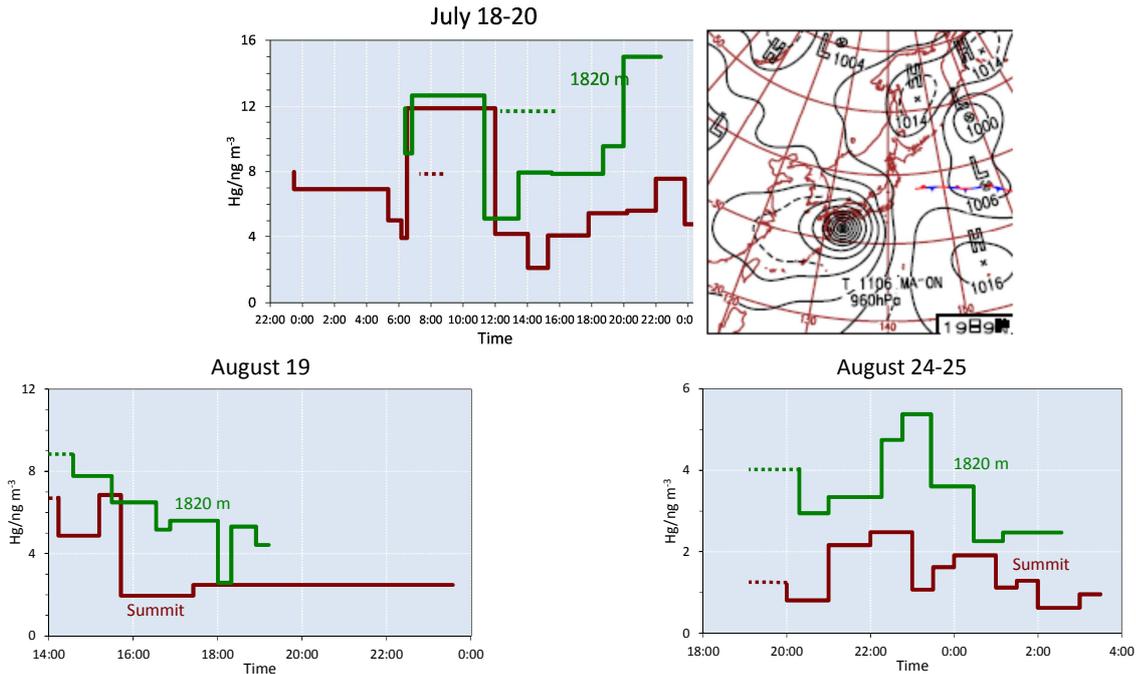
1) 自動降雨サンプリング装置の開発

2011年より開発した自動降水サンプリング装置を用いて、山岳部、島嶼部で降水の観測を開始した。

2) 降水中水銀濃度の観測

a. 山岳部における観測

富士山頂 (3776m) と富士山腹 (1820m) の2か所で2011年夏季に降水を採取し、自由大気と自由大気下層の降水中水銀濃度を比較した。山頂と山腹で同時に降水を採取できたのは7月19日、8月19日、8月24日～25日であった。図(1)-48に示すように、山頂 (自由大気) と山腹 (自由大気下層) の降水中水銀濃度は常に山腹のほうが高かった。自由大気と大気境界層の界面付近での水銀沈着量は水銀汚染地域から輸送された気塊の時は沈着量が増大することが示唆された。また、自由大気下層では自由大気と大気境界層の界面に汚染物質が集積する可能性も示唆された(表(1)-2)。



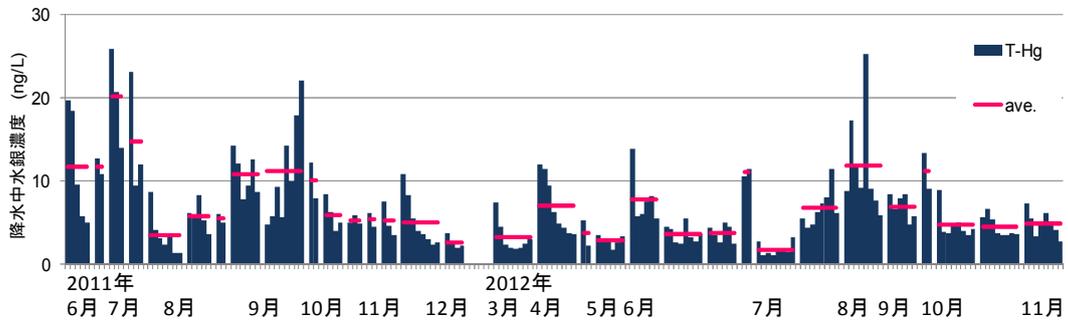
図(1)-48 富士山体における降水中水銀濃度の経時変動

表(1)-2 富士山体における水銀沈着量の推定

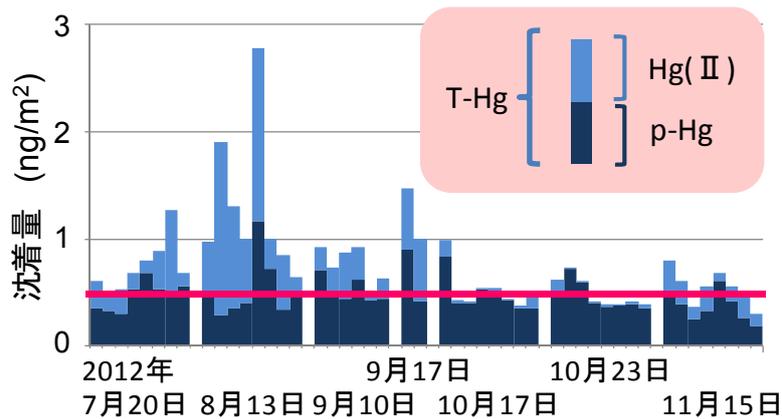
日時	沈着量 (ug/m ²)	
	山頂	山腹
2010年7月19日	0.65	0.99
2010年8月19日	0.23	0.46
2010年8月24~25日	0.15	0.29

b.琵琶湖北部における観測

図(1)-49に滋賀県長浜市摺墨地先で採取した降水中水銀の測定結果を示す。観測期間中降水中水銀能動は1.09~25.9 ng/L の間で変動した。平均は6.92±5.19 ng/Lであり、降水毎・一降水内で激しく濃度変動した。



図(1)-49 降水中水銀の観測装置による水銀濃度測定結果 (滋賀県、摺墨)



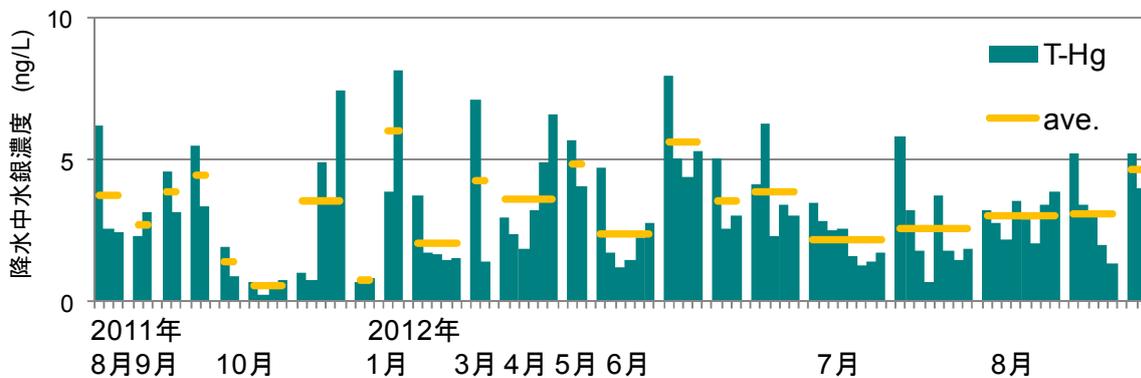
図(1)-50 降水中水銀の形態別測定結果 (滋賀県、摺墨)

沈着量の大部分は Hg(II) であり、急激な濃度上昇は Hg(p) であることが確認された。
赤のライン (0.48) は沈着量の平均値

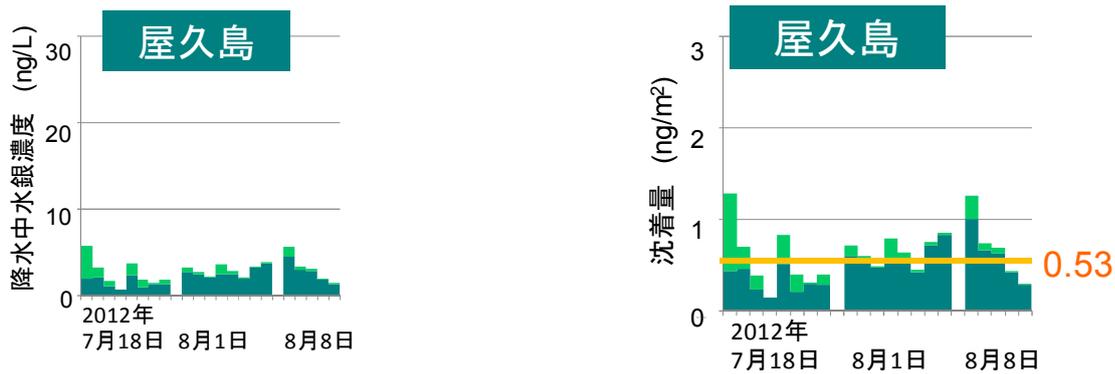
つぎに、降水中水銀を形態別に測定した結果を示す (図(1)-50)。その結果、総水銀濃度は変動が激しいが、濃度変動は粒子状の水銀に依存しており、ベースはII価の水銀であることが明らかになった。

c. 島嶼部における観測

図(1)-51に屋久島 (St.3) の降水中総水銀濃度を示す。濃度は0.21~7.40ng/Lの範囲で推移し、平均は3.55 ± 2.01ng/Lであった。季節変動をみると春、秋、冬に総水銀濃度は変動し、夏は安定であった。また、一降雨内でも濃度変動はあった。形態別水銀濃度から屋久島でも降水中水銀濃度の主成分はHg(II) であり、濃度上昇は Hg(p) によってもたらされる (図(1)-52)。



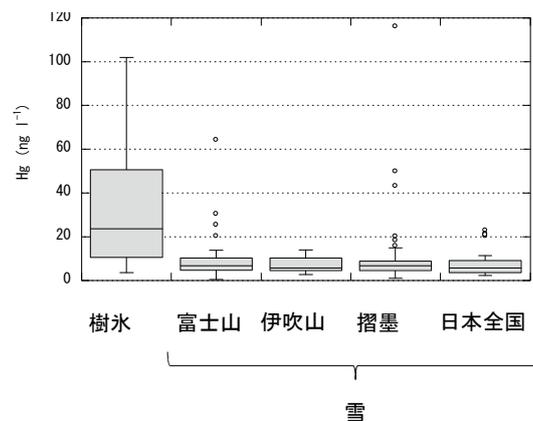
図(1)-51 降水中水銀の形態別測定結果 (屋久島)



図(1)-52 降水中水銀の形態別測定結果 (屋久島 St.3)
薄い緑がHg(II)を示す。黄色のラインは沈着量の平均値

3) 樹氷・積雪中水銀濃度の観測

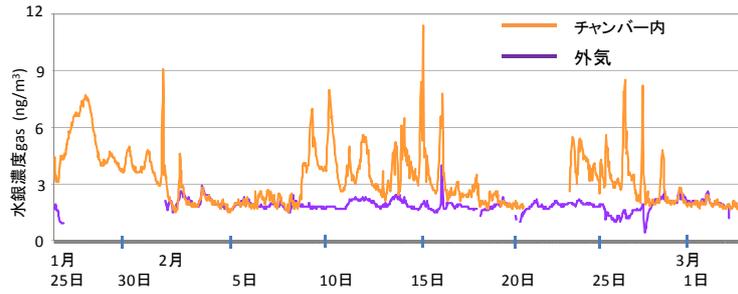
図1-53に樹氷・積雪中の水銀濃度の箱ひげ図を示す。樹氷と雪を比較すると圧倒的に樹氷のほうが濃度が高く、またばらつきの大きいことがわかる。このことは樹氷中と積雪中の大気汚染物質を比較した報告にも同様なことがあると記述されている。積雪は山岳であろうが一般都市であろうが、平均値ではそんなに大きな違いはなかった。



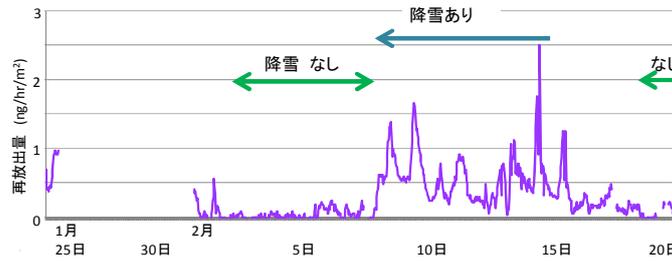
図(1)-53 樹氷、降雪中の水銀濃度

4) 積雪面からの水銀放出フラックス

図(1)-54に滋賀県摺墨で測定した積雪面から離脱するHg(0) 水銀濃度の時間変化を示す。赤のラインがチャンバー内の水銀濃度変化であり、紫のラインがチャンバー外の水銀濃度変化である。チャンバー外のHg(0) 濃度は大きな変動は見せず平均値は、 $1.86 \pm 0.31 \text{ ng/m}^3$ であったが、チャンバー内では大きな濃度変動を示している。濃度が大きく上昇するときは降雪後の日中であった。現地の気象データ、積雪深毎の雪温等データはそろっているが、まだ詳細な解析は終了していない。現時点で計算した雪面からの水銀放出フラックスは $14.4 \text{ ng m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ であった (図(1)-55)。



図(1)-54 チャンパー内、外の水銀濃度の変動 (滋賀県摺墨、2013 年)



図(1)-55 水銀の再放出量の検討 (滋賀県摺墨、2013年)

(4) 他の環境媒体中の水銀動態

1) 湖沼堆積物中水銀濃度

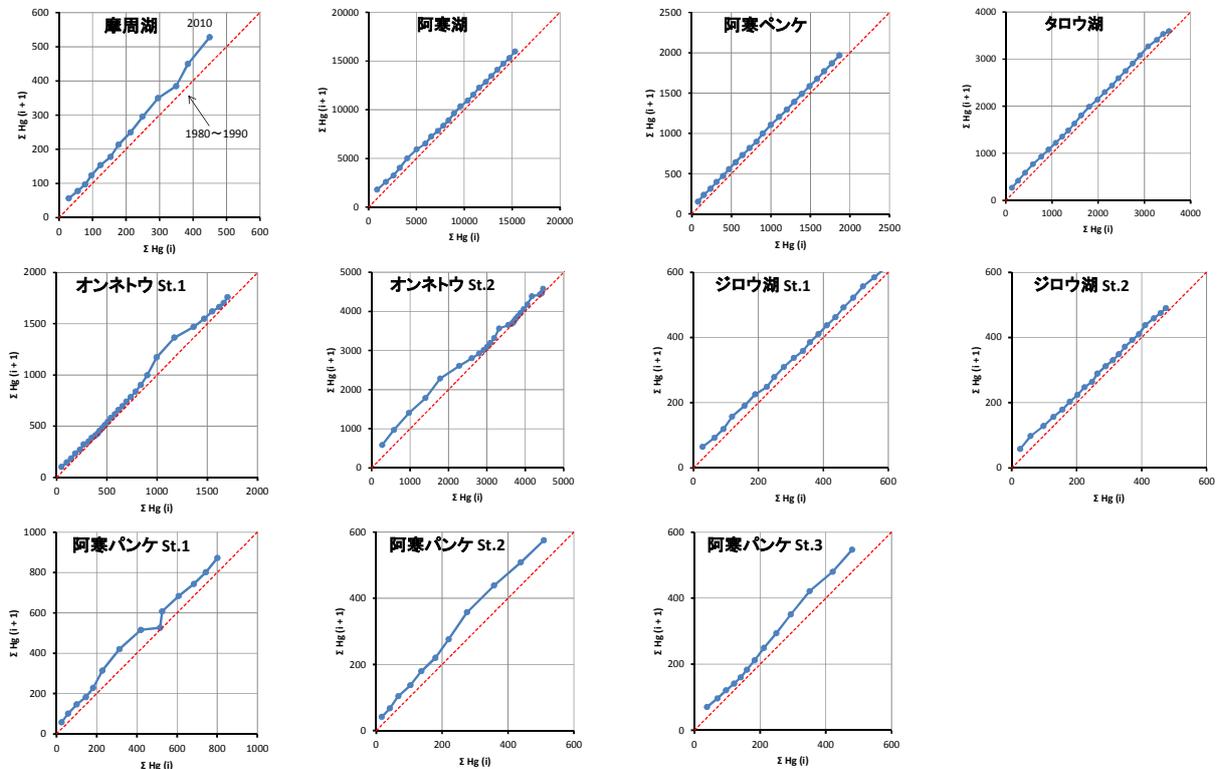
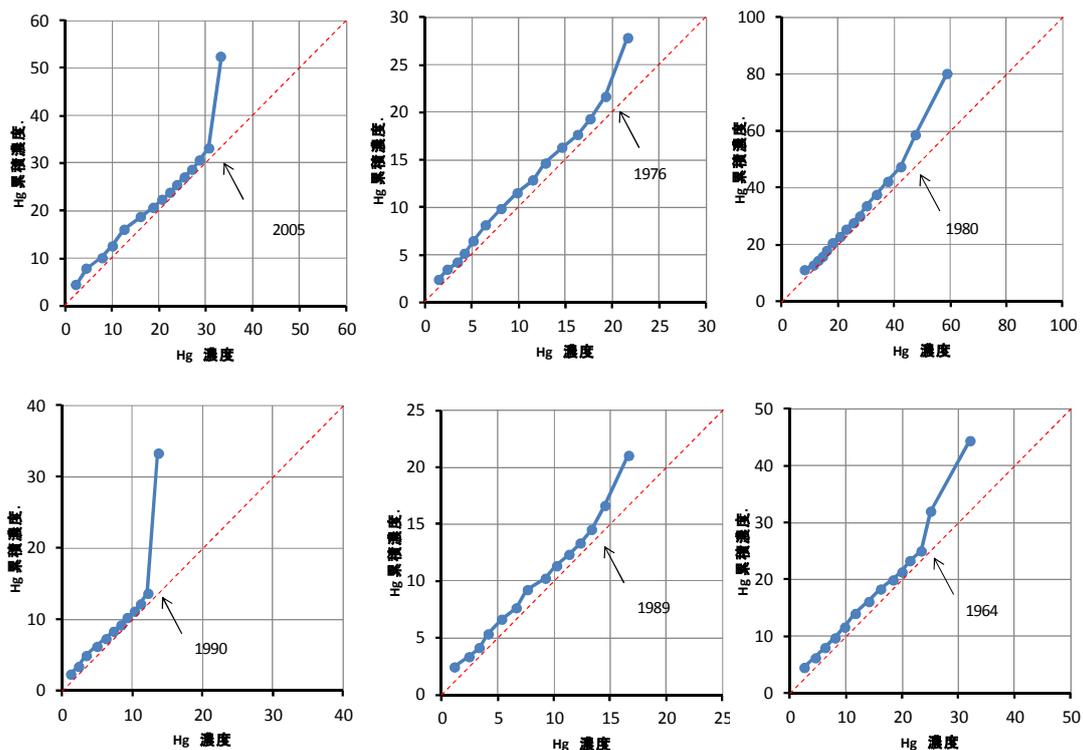


図 (1)-56 湖沼群の堆積物のHg濃度の推移

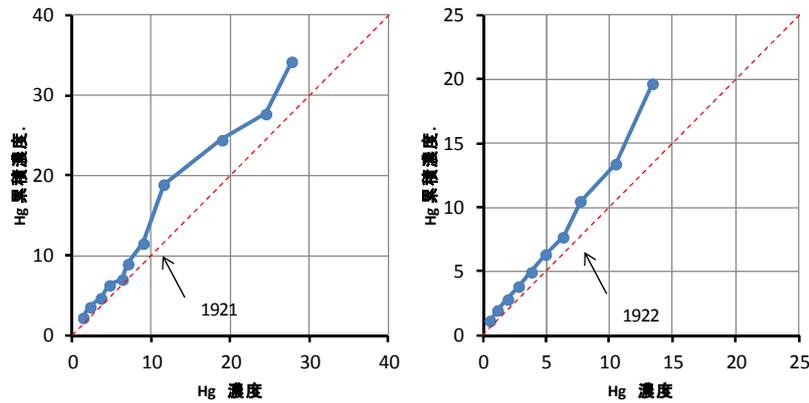
湖沼堆積物中への水銀の沈着開始時期(環境変化を示す)を分析するために湖沼堆積物コアサンプルを測定した。図(1)-56に2010年と2012年に採取した北海道東部の湖沼群のHg濃度の推移を示した。

2) 年輪コア中水銀濃度

屋久島 6 本(モミ)、霧島 2 本(モミ)の年輪コア中の水銀濃度を用いて水銀の沈着開始時期の解析を行った。図(1)-57に示すように屋久島の変換年($y=x$ の直線から外れていく年、すなわちスタート年)は、1964年、1976年、1980年、1989年、1990年、2005年と過去30年くらいから急激に増加している。そして、その後も $y=x$ から外れていこうとしているし、その総量も多い。一方、霧島は、この変換年は1921年、1922年であった。屋久島と比較して早い時期から沈着が始まっているが、その量は屋久島と比べると少ない(図(1)-58)。これらの結果から霧島は霧島連峰の火山ガスの影響等ローカルな汚染であり、しかし強い汚染ではないが長期間暴露されており、モミが衰退している。一方、屋久島は比較的最近になって、非常に大量の沈着が始まり、その起源は大陸からの越境汚染と考えられる。しかし、強い汚染ではあるが、暴露時間が短いため、まだモミは健全性を保っていると推察される。



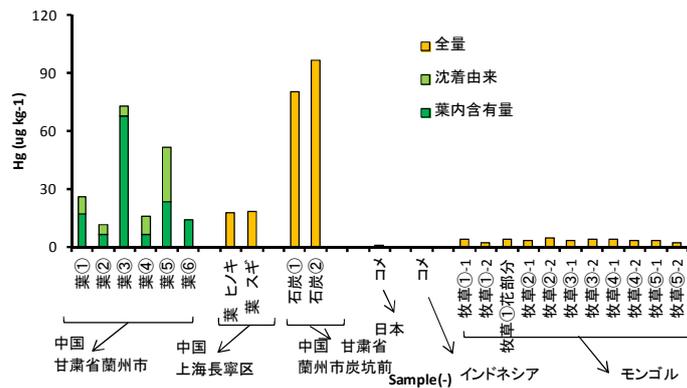
図(1)-57 屋久島におけるモミの年輪コア中水銀濃度による環境汚染史の解析結果



図(1)-58 霧島におけるモミの年輪コア中水銀濃度による環境汚染史の解析結果

3) 東アジア大陸の環境媒体中水銀濃度

図(1)-59に東アジアの環境媒体中の水銀濃度を示している。日本国内の同じ媒体と比較してかなり高い濃度であり、恒常的に水銀濃度が高いことを窺わせている。このことは、東アジア大陸から日本へ越境輸送される気塊中の水銀濃度が高くなることを支持している。



図(1)-59 アジア各国における環境媒体中水銀濃度

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

我が国の山岳部 (大気境界層、自由対流圏) で大気中水銀の越境輸送に関する観測を実施した。大気境界層である伊吹山山頂のHg(0) の長期変動から冬季～春季に濃度が高くなり、北半球中緯度地域のバックグラウンド値を超える時は常に中国大陸からの気塊であった。中国大陸からの気塊の時だけを抽出し、Hg(0) とPM2.5、PM10 に含まれる金属元素の相関を見ると、ヒ素、テルル、インジウムと非常に相関が強かった。特にヒ素とテルルとの関係から中国大陸から飛来するHg(0) は石炭燃焼と強い関係が示唆された。また、鉛、カドミウム、亜鉛の濃度が高いことから、中国大陸から飛来する大気汚染物質の起源は二つ以上あることが示唆された。自由対流圏での観測では、この期間中 (2010年～2012年) には、明確な高濃度の越境大気汚染は見いだせなかったが、乗鞍岳での観測において我が国で初めて自由大気中で気塊の変化に伴ってHg(0) が急上昇する現象を見出した。また、乗鞍岳とルーリン山の観測から自由大気の観測は夜間に行うことが重要であることを再認識した。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

屋久島町の教育委員会からの依頼で、一湊中学に設置しているオゾン計、SO₂計、サルフェート計、水銀計のデータを利用したいとの申し出があった。今のところオゾンデータの利用がメインであるが、環境汚染物質のデータをリアルタイムに知ることによって運動会、遠足等の野外行事に活用できる。現在、観測地点から教育委員会に直接データが転送できるシステムを考案中である。

<行政が活用することが見込まれる成果>

我が国で今まで得られてなかった山岳における水銀の動態が明らかになり、さらに最近の水銀沈着量増大も明らかになってきた。これらの結果をモデルに移行することで環境政策に活用できる。さらに、山岳のモニタリングデータは2013年秋の水銀条約締結へ向けての日本の成果につながる。

B-1008で開発した手法を用いて山岳での越境大気汚染物質の情報を発信することを模索している。

今年度、南アルプス市と共同で北岳の山頂小屋で大気汚染物質を観測し、越境大気汚染物質の情報を南アルプス市のホームページで公表するシステムを構築することがスタートすることになった。

6. 国際共同研究等の状況

台湾ルーリン山での台湾中央大学と共同研究、ロンドン大学UCLのニール・ローズ教授と湖沼堆積物中の大気汚染物質に関する共同研究、海外の企業とソウル、北京、上海、成都の大気環境調査をスタートさせた。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文(査読あり)>

- 1) 木下 弾、永淵 修、川上智規：伊吹山における大気中水銀の及び同期するガス状成分の鉛直分布とその評価、環境工学研究論文集、47、553-560(2010).
- 2) 土井崇史、永淵 修、横田久理子、吉村和久、阿久根 卓、山中寿朗、宮部俊輔：硫酸イオンの現場捕集濃縮法を用いた屋久島の溪流河川における硫黄同位体の測定、陸水学雑誌、72、135-144 (2011).
- 3) 三宅隆之、永淵 修、手塚賢至、横田久里子、金谷整一：屋久島における地表オゾン濃度とその変動要因、大気環境学会誌、47 (6)、252-260 (2012).
- 4) 伊勢崎幸洋、永淵 修、阿久根 卓、他：低アルカリ度測定法の検：屋久島の低レベルアルカリ度溪流河川への適用、Journal of ecotechnology research、16 (3・4)、109-112 (2012).
- 5) 三宅隆之、永淵 修、金谷整一、横田久里子、手塚賢至、橋本尚己、木下 弾、伊勢崎幸洋：屋久島および霧島における無機イオン成分の針葉への乾性沈着、大気環境学会誌、48 (2)、92-100 (2013).

<査読付論文に準ずる成果発表>

特に記載すべき事項はない。

<その他誌上発表(査読なし)>

特に記載すべき事項はない。

(2) 口頭発表(学会等)

- 1) O. Nagafuchi, T. Kawakami, T. Inoue, Rosana Elvince and Ardianor: International forum on mercury emission from small scale gold mining sites, Palangka Raya,Indonesia, “Hair mercury levels in relation to fish consumption in a community of the small gold miningtown” (2010).
- 2) H. Kinoshita, O. Nagafuchi, T. Kawakami, T. Inoue and K. Yokota: International forum on mercury emission from small scale gold mining sites, Palangka Raya,Indonesia, “History of mercury contamination associated with artisanal and small scale gold mining estimated from accumulation rate of lake sediments, Central Kalimantan, Indonesia” (2010).
- 3) N. Hashimoto, O. Nagafuchi, H. Kinoshita, Y. Isezaki, K. Yokota and T. Kawakami: International forum on mercury emission from small scale gold mining sites, Palangka Raya,Indonesia, “Long-range transport of mercury in Mt. Fuji during summer observation campaign, 2008” (2010)
- 4) 永淵 修、横田久里子、地下まゆみ、川上智規他：日本地球惑星科学連合2011年度連合大会「富士山頂で観測された高濃度ガス状水銀と粒子状水銀の起源解析」(2011)
- 5) 永淵 修、川上智規、伊勢崎幸洋他：日本地球惑星科学連合2011年度連合大会「大気中ガス状水銀採取のためのパッシブサンプラーの開発－富士山体への適用－」(2011)
- 6) 地下まゆみ、永淵修、横田久里子他：日本地球惑星科学連合2011年度連合大会「富士山頂で採取した粒径別エアロゾル中の無機成分によるPMの動態解析」(2011)
- 7) O. Nagafuchi, T. Kawakami, T. Inoue, Rosana Elvince and Ardianor: The 10th international Conference on Mercury as a Global Pollutant, Halifax. Canada, “Hair mercury levels in relation to fish consumption at inhabitants of the village along rivers with small scale gold mining” (2011).
- 8) O. Nagafuchi, K. Yokota, T. Kawakami, S. Kagaya and Y. Igarashi: The 10th international Conference on Mercury as a Global Pollutant, Halifax. Canada, 2011 “High levels of gaseous elemental mercury and particulate mercury observed at the summit of Mt. Fuji during summer observation campaign, 2007.” (2011).
- 9) O. Nagafuchi, T. Kawakami, Y. Isezaki, H. Kinoshita, N. Hashimoto and K. Yokota: The 10th international Conference on Mercury as a Global Pollutant, Halifax. Canada, “Development of a passive sampler for gaseous mercury in the atmosphere-Application to different altitudes of Mt. Fuji” (2011).
- 10) 三宅隆之、永淵 修、川上智規、新垣雄光、高島敦史、手塚賢至：日本惑星科学連合2012年大会「西日本の離島における大気中水銀の測定」(2012)。
- 11) Y. Nishida, O. Nagafuchi, T. Miyake, N. Hishida, K. Osaka, N. Hashimoto, K. Yokota:SETAC Asia, Kumamoto Japan”Temporal variation of atmospheric mercury in the free troposphere” (2012).
- 12) 永淵 修、菱田尚子、木下 弾、西田有規、三宅隆之、尾坂兼一、 富士山頂で採取した降水の水銀濃度からみた自由対流圏における水銀沈着、平成23(2011)年夏期富士山測候所における観測・研究の成果報告 (第5回成果報告会)(2012).
- 13) 永淵 修、西田友規、北渕浩之、尾坂兼一、阿久根卓、手塚賢至：日本水環境学会、屋久島渓流水の酸性化を化学風化からみる(2013)。
- 14) N. Hishida, O. Nagafuchi, H. Kinoshita, K. Fujita: Distribution of mercury in the water and fish of Lake Biwa and its watershed, Japan SETAC Asia Pacific (2012).
- 15) 菱田尚子、永淵修、手塚賢至、西田友規：降水中水銀濃度の時間変動要因の解明、日本水環境学会(2013).

16) 永淵 修 富士山測候所で大気中水銀を測ることの難しさ、平成24(2012)年夏期富士山測候所における観測・研究の成果報告 (第5回成果報告会) (2013).

(3) 出願特許

特に記載すべき事項はない。

(4) シンポジウム、セミナー等の開催(主催のもの)

- 1) International forum on mercury emission from small scale gold mining sites, Palangka Raya, Indonesia, 2010年11月23日(観客 60名)
- 2) 滋賀県立大学社会人講座 (2011 年6月)(観客 100名)
- 3) 滋賀県立大学一般向け講演会 (2012年3月)(観客 90名)
- 4) 屋久島一般向け講演会「越境大気汚染による屋久島の大気・水環境に今、何が起きているか2」(2012年11月17日)(観客 110名)
- 5) 屋久島一般向け講演会一湊中学校「屋上に設置してある大気観測装置から何が明らかになるか」(2013年2月22日)(観客 30名)
- 6) 2012年度琵琶湖統合研究中間報告会「琵琶湖集水域に沈着する地域産汚染物質と越境大気汚染物質」、(2013年3月24日)(観客 40名)

(5) マスコミ等への公表・報道等

- 1) 読売新聞 (2011年9月20日朝刊)
- 2) 読売オンライン(2011年11月3日)
- 3) フジプライムニュース(平成22年8月30日、“環境研究の世界的拠点となるか？富士山測候所を活用せよ”で大気中水銀の高所でのモニタリングの重要性について述べた。)
- 4) 特ダネ(2013年1月13日フジテレビ、全国版、越境大気汚染、水銀について20分程度紹介)
- 5) Mrサンデー(2013年2月3日フジテレビ、越境大気汚染について20分程度紹介)
- 6) 報道特集(2013年2月16日、TBS放送、越境大気汚染について20分程度紹介)
- 7) rkb 福岡(2013年2月18日、rkb放送、越境大気汚染について10分程度紹介)
- 8) rkb 福岡(2013年2月19日、rkb放送、越境大気汚染について10分程度紹介)
- 9) 毎日放送VOICE(2013年2月27日毎日放送、PM2.5の成果について紹介)
- 10) 知りたがり(フジテレビ、取材されるが放送されず)
- 11) 朝日新聞(2013年4月19日、朝刊、東京版ではP36)
- 12) 週刊朝日 (2013年5月3日、10日合併号 P149-150)
- 13) The New Yor Times international 2013.04.25, p 12
- 14) International Herald Tribune Asia, 2013.04.25, p1 & 6
- 15) International Herald Tribune, the grobal edition 2013.04.25 p1 & 10
- 16) Honoruru Star-Advertiser 2013.04.28, p 24.
- 17) The Sydney Morning Herald 2013.04.26, p19.
- 18) Bangkok post 2013.04.28, p 107
- 19) Today, 2013.04.26, p35.

- 20) Der Standard 2013.06.05, p27.
- 21) De Morgen 2013.06.05 p14.
- 22) 読売新聞 (2013年3月25日)

(6) その他

特に記載すべき事項はない。

8.引用文献

- 1) 小倉義光: 一般気象学, 21-24 (1999) 東京大学出版会.
- 2) 溝口次夫: 地球環境保全と酸性雨, 用水と排水, 33, 13-19 (1991).
- 3) Streets, D.G., Hao, J., Wu, Y., Jiang, J., Chan, M., Tian, H.,Feng, X.: Anthropogenic mercury emissions in China, *Atmospheric Environment*, 39, 7789–7806 (2005).
- 4) Pacyna, E.G., Pacyna, J.M., Steenhuisen, F., Wilson, S. : Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000, *Atmospheric Environment*, 40, 4048–4063 (2006).
- 5) Nagafuchi, O., Neil, L.R., Hoshika, A. : The temporal record sources of atmospherically deposited fly-ash particles in Lake Akagi-konuma, a Japanese mountain lake, *J Paleolimnol*, 42, 359-371, (2009) .

