

人間活動および天然の放出源が大気中水銀濃度に与える影響と大気中水銀の
湿性沈着過程に関する研究

2010年 9月

丸 本 幸 治

要 旨

本論文は、広域大気汚染物質として認識されている水銀 (Hg) の放出源、並びに輸送と沈着現象について、調査、研究した成果をまとめたものである。

第1章は、本研究を遂行する上での背景と目的について述べた。日本を含む東アジア地域は、大気中への人為的な Hg 放出量が多い地域である。しかしながら、その影響を評価するための観測データは不足している。本研究では、日本国内において大気および降水中の Hg を観測することにより、国内外における Hg 放出源の影響を評価し、大気中 Hg の輸送および沈着の過程を明らかにすることを目的とした。

第2章では、日本国内で人為的な Hg 放出が最も多い地域の一つである首都圏において、大気中 Hg の濃度変動要因の解析と水銀以外の化学成分の観測データを用いた多変量解析により、Hg の放出源と湿性沈着現象について調べた。大気中の粒子状 Hg と降水中 Hg の主要な放出源として観測地点周辺のごみ焼却施設が導き出された。また、大気中の粒子状 Hg 濃度には、気温変動に伴うごみ焼却粒子へのガス状 Hg の分配が影響し、大気中 Hg の降水への取りこみには粒子状 Hg 以外にもガス状二価 Hg が寄与していることがわかった。一方、大気中のガス状 Hg は、周辺のごみ焼却施設や工業地帯等から放出される Hg および地表 (土壌) からの Hg 放出の影響を受けて濃度に変動していることがわかった。

第3章では、首都圏では高濃度の Hg を含む土壌を有する工場跡地等が点在し、それが大気中 Hg の主要な放出源となっている可能性があることから、土壌からの Hg 放出に着目した。関東地方の裸地土壌と森林土壌を対象に、Hg 放出フラックスの現地観測と室内でのパラメータ実験を実施した。その結果、高濃度の Hg を含有する土壌ほど大気への Hg 放出フラックスが大きいことがわかった。また、温度、日射量、土壌水分量、土壌中有機物の質と量のそれぞれが放出フラックスに影響することが確認された。とりわけ、温度の影響が大きかった。そのため、Hg フラックスは地表面温度のみをパラメータとした簡単なモデルで表現できることがわかった。このモデルを用いて、2002年1年間の地表面温度の推定値から計算した Hg 放出量は、年間 $38\sim 300\mu\text{g m}^{-2}$ であった。この量は関東地方南部の人為放出源からの Hg 排出量約 $200\mu\text{g m}^{-2}$ と同程度であることから、土壌表面からの Hg 放出が大気中 Hg にとって重要な放出源であることが明らかとなった。

第4章では、国外で放出された物質の長距離輸送による影響に着目した。すなわち、アジア大陸からの物質輸送の影響を受けやすい日本海側の松江市において、大気および降水中の Hg 濃度と他の化学成分、並びにアジア大陸由来物質の指標となる鉛同位体比を観測した。松江市では、冬季および春季の黄砂時には鉛同位体比が他の季節よりも高くなり、アジア大陸の大気中における観測値に近づいた。これらの時期には、大気中の粒子状 Hg 濃度が高く、Hg の湿性沈着量も多かった。また、大気中の粒子状 Hg 濃度は大陸由来物質の影響を強く受ける鉛や非海塩性硫酸イオンの濃度と有意な正の相関関係がみられた。得られた観測データをもとに、金属の地殻に対する濃縮係数や大気 - 降水間における洗浄比を用いた解析を行なった。その結果、松江市では夏季に大気中のガス状二価 Hg の降水への取り込みが支配的になるが、冬季に湿性沈着する水銀の大部分が大気中の粒子状 Hg に由来しており、その多くは大陸からの長距離輸送によって供給されていると推察された。

第5章は、本研究で得られた結果をまとめ、大気中のガス状 Hg および粒子状 Hg、並びに降水中の Hg について、それらの濃度変動に影響する国内の放出源や国外からの物質輸送の影響、並びに大気中 Hg の湿性沈着過程を総括した。

Summary of Doctoral Dissertation

Title of Doctoral Dissertation:

Study on Contribution of Anthropogenic and Natural Emission Sources to Mercury Concentration in Atmosphere and Wet Deposition Process of Atmospheric Mercury

Name: Marumoto Kohji

In recent years, atmospheric mercury has been recognized as a global pollutant. This thesis mainly comprises the contribution of anthropogenic and natural sources to the mercury concentration in atmosphere and the wet deposition process of atmospheric mercury.

Chapter 1 gives the background and objectives of this study which are to obtain useful information on the emission sources of atmospheric mercury including long range transport from the Asian continent and to investigate the wet deposition process of atmospheric mercury.

Chapter 2 presents the results on the atmospheric concentrations of gaseous and particulate mercury and the mercury wet deposition flux which were observed at a site in the Tokyo metropolitan area. The observation site was selected as one of the urban areas which have abundant anthropogenic emission sources. Observations of other 12 metals in airborne particulate matters and wet depositions were also conducted to obtain information on atmospheric mercury sources. Factor analysis using the data on metal concentrations indicates that municipal solid waste (MSW) incineration is one of the main sources of atmospheric particulate mercury and mercury in the wet depositions. On the other hand, gaseous mercury is also emitted from MSW incinerators around the observation site and industrial areas along the shores of Tokyo Bay because the extremely higher concentrations were observed when the wind was little or weak and blew from the direction of the bay. The gaseous mercury concentrations sometimes became higher in the daytime, compared to those in the nighttime. This indicates that mercury volatilization from soil and water surfaces depending on meteorological parameters such as temperature and solar radiation contributes to the atmospheric

gaseous mercury concentrations at this site.

The contribution of mercury release from soil surfaces to atmospheric gaseous mercury is evaluated in Chapter 3. The mercury fluxes from soil surfaces at two open-field sites in an urban area and a forest site located in the Kanto region were observed. The field observations showed that the mercury fluxes increased with increasing soil surface temperatures and solar radiation. Laboratory experiments which controlled temperature and soil moisture content were also conducted to obtain a better understanding of factors affecting the mercury flux. The results showed that temperature and soil moisture content affects the variations in mercury fluxes, which are dependent on soil types. They are strongly affected by temperature. Based on the results of the field observation and the laboratory experiments, the mercury fluxes at the study sites can be estimated approximately from the single parameter of soil surface temperature (within factor 3). The estimated annual mercury emission amounts at the sites were about 38 - 300 $\mu\text{g m}^{-2}$. These values were comparable to the emission amounts from the anthropogenic mercury sources in the southern part of the Kanto region (about 200 $\mu\text{g m}^{-2}$). Thus, it is suggested that mercury emission from soil surfaces is an important process governing the dynamics of atmospheric mercury.

In Chapter 4, the atmospheric concentrations of gaseous and particulate mercury and the mercury wet deposition fluxes were measured at Matsue City, which faces the Sea of Japan. The other chemical components (10 metals and 4 major ions) in airborne particulate matters and wet depositions were also measured to obtain useful information on the sources of atmospheric mercury including long-range transport from the Asian continent. In addition, lead isotope ratios in airborne particulate matters, one of the indicators of long-range transport from the Asian continent were measured. From the results of the seasonal variations of the concentrations of mercury and other components and lead isotope ratios, atmospheric particulate mercury concentrations were increased during winter and spring, especially Kosa periods due to the long-range transport from the Asian continent. In addition, analysis using the enrichment factor of particulate mercury based on elemental composition of crust and the scavenging ratio of mercury between airborne particulate matters and the wet depositions showed that the large portion of mercury in the wet depositions during winter originated from atmospheric particulate mercury but not gaseous mercury. These findings indicate that during winter

in Matsue, long-range transport of atmospheric particulate mercury from the Asian continent contributes primarily to the mercury wet deposition. In contrast, the mercury wet deposition flux during summer is dominated by the precipitation scavenging of gaseous Hg (i.e., Hg(II)).

The overall results of the present study were summarized in Chapter 5. Thus, it is clear that MSW incineration is one of main sources of atmospheric particulate mercury. On the other hand, various emission sources including release of mercury from soil surfaces contribute to atmospheric gaseous mercury. In regions facing the Sea of Japan, during winter and Kosa periods, long-range transport of atmospheric particulate mercury from the Asian continent contributes primarily to the mercury wet deposition. In addition, it is inferred that the precipitation scavenging of gaseous Hg is important for the wet deposition process of atmospheric mercury.

目 次

第 1 章 序論 1

図および表

第 2 章 首都圏西部における大気および降水中の Hg の計測と統計解析
による放出源推定 7

2.1 緒言 7

2.2 方法 9

2.2.1 観測地点

2.2.2 大気中のガス状 Hg の観測

2.2.3 大気浮遊粒子のサンプリングと Hg(p) の分析

2.2.4 降水のサンプリングと降水中の Hg の分析

2.2.5 Hg 以外の金属成分および Pb 同位体比の分析

2.3 結果 13

2.3.1 ガス状 Hg および Hg(p) の大気中濃度

2.3.2 Hg の降水中濃度と湿性沈着量

2.3.3 Hg 以外の金属成分の大気浮遊粒子中の濃度

2.3.4 Hg 以外の金属成分の降水中濃度と湿性沈着量

2.3.5 大気浮遊粒子および降水中の Pb/Zn 濃度比と Pb 同位体比

2.4 考察 18

2.4.1 多変量解析を用いた大気浮遊粒子および降水中の Hg の放出源
推定

2.4.2 高濃度要因解析による大気中ガス状 Hg の放出源の推定

2.4.3 気温変動に伴う大気中ガス状 Hg の濃度変動

2.4.4 三宅島の火山活動が大気および降水中の Hg に与える影響

2.5 結言 28

図および表

第3章 首都圏の土壤表面から放出される Hg フラックスの計測と変動	
要因の解明	51
3.1 緒言	51
3.2 方法	53
3.2.1 観測地点	
3.2.2 FC 法による Hg 放出フラックスの観測	
3.2.3 実験室内におけるパラメータ実験	
3.2.4 土壤中の Hg および有機炭素の濃度、並びに土壤 pH の測定	
3.3 結果	57
3.3.1 土壤中の Hg および TOC の濃度、土壤 pH	
3.3.2 土壤からの Hg 放出フラックスとその日周変動	
3.3.3 室内実験による温度および土壤水分量と Hg 放出フラックスとの関係	
3.4 考察	59
3.4.1 土壤から放出される Hg フラックスの変動要因の解析	
3.4.2 土壤表面からの Hg 放出量の推計	
3.5 結言	66

図および表

第4章 日本海側における大気および降水中の Hg の計測とアジア大陸	
由来物質の影響評価	81
4.1 緒言	81
4.2 方法	82
4.2.1 観測地点	
4.2.2 大気中のガス状 Hg の観測	
4.2.3 大気浮遊粒子および降水中の Hg の分析	
4.2.4 Hg 以外の化学成分と Pb 同位体比の分析	
4.3 結果	84
4.3.1 大気中のガス状 Hg および Hg(p)の濃度	
4.3.2 降水中の Hg の雨量加重平均濃度と湿性沈着量	
4.3.3 Hg 以外の化学成分の大気浮遊粒子中の濃度と湿性沈着量	

4.3.4	大気浮遊粒子および降水中の Pb/Zn 濃度比と Pb 同位体比	
4.4	考察	90
4.4.1	Hg 等化学成分の大気浮遊粒子中濃度と湿性沈着量の季節変動の要因	
4.4.2	金属成分の濃縮係数を用いた大気中 Hg の放出源および湿性沈着過程の評価	
4.4.3	洗浄比に基づく大気中 Hg の湿性沈着過程の評価	
4.4.4	大気中ガス状 Hg の高濃度要因解析	
4.5	結言	97

図および表

第 5 章	総合考察	115
参考文献		119
謝辞		135

第4章 序論

水銀(Hg)は、周期律表において亜鉛(Zn)やカドミウム(Cd)と同じⅡB族に属し、原子番号80、原子量200.59、常温で液体の唯一の金属（融点：-38.87℃、沸点：356.72℃）である。この金属は、電気抵抗が小さい、膨張率が高い温度範囲で一定、金(Au)や銀(Ag)と容易に合金をつくる（アマルガム化）など、他の金属にはみられない性質を有する。そのため、温度計や気圧計などの計測機器、蛍光灯や電池などの工業製品、医薬品、金の採掘など、人間活動に有用な金属として幅広い分野で利用されてきた。しかしながら、Hgは一般に生物に対する毒性が強く、有害な金属でもある。とりわけ、メチルHgの毒性は非常に強く、脳を毒物から保護する血液脳関門を通過し、メチルHg中毒特有の神経症を引き起こす。わが国の公害問題の原点である水俣病では、メチルHgを含む工場排水が水俣湾へ流入し、湾に生息する魚介類が汚染されたことにより、それを多量に摂食したヒトに甚大な健康被害が生じた。また、このとき胎児性水俣病が発見され、胎児を守る機能をもつ胎盤をメチルHgが容易に通過し、母体が曝露された場合、胎児にまで影響が及ぶことが明らかとなった（日本化学会編, 1977）。近年では、メチルHgに対する感受性が、成人期に比較して胎児期に高いことが報告されており（IPCS, 1990）、従来考えられてきたよりも低濃度の曝露による胎児への発達影響が注目されている（Grandjean et al., 1997; Myers et al, 2003）。水俣病の発生以来、日本を含む先進諸国においては、Hg系農薬の使用が禁止され、工業製品等へのHg使用量も段階的に減少している（OECD, 1995; UNEP, 2002）。しかし、Hgによる環境汚染の問題は、世界各地で現在もなお続いている。欧米では、酸性雨による土壌・湖沼の酸性化の問題が顕在化しているが、過去の使用により土壌や湖底堆積物に蓄積した無機Hgの溶出量の増大が指摘されている（Lindqvist, 1991 ; U.S. EPRI, 1996）。一方、発展途上国では、現在でも金採掘等に無機Hgが使用され、無機Hgおよび無機Hgから生成するメチルHgの人体および自然環境への影響が深刻な問題となっている（Akagi et al., 1995; Barbosa et al., 1995 ; Hacon et al., 1995、原田ほか, 1998）。これらを背景として、2003年6月に世界保健機関（World Health Organization; WHO）と国連食糧農業機関（Food

and Agriculture Organizations of the United Nations; FAO) が、メチル Hg の耐用週間摂取量を従来の $3.3 \mu\text{g kg}^{-1}$ 体重から $1.6 \mu\text{g kg}^{-1}$ 体重に引き下げることを勧告した (FAO/WHO, 2003)。わが国では、メチル Hg のヒトへの曝露経路として、魚介類の摂食が主であることから (弓田ほか, 1997; 日本公衆衛生協会, 2001)、厚生労働省より胎児およびその母親を対象とした「魚介類等の摂食に関する注意事項」が公表されている (厚生労働省医薬局食品保健部, 2003)。

図 1 に環境中における Hg の循環の模式図を示した。魚介類へのメチル Hg の蓄積は、水域へのメチル Hg の直接的な供給と、水域内における無機 Hg のメチル化に端を発する。水域への無機 Hg およびメチル Hg の供給源には、大気沈着と河川水および地下水の流入が主として挙げられる。揮発性の高い金属である Hg は、石炭燃焼やごみ焼却、非鉄金属精錬等の燃焼過程によって人為的に大気中に放出される (Nriagu and Pacyna, 1988)。一方で、火山活動および土壌表面や森林地帯、並びに海洋からの揮発等の自然要因によっても大気へと移動する (Nriagu, 1989)。大気中に放出された Hg は、最終的に降水等により水域へ移動する。また、陸域の土壌を経て、河川水もしくは地下水へ浸透し、最終的に水域へ輸送される。水域における無機 Hg は、揮発によって再び大気へと戻っていくものもあるが、一部は毒性の強いメチル Hg へと変化する (Schroeder and Munthe, 1998; 丸本, 坂田, 2000)。そして、水中のメチル Hg がプランクトン等に取り込まれ、食物連鎖網を介して連鎖の上位に位置する大型魚へと濃縮する。このような環境中における Hg の循環が明らかになった現在、Hg の健康リスクや環境リスクを評価する上で、大気中 Hg への関心が世界的に高まっている。

大気中の Hg は、ガス状の金属 Hg (ガス状 Hg^0) と二価 Hg (ガス状 Hg^{2+})、および粒子表面に吸着しているもしくはもともと粒子内に存在する Hg (粒子状 Hg, 以下、 Hg(p)) の主に 3 つの形態で存在している。一般大気中では、ガス状 Hg^0 が全 Hg の 95%程度を占めており、残りの約 5%がガス状 Hg^{2+} と Hg(p) として存在する (Lindqvist and Rodhe, 1985; Lindqvist, 1991)。ガス状 Hg^{2+} と Hg(p) は、その存在割合が小さいけれども、ガス状 Hg^0 に比べて、降水等の湿性沈着およびガスの拡散や重力沈降等の乾性沈着により除去されやすい。そのため、これらの Hg は環境中の水銀循環に大きく寄与する (Lindberg and Stratton, 1998) 一方、ガス状 Hg^0 は水に対して難溶性であるため、降水過程により除去されにく

い。また、乾性沈着速度も小さいと推定されている (Pai et al., 1997; Shia R. et al., 1998)。従って、ガス状 Hg^0 の大気中における滞留期間は 0.5~2 年と非常に長く、放出源から地表に到達するまでに数千 km も輸送されることが報告されている (Slemr et al., 1981; Weiss-Penzias et al., 2003)。そして、その一部は大気反応によりガス状 Hg^{2+} もしくは $\text{Hg}(\text{p})$ に変化し (Schroeder W. H. et al., 1991; Seigneur C. et al., 1994)、放出源から遠い地域の Hg 循環に寄与する。これらの知見から、大気中 Hg は広域的に拡散する環境汚染物質として認識されるようになり、国連欧州経済委員会 (United Nations Economic Commission for Europe; UNECE) によって 1983 年に発効された長距離越境大気汚染条約 (Convention on Long-Range Trans-boundary Air Pollution; LATAP) の議定書に、Hg に関する項目が記載された。また、国連環境計画 (United Nations Environmental Program; UNEP) は、これまでに得られた環境中 Hg の動態研究をまとめ、2002 年に「Global Mercury Assessment」を公表した (UNEP, 2002)。現在、この報告書を基に、大気中 Hg の越境輸送に対する国際的な取り組みについて、条約化に向けた議論が行われている。

大陸の東端に位置する日本では、偏西風および寒候期の季節風によってアジア大陸から輸送される有害大気汚染物質の影響が指摘されており (Satake H. and Yamane T., 1992; 大泉ほか, 1994; 市川, 藤田, 1994)、その主たる物質は、石炭燃焼によって放出される硫黄酸化物と考えられている。特に日本海側の地域でこの影響を強く受けることになる (藤田, 2002)。石炭燃焼は大気中 Hg の主要な放出源の一つであることから、Hg も硫黄酸化物と同様に日本国内に長距離輸送されている可能性があり、その影響を定量的に評価することが日本における Hg のリスクを評価する上で必要である。上述したように、大気中の Hg の挙動は、その形態によって大きく異なるため、日本国内外の放出源から放出される Hg の大気輸送量および水域への沈着量を正確に把握するには、大気中 Hg を可能な限り形態別に観測することが重要である。また、Hg の湿性沈着量を求めるために、降水中的 Hg 濃度も測定する必要がある。さらに、Hg 放出源における放出量とその変動要因等に関する情報も必要不可欠である。しかしながら、日本を含めた東アジア地域におけるこれらのデータは、欧米に比べて不足しており、Hg のリスクを評価するためには、大気中 Hg の動態を把握することが急務となってい

る。

そこで本研究では、日本国内において大気および降水中の Hg を観測することにより、日本の国内外における Hg 放出源の影響を評価し、また大気中 Hg がどのように輸送され、どのような過程で地表へと沈着するかを明らかにすることを目的とした。本論文では、はじめに、第 1 章にて本研究の背景と目的について述べた。そして、第 2 章では、日本国内で人為的な Hg 放出量が最も多い地域の一つである首都圏において、大気中のガスおよび粒子、並びに降水中の Hg 濃度を観測した結果をまとめた。大気・降水中の Hg 濃度と同時に、土壌由来物質および人為由来物質の指標となる化学成分 (Al、Ca、Cd、Fe、K、Mg、Mn、Na、Ni、Pb、V、Zn) の濃度と Pb 同位体比も観測し、統計解析を用いて首都圏の大気中 Hg に寄与する主要な放出源と輸送および沈着の過程について考察した。続いて第 3 章では、首都圏の工場跡地等には、過去に人為的に放出された Hg を多く含む汚染土壌が点在し (土田ほか, 1982; 高橋ほか, 1984; 広本ほか, 1997)、他の地域に比べても土壌中の Hg 濃度が高いことに着目して、首都圏における大気中 Hg への土壌揮発性 Hg の寄与について考察した。すなわち、土壌からの揮発は大気中 Hg の放出源の一つであることから、汚染土壌粒子に含まれる Hg だけでなく、その表面から放出される揮発性 Hg が大気環境に与える影響も考慮する必要がある。そこで、Hg 汚染土壌を対象に、揮発性 Hg の放出速度 (フラックス) の観測を実施し、その変動に影響する因子や気象条件を調べることにより、Hg 放出量を推計することを試みた。さらに、得られた推計値を人為放出源からの Hg 放出量 (津崎、朝倉, 2005) と比較した。第 4 章では、国外の放出源、つまりアジア大陸由来物質の長距離輸送による影響を評価するため、その影響を受けやすいと考えられる日本海側の島根県松江市において大気および降水中の Hg を観測した結果をまとめた。松江市では、大陸からの長距離輸送の指標となる非海塩性硫酸イオン (nss-SO_4^{2-})、Pb、Zn 等の化学成分濃度と Pb 同位体比も併せて観測した。最後に、第 5 章にて本研究で得られた結果をまとめ、日本国内外の Hg 放出源が大気環境に与える影響および沈着過程について、それぞれの観測点の地理的条件を基に考察した。本研究により得られた知見は、日本における Hg の環境リスクおよび健康リスクの評価を実施する上で基礎的なデータになると考えられる。また、急速な経済発展により、将来的に大気への

Hg 放出量が増大する可能性が高い東アジア地域において、その影響予測モデルを構築する上でも有用なデータとなることが期待される。

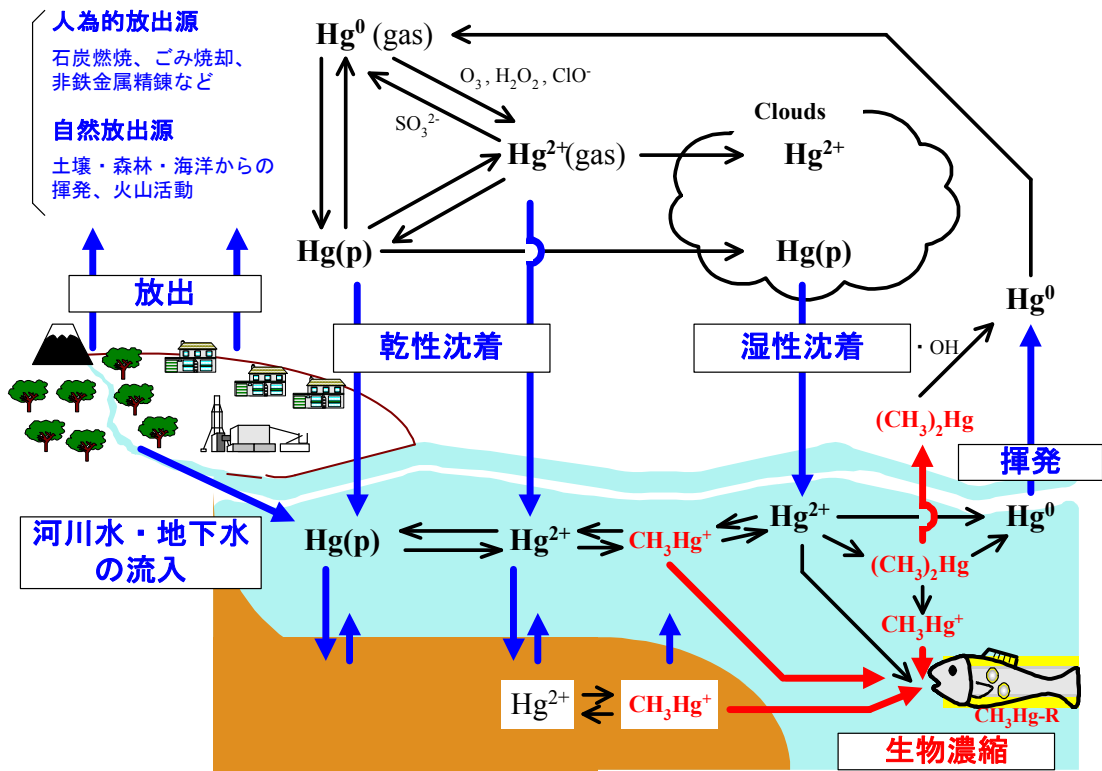


図1 環境中における Hg の循環

(青字は主に無機 Hg の動き、赤字はメチル Hg 等の有機 Hg の動き)

第2章 首都圏西部における大気および降水中の Hg の計測と統計解析による放出源推定

2.1 緒言

第1章で述べたように、人為的または自然的要因によって大気中に放出された Hg は様々な物理的、化学的作用を経て降水等の湿性沈着過程およびガス、粒子の重力沈降等の乾性沈着過程によって土壌や水域へと到達する。これらの Hg 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 (U.S. EPRI, 1994 ; 1996)。そのため、Hg 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 Hg の輸送と沈着の過程に関する情報は必要不可欠である。

大気中 Hg の放出源には、化石燃料の燃焼やごみの焼却処分、金採掘等の人為的なものがあり、地球全体での放出量は $2,000 - 3,000 \text{ ton yr}^{-1}$ (Pirroo et al., 1996) と推計されている。国によっては、自国内の人為放出源から放出される Hg 量を推計しているところもある。米国では、1994 年から 1995 年の 1 年間に 158 トンの Hg が大気中へ放出されており、そのうちの 33% が石炭火力発電所から、19% が一般廃棄物処理施設から、18% が工業用ボイラーから、10% が医療廃棄物処理施設からの寄与であったと報告している (U.S. EPA, 1997)。また欧州 (ロシアを含む) では、1995 年 1 年間に 342 トンの Hg が放出され、そのうちの 52% が発電や暖房に利用する石炭の燃焼によるものであった (Pacyna, et al., 2001)。さらに、中国では、1995 年のデータを基に石炭燃焼だけで 214 トンの Hg が大気に放出されたと推計している (Wang et al., 2000)。

日本では、全国の石炭火力発電所から放出される Hg 量が年間 1 トン以下と推計されている (横山ほか, 1988; Ito et al., 2006)。日本では暖房に石炭を使用することもないため、石炭燃焼による Hg 放出量は他の地域に比べて極めて低いと考えられる。一方、谷川、浦野 (1998) は、1992 年におけるごみ焼却量のデータとその時点での水銀の排出原単位から、日本全国の都市ごみ焼却に伴う Hg の放出量を年間 17 トンと推計した。この量は石炭燃焼による Hg 放出量の 10 倍以上

である。彼らは、ごみ焼却による Hg 排出量が乾電池の水銀含有量の削減や排ガス処理技術の向上により減少傾向にあることを述べているが、現在に至ってもごみ焼却が大気中 Hg の主要な放出源になっている可能性がある。ごみ焼却と同様に、下水処理汚泥の焼却処理によっても Hg は放出されるため、人口の集中する都市部では、汚泥の焼却処理も大気中 Hg の主要な放出源となる可能性がある。汚泥の焼却処理による排出係数（汚泥 1 トンを焼却処理したときに放出される Hg 量：g ton⁻¹）は汚泥の種類によって異なり、下水汚泥の場合 2.0～2.6 g ton⁻¹、工場排水汚泥の場合 0.3～1.5 g ton⁻¹、廃油処理残渣物の場合 4.5～4.8 g ton⁻¹ と報告されている（安田ほか, 1983）。

ところで、一般大気中では、ガス状 Hg⁰ が全 Hg の 95%程度を占めており、残りの約 5%がガス状 Hg²⁺と Hg(p)として存在する（Lindqvist and Rodhe, 1985; Lindqvist, 1991）。このうち、ガス状 Hg²⁺と Hg(p)は降水等により地表へ移動しやすく、環境中の Hg 循環に大きな役割を果たしている。ガス状 Hg⁰についても、一部は大気反応によりガス状 Hg²⁺又は Hg(p)に変化して地表へと移動する。日本では、1996 年の大気汚染防止法の改正以来、未規制大気汚染物質調査の一環として全国約 300 地点で大気中のガス状 Hg のモニタリングが実施されている（例えば、環境省環境管理局, 2002）。このモニタリングは月に 1～2 日程度の頻度で実施されており、Hg の捕集管に大気を 24 時間吸引した後にガス状 Hg を測定する（環境庁大気保全局大気規制課, 1998）。このようなデータは広域的なガス状 Hg の分布を明らかにし、経年的な濃度変動を捉えるためには極めて有効である。しかしながら、1 時間から数時間間隔での濃度変動を捉えることができないため、大気中ガス状 Hg の放出源や濃度変動に影響する要因を調べるには情報が不足している。また、国内では大気中のガス状 Hg⁰と Hg²⁺、並びに Hg(p)を形態別にモニタリングした例は極めて少なく（Sakata and Marumoto, 2004）、大気中での Hg の化学形態変化およびそれに伴う輸送、沈着過程の変化に関して不明な点が多い。さらに、降水中の Hg に関するデータも不足しており、大気中 Hg の地表への移動量も明らかでない。

本章では、日本国内の Hg 放出源が大気環境に与える影響を評価するために、日本国内で人為的な Hg 放出量が最も多い地域の一つである首都圏において大気中のガス状 Hg と Hg(p)（大気浮遊粒子中の Hg）を観測した。また、それと並

行して降水中 Hg も観測し、Hg 沈着量を算出した。さらに、大気浮遊粒子と降水について、土壌および海塩、並びに人為由来物質の指標となる金属成分 (Al、Ca、Cd、Fe、K、Mg、Mn、Na、Ni、Pb、V、Zn) の濃度と Pb 同位体比も観測した。そして、これらの金属濃度データを用いた統計解析等から首都圏の大気浮遊粒子および降水中の Hg に寄与する主要な放出源と、湿性沈着の過程について考察した。

2.2 方法

2.2.1 観測地点

図 2-1 に東京都における観測地点とその周辺 (半径 10 km 圏内) に存在する一般ごみ焼却施設等の位置を示した。東京都における観測は、狛江市にある電力中央研究所構内の 3 階建て建屋屋上 (地上からの高さは約 10 m) にて実施した。狛江市は首都圏西部に位置し、その周辺には焼却規模 200~900 ton day⁻¹ の大規模な清掃工場が多く点在している (Sakata and Marumoto, 2002)。また、観測地点から東に約 20 km 離れた場所には東京湾があり、その沿岸には多くの工場や重油火力発電所、下水処理施設等を有する京浜工業地帯や京葉工業地域がある。観測地点における気象条件を調べるため、観測地点の約 10 km 西にある東京都府中市の AMeDAS の気象データを利用した (気象庁ホームページ)。なお、降水量については局地的に大きく異なる場合があるため、観測地点から約 5 km 東にある世田谷局のデータを使用した。しかし、2000 年 4 月からは観測地点において気温、湿度、日射量の観測を開始したため、それらのデータを使用した。ただし、風向風速、時間降水量については、2000 年 4 月以降も AMeDAS のデータを使用した。

2.2.2 大気中のガス状 Hg の観測

大気中のガス状 Hg の観測は 1998 年 12 月から 2001 年 10 月まで実施した。観測には、金アマルガム方式-冷原子吸光分析計 (日本インスツルメンツ製 AM-2)

を用いた。分析計を建屋3階のクリーンルーム内に設置し、建屋屋上の床面から1m上に大気吸引口を設けてテフロンチューブで分析計に接続した。また、チューブおよび分析計内に大気浮遊粒子が入るのを防ぐため、大気吸引口に石英繊維ろ紙（東京ダイレック社製）を内蔵したフィルターユニットを取り付けた。なお、ろ紙は月に1回交換した。また、月に1回の頻度でHgの標準ガスを用いて分析計の校正を行った。