(2) 水銀用パッシブサンプラーの開発と立山連峰における水銀及び同期した物質の標高別沈着量評価及び排出インベントリーに関する情報収集

富山県立大学工学部 川上智規

<研究協力者>

富山県立大学工学部 渡辺幸一

平成22(開始年度)～24年度累計予算額：27,674 千円(うち、平成24年度予算額：7,330 千円)
予算額は、間接経費を含む。

[要旨]

水銀の長距離輸送を評価するためには大陸からの影響が最も現れやすい山岳地において大気や降雨・降雪中の水銀濃度の変化に関する情報を取得することが重要である。そこで、①多点同時観測が可能な電源不要の水銀パッシブサンプラーを開発し、実証試験として山岳地立山において標高別大気中ガス状水銀(Hg(0))濃度の測定を実施した。さらに②立山においてHg(0)と同期した、SO₂やO₃等の大気汚染物質濃度の同時連続測定、ならびに、③山岳地と平野部の降水に含まれる水銀濃度の測定も行った。

その結果、標高別のHg(0)濃度からは明確な大陸からの長距離輸送の兆候は得られなかった。一方、連続測定の結果からは立山の標高2,450m地点においてHg(0)はO₃と同時に大陸から輸送されている可能性が示された。さらに立山の標高977mの観測地点においてSO₄²⁻とSO₂を長距離輸送の指標として検討した結果、Hg(0)はSO₄²⁻と同時に大陸から輸送されている可能性が示されたが、Hg(0)濃度の上昇は他の成分と比較して小さかった。

2010年12月22日～2012年4月2日に富山県の平野部において測定した降水中水銀濃度の平均値は9.8ng/Lであり、地元の影響により水銀濃度が上昇していると推測された。しかし山岳地立山の積雪中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で水銀濃度が高くなった。この層では水銀の他にも、Ca²⁺、SO₄²⁻の濃度が高かった。平野部において黄砂粒子中の水銀、Ca²⁺、SO₄²⁻の粒子径分布を測定した結果、水銀の粒子分布はCa²⁺、SO₄²⁻と一致した。従って水銀はCa²⁺、SO₄²⁻と同期して輸送されている可能性が示唆された。

また、屋久島においてアクティブサンプラーを使用し森林における水銀の沈着量を評価した。

さらに中国科学院を訪問し、中国における排出インベントリーに関する情報収集も実施した。

[キーワード]

水銀、大気、長距離輸送、パッシブサンプラー、立山

1. はじめに

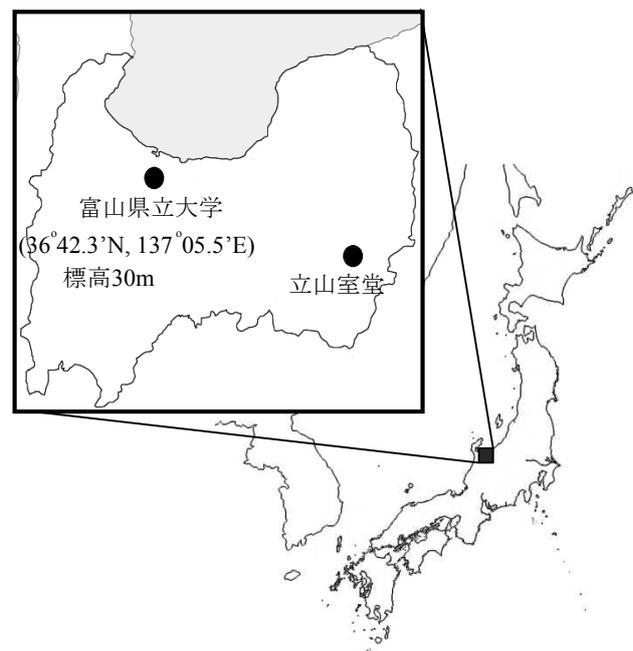
水銀の長距離輸送を考えたときにその輸送経路と発生源を特定することは極めて重要なことである。これらを特定するためには、大気境界層と自由対流圏における水銀の分布を明らかにする必要がある。大気境界層とは我々が普段生活している地表面の影響を受ける大気の層であり、測定値には地元の汚染の影響が反映されやすい。一方、自由対流圏は平野部の影響をほとんど受けない大気であるため、長距離輸送の影響が現れやすいと推測される。この自由対流圏における測定は、山岳地で行うのが最も有効であると思われる。

そこで、山岳地の北アルプス立山において大気中ガス状水銀(Hg(0))濃度の測定を行い、大気中総水銀濃度の把握を行うことにした。Hg(0)は大気中の総水銀の90%以上を占めるため¹⁾、Hg(0)を測定することで大気中の総水銀を把握することができる。

立山は富山県の日本海に近く、アジア大陸から日本海上を通過した気流が当たる所に位置するため(図(2)-1)、大陸からの長距離輸送の影響が現れやすいと推測される。そこで、立山地域においてHg(0)と、二酸化硫黄(SO₂)、硫酸エアロゾル(SO₄²⁻)、オゾン(O₃)の大気汚染物質の同時連続測定を行い、水銀との同期輸送を調べた。そして、後方流跡線解析を行うことによりその水銀の輸送経路を推定し、水銀の発生源の検討を行った。

また、従来の水銀測定装置では電源が必要であるため、山岳地域における水銀測定には利用可能な地点に限られており、大気境界層から自由対流圏にかけての鉛直分布を求めるための多点同時測定が不可能であった。そこで、報告者らは電源が不要で多点に同時に設置して観測を行うことが可能なパッシブサンプラーを開発した。外形が20mmφ×30mmと小型、軽量であるため、持ち運びが容易である。このサンプラーの実証試験として立山地域において標高別にパッシブサンプラーを設置し、Hg(0)濃度の鉛直分布から水銀の発生源の特定を試みた。

さらに、標高別の水銀沈着量評価から水銀の発生源推定も試みた。標高別に水銀沈着量を評価するためには山岳地域における降水中水銀濃度の測定も必要となる。しかし、降水中の水銀は保存時間の経過に伴い濃度が減少していく。これを抑えるためには酸化剤等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(Environmental Protection Agency : EPA)では塩化臭素水の添加が推奨されている。しかしながら、塩化臭素水は酸化力が非常に強く、持ち運びに注意が必要のため山岳地域での観測に利用するのは困難である。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、降水サンプル中にシステインを添加することで水銀を固定化し損失を防ぎ、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。次にこの手法を用い、立山と富山県平野部に位置する富山県立大学屋上(富山県射水市：図(2)-1)において水銀の沈着量を求めた。システインはアミノ酸の一種であるため、山岳地域への運搬を安全に行うことが可能であ



図(2)-1 測定地点

る。

また山岳地に存在する森林が大気中Hg(0)濃度に及ぼす影響を評価するため、屋久島の森林においてアクティブサンプラーを鉛直方向に設置し、大気中Hg(0)濃度の鉛直分布を求めた。さらに水銀の輸送モデルの構築の基礎となる中国における水銀のインベントリーを調査した。

2. 研究開発目的

長距離輸送も含めた地球規模での環境中への水銀の拡散が懸念されている中、我が国では水銀に関するモニタリングがほとんど実施されていない。そこで、水銀の長距離輸送を調べるため次の5点を研究の目的とした。①開発した水銀パッシブサンプラーを使用し水銀濃度の鉛直分布を求め、水銀の発生源の特定を試みる。②山岳地立山において水銀とオゾン、二酸化硫黄、硫酸エアロゾルの同時連続測定を実施し大陸起源の水銀輸送を推定する。③屋久島の森林内で水銀の鉛直分布を求め、森林における水銀の沈着量を評価する。④降水に含まれる水銀の保存方法の検討を行い、この方法を使用し山岳地と平野部における水銀濃度を測定し水銀の発生源を推定する。⑤輸送モデルの基礎となる中国における水銀のインベントリーを調査する。

3. 研究開発方法

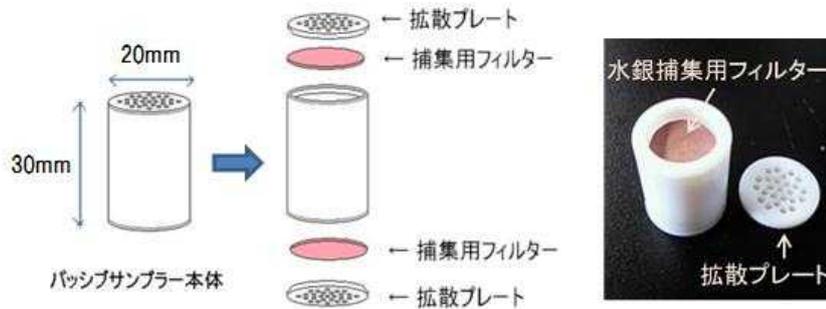
(1) 大気中水銀の鉛直分布の測定

大気中ガス状水銀Hg(0)の鉛直分布測定には、立山ではパッシブサンプラーとアクティブサンプラーを併用し、屋久島ではアクティブサンプラーを使用した。

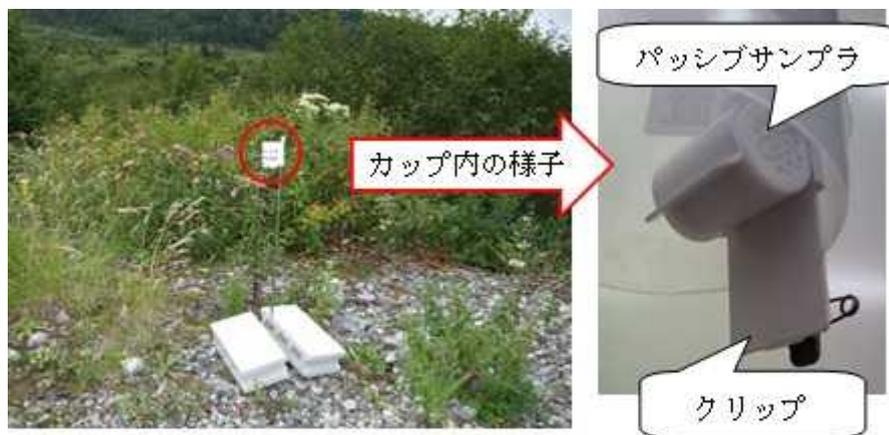
1) パッシブサンプラー

広範囲において水銀の濃度分布を求めるためには多点同時測定が必要となる。そこで、これまでの研究により開発してきた電源不要で小型(20mmφ×30mm)、軽量なため多点同時観測に適している水銀測定用パッシブサンプラーを使用した²⁾。パッシブサンプラーの構造を図(2)-2に示す。拡散プレート、捕集用フィルター、本体で構成されている。外形は小川式パッシブサンプラーと同等であるが、本体の材質にフッ素樹脂を用いることによって、酸洗浄を可能とし、また水銀の吸着を防いだ。水銀捕集用フィルターとして、金薄膜をコーティングした直径15mmφの石英ろ紙(東京ダイレック 2500QAT-UP)を内部に入れ、分子拡散プレートをかぶせて用いる。拡散プレートは2mmの厚みを有し、22個の小さな孔が開いている。大気中のHg(0)が孔を通過する速度が分子拡散律速となるため、風速による影響を防ぐことができる。拡散プレートを通じたHg(0)は捕集用フィルター上の金薄膜に吸着する仕組みとなっている。金薄膜は電子顕微鏡のサンプル前処理に用いるスパッタリング装置(日本電子データム JFC-1600)を用い、厚さ30nmの金薄膜をろ紙全体にコーティングした。このろ紙は外気に触れることによって水銀が吸着することがないように真空デシケーター内に保存し、さらに使用前に850°Cの電気炉で30分間加熱することにより、ろ紙上に付着した水銀を完全に除去してから本体に組み込んだ。ろ紙を組み込んだパッシブサンプラーを測定地点まで運搬する際にはポリスチレン容器に入れ密閉し、さらに高バリアー保存袋(ISO社 AP-1826)に入れコンタミネーションを防いだ。このパッシブサンプラーを図(2)-3に示すようにプラスチックカップで覆って雨に濡れないよう設置し大気に24時間から14日間暴露した。暴露後のパッシブサンプラーは富山県立大学に持ち帰り、ろ紙に吸着した水銀量を水銀測定装置(日本インスツルメンツ MA-2)を用いて加熱気化原子吸光度法により測定した。なお、パッシブサンプラーのろ紙には水銀測定時に高温で加熱しても燃焼しないよう石英ろ紙を使用している。そのため、測定時には前処理が不要

である。パッシブサンプラー1個につき2枚のろ紙がセットできるため、2枚のろ紙に吸着した水銀量の平均値を使用した。24時間暴露した時の定量下限は $1\text{ng}/\text{m}^3$ である。



図(2)-2 パッシブサンプラーの構造



図(2)-3 パッシブサンプラー設置の様子

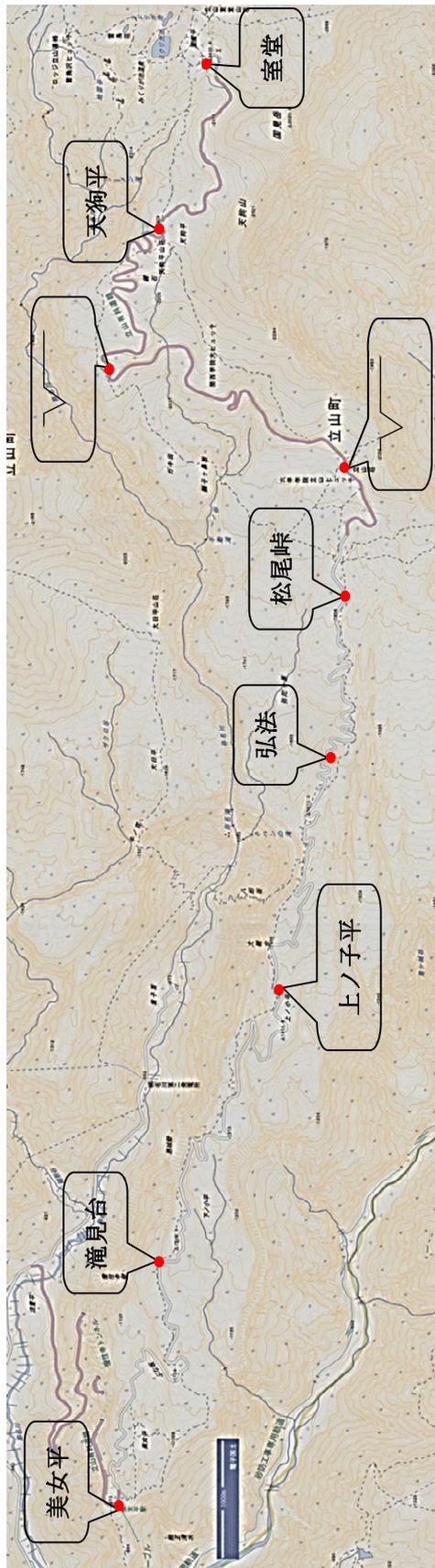
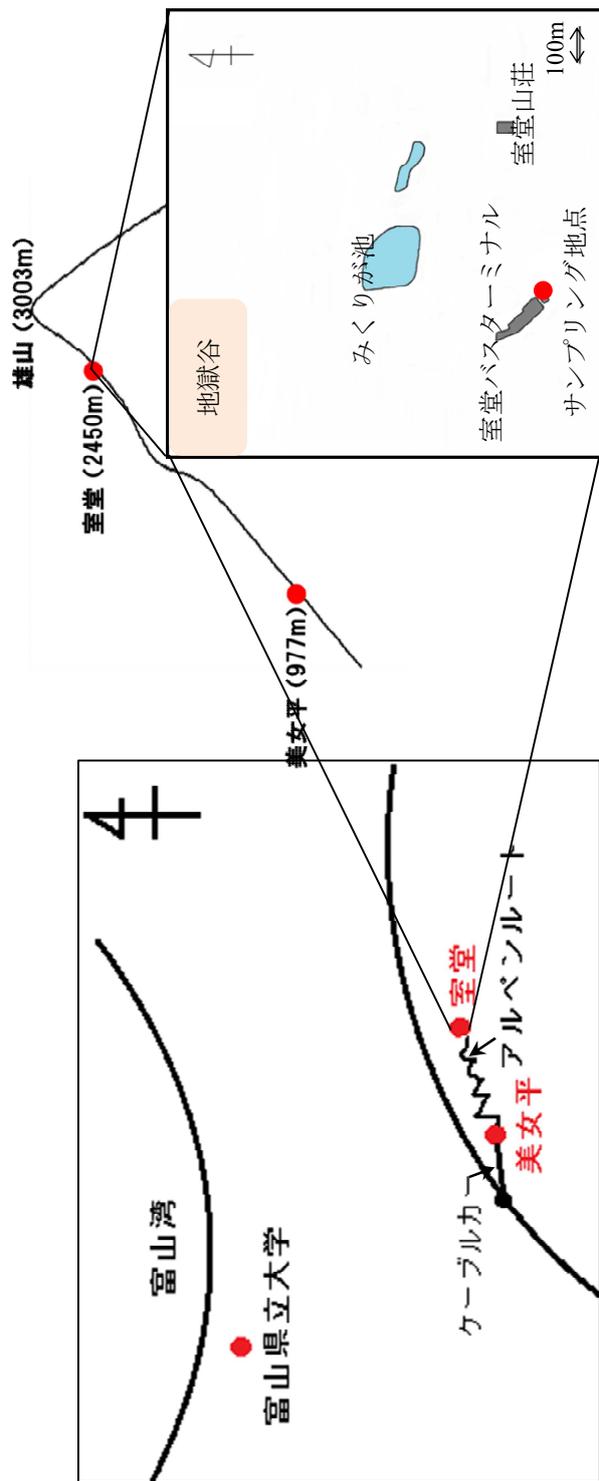
2) アクティブサンプラー

本研究で用いたアクティブサンプラーを図(2)-4に示す³⁾。これはエアポンプ(柴田科学 MP-Σ300)によって吸引された大気中の $\text{Hg}(0)$ を金捕集管に吸着させる構造である。先端には $0.3\mu\text{m}$ の孔径を有する石英ろ紙(東京ダイレック 2500QAT-UP)を装着したテフロン製ホルダー(アドバンテック製 PFA-25 及び LF-1-4)を設置し、粒子状成分を除去している。金捕集管には日本インスツルメンツ製水銀捕集管を使用している。エアポンプの吸引流量を $0.5\text{l}/\text{min}$ に設定し大気の吸引を行った。なお、サンプラーで使用する金捕集管やろ紙は外気に触れることによって水銀が吸着することがないように真空デシケーター内に保存し、さらに使用前に 850°C の電気炉で30分間加熱することにより、付着した水銀を完全に除去してから使用した。

$\text{Hg}(0)$ を吸着した捕集管は、富山県立大学に持ち帰り水銀測定装置(MA-2)を用いて加熱気化原子吸光度法で分析した。得られた水銀量をポンプの積算流量で除して大気中の $\text{Hg}(0)$ 濃度を求めた。このアクティブサンプラーで求められる値は24時間の平均値である。 $0.5\text{l}/\text{min}$ で24時間吸引した際の積算流量は 720l となり、加熱気化水銀測定装置の定量下限が 0.03ng であることから、この手法による定量下限は $0.04\text{ng}/\text{m}^3$ となる。



図(2)-4 アクティブサンプラー



図(2)-5 測定地点

3) 立山での測定期間と測定地点

測定地点の立山は北アルプス北部の立山連邦に位置する(図(2)-5)。

Hg(0)の鉛直分布測定は2010年(9月3日～10月19日)と2011年(8月5日～10月17日)に24～48時間暴露を計21回行い、2012年(7月23日～10月4日)には9～14日間暴露を計10回行い、パッシブサンプラーとアクティブサンプラーを併用して行った。パッシブサンプラーは美女平から室堂までの標高の異なる計9地点(図(2)-5)においてアルペンルート沿いに設置し、アクティブサンプラーは美女平と室堂の2地点に設置して大気中Hg(0)濃度を測定した。表(2)-1に9地点の標高を示す。

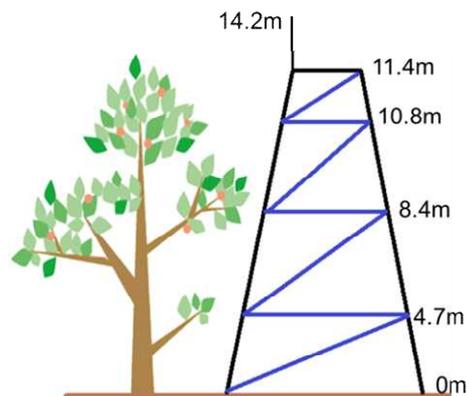
表(2)-1 パッシブサンプラーを設置した地点の標高

測定地点	標高(m)
美女平	977
滝見台	1,275
上ノ子平	1,440
弘法	1,614
松尾峠(追分)	1,846
弥陀ヶ原	1,930
天狗の鼻	2,115
天狗平	2,310
室堂	2,450

4) 屋久島での測定

屋久島西部の川原2号沢集水域内には高さ11mのタワーが建設されており、その上部は樹冠にまで達している。このタワーを用い2010年9月、10月、11月、2011年1月の計10回、0m、4.7m、8.4m、10.8m、11.4mの5つの高さでアクティブサンプラーを使用し大気を24時間吸引し、水銀の鉛直分布を測定した。さらに2012年5月、10月、2013年1月の計6回、0m、4.7m、8.4m、10.8m、11.4m、14.2mの6つの高さで測定した(図(2)-6)。

14.2mは樹冠の上部に突き出す高さである。



図(2)-6 サンプルング地点概略図

(2) 大気中水銀と大気汚染物質の同時連続測定

1) 大気中水銀の測定

大気中ガス状水銀Hg(0)の測定には、連続水銀サンプリング装置と水銀モニターを用いた。

a. 連続水銀サンプリング装置

アクティブサンプラーは運転開始後エアポンプを手動で止めるまで大気を吸引し続ける。そのため、Hg(0)濃度の経日変化を調べるとなると1日毎にポンプを止め、金捕集管を交換し、再びポンプを動かさなければならず、山岳地などの遠隔地での連続測定には不便であった。



図(2)-7 連続水銀サンプリング装置

そこで、金捕集管を自動で切り替える連続水銀サンプリング装置を製作した(図(2)-7)。これは6本の金捕集管をバルブを介して並列に繋ぎ、タイマーによって24時間毎に順にバルブを自動的に開閉させることにより、順次捕集管にHg(0)を吸着させる装置である。図(2)-7の左上に出したテフロンチューブより外気をエアポンプで吸引する。吸引部にはアクティブサンプラー同様に孔径0.3 μm の石英ろ紙を取り付け、粒子状物質を除去した。エアポンプの吸引流量は0.5 l/min に設定した。分析方法はアクティブサンプラーと同一である。

b. 水銀モニター

2011年8月より大気中Hg(0)の測定には分析の時間分解能を上げるため、連続水銀サンプリング装置に換えて水銀モニター(日本サーモ UT-3000)を使用した(図(2)-8)。テフロンチューブにより導入された外気は測定前に孔径0.45 μm のPTFEフィルターで粒子状成分を除去している。外気を一定量吸引して金アマルガムに捕集した後、加熱酸化原子吸光光度法によりHg(0)濃度を連続的に測定する装置である。この装置を使用することにより、吸引流量20 l の時には約30分毎にHg(0)濃度のデータを得ることができる。この装置の定量下限は吸引流量によって異なるが20 l の場合は0.1 ng/m^3 である。



図(2)-8 水銀モニター

2) 大気汚染物質の測定方法

大気中の O_3 濃度測定には紫外線吸光式オゾン連続測定装置(紀本電子工業OA-781)を使用した。この装置の検出限界は1ppb以下である。 SO_2 濃度測定には紫外線蛍光式二酸化硫黄連続測定装置(紀本電子工業SA-633(2010年の測定に使用)および堀場製作所APSA-365(2011年、2012年の測定に使用))を使用した。この装置の最小検出感度は0.1ppbである。さらに SO_4^{2-} 濃度測定には検出限界が0.50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の紫外線パルス蛍光式サルフェイト粒子濃度測定装置(東京ダイレック5020SPA)を使用した。本研究のデータ解析には O_3 は1時間平均値を SO_2 は10分平均値を使用し、 SO_4^{2-} は5分毎に自動連続測定を行った。

3) 後方流跡線解析

図(2)-5に示した立山の標高2,450m(室堂)と標高977m(美女平)に到達した気塊の通過経路を推定するため後方流跡線解析を行った。後方流跡線解析は気象データをもとに、ある時点におけるある地点(今回は室堂と美女平)の空気がどこから流れてきたものかを、時間を遡って追跡していく方法である。解析にはNational Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA: 米国海洋大気局)のAir Research Laboratory (ARL)が提供しているHYSPLIT Model⁴⁾を使用し、48時間または72時間さかのぼり計算した。なお、連続水銀サンプリング装置を用いた測定では、Hg(0)濃度が24時間サンプリングの平均値として得られるので、後方流跡線解析ではそのサンプリング期間内で6時間おきに計4回計算し、このサンプリング時間内の空気塊の移流経路とした。

4) 測定期間と測定地点

連続測定は立山の西側中腹に位置する標高2,450mの室堂と西側斜面に位置する標高977mのケーブル

カー美女平駅で行った(図(2)-5)。室堂では2010年8~11月、2011年8~10月と2012年8~9月に大気中のHg(0)、SO₂、O₃を測定した。また、美女平においては2011年11月と2012年10~11月に大気中のHg(0)、SO₂、SO₄²⁻の連続測定を実施した。この測定期間と測定地点の関係を図(2)-9にまとめた。

		2010年				2011年					2012年				
		8月	9月	10月	11月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	7月	8月	9月	10月
連続 測定	Hg(0)	室堂 (2450m)	8/31 ↔ 11/1 (連続水銀サンプリング装置)		8/19 ↔ 10/15 (水銀モニター)					8/6 ↔ 9/30 (水銀モニター)					
		美女 (977m)						11/2 ↔ 11/16 (水銀モニター)		10/17 ↔ 11/13 (水銀モニター)					
	SO ₂	室堂 (2450m)	9/11 ↔ 11/5		8/19 ↔ 10/15					8/6 ↔ 10/24					
		美女 (977m)						11/2 ↔ 11/16		10/11 ↔ 10/31					
	O ₃	室堂 (2450m)	8/13 ↔ 11/5		8/19 ↔ 10/15					8/6 ↔ 10/24					
		美女 (977m)						11/2 ↔ 11/16		10/11 ↔ 10/31					
SO ₄ ²⁻	美女 (977m)						11/2 ↔ 11/16		10/11 ↔ 10/31						
鉛直 分布	Hg(0)	9/3 ↔ 10/19 (パッシブサンブラーとアクティブサンブラー)				8/5 ↔ 10/17 (パッシブサンブラーとアクティブサンブラー)					7/23 ↔ 10/4 (パッシブサンブラーとアクティブサンブラー)				

図(2)-9 測定期間と測定地点

(3) 降水試料の保存法の検討と降水中水銀の測定ならびに大気中粒子状水銀の測定

1) 降水試料の保存法の検討

a. 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⁵⁾。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⁵⁾、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。

b. 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の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となり、降水開始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採取容器内に水銀が付着しないような保存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。

上記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0.1 w/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。



図(2)-10 立山室堂の積雪の様子

2) 降水中水銀の測定ならびに大気中粒子状水銀の測定

a. 富山県立大学における降雨・降雪の採取

2010年12月22日～2013年1月11日に富山県立大学屋上にてテフロン製漏斗と予め硝酸で洗浄したガラス容器を使用し、降雨または降雪を採取した。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。併せて降水中の主要イオン成分を測定する目的で、ガラス容器に降水を採取した。

b. 立山における降雨採取

2012年7月23日～10月24日に計7回、美女平(標高977m)～室堂(標高2,450m)の標高の異なる計9地点(図(2)-5、表(2)-1)において降水をテフロン製漏斗と予め硝酸で洗浄した褐色ガラス容器を使用して採取した。採取容器には予め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。採取期間は9～20日間であり、回収後室温で遮光保存し2週間以内に測定を行った。併せて降水中の主要イオン成分を測定するため、別のガラス容器に降水を採取した。

c. 立山室堂における積雪採取

2011年4月16～18日に立山の室堂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)-10)、計10箇所積雪を採取し、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、翌日に室温で融解し水銀濃度と試料中の主要イオン成分濃度を測定した。

d.降水の測定

降水中の水銀濃度の測定法を以下に記す。

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(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。測定結果はこの操作を3回繰り返し、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を分取した場合の本法の検出限界は0.15ng/Lとなる。

降水中の主要イオン成分は降水を採取後、孔径0.45 μ mのメンブレンフィルターでろ過し、水溶性成分を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 23-40mmol/l(グラジエント), サプレッサーASRS ULTRAI、陽イオン: DIONEX ICS1500, 分離カラムionPac CS12溶離液メタンスルホン酸 20mmol/l, サプレッサーCSRS ULTRAI) で分析した。

e.大気中粒子状水銀の採取

2011年5月2~3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28.3 ℓ /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。

さらに、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(図(2)-11)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では28.3 ℓ /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3~9日の黄砂飛来時に捕集した。

f.大気粒子状水銀の測定

水銀を捕集したPALFLEX QAT2000のろ紙は半分程度に切り、ろ紙上の水銀濃度を水銀測定装置(MA-2)を用いて加熱気化原子吸光光度法により測定した。また、残りの半分のろ紙は純水中で水溶成分を超音波抽出し、孔径0.45 μ mのメンブレンフィルターでろ過した後、水溶性成分をイオンクロマトグラフで分析した。



図(2)-11 ローボリュームアンダーセンサンプラー
[左]組立後 [右]回収したろ紙

(4) 中国における水銀排出インベントリーに関する情報収集

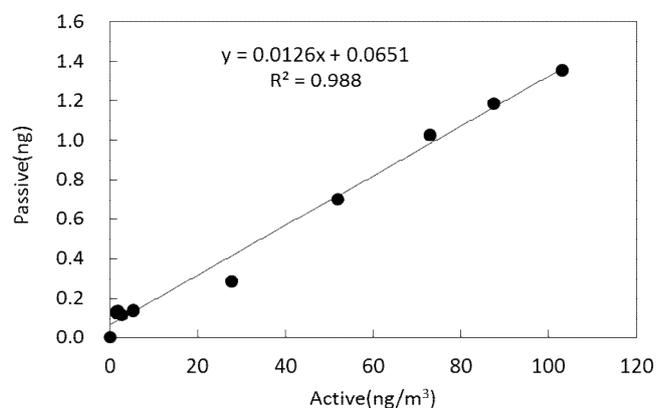
2011年3月29日中国北京にて中国科学院生態環境研究中心や中国環境科学院と共に「Sino-Japan Mercury Pollution Research Symposium」を開催し排出インベントリーならびに大気中水銀濃度に関する情報を交換した。さらに2013年3月8日～3月10日に北京市内においてアクティブサンプラーを使用し大気中水銀濃度の観測を実施した。

4. 結果および考察

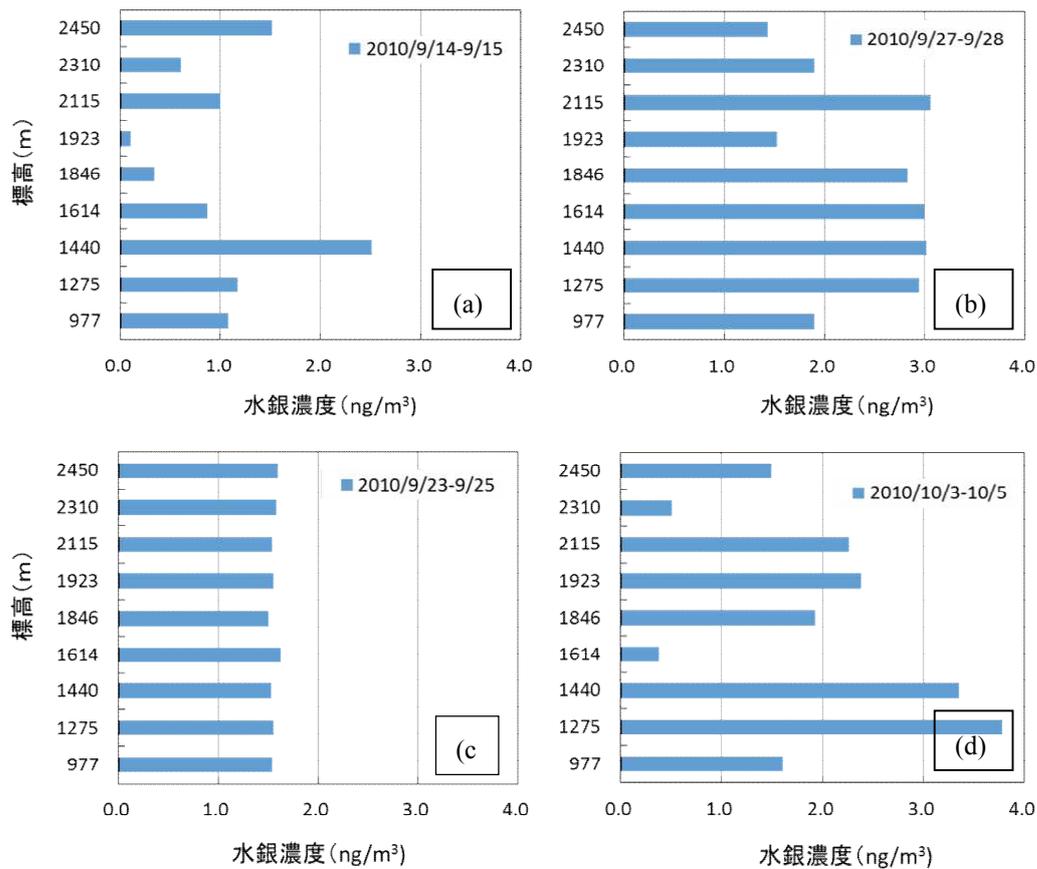
(1) 大気中水銀の鉛直分布の測定

1) アクティブサンプラーとパッシブサンプラーとの比較

パッシブサンプラーの測定ではろ紙に吸着した水銀量は求められるが、この水銀量を大気中の濃度に直接換算することは現状では困難である。そこで、大気中Hg(0)濃度の基準を得る目的でアクティブサンプラーによるサンプリングをパッシブサンプラーと同時に行った。室外の10地点において24時間サンプリングした時の大気中Hg(0)の関係を図(2)-12に示す。アクティブサンプラーによって測定されたHg(0)濃度と、パッシブサンプラーに吸着されたHg(0)量は図(2)-12に示すように比例関係が確認された。従ってアクティブサンプラーによるサンプリングはパッシブサンプラーと同時に2地点のみで行うこととし、パッシブサンプラーで得られた水銀量が、同一箇所に設置したアクティブサンプラーによる大気中Hg(0)濃度に比例するものとして、その他の地点のパッシブサンプラーによる水銀量を大気中Hg(0)濃



図(2)-12 アクティブサンプラーとパッシブサンプラーによる大気中Hg(0)の関係



図(2)-13 パッシブサンプラーによる標高別のHg(0)濃度

度に換算することが可能である。

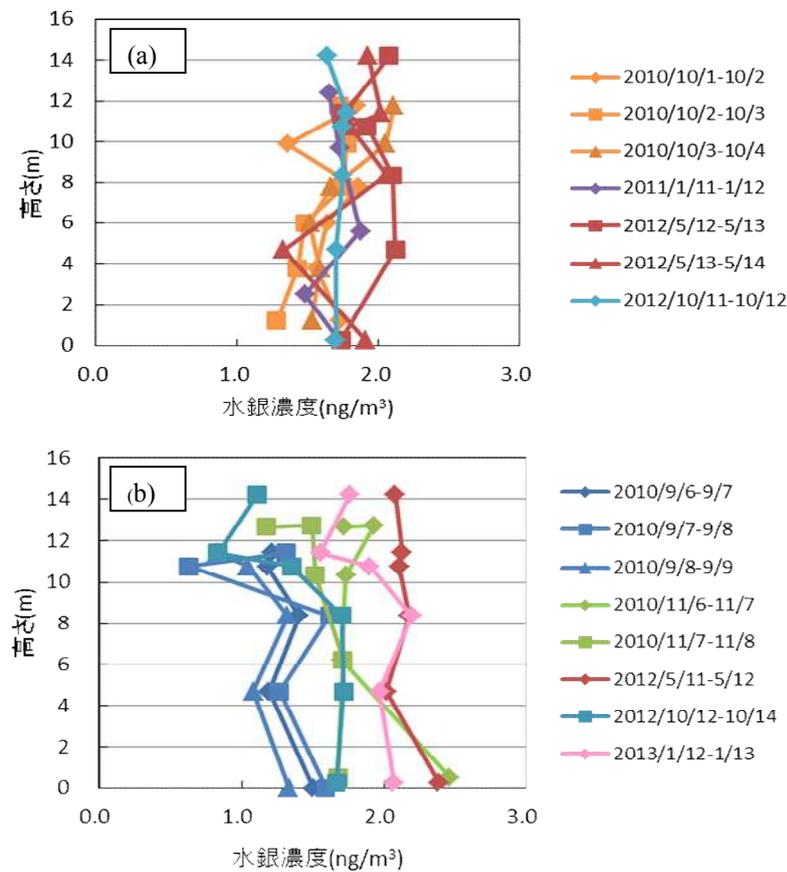
2) 立山における大気中Hg(0)の鉛直分布測定

標高別における大気中Hg(0)濃度の結果の一部を図(2)-13に示す。その分布には様々なパターンがあり、標高約1,610m や1,840mの中間地点でHg(0)濃度が低い場合(a) や、逆に高い場合(b) 、あるいは全地点でほぼ同一のHg(0)濃度を示す場合(c) 、逆にばらつきが大きく傾向が判断できない場合(d) もあった。しかしながら、美女平(977m) と室堂(2,450m) のみを比較すると全31回の観測中21回は室堂の方が高い値となっていた。この原因の一つとしてHg(0) の長距離輸送の可能性が考えられるが、美女平と室堂を終点に後方流跡線解析を実施したところ結果はほとんど同じであり、2地点の有意な差は確認されなかった。また、後述するが室堂は火山ガスの影響によりHg(0) 濃度が高くなった可能性も考えられる。さらに2012年にはパッシブサンプラーの設置期間をこれまでの2日間から9~14日間に変更したが、それでもなお明白な濃度分布を確認することができなかった。

3) 屋久島における大気中Hg(0)の鉛直分布測定

地上付近の濃度が低く、樹木による吸収が見られるパターン(図(2)-14の a)) と、逆に地上付近の水銀

濃度が高く、森林土壌からの水銀放出を唆するパターン(図(2)-14のb)) が得られた。しかし、共に濃度勾配は大きくなく、乱流拡散係数に十分大きな値をとっても、樹冠上部の大気中水銀濃度に大きく変化を与えるものではなく、森林の大気中水銀濃度に及ぼす影響は小さいと考えられる。

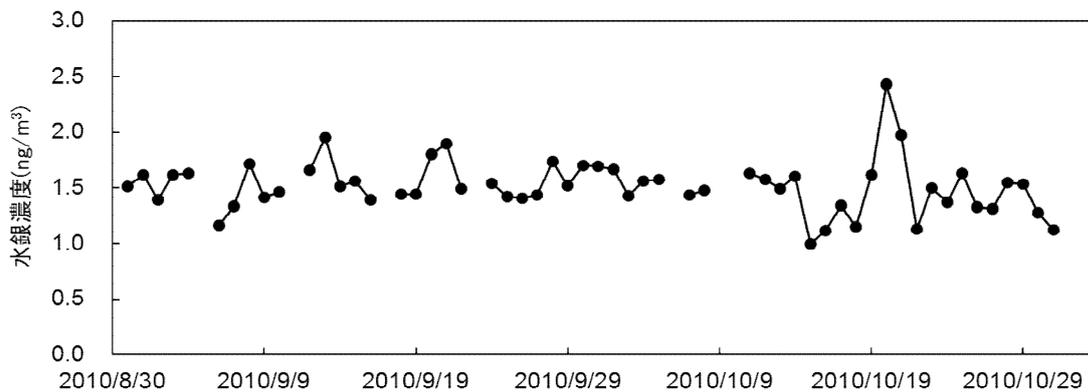


図(2)-14 屋久島における水銀の鉛直分布

(2) 大気中水銀と大気汚染物質の同時連続測定

1) 室堂(標高2,450m)における連続測定

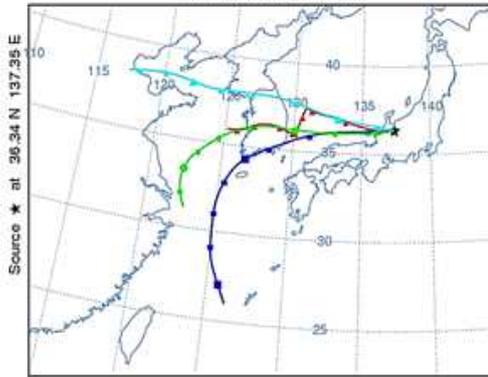
連続水銀サンプリング装置による2010年の室堂における大気中Hg(0)濃度の経日変化を図(2)-15に示す。濃度範囲は1.0~2.4ng/m³であり、日本の環境目標値としての指針値である40ng/m³の20分の1ほどの低い濃度であった。時折高い濃度が確認され、この時の48時間後方流跡線解析を試みた。図(2)-16にHg(0)濃度がやや高く1.8 ng/m³であった2010年9月21~22日の後方流跡線解析の結果を示す。この期間に室堂に到達した気流は韓国を通過している。一方、Hg(0)濃度が2.4 ng/m³と最も高かった2010年10月20~21日の後方流跡線解析の結果を図(2)-17に示す。この期間の気流は観測地周辺を巡回しながら室堂に流れ込んでいる。このように後方流跡線解析結果は様々であり長距離輸送の影響があるのかどうか判断できなかった。さらに、Hg(0)濃度とSO₂濃度、O₃濃度との関連を検討したが、図(2)-18に示すように明確な関連性は確認できなかった。これは水銀分析の時間分解能が低いためであると考えられた。



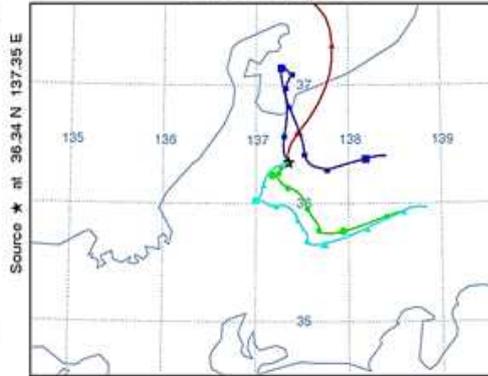
図(2)-15 2010年Hg(0)の濃度変化(連続水銀サンプリング装置)

そこで、2011年8月からは時間分解能が高い水銀モニターを導入し測定を行った。その結果と同時に測定したSO₂の濃度を図(2)-19に示す。SO₂に関しては2011年10月2日11時までは、測定装置の上限を20ppbに設定していたが、上限を超えることがしばしばあったため、10月2日12時以降は上限を100ppbに設定し直したが、それでも上限を超える時があった。富山県平野部での一般環境におけるSO₂濃度は2~4ppb⁶⁾であり、これと比べると室堂のSO₂は非常に高濃度であった。またHg(0)濃度とSO₂濃度は短時間で大きく変動していることが明らかとなった。このような短時間の変動と、高いSO₂濃度は長距離輸送では考えられないため、発生源が近隣にあることが推定された。また、SO₂濃度が高い時はHg(0)濃度も同時に上昇していた。SO₂濃度が2ppb以下の時はHg(0)濃度が平均0.8 ng/m³であるのに対し、15ppb以上に上がった時のHg(0)濃度は平均1.4 ng/m³となった。そこで、Hg(0)濃度とSO₂濃度が上昇した時の風向を調べた。風向は測定地点から北東の方向に約400mの距離にある立山室堂山荘前(図(2)-5)で観測されたデータ⁷⁾を使用した。2011年8月25~30日のHg(0)濃度と風向の関係を図(2)-20に示す。図(2)-20の縦軸は風向を表しており、下を北、上を北北西として表している。その結果、風向が北や北北西の時にHg(0)濃度が高くなっており、同時にSO₂濃度も高くなることが判明した。2011年の観測を行った全期間においてSO₂濃度が15ppb以下の時の平均風向は南西方向であったのに対し、15ppb以上の時の平均風向は北方向であった。サンプリング地点の北から北北西方向には地獄谷と呼ばれる火山性ガスを出している場所があり(図(2)-5)、SO₂とHg(0)はこの地獄谷から発生している火山性ガスの影響を強く受けると考えられる。

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 0300 UTC 22 Sep 10
GDAS Meteorological Data

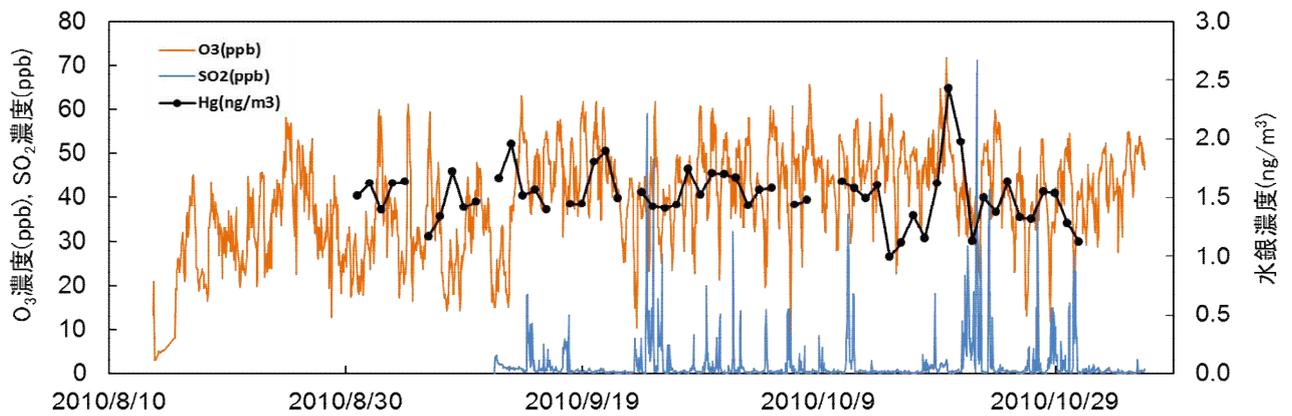


NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 0300 UTC 21 Oct 10
GDAS Meteorological Data

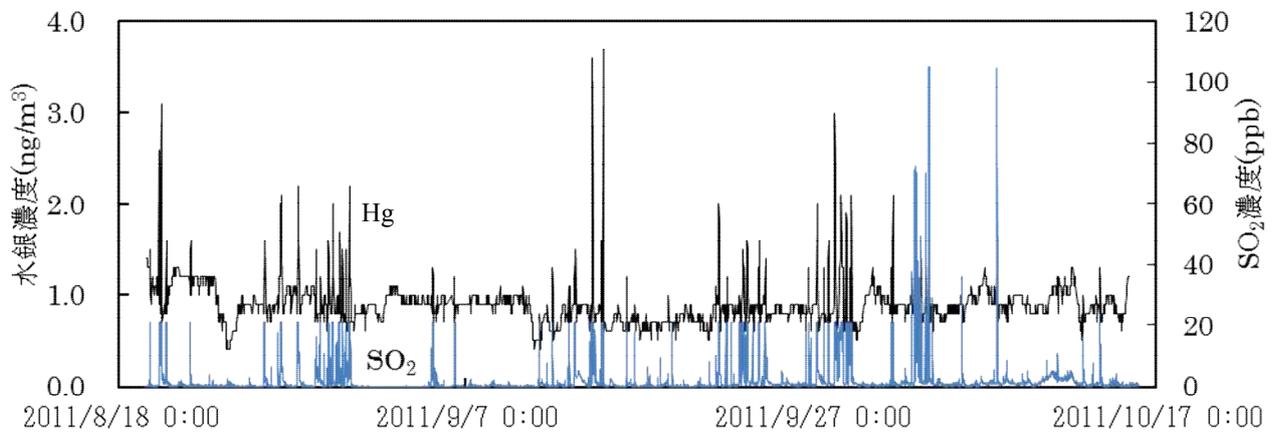


図(2)-16 2010年9月21～22日の後方流跡

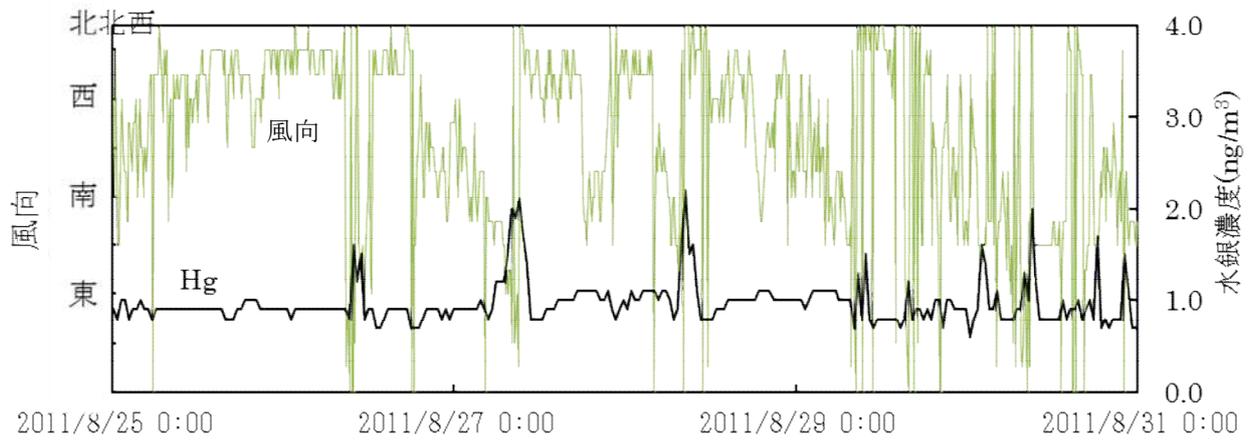
図(2)-17 2010年10月20～21日の後方流跡線解析



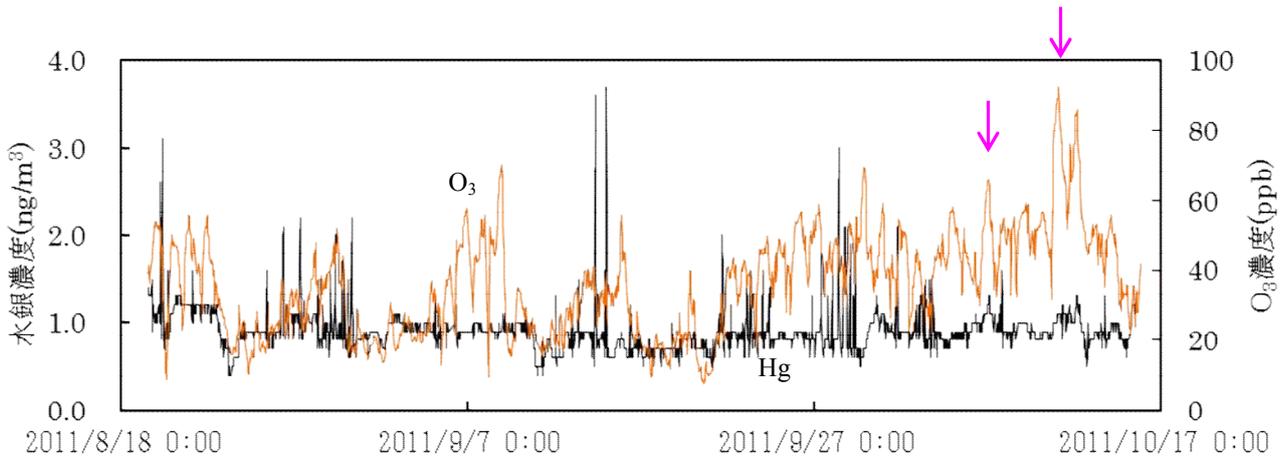
図(2)-18 2010年Hg(0)濃度とSO₂濃度、O₃濃度の関係



図(2)-19 2011年Hg(0)とSO₂の濃度変化

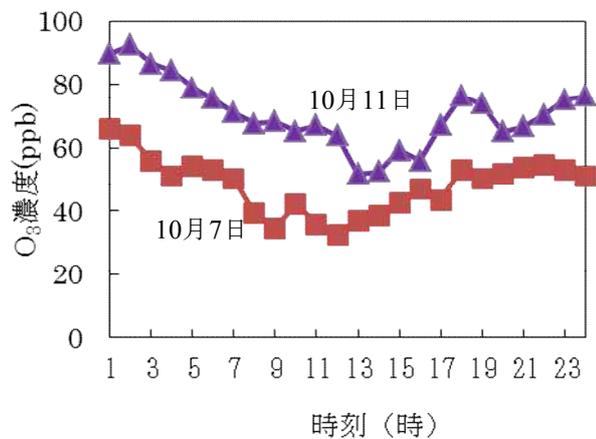


図(2)-20 Hg(0)濃度と風向の関係

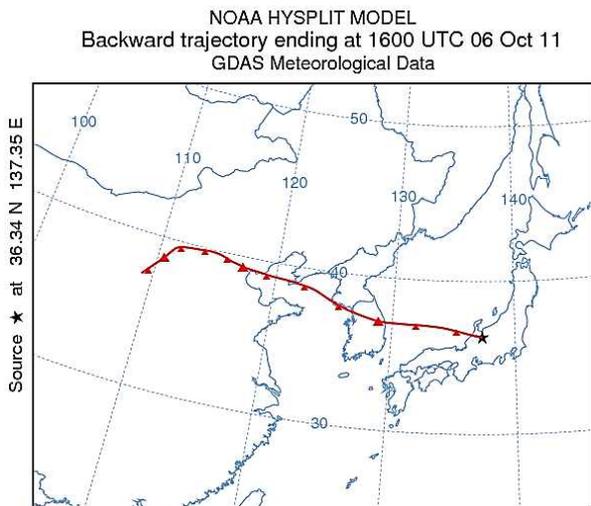


図(2)-21 Hg(0)とO₃の濃度変化

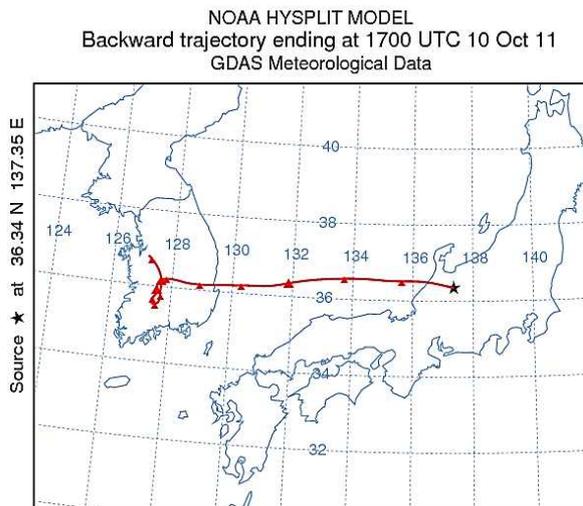
標高 2,450m の室堂の大気は火山性ガスの影響を受けていることが判明したが、長距離輸送の指標として火山ガスと関係のない O₃ 濃度を指標として Hg(0)の長距離輸送の可能性について検討した(図(2)-21)。室堂における O₃ 濃度は環境基準値として定められている一時間値の 60ppb を超えることが観測期間中に 5 日間あった。そこで O₃ 濃度が 60ppb 以上であり、さらに Hg(0)濃度が観測期間平均の 0.9 ng/m³ より高い値であった 2011 年 10 月 7 日と 10 月 11 日について O₃ 濃度の日変化を求めた。その結果を図(2)-22 に示す。いずれも夜間に O₃ 濃度が高くなっている。富山市内では日中に光化学オキシダント(主に O₃) 濃度が増加している⁸⁾ため、これは平野部で生成したものが輸送されてきたのではないことが推定される。また、測定地点は自由対流圏大気の影響を受けているため大陸からの長距離輸送により O₃ 濃度が高くなった可能性が高いと考えられる。この時の SO₂ 濃度は低い状態であるため、火山ガスの影響は低いと思われる。そこで 10 月 7 日と 10 月 11 日の O₃ 濃度が 1 番高かった時刻を終点として 72 時間の後方流跡線解析を HYSPLIT Model⁴⁾



図(2)-22 10月7日と11日のO₃濃度の日変化



図(2)-23 2011年10月7日の後方流跡線解析



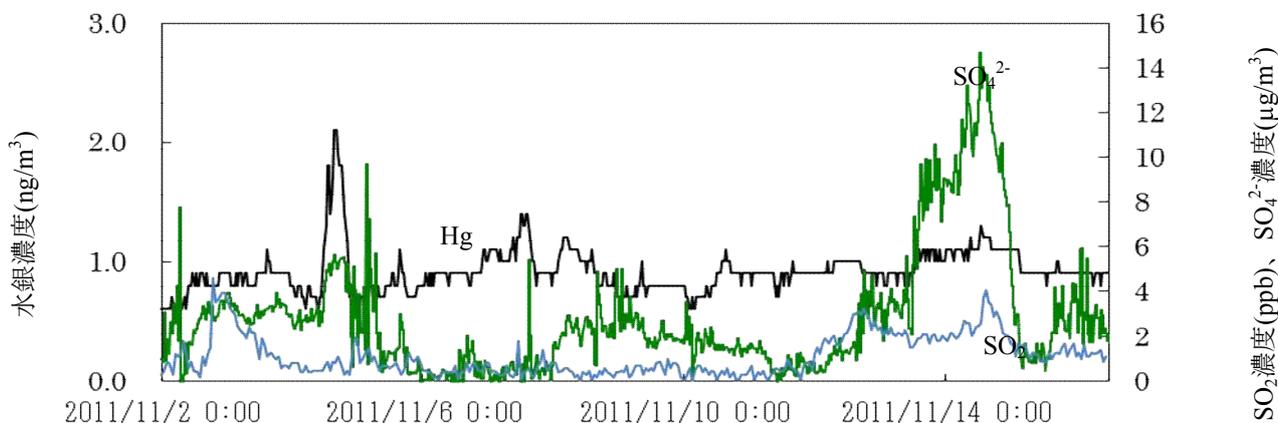
図(2)-24 2011年10月11日の後方流跡線解析

を使用して行った。結果を図(2)-23 ならびに図(2)-24 に示す。気流は中国や韓国上空を通過していた。Hg(0) はこれらの地域から輸送された可能性があるが、火山ガスの影響に比べると Hg(0)濃度の上昇はわずかであった⁹⁾。なお、2012 年の測定においても中国や韓国上空を気流が通過した 9 月 21 日に O₃ 濃度の上昇が確認され、同時に Hg(0)濃度の上昇が認められた。

2) 美女平(標高977m) における連続測定

立山の標高 2,450m における観測では O₃ を指標にすることで Hg(0)の長距離輸送の兆候が認められたが、全般的に火山ガスの影響が大きく詳細な解析が困難なため、標高 977m の美女平に水銀モニターを移動し測定を行った。この地点では Hg(0)の他に、SO₂ と、SO₂ が大気中で酸化してできる SO₄²⁻の測定も同時に行った。特に SO₄²⁻は長距離輸送の指標とされている¹⁰⁾。

美女平での測定結果を図(2)-25 に示す。11 月 14 日に SO₄²⁻濃度が急激に上昇した。さらに SO₂ 濃度と若干ではあるが Hg(0)濃度も共に上昇した。HYSPLIT Model⁴⁾を使用して、最も SO₄²⁻濃度が高くなった時刻(13 時) の 72 時間後方流跡線解析を行った。その結果を図(2)-26 に示す。気流は東アジア地域を通過してお



図(2)-25 美女平(977m地点)におけるHg(0)とSO₂、SO₄²⁻の濃度変化

り、長距離輸送の可能性が示唆された⁹⁾。しかしながら、室堂における解析と同様に Hg(0)濃度に関しては僅かな増加が認められたが SO₄²⁻ほどの大きな濃度上昇は確認されなかった。なお、2012年の測定では SO₄²⁻の測定において装置の調子が悪く継続した連続値を得ることができず、明瞭な SO₄²⁻と Hg(0)の関係を確認することができなかった。

(3) 降水試料の保存法の検討と降水中水銀の測定ならびに大気中粒子状水銀の測定

1) 降水試料の保存法の検討

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(2)-2)。なお、表(2)-2の水銀濃度は3回測定 of 平均値である。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(2)-27のd))。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えないと試料水中の水銀が Sn²⁺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。しかしながら、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(2)-27のa))。

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い

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectory ending at 0400 UTC 14 Nov 11
GDAS Meteorological Data

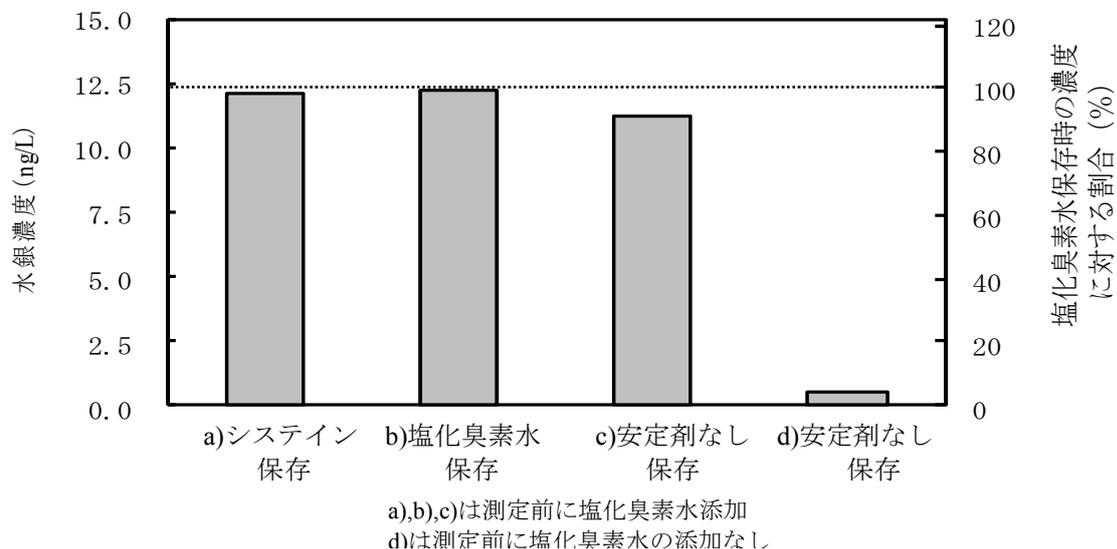


図(2)-26 2011年11月14日の後方流跡線解析

表(2)-2 容器の洗浄方法の比較

容器の種類	洗浄試薬	水銀濃度 (ng/L)	CV (%)
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

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、水銀濃度は3回測定の平均値であり、そのCV値2.2～16.7%であった。

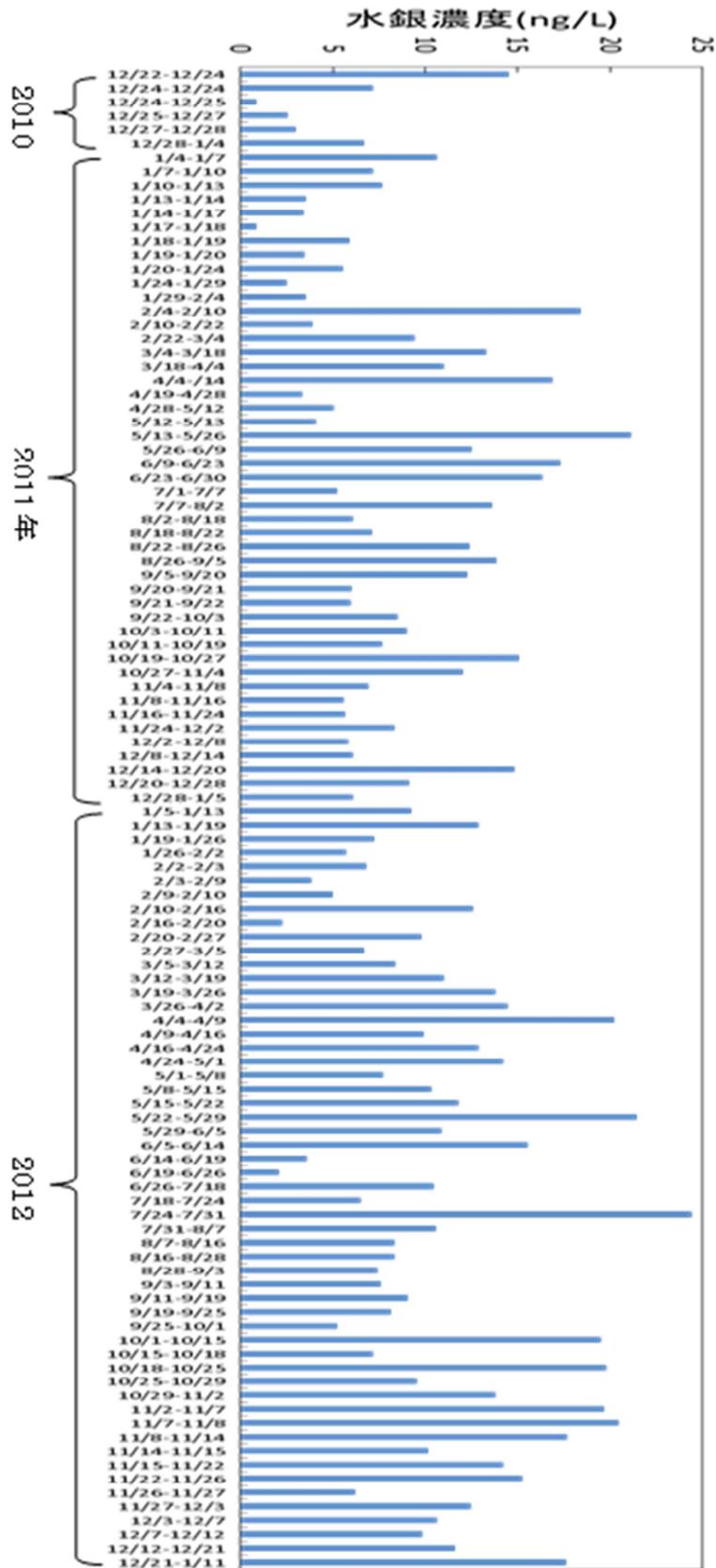


図(2)-27 安定剤の違いによる降水中水銀濃度

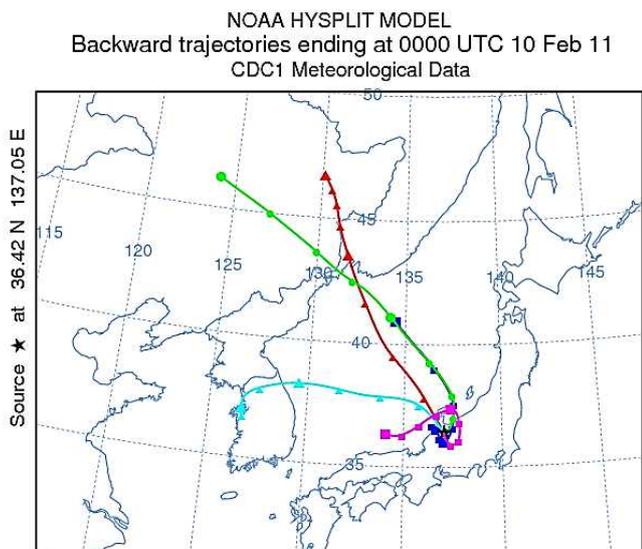
2) 降水中水銀の測定ならびに大気中粒子状水銀の測定

a. 富山県立大学における降雨・降雪の測定

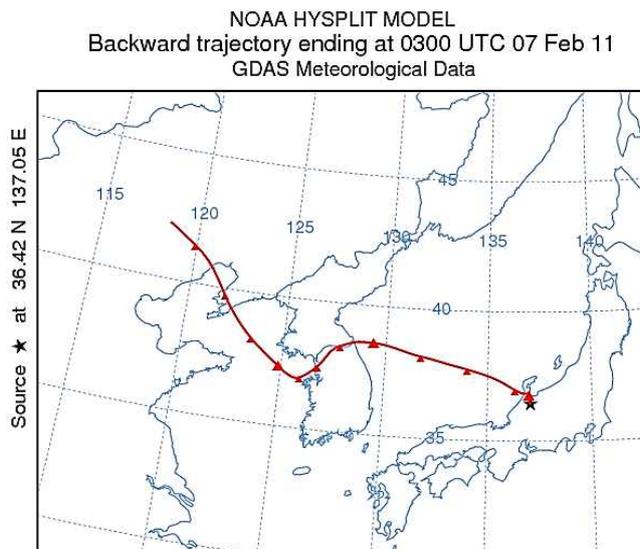
富山県の平野部における降水中水銀濃度を図(2)-28に示す。2010年12月22日～2013年1月11日の水銀濃度は $9.8 \pm 5.1 \text{ ng/L}$ (平均 \pm 標準偏差, $n=108$) であり、サンプリングごとに濃度が大きく変動していることが分かった。この平均水銀濃度は後述するが立山での測定値の約2.5倍であり、同じ日本海側の松江市において1998年～2001年に観測された値 7.3 ng/L ¹¹⁾より高かった。また、2011年2月4～10日に採取した降雪からは 18 ng/L という高い濃度の水銀を観測した。この期間の空気塊の移流を解析するために48時間後方流跡線解析をHYSPLIT Model⁴⁾を使用して行った。なお、サンプリング時間は6日間なので、24時間おきに計6回計算し、このサンプリング時間内の空気塊の移流とした。その結果、図(2)-29に示すように気流は国内と大陸から流れ込んできており、どの気流の影響を受けて水銀濃度が高くなったのか判断できなかった。そこで、このサンプリング期間中の最も降水量が多かった2011年2月7日(期間降水量 19 mm 中 8.5 mm)の72時間後方流跡線解析を行った。気流は韓国上空を含む東アジア地域を通過していた(図(2)-30)。さらに長距離輸送の指標として用いられている非海塩由来硫酸(nss-SO_4^{2-})が他の期間に比べこの期間のサンプルには多く含まれていたため、大陸からの長距離輸送の影響により降水中水銀濃度が上がったものと推測される。さらに2011年5月13～26日にサンプリングした降水からは 21 ng/L 、2012年7月24～31日に採取した降水からは 24 ng/L という高濃度の水銀を観測された。それぞれの期間内に最も降水量が多かった日の72時間後方流跡線解析を実施した。その結果、2011年5月13～26日の気流は主に九州上空や日本海を通り富山県に流れ込んできており、2012年7月24～31日は主に西日本を通り富山県に気流が流れ込んできていた。非海塩性由来であること (non sea salt-, nss) を示す nss-SO_4^{2-} もそれほど高くなかった。従って、これらの期間は大陸からの影響よりも国内の発生源の影響を受けたものと考えられる。