観測に用いた分析計は、ガス状Hgを1時間毎に連続的に測定できる（毎日0時から1時までは装置のブランク値を自動測定）。まず、大気を 0.5 L min^{-1} で55分間吸引して、分析計に内蔵されている多孔質金アマルガム（日本インスツルメンツ製）にガス状Hgを捕集する。その後、金アマルガムを 600°C で加熱することによりHgを脱着させて検出部に導入する。加熱脱着からHgの測定、加熱炉の冷却までに要する時間は3分である。ガス状Hgの分析精度は10%以下であった。なお、金アマルガム法によるガス状Hgの捕集ではガス状 Hg^0 が金とのアマルガム化によって100%捕集されるが、多孔質性であるため、ガス状 Hg^{2+} もかなりの割合で物理的に吸着される（田口, 1997）。

ガス状Hgの観測は、基本的に毎日24時間実施したが、降水中の総Hg分析等にも同じ分析計を使用したため、その間のデータは得られなかった。また、装置の校正やメンテナンス等の理由により欠測となる場合もあった。約3年間の観測期間中の延べ観測時間数は18,395時間であった。また、1日のうち欠測値なくデータが得られた日は709日であった。

2.2.3 大気浮遊粒子のサンプリングとHg(p)の分析

大気浮遊粒子は、2000年4月から2001年3月まで毎月連続する4日間ハイボリュームエアーサンプラーを用いて石英繊維ろ紙上に捕集した。捕集時間は24時間である。回収後、試料をデシケーター内に入れて1晩乾燥させ、重量を測定し、捕集前と捕集後のろ紙重量の差から粒子状物質の捕集量を求めた。その後、Hg等の成分分析まで冷暗所に保存した。

Hg(p)の測定には加熱気化-金アマルガム-冷原子吸光分析計（杉山元製2537/2538）を使用した。専用の鉈を使ってろ紙を $4 \times 4 \text{ cm}^2$ に切り取り、さらに

短冊状に細かく切った後、石英ポートに載せて約 900°C に熱した加熱炉に導入した。炉内で加熱された Hg(p) はすべてガス化し、金アマルガムに捕集される。その後、金アマルガムを加熱してガス状 Hg を脱着し、分析計で Hg を計測する。本分析法による Hg(p) の分析精度は 10% 以下であった。また、Hg(p) 濃度データの品質管理として、NIST の標準試料 SRM1633b (Coal Fly ash) を使用し、測定値が保証値とほぼ一致することを確認した。

2.2.4 降水のサンプリングと降水中の Hg の分析

降水試料は、ウェットオンリー式の降水サンプラーを用いて採取し、半月毎 (2 回/月) もしくは 10 日毎 (3 回/月) に試料を回収した。観測期間は 1999 年 12 月から 2001 年 11 月までの 2 年間である。降水試料は Hg 測定用の試料とその他の化学成分測定用の試料に分けて採取し、前者には Hg の採取瓶壁面への吸着および大気中への揮散損失を防止するために、あらかじめ 5 mol L⁻¹ の HCl 溶液を 50 ml または 100 ml 添加した。HCl を添加することにより降水中の Hg の大部分は HgCl₄²⁻ および HgCl₃⁻ となり、安定化する (Lindberg and Vermette, 1995)。また、後者は回収後にイオン成分測定用の試料を数十 ml 分取し、続いて高純度 HNO₃ (TAMAPURE AA-100; 多摩化学工業) を溶液濃度 0.2 mol L⁻¹ となるように添加した。

降水中の総 Hg 濃度の分析は EPA method 1631b (U.S. EPA, 1998) に準じて実施した。すなわち、試料 100 ml に対して 0.2 mol L⁻¹ の BrCl 溶液を 1 ml の割合で添加し、試料中の Hg をすべて Sn²⁺ で還元可能な状態とするために一晩放置した。その後、NH₂OH・HCl 溶液を加えて、過剰な BrCl を失活させ、反応が収束するまで 5 分間放置した。この試料溶液に 20% SnCl₂ 溶液を添加し、窒素ガス通気下で試料溶液から発生する Hg⁰ ガスを Hg 捕集管 (日本インスツルメンツ製多孔質金アマルガム) に捕集した。なお、Hg 捕集管の上流側には Hg 捕集管への水分および酸性ガスの吸着を防止するため、Soda lime 管を取り付けた。捕集管に吸着した Hg は、ダブル金アマルガム方式—冷原子吸光分析計 (日本インスツルメンツ製 RH-A: AM-2) を用いて測定した。また、試料量が少ない場合を除いて、降水試料を孔径 0.4 μm のポリカーボネート製メンブレンフィルターを用い

てろ過した後、上述した方法によりろ液中の Hg 濃度を測定した。本分析法による検出限界濃度は 0.1 ng L^{-1} であり、分析精度は 20%未満であった。分析データの精度管理として海水標準試料 (CRM579 ; European Commission) 中の総 Hg 濃度を定量したところ、保証値 $1.85 \pm 0.20 \text{ ng L}^{-1}$ に対して分析値は $1.88 \pm 0.09 \text{ ng L}^{-1}$ ($n=3$) と、良好な結果を得た。

2.2.5 Hg 以外の金属成分および Pb 同位体比の分析

大気中における金属濃度と Pb 同位体比 ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ および $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) の分析は、以下の手順で実施した。大気浮遊粒子を採取したろ紙を $10 \times 10 \text{ cm}^2$ の大きさに切り取り、試料に $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-HF}$ で湿式分解して、蒸発乾固させた。その後、得られた残渣を 0.3 mol L^{-1} の硝酸溶液 50 ml に溶解させ、その溶液中に含まれる Al、Cd、Fe、Mn、Ni、Pb、V、Zn を ICP-AES (セイコーインスツルメンツ社製 SPS5000) 又は ICP-MS (Micromass 社製 Platform ICP) で測定した。なお、大気浮遊粒子については Ca、K、Mg、Na の分析は行わなかった。測定した金属のうち Al は石英繊維ろ紙中に比較的多く含有されているため、ブランク値が高くなって測定値の精度に大きく影響する (ろ紙ブランク)。また、分析操作時における周辺大気や実験器具等からの汚染により各金属のブランクが高くなる可能性もある (操作ブランク)。本分析法による各金属成分のブランク値 (ろ紙ブランク + 操作ブランク) を大気中濃度に換算したときの検出限界 (3σ ; ng m^{-3}) は、Al: 45, Cd: 0.04, Fe: 10, Mn: 0.36, Ni: 1.1, Pb: 1.4, V: 0.32, Zn: 1.2 であった。一方、Pb 同位体比は ICP-MS を用いて測定した。Pb 同位体比の相対誤差は $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ および $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ のどちらも約 0.5% であった。Pb 同位体比の測定値は、測定に用いる機器の系統的誤差の影響を受ける。そのため、NIST の標準試料 SRM981 の Pb 同位体比を測定することにより、標準試料の測定値と保証値との比を求め、その比を用いて実試料中の測定値を補正した (向井, 安部, 1990; 丸本ほか, 1999)。

降水中の金属成分は、降水試料 (HNO_3 添加済み) を孔径 $0.4 \mu\text{m}$ のポリカーボネート製メンブレンフィルターで濾過した後、試料溶液とした。そして、ICP-AES 又は ICP-MS を用いて金属成分を定量した。なお、降水中の V と Ni は

検出限界濃度以下のデータが多かったため、解析から除外した。表 2-1 に、本分析法における金属成分の検出限界濃度と、精度管理として河川水標準試料（JAC0032, 日本分析化学会）を分析したときの結果を示した。表のように、標準物質中の各成分の測定値は保証値と誤差の範囲で一致しており、分析法の妥当性を確認した。降水中の Cd 濃度は検出限界に近い値を示すデータが全体の 20%程度あったが、他の金属濃度は検出限界濃度よりも 3 倍以上高かった。

2.3 結果

2.3.1 ガス状 Hg および Hg(p)の大気中濃度

狛江市における大気中のガス状 Hg 濃度の時間変動を図 2-2(a)～(c)に示した。ガス状 Hg 濃度は概ね $1\sim 4\text{ ng m}^{-3}$ の間で変動していたが、1 時間～数時間の間に極めて高い値を示すことがあり、最高値は 1999 年 8 月 28 日 7:00-8:00 に観測された 42.0 ng m^{-3} であった。高い値が観測される時期や時間帯には定まった傾向はみられなかった。しかしながら、明け方から日中にかけて濃度が上昇し、夜間に低下する日周変動を示す日もあった。図 2-2 には、日中に濃度が上昇する日が多く観測された 1999 年 2 月と 5 月、7 月、9 月および 2000 年の 5 月と 7 月、8 月、2001 年 6 月におけるガス状 Hg の時間帯別の平均濃度と標準偏差も併せて示した。なお、1999 年 11 月にも日中に平均濃度の上昇がみられたが、これは 11 月 5 日の日中の濃度が極めて高かったためであり、11 月 5 日以外の日における日中の濃度上昇はなかった。図のように、2000 年 5 月における日中および夜間の平均濃度の差は、他の月に比べて最も大きかった。

図 2-3 に大気中のガス状 Hg 濃度と Hg(p)濃度の月毎の平均値と標準偏差を示した。図のように、ガス状 Hg 濃度には明瞭な季節変動がなかった。また、経年変化をみると、1998 年 12 月から翌年 11 月までの 1 年間で $2.6\pm 1.7\text{ ng m}^{-3}$ 、1999 年 12 月から翌年の 11 月までが $2.8\pm 1.4\text{ ng m}^{-3}$ 、2000 年 12 月から翌年 10 月までが $2.6\pm 1.0\text{ ng m}^{-3}$ であり、ほとんど変動していなかった。狛江市におけるガス状 Hg 濃度の全平均値は $2.6\pm 1.3\text{ ng m}^{-3}$ であった。この値は、平成 10 年度から 13 年度における日本全国約 300 地点での平均値 $2.3\sim 2.9\text{ ng m}^{-3}$ (環境省環境管理局,

2002)と同程度であった。一方、茨城県東海村 (Osawa et al, 2007) および鹿児島県鹿児島市 (Tomiyasu et al., 2000; 2006)における値に比べて 1/2 程度であった。ガス状 Hg 濃度の季節変動については、徳島県阿南市周辺 (犬伏、片田, 1999) や群馬県内 (田子ほか, 2001)、中国の貴陽市 (Feng et al., 2004) においても観測されていない。しかし、鹿児島市や茨城県東海村では、大気中のガス状 Hg 濃度が夏季に高く、冬季に低い傾向が観測されている (Tomiyasu et al., 2000; 2006, Osawa et al., 2007)。

一方、狛江市における Hg(p)濃度は秋季から冬季にかけて高く、夏季に低かった。平均濃度は $0.098 \pm 0.051 \text{ ng m}^{-3}$ であり、ガス状 Hg 濃度の $3.5 \pm 1.5\%$ (1.1 – 6.7%, N=33) であった。なお、Hg(p)とガス状 Hg のサンプリング時間はそれぞれ 24 時間と 1 時間であるため、Hg(p)のサンプリング時間中のガス状 Hg 濃度の平均値を用いて、ガス状 Hg に対する Hg(p)の比率を算出した。また、後述する Hg(p)とガス状 Hg の濃度の相関関係を調べるときにも同様の方法でガス状 Hg 濃度の平均値を求めた。Hg(p)濃度の平均値は、長春 (Fang et al., 2001)、シカゴの大都市域 (Keeler et al., 1994) における値 ($0.098 \sim 0.147 \text{ ng m}^{-3}$) とほぼ同程度であった。Hg(p)濃度が冬季に増大する現象は、米国バーモント州およびミシガン州の地方都市 (Keeler et al., 1995)、中国の長春市 (Fang et al., 2001) においても観測されている。それぞれの季節変動の要因は、前者が大都市域からの汚染物質の移流であり、後者は冬季の暖房に使用する石炭燃焼からの放出であった。

図 2-4 に狛江市における Hg(p)濃度とガス状 Hg 濃度の相関関係を示した。図のように、両者の間には有意な正の相関関係がみられたため ($r=0.46$, $P<0.01$)、共通の放出源からの影響を受けている可能性がある。しかしながら、両者の季節変動に違いがあることから、その他の要因もそれぞれの濃度変動に大きく関係していることが示唆される。

2.3.2 Hg の降水中濃度と湿性沈着量

図 2-5(a)に、月毎の総 Hg とろ液中の Hg の雨量加重平均濃度、並びに総 Hg の湿性沈着量を示した。また、図 2-5(b)には月間降水量の変動を示した。総 Hg の雨量加重平均濃度は、2000 年 2 月に最高値 54.5 ng L^{-1} を示し、同年 5 月と 8

月、2001年2月にも高かった。しかし、それ以降はほぼ同じ値で推移した。狛江市における全観測期間中の雨量加重平均濃度は 16.6 ng L^{-1} であった。この値は、1982年10月から1983年10月にかけて兵庫県神戸市で採取された降水中総 Hg の平均値 26.6 ng L^{-1} (小林、渡辺, 1984) よりも低かった。また、米国の都市域で1988年から1997年にかけて観測された値 ($9.8 \sim 20.0 \text{ ng L}^{-1}$; Glass et al., 1991; Guentzel et al., 1995; Mason et al., 1997) と同程度であった。図 2-5(a)に示したように、降水中 Hg のほとんどは、ろ過した後のろ液中に存在していた。総 Hg 濃度に対するろ液中の Hg 濃度の割合は、 $80 \pm 19\%$ (N=39) であった。本研究では降水を採取するときあらかじめ HCl 溶液を添加しているため、大気浮遊粒子中の Hg のうち HCl 溶液に溶出しやすい形態のもの (例えば HgO など) が溶け出し、ろ液中に検出される。そのため、ろ液中の Hg を溶存態とすると、溶存態の割合を過大評価することとなる。狛江市で採取した大気浮遊粒子中の Hg について、HCl 溶液で超音波抽出操作を行ったところ、抽出される Hg (以下、HCl 可溶態 Hg) の割合は $19 \pm 10\%$ (平均 \pm 標準偏差, N=4) であり、大部分は HCl 溶液に対して難溶性であった (Sakata and Marumoto, 2002)。従って、降水中の粒子態 Hg から溶存態 Hg への移行量も少ないことが予測されることから、降水中 Hg の大部分は溶存態であることが示唆される。

図 2-5(a)および(b)より、総 Hg の湿性沈着量は降水量の多い暖候期に増大する傾向がみられた。とりわけ、2000年9月の湿性沈着量と降水量はともに多かった。一般に、化学成分の湿性沈着量 D は、降水中濃度 C と降水量 P の積で求められるが、降水中濃度 C と大気中濃度 K の比で表現される洗浄比 W ($= C/K$) が降水量 P の $-a$ 乗に比例するという経験則 (Savoie et al., 1987; 藤田、高橋, 1990; Okita et al., 1995) に基づいて、次式で表すことができる。

$$D = C \times P = K \times W \times P \quad \dots (1)$$

$$W = A \times P^{-a} \quad (A \text{ は比例定数}) \quad \dots (2)$$

(1)(2)式より、

$$D = D_1 \times P^b \quad (D_1 = A \times K, b = 1 - a) \quad \dots (3)$$

(3)式の b は、 $0 \sim 1$ の間の値を取り、大気中の成分が降水によって洗浄される

過程を総括的に示す指標とされている（福崎、大泉, 1995）。すなわち、 $b=1$ の場合、湿性沈着量 D は降水量 P の増加に伴って増大する。これは降水中の成分濃度は一定であることを表し、雲を構成する雨滴中の成分濃度が均一で、雨滴の落下時の洗浄効果が小さい、もしくは雨滴中の成分濃度を均一にする大気中成分の取り込みが常に行われていることを意味している。一方、 $b=0$ の場合、湿性沈着量 $D=D_1$ と一定であり、 D は大気中の成分濃度 K に比例する ($D_1=A \times K$)。すなわち、降水による洗浄効果が強く、大気中成分のほとんどが雨滴に捕捉されることを想定できる。図 2-6 に総 Hg の湿性沈着量と降水量それぞれの対数値の相関関係を示した。図より、総 Hg の湿性沈着量は降水量と強い正の相関関係がみられた ($N=49$ 、 $r=0.78$ 、 $P<0.001$)。両者の関係式から求められる b 値は 0.68 であり、比較的 1 に近かった。このことから、大気中 Hg の降水による洗浄効果は小さい、もしくは雨滴への取り込みが絶えず起こっていることが示唆される。

ところで、総 Hg の年間の湿性沈着量は 1999 年 12 月から 2000 年 11 月までが $31.3 \mu\text{g m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ 、2000 年 12 月から 2001 年 11 月までが $21.0 \mu\text{g m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ であり、観測期間前半の沈着量がやや多かった。本研究が実施された後、2002 年 4 月から同地点での降水中 Hg の観測が再開されており、総 Hg の湿性沈着量が経年的に低下していることが明らかとなっている（坂田、丸本, 2004）。

2.3.3 Hg 以外の金属成分の大気浮遊粒子中の濃度

図 2-7 に Hg 以外の金属成分の大気浮遊粒子中の月平均濃度と標準偏差の変動を示した。本研究で測定した金属成分のうち土壌起源成分である Al、Fe、Mn は、2000 年 4 月と 2001 年 3 月に濃度の変動が大きく、2001 年 3 月の濃度上昇が顕著であった。2000 年 4 月には東京都で 8 日と 14 日に黄砂現象が観測されている。2000 年 4 月の大気浮遊粒子のサンプリングは 10 日 9 時から 14 日 9 時まで 24 時間毎に実施しており、とりわけ観測期間前半の Al 等の濃度が高かった。観測期間の前半は、黄砂現象が起こった 8 日からあまり日数も経過していないため、黄砂現象の影響を受けて濃度が上昇し、観測期間後半にはほぼ平均の値に戻ったため、変動が大きくなったことが示唆される。一方、2001 年 3 月には東

京で黄砂現象は観測されていないため、Al、Fe、Mn の濃度上昇の原因は明らかでなかった。Al 等と同様に、土壌に比較的多く含まれる金属である V も 2001 年 3 月に濃度の上昇がみられたが、V 濃度は夏季にも高かった。夏季には Ni 濃度も高くなる傾向がみられた。一方、Cd、Pb、Zn の濃度変動パターンは比較的類似しており、Hg(p)と同様に秋季から冬季に高く、夏季に低かった。

2.3.4 Hg 以外の金属成分の降水中濃度と湿性沈着量

図 2-8(a)および(b)に Al、Ca、Cd、Fe、K、Mg、Mn、Na、Pb、Zn の月毎の雨量加重平均濃度と湿性沈着量を示した。なお、2000 年 2 月は降水量が少なかったため、Hg 以外の金属の濃度は測定できなかった。各金属の雨量加重平均濃度は 3 月から 5 月の春季に高かった。とりわけ、土壌由来成分である Al と Ca、Fe、Mn および海塩由来成分である Mg の濃度上昇が顕著であった。Mg と同様に海塩由来成分である Na は 2000 年 3 月から 4 月の濃度は高かったが、2001 年の春季の濃度も高かった。Na と Mg は 2000 年 11 月と 12 月、2001 年 8 月と 9 月も濃度が高かった。また、2001 年 7 月には Na を除くすべての金属濃度が高かった。これは 7 月中旬に降った少雨（降水量 4.5 mm）の金属濃度が高かったためである。2001 年の 6 月下旬から 7 月上旬にかけては降水現象がなかったため、浮遊粒子が大気中を滞留しやすい条件であったことが伺える。それ故、浮遊粒子濃度が比較的高いときに雨が降り、雨滴中に多くの大気浮遊粒子が取り込まれて降水中の金属成分濃度が高くなった可能性がある。一方、Cd、Pb、Zn は 2001 年 2 月に濃度が高かった。また、これらの金属と Mn は 2000 年 8 月にも同年の 6 月から 7 月、9 月に比べてやや濃度が高かった。2000 年 8 月と 2001 年 2 月には総 Hg の濃度も高かった。

各金属の湿性沈着量は春季から夏季にかけて多く、台風の影響により降水量が比較的多い 9 月を除いて秋季から冬季に低かった。狛江市では冬季の降水量が少なかったため、Hg と同様に金属成分の湿性沈着量も少なかった。それに対して、春季から夏季には降水量が多かったために、金属成分の湿性沈着量も多かった。春季の湿性沈着量の増大は、Al、Fe、Mn の土壌起源成分に顕著であった。2000 年 4 月と 2001 年 5 月には Cd と Pb の湿性沈着量も多かったが、Zn の

湿性沈着量は降水量が少ない冬季以外は変動が小さかった。Hgの湿性沈着量が多かった2000年9月にはAl等の土壌由来成分および海塩由来であるMgとNaの湿性沈着量も比較的多かった。表2-2に各金属の湿性沈着量の対数値と降水量の対数値の相関関係とそれぞれの関係式から求められるb値を示した。AlとFeについては、両者の間に有意な相関関係はみられなかった。一方、MnやCd、Pb、Znには有意な正の相関関係がみられた。Mnのb値は0.22であり、比較的0に近かった。そのため、降水による大気中Mnの洗浄効果は大きいことが示唆される。一方、Ca、Cd、K、Mg、Pb、Znのb値は0.36~0.50であり、MnとHgの中間の値を示した。そのため、Mnに比べて降水による洗浄効果は小さいが、Hgよりは大気中から除去されやすいことが示唆される。なお、Naのb値は0.67であり、Hgと同程度であった。Naで代表される海塩粒子は吸湿性が高く、降水の凝結核として重要な役割を果たすことから(福崎、大泉、1995)、雨滴へのNaの取り込みが絶えず起こっていると考えられる。

2.3.5 大気浮遊粒子および降水中のPb/Zn濃度比とPb同位体比

図2-9に大気浮遊粒子中のPb/Zn濃度比(以下、Pb/Zn比)とPb同位体比($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 、 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$)、降水中のPb/Zn比の季節変動を示した。狛江市における大気浮遊粒子中のPb/Zn比およびPb同位体比は、年間を通じてほとんど変動していなかった。それぞれの平均値は、Pb/Zn比が 0.30 ± 0.07 、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ が 0.863 ± 0.003 、 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ が 2.110 ± 0.008 であった。狛江市におけるPb/Zn比は、日本国内の大都市域である東京、大阪、名古屋での観測値0.30-0.50(環境庁、1997のデータから算出)とほぼ一致した。また、降水中のPb/Zn比も年間を通じてほとんど変動していなかった(平均値 \pm 標準偏差： 0.22 ± 0.07)。

2.4 考察

2.4.1 多変量解析を用いた大気浮遊粒子および降水中のHgの放出源推定

大気および降水中の化学成分の放出源を推定する方法には、拡散モデルやケ

ミカルマスバランス法等が挙げられるが、ほとんどの方法は放出源における詳細な情報が必要である（富安ほか, 1996）。しかし、因子分析法は多量のデータの全体的な特徴を少数個の客観的な特徴（因子）にまとめる統計的手法であり、放出源のデータが必要ないことが大きな利点である。そこで、狛江市における大気浮遊粒子および降水中の Hg の放出源に関する知見を得るために、それぞれの金属濃度データを用いて因子分析による放出源の推定を試みた。因子分析には統計処理ソフト SPSS program (SPSS version 10.0J, SPSS Co Inc.) を用いた。なお、大気浮遊粒子中の金属濃度データは標準化して因子分析を行った。また、降水中の金属濃度は 2.3.2 節の (2) 式より、

$$C = A \times K \times P^{-a} \quad (A \text{ は比例定数})$$

となり、降水量の影響を受けることがわかっている。そこで、降水量と金属濃度それぞれの対数値の関係式を用いてデータを規格化することにより、降水量の影響を除いて因子分析を行った（Sakugawa and Kaplan, 1993）。因子分析における因子の抽出法はいくつかあるが、本研究では個々のパラメータの共通性が 1.0 を越えなかったイメージ因子法を採用した。直交座標軸の回転には、一般的によく用いられるバリマックス法を採用し、因子数は累積寄与率が 70~80% となるように決定した。

表 2-3 に大気浮遊粒子における因子分析の結果を示した。抽出された因子は 3 つであり、3 つの因子による累積寄与率は 74.9% であった。第一因子には Cd、Pb、Zn の因子負荷量が高かった。狛江市における過去の観測結果（Sakata et al., 2000）および他の地域における結果（Dzubay et al., 1988; Sweet et al., 1993）から、これらの金属の放出源はごみ焼却が主であると報告されている。また、狛江市で観測された Pb/Zn 比と Pb 同位体比は年間を通じて変動が小さいことから、大気浮遊粒子中の Pb に影響を与える放出源が季節によって変わらないことを示唆している。さらに、狛江市で観測される Pb/Zn 比は、国内のごみ焼却粒子中の比と良く一致していた（Sakata et al., 2000）。観測地点周辺にはごみ焼却施設が点在していることから、第一因子はごみ焼却粒子の影響を示していると考えられる。次に、第二因子では Al、Fe、Mn の土壌を起源とする金属の因子負荷量が高

かった。また、第三因子では V と Ni の負荷量が高かった。V と Ni はどちらも重油中に多く含まれる金属であることから、第三因子は重油燃焼粒子の影響を示唆していると考えられる。しかし、狛江市における大気中の V/Ni 比 1.5 ± 0.6 は重油中および重油燃焼粒子中の値（それぞれ 2.5 と 1.9 ; 山重, 1981, 真室ほか, 1979) よりもやや低く、Ni が多い方向にシフトしている。大気中の Ni は鉄鋼生産に伴って放出されることが知られており（真室ほか, 1980)、その影響もあると推察される。

Hg(p) は第一因子（ごみ焼却粒子）に比較的高い因子負荷量をもつため、Hg(p) もごみ焼却によって大気へ放出されていると考えられる。一方、第二因子と第三因子における Hg(p) の負荷量が極めて小さく、これらの放出源からの影響はほとんどないと考えられる。ところで、各金属の共通性をみると、Cd や Zn、Pb の共通性は 0.8 程度であり、そのほとんどが第一因子の負荷量によるものであるが、Hg(p) は 0.49 とすべての金属の中で最も低かった。このことから、Hg(p) については他の放出源の影響もしくは大気中での形態変化の影響があると推察される。図 2-10 に大気中の Hg(p) 濃度と 24 時間平均気温との相関関係を示した。図より、Hg(p) 濃度は気温と有意な負の相関があった ($N=47, r=-0.50, P<0.001$)。大気中の Hg のほとんどはガス状で存在しているため、気温の変動に伴うガス状 Hg の大気浮遊粒子への分配も大きく関係すると考えられる (Otani et al., 1986 ; Seigneur et al., 1998)。なお、Cd と Pb、Zn の大気浮遊粒子中の濃度と気温との間には有意な相関はみられなかった。Pb/Zn 比および Pb 同位体比、因子分析の結果から、狛江市における大気中の Pb のほとんどはごみ焼却由来であることが示唆される。そこで、大気中の Pb のすべてがごみ焼却粒子由来であると仮定して、Pb 濃度と気温を説明変数、Hg(p) を目的変数とした重回帰分析を行った。その結果、次式が得られた。

$$[Hg(p) (ng m^{-3})] = -0.00275 [T (^{\circ}C)] + 0.00148 [Pb (ng m^{-3})] + 0.0882$$

この式の重相関係数は 0.75 であり、有意水準 1% で有意であった。また、決定係数は 0.57 であり、Hg(p) 濃度の分散量の 57% が気温とごみ焼却粒子のパラメータである Pb によって説明された。Sakata and Marumoto (2002) も、熱力学的な解析

により気温の低い冬季には大気中ガス状 Hg のごみ焼却粒子への物理吸着が促進され、この季節に Hg(p)濃度が高くなることを指摘している。このことは、本研究で実施した因子分析および重回帰分析で得られた結果と整合している。なお、本研究で観測された Hg(p)濃度の年平均値は 0.098 ng m^{-3} であったが、2002 年以降に狛江市で観測された Hg(p)濃度の年平均値は、2002 年が 0.043 ng m^{-3} 、2003 年が 0.029 ng m^{-3} であり、約半分に低下していた (坂田、丸本, 2004)。また、2004 年 4 月から 2005 年 11 月における平均濃度も $0.044 \pm 0.011 \text{ ng m}^{-3}$ であった (Sakata et al., 2008)。この減少傾向は、周辺のごみ焼却施設の環境対策設備の整備による排出量の低下に起因する (坂田、丸本, 2004)。

表 2-4 に降水中の金属濃度データに基づいた因子分析の結果を示した。ここでも抽出される因子数は 3 つであり、3 つの因子による累積寄与率は 84.4% であった。Hg は、大気浮遊粒子の場合と同様に Cd、Pb、Zn の負荷量が高い第一因子において比較的高い負荷量をもっていた。そのため、降水中の Hg についてもごみ焼却によって放出された Hg の影響を受けていることが示唆される。一方、Al、Fe、Mn、Ca の土壌由来成分の負荷量が高い第二因子と Na と Mg の海塩由来成分の負荷量が高い第三因子における Hg の負荷量は低く、土壌粒子や海塩粒子による影響は少ないと考えられる。しかしながら、3 つの因子で説明される Hg の共通性は 0.42 と低く、大気浮遊粒子の場合と同様に、ごみ焼却粒子の影響以外の要因も関係していると推察される。2.3.2 節で述べたように、Hg の湿性沈着量と降水量との間には強い相関関係があり、その関係式から求められる b 値は他の金属に比べて高かった。降水中の化学成分のうち、大気中のガス状成分と粒子状成分の両方が降水へ取込まれる SO_4^{2-} や NH_4^+ などの b 値は 0.60 – 0.70 程度であり (Khwaja and Husain, 1990 ; 福崎、大泉, 1995)、Hg の b 値と近かった。また大気中で主にガスで存在する蟻酸や酢酸の b 値もそれぞれ 0.65 と 0.69 であった (三宅ほか, 2000)。一方、Hg 以外の金属はすべて大気中において粒子状で存在しており、b 値も 0.50 以下であった。このことから、b 値が大きくなる要因の一つとして大気中のガス状成分の降水への取り込みが挙げられる。大気中には Hg(p)以外にガス状 Hg が存在することから、ガス状 Hg の取り込みが降水中 Hg に大きく寄与していると考えられる。そのため、因子分析によって得られる共通性の値が、大気中で粒子態としてのみ存在する Pb や Zn 等の金属成分に比

べて Hg で低かったと推察される。また、大気中のガス状成分は雨滴へ溶解することにより降水へ移行することから、2.3.2 節で述べたように、降水中の Hg の大部分が溶存態であることも統計解析や b 値を用いた解析の結果を支持する。さらに、坂田、丸本（2004）は、洗浄比を用いた解析結果から、狛江市における降水中 Hg の 30～60%は大気中 Hg(p)由来であり、残りはガス状 Hg 由来であることを指摘している。このことは、本研究における結果と矛盾しない。

ガス状 Hg の化学形態は Hg^0 と Hg^{2+} であり、そのほとんどは Hg^0 である。大気中のガス状 Hg がすべて Hg^0 と仮定して、その濃度と Hg^0 のヘンリー定数（Sanemasa, 1975）から推定される降水中の Hg^0 濃度は $10^{-3} \text{ ng L}^{-1}$ オーダーであった。これは実際の降水中の総 Hg 濃度に比べて極めて低い値である。従って、ガス状 Hg の降水への取り込みにはガス状 Hg^{2+} が主体となって寄与することが予想される（Schroeder and Munthe, 1998）。

以上のように、多変量解析の結果から大気浮遊粒子中の Hg(p)および降水中の Hg の主要な放出源の一つとしてごみ焼却の影響が導き出された。また、ガス状 Hg のごみ焼却粒子への分配や降水への取り込みも影響している可能性が高いこともわかった。

2.4.2 高濃度要因解析による大気中ガス状 Hg の放出源の推定

図 2-2(a)～(c)に示したように、狛江市では、大気中ガス状 Hg 濃度が 1 時間～数時間の間に急激に高くなることがあった。しかしながら、出現する時間帯は様々であり、定まった傾向を見出すことができなかった。そこで、高濃度出現時の気象条件等を調べることにより、ガス状 Hg の放出源や輸送過程等の情報を得ることとした。本研究では、平均値+3×標準偏差を高値と定義した。狛江市では $(2.6_4)+3 \times (1.3_4) = 6.6_6 \text{ ng m}^{-3}$ 以上の値が高値であり、延べ観測時間 18,395 時間のうち 171 時間が該当した。観測を開始した 1998 年 12 月から 1999 年 11 月までの一年間の出現時間数は 74 時間であり、その後の 1999 年 12 月から 2000 年 11 月までの一年間の出現時間数は 83 時間であった。それらに対して、2000 年 12 月から 2001 年 10 月までの 11 ヶ月間の高濃度出現時間数は 14 時間と少なかった。また、府中市の月平均気温が平年値 14.7°C 以上の月を暖候期（5 月から

10月まで)、それ以下の月を寒候期(11月から翌年4月まで)と定義して分類すると、暖候期における高濃度出現時間数は91時間であった。一方、寒候期の時間数は80時間であり、高濃度出現時間数に季節差はなかった。

ガス状Hgの高濃度が観測されたときの風速を調べたところ、78%(133時間)が風速 2 m s^{-1} 以下の弱風時であった。そのうち、24時間は静穏(無風)であった。このことから、無風もしくは弱風時に大気中のガス状Hg濃度が高くなることが明らかとなった。図2-11に風速 2 m s^{-1} 以下および風速 3 m s^{-1} 以上の時の風配図を示した。図のように、風速 2 m s^{-1} 以下の場合には、南西方向からの風の頻度がやや少ないが、それ以外の方向からほぼ同じ頻度で風が吹いていることがわかった。一方、風速 3 m s^{-1} 以上の場合には、南から南東の風が卓越したときにガス状Hg濃度が高くなるが多かった。狛江市の観測点近傍には多くのごみ焼却施設が存在する。また、観測地点の南東部に位置する東京湾沿岸には、京浜および京葉工業地帯が立地している。津崎、朝倉(2005)が、関東地方南部におけるHgの人為的な放出源の分布を調べたところ、一般焼却処理施設は広範囲に分布しているが、それ以外の放出源は東京湾沿岸に集中していることを述べている。なお、彼らは人為的なHg放出量の推計を行っており、その量は年間1,529 kgであった。最も放出量が多かったのは一般廃棄物焼却施設(697 kg)であり、次に放出量が多かったのは下水汚泥焼却処理施設(413 kg)であった。また、鉄鋼焼結施設等の石炭利用施設からの放出量(264 kg)も多かった。従って、ガス状Hgの高値は観測地点周辺のごみ焼却施設や東京湾沿岸域の工業地帯の影響によるものと推察される。

ごみ焼却施設における排ガス中のHg濃度は突発的に高くなることが報告されている(岩崎ほか,1988;谷川、浦野,1998)。この急激な濃度変動は、ごみに含まれる水銀含有物質の影響によるものであり、水銀含有量の多いごみが燃焼したときに高濃度となる。そのため、ごみ焼却施設からの排ガス中Hg濃度の変動を反映して、大気中のガス状Hg濃度も突発的に高値となることがあると推察される。また、東京都では、ダイオキシン特別措置法の施行(施行日2000年1月15日)以来、ごみ焼却施設の大気汚染防止対策が強化され、ろ過式集じん器(バグフィルター)およびアルカリ洗煙装置の導入によって排ガス中のHg濃度と煤塵濃度が低下している(貴田ほか,2003;坂田、丸本,2004)。東京都内の

ごみ焼却施設におけるこれらの環境対策設備の設置比率は2002年度に100%となっている(坂田、丸本、2004)。以上のことから、2000年12月以降に高濃度出現回数が少なくなった要因の一つには、ごみ焼却施設における環境対策設備の効果によるものと推察される。なお、観測地点の南約200 kmには2000年7月から活発な火山活動を開始した三宅島雄山(標高813 m)があり、火山は大気中Hgの放出源の一つであることから、その影響によりガス状Hg濃度の高値が観測された可能性もある。これについては2.4.4節で述べるが、2000年7月以前にもガス状Hg濃度の高値は頻繁に観測されており(112時間)、これらの要因は東京湾沿岸の人為放出源の影響によるものと考えられる。

2.3.1節で述べたように、狛江市では、大気中のHg(p)とガス状Hgとの間に弱い正の相関関係がみられた。また、多変量解析の結果から、Hg(p)の主要な放出源の一つとして、観測地点周辺のごみ焼却施設が推定された。そのため、ガス状Hg濃度が高値でなくてもごみ焼却の影響を受けていると考えられる。一般に、Hgのガス成分と粒子成分は大気中における輸送過程や沈着過程が大きく異なる。また、Hgの場合はこれらの間の濃度差も大きいことから、放出源の近傍を除いて、大気中における相関関係が成立しにくいことが予想される。一方、観測地点近傍に共通の放出源が存在する場合には大気拡散の違いや輸送中の変質の影響も小さいため、ガス状HgとHg(p)の間に相関関係が成り立つと考えられる。

狛江市では2000年以降に大気中Hg(p)濃度とHgの湿性沈着量の低下が報告されているが(坂田、丸本、2004)、ガス状Hgの平均濃度はほとんど変動していなかった(2.3.1節参照)。東京都環境局(2009)による東京都内でのガス状Hg濃度の調査結果(都内12地点の平均値)を図2-12に示した。図より、1999年(平成11年度)から2001年(平成13年度)までのガス状Hgの平均値は2.9~3.0 ng m⁻³であり、本研究で得られた値と近かった。その後、ごみ焼却施設の環境対策設備が充実した2002年(平成14年度)に1.8 ng m⁻³に低下したが、2003年(平成15年度)以降は再び上昇し、2.3~3.1 ng m⁻³の間で推移していた。従って、2002年(平成14年度)の平均濃度の低下の原因は不明であるが、2002年以降にごみ焼却施設の環境対策設備の整備された後のガス状Hg濃度の低下は認められなかった。このことは、狛江市の大気中ガス状Hg濃度に与えるごみ焼却施設の影響が比較的小さいことを示している。また、南から南東の風が吹くとき

には、東京湾沿岸の Hg 放出源の影響を受けて大気中のガス状 Hg 濃度が上昇すると考えられるが、南よりの風が吹くときに必ずしも高濃度となるわけではなかった。以上のことから、ガス状 Hg についてはごみ焼却施設および東京湾沿岸の工業地帯以外の放出源も大きく影響している可能性がある。

2.4.3 気温変動に伴う大気中ガス状 Hg の濃度変動

大気中のガス状 Hg 濃度の変動要因には気温が大きく影響することが報告されている。すなわち、大気中のガス状 Hg 濃度と気温との間にクラウジス-クラペイロンの式 ($\ln P = -\Delta H/RT + c$) が成立し、気温の高い夏季に地表からの Hg 放出が促進され、大気中濃度が高くなる (Tomiyasu et al., 2000)。狛江市で得られた全データについてガス状 Hg 濃度と気温との関係を調べたところ、両者の間に前述した相関関係は成立しなかった。狛江市では、周辺のごみ焼却施設や東京湾沿岸の工業地帯等の人為的に放出される Hg の影響を受けるため、大気中ガス状 Hg と気温との関係が明瞭でなく、季節変動も小さかったと推察される。しかしながら、ガス状 Hg 濃度が高値となるときには、明け方から次第に濃度が高くなり、日中に最高値を示して夕方から夜間に低くなるものもあった。また、図 2-2(a)~(b)で示したように、1999 年 7 月や 2000 年 5 月など、ガス状 Hg の時間帯別平均濃度が気温の日周変動と同調している月もあった。そこで、日周変動が顕著であった 2000 年 5 月 22 日から 5 月 25 日含む 5 月下旬のガス状 Hg 濃度の変動について気象条件との関連性を調べた。

図 2-13 に 2000 年 5 月下旬のガス状 Hg 濃度と気温、日射量、湿度、時間降水量、並びに風向、風速の変動も示した。なお、5 月 20 日から 22 日午前 9 時までには分析計を降水中 Hg の分析に使用していたため、ガス状 Hg 濃度の観測を行っていなかった。5 月 22 日から 5 月 25 日まではガス状 Hg 濃度のピークは正午に観測され、気温、日射量のピークとほぼ合致した。風向と風速をみると、ガス状 Hg 濃度が上昇し始めた明け方に東から南よりの弱い風が吹き始め、正午過ぎから 18 時頃に南風が最も強くなり、それに伴ってガス状 Hg 濃度が低下している。それ以後は風速が次第に小さくなり、夜間から明け方にかけてほぼ無風状態となった。南よりの弱い風が吹いているときには東京湾沿岸域の放出源の影

響も受けるため、日中の濃度上昇がその影響か、または気温変動によるものか判断できなかった。あるいは両方の影響を受けている可能性もある。一方、26日以降は22日から25日までとほとんど同じ気象条件であるにもかかわらず、日中の濃度上昇はみられなかった。26日以降は午前中から正午にかけてすでに風速 4 m s^{-1} 以上の強い風が吹いていた。風速が強まると東京湾沿岸域よりもさらに南、つまり太平洋上の人為的汚染度の少ない気塊が流入するため、観測地点周辺のガス状 Hg 濃度が希釈されると考えられる。その他に明確に異なる点は、濃度上昇がみられた22日の前日の夜まで降水現象（降水量 31 mm）がみられたことである。なお、28日にも降水現象がみられたが、降水量は比較的少なかった（降水量 11 mm）。降水等により地表（土壌）の水分量が増大すると、地表からの Hg 放出量が多くなることが報告されている（Lindberg et al., 1999）。また、降水現象後に大気中のガス状 Hg 濃度が高くなることが報告されている

（Schmolke et al., 1999; Wallschlager et al., 2000）。さらに、日射によって地表からの Hg 放出は促進されるため（Carpi and Lindberg, 1997）、大気中のガス状 Hg 濃度も日射の強い晴天時の日中に高くなると考えられる。仮に、降水現象に伴って地表からの Hg 放出量が増大する場合、その後晴天が続くと、土壌水分量は次第に低下し、Hg 放出量も減少していくことが予想される。このことは、22日から25日にかけて正午に観測される濃度ピークが次第に低下していることと整合している。観測期間全体を通して、夜間に比べて日中に濃度が高く、なおかつ正午あたりに最高濃度が観測された日は66日あった。そのうち3日前までに降水現象がみられた日は42日（62%）であった。これらの日のガス状 Hg 濃度の日周変動には降水現象に伴う地表からの Hg 放出量の増大が影響している可能性がある。

以上のことから、地表からの Hg 放出も大気中のガス状 Hg の放出源として大きく影響すると考えられる。そのため、地表からの Hg 放出と気象条件等との関係を今後詳細に検討していく必要がある。

2.4.4 三宅島の火山活動が大気および降水中の Hg に与える影響

狛江市における大気中ガス状 Hg の濃度変動に影響を与える因子の一つとし

て2000年7月に噴火した三宅島の影響が挙げられる。その影響を評価するため、2000年7月以降にガス状Hgの高濃度が観測された時間を起点に気塊の動きを調べる後方流跡線解析を行った。なお、高濃度の状態が数時間継続する場合は、その状態が始まった時間を起点とした。後方流跡線解析には国立環境研究所の流跡線解析プログラム CGER- METEX を用い、プログラムに導入する気象データには NCEP (National Centers for Environmental Prediction) の再解析データを使用した。そして、等温位解析により狛江市の上空 1,000 m を起点として 72 時間前までの気塊の動きを計算した。

図 2-14 に後方流跡線解析の結果を示した。図より、狛江市でガス状Hgの高濃度が観測された時間に、三宅島付近からの気塊の流入が確認されたのは2000年8月28日9時と11月26日16時、2001年6月6日10時のみであった。2000年8月28日から29日には関東地方で極めて高いSO₂濃度(八王子市:最高935 ppb、狛江市:最高131 ppb)が観測されており、三宅島雄山の噴火によって放出された火山ガスの影響によるものであった(東京都災害対策本部, 2000; 国立環境研究所環境情報センター, 1999-2001)。また、2000年11月26日11時から16時までと2001年6月6日0時から16時までにも、狛江市において10~30 ppbのSO₂濃度が観測されており(国立環境研究所環境情報センター, 1999-2001)、やはり火山ガスの影響を受けたと考えられる。なお、1999年4月から2002年3月までの狛江市におけるSO₂の平均濃度は2.6±3.7 ppbであった。また、上述した期間以外に高濃度のガス状Hgが観測されたときの流跡線は三宅島上空から大きくはずれており、大気中SO₂の濃度上昇もなかった。

以上のことから、2000年8月28日と11月26日、2001年6月6日に観測された高濃度のガス状Hgは、三宅島雄山から放出された火山ガスの影響によるものと推察される。

ところで、狛江市においてHgの湿性沈着量が最も多かった2000年9月には、関東から東海、関西地方にかけて広域的に nss-SO₄²⁻の湿性沈着量が増加したことが報告されている(全国環境研協議会, 2003)。なお、nss-とは、Non sea saltの略であり、非海塩性成分を表す。これは、三宅島雄山から放出された火山ガス中のSO₂の影響である(古野ほか, 2002; Yamada et al., 2004)。本研究では降水中の nss-SO₄²⁻の測定を行っていないが、狛江市の隣に位置する川崎市でも

2000年9月における nss-SO_4^{2-} の湿性沈着量の増大が観測されており、三宅島火山ガスの影響が示唆されている（米屋ほか, 2001）。そのため、Hg の湿性沈着量の増大も三宅島の火山活動の影響によるものと推察される。

2.5 結言

日本国内の Hg 放出源が大気環境に与える影響を評価するために、日本国内で人為的な Hg 放出量が最も多い地域の一つである首都圏の西部に位置する狛江市において大気中のガス状 Hg と Hg(p) を観測した。また、それと並行して降水中 Hg も観測した。それぞれの季節変動について調べた結果、Hg(p) 濃度は冬季に高く、夏季に低い季節変動がみられたのに対して、ガス状 Hg 濃度には季節変動はみられなかった。また、降水中 Hg 濃度にも明瞭な季節変動はみられなかったが、降水量の多い夏季から秋季にかけて Hg の湿性沈着量が増大した。

大気浮遊粒子および降水中の金属濃度データを用いた多変量解析により、Hg(p) と降水中 Hg の放出源を推定した。その結果、Hg(p) および降水中 Hg 共に観測地点周辺のごみ焼却の影響を受けていることがわかった。また、ごみ焼却粒子の指標である Pb と気温をパラメータとした重回帰分析により、ごみ焼却粒子へのガス状 Hg の分配も Hg(p) の濃度変動に大きく影響していると推察された。さらに、Hg および他の金属成分の湿性沈着量と降水量との関係性から、降水中の Hg には大気中のガス状 Hg の取り込みが大きく寄与していると推察された。ガス状 Hg の 95% 以上を占めるガス状 Hg^0 は水に溶けにくいため、水に溶けやすい Hg^{2+} の寄与が大きいと考えられる。このことは、降水中 Hg の約 80% が溶解状態で存在することからも支持される。

一方、ガス状 Hg 濃度の変動要因を明らかにするため、高濃度出現時の気象条件等を調べた。その結果、大気中のガス状 Hg 濃度は無風もしくは弱風時に高値となることがわかった。また、ガス状 Hg 濃度は南よりの風が吹くときにも高値になることから、観測地点の周辺のごみ焼却施設および南東部に位置する工業地帯から排出された物質の影響が示唆される。ガス状 Hg は Hg(p) と有意な正の相関関係がみられたことから、ガス状 Hg についても Hg(p) や降水中 Hg と同様に周辺のごみ焼却施設の影響を受けている可能性がある。しかしながら、ごみ

焼却や工業地帯以外の放出源の影響も否定できなかった。なお、ガス状 Hg の放出源として 2000 年 7 月に活発な火山活動を開始した三宅島雄山の火山ガスの影響が挙げられるが、高濃度のガス状 Hg にその影響が確認されたのは、2000 年 8 月 28 日と 11 月 26 日、2001 年 6 月 6 日のみであった。また、2000 年 9 月における Hg の湿性沈着量の増大にも三宅島の火山活動が影響している可能性がある。大気中のガス状 Hg 濃度は日中に高く、夜間に低い日もあり、ガス状 Hg の放出源の一つとして、気温の変動に伴う地表からの Hg 放出が挙げられる。また、その影響は降水に伴う土壌水分量の増大が大きく関係していると推察される。一方で、日中に風速が大きい日にはガス状 Hg 濃度の日周変動がみられないなど、気温や土壌水分量以外の要因も強く影響すると考えられる。

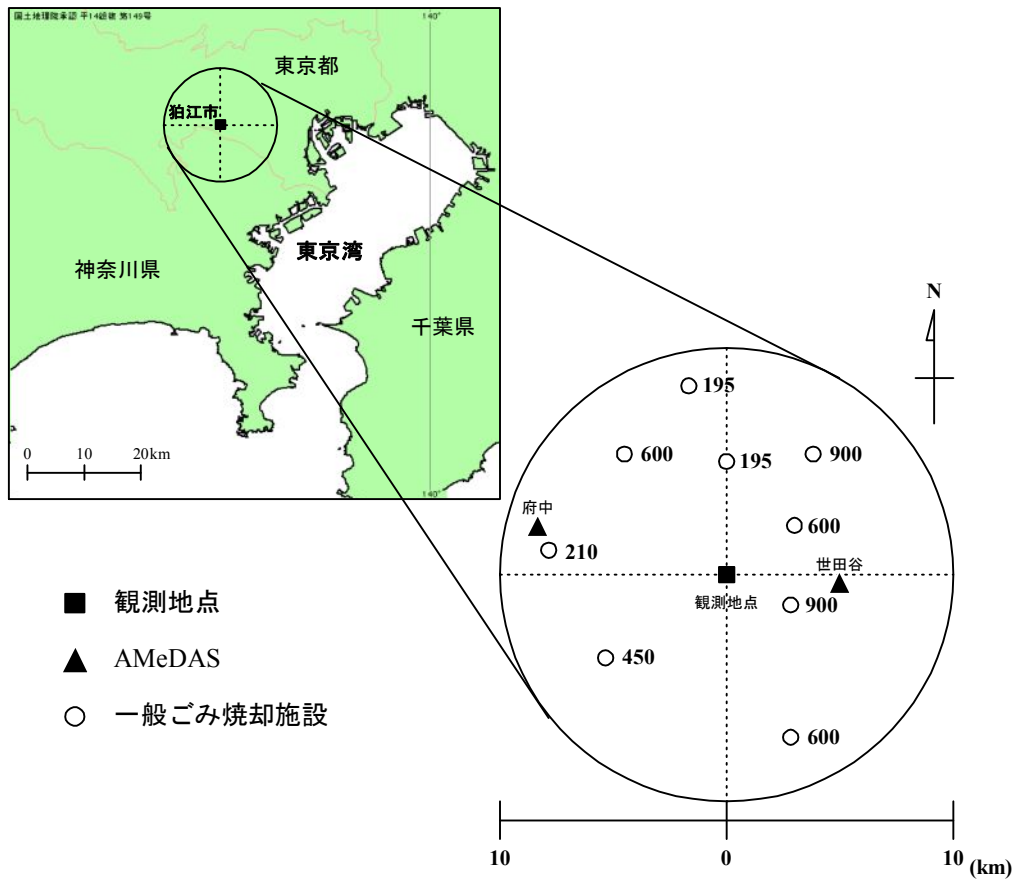


図 2-1 観測地点および周辺のごみ焼却施設(観測地点から半径 10km 圏内のみ)、並びに気象観測 AMeDAS (府中局と世田谷局) の位置
 図中の数字は、各施設のごみ焼却処理能力 (ton day⁻¹) を表す。

表 2-1 測定した金属の検出限界濃度 (3 σ) と、精度管理のため河川水標準試料を測定したとき測定値と保証値との比較

金属 ^{*1} (単位: $\mu\text{g L}^{-1}$)	検出限界濃度 (3 σ)	標準試料JAC0032	
		測定値	保証値
Al	0.015	61 \pm 5.3	61 \pm 2
Ca	1.6	12700 \pm 70	12500 \pm 200
Cd	0.009	1.0 \pm 0.1	1.0 \pm 0.02
Fe	0.023	57 \pm 5.7	57 \pm 2
K	1.4	780 \pm 5.2	670 \pm 20
Mg	0.86	2890 \pm 47	2860 \pm 40
Mn	0.005	5.5 \pm 0.5	5.4 \pm 0.1
Na	9.5	5000 \pm 25	4500 \pm 100
Pb	0.001	10.3 \pm 0.7	9.9 \pm 0.2
Zn	0.046	11.4 \pm 1.5	11.3 \pm 0.4

*1 Ca, K, Mg及びNaはICP-AES, その他はICP-MSで測定した。

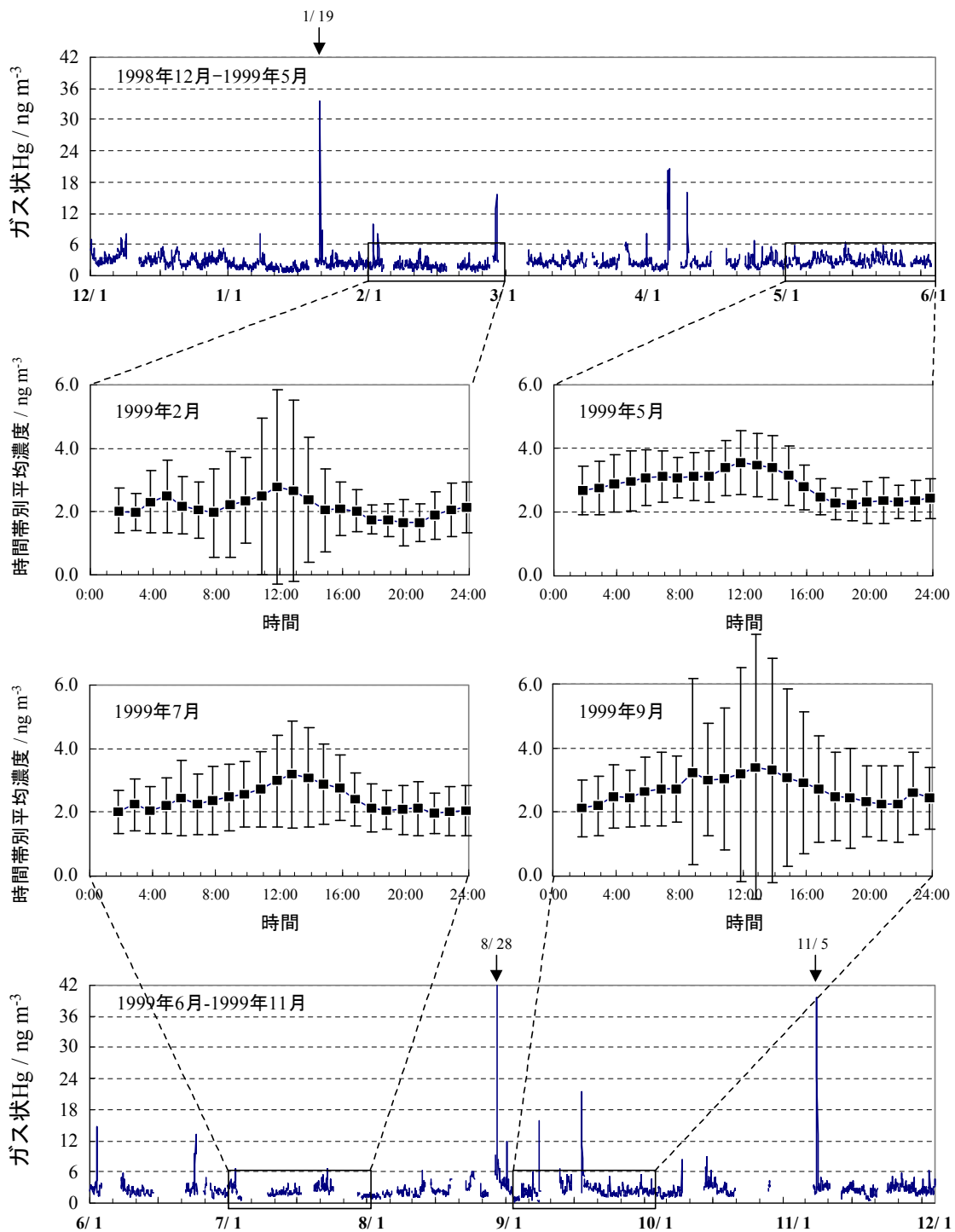


図 2-2(a) 1998 年 12 月から 1999 年 11 月における大気中ガス状 Hg 濃度の時間変動と 1999 年 2 月、5 月、7 月、9 月における時間帯別平均濃度と標準偏差
 * 図中の↓は、全平均濃度の 10 倍 (26 ng m^{-3}) 以上の値が観測された日

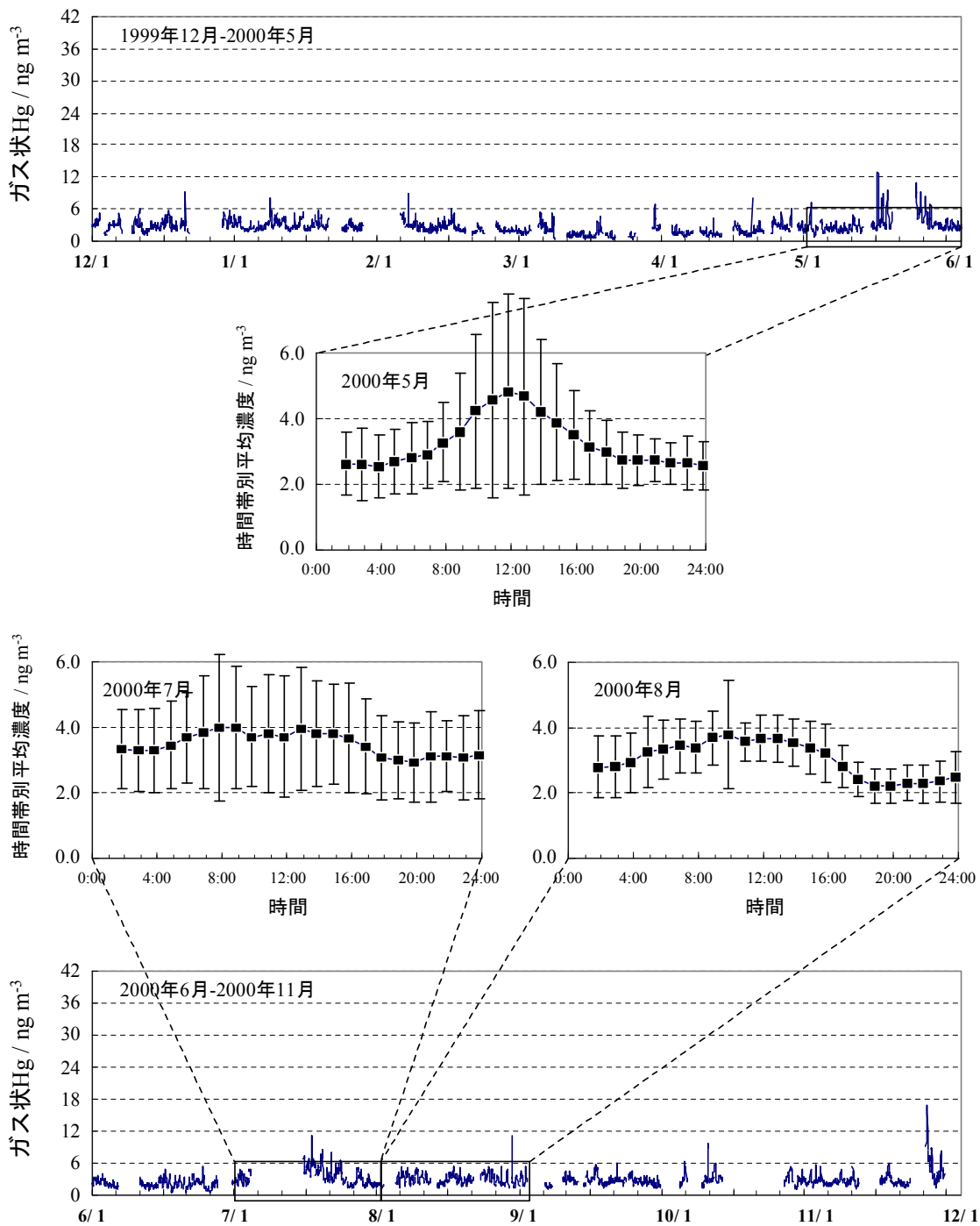


図 2-2(b) 1999 年 12 月から 2000 年 11 月における大気中ガス状 Hg 濃度の時間変動
と 2000 年 5 月、7 月、8 月における時間帯別平均濃度と標準偏差

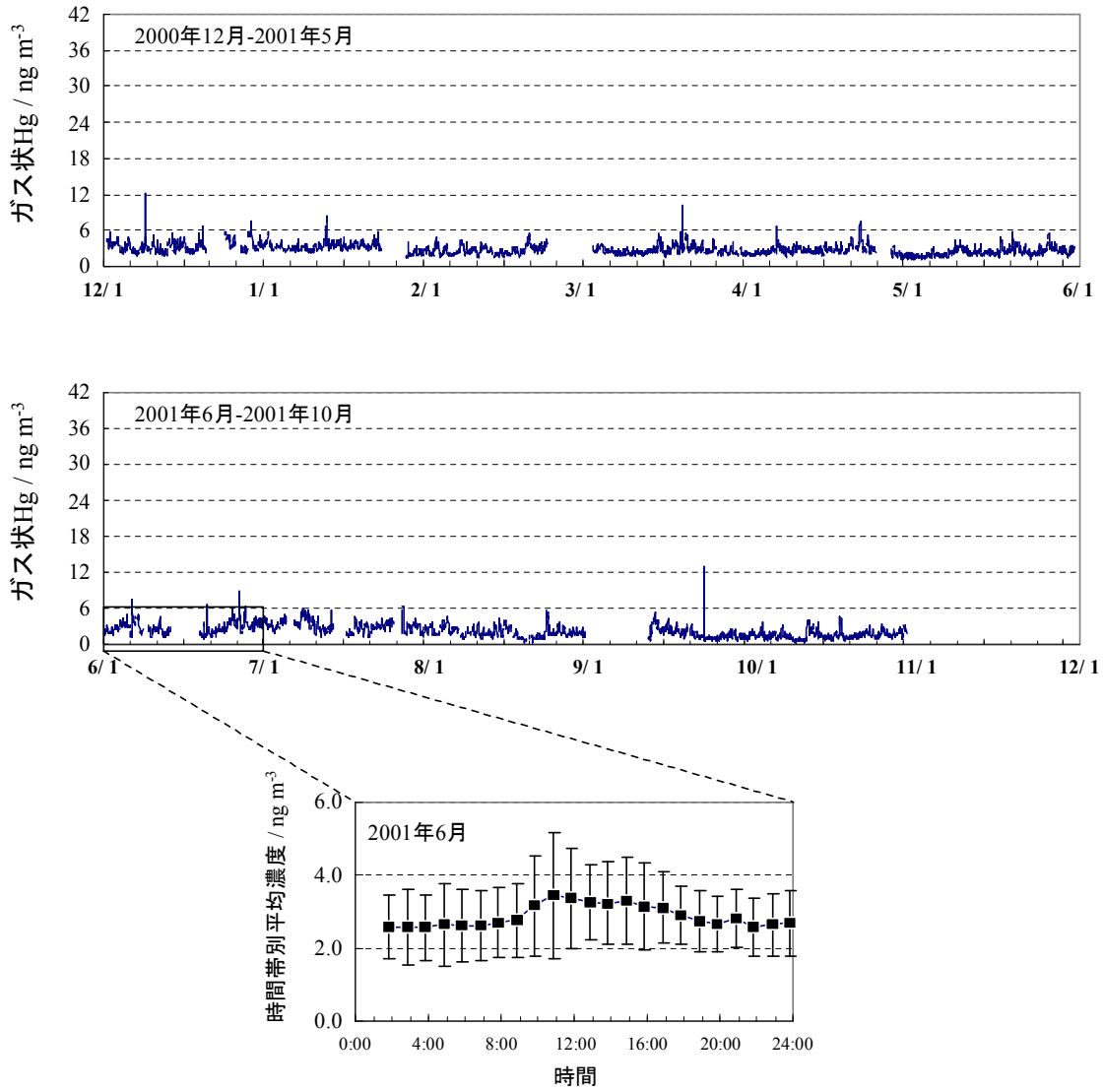


図 2-2(c) 2000 年 12 月から 2001 年 10 月における大気中ガス状 Hg 濃度の時間変動
と 2001 年 6 月における時間帯別平均濃度と標準偏差