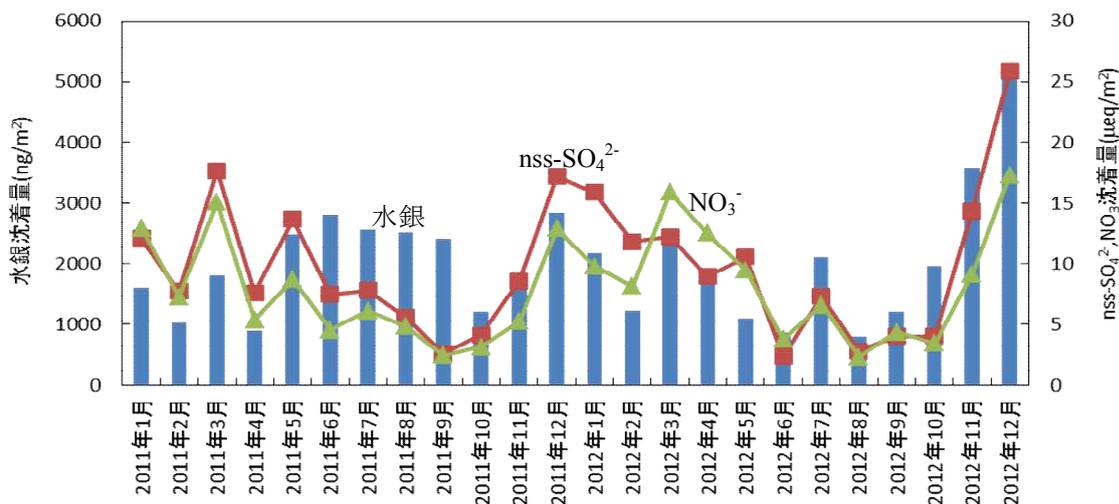
図(2)-28 富山県平野部における降水中水銀濃度



図(2)-29 2011年2月4～10日の後方流跡線解析



図(2)-30 2011年2月7日の後方流跡線解析



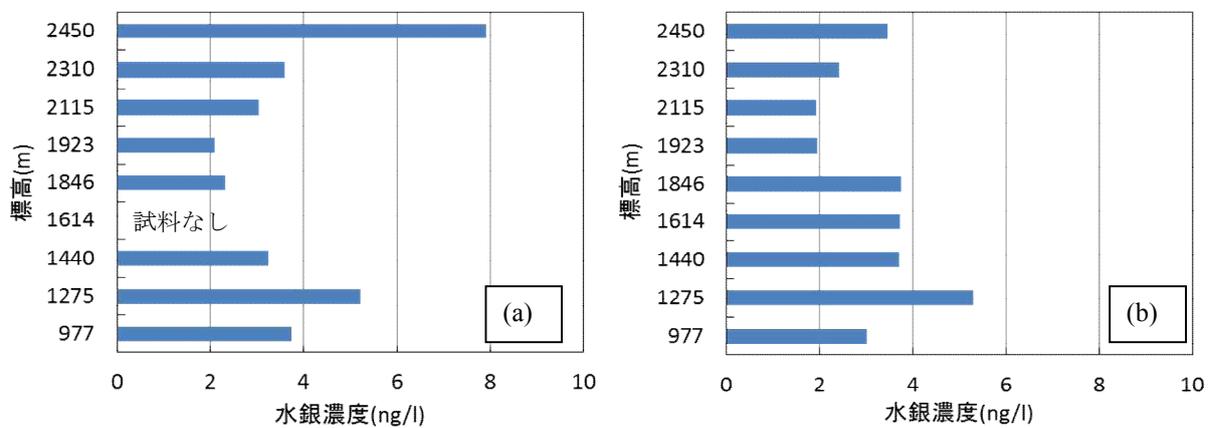
図(2)-31 月別の水銀沈着量とnss-SO₄²⁻沈着量、NO₃⁻沈着量の関

次に降水量から富山県平野部における水銀沈着量を求めた。2011年と2012年のそれぞれの1年間の水銀沈着量は共に24.0 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{year}$ となった。この値は2001年の東京での沈着量21.0 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{year}$ ¹²⁾ や米国における2.5～21.6 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{year}$ (2010年)¹³⁾の最大値とほぼ同程度であるが、ヨーロッパ(スウェーデン2～8 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{year}$ ¹⁴⁾、デンマーク17 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{year}$ ¹⁵⁾ や松江市13.3 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{year}$ ¹¹⁾ と比べると大きな値であった。月別の水銀沈着量、nss-SO₄²⁻沈着量、NO₃⁻沈着量の関係を図(2)-31に示す。nss-SO₄²⁻や NO₃⁻は夏季に低く、冬季に高くなっている。これは2010年の富山県環境白書のなかで示された傾向と同じである⁶⁾。しかし、2011年において水銀はnss-SO₄²⁻や NO₃⁻の傾向とは異なり6～9月の夏季も沈着量が高くなっている。従って、観測全期間において水銀濃度とnss-SO₄²⁻との関係はR²=0.49とほとんど相関はない。しかしながら、冬季の10～2

月では $R^2=0.79$ と相関係数が上がる。冬季は北西風の影響により大陸からの長距離輸送が多くなり nss-SO_4^{2-} や NO_3^- と共に水銀が運ばれてきた可能性が高い。

b.立山における降雨測定

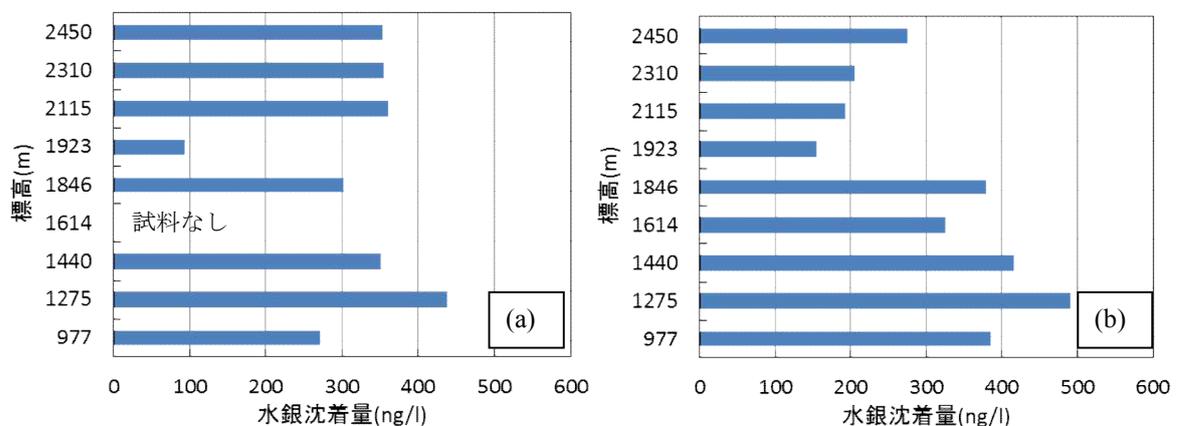
立山における標高別の降水中水銀濃度の一例を図(2)-32に、沈着量の一例を図(2)-33に示す。8月10日～8月21日と9月21日～10月4日のそれぞれの水銀濃度の平均値は 3.9ng/L と 3.3ng/L であった。また沈着量の平均値はそれぞれ 316ng/m^2 ($93\sim 438\text{ng/m}^2$)と 314ng/m^2 ($155\sim 490\text{ng/m}^2$)であり、標高の低い地点において沈着量が高くなる傾向が見受けられた。富山県平野部の沈着量と比べると8月10日～8月21日は立山と同程度であったが、9月21日～10月4日は平野部で 740ng/m^2 と立山の約2倍高くなっている。従って、この期間は大陸からの影響よりも国内の発生源の影響を受けた可能性が高く、地元の影響を受けて標高の低い地点において水銀濃度が高くなっていると考えられる。



図(2)-32 立山における標高別の降水中水銀濃度

(a)8月10日～8月21日

(b)9月21日～10月4日



図(2)-33 立山における標高別の水銀沈着量

(a)8月10日～8月21日

(b)9月21日～10月4日

c.立山室堂における積雪調査と大気中粒子状水銀の測定結果

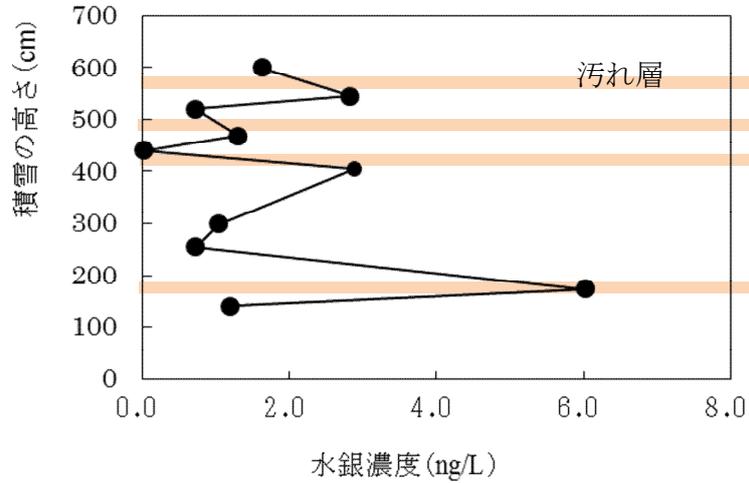
室堂における積雪中水銀濃度を図(2)-34に示す。縦軸は地表面を0cmとし、積雪の高さを表現している。目視観察で茶色く見えた汚れ層ではその前後の層に比べ水銀濃度が高かった¹⁶⁾。土壌由来成分である非海塩由来カルシウム($nss-Ca^{2+}$)とも同様な傾向を示したことから(図(2)-35)、茶色く見えた汚れは土壌粒子の堆積であると考えられ、積雪期間中は周囲一面雪に覆われていることから土壌粒子の堆積する原因としては黄砂である可能性が高い。 $nss-SO_4^{2-}$ においても水銀や $nss-Ca^{2+}$ と同様な傾向がみられたことから(図(2)-35)、これらの物質が大陸から長距離輸送されていると考えられる。

2011年5月2～3日に富山県立大学で黄砂が観測された時の大気粒子状物質の濃度は $0.19mg/m^3$ 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 $0.066mg/kg(ppm)$ であった。中川は土壌水銀のバックグラウンド値は地域に関係なく $0.03ppm$ 以下と報告しており¹⁷⁾、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 $1\sim 5ton/km^2$ とすると¹⁸⁾、年間 $66\sim 330mg/km^2$ の水銀が黄砂に付着して沈着していることになる。

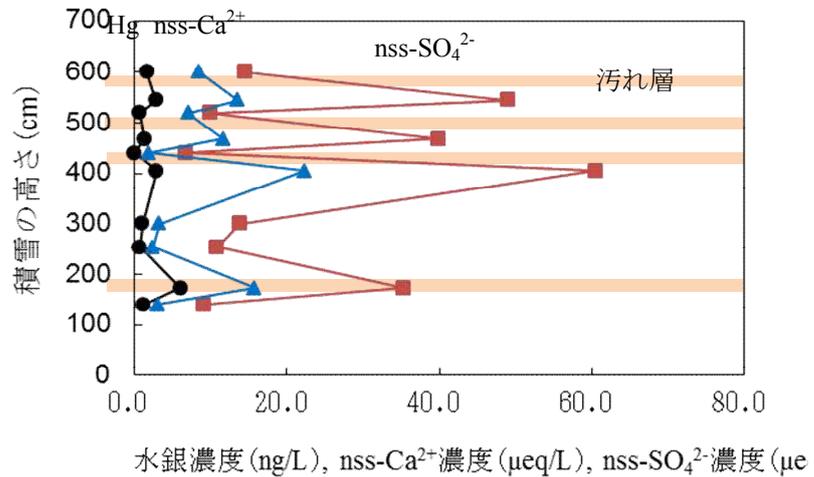
また、アンダーセンサンプラーを用いて測定した黄砂時の水銀の粒子径は図(2)-36に示すように $0.9\mu m$ 付近と $4\mu m$ 付近にピークを持った2山の分布となった。この分布は $0.9\mu m$ 付近にピークをもつ硫酸と $4\mu m$ 付近にピークをもつカルシウムの分布を合成した形状となっており、水銀はカルシウムや硫酸と同期して輸送されている可能性が高い。このことは、室堂の降雪中の水銀、カルシウム、硫酸の挙動と一致する¹⁶⁾。

(4) 中国における排出インベントリーに関する情報収集

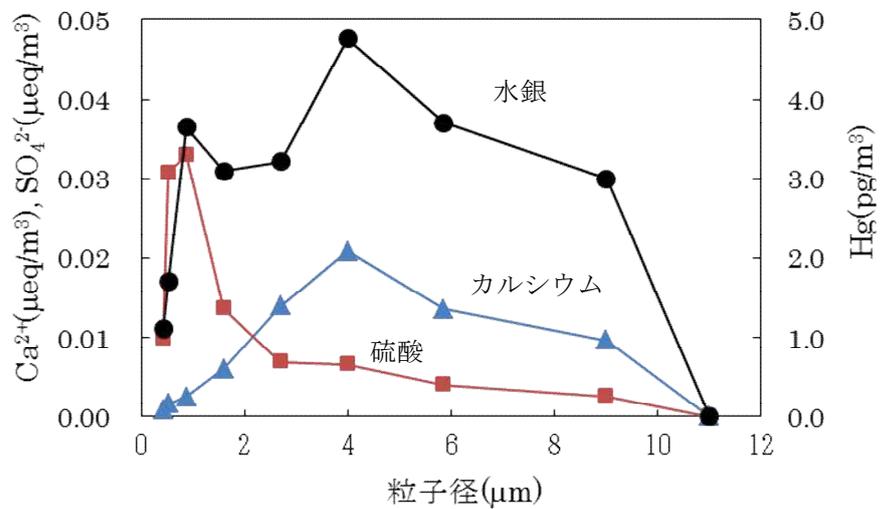
中国科学院生態環境研究中心のZhang Xiaoshan教授の協力を得て、中国におけるインベントリーに関する論文調査を行った。黄海における水銀の収支に関する研究成果を入手できた。中国環境科学院のXue Zhigang教授は発電所における水銀発生の原単位を調査している。その結果に基づきインベントリーデータを更新していくとのことであり、2011年には700トン前後のインベントリーが示された。Zhang教授らの測定によると北京市内の大気中水銀濃度は平均 $14ng/m^3$ であり、非汚染地域の水銀濃度とされる $1.5ng/m^3$ よりもかなり高い値である。しかし、2013年3月8日～3月10日にアクティブサンプラーを使用し24時間毎に測定した北京市内の大気中水銀濃度は平均 $3.0ng/m^3$ であった。



図(2)-34 室堂における積雪中水銀濃度



図(2)-35 積雪中水銀濃度とnss-Ca²⁺濃度, nss-SO₄²⁻濃度の関係



図(2)-36 粒子径別の水銀濃度, カルシウム濃度, 硫酸濃度

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

立山地域における水銀と同期する物質に関して観測を実施した。水銀自動測定装置を用いることにより、オゾンや二酸化硫黄や硫酸エアロゾルと同程度の時間分解能で大気中水銀濃度を測定することが可能となった。立山における観測の結果、水銀がオゾンや硫酸エアロゾルと同期して輸送されている可能性が示唆された。また、降雨・降雪中の水銀濃度を測定する手法を確立した。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高いと考えられる。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

立山室堂は観光地であるため、富山県環境審議会大気騒音振動部会において、環境基準を超える二酸化硫黄やオゾンが観測されること、立山地獄谷から水銀が発生していることなどを報告した。

<行政が活用することが見込まれる成果>

山岳地域や離島など、外部からの水銀の影響を受けやすい地域におけるサンプリング方法、分析方法を確立した。長距離輸送の可能性はあるものの大気中濃度はそれほど高くないという観測結果は、水銀を取り巻く環境の理解を助ける。立山室堂における水銀の測定結果から、地獄谷からの水銀発生を明らかにした。今後、地獄谷近辺での濃度や発生量の予測にデータが活用できる。

6. 国際共同研究等の状況

中国における水銀排出インベントリーに関する調査

2011年3月29日中国北京にて中国科学院生態環境研究中心や中国環境科学院と共に「Sino-Japan Mercury Pollution Research Symposium」を開催した。

2012年6月16-18日、Prof. Zhang Xiaoshan (中国科学院生態環境研究中心) ならびにProf. Xue Zhigang (中国環境科学院) の協力を得て主に排出インベントリーに関する情報収集を行った。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文(査読あり)>

1) 芹川裕加, 川上智規, Basir Cyio, Isrun Nur, Rosana Elvince, 井上隆信: 環境科学会誌, 24(4), 269-274 (2011)

「インドネシア中央スラウェシ州Palu市における金精錬所からの大気への水銀の放出と拡散」

2) 芹川裕加, 川上智規, 渡辺幸一: 土木学会論文集G, 67(7), 735-740 (2011年)

「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」

3) K. Watanabe, H. Honoki, F. Endo, T. Murakami, Y. Yoshida, H. Iida, Y. Uehara and A. Kume : Journal of Environmental Science and Health, Part A, 46(9), 921-930 (2011)

“Number concentration and size distribution of ultrafine particles on the roadside of the Tateyama-Kurobe Alpine Route, Japan”

4) K. Watanabe, Y. Saito, S. Tamura, Y. Sakai, N. Eda, M. Aoki, M. Kawabuchi, H. Yamada, A. Iwai and K.

Kawada: *Annals of Glaciology*, 52 (58), 102-110 (2011)

“Chemical characteristics of the snow pits at Murododaira, Mt. Tateyama, Japan”

5) 岩間真治, 渡辺幸一, 上原佳敏, 西元大樹, 小森 静, 齋藤由紀子, 江田奈希紗, 善光英希, 島田 互, 青木一真, 川田邦夫: *雪氷*, 73(5), 295-305 (2011)

「立山・室堂平の積雪中のイオン成分, ホルムアルデヒドおよび過酸化水素濃度」

6) K. Watanabe, H. Honoki, S. Iwama, K. Iwatake, S. Mori, D. Nishimoto, S. Komori, Y. Saito, H. Yamada and Y. Uehara: *ERDKUNDE*, 65(3), 233-245 (2011)

“Chemical composition of fog water at Mt. Tateyama near the coast of the Japan Sea in central Japan”

7) BASIR-CYIO Muhammad, HASANAH Uswah, NUR Isrun and SERIKAWA Yuka: *Journal of Ecotechnology Research*, 16(3-4), 79-83 (2012)

“Gold Mining Activities and Its Impacts on Land Degradation in Central Sulawesi Indonesia”

8) K. Watanabe, D. Nishimoto, S. Ishita, N. Eda, Y. Uehara, G. Takahashi, N. Kunori, T. Kawakami, W. Shimada, K. Aoki and K. Kawada: *Bulletin of Glaciological Research*, 30, 33-40 (2012)

“Formaldehyde and hydrogen peroxide concentrations in the snow cover at Murododaira, Mt. Tateyama, Japan”

9) 渡辺幸一, 曹仁秋, 成瀬功, 石田幸恵, 上原佳敏, 朴木英治: *エアロゾル研究*(2013) (印刷中)

「サルフェイトモニターによる富山県の平野部および山岳域における硫酸塩粒子の計測」

10) Y. Serikawa, R. Elvince, T. Kawakami, N. Kunori, Y. Noto, T. Inoue, O. Nagafuchi and T. Miyake: *Journal of Ecotechnology Research* (2013) (印刷中)

“Mercury Contamination in the Atmosphere of Aceh Province, Indonesia”

11) 芹川裕加, 渡辺幸一, 川上智規, 三宅隆之: *Journal of Ecotechnology Research* (2013) (印刷中)

「立山における大気中ガス状水銀の長距離輸送の観測」

<査読付論文に準ずる成果発表>

特に記載すべき事項はない。

<その他誌上発表(査読なし) >

特に記載すべき事項はない。

(2) 口頭発表(学会等)

1) T. Kawakami: International forum on mercury emission from small scale gold mining sites, Palangka Raya, Indonesia, 2010

“Measurement of atmospheric concentration of gaseous mercury”

2) E. Fujise, Y. Serikawa, T. Kawakami, H. Kinoshita and O. Nagafuchi: International forum on mercury emission from small scale gold mining sites, Palangka Raya, Indonesia, 2010 “Absorption rate of gaseous mercury by the forested soils estimated from height gradient of mercury concentration”

3) E. Yamagishi, Y. Serikawa, K. Watanabe and T. Kawakami: International forum on mercury emission from small scale gold mining sites, Palangka Raya, Indonesia, 2010

“Long range transportation of gaseous mercury detected in the high mountain area, Tateyama, Japan”

- 4) R. Kuniki, T. Kawakami, Y. Serikawa, S. Kagaya, Rosana Elvince, T. Inoue and O.Nagafuchi: International forum on mercury emission from small scale gold mining sites, Palangka Raya,Indonesia, 2010
 “Development of a passive sampler for gaseous mercury in the atmosphere - Application to Takaras village near a gold mining site –“
- 5) Y. Serikawa, T. Kawakami, Rosana Elvince, T. Inoue, Basir Cyio and Isrun A.Muh.Nur: International forum on mercury emission from small scale gold mining sites, Palangka Raya,Indonesia, 2010
 “Space distribution of gaseous mercury near a gold mining site, Poboya,Palu City, Central Sulawesi, Indonesia”
- 6) R. Kuniki, T. Kawakam and Y. Serikawa: International Symposium on Sustainable use of water: Challenges ahead, Kandy, Sri Lanka, 2011
 “Preservation method for water a samples with trace mercury concentration”
- 7) T.Kawakami: Sino-Japan Mercury Pollution Research Symposium, Beijing, China, 2011
 “Measurement of atmospheric concentration of gaseous mercury“
- 8) Y. Serikawa, and T. Kawakami: Sino-Japan Mercury Pollution Research Symposium, Beijing, China, 2011
 “Space distribution of gaseous mercury near a gold mining site, Poboya, Palu City, Central Sulawesi, Indonesia”
- 9) S. Kagaya and Y. Serikawa, Sino-Japan Mercury Pollution Research Symposium, Beijing, China, 2011,
 “Rapid determination of total mercury in treated waste water by cold vapor atomic absorption spectrometry in alkaline medium with sodium”
- 10) K. Watanabe, D. Nishimoto, S. Ishita, Y. Uehara, N. Eda, S. Iwama and K. Kawada: International Symposium on Physics, Chemistry and Mechanics of Snow, Sakhalin, Russia, 2011
 “Formaldehyde and hydrogen peroxide concentrations in spring snow cover at Murododaira, Mount Tateyama, Japan”
- 11) K. Watanabe, D. Nishimoto, S. Ishita, S. Iwama, Y. Uehara and H. Honoki: Acid Rain 2011, Beijing, China, 2011
 “Fog water chemistry at Mt. Tateyama, Japan”
- 12) K. Watanabe, S. Iwama, N. Eda, Y. Saito, D. Nishimoto and S. Ishita: Acid Rain 2011, Beijing, China, 2011
 “Measurements of the vertical profiles of atmospheric pollutants over a suburban area in Japan using a helicopter”
- 13) Y.Serikawa, T. Kawakami, C. N. Isrun, R. Elvince, T. Inoue : 10th International conference on mercury as a global pollutant, Halifax, Canada, 2011.“Emission and dispersion of gaseous mercury from Artisanal Small Scale Gold Mining plants in Poboya area of Palu City, Central Sulawesi, Indonesia”
- 14) T. Kawakami, T. Inoue, R. Elvince and O. Nagafuchi: 10th International conference on mercury as a global pollutant, Halifax, Canada, 2011.”Measurement of gaseous mercury concentration in the atmosphere of Aceh Jaya District,West Sumatra, Indonesia by passive samplers”
- 15) T. Kawakami, T. Inoue, R. Elvince, and Ardianor.: 10th International conference on mercury as a global pollutant, Halifax, Canada, 2011“Hair mercury levels in relation to fish consumption at inhabitants of the village along rivers with small scale gold mining”
- 16) T Kawakami, Y Isezaki, H.Kinoshita, N Hashimoto and K. Yokota: 10th International conference on mercury as a global pollutant, Halifax, Canada, 2011“Development of apassive sampler for gaseous mercury in the atmosphere- Application to different altitudes of Mt. Fuji”
- 17) T Kawakami, Y. Serikawa, T Inoue, R. Elvince , O. Nagafuchi, U. Hasanah, N.C. Isrun, and B.C.

Muhammad : International symposium on Environmental pollution and degradation in Indonesia, Palu, Indonesia, 2011“Spatial distribution of atmospheric mercury in Palu City, Central Sulawesi, Indonesia”

- 18) 渡辺幸一, 西元大樹, 石田幸恵, 江田奈希紗, 道上芹奈, 小川厚次, 島田互, 川田邦夫: 2012年度雪氷学会北信越支部総会および研究発表会・製品発表検討会 (2012)「積雪および降水中のアルデヒド類の動態」
- 19) 渡辺幸一, 石田幸恵, 齊藤由紀子, 西元大樹, 江田奈希紗, 岩間真治: 第29回エアロゾル科学・技術研究討論会 (2012)「ヘリコプターを利用した富山県上空の微量気体成分の測定」
- 20) 渡辺幸一, 西元大樹: 第53回大気環境学会年会 (2012)「立山・室堂平における積雪中の化学成分の特徴」
- 21) 渡辺幸一: 第53回大気環境学会年会 (2012)「ヘリコプターを利用した富山県上空の微量気体成分の測定」
- 22) 渡辺幸一, 朴木英治, 曹仁秋: 第53回大気環境学会年会 (2012)「立山における霧水・降水・露水化学および大気エアロゾルの観測」
- 23) 渡辺幸一, 小川厚次, 道上芹奈, 明井夏希, 塩田典子, 島田互, 青木一真, 川田邦夫: 雪氷研究大会 (2012)「立山・室堂平における積雪中のイオン成分、ホルムアルデヒドおよび過酸化水素濃度(II)」
- 24) K. Watanabe, Y. Saito, D. Nishimoto, S. Ishita, S. Michigami, K. Ogawa, S. Iwama and N. Eda: First China-Japan Aerosol Symposium, Kanazawa, Japan, 2012“Measurements of Atmospheric Pollutants over a Suburban Area in Japan Using a Helicopter”
- 25) 渡辺幸一, 朴木英治, 曹仁秋, 小川厚次, 道上芹奈, 西元大樹, 石田幸恵: 日本気象学会2012年度秋季大会 (2012)「立山における霧水・降水化学および大気エアロゾルの観測(II)」
- 26) 渡辺幸一, 道上芹奈, 小川厚次, 石田幸恵, 齊藤由紀子, 江田奈希紗, 岩間真治: 日本気象学会2012年度秋季大会 (2012)「回転翼航空機を利用した富山県上空の微量気体成分の測定」
- 27) 渡辺幸一, 小川厚次, 道上芹奈, 西元大樹, 島田互, 青木一真, 川田邦夫: 第3回極域科学シンポジウム (2012)「立山・室堂平における積雪中の化学成分の特徴」
- 28) 渡辺幸一: 平成24年度大気環境学会中部支部総会および学術講演会 (2012)「小型ヘリコプターによる上空大気観測—過酸化水素濃度の測定—」
- 29) Y.Serikawa, T. Kawakami, C. Basir, A.M.N. Isrun, O. Nagafuchi, T. Miyake: 7th International Forum On Ecotechnology, Tokaoka, Japan, 2012“Estimation of mercury emission from small-scale gold mining in Palu City, Central Sulawesi, Indonesia”
- 30) 渡辺幸一: 第6回環日本海域の環境シンポジウム (2013)「小型ヘリコプターを利用した富山県上空の過酸化水素及び関連物質の計測」

(3) 出願特許

特に記載すべき事項はない。

(4) シンポジウム、セミナー等の開催(主催のもの)

- 1) Sino-Japan Mercury Pollution Research Symposium(2011年3月29日、中国北京、Bei Yuan Hotel、参加者20名)
- 2) International symposium on Environmental pollution and degradation in Indonesia(2011年9月17日、インドネ

シアPalu、参加者約100名)

(5) マスコミ等への公表・報道等

- 1) 北陸中日新聞(2011年1月4日、1頁、インドネシア水銀汚染深刻-県立大など独自器具で調査-)

(6) その他

特に記載すべき事項はない。

8.引用文献

- 1) Munthe J., I. Wängberg, N. Pirrone, Å. Iverfeldt, R. Ferrara, R. Ebinghaus, X. Feng, K. Gårdfeldt, G. Keeler, E. Lanzillotta, S. E.Lindberg, J. Lu, Y. Mamane, E. Prestbo, S. Schmolke, W. H.Schroeder, J. Sommar, F. Sprovieri, R. K.Stevens, W. Stratton, G. Tuncel, A. Urba: Atmospheric Environment, 35, 3007-3017 (2001)
“Intercomparison of methods for sampling and analysis of atmospheric mercury species”
- 2) 國木里加, 川上智規, 加賀谷重浩, 井上隆信, R.Elvince, 永淵修: 土木学会環境工学研究論文集, 46, 355-359 (2009)
「大気中の水銀濃度の測定～パッシブサンプラーの開発～」
- 3) Kagaya S., M. Amatani, T. Nagai, K. Tohda, T. Kawakami: Journal of Ecotechnology Research, 13(3), 241 (2007)
“A Simple Method for Determination of Gaseous and Particulate Mercury in Atmosphere”
- 4) National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) Air Research Laboratory (ARL): <http://www.arl.noaa.gov/>, 2012.3.1
“HYSPLIT Trajectory Model”
- 5) Lindberg S., Stephen Vermette: Atmospheric Environment, 29(11), 1219-1220 (1995)
“Workshop on sampling mercury in precipitation for the national atmospheric deposition program”
- 6) 平成 23 年版富山県環境白書:
http://www.pref.toyama.jp/cms_sec/1705/kj00009135-001-01.html, 2012.3.6
- 7) 立山室堂山荘: <http://www.murodou.co.jp/kishou/test.php>, 2012.3.1
「室堂山荘前の気象情報」
- 8) 渡辺幸一, 朴木英治, 吉久真弘, 西野幹, 柳瀬友治: 大気環境学会誌, 41, 268-278 (2006)
「立山・美女平におけるオゾン、窒素酸化物および二酸化硫黄濃度の測定」
- 9) 芹川裕加, 渡辺幸一, 川上智規, 三宅隆之: Journal of Ecotechnology Research, (印刷中).
「立山における大気中ガス状水銀の長距離輸送の観測」
- 10) 薩摩林光: 長野県環境保全研究所研究報告, 3, 1-20 (2007)
「中部山岳地域における大気中酸性・酸化性物質の挙動—粒子状二次生成物質の長距離輸送と火山ガスによる環境影響—」
- 11) 丸本幸治, 坂田昌弘: 環境科学会誌, 20(1), 47-60 (2007)
「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」
- 12) 坂田昌弘, 丸本幸治: 環境化学, 14(3), 555-565 (2004)
「首都圏西部における微量金属の湿性沈着量の経年変化と水銀の降水への取り込み」

- 13) National Atmospheric Deposition Program: <http://nadp.sws.uiuc.edu/lib/data/2010as.pdf>, 2013.3.1
“2010 Annual Summary”
- 14) Iverfeldt Å., J.Munthe, C.Brosset, J.Pacyna: *Water Air and Soil Pollution*, 80, 227-233 (1995)
“Long-term changes in concentration and deposition of atmospheric mercury over Scandinavia“
- 15) Iverfeldt Å.: *Water Air and Soil Pollution*, 56, 251-265 (1991)
“Occurrence and turnover of atmospheric mercury over the Nordic countries”
- 16) 芹川裕加, 川上智規, 渡辺幸一: *土木学会論文集G(環境)*, 67(7), 735-740 (2011)
「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,」
- 17) 中川良三: *地球環境*, 13, 245-252 (2008)
「環境土壌中の残留水銀の形態および動態」
- 18) 独立行政法人国立環境研究所: <http://www.nies.go.jp/kanko/kankyogi/08/05.html>, 2011.8.22.
「コラム黄砂の話」

(3) 大気から湖沼流域への水銀輸送と沈着に関する機構解明と沈着量算定

豊橋技術科学大学 井上隆信

<研究協力者>

豊橋技術科学大学 横田久里子

平成22(開始年度)～24年度累計予算額：77,580 千円(うち、平成24年度予算額：1,380千円)

予算額は、間接経費を含む。

[要旨]

長距離輸送も含めた地球規模での環境中への水銀の拡散が懸念されている中、我が国では水銀に関するモニタリング、特に、水域への水銀沈着量に関する調査はほとんど実施されていない。そこで、伊自良湖流域に林内雨及び林外雨採取器を設置し、水銀の湖面への沈着量を算出した。

その結果、降水中の水銀濃度は、林外雨よりも林内雨の方が濃度は高く、葉の表面などの乾性沈着物の洗い出しの影響が大きく、沈着量も多くなることが分かった。調査期間内の総降水量と水銀沈着量(濃度×降水量/流域面積)の関係は、林内雨では、総降水量が多くなるほど沈着量も大きくなり、相関係数も0.87と良好な値であった。それに対して、林外雨は総降水量が150mmまでは相関があるものの、200mmを超えると沈着量が小さくなることが分かった。この場合の総降水量とは調査期間である2週間の累積降水量であり、2週間にどのような雨が降ったのか考慮されていない。そこで、降雨強度について検討したところ、15mm/hまでは降雨強度と沈着量には相関がみられたが、20mm/hを超えると沈着量は小さくなることがわかった。

伊自良湖流域での水銀動態に関して、大気からの沈着量、土壌でのストック量、河川から湖への流出量を算出した。土壌に47,000 kgの水銀が堆積しており、年間12 kg(13 kg/km²)の水銀が大気から沈着し、2 kgが渓流水として流域外に流出していることが明らかとなった。

[キーワード]

水銀、沈着量、降水、伊自良湖流域

1. はじめに

人為的または自然的によって大気中に放出された水銀は物理的、化学的作用を経て降水等の湿性沈着やガス、粒子の沈降過程によって土壌や水域へと移送される。これらの水銀の一部は土壌、水域における生物的作用によりメチル化し、食物連鎖を通じて連鎖の上位に位置する生物へ濃縮される。そのため、水銀のヒトに対する健康リスクを評価する上で、大気への放出源および大気中水銀の輸送に関するだけでなく、水域への水銀沈着の過程に関する情報は重要である。

酸性雨の主要物質である大気中の酸性物質は、雨水に取りこまれて地上へ移送されるため、降水量に

よって濃度が大きく異なる。しかし、測定濃度と降水量を剰算して算出する沈着量としてみると、大気中に浮遊している酸性物質は雨水に取り込まれやすいため、沈着量は一定になる。

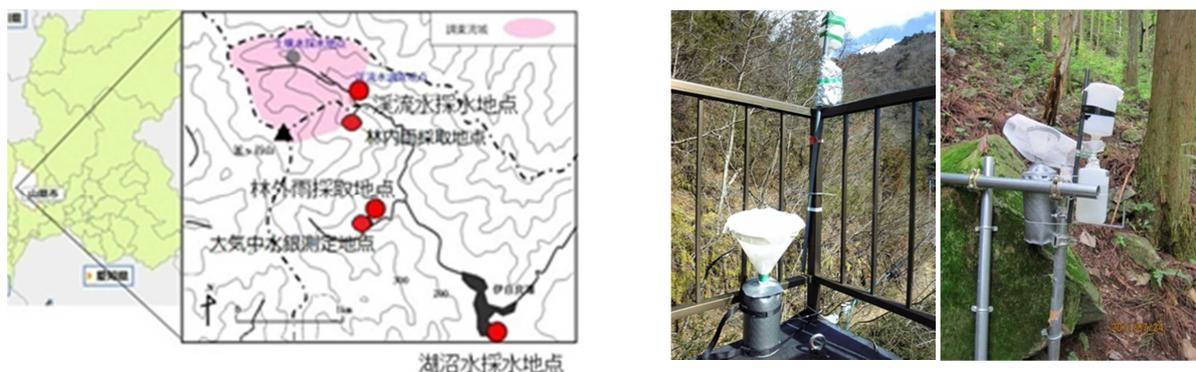
水銀については、ガス状二価水銀(Hg(II)) と粒子状水銀(Hg(p)) はその存在割合が小さく、ガス状金属水銀 Hg(0) と比べて降水等の湿性沈着として降水中に取り込まれやすい。しかし、ガス状金属水銀 Hg(0) は難溶性であるため、降水中に取り込まれにくい。そのため、大気中における滞留時間が0.5～2年と非常に長く、降水量が多い地域では湿性沈着量が多くなることが懸念されている。現在、東アジア酸性雨モニタリング地点の一つである伊自良湖では水銀については調査研究されていない。そこで、主要流入河川である伊自良川流域において、水銀動態についてモニタリングを実施した。