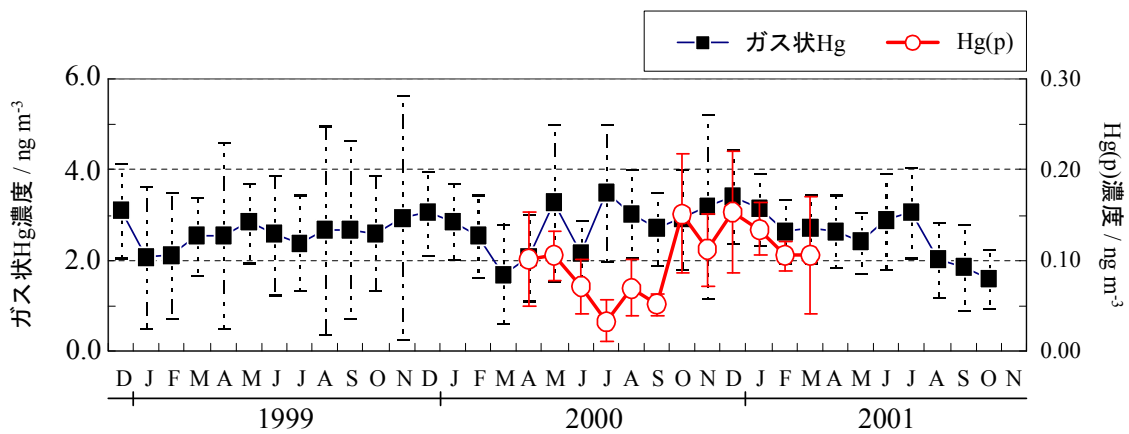


図 2-3 大気中のガス状 Hg と Hg(p)の月平均濃度 (平均±標準偏差)

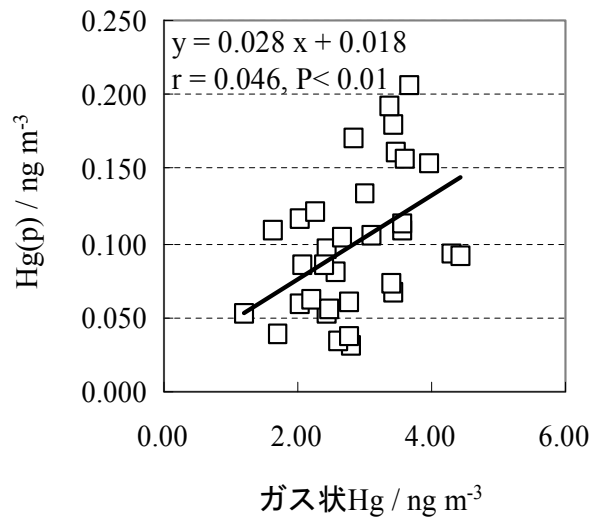


図 2-4 大気中のガス状 Hg 濃度と Hg(p)濃度の相関関係 (N=33)

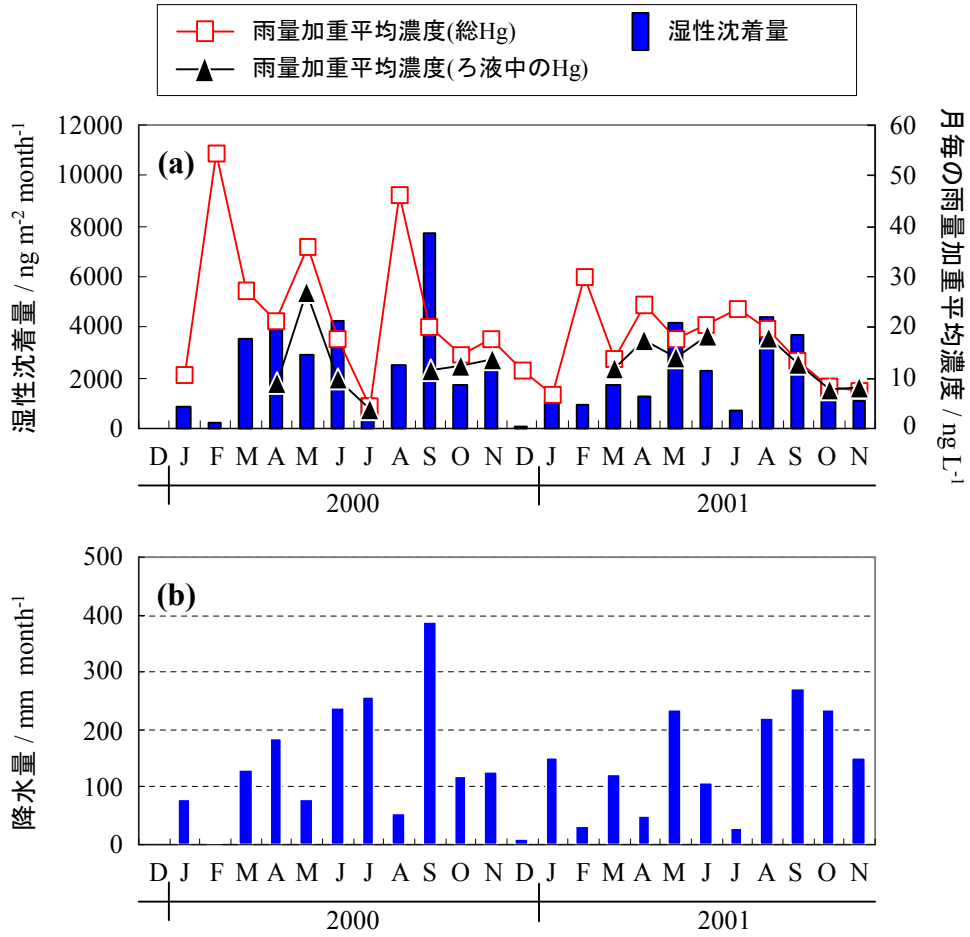


図 2-5 総 Hg (□) およびろ液中の Hg (▲) の雨量加重平均濃度と総 Hg の月間湿性沈着量 (a)、並びに降水量 (b) の変動

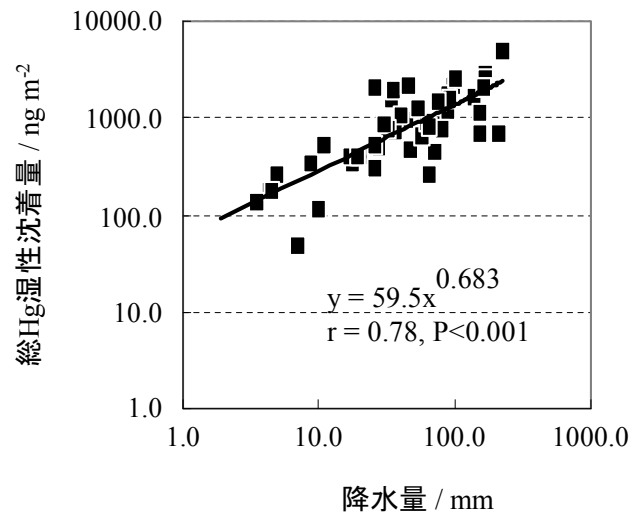


図 2-6 総 Hg の湿性沈着量と降水量の相関関係 (N=49)

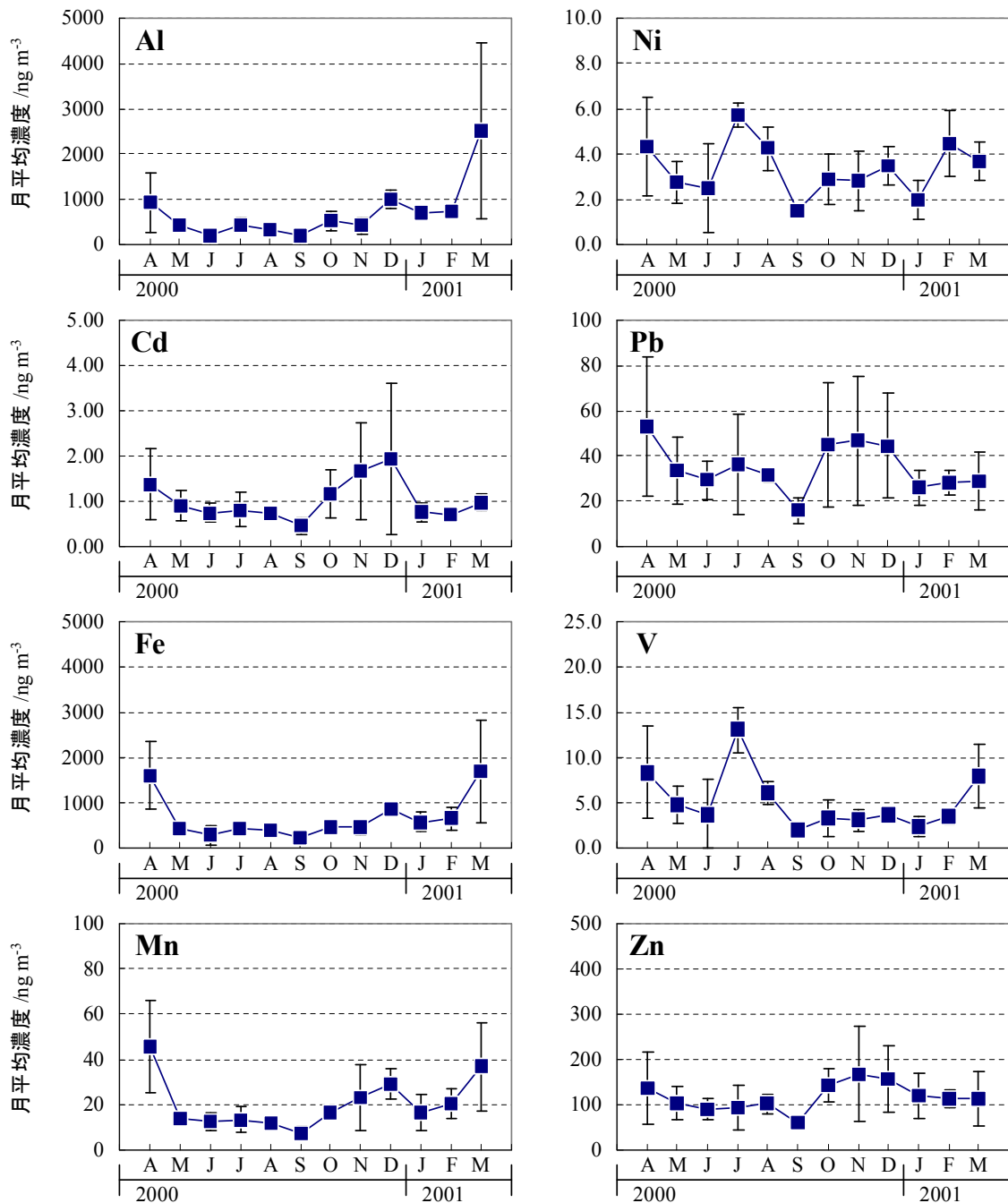


図 2-7 大気中の金属成分の月平均濃度 (平均値±標準偏差)

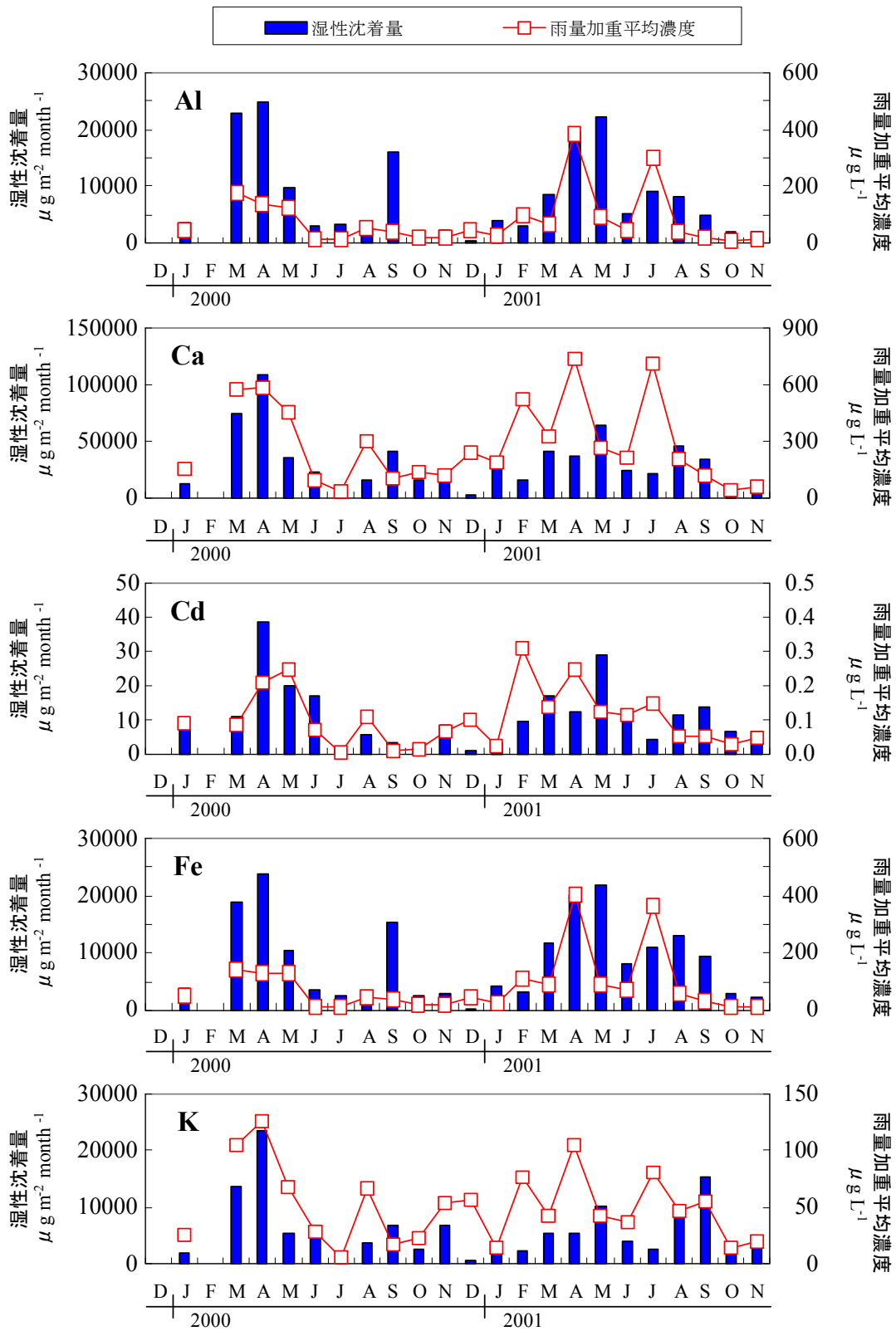


図 2-8(a) Al, Ca, Cd, Fe, K の降水中雨量加重平均濃度と月間湿性沈着量の変動

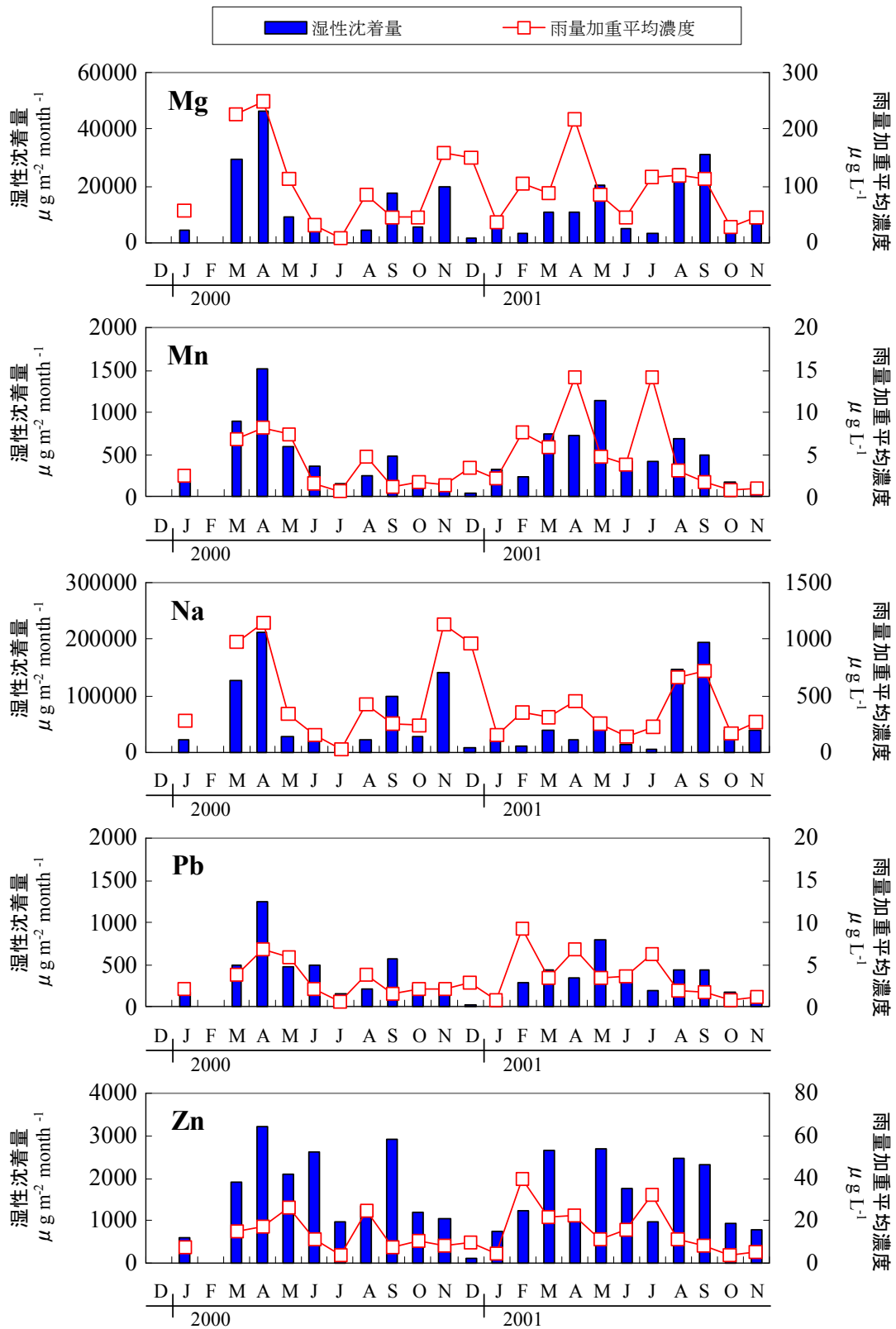


図 2-8(b) Mg, Mn, Na, Pb, Zn の降水中雨量加重平均濃度と月間湿性沈着量の変動

表 2-2 各金属成分の湿性沈着量と降水量の関係から得られた b 値と相関係数

(N=49)	b値	r
Hg	0.68	0.78 **
Al	0.18	0.19
Ca	0.31	0.34 *
Cd	0.36	0.32 *
Fe	0.17	0.19
K	0.48	0.42 **
Mg	0.50	0.40 **
Mn	0.22	0.28 *
Na	0.67	0.62 **
Pb	0.44	0.53 **
Zn	0.43	0.59 **

* P < 0.05 ** P < 0.01

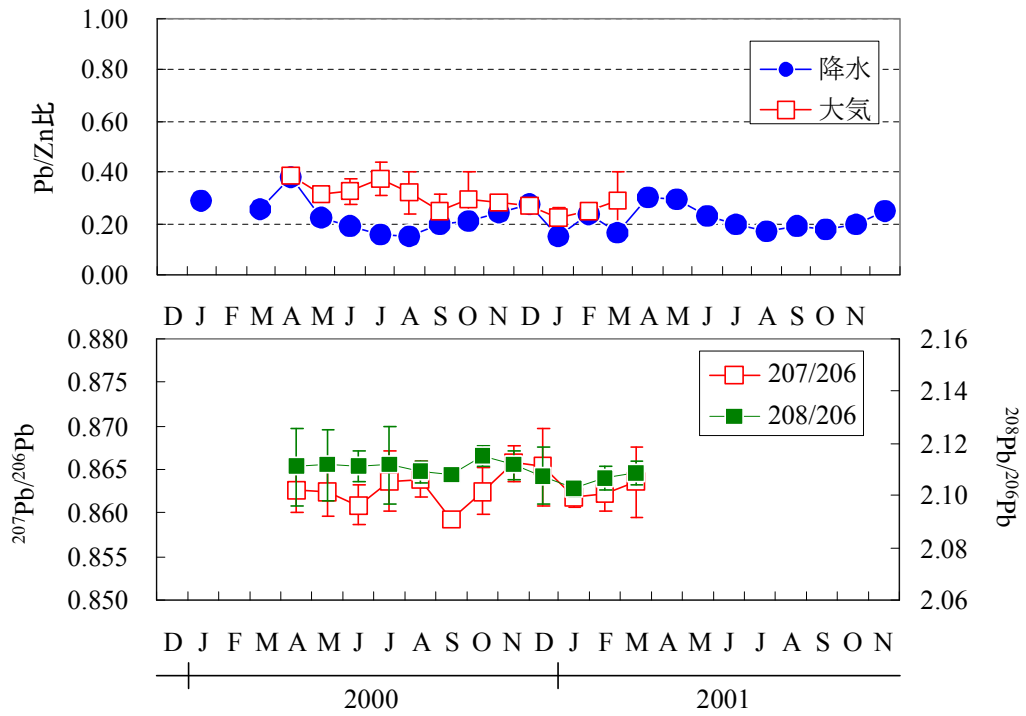


図 2-9 大気および降水中の Pb/Zn 比（上図）と大気中の Pb 同位体比（下図）の月平均値

表 2-3 大気浮遊粒子中の金属成分データを用いた因子分析による放出源推定結果

Element	Factor 1	Factor 2	Factor 3	共通性
Al	-0.123	<u>0.800</u>	0.069	0.660
Cd	<u>0.812</u>	0.090	0.095	0.677
Fe	0.193	<u>0.896</u>	0.297	0.929
Mn	<u>0.426</u>	<u>0.799</u>	0.282	0.900
Ni	0.220	0.152	<u>0.779</u>	0.678
Pb	<u>0.872</u>	0.041	0.275	0.838
V	-0.047	0.264	<u>0.810</u>	0.729
Zn	<u>0.904</u>	0.090	0.136	0.844
Hg(p)	<u>0.683</u>	0.071	-0.129	0.488
固有値	3.598	2.167	0.978	
累積寄与率 /%	40.0	64.1	74.9	
推定される 主な放出源	ごみ焼却	土壌	重油燃焼	

下線は因子負荷量が高い項目(0.5以上)。

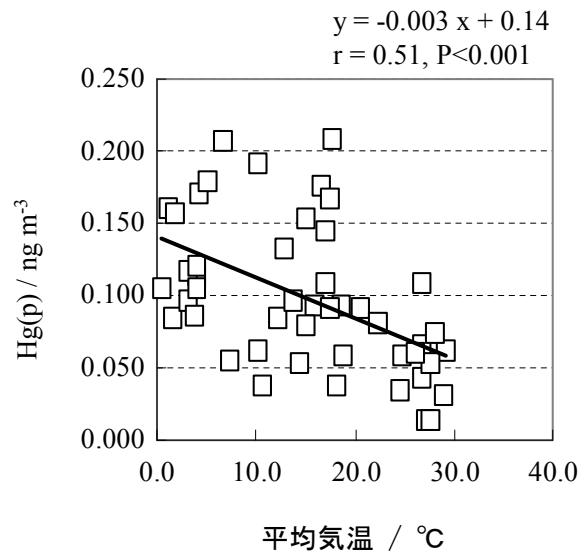


図 2-10 大気中 Hg(p)濃度と大気浮遊粒子サンプリング期間中の 24 時間平均気温との相関関係 (N=47)

表 2-4 降水中の金属濃度データを用いた因子分析による放出源推定結果

Element	Factor 1	Factor 2	Factor 3	共通性
Al	0.299	<u>0.894</u>	0.185	0.923
Ca	<u>0.530</u>	<u>0.764</u>	0.231	0.918
Cd	<u>0.746</u>	0.199	0.139	0.616
Fe	0.336	<u>0.872</u>	0.240	0.930
K	<u>0.750</u>	0.492	0.308	0.899
Mg	0.284	0.390	<u>0.854</u>	0.963
Mn	<u>0.574</u>	<u>0.763</u>	0.231	0.964
Na	0.151	0.118	<u>0.949</u>	0.938
Pb	<u>0.822</u>	0.408	0.193	0.879
Zn	<u>0.834</u>	0.373	0.073	0.840
Hg	<u>0.552</u>	0.214	0.203	0.415
固有値	7.124	1.196	0.965	
累積寄与率 /%	64.8	75.6	84.4	
推定される 主な放出源	ごみ焼却	土壌	海塩	

下線は因子負荷量が高い項目(0.5以上)。

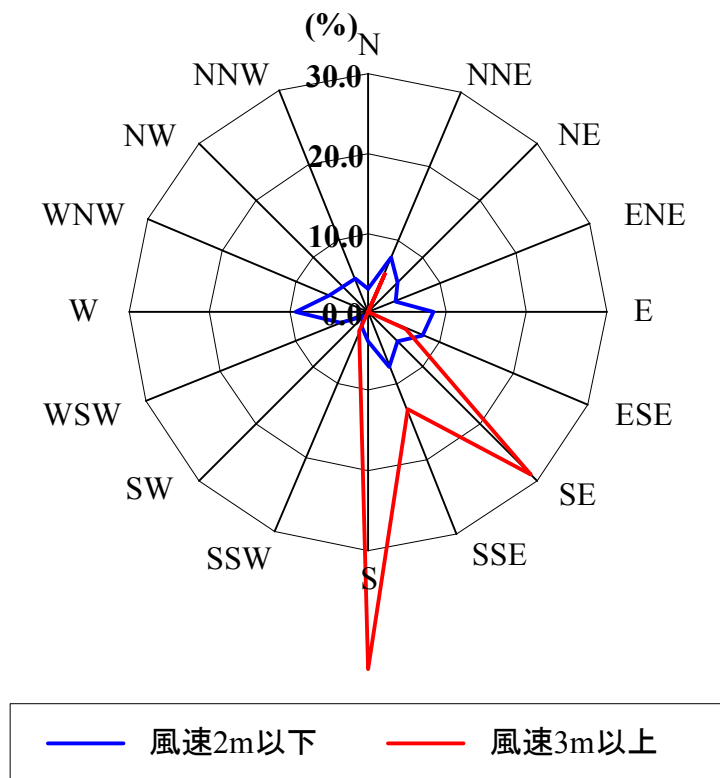


図 2-11 大気中ガス状 Hg の高濃度観測時の風向頻度
(東京都府中市の AMeDAS データを使用)

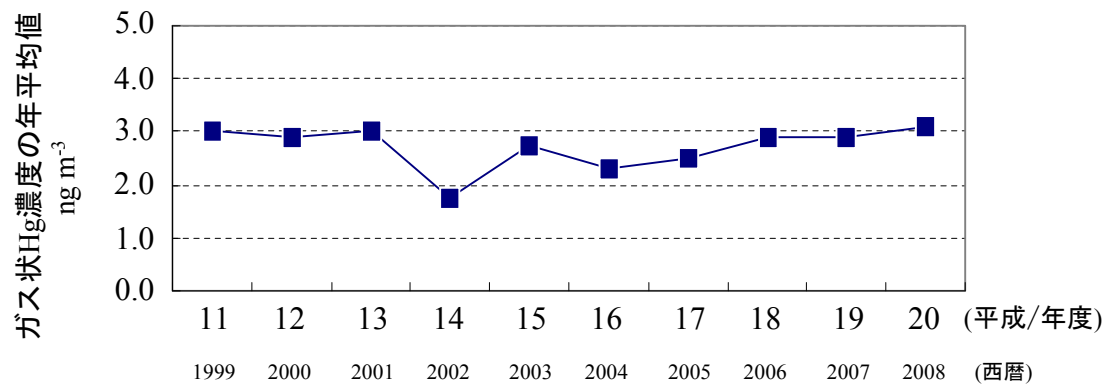


図 2-12 東京都内 12 地点におけるガス状 Hg 濃度の平均値の経年変動

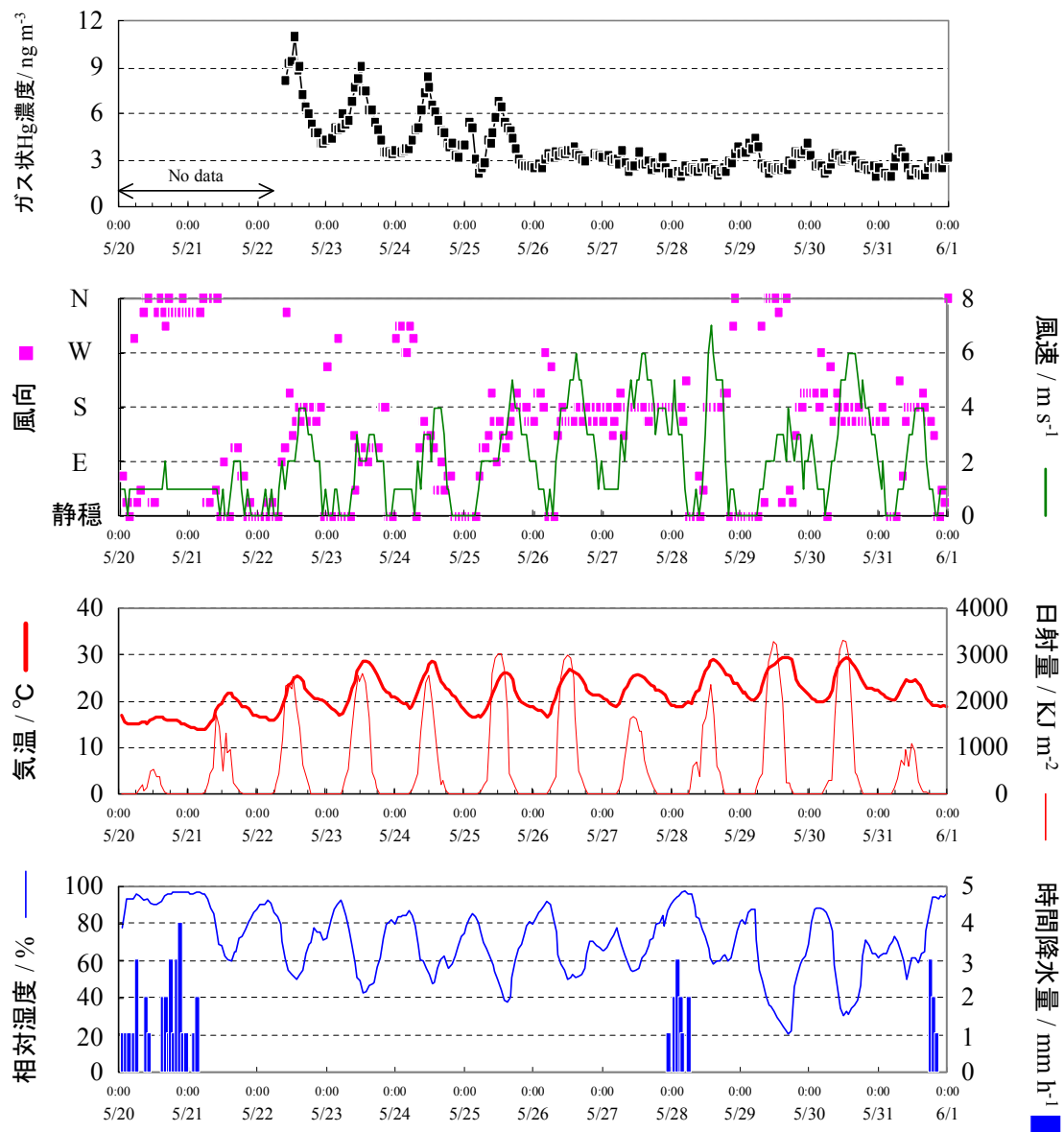


図 2-13 2000 年 5 月 20 日 0 時から 6 月 1 日 0 時までの大気中ガス状 Hg 濃度および
気象要素（風向風速、気温、日射量、湿度、時間降水量）の変動

* 風向風速には府中市の AMeDAS データを使用。それ以外の気象要素は観測
地点において測定したデータである。

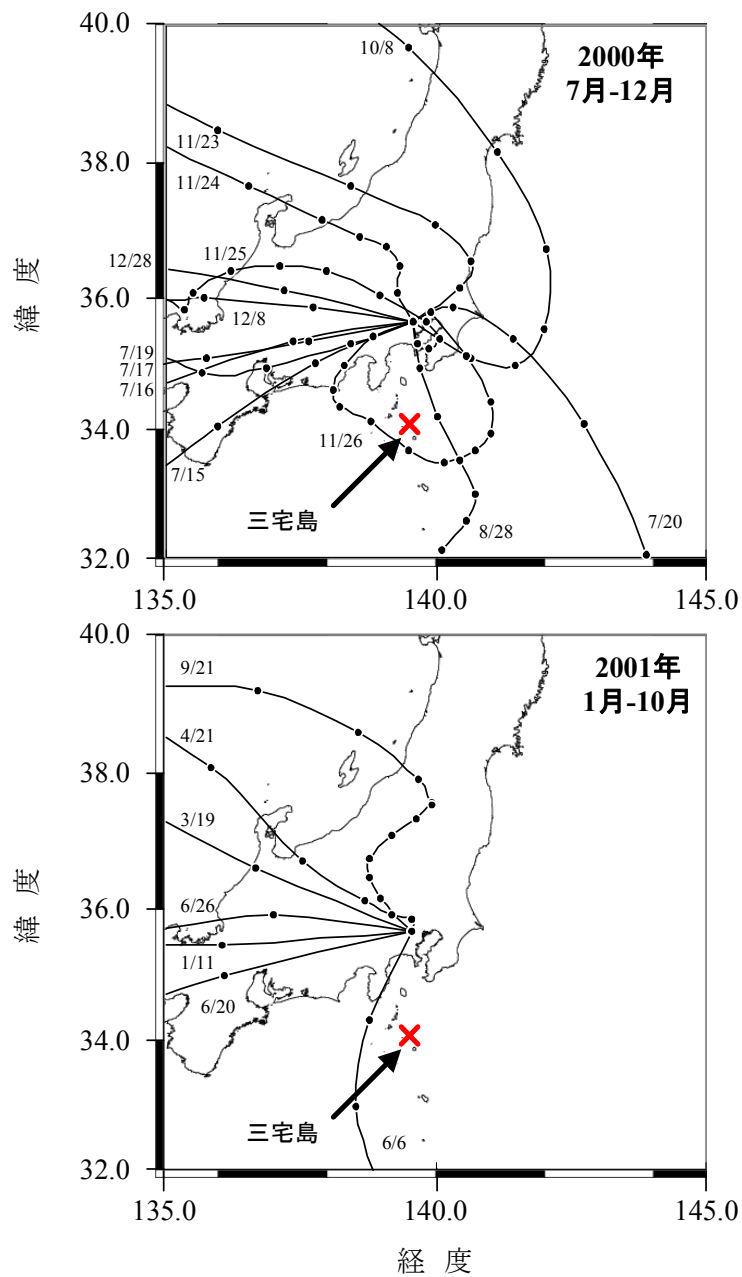


図 2-14 2000 年 7 月から火山活動を開始した三宅島の位置と、2000 年 7 月以降に大気中ガス状 Hg 濃度の高値が観測された日時を起点とした後方流跡線解析の結果（上図：2000 年 7 月から 12 月まで、下図：2001 年 1 月から 10 月まで）

* 図中の黒丸は 6 時間毎の空気塊の位置を表す

第3章 首都圏の土壤表面から放出される Hg フラックスの計測と変動要因の解明

3.1 緒言

Hg は、化石燃料の燃焼やごみの焼却処分、金採掘等の人為的な要因により大気中に放出されるが、その他に、火山活動や地熱地帯の噴気、海洋、土壤、森林からの揮発等の自然的な要因によっても放出されることが知られている

(Nriagu, 1989)。自然的な要因による全球放出量は、火山活動等から約 1000ton yr⁻¹ (Varekamp and Buseck, 1986)、海洋から約 2,000 ton yr⁻¹ (Mason et al, 1994)、土壤や森林などの陸上生態系から最大 2,000 - 3,000 ton yr⁻¹ (Carpi and Lindberg, 1998 ; Lindberg et al.,1998) と推計されている。これらの値は人為的要因による放出量 2,000 - 3,000 ton yr⁻¹ (Pirroo et al., 1996) と同程度であり、自然的要因による大気中 Hg への寄与は比較的大きいと推察される (丸本, 坂田, 2000)。とりわけ、単位面積当たりの Hg 放出量は海洋に比べ土壤や森林等の陸上生態系において大きい可能性がある。

欧米における研究結果から、土壤から放出される Hg フラックスは土壤温度の上昇に伴って増大することが明らかとなっている (Siegel and Siegel, 1988 ; Lindberg et al., 1995)。また、日射の影響により下水汚泥の混入した土壤からの Hg 放出フラックスが増大する結果を得ている (Carpi and Lindberg, 1997)。さらに Lindberg ら (1999) は砂漠地帯において降雨により土壤中の含水率が 1% から 6% に増加したときに Hg 放出フラックスが約 6 倍大きくなることを報告している。これらの気象要因以外にも汚染土壤 (総 Hg 濃度 4.8±0.4 µg g⁻¹) からの Hg 放出フラックスは約 2.5km 離れた非汚染土壤 (総 Hg 濃度 0.5±0.15 µg g⁻¹) に比べて 10 倍程度大きいことを報告しており (Lindberg et al., 1995 ; Kim et al.,1995)、土壤中の総 Hg 濃度が高い地域では Hg 放出量も多いことが示唆される。なお、放出フラックスとは放出速度のことであり、放出フラックスをある時間間隔で積分すると放出量を求めることができる。

湿潤な気候帯に属する日本では夏季に高温多湿となることから、土壤中の温

度や水分量の影響を受けて大気へ放出される Hg フラックスが比較的大きいことが予想される。とりわけ、都市部や工業地帯では、工場跡地等の土壤に高濃度の Hg が蓄積されていることがあり（土田ほか, 1982; 高橋ほか, 1984; 広本ほか, 1997; 環境省環境管理局水環境部, 2002）、汚染土壤からの Hg 放出が大気中 Hg の主要な放出源の一つとなる可能性がある。しかしながら、日本の土壤を対象として Hg 放出量を測定した例は皆無に等しく、前述した変動要因との関係も明らかでない。また、日本列島には火山灰を多く含む黒ボク土や褐色森林土壤等の腐植層の発達した土壤が広く分布している（環境庁自然保護局, 1989）。腐植物質等の土壤有機物は土壤中 Hg の分布や化学形態を決定する上で重要な役割を果たすといわれていることから（Schuster, 1991）、そのような土壤特性が大気へ放出される Hg 量にどのような影響を及ぼすかを把握する必要がある。

土壤表面からの Hg 放出フラックスを測定する方法にはフラックスチャンバール法（Flux chamber 法、以下 FC 法）とボーエン比応用法（Modified Bowen ratio 法、以下 MBR 法）が提案されている。FC 法は測定する土壤や湖水の表面を底面が開いている箱（チャンバー）で覆い、チャンバー内を通気しながらその上流側と下流側の水銀濃度を測定して、それらの濃度差から Hg 放出フラックスを求める方法である（Schroeder et al., 1989; Xiano et al., 1991; Kim and Lindberg, 1995）。FC 法は Hg 放出フラックスを直接測定できるため、得られるデータは直観的であり、Hg 放出フラックスの変動要因や発生機構の解明に適している（U.S. EPRI, 1998）。一方、MBR 法は鉛直方向の水銀濃度を 2~3 点で測定し、その濃度勾配と大気の乱流輸送係数から Hg 放出フラックスを計算する方法であり、CO₂ 等のガスフラックスを計算するときによく用いられる渦相関法を応用した方法である（Kim et al., 1995; Lindberg et al, 1995）。MBR 法は森林樹冠等のチャンバーを設置することが困難な場所での測定が可能であり、調査地点全体の Hg 放出フラックスを求める際に有効な方法である。しかし、大気の乱流輸送係数を計算するために大気中の Hg 濃度の測定と同時に気温、湿度、鉛直風速を極めて短時間で測定する必要がある（通常 0.1~0.2 秒に 1 回）。また、ガスの種類に関係なく乱流輸送係数の相似則が成り立つことを仮定しているため、これが測定誤差の原因となると考えられる。

本研究では、首都圏の裸地土壤および森林土壤を対象として、温度や日射量

等の気象要因との関係を詳細に調べるため、FC法を用いたHg放出フラックスの現地観測および室内におけるパラメータ実験を実施した。また、Hg放出フラックスと土壌中の総Hg濃度、有機物含量等との土壌特性との関連性についても検討した。さらに、これらの結果をもとに観測地点の土壌から1年間に放出されるHg量の推計を試みた。

3.2 方法

3.2.1 観測地点

図3-1に現地観測および土壌試料の採取を行った地点を示した。A地点およびB地点は東京都内にあり、都市域に広くみられる人工的に造成された土壌である。両地点の土壌は共に表層約5cm以深に水はけを良くするため小石が多数埋設されている。一方、C地点はA、B両地点から北西に約100km離れた地域にあるアカマツ林内の褐色森林土壌である。現地観測を行った地点はいずれも芝生等の植生で覆われていたため、これらを可能な限り土壌表面が乱れないように注意しながら取り除いた。C地点では植生や落葉等は取り除いたが、一般にO層と呼ばれる落葉、枯枝が腐って堆積した層は残したまま観測を行った。また、後述するパラメータ実験および土壌成分分析に供するために、Hg放出フラックスの観測地点から半径3mの範囲内3~5ヶ所において表層土壌をステンレス製の容器（容量100ml、高さ50mm）に採取した。採取した土壌試料は約1cm以上の植物遺体をピンセット等で可能な限り取り除いた後、すべて混ぜ合わせて均質化し、ガラス製褐色シャーレに小分けして-20℃以下で冷凍保存した。なお、試料の採取に用いたステンレス製容器はアルカリ性洗剤と超純水でよく洗浄し、また褐色シャーレはアルカリ製洗剤と塩酸、超純水でよく洗浄した。洗浄後はどちらも250℃で一晩加熱処理した。

3.2.2 FC法によるHg放出フラックスの観測

図3-2にFC法によるHg放出フラックス観測装置の概略図を示した。観測に

用いたチャンバーは無色透明のポリカーボネート製であり、大きさは縦 500×幅 300×高さ 100 mm (内容量 15 L) である。チャンバー内に一定流速 (2.0-2.5 L min⁻¹) で大気を流しながら、チャンバーの大気流入口と流出口における気中 Hg を流量 0.5 L min⁻¹ で金アマルガム-冷原子吸光分析計 (日本インスツルメンツ製 ; AM-2) に導入して連続的に計測した。なお、金アマルガムへの気中 Hg の捕集時間は 56 分であり、測定時間は 2 分である。得られた気中 Hg 量と吸引流量から算出した気中濃度を 1 時間の平均濃度 (流入口 C_i, 流出口 C_o; ng m⁻³) とし、Hg 放出フラックス F を次式から算出した。

$$F(\text{ng m}^{-2} \text{h}^{-1}) = \frac{(C_o - C_i)}{A} \times Q - F_{BL}$$

ここで、A は対象とする土壌の表面積、Q は大気流量 (m³ h⁻¹) である。F_{BL} は本方法によるブランク値であり、チャンバーと土壌表面との間にテフロン製の板を敷いた状態でチャンバーの大気流入口および流出口における Hg 濃度を測定して求めた。ブランク値の測定は Hg 放出フラックスを観測する 1~3 日前に行った。その平均値および標準偏差 (1σ) は 0.55±0.52 ng m⁻² h⁻¹ (N=164) であり、これは測定値の 0.1~59% に相当した。放出フラックスが数 ng m⁻² h⁻¹ 程度と極めて低い場合にはブランク値が測定値に大きく影響することから、本研究ではブランク値の標準偏差の 2 倍を検出限界値とし、測定値からブランク値を差し引いた値がそれ以下であるデータを除外して解析を行った。また、測定方法の妥当性については空試験値の測定と同じ状態でチャンバー入口から既知濃度の Hg ガスを注入することによって評価し、注入した Hg がチャンバー出口でほぼ 100% 回収されることによりチャンバー内壁への吸着や大気のリーク等がないことを確認した。なお、本方法ではチャンバーの入口と出口の Hg 濃度を別個の装置により測定しているため、測定装置の機差が Hg 放出フラックスのブランク値や測定値に大きく影響する。そこで、その機差を調べた結果、濃度レベル 2-5 ng m⁻³ (平均濃度 2.82 ng m⁻³) で平均 9.6±7.3% (n=79) であった。これは Hg 放出フラックスの変動幅 (1σ) に換算すると 0.38 ng m⁻² h⁻¹ に相当し、ブランク値の変動幅と同程度であったことから、測定装置の機差はほぼ無視で

きると判断した。

Hg 放出フラックスの観測と同時に、土壌表面からの高さ 10 cm における気温（以下、地表気温）、相対湿度、日射量および土壌温度（深さ 5 cm）の観測も行った。また、C 地点ではテンシオメータ（Daiki, Co, Ltd.）により深さ 5 cm における土壌水分量の変動をモニタリングした。

3.2.3 実験室内におけるパラメータ実験

土壌からの Hg 放出フラックスとそれに影響する因子との関係を詳細に調べるために図 3-3 に示した装置を製作し、以下に示す温度と土壌水分量をパラメータとした模擬実験を行った。なお、装置に使用している容器や配管はすべて実験前にアルカリ性洗剤と塩酸でよく洗浄し、また石英製の反応容器は 250°C で一晩加熱処理を行った。まず温度をパラメータとした実験では、容器をアルミホイルで遮光してウォーターバスに入れ、容器内部の温度を 15- 40°C まで変化させながら、反応容器内に Hg を除去した空気を 30 分間流して土壌から放出される Hg を金アマルガム-冷原子吸光分析計にて測定した。次に、土壌水分量をパラメータとした実験では、採取した土壌およびそれを 5 日間風乾したものについてそれぞれ超純水（Milli-Q 水、総 Hg 濃度： $<0.1 \text{ ng L}^{-1}$ 以下）を 0、5、7、12、20 ml 添加して 50.0 g としたものを調製し、これらを約 5- 10 分間振とうして均一化した後、図 3-3 の装置に入れて温度 $25 \pm 1.0^\circ\text{C}$ のときの Hg 放出フラックスを測定した。風乾土壌中にはわずかながら水分が残っているため、それを 105°C で 24 時間乾燥させて風乾土壌中に残留する水分量を算出し、含水比は風乾土壌中の水分量と添加した超純水量を合計し、それを土壌の乾重量で除して求めた。なお、土壌水分量をパラメータとした実験は A 地点と C 地点で採取した土壌についてのみ実施した。

これらの実験と同時に、土壌から放出されるガス状の Hg に二価の Hg（ガス状 Hg^{2+} ）が含まれているかどうかを調べた。すなわち、土壌を入れた密閉容器のガス流出口と分析計の間に、ガス状 Hg^{2+} の吸収液である 1.0 mol L^{-1} の塩酸溶液 100 ml を入れたガス洗浄瓶を接続した。通気後、この溶液中の総 Hg 濃度を BrCl 酸化-金アマルガム冷原子蛍光法（U.S. EPA, 1998, MODEL2600 ; Tekran Co

Ltd.) により測定した。同法による溶液中の総 Hg 濃度の検出限界は 0.1 ng L^{-1} であった。

3.2.4 土壌中の Hg および有機炭素の濃度、並びに土壌 pH の測定

土壌中の総 Hg 濃度の分析は環境省 Hg 分析マニュアル（環境省環境保健部, 2004）に従い、湿潤土壌約 $100\sim 200 \text{ mg}$ を $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ により 230°C で 30 分間加熱して溶液化し、 50 ml に定容して得られた溶液中の Hg 濃度を還元気化冷原子吸光分析法（HG201；（株）三双製作所）により測定した。同法により標準試料 IAEA405、NRCC SO-2 中の総 Hg 濃度を測定したところ、保証値 810 ± 40 、 $82\pm 9 \text{ ng g}^{-1}$ に対して測定値はそれぞれ $780\pm 12 \text{ ng g}^{-1}$ 、 $82\pm 2 \text{ ng g}^{-1}$ であり、良好な結果を得た。また、土壌中に存在する Hg のうち超純水、アルカリ溶液（ 0.1 mol L^{-1} ）に可溶性成分を定量するため、土壌汚染に関わる環境基準に記載されている検液作製方法（環境庁告示第 46 号付表 1）に準じて以下の操作を行った。まず湿潤土壌 $1.5\sim 2.0 \text{ g}$ に超純水 10 ml を加えて 3 時間振とうし、 2500 rpm 、30 分間遠心分離した後、上澄み液を孔径 $0.45 \mu\text{m}$ のフィルターで濾過した。次に、残土に 0.1 mol L^{-1} の NaOH 溶液 10 ml を加えて再度振とう、遠心分離を行った後、超純水のとおり同じように上澄み液をろ過した。ろ過した溶液は HNO_3 および H_2SO_4 で酸性とし、5% KMnO_4 を溶液の赤い色が 15 分間持続するまで適量加えた。その後、5% $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ を KMnO_4 溶液の半量添加し、 90°C で 2 時間加熱した。得られた溶液は $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ を 4~5 滴加えた後、 25 ml に定容して還元気化冷原子吸光分析法により Hg を定量した。本分析法による検出限界値は 0.06 ng g^{-1} であった。土壌中の Hg 濃度はすべて湿潤土壌を 105°C で 24 時間乾燥させたときの重量減少分から含水率を求め、乾燥土壌 1.0 g あたりの Hg 含有量として算出した。

Hg 濃度の分析と同時に、土壌中の pH（ H_2O ）および全有機炭素濃度（Total Organic Carbon, 以下 TOC）をそれぞれガラス電極法、塩酸処理-CHN コーダー（MT-3；（株）ジェイ・サイエンス）により分析した。なお、土壌 pH を測定する際の土壌には湿潤土壌を用い、土壌と水との比率は $1:2.5$ とした（土壌環境分析法編集委員会, 1997）。

3.3 結果

3.3.1 土壌中の Hg および TOC の濃度、土壌 pH

表 3-1 に各地点の土壌中の総 Hg 濃度および超純水、アルカリ溶液に可溶な Hg 濃度、TOC 濃度、土壌 pH を示した。土壌中の総 Hg 濃度は A 地点で最も高く、C 地点で低かった。とりわけ、A 地点における値はそこから数十 m しか離れていない B 地点における値よりも約 2.5 倍高いことから、過去に何らかの人為的な汚染を受けた可能性がある。また、B 地点および C 地点における総 Hg 濃度も日本全国の未耕地土壌中の値（平均 83 ng g^{-1} ；岩佐ほか, 1986）や林地土壌中の値（平均 130 ng g^{-1} ；渋谷ほか, 1978）、都市域の公園土壌における値（平均 130 ng g^{-1} ；広本, 1997）に比べて 2~5 倍高かった。各土壌中の総 Hg 濃度に対する水溶性成分の割合はいずれも 0.1%以下であった。それに対してアルカリ可溶成分の割合は A および B 地点の土壌で約 20%であったが、C 地点では 50%以上を占めた。NaOH 溶液は土壌中の有機物を抽出するときによく用いられており、土壌中有機物の抽出力も大きいとされる（筒木, 1989）。そのため、土壌中 Hg のアルカリ可溶成分は、有機物に吸着もしくは錯形成している Hg（以下、有機物依存性 Hg）である。C 地点の土壌中 Hg の多くは、この有機物依存性 Hg として存在していることが示唆される。なお、C 地点では土壌中の TOC 濃度も他の 2 地点に比べて高かったが、土壌 pH は最も低かった。TOC 濃度が最も低かった B 地点では土壌 pH がほぼ中性を示した。

3.3.2 土壌からの Hg 放出フラックスとその日周変動

表 3-2 に各地点における土壌からの Hg 放出フラックスと地表気温および土壌温度を示した。A 地点における Hg 放出フラックスは N.D. (Not determined) ~ $170 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ であり、春季から夏季の比較的気温の高い時期（暖候期：4-9 月）の平均値は $47 \pm 31 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ であった。この値は気温の低い 2003 年 11 月に観測したときの平均値 $3.2 \pm 3.8 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ に比べて 10 倍以上大きかった。一方、

B 地点における Hg 放出フラックスの平均値は 2003 年 8 月が $13 \pm 12 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 、2003 年 10 月が $3.7 \pm 1.5 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ であった。C 地点では暖候期に平均 $11 \pm 5 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ の Hg が放出されたが、2002 年 11 月後半の観測ではチャンバーの大気流入口における Hg 濃度よりも流出口における Hg 濃度の方が低くなる傾向がみられた。A 地点における値はテネシー州の Hg 汚染土壌からの放出フラックス (Lindberg et al., 1995) と近い値であり、B 地点や C 地点における値はテネシー州の森林域やオンタリオ州の牧草地等の非汚染地域における値 (Carpi and Lindberg, 1998 ; Poissant and Casimir, 1998) と同程度であった。

A 地点および C 地点において 2002 年 7 月 3-4 日、2002 年 8 月 3-4 日に観測した土壌からの Hg 放出フラックスの日周変動をそれぞれ図 3-4(a)と(b)に示した。図には地表気温、土壌温度、相対湿度並びに日射量の変動も示した。両地点ともに Hg 放出フラックスは日中に大きく、夜間に小さかった。A 地点における Hg 放出フラックスの変動は地表気温や土壌温度、日射量の変動とよく一致していた。一方、森林内の C 地点では土壌温度の変動が小さく、Hg 放出フラックスの日周変動は土壌温度よりも地表気温の変動と調和的であった。

3.3.3 室内実験による温度および土壌水分量と Hg 放出フラックスとの関係

図 3-5 に温度をパラメータとして Hg 放出フラックスを測定した結果を示した。なお、図の縦軸は供試土壌量 1.0 g (乾燥重量) に対する 1 時間当たりの Hg 放出フラックスである。A 地点の土壌については 2002 年 12 月と 2003 年 1 月に採取した試料それぞれについて実験を行った。A 地点において異なる時期に採取した土壌からの放出フラックスに大きな差がみられなかったことから、実験の再現性は良いと判断された。図から明らかなように、いずれの地点で採取した土壌も Hg 放出フラックスは温度が上昇するにつれて指数関数的に増大した。同一温度における放出フラックスは A 地点で最も大きく、以下 C 地点、B 地点の順であった。Gustin and Maxey (1998)は室内実験により総 Hg 濃度が高い土壌ほど Hg 放出フラックスが大きいことを示したが、本研究では Hg 放出フラックスと土壌中の総 Hg 濃度の関係は明確でなかった。

図 3-6 に A 地点および C 地点の土壌について含水比と土壌からの Hg 放出フ

ラックスとの関係を示した。A 地点の土壌では、含水比 0.10~0.60 の範囲において含水比の増加に伴って Hg 放出フラックスが単調に増大した。一方、C 地点の土壌では、含水比 0.10~0.30 の範囲で A 地点の土壌と同様に Hg 放出フラックスが単調に大きくなった。しかし、含水比 0.30 以上では放出フラックスがほとんど変化しなかった。

ところで、室内実験を行った温度範囲（15- 40°C）において反応容器の下流側に設置した塩酸溶液中には Hg が全く検出されなかった。このことから、土壌から発生する Hg の大部分は塩酸溶液に吸収されやすい HgCl₂ 等のガス状 Hg²⁺ではなく、水に溶けにくい性質をもつ金属 Hg (Hg⁰) であることが確認された。

3.4 考察

3.4.1 土壌から放出される Hg フラックスの変動要因の解析

過去の研究例から、土壌から大気へ放出される Hg フラックスと温度との関係はアレニウスの式に従うことが報告されている (Siegel and Siegel, 1988; Schroeder et al., 1989 ; Carpi and Lindberg, 1998)。

$$\ln (Hg \text{ flux}) = - \frac{Ea}{RT} + A$$

ここで、T：絶対温度、R：気体定数であり、Ea と A はそれぞれ見かけの活性化エネルギーおよび前指数項に相当する。過去の報告では現地観測の結果から Ea を求めるときの温度として深さ 2-5 cm の土壌温度を用いているが、本研究で観測した Hg 放出フラックスは土壌温度よりもむしろ地表付近の気温の変動と調和的であった (図 3-4 参照)。本来、アレニウス式は反応場における温度と反応速度定数の関係式であるため、その温度には土壌表面の温度を用いるのが望ましい。そこで本研究では、現地観測の結果から Ea を求める際に地表付近の気温 (土壌表面から高さ 10 cm) と土壌温度 (土壌表面より深さ 5 cm) の平

均値を地表面温度として解析を行った。また、現地観測によって得られた放出フラックスの値は、大気中のガス状 Hg^0 の沈着フラックスを内包した正味の放出フラックスであり、 Hg の放出機構に関する知見を得るためにはガス状 Hg^0 の沈着による差分を考慮したフラックスをもとに E_a の値を求める必要がある。ガス状 Hg^0 の沈着フラックス D は大気中濃度 C と乾性沈着速度 V_d から次式で求めることができる。

$$D = C \times V_d$$

しかしながら、ガス状 Hg^0 の V_d を実大気中の濃度レベルで測定した例は皆無に等しい。そこで本研究では、モデル計算を基礎とした文献値 (Lee, et al., 2001 ; Seigneur et al., 2004 ; Shia et al., 1998) より $V_d = 0.005 \text{ cm s}^{-1}$ として大気流入口における Hg 濃度から乾性沈着フラックスを求めた。その結果、ガス状 Hg^0 の沈着フラックスはどの地点でも $0.1 \sim 1.5 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 程度であり、チャンバー法による測定誤差の範囲内であった。このことから、ガス状 Hg^0 の沈着フラックスは土壌からの放出フラックスに対して小さく、ほぼ無視できると判断した。

図 3-7 (a) および (b) に、各地点の土壌について室内実験および現地観測での Hg 放出フラックスの対数値と温度の逆数との関係を示した。また、表 3-3 にはそれらの関係式から得られた E_a の値を示した。はじめに、温度をパラメータとした室内実験での E_a をみると、その値は C 地点の土壌において $100 \pm 6.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ と最も大きく、つづいて A 地点の土壌、B 地点の土壌の順であった。3.3.3 節において土壌から放出される Hg は水に溶けにくい性質をもつガス状 Hg^0 であることを述べた。そのため、土壌からの Hg 放出機構として土壌表面に吸着している Hg^0 が揮発することが予想される。しかし、どの地点の土壌も温度のみを変化させたときの E_a は Hg^0 の蒸発熱 58.1 kJ mol^{-1} よりも大きい値であった。また、Fang (1978) のデータをもとに Otani ら (1986) の方法に従って計算した土壌粒子に Hg^0 が吸着するときの吸着熱 $1.2 \sim 2.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ よりも極めて大きかった。このことから、土壌からの Hg 放出は Hg^0 と土壌粒子とのガス-粒子分配では説明できず、他の機構の存在が示唆される。

図 3-8 に室内実験によって得られた E_a と土壌中の TOC 濃度との関係を示し

た。図には Siegel and Siegel (1988)が有機物をほとんど含まない火山性土壌(TOC 濃度 0.03- 0.11%) について Hg 放出フラックスと温度との関係を調べたときの E_a も示した。有機物を含まない火山性の土壌における E_a は Hg^0 の蒸発熱とほぼ一致しており、Hg の放出は土壌表面に存在する Hg^0 の揮発によってほぼ説明される。一方で、A 地点から C 地点の土壌では TOC 濃度の増加に伴って E_a の値が大きくなることがわかった。土壌中には Hg^0 以外にも二価の Hg 化合物 (Hg^{2+} 化合物) が多く存在しており、それらは土壌中の無機物や有機物に吸着もしくは化合物を形成している (Schuster, 1991)。土壌からの Hg 放出には Hg^{2+} 化合物の Hg^0 への還元反応が関係しているといわれている (Lindberg et al., 1995)。図 3-8 から、この還元反応に土壌中の有機物が重要な役割を果たしていると考えられる。有機物が関係する Hg^{2+} 化合物の還元反応には微生物を介した生物的反応 (Steffan et al., 1988 ; Barkey et al., 1989 ; Mason et al., 1995) や腐植物質を介した非生物的反応 (Alberts et al., 1974 ; Allard and Arsenie, 1991) が挙げられる。本田, 立川 (1978) は花崗岩を母材とした土壌について加熱による Hg 脱着量と粒径および有機物組成との関係について調べている。その結果によると、細粒化かつ有機物の腐植化が進んでいる土壌ほど Hg の脱着が起こりにくいが、粒径が粗く未熟な植物遺体に保持された Hg は比較的脱着しやすい。以上のことから、土壌中有機物の量的かつ質的な差異や粒度組成の違いによって各土壌の E_a の値にも差が生じたと推察される。また、室内実験による各土壌からの Hg 放出フラックスは、土壌中における有機物依存性 Hg の濃度とその大小関係が一致していたことから (表 3-1 および図 3-5 参照)、これらの Hg が大気中へ放出される Hg^0 の基質となっている可能性がある。

次に、現地観測によって得られた E_a をみると、A 地点および B 地点での値はそれぞれ $117 \pm 3.2 \text{ kJ mol}^{-1}$, $119 \pm 4.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ であり、両者の値はほぼ一致していた。一方、C 地点における値は他の 2 地点よりも小さく、 $96 \pm 1.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ であった。これらの値はアメリカの農用地や牧草地、森林域における観測結果から得られた値 $104 \sim 124 \text{ kJ mol}^{-1}$ と比較的近い値であった (Carpi and Lindberg, 1997 ; 1998 ; Lindberg et al., 1995)。このことから、各地域において土壌特性や土地利用の違いはあるが、土壌からの Hg 放出の機序は類似していると推察される。現地観測によって得られた E_a を室内実験による値と比較すると、C 地点

の土壌では両者の値が良く一致しているのに対して、A および B 地点の土壌では現地観測によって得られた E_a が室内実験での値よりも高かった。森林樹冠の存在により日射量の変動が小さい C 地点に比べて A、B 両地点のような裸地土壌では日射の影響を強く受ける。これまでの研究から、下水汚泥を含む土壌や総 Hg 濃度が数十 $\mu\text{g g}^{-1}$ 以上と比較的高い土壌では、光の影響により Hg 放出フラックスが増大することが報告されている (Carpi and Lindberg, 1997 ; Gustin and Maxey, 1998)。従って、上述した E_a の値の差は日射 (光) の影響によるものと考えられる。

野外では日射量の増大に伴って気温および地表面温度が上昇するため、日中における Hg 放出フラックスの増大が温度上昇に起因しているのか、もしくは日射 (光) が土壌表面に存在する Hg に作用して引き起こされるのかを判断することは難しい。そこで、現地観測において平均日射量 10 W m^{-2} 以上の日中かつ地表面温度一定条件下の Hg 放出フラックスと日射量のデータを抽出し、その関係を図 3-9 に示した。図より、A 地点では地表面温度 25°C および 30°C のとき、B 地点では 30°C 、C 地点では 25°C のときに両者の間に正の相関関係がみられた。このことから、温度上昇がなくても日射 (光) が土壌表面に存在する Hg に作用して放出フラックスを増大させることが明らかとなった。また、その増分は日射の強さに比例した。Xiano et al.(1994)は、 $\text{Hg}(\text{OH})_2$ および HgS_2^{2-} 溶液に光 (Xe lamp, 波長 $> 290\text{nm}$) を当てると、 Hg^0 が生成することを実験的に明らかにした。また、先に述べた腐植物質等を介した Hg^{2+} 化合物の還元反応には光が重要なファクターとなることも指摘されている (Allard and Arsenie, 1991; Xiano et al., 1995)。さらに、自然環境中で極めて安定に存在すると考えられる HgS も、高い酸化還元電位をもつ $\text{Fe}(\text{III})$ イオン等の存在化で可溶化し、溶出した Hg は有機物の分解生成物である酢酸の存在下で光化学反応によりメチル化することが報告されている (赤木ほか, 1975)。また、このようにして生成したメチル Hg は微生物により Hg^0 にまで還元される (赤木, 1990)。以上のことから、A および B 両地点における現地観測データから算出された E_a が室内実験での値に比べて大きいのは、土壌からの Hg 放出機構に土壌表面における Hg の光化学反応が付加されたことに起因すると考えられる。図 3-9 より、日射の強い夏季の日中には土壌中 Hg の光化学反応に伴って放出される Hg フラックスが温度の影響