2. 研究開発目的

長距離輸送も含めた地球規模での環境中への水銀の拡散が懸念されている中、我が国では水銀に関するモニタリングがほとんど実施されていない。そこで、伊自良湖流域に林内雨及び林外雨採取器を設置し、水銀の湖面への沈着量を算出することを目的とした。また、伊自良河川水および伊自良湖水中の水銀濃度、大気中水銀濃度について、調査期間内の水銀動態についてモニタリングした。

3. 研究開発方法

調査は、岐阜県山県市の釜ヶ谷山(標高696m)の南側に位置する伊自良湖流域を調査地点(図(3)-1)として、2010年4月から2012年12月まで現地調査を実施した。調査は表流水として伊自良湖水、伊自良河川水を採水し、大気からの沈着量を算出するために林内雨、林外雨を2週間に1度採水し、実験室にて試水を前処理後、還元気化-冷原子吸光光度法(RA-3000, 日本インスツルメンツ)にて総水銀を測定した。また、大気中水銀については調査時にアクティブサンプラーを設置し、ガス状水銀及び粒子状水銀についてモニタリングを実施した。伊自良湖は、EANETの対象湖のうちの一地点であり、湖面積 0.1 km^2 、集水面積 5.35 km^2 、平均水深5.4 m、最大水深10.9 m、平均滞留時間は23日の人口湖であり、試料は放流口付近にて採水した。伊自良湖に流入する2河川のうち的主要河川である伊自良川の湖への流入地点から上流約2kmの地点を定点として調査時に河川水を採取した。林内雨はスギ、ヒノキ林内に簡易雨水器を設置し、林外雨はEANETのモニタリング地点内に林内雨と同じ採水器を設置し、バルク試料として回収した。落葉等異物の混入を防ぐため、テフロンネットを設置し、試料中の水銀の揮散を防ぐため、採水器は遮光し、容器内にシステインを添加している。



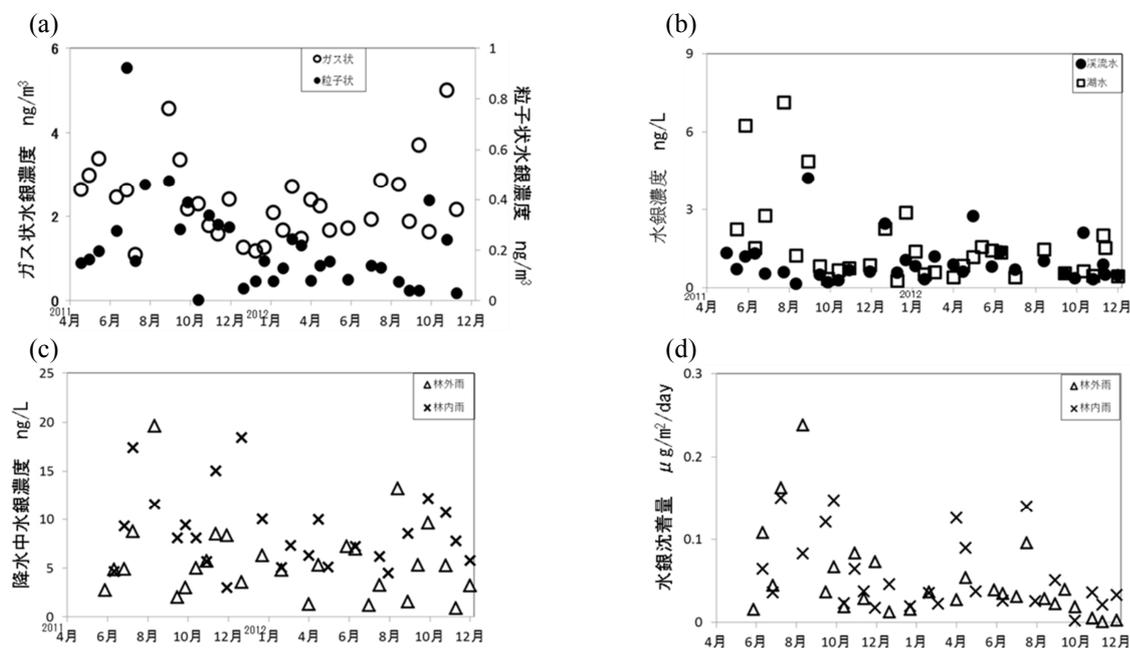
図(3)-1 調査地点 および採取装置 (左：林外雨，右：林内雨)

4. 結果および考察

2010年度は伊自良川および伊自良湖水中の水銀動態について調査した。試料の測定は環境基準測定法¹⁾に準じて総水銀の測定をしていたが、大部分の試料が5ng/L以下と極めて低濃度であり、定量下限値以下であることがわかった。そこで、水銀分析マニュアル法²⁾にて試料を濃縮して測定したところ、0.1ng/Lまでの検出が可能であることが分かった。なお、本調査地点は源流域であり、浮遊物質がほとんどないため、試料はろ過せず全量を試水として測定している。河川水よりも湖水中の水銀濃度が高い傾向であったことから、大気降水物の影響を検討するため、雨水についても調査を実施することとした。林内雨および林外雨として、共同研究者である川上方式に準じて簡易採取器を設置し、2週間に1度回収した。試水中の水銀の揮散を防ぐため、システインを添加している。水銀揮散を防ぐために添加したシステインの影響は測定に影響しないことを確認したため、その後の河川水および湖沼水についても試料採取後システインを添加し調査を実施した。

2011年4月からは調査時の大気中水銀の観測も始めた。2011年4月から2012年12月まで実施した大気、渓流水、湖水、降水中の水銀濃度経日変化を図(3)-2に示す。ガス状水銀濃度が6月から11月にかけて上昇しており、平均濃度が2.35 ng/m³とバックグラウンド値より高い値であった。渓流水及び湖水中の水銀濃度は1~1.5 ng/Lで推移しており、大きな濃度の変化は見られなかった。

降水中の水銀濃度は、調査毎の濃度変動が大きい。林外雨については図(3)-2に示す降水としての地表面への沈着量ではあまり変化が見られなかった。また、林外雨よりも林内雨の方が濃度は高く、葉の表面などの乾性沈着物の洗い出しの影響が大きく、沈着量も多くなることが分かった。



図(3)-2 水銀濃度の経時変動

それぞれ、(a) 大気中水銀濃度、(b) 渓流水および湖水中の水銀濃度、
(c) 降水中水銀濃度、(d) 水銀沈着量の変動を示す。

図(3)-3 (左図) に調査期間内の総降水量と水銀沈着量(濃度×降水量/流域面積) の関係を示す。林内雨は、総降水量が多くなるほど沈着量も大きくなり、相関係数も0.87と良好な値であった。それに対して、

林外雨は総降水量が150mmまでは相関があるものの、200mmを超えると沈着量が小さくなることが分かった。この場合の総降水量とは調査期間である2週間の累積降水量である、2週間にどのような雨が降ったのか考慮されていない。

そこで、降雨強度について検討したところ、図(3)-3 右図 に示すように、15mm/hまでは降雨強度と沈着量には相関がみられたが、20mm/hを超えると沈着量は小さくなることがわかった。通常、酸性雨の原因となる酸性物質などは、降雨初期に濃度が高くなり、その後濃度が低下するとされる。そのため、総降水量中の濃度は降水量が多くなるほど低くなるが、濃度と沈着量を剰算して算出される沈着量は一定の値を示す。しかし、今回の調査結果からは降水量が多くなるほど沈着量は増加しており、酸性物質とは異なる挙動を示すことが明らかとなった。このことは、降雨強度が15mm/hまでの降雨では、降雨期間中大気中に存在する水銀(形態不明)が地上へ供給され続けていることを示唆している。

伊自良湖流域での水銀動態に関して、大気からの沈着量、土壌でのストック量、河川から湖への流出量を算出した。土壌に47,000 kgの水銀が堆積しており、年間12 kg(13 kg/km²)の水銀が大気から沈着し、2 kgが渓流水として流域外に流出していることが明らかとなった。

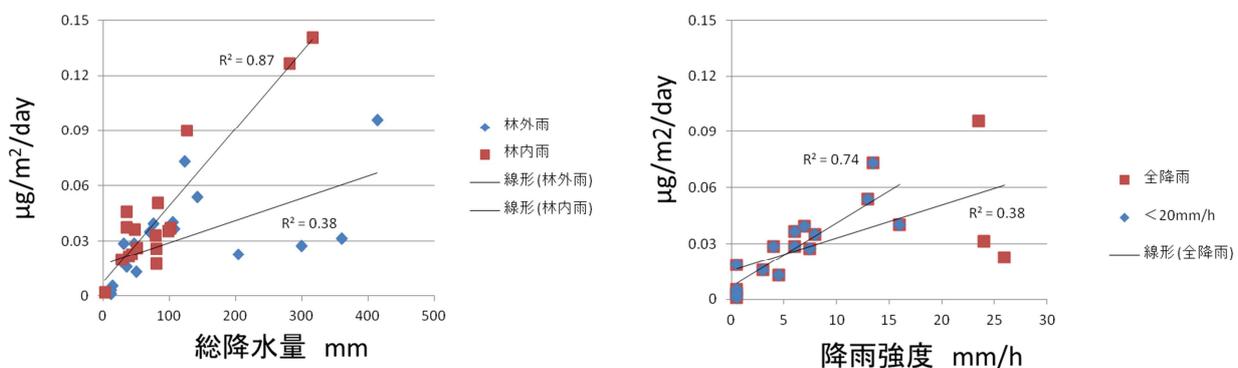


図 (3)-3 水銀沈着量と雨量との関係
(左：総降水量，右：降雨強度との関係)

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

EANET調査地点である伊自良湖流域における水銀沈着量を算出した。また、降雨強度と沈着量には相関があり、降水量が多くなるほど沈着量が多くなることが明らかとなった。このことは、平地に比べて降水量が多い傾向にある森林域での水銀沈着量が多くなることが示唆された。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載する事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

本研究は東アジアモニタリング (EANET) 調査地点の一つである。日本国内で大気中水銀の計測例はあまり例がないことから、本研究で得られた成果は今後のモニタリングのための基礎資料つることができる。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文(査読あり)>

特に記載すべき事項はない。

<査読付論文に準ずる成果発表>

特に記載すべき事項はない。

<その他誌上発表(査読なし)>

特に記載すべき事項はない。

(2) 口頭発表(学会等)

特に記載すべき事項はない。

(3) 出願特許

特に記載すべき事項はない。

(4) シンポジウム、セミナー等の開催(主催のもの)

特に記載すべき事項はない。

(5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない。

(6) その他

特に記載すべき事項はない。

8. 引用文献

- 1) 総水銀の測定方法、1998年、環境省
- 2) 水銀分析マニュアル、2004年、環境省

(4) 水銀のマルチメディアモデルの開発及び国設局の水銀等有害金属データの解析

(財) 日本環境衛生センター 羽染 久

<研究協力者>

(財) 日本環境衛生センター 高橋克行・池本久利 菊池哲郎

平成22(開始年度)~24年度累計予算額：23,210 千円(うち、平成24年度予算額：65,000 千円)

予算額は、間接経費を含む。

[要旨]

水銀の排出量が世界最大であるアジアを対象とした大気中水銀の観測体制の構築、及びモデルによる水銀の地域～全球規模での輸送挙動の解析・予測は早急に実施すべき課題である。

本サブテーマでは、大気、陸域及び海洋の3つの環境媒体(メディア)間でのこれらの水銀挙動の諸過程をシミュレートする「水銀マルチメディア(多媒体)モデル」の開発、及びその妥当性の検証を行った。なお、開発した水銀マルチメディアモデルの妥当性の検証は、「有害大気汚染物質モニタリング調査結果」及び「サブテーマ1及び2により得られたモニタリングデータ」を利用して行った。

さらに、検討したモデルの中で推計精度が総合的に見て最も高いと考えられたシミュレーション結果を用いて、全球及び日本における水銀収支を推計した。また、開発したモデルに水銀の人為大気排出量の将来予測シナリオを適用して、水銀の大気中濃度及び沈着量の将来予測を行った。

多媒体モデルとしては、米国航空宇宙局が開発した全球大気化学輸送モデルGEOS-Chemの大気-陸域-海洋連結型水銀モデルを利用し、その各素過程のパラメータ化手法の検証及び最適化を行いながら、比較的推計精度の高いモデルを完成させた。

さらに、このモデルを使用して水銀の循環挙動解析を行った結果、全球及び日本における水銀収支を概ね明らかにすることができた。また、将来予測シナリオを適用して大気中の水銀濃度、水銀総沈着フラックスを予測したが、人為排出量の増大シナリオ(SQ)及び減少シナリオ(EXEC)の各影響はいずれも排出源地域とその周辺で明確な変化が表れ、全球の広範囲までにはそれほど及ばないと推察された。しかし、人為排出量が現在世界最大である中国等を中心とするアジア地域においては、人為排出量の増大及び減少の各影響が最も強く表れると推定され、同地域において水銀排出抑制対策を早急に実行することが、同地域の水銀汚染の進行を防止するために重要であると考えられた。

[キーワード]

水銀、モニタリングデータ解析、越境大気輸送、マルチメディアモデル開発、将来予測

1.はじめに

主に産業活動による排出が原因で環境中を循環する水銀量が全球規模で増大することにより、人を含む生物への健康リスクの増大が懸念されている。大気環境中での水銀の挙動は、放出(自然過程及び産業

活動)、輸送、化学形態変化、沈着等の物理・化学的過程により支配されている。また、火山活動、陸面(土壌、植生)及び水面(海洋、湖沼、河川)より自然放出される水銀は元素態(gaseous elemental mercury (GEM)、Hg(0))であるのに対し、産業活動に伴い排出される水銀は、GEMだけでなく、ガス状の酸化水銀(reactive gaseous mercury (RGM)、主に2価)及び粒子状水銀(Hg(P))も排出される。GEMは大気中でRGMに徐々に酸化される一方、雲水中に取り込まれたRGMのGEMへの還元も起こると考えられている。Hg(0)は蒸気圧が高く水に溶解難いため、発生源から大気中を長距離輸送される。一方、Hg(II)はHg(0)よりも蒸気圧が低く水溶性が高いことから、大気中に排出された、あるいは大気中で生成したRGMは湿性・乾性沈着により速やかに除去される。沈着した水銀の一部は、Hg(0)に還元されて再び大気中に揮散するとともに、主に微生物代謝によって、神経毒性のあるメチル水銀に形態変化する。さらに、大気-陸面間、及び大気-水面間におけるHg(0)の沈着-放出は、濃度勾配に従った動的過程であると考えられている。^{1, 2)}

以上のことから、大気中水銀の研究は地域規模(空間スケール: 数百~数千km)から全球規模での汚染問題に焦点が当てられ、ヨーロッパや北アメリカを中心に排出量インベントリや数値モデルの開発が活発に行われている。また、大気中水銀の濃度や沈着量の観測も、アメリカのMercury Deposition Network (MDN)やカナダのCanadian Atmospheric Mercury Measurement Network (CAMNet)、ヨーロッパのCo-operative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-range Transmission of Air Pollutants in Europe (EMEP)等、欧米において地域規模で実施されている。一方、世界の水銀の人為大気排出量の6割(2005年)³⁾を占めるアジアを対象とした水銀の大気輸送及び沈着挙動に関するモデル解析の研究はまだ少ない。^{4, 5)} また、我が国では大気汚染防止法に基づき、1997年度より地方公共団体において実施されている「有害大気汚染物質モニタリング調査」の中で、「水銀及びその化合物」として大気中水銀濃度の測定が行われているものの、日本を含む東アジアにおける水銀のモニタリング態勢の構築は欧米に比べて立ち遅れている。2013年には水銀の排出削減に関する国際条約が締結される予定であり、水銀の排出量が世界最大であるアジアを対象とした大気中水銀の観測体制の構築、及びモデルによる水銀の地域~全球規模での輸送挙動の解析・予測は早急に実施すべき課題であると言える。

2. 研究開発目的

前述のように、大気排出された水銀の輸送挙動を理解するためには、大気中での移流・拡散及び化学反応だけでなく、地表面からの自然放出過程及び沈着面との相互作用も考慮に入れた検討が必要である。そこで本サブテーマでは、大気、陸域及び海洋の3つの環境媒体(メディア)間でのこれらの水銀の諸過程をシミュレートする「水銀マルチメディア(多媒体)モデル」の開発、及びその妥当性の検証を行った。さらに、検討したモデルの中で推計精度が総合的に見て最も高いと考えられたシミュレーション結果より、全球及び日本における水銀収支を推計した。また、開発したモデルに水銀の人為大気排出量の将来予測シナリオを適用して、水銀の大気中濃度及び沈着量の将来予測を行った。これと並行して、「有害大気汚染物質モニタリング調査結果」及び「サブテーマ1及び2により得られたモニタリングデータ」を利用して、我が国における大気中水銀濃度の地域的特徴及び季節変動の解析を行った。解析結果は、開発した水銀マルチメディアモデルの妥当性の検証にも用いた。

3. 研究開発方法

(1) 「有害大気汚染物質モニタリング調査結果」に基づく、我が国における大気中水銀濃度の地域的特徴及び季節変動の解析

「有害大気汚染物質モニタリング調査」による、2001～2009年度の全国の一般環境測定局224地点における「水銀及びその化合物」の各月の測定結果(「環境GIS」

http://tenbou.nies.go.jp/gis/monitor/?map_mode=monitoring_map&field=4)より「月平均値」として表示される各月の測定結果を用いた。本調査における「水銀及びその化合物」の測定頻度は月1回(捕集時間は24時間)で、定量値は大気中の全水銀に対する測定値と見なす。⁹) まず、濃度測定値(C)のうち、「 $C = 0 \text{ ng m}^{-3}$ 」、「 $C < (\text{検出下限値})$ 」、及び「(定量下限値) < (検出下限値)」と報告されたものを全て除外した。残ったデータのうち、濃度値の小さい方から、総データの0.1%以下及び99.9%以上の各データを除外した。さらに、上限値を 10.0 ng m^{-3} に設定し、それより大きな濃度データを除外した。ここで除外したデータは、最大 30.0 ng m^{-3} までランダムに分布しており、測定や報告のミスなど、何らかの異常値である可能性が大きいと考えられる。なお、以上の操作によって、平均値や確率密度分布などの統計量への大きな影響は認められなかった。

一般環境測定局は、北海道中部及び北部、山岳域にはほとんど存在しないが、一方、首都圏や京阪神地域に極端に集中している。測定結果は測定局そのものにおける濃度であるとは言え、その地域代表性を明確に規定することはできない。そこで、本研究では、観測データ解析に客観解析法を適用して検討を行った。

客観解析法は、不規則に分布する観測地点での測定値から空間的に規則的に配置された格子点における値を客観的に推定する方法で、格子点での初期の推定値を測定値に基づいて反復計算により逐次修正し、収束した結果を推定値と見なす。具体的には、ある観測地点での測定値の格子点値への影響の度合いが、観測地点と格子点との間の距離 r_m に依存するとして重みをつけ、全観測地点の影響を平均化する。本研究ではBarnesの方法⁷⁻⁹⁾を用いた。

格子点 (i, j) における第1段階の推定値 $g_0(i, j)$ は、次の(4-1)式で与えられる。

$$g_0(i, j) = \frac{\sum_{m=1}^M w_m f(x_m, y_m)}{\sum_{m=1}^M w_m} \quad (4-1)$$

ここで、 $f(x_m, y_m)$ は観測地点 (x_m, y_m) における測定値、 M は観測地点の総数である。また、 w_m は重み関数で、次の(4-2)式で与えられる。

$$w_m = \exp(-r_m^2/\kappa) \quad (4-2)$$

ここで、 κ はガウス分布の影響半径である。次に、第2段階の推定値 $g_1(i, j)$ は、次の(4-3)式で与えられる。

$$g_1(i, j) = \frac{\sum_{m=1}^M w_m f(x_m, y_m)}{\sum_{m=1}^M w_m} + \frac{\sum_{m=1}^M w'_m [f(x_m, y_m) - g_0(x_m, y_m)]}{\sum_{m=1}^M w'_m} \quad (4-3)$$

ここで、 $g_0(x_m, y_m)$ は観測地点 (x_m, y_m) の周囲の4つの格子点における第1段階の推定値を双一次内挿して得られた値である。また、 w'_m は第2段階の重み関数で、次の(4-4)式で与えられる。

$$w'_m = \exp(-r_m^2/\gamma\kappa) \quad (4-4)$$

ここで、 γ ($0 < \gamma < 1$)は第2段階で小さな影響半径を与えるためのパラメータである。Barnesの方法は、収束性が良く、影響半径を2段階変えるだけでほぼ最終的な収束値に達するとされている。⁷⁻⁹⁾

客観解析を行うに当たっては、観測データ自体が高品質である必要があるため、前述の測定結果のフィルタリングに加えて、測定開始及び終了がそれぞれ同一の年月日の測定結果のみを使用した。

計算対象領域は、沖縄本島南部(126.0°E, 25.0°N)を南西端として、146.25°E、46.25°Nで囲む長方形領域とした。この領域に、東方向 x 、北方向 y に格子間隔 $\Delta x = \Delta y = 0.25^\circ$ (≈ 25 km)で、格子 (i, j) ($i = 1 \sim 82, j = 1 \sim 86$)を設定した。そして、第2段階の重み関数 w'_m ((4)式)の影響半径 κ ($= k \times 0.25^\circ \approx k \times 25$ km)を種々変えたときの日本本土の面積平均濃度の変化を調べ、 k の値として、平均濃度の変化が1% (0.023 ng m⁻³)以下になる $\ln k = 0.6$ ($\kappa = 46$ km)を採用した。

なお、客観解析では、観測データの精度とともに、面積当たりの観測地点の粗密が解析精度や収束性に大きく影響する。北海道中部及び北部は、外挿により濃度を推定することになるため信頼性が低い、内挿が主体になる本州以南の日本本土のほぼ全域については、山岳域を含め信頼性の高い推定値が得られると期待される。

(2) 水銀のマルチメディアモデルの開発

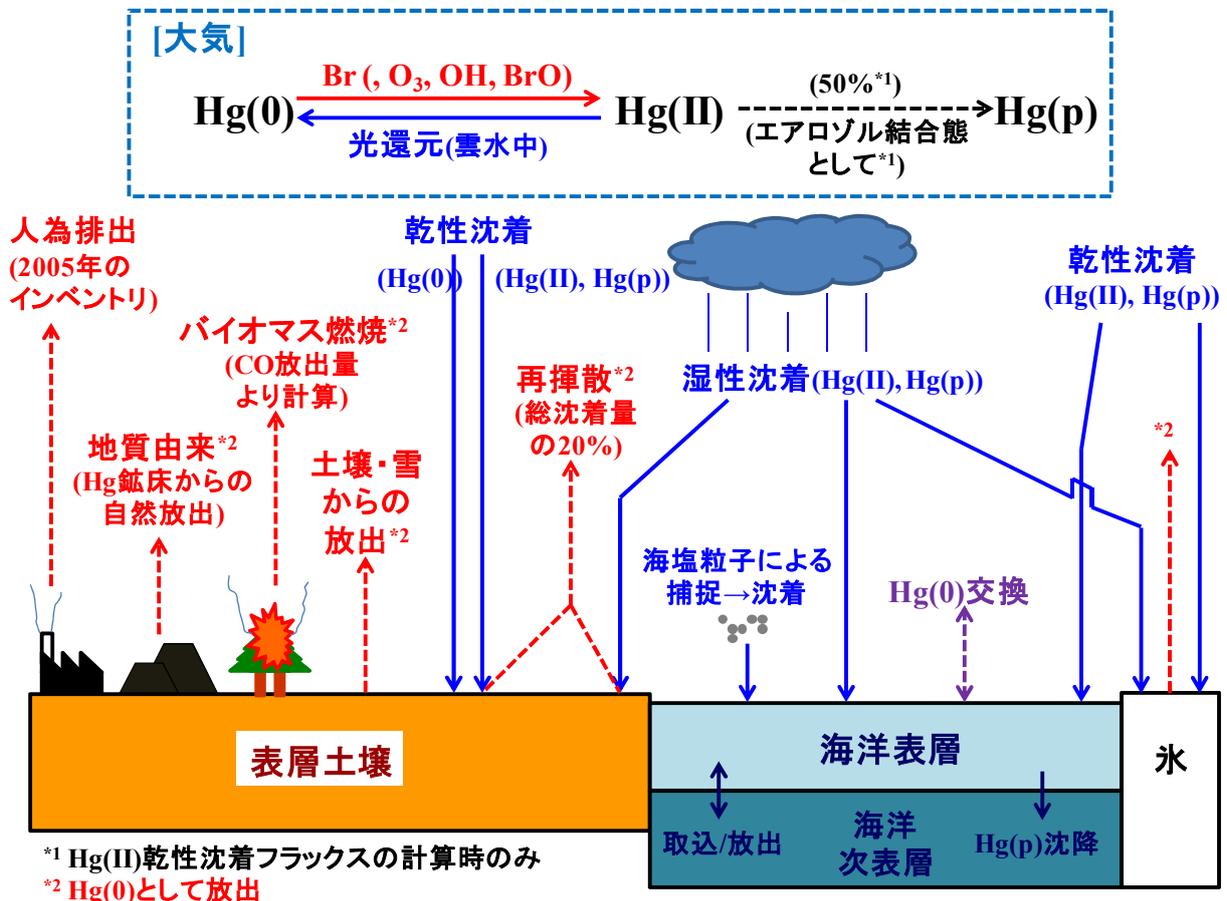
本研究では、全球大気化学輸送モデルGEOS-Chem¹⁰⁾の大気-陸域-海洋連結型水銀モデル(以下「GEOS-Chem-Hg」; version 9-01-02)を水銀マルチメディアモデルとして利用し、その各素過程のパラメータ化手法の検証及び最適化を行った。

1) モデルの基本設定及び計算条件

GEOS-Chemは、米国航空宇宙局Global Modeling and Assimilation OfficeのGoddard Earth Observation System (GEOS)による気象観測データにより運行される。本研究では、GEOS-5¹¹⁾の気象データを用いた。GEOS-5の空間解像度は、水平方向は $1/2^\circ$ (緯度方向) \times $2/3^\circ$ (経度方向)、鉛直方向は地上から気圧0.01 hPa (上空約80.6 km)までを72層に分割している。GEOS-Chemでは計算効率を上げるため、全球シミュレーションを行う場合、気象データの解像度を水平方向では $2^\circ \times 2.5^\circ$ あるいは $4^\circ \times 5^\circ$ 、鉛直方向では47層(第1層厚約130 m)に下げて用いている。本研究では、2006~2009年の水平解像度 $2^\circ \times 2.5^\circ$ の気象データを用いて全球シミュレーションを行い、最初の1年間をスピン・アップ期間とし、2007~2009年の計算結果(各月の平均値あるいは総量として出力される)を解析に利用した。なお、大気及び海洋表層における水銀の初期濃度場として、デフォルト設定(後述)でのシミュレーションにより作成された2008年開始時点のもの(GEOS-Chem-Hgのパッケージにプレインストールされている)を適用した。

GEOS-Chem-Hgに組み込まれている水銀挙動の素過程を図(4)-1に示す。本モデルでは、Hg(0)、Hg(II)及びHg(P)の3つの水銀化学種について扱う。本モデルのデフォルト設定については、Holmes et al.¹²⁾(モデル全般について)及びSoerensen et al.²⁾(大気-海洋間のHg(0)交換フラックス及び海洋表層一次表層間の水銀

移動・輸送フラックスの各パラメータ化手法について)に詳述されている。なお、図(4)-1に示した「氷」とは、気象データで地表面が「氷面」と識別されるか、あるいは地表面アルベドが69.5%以上であるグリッドを指し、極域の海氷、及び南極大陸とグリーンランドの大部分が含まれるが、季節により消失、あるいは生成するものもある。



図(4)-1 GEOS-Chem-Hgに組み込まれている水銀挙動の素過程

産業活動に伴う水銀の大気排出(人為排出)量は、Global Emissions Inventory Activity (GEIA)の2005年の排出インベントリ(以降「GEIA2005」; 水平解像度 $1^\circ \times 1^\circ$)¹³⁾がデフォルトで組み込まれている。ただし、全球総排出量の46%を占めるとされる化石燃料燃焼由来の水銀のスペシエーション($\text{Hg}(0)$: $\text{Hg}(\text{II})$: $\text{Hg}(\text{P})$)は、GEIA2005の50: 40: 10から86.5: 9.9: 3.6に修正されている。¹²⁾

陸域から大気への水銀の自然放出過程(いずれも $\text{Hg}(0)$ として放出)として、GEOS-Chem-Hgには湿性・乾性沈着した $\text{Hg}(\text{II})$ の $\text{Hg}(0)$ への還元・再揮散(沈着量の20%)、地質由来(水銀鉱床からの自然放出)、バイオマス燃焼に伴う放出、土壌からの放出及び雪氷に取り込まれた水銀の放出(雪氷融解時)が組み込まれている。これらのうち、地質由来及びバイオマス燃焼に伴う各放出フラックスについて、本研究では以下のように修正を加えた。

- **地質由来:** 世界の水銀鉱山の位置情報をもとに放出量の地理的分布を推定したものが組み込まれており、全球総放出量は 500 Mg yr^{-1} (年によらず一定)¹⁴⁾となるが、デフォルト設定ではその1/2の値を適用している。¹²⁾ しかし、世界の砂漠、鉱山地帯及び非植生地帯からの水銀総放出量を 546 Mg yr^{-1} と推計した

報告¹⁵⁾もあることから、本研究では放出量を元々の値(1/2を乗じない値)に戻した。

- **バイオマス燃焼**：バイオマス燃焼に伴う一酸化炭素(CO)放出量(Global Fire Emissions Database (GFED); <http://www.globalfiredata.org/>)のインベントリ(version 3)を適用)に、燃焼プルーム中のHg/COモル比を乗じることにより水銀放出量を計算する。燃焼プルーム中のHg/COモル比として、本研究ではデフォルト設定(100 nmol mol⁻¹)¹²⁾の代わりに、Friedli et al.¹⁶⁾による推定値(154 nmol mol⁻¹)を適用した。

GEOS-Chem-Hgでは、Hg(II)及びHg(P)の湿性沈着フラックスをLiu et al.¹⁷⁾のスキームにより、Hg(0) (海面を除く)、Hg(II)及びHg(P)の乾性沈着フラックスをWesely¹⁸⁾の抵抗モデルにより、それぞれパラメータ化している。海洋大気境界層(marine boundary layer (MBL))におけるHg(II)の海塩粒子による捕捉・沈着についても別途計算される。湿性沈着するHg(II)の化学種をHgCl₂と見なし、そのガス-雲水間の分配を規定するヘンリー定数($K_{H_HgCl_2}$ (atm L mol⁻¹))として、デフォルト設定では一定値(7.1×10^{-7} atm L mol⁻¹; 298.15K (25°C)における値)^{19, 20)}を適用しているが、本研究ではその代わりにSommar et al.²¹⁾によるArrhenius式(以下の(4-5)式)を適用した。

$$K_{H_HgCl_2} = 5.53 \times 10^5 \times \exp(-67.2 \times 10^3/RT) \quad (4-5)$$

ここで、 R は気体定数(8.314 J K⁻¹ mol⁻¹)、 T は気温(K)である。Hg(0)の乾性沈着フラックスの計算に使われるHg(0)のヘンリー定数についても、デフォルト設定(0.11 mol L⁻¹ atm⁻¹; 298.15K)²⁰⁾の代わりに、Andersson et al.²²⁾の純水に対するArrhenius式より計算した298.15Kにおける値(0.319 mol L⁻¹ atm⁻¹)を適用した。また、Hg(II)の乾性沈着フラックスの計算時は、Hg(II)がガス態とエアロゾル結合態とに50: 50の比率で分配すると仮定し、両者の乾性沈着フラックスの平均値をHg(II)の乾性沈着フラックスとしている。¹²⁾

本研究では、GEOS-Chem-Hgのデフォルト設定に、上記の地質由来及びバイオマス燃焼に伴う各水銀放出フラックス、及びHg(II)及びHg(0)のヘンリー定数に対する変更を加えたものを基本モデル(以降「**BASE**」と呼ぶ)とした。さらに、「土壌からの水銀放出」及び「大気中でのHg(0)の酸化反応」の2つの素過程のパラメータ化手法に修正を加えた3つのモデル(「**M1**」, 「**M2-1**」及び「**M2-2**」)を作成し、これらのパラメータ化手法がモデルの計算精度にどのように影響するかについて詳しく検証した(表(4)-1)。

表(4)-1 各モデルで適用した、土壌からの水銀放出フラックス(E_{soil})及び大気中での水銀の酸化-還元
の各パラメータ化手法

モデル	E_{soil}	大気中での水銀の酸化-還元		Hg(0)酸化反応 による分類
		Hg(0)酸化物質	f_{red}^a	
BASE	(2)式	Br	3.5×10^{-4}	Hg + Br
M1	(3)式 ^b	Br	1.75×10^{-4}	Hg + Br
M2-1	(3)式 ^b	Br, O ₃	1×10^{-1}	Hg + Br/O ₃
M2-2	(3)式 ^b	• Br, O ₃ (極域 ^c 以外) • Br (極域 ^c)	• 1×10^{-1} (極域 ^c 以外) • 1.75×10^{-4} (極域 ^c)	Hg + Br/O ₃

^a Hg(II)光還元速度のスケールファクター((4-6)式)。

^b $T_s < 287.15K$ (T_s : 地上 2 m における気温)の場合、 E_{soil} の値を 0 に固定。 $LA_L > 400 W m^{-2}$ (L : 日射量($W m^{-2}$); A_L : キャンピアーによる日射の遮蔽率)の場合、 LA_L の値を $400 W m^{-2}$ に固定。

2) 土壌からの水銀放出フラックスのパラメータ化手法の検証

GEOS-Chem-Hgのデフォルト設定では、土壌からの水銀放出フラックス(E_{soil})を、土壌中水銀濃度及び日射量をパラメータとする次の(4-6)式により計算する。¹²⁾

$$E_{soil} [\text{ng m}^{-2} \text{h}^{-1}] = f_{soil} C_{soil} \exp(1.1 \times 10^{-3} \times LA_L) \quad (4-6)$$

ここで、 f_{soil} はスケールファクター($5.512 \times 10^{-2} \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$)、 C_{soil} は表層土壌中水銀濃度(ng g^{-1})、 L は日射量(W m^{-2})、 A_L はキャノピーによる日射の遮蔽率であり、葉面積指数(LAI)によりパラメータ化される。一方、これまでの多くのフィールド観測及び室内実験で、 E_{soil} は温度依存性を示すことが確認されている。²³⁻²⁵⁾さらに、Lin et al.²⁶⁾は、気温と日射量とが E_{soil} の増大に相乗的に作用することを見出した。そこで、M1、M2-1及びM2-2では、(4-6)式の代わりに、Lin et al.²⁶⁾が導出した、土壌中水銀濃度、日射量に加えて気温をパラメータとする経験式(以下の(4-7)式)を適用し、 E_{soil} 及び大気中水銀濃度の推計精度をBASEと比較した。