によって放出される Hg フラックス（回帰式の切片の値）と同程度となることから、土壌からの Hg 放出フラックスに及ぼす日射の影響は大きいと考えられる。

ところで、A 地点における地表面温度 15°C、20°C のときには日射量が比較的大きいにもかかわらず、Hg 放出フラックスがそれほど大きくない現象が観測された。そのため、両者の間の相関関係はみられなかった。このときのデータについて検討した結果、通常の観測時における地表付近の相対湿度が 60~90% であるのに対して、Hg 放出フラックスが小さかったときの相対湿度は 30% 以下と非常に乾燥した状態であったことがわかった。室内実験の結果から、土壌が比較的乾燥している状態では土壌から放出される Hg フラックスが小さかったことから（図 3-6 参照）、大気中の湿度が低く土壌表面が乾燥状態となりやすい条件下では日射の影響よりも土壌水分量の低下による抑制効果の影響を受けて Hg 放出フラックスが小さくなると考えられる。土壌中の含水比が 0.10~0.30 の範囲では、土壌からの Hg 放出フラックスは土壌水分量の増加とともに大きくなり、この結果は Lindberg et al.(1999) が砂漠土壌を対象として実施した観測結果とよく一致していた。しかしながら、含水比 0.30 以上では A 地点と C 地点の土壌で挙動が異なっており、A 地点の土壌では含水比の増加とともに Hg 放出フラックスも大きくなるのに対して、C 地点の土壌では放出フラックスに変化がみられなかった。土壌水分量の増加に伴って Hg 放出フラックスが大きくなる現象は以下のように説明できる。すなわち、土壌水分量が大きくなるにつれて土壌中の気相が水分で埋められるために大気との酸素交換が阻害されて土壌内部が還元的な状態となる。その結果、土壌中の酸化還元電位が低下して Hg²⁺ 化合物の還元反応が進行し、Hg⁰ が生成しやすくなると考えられる。現在のところ、A 地点と C 地点の土壌で水分量に対する Hg 放出フラックスの応答性が異なる理由については明らかでない。しかしながら、その要因には母材となる土壌鉱物の性質に起因する結晶性の有無や保水力の差、化学組成の違い等が大きく関係していると推察される。

図 3-10 に C 地点における土壌中の含水率と降水量の時間変化を示した。図より、土壌中の体積含水率は降水時に 70% 近くまで上昇するが、その後直ちに 60% 付近まで低下し、1 年を通して概ね 45~60% の間で推移していた。体積含水率

45～60%は含水比に置き換えると 0.5～1.0 に相当する。つまり、C 地点の土壤では Hg 放出フラックスに与える土壤水分量の影響が極めて小さいと考えられる。

3.4.2 土壤表面からの Hg 放出量の推計

室内実験および現地観測の結果から、土壤からの Hg 放出フラックスは温度や日射などの気象条件および土壤中の水分量や有機物濃度などの土壤特性による影響を受けて変動することがわかった。とりわけ、A 地点および B 地点のような裸地土壤では森林下の土壤に比べて、温度以外の日射や土壤水分量等の影響を強く受けることが示唆された。しかしながら、日射量は地表温度を規定しており、地表温度は土壤水分量の変動に関係していることから、地表温度をパラメータとして土壤からの Hg 放出フラックスの推計が可能であると考えた。このことは、A 地点および B 地点における Hg 放出フラックスと地表面温度との関係式から得られる相関係数がそれぞれ 0.88 および 0.92 であり、1 に近いことから支持される（図 3-7(b)参照）。一方、C 地点における両者の関係式から得られる相関係数は 0.97 であり、極めて 1 に近かった。また、3.4.1 節で述べたように、森林内の C 地点では現地観測と温度のみをパラメータとしたときの室内実験で得られた E_a の値が良く一致しており、土壤からの Hg 放出フラックスが温度のみによってほぼ規定されていると考えられる。この要因には、C 地点では樹冠の存在により日射量の変動が小さいこと、および土壤中の水分量が Hg 放出量にあまり影響を与えない領域で変動していることが挙げられる。従って、C 地点の土壤ではより確度の高い予測が可能であると判断できる。

以上のことから、各地点の地表面温度の通年データをもとに Hg フラックスを推計し、それを 1 年間で積分すれば、Hg の年間放出量の推計が可能である。A 地点および B 地点では Hg 放出フラックスの観測期間中における地表面温度のデータしかなかったため、それらと東京都の気温との回帰式 ($r=0.97$, $P<0.001$) から、2002 年 1 年間における地表面温度の時間平均値を推定した。また、C 地点では土壤温度のみを 2002 年 1 月～12 月まで通年で観測したが、地表気温は一部の期間のデータしか得られなかった。そこで、欠測期間中にお

ける地表気温を約 15 km 離れた前橋市の気温データと観測値との回帰式 ($r=0.98, P<0.001$) から計算し、その値と土壌温度の観測値を用いて地表面温度の時間平均値を推定した。これらの推定値と本研究で得られた地表面温度と Hg 放出量との関係式から、1 時間当たりの Hg 放出フラックスを求め、それらを積算して放出量を算出した。なお、地表面温度が低い冬季には Hg 放出フラックスが 0 もしくは負の値となることから、地表面温度が 10 月から翌 3 月までの寒候期の平均値 (A 地点および B 地点: 9.0°C 、C 地点: 6.8°C) よりも低い場合は放出フラックスを 0 とした。上述した方法により予測した A 地点および B 地点の値は、実測値をファクター 3 の範囲で再現することができた。また、両地点における Hg の年間放出量は、A 地点が $300 \mu\text{g m}^{-2}$ 、B 地点が $38 \mu\text{g m}^{-2}$ であった。一方、C 地点の土壌からの Hg 放出フラックスは、実測値をファクター 2 の範囲で良く再現し、同地点から 1 年間に放出される Hg 量は $40 \mu\text{g m}^{-2}$ と推計された。

津崎、朝倉 (2005) が関東地方南部における人為的要因による Hg の年間放出量は年間 $1,529 \text{ kg}$ であったと推計している。彼らの調査対象範囲は東京湾を中心とした東西 90 km、南北 100 km であるため、その範囲から東京湾内湾の面積 922 km^2 を引いた面積で Hg 放出量を除して 1 m^2 当たりの Hg 放出量を計算すると、年間約 $200 \mu\text{g m}^{-2}$ となった。また、Narukawa et al. (2006) が東京湾において観測した海面からの Hg 揮発量は平均 $140 \pm 120 \text{ ng m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ であり、これも単純に 1 年間の日数を乗じて年間値に換算すると、 $51 \pm 44 \mu\text{g m}^{-2}$ であった。一方、地表への Hg の沈着量では、第 2 章で述べたように、狛江市における Hg の湿性沈着量が年間 $20 \sim 30 \mu\text{g m}^{-2}$ であった。また、Sakata and Marumoto (2005) が 2002 年 12 月～翌年 11 月にかけて日本全国 10 地点で観測した Hg の沈着量 (湿性沈着量と乾性沈着量の合計) は $10 \sim 26 \mu\text{g m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ であった。以上のことから、これまでの研究によって得られた大気-地表間の Hg の移動量に関する値は、土壌から 1 年間に放出される Hg 量とほぼ同程度であることがわかった。そのため、土壌表面からの Hg 放出はわが国の環境中における Hg の循環を解明する上で極めて重要な経路であると考えられる。とりわけ、A 地点のように高濃度の Hg を含有する土壌からの放出量は多く、大気環境中の Hg 濃度に大きく影響する可能性がある。

3.5 結言

土壌からの Hg 放出フラックスを FC 法により観測し、さらにその変動要因と考えられる温度、土壌水分量をパラメータとした室内実験を行った。現地観測およびパラメータ実験の結果から、土壌からの Hg 放出フラックスには地表温度、日射量および土壌水分量が大きく影響することが確認された。また、これらの変動要因以外にも土壌からの Hg 放出には土壌中の有機物が大きな役割を果たすことが明らかとなった。しかしながら、土壌水分量に対する Hg 放出フラックスの応答性や有機物を介した Hg 放出機構は土壌の粒度組成や有機物の量または質によって異なることがわかった。そのため、今後これらの土壌特性が Hg 放出機構にどのように影響するかをより詳細に検討する必要がある。

以上のように、土壌からの Hg 放出フラックスは地表温度、日射、土壌水分量等の外的要因と土壌の性質等の内的要因によって規定されると考えられる。すなわち、土壌ごとの外的要因による影響を把握すれば、観測を行わなくても Hg 放出フラックスの推計が可能である。また、外的要因のうち日射は地表温度を規定し、地表温度は土壌水分量の変動に関係しているため、地表面温度のみをパラメータとした簡単なモデルで Hg 放出フラックスの推定が可能であると考えられる。とりわけ、森林内の土壌では、樹冠の存在により Hg 放出フラックスの変動要因である日射量の変動が小さく、また土壌水分量の影響も小さかったことから、より確度の高い推計値を得ることができると考えられる。そこで、地表面温度の通年データをもとに観測を行っていないときの Hg 放出フラックスを推計し、それらを積分することにより、土壌から 1 年間に放出される Hg 量を試算した。その結果、得られた値は、人為的要因によって放出される Hg 量や湿性および乾性沈着によって土壌表面に供給される Hg 量に匹敵することがわかった。とりわけ、高濃度の Hg を含有する土壌表面からの Hg 放出量が多かった。従って、わが国の大気-地表面間の Hg 循環を明らかにする上で、土壌表面からの Hg 放出は極めて重要な経路であると考えられる。

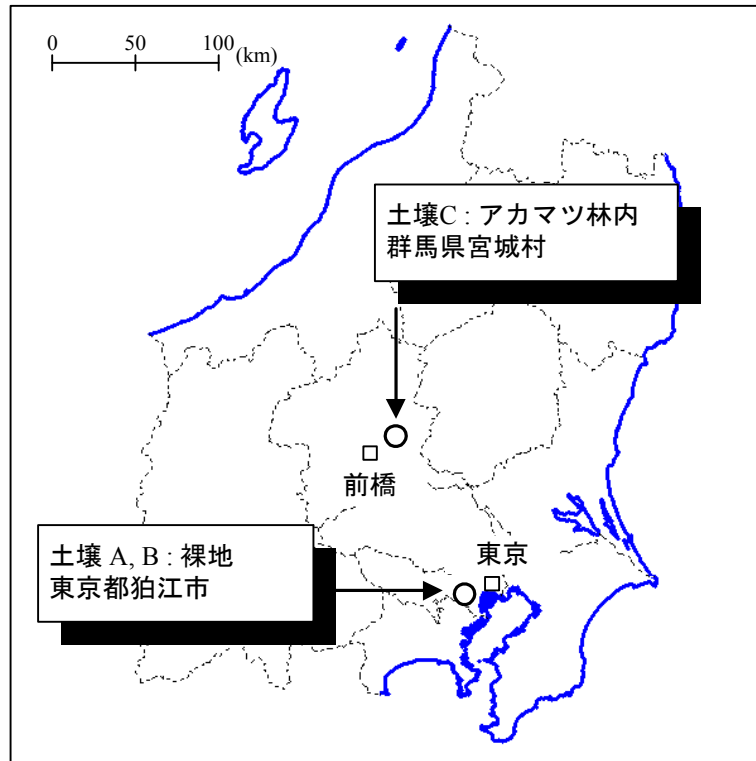


図 3-1 観測地点

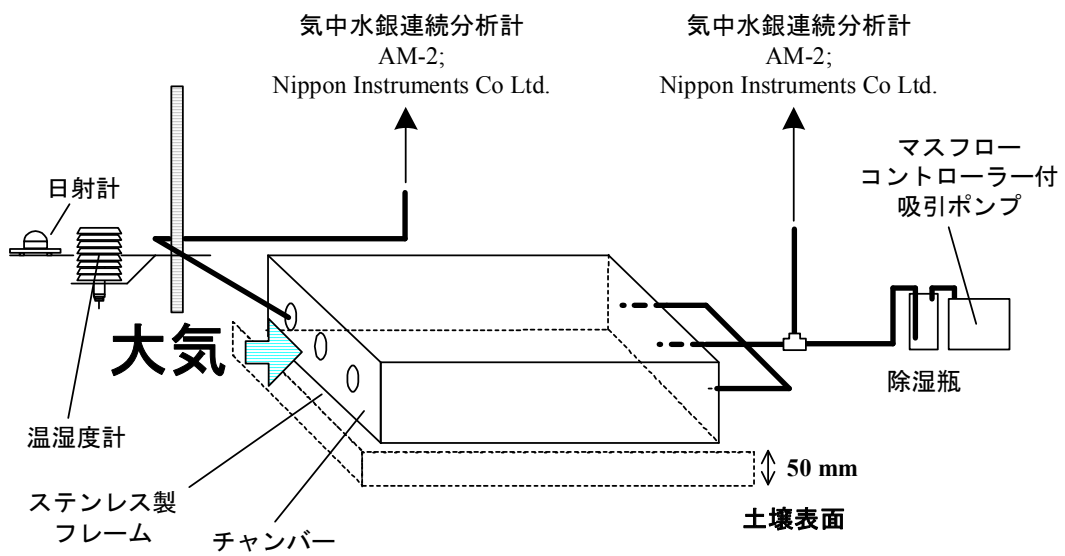


図 3-2 Hg 放出フラックスの観測システムの概略図

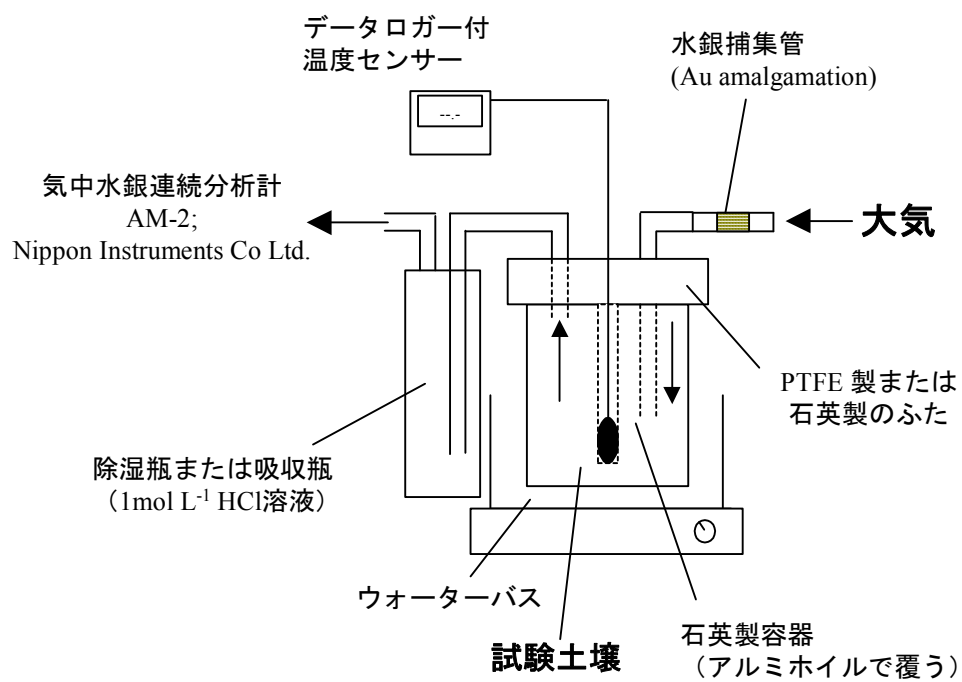


図 3-3 パラメータ実験用土壌 Hg 放出フラックス測定装置の概略図

表 3-1 観測地点における土壌中の総 Hg および水溶性 Hg, アルカリ可溶性 Hg の濃度、並びに TOC 濃度と土壌 pH

土壌	水銀濃度 /ng g ⁻¹ (乾重)			TOC % (乾重)	pH (H ₂ O)
	総Hg	水溶性Hg	アルカリ可溶性Hg		
A	970	N.D. (<0.1) *	180 (19) *	3.92	5.9
B	410	N.D. (<0.1) *	80 (19) *	2.98	6.9
C	270	0.09 (0.03) *	150 (55) *	6.45	4.6

* () 内の数字は総Hgに対する割合 (%)

表 3-2 観測地点における土壌からの Hg 放出フラックスおよび地表気温と土壌温度

観測期間	N	Hg放出フラックス/ ng m ⁻² h ⁻¹		地表から 10cm上の気温 /°C	深さ5cmの 土壌温度 /°C
		最小値 - 最大値	平均±標準偏差		
土壌A : 裸地					
2002/5/24-27	63	16 - 150	49 ± 41	12.2 - 30.6	15.5 - 30.4
2002/5/28-6/1	93	22 - 174	54 ± 36	15.3 - 31.9	17.5 - 31.2
2002/6/14-18	66	31 - 105	53 ± 19	18.7 - 26.1	19.8 - 27.2
2002/7/2-7	112	18 - 135	45 ± 26	20.9 - 35.0	21.9 - 33.7
2002/11/5-7	56	<1.1 - 17	3.7 ± 3.7	2.5 - 20.8	6.9 - 18.0
土壌B : 裸地					
2003/8/4-6	55	2.8 - 65	13 ± 12	23.0 - 33.9	24.4 - 28.9
2003/10/10-14	86	<1.1 - 6.5	3.7 ± 1.5	15.4 - 23.1	15.7 - 21.0
土壌C : 森林					
2002/6/25-28	58	3.1 - 6.5	4.0 ± 0.7	11.9 - 18.4	13.9 - 15.4
2002/8/1-5	94	8.6 - 32	14 ± 4.0	19.7 - 33.4	22.0 - 24.1
2002/11/26-27	16	< 1.1	—	0.5 - 7.8	6.1 - 7.5
2003/8/8-11	77	9.7 - 26	12 ± 3.0	20.7 - 30.3	21.1 - 23.6

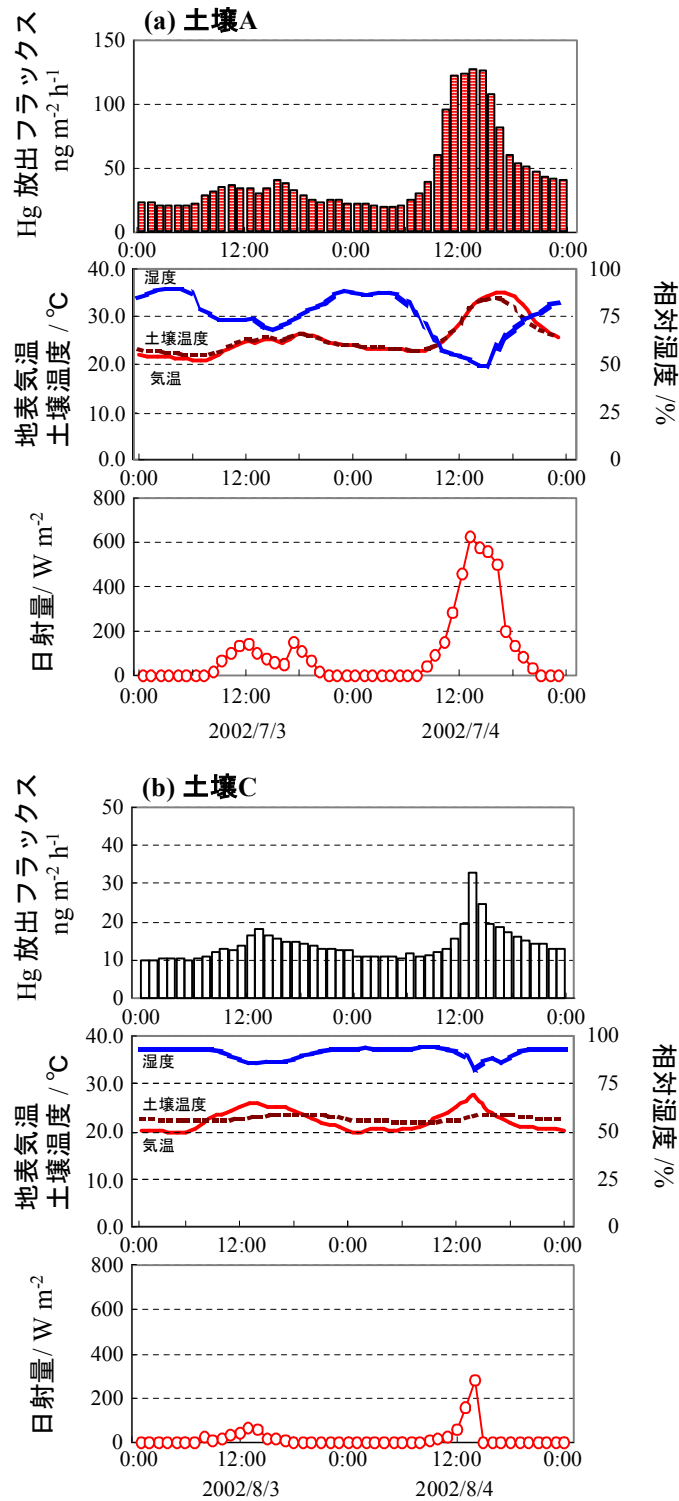


図 3-4 土壤 A (2002/7/3-4 : a 図) と土壤 C (2002/8/3-8/4 : b 図) における Hg 放出フラックスおよび地表気温、土壤温度、相対湿度、並びに日射量の日周変動

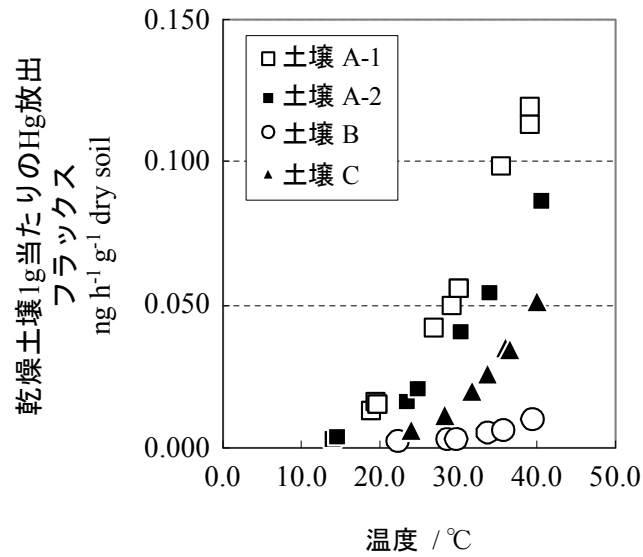


図 3-5 室内実験による土壌からの Hg 放出フラックスと温度との関係

*土壌 A-1 と A-2 はそれぞれ A 地点において 2002/12/5 と 2003/1/11 に採取した土壌

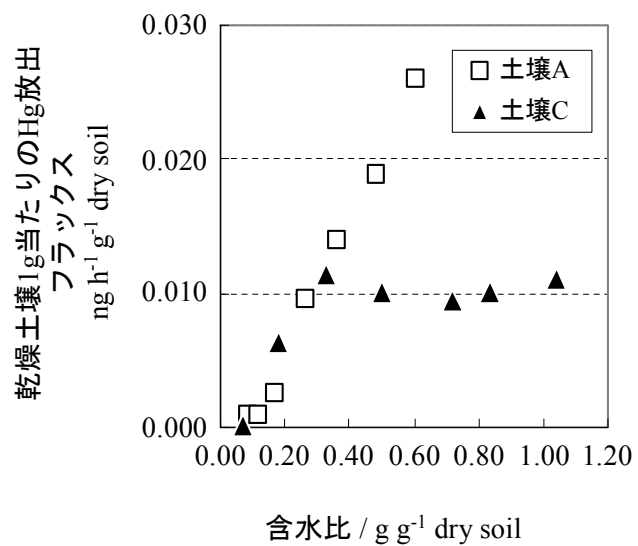


図 3-6 室内実験による土壌からの Hg 放出フラックスと土壌含水比との関係

* 測定時の温度は 25±1℃

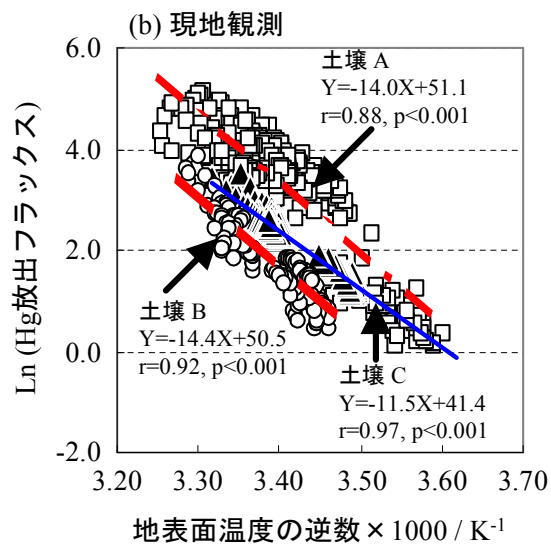
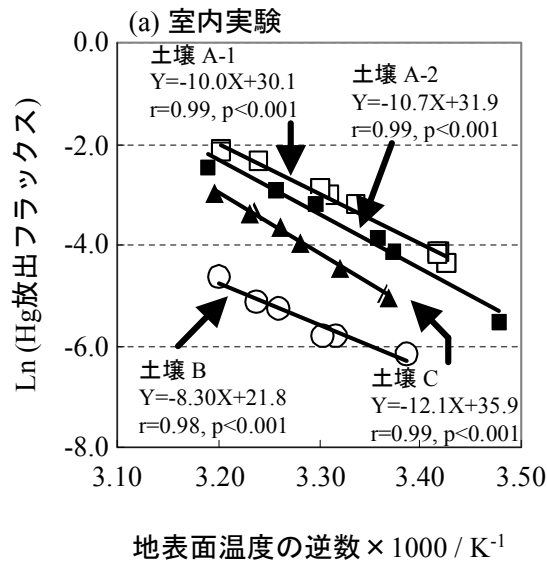


図 3-7 室内実験(a)および現地観測(b)における土壌からの Hg 放出フラックスの自然対数値と地表面温度の逆数 (K^{-1}) との関係

表 3-3 各土壌の Hg 放出フラックスと地表気温との関係式（アレニウス式）から求めた活性化エネルギーEa

	現地観測	室内実験
土壌 A	117±3.2	83 ± 3.2 (A-1)
		89 ± 7.4 (A-2)
土壌 B	119±4.3	69 ± 7.7
土壌 C	96±1.6	100 ± 6.7

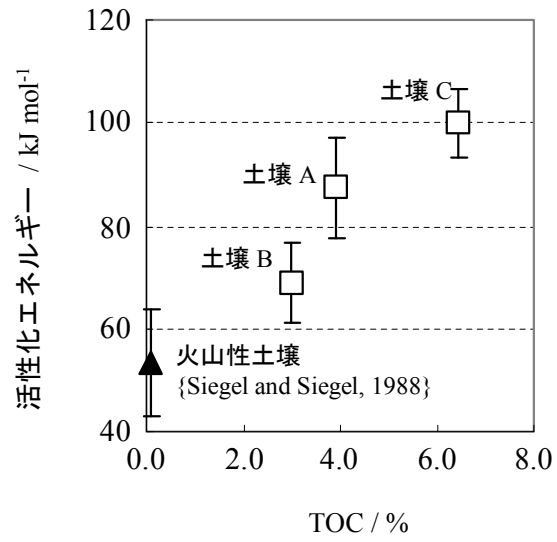


図 3-8 各土壌の活性化エネルギーと土壌中 TOC 濃度との関係

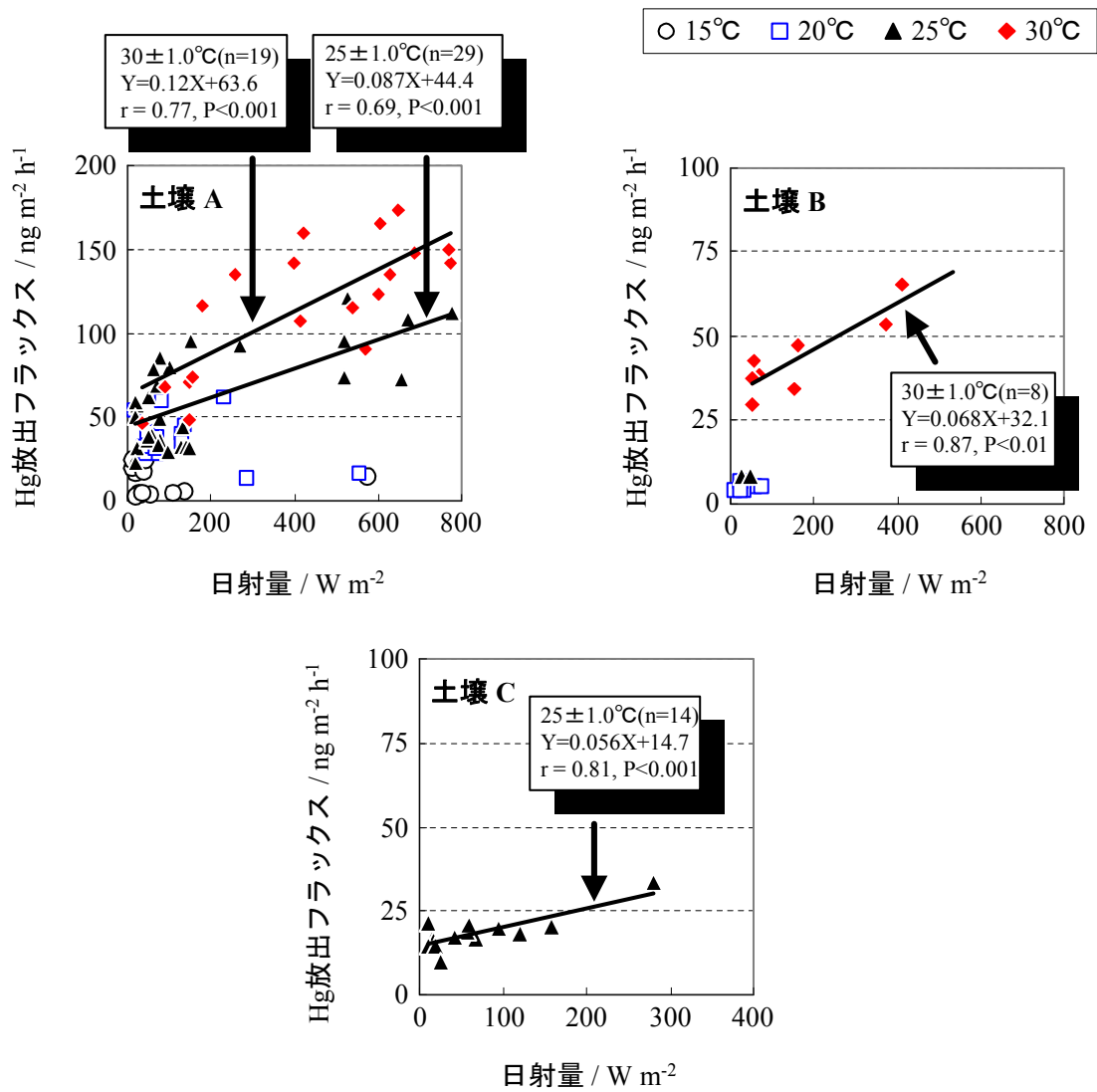


図 3-9 現地観測における地表面温度 15, 20, 25, 30 \pm 1.0 $^{\circ}$ C のときの Hg 放出フラックスと日射量との関係

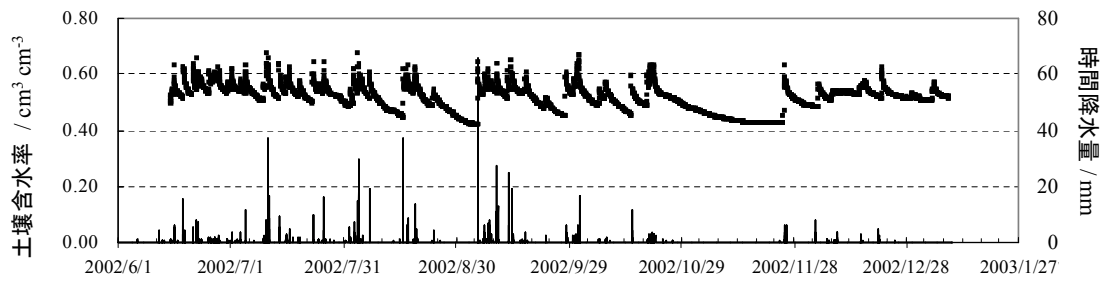


図 3-10 C 地点における土壌含水率（深さ 5cm）と時間降水量の変動

* 土壌含水率は黒い点で示し、時間降水量は棒グラフで示した。

第4章 日本海側における大気および降水中の Hg の計測とアジア大陸由来物質の影響評価

4.1 緒言

第2章では、日本国内のなかでも人為的な Hg 放出源が多く存在する首都圏において大気および降水中の Hg を観測し、それらの濃度に影響する国内の放出源について調べた。また、第3章では、過去に人為的に汚染された土壌を含め、天然の放出源の一つである土壌からの Hg 放出についても調べた。一方、アジア大陸の東端にあり、偏西風の風下側に位置する日本では、大陸で放出された大気汚染物質の長距離輸送による影響が指摘されている。そのため、国外で放出された物質が日本の大気および降水中の Hg 濃度に与える影響も評価しておく必要がある。

大陸から輸送される汚染物質の一つとして、硫黄酸化物がある。日本海側の地域では、北西季節風が卓越する寒候期に大陸由来物質の影響を強く受けて、降水中の SO_4^{2-} イオン濃度が上昇する(藤田, 2002)。大陸における硫黄酸化物の主な人為放出源は石炭燃焼であり、それは大気中 Hg の主要な放出源でもある(Nriagu and Pacyna, 1988)。Pirroe ら(1996)はアジア地域から人為的に放出される Hg 量を約 1,000 ton (1992 年値)と推計し、そのうちの 40%が石炭燃焼に起因すると報告している。また、Wang ら(2000)は1995年の1年間に中国国内の石炭燃焼によって放出される Hg 量を 213.8 ton と概算した。この値は日本国内の石炭火力発電所から発生する Hg 量 0.64 ton (Ito, et al., 2006) に比べてはるかに多く、また日本国内の大気中 Hg の主要な発生源であるごみ焼却から放出される Hg 量 17 ton yr^{-1} (1992 年値; 谷川、浦野, 1998) の 10 倍以上多い。従って、大陸における石炭燃焼によって大気中へ放出された Hg が硫黄酸化物同様に日本国内に長距離輸送されている可能性がある。

東アジア地域で実施された Pb/Zn 濃度比(以下、Pb/Zn 比)および Pb 同位体比 ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) の調査を裏付けとして、大気および降水におけるこれらの比が大陸からの大気汚染物質の輸送を評価する上で有効な指標となる

ことがわかった (Mukai et al., 1990 ; 1993; 1994; 関根、橋本, 1991 ; 向井ほか, 1999)。すなわち、大陸において人為的に排出される物質中の Pb/Zn 比と Pb 同位体比は、日本国内の大気中で通常観測される値と異なることが明らかとなった。そのため、日本海側の地域では北西季節風によって大陸由来物質が輸送される冬季に、大気および降水中の Pb/Zn 比および Pb 同位体比が国内の値よりも高くなり、大陸での観測値に近づくことが報告されている。

本研究では、日本海側に位置する島根県松江市において大気中 Hg の濃度レベルや季節変動、沈着過程の実態を把握するために、大気および降水中に含まれる Hg 濃度を 3 年間にわたり観測した。また、大気中 Hg の放出源や大陸からの長距離輸送に関する知見を得るために、土壌や海水由来の物質の指標となる Al、Ca、Fe、K、Mn、Mg、Na、Cl⁻ および主に人為的要因によって大気へ放出される Cd、Pb、Zn、NH₄⁺、NO₃⁻、SO₄²⁻ の 14 成分を同時に観測した。また、大陸由来物質の指標となる Pb 同位体比も観測した。

4.2 方法

4.2.1 観測地点

図 4-1 に観測地点およびその周辺 30 km 圏内に存在する一般ごみ焼却施設と産業廃棄物焼却施設を示した。観測地点のある島根県松江市は日本海側に位置しており、人口 15 万人の地方都市である。観測は市街地北部に位置する島根大学構内の 8 階建て建屋の屋上（地上約 25 m）で行った。観測地点の周辺には大気中 Hg の主要な放出源である工業地域や石炭火力発電所等はないが、北 4 km と南南東 6 km の地点に処理能力がそれぞれ 200 ton day⁻¹、112.5 ton day⁻¹ の一般ごみ焼却施設（松江市北工場と南工場）が立地している。その他にも観測地点の東側に一般ごみ焼却施設と産業廃棄物焼却施設が多く点在する。一方、観測地点の西側は市街地であるが、その先には宍道湖が広がっている。宍道湖の対岸には処理能力 30 ton day⁻¹ 以下のごみ焼却施設が 2 つあるのみで、それら以外に大気中 Hg の主要な放出源は見当たらなかった。

観測期間は 1998 年 12 月から 2001 年 11 月までであり、東京都狛江市におけ

る観測と同様の方法により、大気浮遊粒子および降水を採取した(第2章参照)。なお、ガス状 Hg 濃度の観測期間は 1998 年 12 月から 2000 年 11 月である。また、観測地点において気温、湿度、風向風速の気象観測も実施した。

4.2.2 大気中のガス状 Hg の観測

ガス状 Hg の観測には、狛江市と同様に大気中 Hg 連続分析計を用いた。分析計を屋上のキャビネット内に設置し、大気吸引口を屋上床面から 1.5 m 上に取り付け、テフロンチューブで分析計に接続した。なお、松江市の観測においても、大気吸引口には石英繊維ろ紙を内蔵したフィルターユニットを取り付け、大気浮遊粒子やごみが流路内に混入するのを防止した。観測は 24 時間連続で実施し(毎日 0 時から 1 時はブランク値を自動測定)、1 時間ごとの濃度データを得たが、2000 年 8 月と 11 月は分析計の不調等によりデータが得られなかった。また、1999 年 8 月と 11 月、2000 年 1 月と 6 月の観測日数も少なかった。それ以外にも装置の校正やメンテナンスで観測を行えないことがあり、ガス状 Hg 濃度の延べ観測時間は 8,938 時間であった。

4.2.3 大気浮遊粒子および降水中の Hg の分析

大気浮遊粒子および降水中の Hg の分析は、東京都狛江市における観測と同様の方法を用いた(第2章参照)。ただし、大気浮遊粒子中の Hg は狛江市に比べて低濃度であることが予想されたため、ろ紙を $5 \times 5 \text{ cm}^2$ に大きく切り取って分析に供した。また 2000 年 1 月からは、狛江市と同様に降水中の溶存態 Hg の測定も実施した。

4.2.4 Hg 以外の化学成分と Pb 同位体比の分析

大気浮遊粒子中における金属濃度と Pb 同位体比 ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ および $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) は、狛江市の観測と同様の方法で測定した。なお、松江市の金属濃度は低値を示すものがあり、得られたデータの 10%は Al と Cd の濃度が検出限

界以下であったため、それらを除外して解析を行った。金属成分の分析とは別に、大気浮遊粒子を捕集したろ紙を $5 \times 5 \text{ cm}^2$ に切り取って、テフロンビーカーに入れ、超純水 50 ml を加えて超音波洗浄器により大気浮遊粒子中の水溶性成分を抽出した。抽出した溶液を孔径 $0.4 \mu\text{m}$ のフィルターで濾過した後、イオンクロマトグラフ法 (ICA 5000systems ; DIONEX 社製) により Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} を測定した。

一方、降水中の金属成分の分析も狛江市のときと同様の方法を用いて Al、Ca、Cd、Fe、K、Mg、Mn、Na、Pb、Zn を測定した。降水中の Cd 濃度は検出限界に近い値を示すデータが全体の約 20% あったが、他の金属濃度は検出限界濃度よりも 3 倍以上高かった。また、松江市では Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ のイオン成分も併せて測定した。 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} はイオンクロマトグラフ法 (島津 HIC-6A) により、 NH_4^+ はインドフェノール青吸光光度法により定量した。

ところで、降水中の金属成分を定量する場合には、金属成分が採取容器の壁面等に吸着するのを防止するために酸を添加するのが一般的である (Batrey and Gardner, 1977)。本研究でも金属成分の分析に際して、酸 (HNO_3) を添加して試料を保存した。そのため、上述した方法により測定された Hg 以外の各金属濃度は、酸に可溶性形態で存在するもののみが対象となる。しかし、降水中の金属成分の一部は酸に対して難溶性である。この点を明らかにするために、2000 年に採取した降水試料について、以下の方法により各金属成分の難溶性部分も含めた全濃度を分析した。すなわち、未ろ過の降水試料 50~100 ml に HNO_3 5 ml、 HClO_4 2 ml、 HF 1 ml を添加し、溶液量が 20~30 ml 程度になるまで加熱した後、上記の試薬を再度同量添加して、溶液が蒸発乾固するまで加熱した。得られた残渣を HNO_3 1 ml に溶解して超純水で 50 ml に定容し、それに含まれる金属成分濃度を ICP-MS 又は ICP-AES で定量した。

4.3 結果

4.3.1 大気中のガス状 Hg および Hg(p) の濃度

図 4-2 に大気中のガス状 Hg および Hg(p) 濃度の季節変動を示した。図には各

月に得られた大気中濃度の平均値と標準偏差も示した。なお、2001年9月はHg(p)濃度のデータが1つしか得られなかったため、その値のみをプロットした。大気中のHg(p)濃度は冬季から春季にかけて高く、夏季および秋季に低い傾向がみられた。一方、大気中のガス状Hg濃度には明瞭な季節変動がみられなかった。しかしながら、狛江市と同様に1時間～数時間の間突発的に高濃度を示すことがあった。松江市では、大気中のガス状HgとHg(p)の間に有意な相関はみられなかった(N=66)。また、大気中のガス状Hgは気温との相関もなかった。Hg(p)は、気温との間に有意な負の相関がみられたが($r = 0.23$, $P < 0.01$, $N = 157$)、決定係数は0.05であり、関係性は極めて弱かった。

表4-1に松江市で観測された大気中のガス状HgおよびHg(p)濃度の平均濃度±標準偏差(1 σ)を示した。表には、松江市における観測とほぼ同時期に東アジア地域の各地で観測されたガス状HgおよびHg(p)の濃度も示した。松江市のガス状Hgの平均濃度は $2.2 \pm 1.2 \text{ ng m}^{-3}$ であり、狛江市における値より低かった。また、平成11年度から13年度における日本の全国平均値 $2.3 \sim 2.9 \text{ ng m}^{-3}$ (環境省環境管理局, 2002)よりもやや低かった。さらに、大都市域であり、石炭燃焼等の人為的汚染度が強い中国貴陽市(Feng et al., 2004)や韓国ソウル市(Kim and Kim, 2001)、近くに火山がある鹿児島市(Tomiyasu et al., 2000; 2006)に比べて1/2～1/4倍であった。一方、松江市におけるHg(p)濃度は $0.013 \pm 0.009 \text{ ng m}^{-3}$ であり、ガスHg濃度の0.5%程度であった。Hg(p)の平均濃度は、狛江市や長春の大都市域における観測値に比べて1/8程度であった。

4.3.2 降水中のHgの雨量加重平均濃度と湿性沈着量

図4-3に松江市における総Hgの月毎の雨量加重平均濃度と湿性沈着量を示した。また、月間降水量の変動も併せて示した。松江市では、梅雨期や台風の時期において降水量が多かったが、冬季にも150 mm前後の降水量が観測されることがあった。降水中の総Hgの雨量加重平均濃度は 7.3 ng L^{-1} であり、冬季から春季にかけて濃度が高かった。松江市では冬季から春季においても降水量が比較的多いため、総Hgの湿性沈着量もこれらの季節に多かった。また、月の降水量が300 mm以上であった1999年6月と2000年9月、2001年6月と9

月の総 Hg の湿性沈着量を比べると、2000 年 9 月の沈着量が最も多く、冬季や春季における値と同程度となった。1999 年 6 月は、月の後半に 352 mm の降水現象があり、採取瓶から大量の試料がオーバーフローしたため、沈着量の値が不確かである可能性が高い。図 4-4 に松江市における総 Hg の湿性沈着量と降水量との関係を示した。なお、試料がオーバーフローした 1999 年 6 月後半のデータは除外した。狛江市と同様に、松江市でも両者の間には有意な正の相関関係がみられたが ($r=0.52, P<0.01$)、両者の関係式から求められる b 値は 0.54 であった。この値は、狛江市での値 0.68 に比べて低かった(第 2 章 2.3.2 節参照)。松江市における 3 年間の年平均沈着量は $13.3 \mu\text{g m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ であり、狛江市において同時期に観測した値よりも少なかった(第 2 章参照)。

総 Hg 濃度に占める溶存 Hg の割合は、 $81\pm 19\%$ ($N=49$) であり、降水中の Hg のほとんどは溶存態であった。しかしながら、寒候期(12 月~5 月)と暖候期(6 月~11 月)に区別すると、それぞれ $69\pm 15\%$ ($N=22$)、 $91\pm 16\%$ ($N=27$) であり、松江市では寒候期に比べて暖候期の方が溶存 Hg の割合が有意に高かった (t -test, $P<0.05$)。

4.3.3 Hg 以外の化学成分の大気浮遊粒子中の濃度と湿性沈着量

図 4-5 に Al、Pb、 nss-SO_4^{2-} の大気浮遊粒子中の濃度と湿性沈着量の季節変動を示した。なお、Al および Pb の沈着量は酸可溶態の濃度に降水量を乗じて求めたものである。また、 SO_4^{2-} をはじめ Ca、K、Mg は海水中に比較的多く含まれる成分である。本研究では、金属成分およびイオン成分の放出源を明確に分類し、Hg の放出源に関する知見を得ることを目的としている。そこで、大気浮遊粒子および降水中のこれらの成分については、海塩の影響をあらかじめ除いた非海塩成分濃度 (non sea salt、nss-で表す。) を算出した。すなわち、一般に降水中の Na はほぼ海塩由来であるため(一國, 1993)、降水中の Na の測定値と海水の平均組成濃度(野崎, 1992) から、Ca、K、Mg、 SO_4^{2-} の非海塩成分濃度を求めた。この方法により求めた降水中の Ca、K、 SO_4^{2-} 濃度に対する海塩寄与率はそれぞれ 23 ± 18 、 43 ± 21 、 $18\pm 16\%$ であり、K の海塩寄与率がやや高かった。一方、大気浮遊粒子中の Na には土壌由来成分も含まれるため、Al をすべ

て土壌由来とし、Al 濃度の実測値と地殻の平均元素組成（西村, 1999）をもとに Na の土壌寄与分を求め、その値と Na 濃度の実測値との差をすべて海塩粒子由来と仮定した。この海塩由来の Na 濃度と Cl 濃度には正の強い相関が得られた ($r=0.76$, $P<0.001$)。また、回帰直線の傾きも 1.56 であり、海水中の Cl/Na 濃度比 1.79 に近かった。これらのことから、大気浮遊粒子中の Na の海塩由来成分の算出方法は妥当であると判断した。大気浮遊粒子中の Ca、K、 SO_4^{2-} 濃度に対する海塩寄与率はいずれも 10% 以下であった。Mg 濃度については、降水および大気浮遊粒子中における海塩寄与率がそれぞれ $69 \pm 22\%$ 、 $45 \pm 22\%$ であり、海塩が主要な放出源であるといえる。そのため、Mg は Na と同様に海塩の影響を表す指標とし、非海塩成分濃度ではなく、そのままの濃度で 4.4 節以下のデータ解析に使用した。

図 4-5 より、Pb および nss-SO_4^{2-} の湿性沈着量は、総 Hg と同様に冬季から春季にかけて高くなる傾向がみられたが、これらの大気浮遊粒子中の濃度は春季に高かった。また、2000 年と 2001 年には夏季にも高くなる傾向がみられた。このような大気浮遊粒子中の濃度の季節変動は Cd や Zn でも同様であった。また、Hg の湿性沈着量が比較的多かった 2000 年 9 月には nss-SO_4^{2-} の湿性沈着量が特異的に多かった。一方、Al の湿性沈着量および大気浮遊粒子中の濃度は 2000 年および 2001 年の春季に顕著に増大した。Fe、Mn、 nss-Ca にも Al と同様の季節変動がみられた。松江市では大気浮遊粒子の採取期間中に 11 回の黄砂現象が観測されており、そのうちの 9 回は 2000 年および 2001 年の 3-5 月に集中していた（気象庁, 1998-2001）。従って、春季における Al 等の金属濃度の増大は黄砂現象の影響によるものである。黄砂現象の発生時には春季の平常時に比べて大気中の Al、 nss-Ca 、Fe および Mn 濃度が 5 倍以上高く、それら以外の Hg(p) および Cd、Pb、 NO_3 濃度も 1.5~2.0 倍程度高かった。また、Al 等の土壌由来成分の湿性沈着量が大きく増大した 2000 年 3 月と 2001 年 3 月には Hg の湿性沈着量も高かった（図 4-3 参照）。

表 4-2 に松江市における Hg 以外の化学成分の大気浮遊粒子中の平均濃度を示した。比較のため、表には東京都狛江市における平均濃度も併せて示した。松江市において今回測定した大気中の化学成分では、 nss-SO_4^{2-} の平均濃度が $1600 \pm 1300 \text{ ng m}^{-3}$ と最も高く、続いて主に海塩由来である Cl および Na の濃度

が高かった。一般的に土壌由来といわれる Al、Fe、Mn についてみると、松江市の Al 濃度は狛江市とほぼ同程度であったが、Fe と Mn は松江市における値の方が狛江市での平均値よりも低かった。Fe および Mn は鉄鋼生産やごみ焼却等の人為放出源からも放出されるため、狛江市ではその影響を受けているものと推察される。あるいは、狛江市が位置する関東平野と松江市のある中国地方の土質の違いに起因する成分濃度の差を反映している可能性もある。松江市では Al 濃度と Fe、Mn 濃度との間に極めて高い正の相関 ($r=0.86\sim0.98$) があることから、松江市の大気中の Fe および Mn は主として土壌を起源とすることが明らかである。一方、主に人間活動によって大気へ放出される Cd、Pb、Zn の松江市における濃度は、狛江市における値の $1/2\sim1/3$ であった。また、バックグラウンド地域である北海道野幌町と篁岳の 2 地点において 1996 年 4 月から 1997 年 3 月までに測定されたときの平均値 (単位 ng m^{-3} ; Cd: 0.58 ± 0.49 、Pb: 28 ± 21 、Zn: 48 ± 21 ; 環境庁, 1997) に近かった。

表 4-3 に松江市における降水中の化学成分の雨量加重平均濃度を示した。ただし、降水中の金属濃度は酸可溶態を対象としたものであり、表には各金属の全濃度に対する酸可溶態の割合も併せて示した。また、比較のため、表には狛江市における金属成分の雨量加重平均濃度と酸可溶態の割合も示した。なお、nss-Ca および nss-K については、Ca と K の海塩由来成分がすべて水 (酸溶液) に溶解するとして非海塩成分のみを対象とした酸可溶態の割合を計算した。松江市における降水中の金属成分濃度を東京都狛江市の値と比較すると、松江市では nss-Ca および Mg、Na の濃度が高かった。松江市の降水中の Cl、Na および Mg の雨量加重平均濃度は、全国 49 地点での平成 13 年度 (2001 年) における平均値 (単位 $\mu\text{g L}^{-1}$; Cl: 2300、Na: 1300、Mg: 160、全国環境研協議会, 2003) よりも 1.5~2.0 倍程度高く、日本海側の沿岸部や沖縄県大里における値と近かった。このことから、松江市の降水中には海塩由来成分が多く含まれることが示唆される。また、nss-Ca の値も国内の平均値 $204 \mu\text{g L}^{-1}$ に比べて松江市の方が 1.5 倍高かった。松江市では nss-Ca 濃度が春季に高かった。前述したように、松江市では黄砂現象の影響を強く受け、黄砂には Ca が多く含まれることから (Nishikawa et al., 1991; Mori et al., 1999)、nss-Ca の平均濃度が他の地域よりも高かった。一方、主に人為放出源からの寄与が大きい nss-SO_4^{2-} や NO_3^- 、 NH_4^+

の松江市における平均濃度は、国内の平均値(単位 $\mu\text{g L}^{-1}$; nss- SO_4^{2-}S : 560、 NO_3N : 240、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$: 270) と同程度であった。また、松江市の Zn 濃度は、狛江市におけると同程度であったのに対して、Cd と Pb の濃度は松江市における値の方が東京都狛江市の値より約 2 倍高かった。松江市では、冬季から春季にかけて Cd と Pb の降水中濃度が高く、狛江市における平均濃度の 2 倍以上であった。一方、夏季から秋季における平均濃度は狛江市における値と同程度もしくは低かった。

ところで、降水中の主要成分である nss-Ca、Na、Mg および K は、K を除いて 80%以上が酸に可溶であった。また、Cd、Zn、Mn も 80~90%程度が酸に可溶であり、Pb はほぼ全量が酸に溶けやすい形態で存在していることがわかった。一方、地殻の主要構成元素である Al や Fe は酸可溶態が全体の 25~35%しかなく、大部分が酸に不溶な形態であった。なお、狛江市の降水中における Al と Fe 以外の成分の酸可溶態の割合は、松江市での結果とほぼ同じであった。しかし、Al と Fe の酸可溶態の割合は約 50%であり、松江市で得られた結果より高かった。大気浮遊粒子中の Al と Fe の大部分は土壌由来であることから、観測点の土壌の種類や性質によって酸可溶態の割合は大きく異なる可能性がある。

4.3.4 大気浮遊粒子および降水中の Pb/Zn 濃度比と Pb 同位体比

図 4-6 に大気浮遊粒子および降水中の Pb/Zn 比と大気浮遊粒子中の $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ と $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ の季節変動を示した。松江市における Pb/Zn 比は、大気浮遊粒子および降水ともに他の季節に比べて冬季に有意に高かった ($P<0.05$, t-test)。また、大気浮遊粒子の $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ も Pb/Zn 比と同様に冬季に高い値を示した ($P<0.05$, t-test)。一方、冬季の $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ の値は夏季に比べて高かったが ($P<0.05$, t-test)、春季と秋季との差は有意でなかった。松江市の夏季から秋季における Pb/Zn 比は、狛江市の値や大阪、名古屋の観測値 0.30-0.50 (環境庁, 1997) とほぼ一致した。また、松江市の夏季の Pb 同位体比は、日本国内で通常観測される値 ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}= 0.86\sim 0.87$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}= 2.11\sim 2.12$; Mukai et al., 1993; Sakata and Marumoto, 2002) と近かった。一方、冬季の Pb/Zn 比および Pb 同位体比は北部中国や朝鮮半島における観測値 (Pb/Zn=0.5-1.0, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}= 0.87\sim 0.88$,

$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}=2.12\sim 2.16$; 関根, 橋本, 1991; Mukai et al., 1993; Mukai et al., 2001) に比較的近かった。このことから、この季節の松江市周辺の大気中には大陸で発生した物質が多く流入していることが示唆される。

4.4 考察

4.4.1 Hg 等化学成分の大気浮遊粒子中濃度と湿性沈着量の季節変動の要因

松江市における大気中 Hg(p)濃度および総 Hg の湿性沈着量は冬季から春季にかけて高く、夏季に低かった。第 2 章でも述べたように、大気中の Hg(p)濃度が冬季に増大する要因には、気温変動に伴う大気中 Hg のガス-粒子間の分配や大都市域からの物質輸送の影響、冬季の暖房に使用する石炭の燃焼の影響等が挙げられる。松江市では、大気中の Hg(p)と気温との間に有意な負の相関関係がみられたが、両者の関係式から得られる決定係数は極めて低かった。そのため、気温の変動に伴うガス-粒子間の分配が松江市における Hg(p)濃度の季節変動の主要因とは言い難い。また、日本では冬季の暖房用に石炭を使用しないため、人為放出源による Hg 放出量の季節変動も小さいと推察される。

松江市における大気浮遊粒子および降水中の Pb/Zn 比と Pb 同位体比の測定結果から、冬季には松江市の大気中に大陸由来物質が多く含まれることが示唆される。そこで、季節別に大気中 Hg(p)濃度と他の成分濃度との相関関係を調べた。その結果を表 4-4 に示した。なお、春季については 4.3.3 節で述べたように黄砂発現時と平常時とで大気中濃度が大きく異なることから、それらを区別した。表より、春季の平常時を除いて、Hg(p)は Cd および Pb と有意な相関 ($r=0.44-0.62$, $P<0.01$) がみられた。狛江市の観測結果では、大気浮遊粒子中の Cd と Pb の主要な放出源はごみ焼却であり、このことは、Pb/Zn 比や Pb 同位体比の観測結果からほぼ全国的に成立するといわれている (Sakata et al., 2000)。松江市でも、夏季や秋季の Pb/Zn 比や Pb 同位体比は狛江市における値と近く、日本国内で観測される値とも近かった。そのため、これらの季節における Hg(p) と Cd および Pb との相関関係は、周辺的一般ごみ焼却施設の影響を示唆するものであると考えられる。一方、冬季および黄砂発現時には、Hg(p)と大陸由来物

質の長距離輸送による影響を強く受ける nss-SO_4^{2-} との間にも有意な正の相関がみられた。黄砂発現時には、冬季と同様に大気中の Pb/Zn 比および $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ がそれぞれ 0.66 ± 0.12 , 0.869 ± 0.004 , 2.126 ± 0.008 と高く、大陸における観測値に近い値を示した。このことから、松江市では冬季ばかりでなく、黄砂発現時にも大陸由来物質が多く流入していることが示唆される。従って、冬季および黄砂発現時には大陸由来物質の影響を受けて大気中の Hg(p) 濃度が上昇したと考えられる。また、このような大気中 Hg(p) 濃度の変動を反映して総 Hg の湿性沈着量も冬季から春季に増大した可能性があり、次節以降において大気中 Hg(p) の降水への取り込み過程について解析した結果を述べる。なお、 Hg(p) 以外にも Cd , Zn と NO_3 が冬季と黄砂発現時に Pb および nss-SO_4^{2-} と有意な正の相関を示すことから、これらの成分も大陸由来物質の影響を強く受けている可能性がある。

大気浮遊粒子中の Cd と Pb の濃度は、狛江市の方が松江市よりも約 2 倍高かったが、逆に降水中のこれらの金属の濃度は冬季に松江市の方が高くなった。降水中の金属濃度は降水量の影響を受け、一般的に降水量が多いほど金属濃度は低くなるが、冬季の降水量は松江市の方が多かった。そのため、本来ならば、松江市における冬季の降水中金属濃度は狛江市よりも低くなることが予想される。しかし、平均濃度の大小関係は全く逆であることから、大気浮遊粒子の成分に比べて降水中の成分の方が大陸由来物質の影響を受けやすい可能性がある。

ところで、総 Hg および nss-SO_4^{2-} の湿性沈着量が比較的多かった 2000 年 9 月には、島根県内 3 地点での酸性雨調査においても nss-SO_4^{2-} の湿性沈着量の増大が確認されている（宮廻ほか, 2002）。また、京都府や高知県の西日本各地でも同年同月に nss-SO_4^{2-} の湿性沈着量および大気中 SO_2 濃度が増大しており

（Yamada et al., 2004; Matsuda et al., 2004）、2000 年 7 月から活発な火山活動を開始した三宅島の噴火による影響が指摘されている。火山活動は大気中 Hg の主要な放出源であることから、2000 年 9 月の松江市における総 Hg の湿性沈着量の増大は三宅島の噴火によって放出された火山性ガスの影響によると推察される。なお、2000 年 9 月には大気中のガス状 Hg 濃度に明瞭な増加傾向がみられなかった。そのため、化学物質の種類や形態による大気中での輸送及び拡散過程の違いや降水への取り込み過程の違いを含めた検討が必要である。

4.4.2 金属成分の濃縮係数を用いた大気中 Hg の放出源および湿性沈着過程の評価

大気中に浮遊する粒子の放出源には、第一に地殻岩石の風化物である土壤の舞い上がりが挙げられる。従って、地殻の平均元素組成（西村, 1999）を基準とした濃縮係数は、大気中の金属成分に対する土壤粒子の寄与の程度や他の放出源の影響に関する情報を得る上で良い指標となる。そこで、松江市における大気浮遊粒子および降水中の各金属の濃縮係数をもとにそれらの放出源について考察した。各金属の濃縮係数は次式を用いて計算した。

$$\text{(大気浮遊粒子)}: \frac{X_{\text{air}}/Al_{\text{air}}}{X_{\text{crust}}/Al_{\text{crust}}}$$

$$\text{(降水)}: \frac{(X_{\text{wet}}/R_x)/(Al_{\text{wet}}/R_{Al})}{X_{\text{crust}}/Al_{\text{crust}}}$$

ここで、 X_{air} 、 X_{wet} 、 X_{crust} および Al_{air} 、 Al_{wet} 、 Al_{crust} はそれぞれ大気浮遊粒子および降水、並びに地殻中における各対象金属と Al の濃度である。また、 R_x 、 R_{Al} は各対象金属と Al の全濃度に対する酸可溶態の割合である。4.3.3 節で述べたように、降水中の Hg 以外の各金属濃度は酸可溶態を対象としたものである。Al の酸可溶態の割合は他の金属に比べて低いため、酸可溶態の Al 濃度を基準として濃縮係数を計算した場合、Cd や Pb 等の酸可溶態の割合が比較的高い金属の濃縮係数は過大に評価される。そこで、降水中における各金属の酸可溶態の割合を考慮してそれぞれの濃縮係数を算出した。

図 4-7 に大気浮遊粒子および降水中における各金属の濃縮係数を示した。濃縮係数は大気、降水ともに Cd が最も高く、次に Pb、Zn、Hg の順であった。これらの金属の濃縮係数は 1 よりもはるかに大きいことから、土壤粒子の舞い上がりによる寄与は小さい。一方、Fe や Mn、nss-Ca、nss-K は 1 に近い値であり、これらの金属はほぼ土壤由来であると判断される。Hg および Mg、Na 以外の金属成分は、大気浮遊粒子および降水中の濃縮係数の値がほぼ一致するか、

もしくは大気浮遊粒子中における値の方が高かった。一方、Hg は降水中における値 81 ± 104 (平均±標準偏差) が大気浮遊粒子中の値 39 ± 42 に比べて有意に高く ($P < 0.05$, t-test)、Na と Mg は降水中における濃縮係数が大気浮遊粒子中の値よりも約 10 倍高かった。降水中の Na と Mg は主に海塩由来であることから、これらの金属の濃縮係数の差は、水に溶解しやすい性質をもつ海塩粒子が雨滴中に効率よく取り込まれるためであると推察される。しかし、Hg は海水中における濃度が極めて低いことから、降水中の濃縮係数が大気浮遊粒子中の値に比べて高い要因は、Na や Mg の場合と異なる。

大気浮遊粒子および降水中における Hg の濃縮係数を季節ごとに平均したときの平均値±標準偏差を図 4-8 に示した。図より、両者の濃縮係数の値は冬季と春季にはほぼ一致するのに対して、夏季と秋季には降水中における濃縮係数の値が大気浮遊粒子中の値に比べて有意に高かった ($P < 0.05$, t-test)。大気中には Hg(p) 以外にガス状の Hg が存在する。そのため、ガス状 Hg の降水への取り込みが降水中 Hg 濃度を規定する上で大きく寄与していると考えられる。狛江市において総 Hg の湿性沈着量と降水量との関係式から得られる b 値は 0.68 であり、大気中のガスと粒子の両方が降水へ取込まれる nss-SO₄²⁻等の成分と近かった(第 2 章参照)。松江市において全データを対象に求めた総 Hg の b 値は 0.54 であり、狛江市よりも低かった。しかしながら、夏季から秋季の暖候期(6 月から 11 月)と冬季から春季(12 月から翌年 5 月)の寒候期に分類すると、暖候期には b 値が 0.66 となり、寒候期における値 0.55 よりも高かった。粒子としてのみ大気中に存在する Hg 以外の金属成分の b 値は、降水の凝結核となりやすい海塩粒子の主成分である Na と Mg を除き、暖候期と寒候期ともに 0.60 以下であった。一方、ガスと粒子の両方が降水に取り込まれる nss-SO₄²⁻の松江市における b 値は、暖候期も寒候期も 0.60-0.70 であった。以上のことから、夏季と秋季に降水中 Hg の濃縮係数が大気浮遊粒子中の値よりも高くなる要因の一つとして、ガス状 Hg の降水への取り込みが考えられる。

大気中におけるガス状 Hg の化学形態は Hg⁰ と Hg²⁺であり、これらのうちガス状 Hg²⁺が降水に取り込まれやすいことを第 2 章で述べた。ガス状 Hg²⁺は、Hg⁰ と O₃、OH ラジカル等の酸化物との反応によって大気中で生成することが知られている (Schroeder et al., 1991)。また、欧米での観測によると、ガス状

Hg²⁺濃度は日中に高く、夜間に低い傾向がみられ (Stratton and Lindberg, 1995; Lindberg and Stratton, 1998)、さらに夏季に高く、冬季に低いという観測結果も得られている (Sommar et al., 1999)。気温が高くて日射の強い時期には O₃、OH ラジカルが多く生成するため、ガス状 Hg²⁺の生成が促進されると考えられる。本研究では、ガス状 Hg のモニタリングは行なったが、ガス状 Hg⁰とガス状 Hg²⁺を形態別に分けたモニタリングは行っていない。また、日本国内でも大気中のガス状 Hg²⁺濃度を通年で観測した事例は見当たらない。しかしながら、欧米と同様に、国内の大気中ガス状 Hg²⁺濃度も冬季に比べて夏季に高くなることが予想される。従って、ガス状 Hg²⁺の降水への取り込み量も夏季に多くなると推察される。このことを定量的に評価するために、大気中のガスおよび粒子状物質の取り込みを評価する上で有用なパラメータである洗浄比を用いて解析を行った。その結果を次節で述べる。