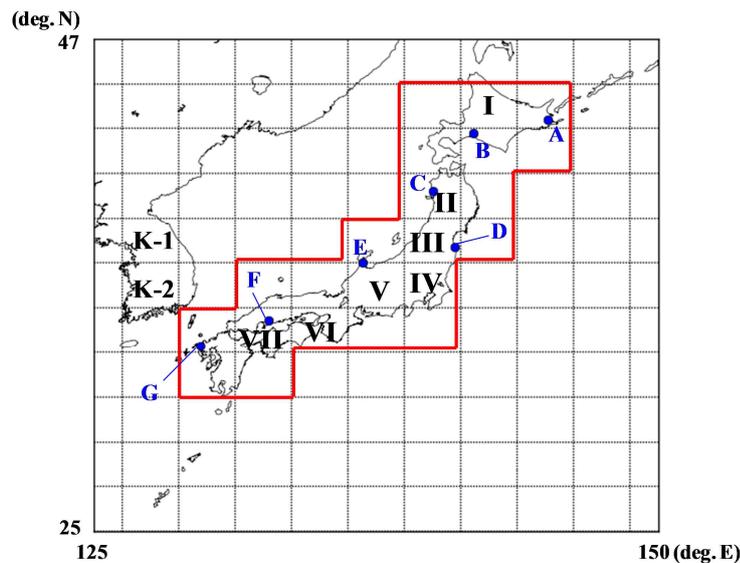
$$E_{soil} [\text{ng m}^{-2} \text{h}^{-1}] = (10^{-3} \times C_{soil}) \times \{\beta_0 + \beta_1 T_s + \beta_2 LA_L + \beta_3 T_s LA_L + \beta_4 T_s^2 + \beta_5 (LA_L)^2\} \quad (4-7)$$

ここで、 T_s は地上2 mにおける気温(K)、 $\beta_0 = 4.12 \times 10^2$ 、 $\beta_1 = -53.9$ 、 $\beta_2 = 4.26 \times 10^{-1}$ 、 $\beta_3 = -1.78 \times 10^{-3}$ 、 $\beta_4 = 1.81$ 、 $\beta_5 = -4.85 \times 10^{-4}$ である。(4-7)式による E_{soil} は T_s の二次関数であり、 $T_s = 287.15\text{K}$ で極小値(0)をとることから、本研究では $T_s < 287.15\text{K}$ における E_{soil} を0に固定した。丸本・坂田²⁵⁾も、土壌表面温度が約288.15K以下では E_{soil} が0となることを室内実験により確認している。さらに、(4-7)式による E_{soil} は LA_L の二次関数とも見なせ、 $LA_L = 400 \text{ W m}^{-2}$ で極大となることから、 $LA_L > 400 \text{ W m}^{-2}$ の場合(4-7)式に代入する LA_L の値を 400 W m^{-2} に固定した。

GEOS-Chem-Hgでは、各グリッドにおける C_{soil} を次の(4-8)式で与えている。

$$C_{soil} = 45 f_{soildist} \quad (4-8)$$

ここで、 $f_{soildist}$ は土壌中水銀濃度の空間分布ファクターであり、Selin et al.¹⁴⁾の方法に従って、デフォルト設定でのシミュレーションにより計算されたものがGEOS-Chem-Hgのパッケージにプレインストールされている。しかし、日本列島上の陸面グリッド(図(4)-2のI~VII)及び朝鮮半島上の陸面グリッド(同K-1, K-2)に対する $f_{soildist}$ の値が0となっており、これらのグリッドにおける E_{soil} が計算できないようになっていた。そこで本研究では、日本の各陸面グリッドの C_{soil} として、各グリッド内で採取された河川底質試料($n = 163 \sim 356$)の全水銀濃度²⁷⁾の中央値を当てはめ、それに対する $f_{soildist}$ の値((4-8)式により算出)を0に代えて適用した。なお、河川底質試料(河川合流地点の直前で採取)の元素組成が、試料採取地点上流の表層土壌の元素組成をそのまま反映していると考えられること²⁷⁾から、同河川底質試料の水銀濃度より土壌中水銀濃度を推定した。朝鮮半島上の2陸面グリッドに対しても同様に、韓国で採取された底質試料の全水銀濃度の平均値(55.5 ng g^{-1} , $n = 46$)²⁸⁾を C_{soil} とし、それに対する $f_{soildist}$ の値を適用した。



図(4)-2 GEOS-Chem-Hgによる日本周辺の計算領域。グリッド解像度は 2° (緯度方向) \times 2.5° (経度方向)

3) 大気中のHg(0)酸化反応のパラメータ化手法の検討

大気中のHg(0)の酸化反応として、GEOS-Chem-Hgには臭素原子(Br)による酸化反応系、及びオゾン(O_3)、OHラジカル及び酸化臭素(BrO)による各酸化反応が組み込まれているが、デフォルトではBrによる酸化反応系のみが適用されている。¹²⁾ 本研究では、Brに加えて O_3 による酸化反応を適用したモデル(M2-1及びM2-2)を作成し、水銀の大気中濃度及び湿性・乾性沈着フラックスの推計精度についてBrのみの場合(BASE及びM1)と比較した。以降、Brによる酸化反応系のみを適用したモデル(BASE及びM1)を「Hg + Brモデル」、Br及び O_3 の2つの酸化反応を組み込んだモデル(M2-1及びM2-2)を「Hg + Br/ O_3 モデル」と呼ぶことにする(表(4)-1)。

O_3 によるHg(0)酸化反応の速度定数($k_{ox_O_3}$ ($cm^3 molecule^{-1} s^{-1}$))として、本研究ではGEOS-Chem-Hgのデフォルト値($3.0 \times 10^{-20} cm^3 molecule^{-1} s^{-1}$; 293.15Kにおける値)²⁹⁾の代わりに、Pal and Ariya³⁰⁾によるArrhenius式(次の(4-9)式)を適用した。

$$k_{ox_O_3} = 8.43 \times 10^{-17} \times \exp\{(-11700 \pm 270)/RT\} \quad (4-9)$$

なお、実際のシミュレーションでは、この速度定数の下限値($8.43 \times 10^{-17} \times \exp(-11970/RT)$)を用いた。

一方、大気中のHg(II)のHg(0)への還元反応として、GEOS-Chem-Hgでは雲水中での光還元反応を想定している。その光還元速度(v_{red} (s^{-1}))は、二酸化窒素の光分解速度(J_{NO_2} (s^{-1}))に比例するとして、次の(4-10)式により計算される。

$$v_{red} = f_{red} f_{al} J_{NO_2} \quad (4-10)$$

ここで、 f_{red} はスケールファクター、 f_{al} はHg(II)の雲水への分配率であり、 $K_{H_HgCl_2}$ (4-1)式により規定される(Hg(II)の化学種をHgCl₂と仮定)。各モデルの f_{red} の値は、大気中水銀濃度の計算値が観測値と整合する

ようにそれぞれ調整した。

極域では、春季に海洋から多量に放出されるBrによって大気中Hg(0)の酸化が急速に進行し、大気中GEM濃度が大きく減少するとともにRGM及びHg(P)の沈着量が増大する現象(atmospheric mercury depletion events (AMDEs))が認められ、O₃と比べてBrが水銀の大気中濃度及び沈着量の季節変動を大きく支配していると考えられる。^{12, 31, 32)} そこでM2-2では、極域(60°S以南及び60°N以北)におけるHg(0)酸化反応をBrによるもののみとし、同地域における f_{red} もM1と同じ値を適用した(表(4)-1)。

4) モデルの推計精度の検証

本研究で作成した4つのモデル(BASE, M1, M2-1及びM2-2)による水銀の土壌からの放出フラックス、大気中濃度及び沈着量の推計精度について、我が国及び海外での観測結果をもとに検証した。我が国における大気中水銀濃度については、「有害大気汚染物質モニタリング調査」による大気中水銀濃度の測定結果、及び「サブテーマ1及び2で実施したモニタリング結果」を利用した。

(3) 水銀マルチメディアモデルによる水銀の循環挙動の解析及び将来予測

(2) で検討したモデルの中で、水銀の大気中濃度及び沈着フラックスの推計精度が総合的に見て最も高いと考えられたM2-2のシミュレーション結果より、**全球及び日本**(図(4)-2の赤線で囲まれた領域)における水銀収支を推計した。また、M2-2に、AMAP/UNEP³³⁾が作成した2種類の水銀の人為大気排出量予測シナリオを適用してシミュレーションを行い、水銀の大気中濃度、沈着量及び収支の将来変動について予測した。将来予測シミュレーションに適用した水銀の人為大気排出量予測シナリオ、及びシミュレーションの実行手順について、以下に詳述する。

1) 水銀の人為大気排出量予測シナリオ

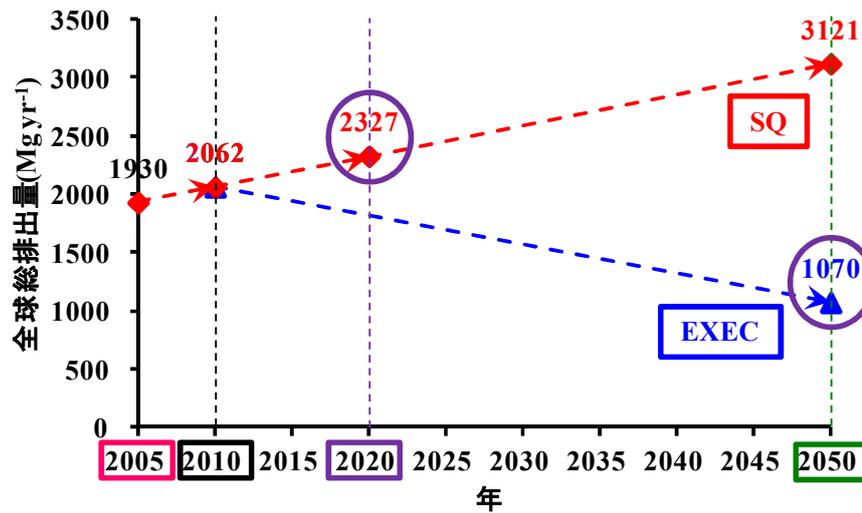
AMAP/UNEP³³⁾は、2005年現在をベース年、2020年をターゲット年として、以下の3種類の排出量予測シナリオを作成している。なお、AMAP/UNEP³³⁾の2005年の排出量インベントリは、GEIA2005と同一のものである。

- ・ **SQ:** 水銀の大気排出に係わる産業活動は現在の業態のまま続けられる。水銀を排出するセクターを含む経済活動の量は増大するが、水銀排出抑制技術は現行のものが続けて使用される。
- ・ **EXEC:** 現在ヨーロッパや北米で一般的に用いられている「水銀排出抑制技術」が世界全体に普及する。さらに、現在ヨーロッパで使用あるいは使用が検討されている大気・水環境への水銀排出抑制手段も世界全体に普及する。
- ・ **MFTR:** 現在利用可能な全ての水銀排出抑制技術・手段が世界全体に普及する。環境中への水銀の排出が現在の技術レベルをもって最大限抑制されるケース。

本研究では、水銀の大気排出量が今後も続けて増大するケースとしてSQ、それに対して排出抑制対策が普及し排出量が減少するケースとしてEXEC、の2つのシナリオについて検討した。(MFTRは、実現性の課題もあることから省略した。)ただし、2005年から2010年まで現状維持(SQ)の状態で大気中水銀の人為排出が続いたと仮定し、その後2050年まで、排出抑制対策が現状維持のまま排出が続くケース(SQ)、それに対し排出抑制技術が全世界的に普及し排出量が減少するケース(EXEC)、とした。なお、AMAP/UNEP³³⁾のEXECでは2020年に達成されるとしているが、ここでは実現性を考慮して2050年に達成されるものとした。また、両シナリオとも、2011年から2050年までの排出量の年増加/減少速度は一定とした(図(4)-3)。

ところで、UNEPが公表した最新(2010年)の水銀の人為大気排出インベントリ³⁴⁾では、作成方法が2005年のものと異なるものの、全球総排出量を1960 Mg yr⁻¹ (1010 ~ 4070 Mg yr⁻¹)と推計しており、2005年の1930 Mg yr⁻¹ (1229 ~ 2985 Mg yr⁻¹)³³⁾からわずかに増加したとしている。

本研究において、GEIA2005及びSQシナリオに基づいて予測した2010年の全球総排出量は2062 Mg yr⁻¹で、UNEP³⁴⁾の推計値よりも大きかったものの、同推計値の範囲(1010 ~ 4070 Mg yr⁻¹)内であったことから、本研究で行った将来予測は妥当性のあるものであると考える。



注) 紫丸で囲った排出量は、AMAP/UNEP³³⁾の予測シナリオで2020年に達成されるとしていた排出量(表4-2)

図(4)-3 SQ、EXECの各シナリオで想定した2005年現在(GEIA2005)から2050年までの水銀の人為大気排出量(全球総量)の推移

2) モデルに入力する水銀の予測排出量データの作成方法

将来予測シミュレーションに用いる水銀の人為大気排出量予測データは、以下の手順で作成した。

- a. 世界全体を、GEIA2005の排出量上位10ヶ国、及びそれらの国を除く6地域に区分する(表(4)-2)。

表(4)-2 GEIA2005 及び将来予測シナリオ(SQ 及び EXEC)における水銀の人為大気排出量
(AMAP/UNEP³³⁾)

国/地域		GEIA2005				
		カテゴリー1 (Mg yr ⁻¹)	カテゴリー2		総排出量	
			(Mg yr ⁻¹) ^a	f(%) ^b	(Mg yr ⁻¹)	f(%) ^b
GEIA2005 の 上位 10 ヶ国	中国	634.3	190.9	42.7	825.2	42.8
	インド	161.1	10.8	2.4	171.9	8.9
	USA	117.9	0.5	0.1	118.4	6.1
	ロシア	69.8	4.1	0.9	73.9	3.8
	インドネシア	13.4	54.6	12.2	68.0	3.5
	南アフリカ	40.2	2.9	0.7	43.1	2.2
	ブラジル	16.1	18.7	4.2	34.8	1.8
	オーストラリア	32.8	1.1	0.2	33.9	1.8
	韓国	31.0	1.2	0.3	32.2	1.7
	コロンビア	3.1	26.9	6.0	30.0	1.6
地域(上記の各 国を除く)	アフリカ	21.4	30.9	6.9	52.3	2.7
	北アメリカ	25.9	8.7	1.9	34.6	1.8
	南アメリカ	30.5	37.7	8.4	68.2	3.5
	アジア	136.8	45.9	10.3	182.7	9.5
	オセアニア	3.8	1.4	0.3	5.2	0.3
	ヨーロッパ	145.2	4.8	1.1	150.0	7.8
全球	1483.2	446.8	100	1930	100	

表(4)-2 (続き)

国/地域		SQ				
		カテゴリー1 (Mg yr ⁻¹)	カテゴリー2 (Mg yr ⁻¹) ^c	総排出量		
				(Mg yr ⁻¹)	f(%) ^b	Δ(Mg yr ⁻¹) ^d
GEIA2005 の上位 10 ヶ 国	中国	846.6	202.9	1049.5	45.1	224.3
	インド	231.9	11.5	243.5	10.5	71.6
	USA	115.8	0.5	116.3	5.0	-2.1
	ロシア	74.8	4.4	79.1	3.4	5.2
	インドネシア	16.3	58.1	74.3	3.2	6.3
	南アフリカ	48.7	3.1	51.8	2.2	8.7
	ブラジル	17.7	19.9	37.6	1.6	2.8
	オーストラリア	32.8	1.2	33.9	1.5	0.0
	韓国	41.5	1.3	42.8	1.8	10.6
	コロンビア	3.8	28.6	32.4	1.4	2.4
地域(上記の 各国を除く)	アフリカ	25.4	32.8	58.2	2.5	5.9
	北アメリカ	27.0	9.2	36.2	1.6	1.6
	南アメリカ	32.1	40.1	72.2	3.1	4.0
	アジア	185.8	48.8	234.5	10.1	51.8
	オセアニア	3.8	1.5	5.3	0.2	0.1
	ヨーロッパ	147.9	5.1	153.0	6.6	3.0
全球	1851.9	475	2326.9	100	396.9	

表 4-2 (続き)

国/地域		EXEC				
		カテゴリー1 (Mg yr ⁻¹)	カテゴリー2 (Mg yr ⁻¹) ^c	(Mg yr ⁻¹)	総排出量 <i>f</i> (%) ^b	△(Mg yr ⁻¹) ^d
GEIA2005 の上位 10 ケ 国	中国	379.6	93.1	472.7	44.2	-352.5
	インド	100.0	5.3	105.3	9.8	-66.6
	USA	52.8	0.2	53.0	5.0	-65.4
	ロシア	31.5	2.0	33.5	3.1	-40.4
	インドネシア	9.6	26.7	36.2	3.4	-31.8
	南アフリカ	20.7	1.4	22.1	2.1	-21.0
	ブラジル	7.7	9.1	16.9	1.6	-17.9
	オーストラリア	18.2	0.5	18.7	1.7	-15.2
	韓国	16.8	0.6	17.4	1.6	-14.8
	コロンビア	2.3	13.1	15.4	1.4	-14.6
地域(上記の 各国を除く)	アフリカ	14.3	15.1	29.4	2.7	-22.9
	北アメリカ	13.4	4.2	17.7	1.7	-16.9
	南アメリカ	20.9	18.4	39.3	3.7	-28.9
	アジア	77.2	22.4	99.6	9.3	-83.1
	オセアニア	3.0	0.7	3.7	0.3	-1.5
	ヨーロッパ	80.8	2.3	83.2	7.8	-66.8
全球	852.3	218	1070.3	100	-859.7	

カテゴリー1: 化石燃料燃焼(固定発生源), 非鉄金属製造, 銑鉄・鉄鋼製造, セメント製造, 金製造, 水銀製造, 廃棄物焼却, 及び苛性ソーダ製造に伴う排出; カテゴリー2: 含水銀製品製造・使用・廃棄, 火葬, 及び人力小規模金採掘に伴う排出

^a (総排出量) - (カテゴリー1 の排出量)

^b 全球排出量に占める割合

^c (全球排出量) × (GEIA2005 のカテゴリー2 の *f*)/100

^d GEIA2005 の総排出量との差

- b. 表(4)-2の各国及び地域をカバーするグリッドにおける、2010年の予測排出量は、AMAP/UNEP³³⁾のSQシナリオ(ターゲット年: 2020年)を用い、2005年から2020年までの排出量の年増加速度を一定と仮定(図(4)-3)して、次の(4-11)式により算出する。

$$E_y = E_{BY} + (E_S - E_{BY}) \times (y - BY)/(TY - BY) \quad (4-11)$$

ここで、 E_y は y 年の予測排出量(ここでは $y = 2010$)、 BY はベース年(ここでは2005)、 TY はシナリオ S (ここではSQ)のターゲット年(ここでは2020)、 E_{BY} は BY 年の排出量(ここではGEIA2005の排出量)、 E_S はシナリオ S による、 TY 年の予測排出量である。

c. AMAP/UNEP³³⁾の排出インベントリでは、水銀の排出セクターを、「副産物的排出(by-product emissions)」(化石燃料燃焼(固定発生源)、非鉄金属製造、銑鉄・鉄鋼製造、セメント製造、金製造、水銀製造、廃棄物焼却、及び苛性ソーダ製造に伴う排出;以降「カテゴリー1」と、「含水銀製品(塩化ビニルモノマー、水銀電池、計測機器(温度計、圧力計等)、水銀ランプ、電気・電子製品)の製造・使用・廃棄、及び人力小規模金採掘に伴う排出、及び火葬に伴う歯科用アマルガム中の水銀の放出」(以降「カテゴリー2」)の大きく2つに分類している。将来予測シナリオについては、カテゴリー1のみ国/地域別の予測排出量が掲載されており、カテゴリー2は推計の困難さから、全球排出量のみ予測値が掲載されている。そこで、カテゴリー2の国/地域別予測排出量は、GEIA2005の同排出量(総排出量からカテゴリー1の排出量を差し引いた値)の国/地域別比率がターゲット年においても変わらないと仮定し、ターゲット年におけるカテゴリー2の全球排出量予測値及びGEIA2005の国/地域別比率より推計する(表(4)-2)。

d. 2050年の予測排出量は、SQ, EXECそれぞれ以下のように算出する。

- ・ SQ: (4-11)式(ただし、 $y = 2050$, $S = SQ$, $BY = 2005$, $TY = 2020$)により算出。
- ・ EXEC: (11)式(ただし、 $y = 2050$, $S = EXEC$, $BY = 2010$, $TY = 2050$)により算出。 E_{BY} は、iiで算出した2010年の予測排出量。

3) 将来予測シミュレーションの実行手順

a. プレシミュレーション

2005～2009年の気象データを用い、1年毎にシミュレーションを進める。排出量データは、2005年はGEIA2005、2006年以降は(4-11)式(ただし、 $S = SQ$, $BY = 2005$, $TY = 2020$)により算出した予測排出量をそれぞれ用いる。また、2006年以降1年毎に、陸面グリッドにおいて年間の総沈着量と総放出量との差より表層土壌中水銀濃度の変化量(ただし、表層土壌の深さ及び乾燥密度をそれぞれ15 cm及び 1.3 g cm^{-3} とする)¹⁴⁾を計算し、それを翌年のシミュレーションに反映させる。

b. SQシナリオによるシミュレーション

SQシナリオによる2050年の予測排出量データを用いてシミュレーションを行う。気象データは2006～2009年のものを用い、2007～2009年の3年間の計算結果を解析に用いる。

大気及び海洋表層の各水銀濃度場の初期条件として、2009年のプレシミュレーション終了時点のものを利用する。表層土壌中水銀濃度は、2006～2009年のプレシミュレーション結果より、各グリッドの濃度変化量の年平均値を計算し、それをもとに2050年時点での濃度を推計したものとする。

c. EXECシナリオによるシミュレーション

i. プレシミュレーション

2006～2009年の気象データを用い、1年毎にシミュレーションを進める。排出量データは、2006年は2) b.で算出した2010年の予測排出量、2007年以降は(4-11)式(ただし、 $y = 2011$ (2007年) / 2012 (2008年) / 2013 (2009年), $S = EXEC$, $BY = 2010$, $TY = 2050$)により算出した予測排出量をそれぞれ用いる。また、3)a.と同様、2007年以降1年毎に表層土壌中水銀濃度の変化量を計算し、それを翌年のシミュレーションに反映させる。2007～2009年のシミュレーション結果より、各グリッドの土壌中水銀濃度変化量の年平均値を計算し、

それをもとに2050年時点での土壌中水銀濃度を推計する。

ii.本シミュレーション

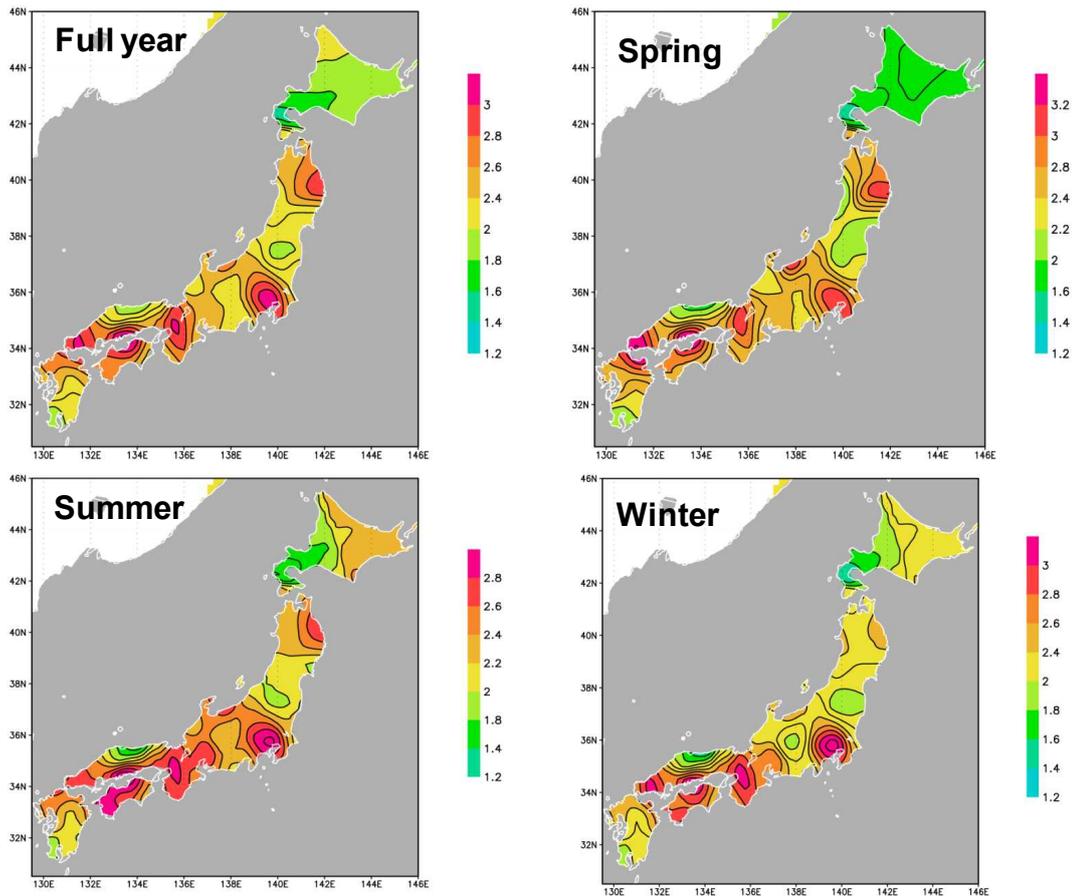
EXECシナリオによる2050年の予測排出量を用いてシミュレーションを行う。SQシナリオの場合と同様、気象データは2006～2009年のものを用い、2007～2009年の3年間の計算結果を解析に用いる。大気及び海洋表層の各水銀濃度場の初期条件も、2009年のプレシミュレーション終了時点のものとする。土壌中水銀濃度は、iで求めた2050年時点での推計値を適用する。

4. 結果および考察

(1) 「有害大気汚染物質モニタリング調査結果」に基づく、我が国における大気中水銀濃度の地域的特徴及び季節変動の解析

1) 日本本土の大気中水銀濃度の空間分布及び季節変動

図(4)-4に、客観解析による日本本土全体の大気中水銀の年平均濃度分布とその季節変動(春(3～5月)、夏(6～8月)、冬(12～2月))を示す。年間を通じて、首都圏、京阪神を中心とする近畿圏、及び瀬戸内から九州北部にかけての地域で濃度が高かった。また、東北北部太平洋岸及び北陸南部日本海岸での季節的な高濃度の発生も注目される。一方、年間を通じての低濃度地域は、北海道、東北南部、山陰及び九州南部で、濃度は $1.6 \sim 1.8 \text{ ng m}^{-3}$ であった。これは、北半球における大気中水銀濃度のバックグラウンド値とされている $1.5 \sim 1.7 \text{ ng m}^{-3}$ ³⁵⁾とほぼ同じ値である。高濃度地域における最高濃度は $3.4 \sim 3.5 \text{ ng m}^{-3}$ であり、これらの地域では地域内での付加により、大気中水銀濃度がバックグラウンド値の最大2倍となっていると言える。



図(4)-4 客観解析による日本本土全体の大気中水銀の年平均濃度分布(左上)とその季節変動(春(3～5月、右上)、夏(6～8月、左下)、冬(12～2月、右下))。2001～2009年度の平均値。

2) 地域別大気中水銀濃度の時間空間変動の統計的性質

各地域における大気中水銀濃度の特性とその地域間の相違を明らかにするために、2008～2009年度の測定結果を対象に、空間的、時間的に変動する濃度の統計解析を行った。水銀の濃度変動場の空間スケールを調べるために、リファレンス点 x_{ref} における濃度変動 $C'(x_{ref}, t)$ とその周辺での濃度変動 $C'(x, t)$ との間の空間相関係数 $r(x, x_{ref})$ ((4-12)式)を調べた。

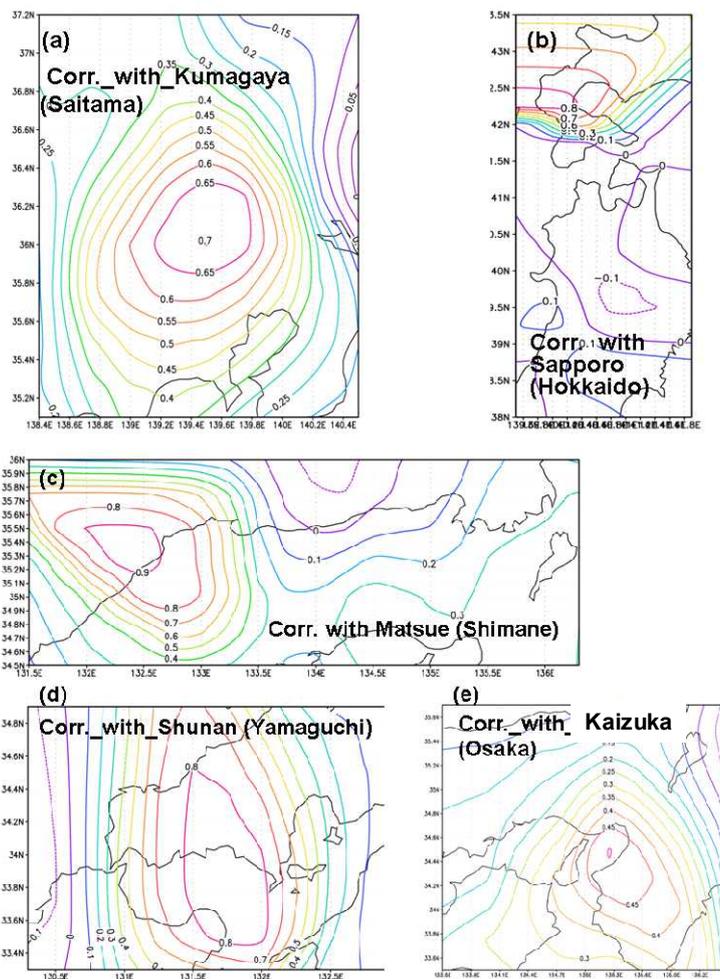
$$r(x, x_{ref}) \equiv \overline{C'(x_{ref}, t)C'(x, t)} / \left[\overline{(C'((x_{ref}, t))^2)}^{1/2} \overline{(C'((x, t))^2)}^{1/2} \right] \quad (4-12)$$

ここで、オーバー・バーは時間平均を表わし、2008年4月～2010年3月の2年間平均である。空間相関は、排出源の分布やその規模、及び気流場をはじめとする拡散場に依存すると想定される。

図(4)-5 に、各地域におけるリファレンス点の大気中水銀濃度に対する周辺地域の濃度の空間相関を示す。高濃度地域である首都圏(図(4)-5(a))、近畿圏(図(4)-5(e))及び瀬戸内(図(4)-5(d))について、相関の高いエリアとして $r(x, x_{ref}) \geq 0.3$ のエリアをみると、東西方向の空間スケールはいずれの地域でも $1.6 \sim 1.7^\circ$ (\approx

160～170 km)であった。中小の排出源群によって高濃度を呈すると考えられる首都圏及び近畿圏に対し、瀬戸内では大規模排出源の寄与が大きいと想定されるが、相関の高いエリアの空間スケールは両者ともほぼ同程度であった。排出源の分布及びその規模による違いが見られなかった原因については不明であり、今後詳細な数値シミュレーションにより定量的に解明する必要がある。

一方、低濃度地域である山陰(図(4)-5(c))では、 $r(x, x_{ref}) = 0.3$ の等値線は東西方向に 6° (≈ 600 km)以上に広がっており、 $r(x, x_{ref}) = 0.4$ の等値線も東西スケールは 2.5° (≈ 250 km)に達した。この大きな空間スケールは、メソ～リジョナル規模(数十～数千km)の気流、その中を長距離越境輸送される大きなスケールの汚染気塊の空間スケールに匹敵する。^{36, 37)} これは、同地域内の排出量が小さいため、地域内排出源による濃度変動よりも長距離越境輸送される気流中の濃度変動の影響がより強く表れるためであると考えられる。また、北海道・東北北部(図(4)-5(b))については、北海道の測定局数が限られており北海道中部及び北部の解析精度が望めないが、南北方向の分布は非常に特徴的であり、津軽海峡を挟んで相関は逆転した。これは、津軽海峡を渡る強い西風によるものと推察される。

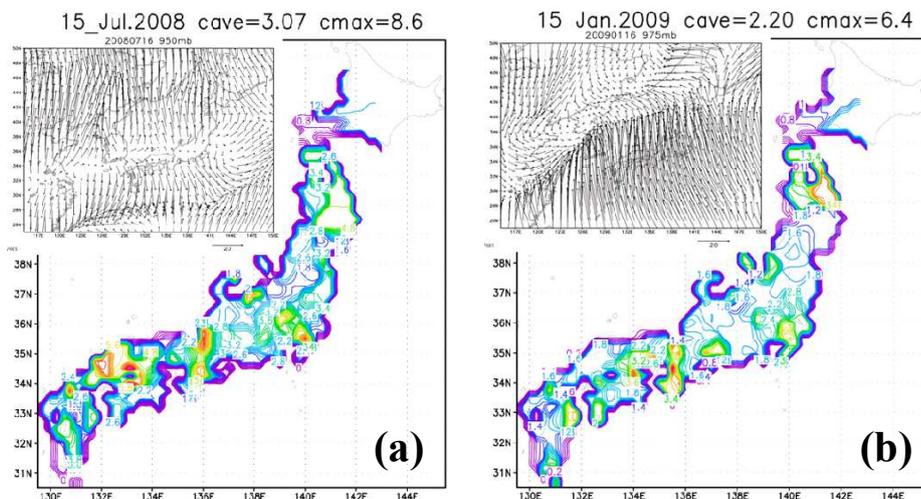


図(4)-5 各地域における大気中水銀濃度の空間相関(2008～2009年度の平均値)。(a)首都圏、(b)北海道・東北北部、(c)山陰、(d)瀬戸内、(e)近畿圏。相関係数の等値線間隔は、(a)及び(e)は0.05、それ以外は0.1

3) 高濃度、低濃度の大气中水銀が発生する気象条件

客観解析から得られた日本本土全域を平均した各月の濃度(実際には、サンプリング時間が24時間のため日平均濃度)について、9年間108回の観測日のうち、高濃度日及び低濃度日それぞれの上位5日の気象状況を調べた。気象データとして、National Center for Environmental Prediction (NCEP)の $1^{\circ} \times 1^{\circ}$ 再解析データ FNL ds083.2 (<http://rda.ucar.edu/datasets/ds083.2>)を用いた。図(4)-6に、典型的な高濃度日及び低濃度日における日本本土の大气中水銀濃度及び東アジアの風ベクトルの各分布をそれぞれ示す。風ベクトルは、毎6時間のデータのうち24時UTM(日本時間: 15時)のものである。

日本全土の平均濃度が高くなる状況は、日本列島が高気圧に覆われる夏季に多く発生した。平均濃度が高くなった2008年7月15日の風ベクトル図(図(4)-6(a))では、中国地方から中部地方にかけて静穏で、その地域から南方向と北方向に吹き出しが見られた。これに対応して、瀬戸内、山陰、近畿から関東地方にかけて高濃度場が形成されていた。日本列島が高気圧に覆われ、その中の静穏地域を中心に高濃度場が形成されることによって、全国的に見たときの平均濃度が最高値となったと考えられる。一方、全国的に見たときの平均濃度が最低になる状況は、秋季、冬季を中心に、日本全土に強風が吹く場合で、主に太平洋からの南寄りあるいは東寄りの強風やシベリアからの北寄りの強風の下で発生した。このような場合でも、地域的に弱風になっているところでは排出源近傍で高濃度エリアが形成されていた(図(4)-6(b))。



図(4)-6 典型的な(a)高濃度日及び(b)低濃度日における、日本本土の大气中水銀濃度及び東アジアの風ベクトルの各分布

(2) 水銀のマルチメディアモデルの開発

ここでは、GEOS-Chem-Hgに組み込まれている水銀挙動の素過程、特に土壌からの水銀放出及び大气中でのHg(0)酸化反応のパラメータ化手法が、水銀の土壌からの放出フラックス(E_{soil})、大气中濃度及び大气沈着フラックスの各モデル推計精度に及ぼす影響について検討した結果を述べる。なお、各モニタリングサイトでの観測値に対応するモデル計算値は、当該サイトを含むモデルグリッド(2° (緯度方向) $\times 2.5^{\circ}$ (経度方向))に対する計算値である。

1) 土壌からの水銀放出フラックス

表(4)-3に、国内外の5サイトにおける E_{soil} の観測値とモデル計算値とを比較した結果を示す。土壌中水銀濃度、温度、及び日射量の各観測値も得られているサイトについては、モデルに組み込んだ E_{soil} の計算式(BASE: (4-6)式; M1, M2-1, M2-2: (4-7)式)にこれらの値を直接代入して計算した値も併せて示した。

いずれの計算式による E_{soil} のモデル計算値も、観測値より小さい値となった。これは、モデル計算に適用した各グリッドの土壌中水銀濃度が観測値よりもかなり低い値であったことが主な要因であると考えられる。また、 E_{soil} には日周性(日中は高く、夜間は低い)があることが認められている^{25,39)}が、Oak Ridge及びTRWにおける観測値は日中に測定された値であるのに対し、表(4)-3に示したモデル計算値は、モデル出力値である月毎の総フラックスより算出した1時間当たりの平均フラックスであるため、日中のみの値よりも低いと考えられる。それでも、土壌中水銀濃度、日射量及び気温の3つをパラメータとする経験式((7)式)により E_{soil} を計算したBASE以外の3モデルは、前橋、Jinyun Mountain及びPulganbarで観測された E_{soil} の季節変動パターン(夏季に最大、冬季に最小)を再現できたのに対し、土壌中水銀濃度及び日射量の2つのみをパラメータとする(4-6)式により計算したBASEは再現できなかった。このことから、モデルにより E_{soil} を推計する場合、気温をその計算パラメータとして組み込む必要があることが示された。一方、(4-6)式及び(4-7)式に土壌中水銀濃度、日射量及び気温の各観測値を直接代入して計算した E_{soil} は、いずれもTRWのopen fieldを除く全てのサイトで観測値を大きく過大評価した。今後の課題として、モデル計算に適用する土壌中水銀濃度の再検討、及び土壌特性(土壌有機物含量等)を加味した E_{soil} のパラメタリゼーションの精緻化を行う必要がある。

表(4)-3 土壌からの水銀放出フラックス(E_{soil})の観測値(Obs)、モデル計算値(Model)、及び直接計算値(Calc)の比較

サイト	表層土壌中Hg濃度(ng g^{-1})		月または季節	温度($^{\circ}\text{C}$) (Obs) ^a	日射量 (W m^{-2}) (Obs)	E_{soil} ($\text{ng m}^{-2} \text{h}^{-1}$)				備考	出典 (Obs)		
	Obs	Model				Obs	Model ^b					Calc ^c	
							BASE	M1, M2-1, M2-2	(6)式			(7)式	
前橋(日本)	270	30	6月	11.9~18.4	4.0	1.73	3.05				25		
			8月	19.7~33.4	12~14	1.72	7.09						
			11月	0.5~7.8	<1.1	1.68	0.219						
Jinyun Mountain (中国)	Forest Open field Forest Open field Forest Open field Forest Open field	(データなし) 28.4	春		24.28	1.77	3.01				38		
			夏		12.81	1.64	6.83						
			秋		30.07	1.63	2.11						
			冬		13.72	1.74	0.165						
					21.78								
					6.09								
Oak Ridge (USA)	Watson Forest Nelson Field Barn Field	469 ^d 61 111	4~8月		2.70					Obs: 日中	23		
					-0.66~1.21	1.21	3.39		Obs: 日中(日陰)				
					12.47			Obs: 日中(日なた)					
TRW ^e (USA)	Pine Open field	98 16	12.1	6月	19.4	155	2.4	0.687	0.826	6.41	9.46	Obs, Calc: 日中	24
					25.6	502	7.6			1.53	4.69		
Pulganbar (オーストラリア)	B1	44	7.79	4月	23	164	1.1			2.90	7.92	Obs, Calc: 日中	39
					18		0.73			2.43	1.24	Obs, Calc: 夜間	
					19		0.83	0.433	0.323			Obs, Calc: 夜間	
	26	156	0.37			4.25	18.3	Obs, Calc: 日中					
	18		0.09			3.58	1.84	Obs, Calc: 夜間					
	20		0.17	0.433	0.323			Obs, Calc: 夜間					
	18	107	2.0			3.10	3.24	Obs, Calc: 日中					
	9		-0.33			2.76	0	Obs, Calc: 夜間					
	11		0.17	0.430	0.0430			Obs, Calc: 夜間					

^a 前橋及びPulganbarは気温、TRWは土壌温度(深さ0~2 cmで測定)。0 $^{\circ}\text{C}$ = 273.15K。

^b 2007~2009年(Jinyun Mountainは2007年4月~2009年3月)の当該月または季節のモデル計算値の平均値。

^c 各式に、表層土壌中Hg濃度、温度(T_s)として、及び日射量(LA_L として)の各観測値(Obs)を直接代入して計算したフラックス。ただし、温度が287.15Kより低い場合、(7)式によるフラックスの値は0とした。また、日射量が400 W m^{-2} より大きい場合、(7)式の LA_L の値は400 W m^{-2} (一定値)とした。Pulganbarにおける夜間の放出フラックスを計算する際、 $LA_L = 0 \text{ W m}^{-2}$ とした。

^d リター層の濃度。

^e Tahquamenon River watershed。

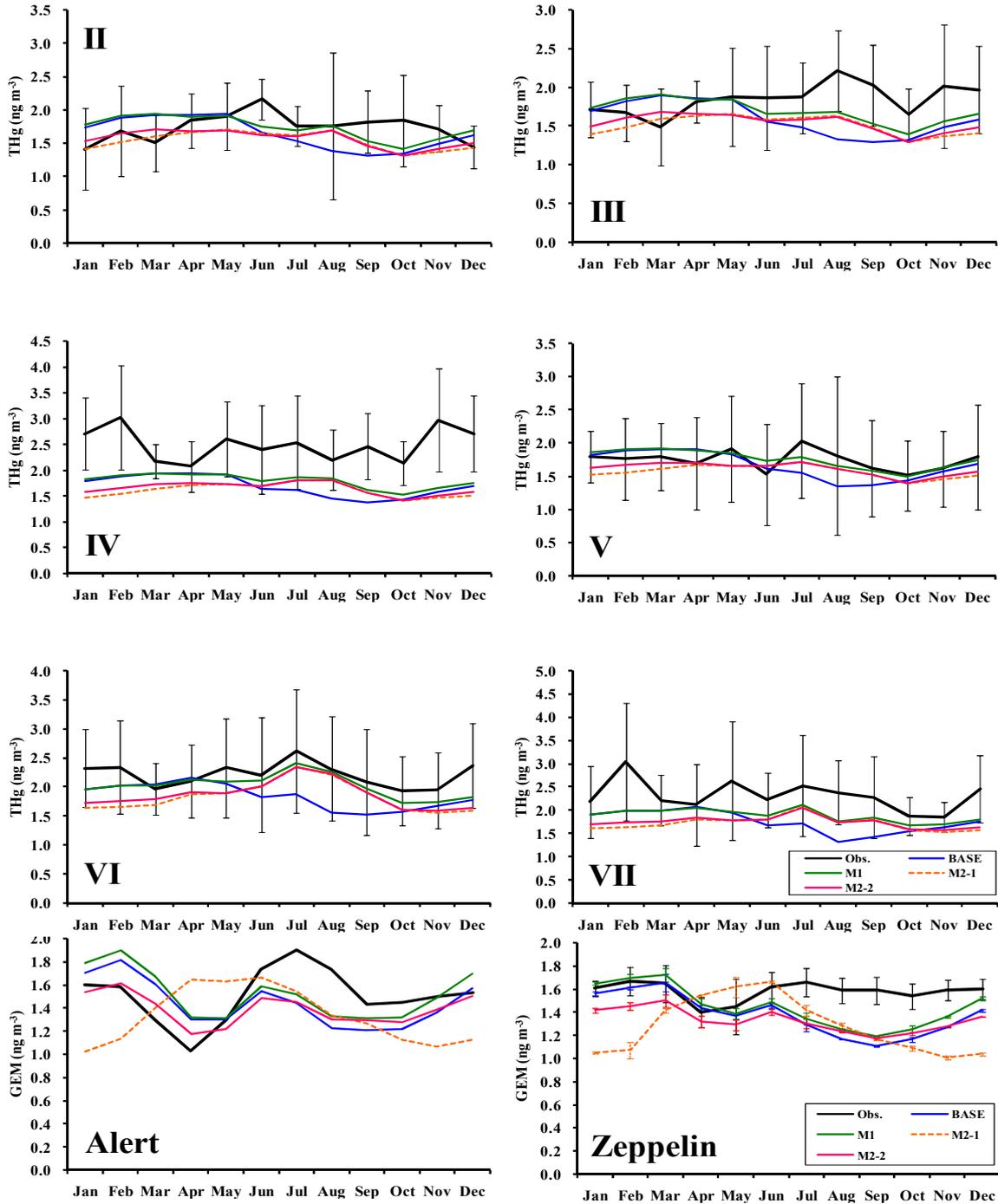
2) 大気中水銀濃度

図(4)-7に、日本列島上の各陸面グリッド(図(4)-2のII～VII)における、2007年の地表層大気中総水銀濃度の観測値及びモデル計算値を示す。ここに示した各グリッドの観測値は、グリッド内に存在する全ての一般環境測定局における、「有害大気汚染物質モニタリング調査」による水銀の測定結果の平均値及び標準偏差(エラーバー)である。いずれのグリッドにおいても、BASEは夏季の水銀濃度を過小評価したのに対し、 E_{soil} のパラメタリゼーションに修正を加えた他の3モデルでは同時期の水銀濃度の再現性が向上した。前述のように、BASE以外の3モデルは夏季に最大となる E_{soil} の季節変動パターンを再現できたことから、このことがこれらのモデルの夏季の大気中水銀濃度の再現性の向上につながったものと推察される。

図(4)-8に、夏季の地表層大気中GEM濃度及び E_{soil} の各モデル計算値の緯度別分布を示す。GEM濃度について、 E_{soil} のパラメタリゼーションのみが異なるBASEとM1とを比較すると、両半球の低～中緯度域において、M1による計算値はBASEより明らかに高かった(図(4)-8(a))。また、この領域は、 E_{soil} についてM1による計算値がBASEより大きくなる領域とほぼ一致していた(図(4)-8(b))。以上のことから、本研究で検討した E_{soil} のパラメタリゼーションは、低～中緯度域における夏季の地表層大気中水銀濃度の推計精度に大きな影響を及ぼすことが明らかとなった。一方、南半球において、Br及び O_3 による大気中Hg(0)の各酸化反応を組み込んだHg + Br/ O_3 モデル(M2-1及びM2-2)によるGEM濃度は、BrによるHg(0)酸化反応系のみを組み込んだHg + Brモデルよりも明らかに高い値を示した(図(4)-8(a))。また、 O_3 による酸化反応を組み込むことにより、南半球における夏季の海洋大気境界層(MBL)中GEM濃度の再現性が向上した。

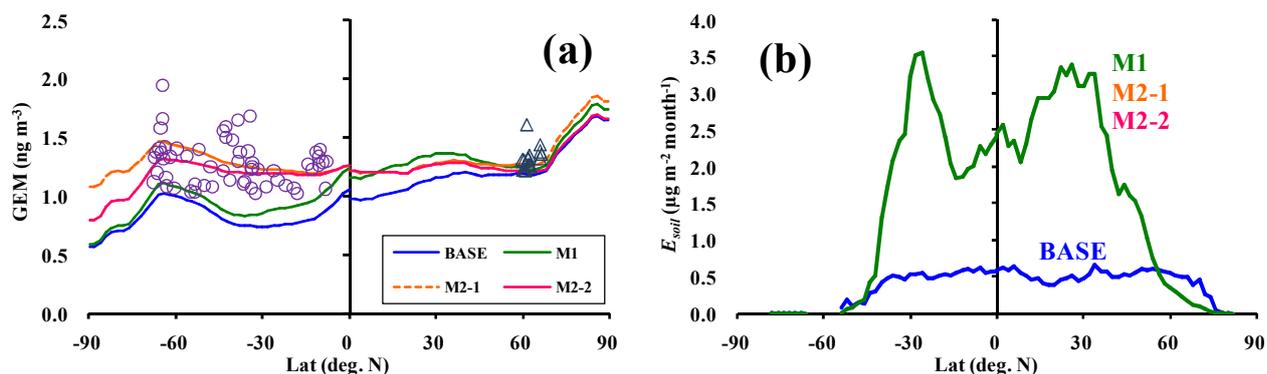
図(4)-9に、北極圏に位置する2サイトにおける大気中GEM濃度の観測値及びモデル計算値を示す。観測値は、いずれのサイトにおいても、春季に大きく低下し、夏季に上昇するという特徴的な季節変動パターンを示した。春季の濃度の低下は、前述のように、同時期に海洋から大気中に多量に放出されるBrによりHg(0)の酸化が急速に進む現象(AMDEs)を反映しているものと考えられる。極域においてBrによるHg(0)酸化反応系のみを組み込んだ、M2-1以外の3モデルは、このような春季のGEM濃度の低下をよく再現した。なお、GEOS-Chem-Hgのデフォルト設定として、AMDEsの引き金となる大気中Brの高濃度場を再現するために、春季に海面が氷で覆われているグリッドの大気境界層において、日射があり、無風、かつ気温が268Kより低い条件下では、Br O_3 及び O_3 がそれぞれ高濃度(5 pptv)及び低濃度(2 ppbv)となるように設定されている。¹²⁾ 一方、極域においてBrに加えて O_3 によるHg(0)酸化反応を組み込んだM2-1は、いずれのサイトにおいても冬季のGEM濃度を大きく過小評価するとともに、春季に濃度が異常に上昇し、観測された季節変動パターンを再現できなかった。冬季の過小評価は、日射のない条件(極夜)下で大気中のHg(II)光還元速度と O_3 によるHg(0)酸化速度とが釣り合わないこと、春季の濃度上昇は、日照時間の増大に伴いHg(II)光還元速度が増大するのに対し、上記のように O_3 濃度が低く設定されることによりHg(0)酸化速度が減少することが、それぞれ原因であると推察される。

以上の結果から、本研究で検討した4つのモデル設定の中で、 E_{soil} の計算式として土壌中水銀濃度、日射量に加えて気温をパラメータとする(4-7)式、大気中でのHg(0)酸化反応として、低～中緯度域においてはBr及び O_3 による各酸化反応、極域(南緯60°以南及び北緯60°以北)においてはBrによる酸化反応系のみをそれぞれ組み込んだM2-2が、大気中水銀濃度の推計精度が総合的に見て最も高いと考えられた。



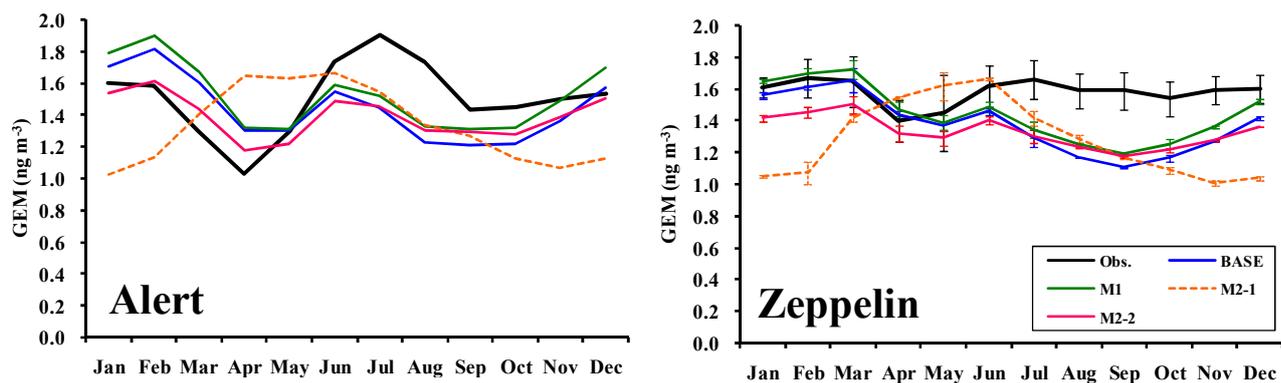
図(4)-7 日本列島上の各陸面グリッド(図4-2のII~VII)における、2007年の地表層大気中総水銀(THg)濃度の観測値(Obs.)及びモデル計算値。

注)観測値は、当該グリッド内に存在する全ての一般環境測定局における、「有害大気汚染物質モニタリング調査」による水銀の測定結果の平均値(C_{ave})及び標準偏差(σ ; エラーバー)。ただし、 $C_{ave} \pm 3\sigma$ の範囲から外れる測定結果は外れ値として除外した。



図(4)-8 夏季(北半球: 6~8月; 南半球: 12~2月)の(a)地表層大気中GEM濃度及び(b) E_{soil} の各モデル計算値の緯度別平均値(2007~2009年の平均値)。

注) (a)は全グリッド、(b)は陸面グリッドのみ)。紺三角は北大西洋、紫丸は南半球の各海洋大気境界層(MBL)における夏季のGEM濃度の観測結果。^{40,41)}

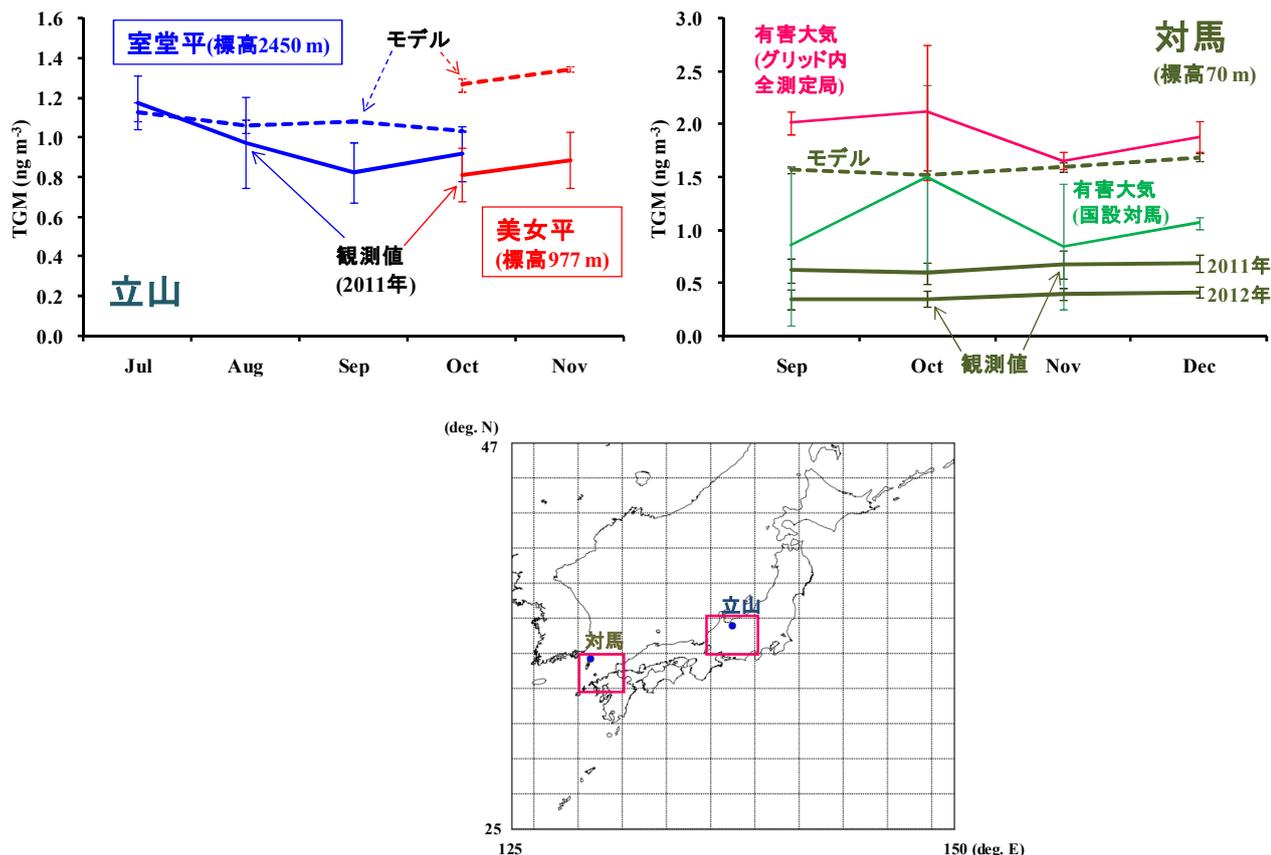


図(4)-9 北極圏の2サイト(Alert(カナダ; 左)及び Zeppelin(ノルウェー; 右))における大気中GEM濃度の観測値(Obs.)及びモデル計算値

注) Alertの観測値は2002~2007年の平均値、Zeppelinの観測値は2000~2008年の平均値及び標準偏差(エラーバー)。⁴¹⁾ 一方、Alertのモデル計算値は2007年の値、Zeppelinのモデル計算値は2007~2008年の平均値及び標準偏差(エラーバー)。

図(4)-10に、サブテーマ1及び2により得られた立山(室堂平及び美女平)及び対馬における大気中TGM濃度の連続測定データとM2-2によるモデル計算値とを比較した結果を示す。なお、本研究で行ったモデルシミュレーションによる大気中水銀濃度の出力結果が月毎の平均値であったため、連続測定データについても月毎の平均値として示した。立山では、モデルは標高の高い室堂平に対しては観測値とほぼ同レベルの値を再現できたのに対し、標高の低い美女平に対しては過大評価した。同様に、モデルでは地表層に位置する対馬でも、モデルは観測値を大きく過大評価した。さらに、対馬のモデル計算値は、「有害大気汚染物質モニタリング調査」による国設対馬酸性雨測定所における大気中総水銀濃度の測定結果よりも、当該モデルグリッド内に存在する全ての一般環境測定局における同測定結果の平均値により近い値であった。以上のことから、本研究で行ったモデルシミュレーションの水平解像度($2^\circ \times 2.5^\circ$)では、地

表面に近い地点ほど、当該グリッド内に存在する全ての発生源の影響をより強く受けて大気中水銀濃度のモデル推計精度が低下すると推察された。GEOS-Chemには、全球シミュレーションの結果をもとに、特定の領域に対して本来の気象データの水平解像度(1/2°×2/3°)でシミュレーション(ネストシミュレーション)を行う機能も備わっていることから、今後、このネストシミュレーションにより大気中水銀濃度の推計精度を向上させることができるか検討する必要がある。



図(4)-10 立山及び対馬における大気中TGM濃度の観測値及びモデル計算値(M2-2)。観測値は連続観測データの月毎の平均値(C_{ave})及び標準偏差(σ ; エラーバー) ($C_{ave} \pm 3\sigma$ の範囲から外れるデータは外れ値として除外)。

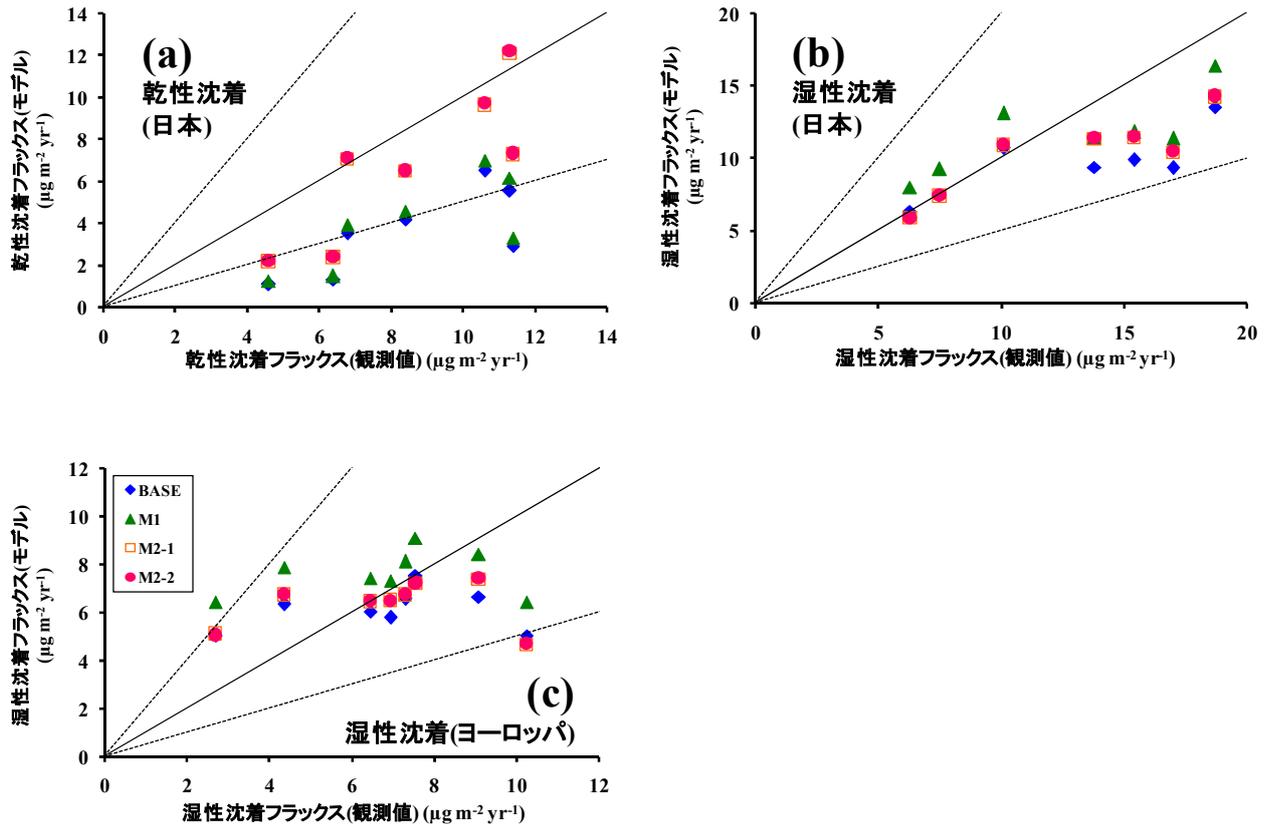
注1) モデル計算値は2007～2009年の平均値及び標準偏差(エラーバー)。

注2) 対馬については、国設対馬酸性雨測定所、及び対馬が位置するモデルグリッド内に存在する全ての一般環境測定局における、「有害大気汚染物質モニタリング調査」による水銀の各測定結果(2007～2009年の平均値及び標準偏差(エラーバー))も示した。

3) 水銀の大気沈着フラックス

図(4)-11に、国内及びヨーロッパにおける水銀(Hg(II) + Hg(P))の乾性・湿性沈着フラックスの観測値とモデル計算値との関係を示す。乾性沈着フラックスについて、Hg + Brモデルは観測値を大きく過小評価したのに対し、Hg + Br/O₃モデルでは北海道の2サイト(図(4)-2のA及びB)を除きその再現性が大きく向上した。これは、O₃による大気中Hg(0)酸化速度がBrによる同酸化速度よりも大きいことから、Hg(0)のHg(II)

への酸化量及びHg(II)の乾性沈着量の各モデル計算値がBrのみの場合と比べて増大するためであると考えられる。一方、湿性沈着フラックスについては、O₃によるHg(0)酸化反応の有無によるモデル計算値の違いは乾性沈着の場合と比べて小さかった。しかしながら、Holmes et al.¹²⁾が行ったGEOS-Chem-Hgによるモデル研究では、BrによるHg(0)酸化反応系のみを組み込んだ場合、Br濃度が低いアメリカ南東部における湿性沈着フラックスの季節変動パターンを捉えることができなかつたのに対し、O₃及びOHによる各酸化反応を組み込んだモデルでは再現できたと報告している。以上のことから、低～中緯度域における水銀の大気沈着、特に乾性沈着フラックスのモデル推計精度を向上させるためには、O₃によるHg(0)酸化反応を組み込むことが必要であると結論できる。



図(4)-11 水銀(Hg(II) + Hg(P))の年間総大気沈着フラックスの観測値(横軸)とモデル計算値(縦軸)との関係
 注) (a)国内の7サイト(図4-2のA～G)における乾性沈着フラックス、(b)同7サイトにおける湿性沈着フラックス、(c)ヨーロッパの8サイトにおける湿性沈着フラックス。国内の乾性・湿性沈着フラックスの観測値は2003～2005年の平均値⁴²⁾、同モデル計算値は2007～2009年の平均値。ヨーロッパの湿性沈着フラックスは、観測値⁴³⁾、モデル計算値ともに2007年の値。図中の実線は観測値：モデル計算値=1:1を、点線はファクター2をそれぞれ表す。

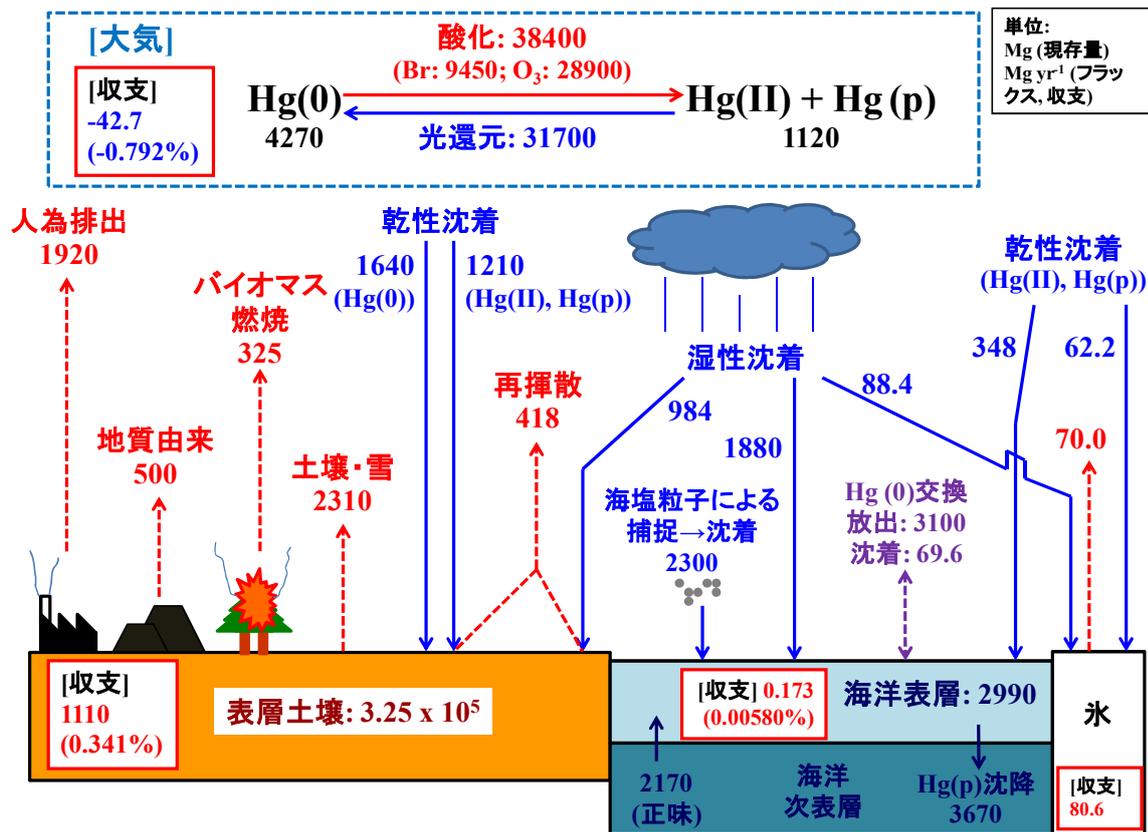
(3) 水銀マルチメディアモデルによる水銀の循環挙動の解析及び将来予測

1) 全球及び日本における水銀収支

図(4)-12及び図(4)-13に、M2-2による全球及び日本における水銀収支の各モデル推計結果を示す。大気及び海洋表層の各現存量、及びフラックスは、2007～2009年の年平均値である。また、表層土壌の現存量は、土壌の深さ及び乾燥密度をそれぞれ15 cm及び 1.3 g cm^{-3} として算出した。

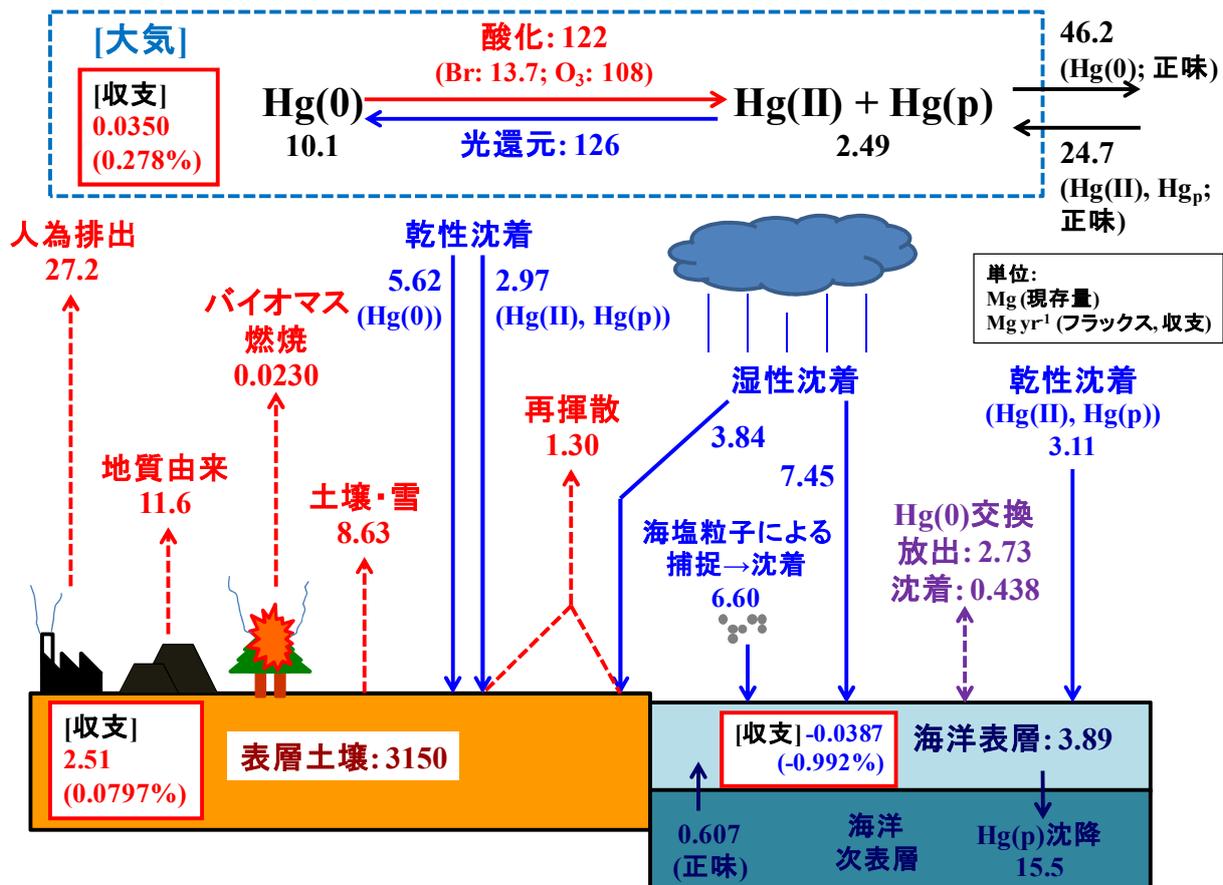
全球では、人為大気排出及び地質由来の大気放出により年間2420 Mgの水銀が循環系内に新たにインプ

ットされるが、各環境媒体(大気、表層土壌、海洋表層、及び氷)における収支より、その45.9% (1110 Mg) 及び3.33% (80.6 Mg)に相当する量が表層土壌及び氷にそれぞれ蓄積し、52.6% (1270 Mg)に相当する量が海洋次表層以深に移動・蓄積すると推定された。この海洋次表層以深に移動・蓄積する量は、海洋表層から次表層への正味の移動量(Hg(P)の沈降水量(3670 Mg)から、次表層から表層への正味の移動フラックス(表層(混合層)への正味の取込量及びEkman pumpingによる表層への輸送フラックスの総和; 2170 Mg)を差し引いた値)の84.8%に相当する。



図(4)-12 水銀の全球収支のモデル推定結果(M2-2)

同様に、日本では、人為排出及び地質由来の放出により新たにインプットされる水銀(年間38.8 Mg)のうち、55.4% (21.5 (46.2-24.7) Mg)に相当する量が領域外へ大気輸送され、6.47% (2.51 Mg)及び38.1% (14.8 Mg)に相当する量が表層土壌及び海洋次表層以深に移動・蓄積すると推定された。正味で領域外へ大気輸送される水銀は、領域内での人為排出量(27.2 Mg)の79.0%に相当する。また、Hg(II)及びHg(P)は正味で年間24.7 Mgが領域内に大気輸送されると推計されたが、その97.0% (24.0 Mg)に相当する量がHg(II)あるいはHg(P)として領域内に大気沈着し、残りはHg(0)に還元されると見積もられた。



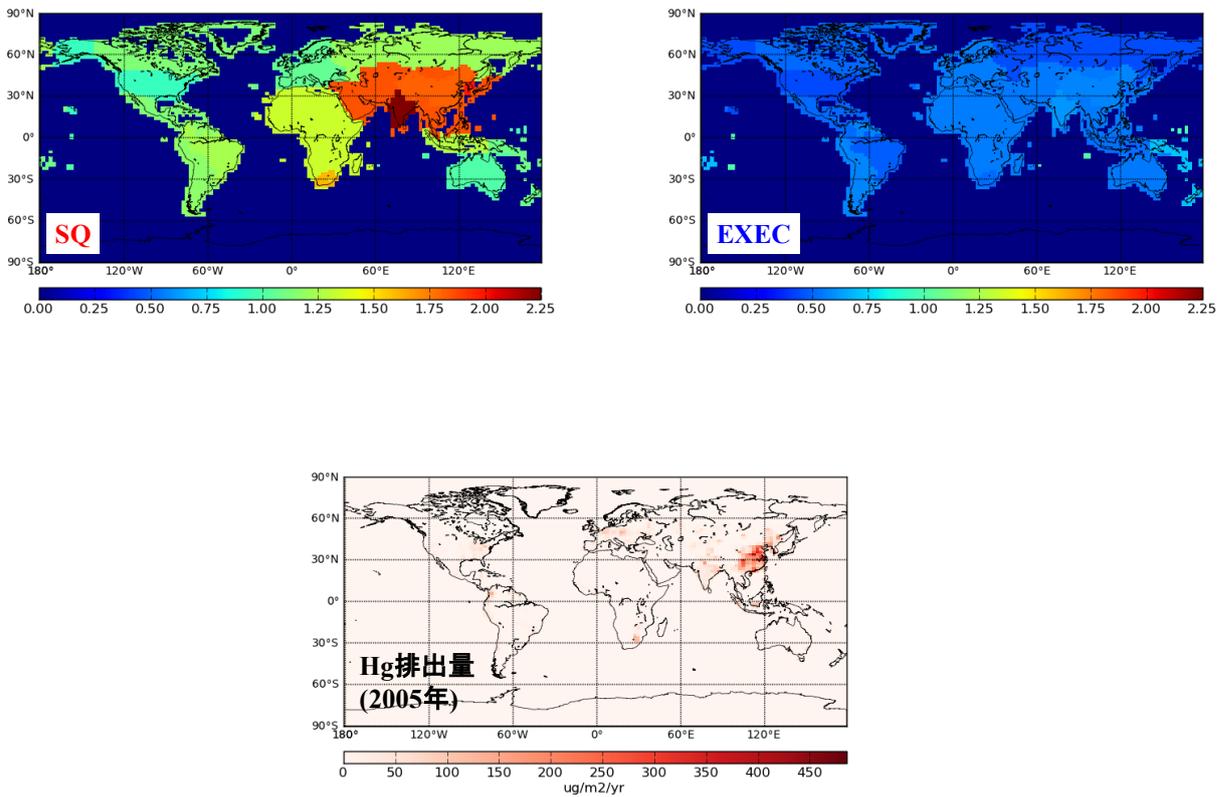
図(4)-13 日本(図(4)-2の赤線で囲った領域)における水銀収支のモデル推定結果(M2-2)

なお、GEOS-Chem-Hgには、水銀の陸域から海洋への河川経路での流出フラックス及び海洋内での水平方向の輸送フラックスは組み込まれていない。前者については、特に沿岸域で、河川経路で流入した水銀により海洋表層中水銀濃度が上昇し、それにより海洋表層から大気へのHg(0)放出フラックスが増大することが考えられる。^{44, 45)} 後者についても、海洋生態系の水銀汚染、特に魚介類への水銀濃縮を評価する上で、海洋に大気沈着した水銀が海流によりどこにどの程度輸送されるのか定量的に把握する必要がある。したがって、これらの過程をどのようにモデルに組み込むか、今後検討する必要がある。

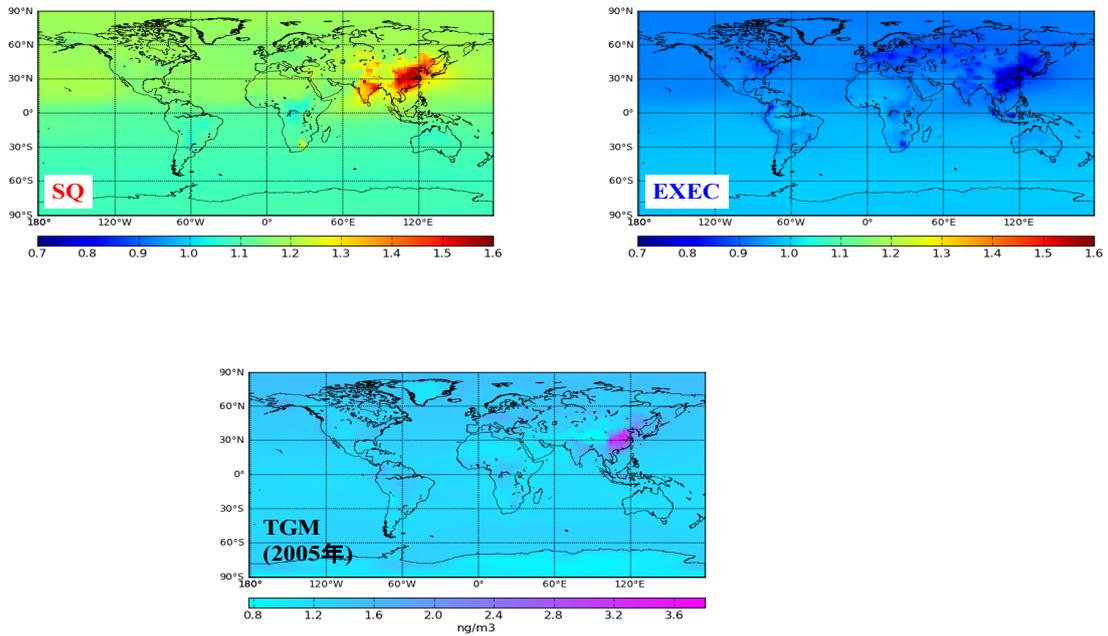
2) 将来予測

図(4)-14、(4)-15及び(4)-16に、SQ、EXECの各水銀人為大気排出量予測シナリオ(図(4)-3及び表(4)-2)による2050年の水銀の人為排出量、地表層大気中TGM濃度及び総大気沈着フラックスの各モデル予測値の、2005年現在の各モデル計算値に対する比率の全球分布をそれぞれ示す。TGM濃度及び水銀総沈着フラックスは、2007～2009年の気象データにより計算した結果の年平均値である。

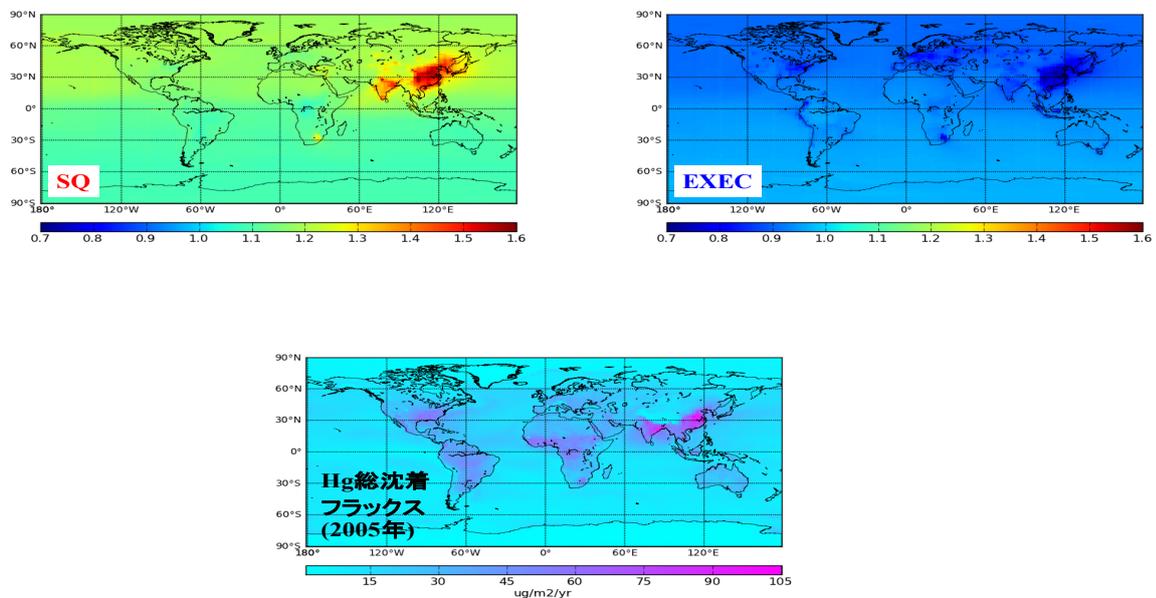
TGM濃度、水銀総沈着フラックスともに、人為排出量の増大シナリオ(SQ)及び減少シナリオ(EXEC)の各影響はいずれも排出源地域とその周辺で明確に表れ、それほど世界の広範囲には及ばないと推察された。しかし、人為排出量が現在世界最大である中国を中心とするアジア地域においては、人為排出量の増大及び減少の各影響が最も強く表れると推定され、同地域において水銀排出抑制対策を早急に実行することが、同地域の水銀汚染の進行を防止するために必要であると考えられる。また、排出源の少ない南半球では人為排出量の増減の影響は小さく、半球間の水銀の大気輸送量も小さいと見積もられた。



図(4)-14 SQ (左上)、EXEC (右上)の各シナリオによる2050年の水銀の人為大気排出量の予測値の、2005年現在の排出量(GEIA2005; 左下)に対する比率



図(4)-15 SQ (左上)、EXEC (右上)の各シナリオによる2050年の地表層大気中TGM濃度(年平均値)のモデル予測値の、2005年現在の同モデル計算値(左下)に対する比率



図(4)-16 SQ (左上)、EXEC (右上)の各シナリオによる2050年の水銀の年間総大気沈着フラックスのモデル予測値の、2005年現在の同モデル計算値(左下)に対する比率

5. 本研究により得られた成果

多媒体モデルとしては、米国航空宇宙局が開発した全球大気化学輸送モデルGEOS-Chemの大気－陸域－海洋連結型水銀モデルを利用し、その各素過程のパラメータ化手法の検証及び最適化を行いながら、比較的推計精度の高いモデルを完成させた。

さらに、このモデルを使用して水銀の循環挙動解析を行った結果、全球及び日本における水銀収支を概ね明らかにすることができた。また、将来予測シナリオを適用して大気中の水銀濃度、水銀総沈着フラックスを予測したが、人為排出量の増大シナリオ(SQ)及び減少シナリオ(EXEC)の各影響はいずれも排出源地域とその周辺で明確な変化が表れ、全球の広範囲までにはそれほど及ばないと推察された。しかし、人為排出量が現在世界最大である中国等を中心とするアジア地域においては、人為排出量の増大及び減少の各影響が最も強く表れると推定され、同地域において水銀排出抑制対策を早急に実行することが、同地域の水銀汚染の進行を防止するために重要であると考えられた。

(1) 科学的意義

「はじめに」にも述べたように、日本を含めたアジアにおける水銀のモニタリング態勢の構築は欧米に比べて立ち遅れている状況にある。モニタリングデータ、特に1時間値の連続測定値は、時間変動、日変動、季節変動をとらえる上で非常に重要である。

モニタリングデータが不足している現状においては、モデルシュミレーションがこれら現状を推定するツールとして重要な役割を果たすが、モデルの信頼性の検証が重要であり、また、水銀は人為的排出のみでなく陸地や海面からの揮散が考えられることから多媒体を対象とする必要がある。

本研究においてはこれらの課題を解決すべき検討を行った結果、これまで研究の少なかった比較的推計精度の高い水銀多媒体解析モデルを完成させることができたことは大きな成果といえる。

さらに、このモデルを使用して水銀の循環挙動解析を行った結果、これまであまり明らかにされていなかった、全球及び日本における水銀収支を概ね明らかにすることができた。特に、人為起源のみでなく、土壌、地質、海面由来の放出量がかなりあることが明らかとなった。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない

<行政が活用することが見込まれる成果>

本研究では、開発したモデルに、AMAP/UNEPの将来予測シナリオを一部適用して大気中の水銀濃度、水銀総沈着フラックスを予測(2050年)したが、人為排出量の増大シナリオ(SQ)及び減少シナリオ(EXEC)の各影響はいずれも排出源地域とその周辺で明確な変化が表れることが判明した。また、人為排出量が現在世界最大である中国等を中心とするアジア地域においては、人為排出量の増大及び減少の各影響が最も強く表れると推定された。

これらの推計結果は、同地域において水銀汚染の進行を防止するため、水銀排出抑制対策を早急に実行することが重要であることを示唆しており、本研究の成果は、国や都道府県等の行政が排出防止対策推進施策に十分活用することが見込まれる。

なお、本研究の成果については、今後も引き続き報告、啓発に努めていきたい。

6.国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

7.研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文(査読あり)>

<査読付論文に準ずる成果発表>

特に記載すべき事項はない。

<その他誌上発表(査読なし)>

特に記載すべき事項はない。

(2) 口頭発表(学会等)

1)池本久利, 高橋克行, 羽染 久, 植田洋匡: 第51回大気環境学会(2010年)

「全国の大気中水銀濃度の分布と経年変化」

2) H. Ikemoto, K. Takahashi, H. Hasome, H. Ueda and T. Kikuchi: 10th International Conference on Mercury as a Global Pollutant, Halifax, Nova Scotia, Canada, 2011

“Analysis of atmospheric mercury monitoring data in Japan from 2001 to 2008 – spatial and temporal variations and emission source attribution –“

3) 池本久利, 菊地哲郎, 高橋克行, 植田洋匡, 羽染 久: 第52回大気環境学会年会(2011)

「ボックスモデルによる大気－陸域－海洋間の水銀循環の検討」

4) 菊地哲郎, 池本久利, 高橋克行, 羽染 久, 植田洋匡: 第53回大気環境学会年会(2012)、 GEOS-Chem-Hg

モデルによる大気 - 海洋 - 陸域間の水銀循環のシミュレーション—計算条件の検討—

(3) 出願特許

特に記載すべき事項はない。

(4) シンポジウム、セミナー等の開催(主催のもの)

1) 琵琶湖流域環境セミナー(平成24年3月3日、滋賀県立大学A2棟201講義室、観客90名)

テーマ2; 世界の水銀問題と日本の現状

(5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない

(6) その他

特に記載すべき事項はない。

8. 引用文献

- 1) Bash, J. O., P. Bresnahan, and D. R. Miller, 2007: Dynamic surface interface exchanges of mercury: a review and compartmentalized modeling framework. *Journal of Applied Meteorology and Climatology*, 46, 1606-1618.
- 2) Soerensen, A. L., E. M. Sunderland, C. D. Holmes, D. J. Jacob, R. M. Yantosca, H. Skov, J. H. Christensen, S. A. Strode, and R. P. Mason, 2010: An improved global model for air-sea exchange of mercury: high concentrations over the North Atlantic. *Environmental Science and Technology*, 44, 8574-8580.
- 3) Wilson, S., J. Munthe, K. Sundseth, K. Kindbom, P. Maxson, J. Pacyna, and F. Steenhuisen, 2010: Updating historical global inventories of anthropogenic mercury emissions to air. AMAP Technical Report, No. 3, Arctic Monitoring and Assessment Programme, Oslo, Norway.
- 4) Lin, C.-J., L. Pan, D. G. Streets, S. K. Shetty, C. Jang, X. Feng, H.-W. Chu, and T. C. Ho, 2010: Estimating mercury emission outflow from East Asia using CMAQ-Hg. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 1853-1864.
- 5) Pan, L., C.-J. Lin, G. R. Carmichael, D. G. Streets, Y. Tang, J.-H. Woo, S. K. Shetty, H.-W. Chu, T. C. Ho, H. R. Friedli, and X. Feng, 2010: Study of atmospheric mercury budget in East Asia using STEM-Hg modeling system. *Science of the Total Environment*, 408, 3277-3291.
- 6) 環境省, 2011: 有害大気汚染物質測定方法マニュアル(平成23年3月改訂), http://www.env.go.jp/air/osen/manual2/pdf-rev1103/01_chpt1-5-2.pdf.
- 7) Barnes, S. L., 1964: A technique for maximizing details in numerical weather map analysis, *Journal of Applied Meteorology*, 3, 396-409.
- 8) Barnes, S. L., 1973: Mesoscale objective analysis using weighted time-series observations, NOAA Technical Memorandum ERL NSSL-62, National Severe Storms Laboratory, Norman, OK.
- 9) Koch, S. E., M. desJardins, and P. J. Kocin, 1983: An interactive Barnes objective analysis scheme for use with satellite and conventional data. *Journal of Climate and Applied Meteorology*, 22, 1487-1503.
- 10) Bey, I., D. J. Jacob, R. M. Yantosca, J. A. Logan, B. Field, A. M. Fiore, Q. Li, H. Liu, L. J. Mickley, and M. Schultz, 2001: Global modeling of tropospheric chemistry with assimilated meteorology: Model description and evaluation. *Journal of Geophysical Research*, 106, 23073-23096.
- 11) Rienecker, M., 2008: File Specification for GEOS-5 DAS Gridded Output. Document No. GMAO-1001v6.4, Global Modeling and Assimilation Office, Goddard Space Flight Center, Greenbelt, MD.
- 12) Holmes, C. D., D. J. Jacob, E. S. Corbitt, J. Mao, X. Yang, R. Talbot, and F. Slemr, 2010: Global atmospheric model for mercury including oxidation by bromine atoms. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 12037-12057.
- 13) Pacyna, E. G., J. M. Pacyna, K. Sundseth, J. Munthe, K. Kindbom, S. Wilson, F. Steenhuisen, and P. Maxson, 2010: Global emission of mercury to the atmosphere from anthropogenic sources in 2005 and projections to 2020. *Atmospheric Environment*, 44, 2487-2499.
- 14) Selin, N. E., D. J. Jacob, R. M. Yantosca, S. Strode, L. Jaeglé, and E. M. Sunderland, 2008: Global 3-D land-ocean-atmosphere model for mercury: Present-day versus preindustrial cycles and anthropogenic enrichment factors for deposition. *Global Biogeochemical Cycles*, 22, GB2011.
- 15) Pirrone, N., S. Cinnirella, X. Feng, R. B. Finkelman, H. R. Friedli, J. Leaner, R. Mason, A. B. Mukherjee, G. B. Stracher, D. G. Streets, and K. Telmer, 2010: Global mercury emissions to the atmosphere from

- anthropogenic and natural sources. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 5951-5964.
- 16) Friedli, H. R., A. F. Arellano, S. Cinnirella, and N. Pirrone, 2009: Initial estimates of mercury emissions to the atmosphere from global biomass burning. *Environmental Science and Technology*, 43, 3507-3513.
- 17) Liu, H., D. J. Jacob, I. Bey, and R. M. Yantosca, 2001: Constraints from ^{210}Pb and ^7Be on wet deposition and transport in a global three-dimensional chemical tracer model driven by assimilated meteorological fields. *Journal of Geophysical Research*, 106, 12109-12128.
- 18) Wesely, M. L., 1989: Parameterization of surface resistance to gaseous dry deposition in regional-scale numerical models. *Atmospheric Environment*, 23, 1293-1304.
- 19) Lindqvist, O., and H. Rodhe, 1985: Atmospheric mercury – a review. *Tellus*, 37B, 136-159.
- 20) Lin, C.-J., and S. O. Pehkonen, 1999: The chemistry of atmospheric mercury: a review. *Atmospheric Environment*, 33, 2067-2079.
- 21) Sommar, J., O. Lindqvist, and D. Strömberg, 2000: Distribution equilibrium of mercury (II) chloride between water and air applied to flue gas scrubbing. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 50, 1663-1666.
- 22) Andersson, M. E., K. Gärdfeldt, I. Wängberg, and D. Strömberg, 2008: Determination of Henry's law constant for elemental mercury. *Chemosphere*, 73, 587-592.
- 23) Carpi, A., and S. E. Lindberg, 1998: Application of a teflonTM dynamic flux chamber for quantifying soil mercury flux: Tests and results over background soil. *Atmospheric Environment*, 32, 873-882.
- 24) Zhang, H., S. E. Lindberg, F. J. Marsik, and G. J. Keeler, 2001: Mercury air/surface exchange kinetics of background soils of the Tahquamenon River watershed in the Michigan Upper Peninsula. *Water, Air, and Soil Pollution*, 126, 151-169.
- 25) 丸本幸治, 坂田昌弘, 2005: 土壌からの水銀発生量とその変動要因, 地球化学, 39, 183-196.
- 26) Lin, C.-J., M. S. Gustin, P. Singhasuk, C. Eckley, and M. Miller, 2010: Empirical models for estimating mercury flux from soils. *Environmental Science and Technology*, 44, 8522-8528.
- 27) 産業技術総合研究所地質調査総合センター: 海と陸の地球化学図,
<http://riodb02.ibase.aist.go.jp/geochemmap/index.htm>.
- 28) Kim, Y.-H., 2010: Distribution of mercury and methylmercury in sediment, freshwater fish and human blood in South Korea. Proceedings of NIMD Forum 2010, National Institute for Minamata Disease, Kumamoto, Japan, http://www.nimd.go.jp/english/kenkyu/nimd_forum/nimd_forum_2010/session-A-2.pdf.
- 29) Hall, B., 1995: The gas phase oxidation of elemental mercury by ozone. *Water, Air, and Soil Pollution*, 80, 301-315.
- 30) Pal, B., and P. A. Ariya, 2004: Studies of ozone initiated reactions of gaseous mercury: kinetics, product studies, and atmospheric implications. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6, 572-579.
- 31) Steffen, A., T. Douglas, M. Amyot, P. Ariya, K. Aspö, T. Berg, J. Bottenheim, S. Brooks, F. Cobbett, A. Dastoor, A. Dommergue, R. Ebinghaus, C. Ferrari, K. Gärdfeldt, M. E. Goodsite, D. Lean, A. J. Poulain, C. Schertz, H. Skov, J. Sommar, and C. Temme, 2008: A synthesis of atmospheric mercury depletion event chemistry in the atmosphere and snow. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 1445-1482.
- 32) Corbitt, E. S., D. J. Jacob, C. D. Holmes, D. G. Streets, and E. M. Sunderland, 2011: Global source-receptor relationships for mercury deposition under present-day and 2050 emissions scenarios. *Environmental Science*

- and Technology*, 45, 10477-10484.
- 33) AMAP/UNEP, 2008: Technical Background Report to the Global Atmospheric Mercury Assessment. Arctic Monitoring and Assessment Programme / UNEP Chemicals Branch, http://www.chem.unep.ch/mercury/Atmospheric_Emissions/Technical_background_report.pdf.
 - 34) UNEP, 2013: Global Mercury Assessment 2013: Sources, Emissions, Releases and Environmental Transport. UNEP Chemicals Branch, Geneva, Switzerland, <http://www.unep.org/PDF/PressReleases/GlobalMercuryAssessment2013.pdf>.
 - 35) Lindberg, S., R. Bullock, R. Ebinghaus, D. Daniel Engstrom, X. Feng, W. Fitzgerald, N. Pirrone, E. Prestbo, and C. Seigneur, 2007: A synthesis of progress and uncertainties in attributing the sources of mercury in deposition. *Ambio*, 36, 19-32.
 - 36) Carmichael, G. R., T. Sakurai, D. Street, Y. Hozumi, H. Ueda, S. U. Park, C. Fung, Z. Han, M. Kajino, M. Engardt, C. Bennet, H. Hayami, K. Sartelet, T. Holloway, Z. Wang, A. Kannari, J. Fu, K. Matsuda, N. Thongboonchoo, and M. Amann, 2008: MICS-Asia II: The model intercomparison study for Asia Phase II methodology and overview of findings. *Atmospheric Environment*, 42, 3468-3490.
 - 37) Han, Z., T. Sakurai, H. Ueda, G. R. Carmichael, D. Streets, H. Hayami, Z. Wang, T. Holloway, M. Engardt, Y. Hozumi, S. U. Park, M. Kajino, K. Sartelet, C. Fung, C. Bennet, N. Thongboonchoo, Y. Tang, A. Chang, K. Matsuda, and M. Amann, 2008: MICS-Asia II: Model intercomparison and evaluation of ozone and relevant species. *Atmospheric Environment*, 42, 3491-3509.
 - 38) Ma, M., D. Wang, R. Sun, Y. Shen, and L. Huang, 2013: Gaseous mercury emissions from subtropical forested and open field soils in a national nature reserve, southwest China. *Atmospheric Environment*, 64, 116-123.
 - 39) Edwards, G. C., and D. A. Howard, 2012: Air-surface exchange measurements of gaseous elemental mercury over naturally enriched and background terrestrial landscapes in Australia. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 12, 27927-27954.
 - 40) Soerensen, A. L., H. Skov, D. J. Jacob, B. T. Soerensen, and M. S. Johnson, 2010: Global concentrations of gaseous elemental mercury and reactive gaseous mercury in the marine boundary layer. *Environmental Science and Technology*, 44, 7425-7430.
 - 41) <https://github.com/noelleselin/HgBenchmark>.
 - 42) Sakata, M., and K. Asakura, 2008: Evaluating relative contribution of atmospheric mercury species to mercury dry deposition in Japan. *Water, Air, and Soil Pollution*, 193, 51-63.
 - 43) Heavy metals and POP measurements, 2007. EMEP/CCC-Report 3/2009, Norwegian Institute for Air Research, Kjeller, Norway, 2009. <http://www.nilu.no/projects/ccc/reports/cccr3-2009.pdf>.
 - 44) Fu, X., X. Feng, G. Zhang, W. Xu, X. Li, H. Yao, P. Liang, J. Li, J. Sommar, R. Yin, and N. Liu, 2010: Mercury in the marine boundary layer and seawater of the South China Sea: Concentrations, sea/air flux, and implication for land outflow. *Journal of Geophysical Research*, 115, D06303.
 - 45) Fisher, J. A., D. J. Jacob, A. L. Soerensen, A. L., H. M. Amos, A. Steffen, and E. M. Sunderland, 2012: Riverine source of Arctic Ocean mercury inferred from atmospheric observations. *Nature Geoscience*, 5, 499-504.

Research for Measurement, Dynamics, and Control of Long-distance Transboundary Migration of Atmospheric Mercury Using Mountain as Observation Tower

Principal Investigator: Osamu NAGAFUCHI

Institution: The University of Shiga Prefecture
2500 Hassaka-cyo, Hikone city, Shiga Prefecture, 522-8533, JAPAN
Tel: +81-749-28-8309 / Fax: +81-749-28-9583
E-mail: nagafuti@ses.usp.ac.jp

Cooperated by: Toyama Prefectural University, Toyohashi University of Technology, Japan
Environmental Sanitation Center

[Abstract]

Key Words: Mercury, Long-range Transportation, Mountainous Area, Free Troposphere and Boundary Layer, Multimedia Model

In recent years, the United Nations Environment Programme (UNEP) has called for reductions in mercury discharges to the environment in countries around the world and for reductions in associated health risks. Research into transboundary movement of mercury, deposition of mercury in polar regions, and atmospheric mercury concentrations in highlands, for example, is considered to be indispensable. However, Japan carries out almost no monitoring of mercury in mountainous and remote areas.

In order to clarify the fate and transport of atmospheric mercury in Japan and the East Asia, we have researched following topics. First, we observed mercury, ozone, chlorine monoxide, and sulfate on the top of Mt.Fuji (3776 m) and Mt.Norikura (2783 m), which are located in free convection layer. Second, we installed the passive Hg sampler, at several altitudes of Mt. Fuji and Mt.Ibuki, in order to evaluate vertical distribution. Hg monitoring was also held at islands, Yakushima, Tsushima and Okinawa Is, respectively. Third, we observed rain water at mountainous and Islands experimental sites. We also sampled rime and snow at several sites in Japan. Forth, we measured tree-ring core and sediment core samples to evaluate the history of atmospheric pollution. In order to conduct these sampling, we developed Hg passive sampler and rainwater sampling device for Hg. After that, we developed Hg environment multi-media model (GEOS-Chem-Hg). And we adopted some measured datasets to its parameters. Then we did scenario analysis.

First we successfully developed new sampling methods of the passive Hg sampler and the rainwater collecting system, respectively. From these measurements, it is clear that the high Hg

concentration was mainly observed when the air mass comes from the East Asia continent. The high correlation was observed between Hg and As, Te, In, respectively. From the rainwater results, the fluctuation of Hg concentration was relay on Hg (p) concentration in rainwater. Tree-ring samples which were collected at Yakushima site indicatethat the increasing of Hg concentration was observed just before 30 years from now. The result of the scenario analysis employing environmental multi-media model, it is important to do various actions to reduce Hg emission from anthropogenic sources in East A

研究の背景

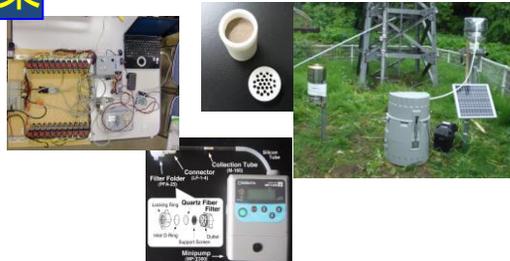
東アジアの水銀排出量→世界の30%
地球上を移流する水銀の50%はアジア起源



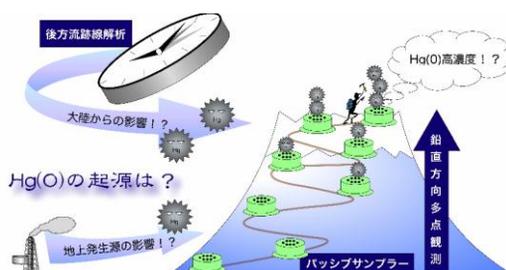
日本における水銀のモニタリング体制
→未整備→早急な水銀の動態解析が必要

研究の結果

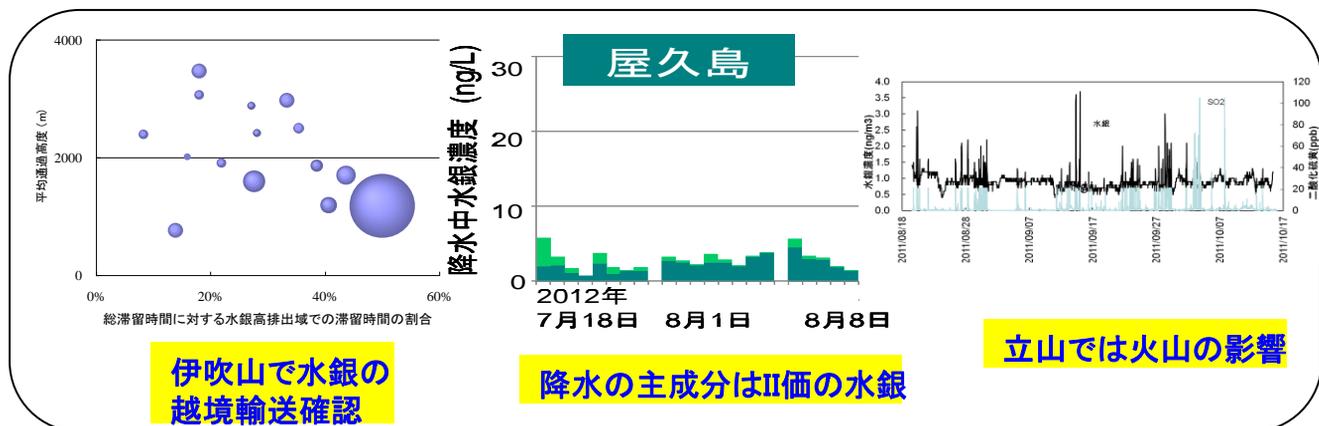
装置の開発、分析法の開発



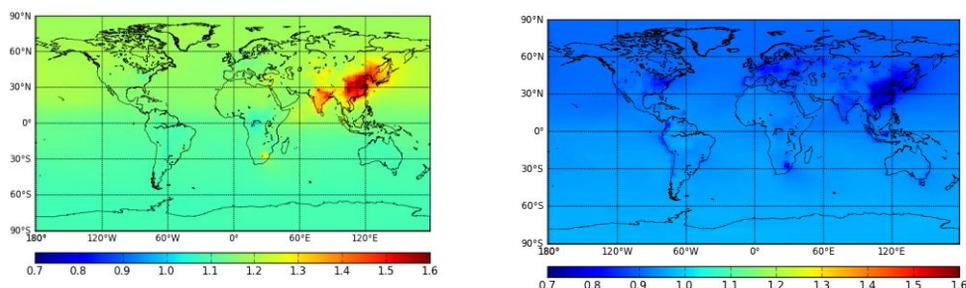
フィールド計測



動態解析



マルチメディアモデルの開発



本研究において東アジア地域における大気中水銀の動態に関する知見を収集できた。今秋に水銀条約締結されるが、今後、東アジアにおける大気中水銀の削減、制御に関する政策決定に資する知見として活用が見込まれる。