4.4.3 洗浄比に基づく大気中 Hg の湿性沈着過程の評価

洗浄比 (W) は $W = [降水中の成分濃度 C] / [大気中 (大気浮遊粒子中) の成分濃度 K]$ (質量基準) で定義される。ここで、降水量を P とすると、湿性沈着量 D は次式から求めることができる。

$$D = C \times P = K \times W \times P \cdots (1)$$

坂田, 丸本 (2004) は、総 Hg の湿性沈着量がガス状 Hg²⁺および Hg(p)の湿性沈着量の和となることから、Hg(p)の洗浄比が他の微量金属の洗浄比と等しいと仮定して Hg(p)のみの湿性沈着量を求め、この値と実測された総 Hg の湿性沈着量との差からガス状 Hg²⁺の湿性沈着量を算出する方法を提案した。

表 4-5 に松江市における金属濃度データをもとに、各季節の大気浮遊粒子中の平均濃度と降水中の雨量加重平均濃度から算出した洗浄比を示した。なお、降水中の各金属の雨量加重平均濃度は、4.4.2 節の濃縮係数のときと同様に酸可溶性の割合を考慮した値を用いた。表より、nss-Ca を除くすべての金属の洗浄比は冬季に最も高く、春季 > 秋季 > 夏季の順であった。そのため、大気中の各

金属の降水による洗浄効果は他の季節に比べて冬季に高いことがわかった。洗浄比は金属によって大きく異なったが、それらの値によって、海塩由来である Na と Mg、土壌由来である Al、nss-Ca、Fe、nss-K 並びに Mn、人為的要因による影響を強く受ける Cd、Pb、Zn の 3 つのグループに分けることができた。大気中の Hg(p)は土壌に対する濃縮係数が Cd、Pb、Zn に次いで高いことから、人為放出源の影響を強く受けていることが示唆される。また、Hg(p)は Cd および Pb とほぼ年間を通して有意な正の相関を示すため（表 4-4 参照）、これらの金属と共通の放出源からの大気への供給があり、なおかつ大気中における動態が類似していると推察される。

そこで、Cd、Pb、Zn の洗浄比の平均値（各季節の平均値に対する変動係数は 13~45%）と Hg(p)の洗浄比が等しいと仮定して、(1)式より Hg(p)の湿性沈着量を季節ごとに計算した。計算によって求めた Hg(p)のみの湿性沈着量の月平均値と、実測した総 Hg の湿性沈着量から求めた各季節における月平均値 ($\mu\text{g m}^{-2} \text{ month}^{-1}$; 冬季:1.4, 春季:1.2, 夏季: 0.69, 秋季:1.1) とを比較した結果を図 4-9 に示した。図より、両者の値は冬季にほぼ一致するのに対して、春季および夏季、秋季には Hg(p)の湿性沈着量が総 Hg 沈着量のそれぞれ 44%、15%、39%を占めた。本研究では、湿性沈着量については一定期間（10~15 日間）試料を採取して各成分濃度を測定しているのに対し、大気浮遊粒子については 1 月に 4~5 日間しか成分濃度の測定を行っていない。大気中における各成分濃度の日間変動は非常に大きいため、それらの測定データから算出した各季節の大気中の平均濃度は大きな誤差（標準偏差）をもっている。従って、その平均濃度を基にして求めた洗浄比および Hg(p)の湿性沈着量も大きな誤差をもつと考えられる。しかし、洗浄比を用いた解析結果は、降水中の総 Hg の濃縮係数と大気中 Hg(p)の濃縮係数が冬季にほぼ一致し、夏季には前者が後者に比べて有意に高かった前節の結果と矛盾するものではなかった。また、ガス状 Hg^{2+} は、雨滴への溶解によって降水へ取り込まれるため、降水中では溶存態となる。降水中の総 Hg の溶存態の割合は、冬季から春季の寒候期に比べて夏季から秋季の暖候期に多く、90%に達した。このことは、濃縮係数および洗浄比を用いた解析結果とも整合している。

以上のことから、日本海側に位置する松江市では冬季に湿性沈着する Hg の

多くが大気中の Hg(p) に由来しており、また夏季には大気中のガス状 Hg²⁺ の降水への取り込みが支配的になると考えられる。

4.4.4 大気中ガス状 Hg の高濃度要因解析

松江市における大気中ガス状 Hg の放出源に関する知見を得るため、狛江市と同様に高濃度要因解析を行った。松江市では、 $(2.1_8)+3\times 1.2_1 = 5.8_2 \text{ ng m}^{-3}$ 以上の値が高値となり、67 時間が該当した。高濃度出現時の風速を調べたところ、松江市では高濃度が観測されたときの 61% が風速 0.3 m s^{-1} 未満の無風状態もしくは 0.3 m s^{-1} 以上 2.5 m s^{-1} 未満の弱風であった。図 4-10 に風速 2.5 m s^{-1} 未満の弱風時と風速 2.5 m s^{-1} 以上の強風時の風配図を示した。図より、弱風時には北東風が卓越していた。観測地点の北と東には小規模なごみ焼却施設があり、東には産業廃棄物焼却施設が点在している。このことから、無風および弱風時には、周辺の焼却施設等の人為放出源の影響が挙げられる。無風および弱風時には 20 ng m^{-3} を越える極めて高い濃度上昇が数回みられており、放出源における急激な濃度変動を反映したものと推察される。一方、風速 2.5 m s^{-1} 以上のときには北東風と西風の割合が多く、とりわけ風速が大きいときには西風の割合が多かった。北東の風が吹くときのガス状 Hg 濃度は、 $5.9\sim 11.3 \text{ ng m}^{-3}$ であり、無風および弱風時に比べて濃度変動は穏やかであった。また、西風時にも急激に高値となるわけではなく、2000 年 3 月 6 日 16 時の 17 ng m^{-3} を除いて $6.0\sim 7.0 \text{ ng m}^{-3}$ までしか濃度が上がらなかった。観測地点の西側には市街地があるが、数 km 先には宍道湖が広がっており、さらにその西側は日本海である。そのため、観測地点の西側に Hg の大きな放出源は見当たらなかった。観測地点で西風が吹いていた日の上空の風向を、松江市の隣の米子市の高層気象観測所のデータから調べたところ、すべての日において上空の風向は西であった（気象庁ホームページ）。そこで、西風時にガス状 Hg 濃度が高値となった日時を起点として後方流跡線解析を行った。その結果を図 4-11 に示した。図より、1999 年 7 月 14 日から 15 日を除いて、西風時にガス状 Hg 濃度が高値となった日のほとんどは松江市に到達した気塊がアジア大陸もしくは朝鮮半島を経由していたことがわかった。従って、西風時には大陸で放出された Hg の長距離輸送による

影響を受けてガス状 Hg 濃度が高くなった可能性がある。ただし、広域的にみると、松江市の西南西 120km の三隅町に大きな石炭火力発電所があり、石炭燃焼はガス状 Hg の大きな放出源であることから、その影響も否定できない。

4.5 結言

日本海側に位置する松江市において大気中のガス状 Hg と Hg(p) および降水中の Hg、並びにその他の化学成分を 3 年間観測した。松江市における大気中の Hg(p) 濃度および総 Hg の湿性沈着量は、冬季および春季の黄砂時に高くなる傾向がみられた。これらの時期には大陸由来物質の指標とされる Pb/Zn 濃度比と Pb 同位体比が他の季節よりも高く、大陸において観測される値に近づいた。さらに、大気中の Hg(p) 濃度は大陸由来物質の影響を強く受ける Pb や nss-SO_4^{2-} と有意な正の相関関係をもつことから、松江市では冬季の北西季節風や黄砂現象によって大陸から輸送される物質の影響を受けて冬季から春季に大気中の Hg(p) 濃度と Hg の湿性沈着量が増大したと考えられる。一方、Hg(p) と Pb は夏季や秋季にも相関関係がみられており、周辺のごみ焼却施設からの影響が示唆される。本研究で得られた観測データをもとに、金属の地殻に対する濃縮係数や大気-降水間における洗浄比を用いた解析を行なった結果、日本海側に位置する松江市では夏季に大気中のガス状 Hg^{2+} の降水への取り込みが支配的になることがわかった。一方、冬季に湿性沈着する Hg の多くは大気中の Hg(p) に由来しており、その Hg(p) は大陸からの長距離輸送によって供給されていると考えられる。

大気中のガス状 Hg 濃度は、無風および弱風時に突発的な高値を示すことが多かったことから、周辺のごみ焼却施設等の人為放出源の影響を受けていると考えられる。一方、強い西風が吹くときには穏やかな濃度上昇が観測されており、上空の風向や流跡線解析の結果から、アジア大陸からの長距離輸送を含めた広域的な大気輸送の影響を受けている可能性がある。

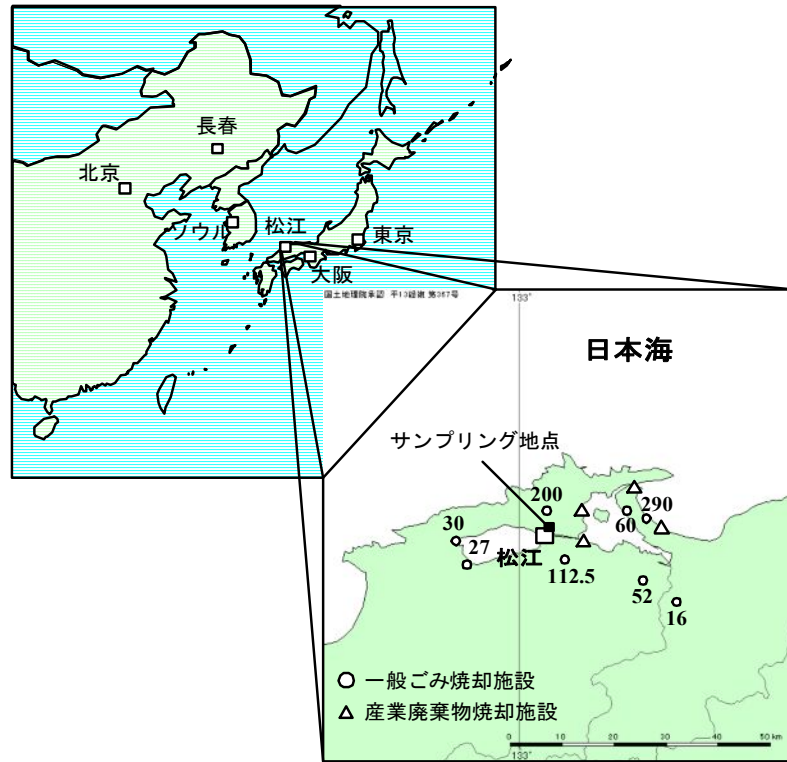


図 4-1 観測地点とその周辺のごみ焼却施設

* 図内の数字は一般ごみ焼却施設におけるごみ処理能力 (ton day⁻¹) を示す。

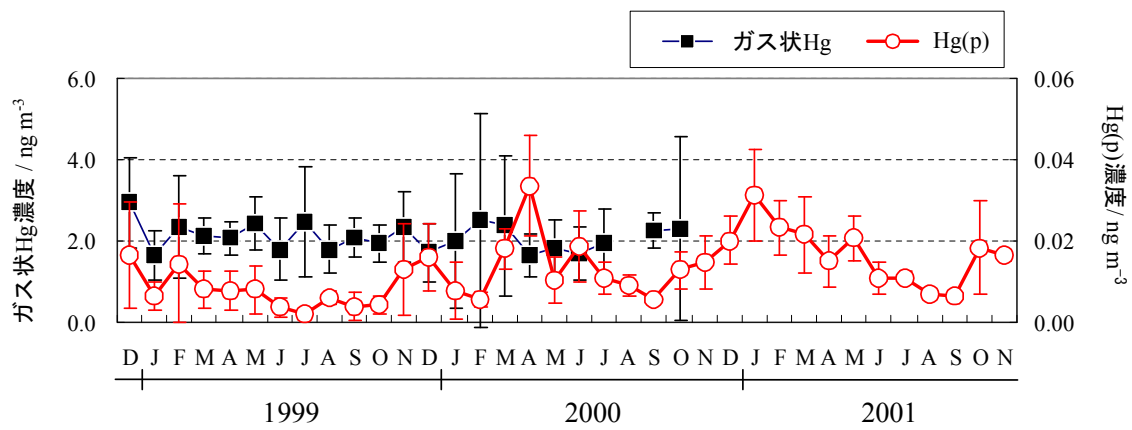


図 4-2 大気中のガス状 Hg と Hg(p)の月平均濃度 (±標準偏差) の季節変動

表 4-1 松江市および東アジア地域における大気中のガス状 Hg と Hg(p)の濃度

地域(国)		観測期間	ガス状Hg ng m ⁻³	Hg(p) ng m ⁻³	Hg(p)/ガス状Hg %
長春 (中国)	(1) 大都市域	1999/07-2000/01	-	0.022 - 1.98	
北京 (中国)	(2) 大都市域	2003-2004	-	1.18±0.82	
	郊外	2003-2004	-	0.68±0.62	
貴陽 (中国)	(3) 大都市域	2001/11-2002/11	8.40±4.87	-	
ソウル (韓国)	(4) 大都市域	1999/01-2000/08	5.26±3.27	-	
鹿児島市 (日本)	(5)(6) 都市域 (火山近い)	1996/01-1997/01	10.8 (1.2 - 52.5)	-	
		1999/07-2002/03	5.52±3.85 (0.67 - 30.9)	-	
東京 (日本)	(7) 大都市域	1998/12-2001/11	2.6±1.3 (0.22 - 42.0)	0.098±0.051	3.5±1.4
松江 (日本)	(7) 都市域	1998/12-2001/11	2.2±1.2 (0.11 - 53.0)	0.013±0.009	0.47±0.52

(1) Fang et al., 2001 (2) Wang et al., 2006 (3) Feng et al., 2004 (4) Kim and Kim, 2001 (5) Tomiyasu et al., 2000
(6) Tomiyasu et al., 2006 (7) 本研究

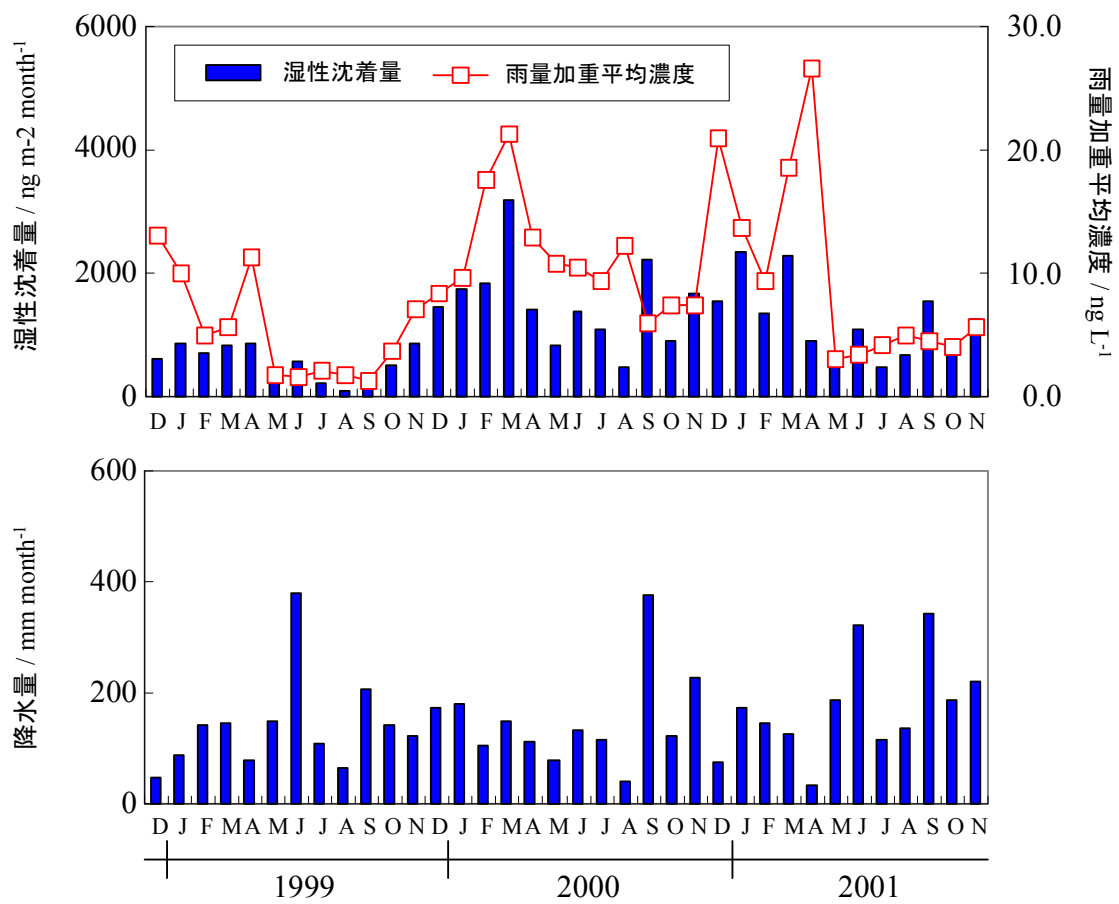


図 4-3 降水中総 Hg の雨量加重平均と湿性沈着量（上図）、並びに降水量（下図）の季節変動

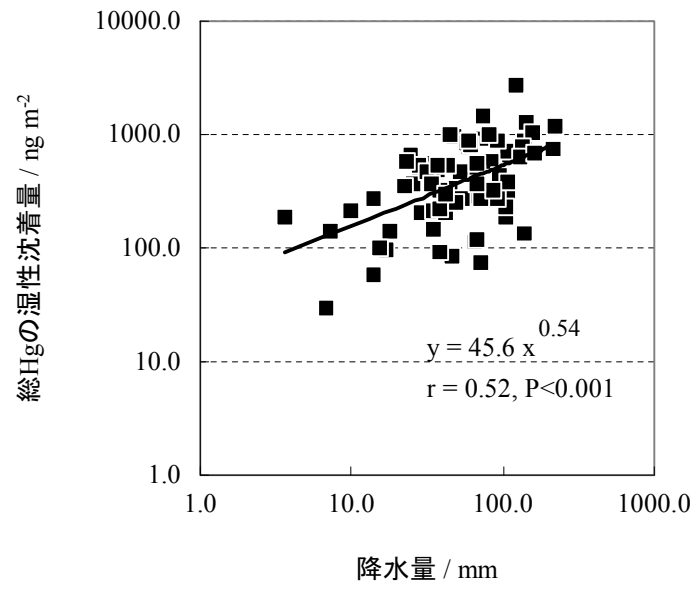


図 4-4 松江市における総 Hg の湿性沈着量と降水量との相関関係

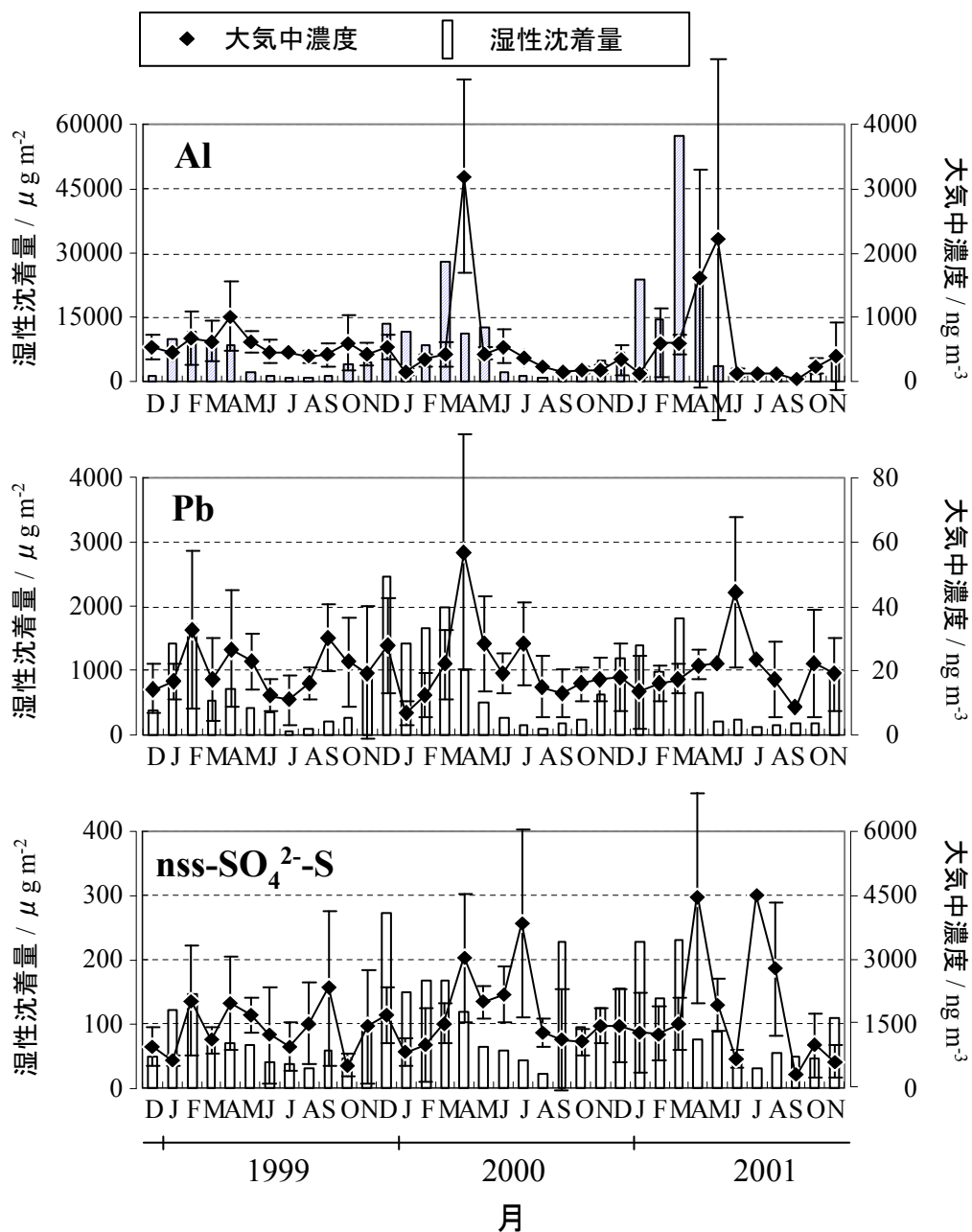


図 4-5 Al、Pb、nss-SO₄²⁻の湿性沈着量および大気浮遊粒子中の濃度（平均±標準偏差(1σ)）の季節変動

表 4-2 松江市および東京都狛江市における Hg 以外の化学成分の大気浮遊粒子中の濃度 (平均±標準偏差 (1σ))

	大気中濃度 (平均±標準偏差) / ng m ⁻³	
	松江市 (N=157)	東京都狛江市 (N=47)
	1998年12月～2001年11月	2000年4月～2001年3月
Al	590 ± 800	700 ± 810
nss-Ca	430 ± 410	Not measured
Cd	0.56 ± 0.37	1.0 ± 0.7
Fe	280 ± 420	670 ± 600
nss-K	370 ± 370	Not measured
Mg	160 ± 190	Not measured
Mn	11 ± 11	20 ± 14
Na	670 ± 460	Not measured
Pb	21 ± 15	35 ± 19
Zn	41 ± 24	120 ± 56
Cl ⁻	730 ± 820	Not measured
NO ₃ ⁻ -N	340 ± 310	Not measured
nss-SO ₄ ²⁻ -S	1600 ± 1300	Not measured

表 4-3 松江市および東京都狛江市における Hg 以外の化学成分の降水中の雨量加重平均濃度と、降水中における各金属の酸可溶態の割合

	松江市		東京都狛江市	
	雨量加重 平均濃度 / $\mu\text{g L}^{-1}$ (N=80)	酸可溶態 の割合/% (平均±標準偏差) (N=21)	雨量加重 平均濃度 / $\mu\text{g L}^{-1}$ (N=49)	酸可溶態 の割合/% (平均±標準偏差) (N=20)
Al	54	25± 14	56	54± 19
nss-Ca	319	95± 36	190	100± 5
Cd	0.17	89± 26	0.07	100± 23
Fe	48	35± 18	59	54± 17
nss-K	72	37± 52	26	56± 20
Mg	331	87± 17	85	89± 12
Mn	4.9	83± 9	3.1	82± 9
Na	2270	94± 8	410	98± 5
Pb	4.6	101± 3	2.5	100± 5
Zn	8.3	80± 15	11	98± 5
Cl ⁻	4200		Not measured	
NO ₃ ⁻ -N	280		Not measured	
nss-SO ₄ ²⁻ -S	650		Not measured	
NH ₄ ⁺ -N	290		Not measured	

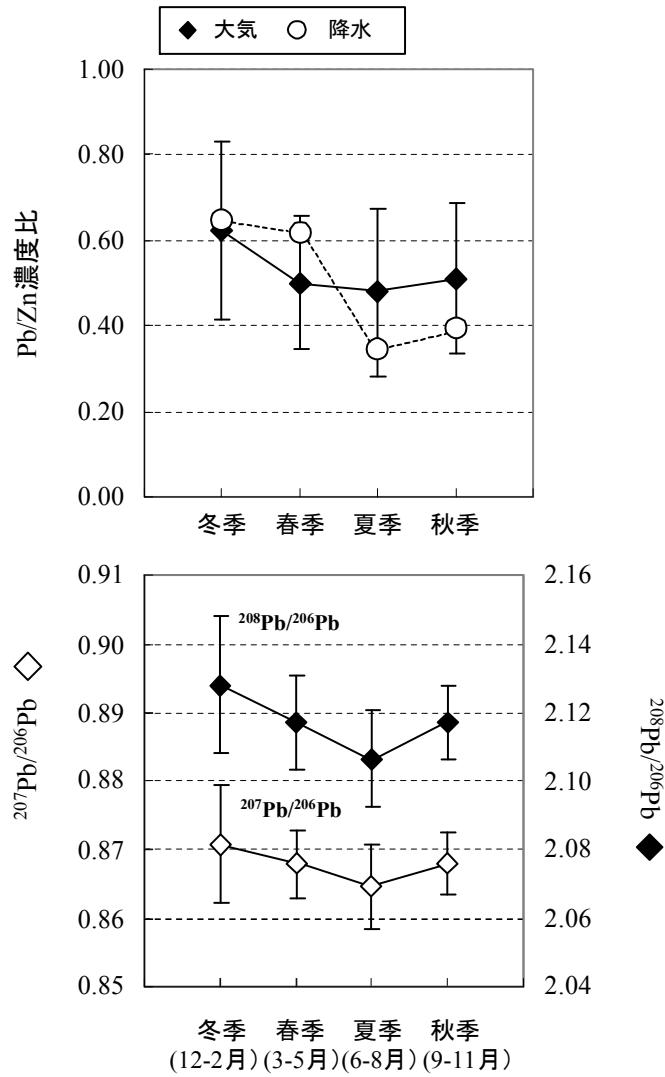


図 4-6 大気浮遊粒子中および降水中の Pb/Zn 濃度比（上図）と、大気浮遊粒子中の Pb 同位体比（下図）の季節変動

表 4-4 各季節における大気浮遊粒子中の Hg(p)濃度と他の化学成分との相関関係

	冬季	春季		夏季	秋季
	(12月-2月)	(3月-5月)		(6月-8月)	(9月-11月)
	N=39	黄砂時 N=11	平常時 N=33	N=38	N=36
Al	0.245	0.536	0.009	0.178	0.021
nss-Ca	-0.013	0.749 *	-0.192	-0.081	0.032
Cd	0.550 **	0.806 *	0.338	0.521 **	0.547 **
Fe	0.354	0.582	0.168	0.518 **	0.297
nss-K	0.396	0.720 *	0.047	0.498 *	0.235
Mg	0.057	0.654	0.017	0.511 **	-0.057
Mn	0.581 **	0.688	0.226	0.355	0.335
Na	-0.048	0.391	-0.151	-0.122	-0.319
Pb	0.536 **	0.834 *	0.360	0.444 *	0.465 *
Zn	0.710 **	0.848 **	0.175	0.358	0.377
Cl ⁻	-0.114	0.084	-0.221	0.027	-0.345
NO ₃ ⁻ -N	0.456 *	0.868 **	0.017	0.404	0.543 **
nss-SO ₄ ²⁻ -S	0.557 **	0.746 *	0.052	0.336	0.303

* P<0.01, **P<0.001

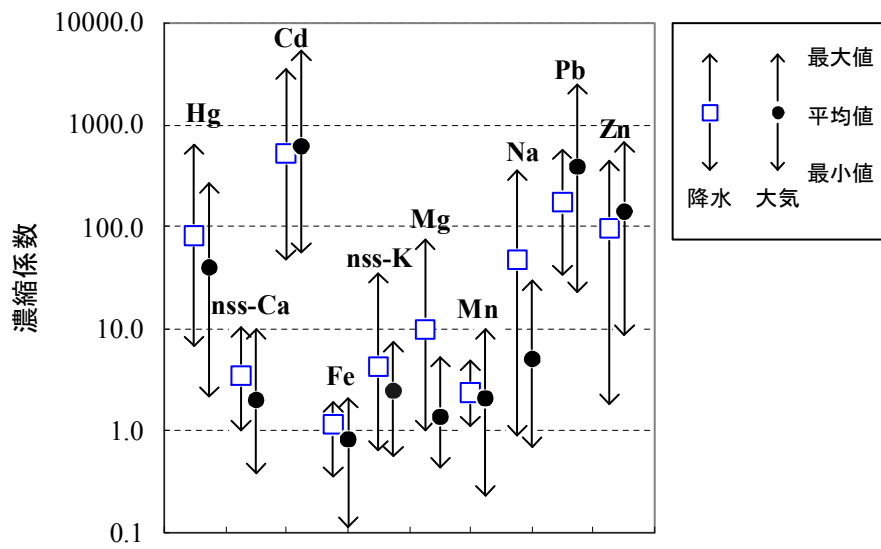


図 4-7 大気浮遊粒子中および降水中の各金属の濃縮係数

* 図中の●が大気浮遊粒子中、□が降水中の各金属の濃縮係数を表す。
また、矢印の上端および下端はそれぞれ、最大値と最小値を表す。

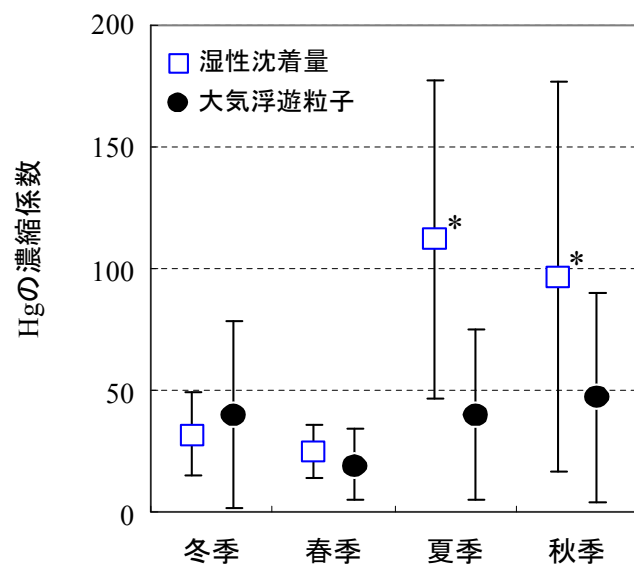


図 4-8 各季節における大気中 Hg(p)および降水中総 Hg の濃縮係数の比較

* 図中の*は濃縮係数の差が有意であることを示す (P<0.05, t-test)

表 4-5 各季節における金属の洗浄比

	冬季 (12月-2月)	春季 (3月-5月)	夏季 (6月-8月)	秋季 (9月-11月)
Al	1000± 650	660± 760	150± 80	210± 170
nss-Ca	1600± 930	1700±1500	200± 220	300± 190
Cd	1000± 550	420± 230	100± 70	320± 250
Fe	1400± 850	880±1100	240± 130	330± 220
nss-K	1700±1300	680± 650	220± 110	410± 240
Mg	7400±4700	2200±2300	660± 290	2100±1200
Mn	1300± 780	1100± 910	150± 90	200± 150
Na	12000±9800	3600±1900	640± 280	2400±1500
Pb	720± 510	340± 250	60± 40	120± 80
Zn	860± 480	340± 190	110± 60	200± 120
Cd, Pb, Znの 平均値 (mean±1σ)	870± 150	370± 50	90± 30	210± 100

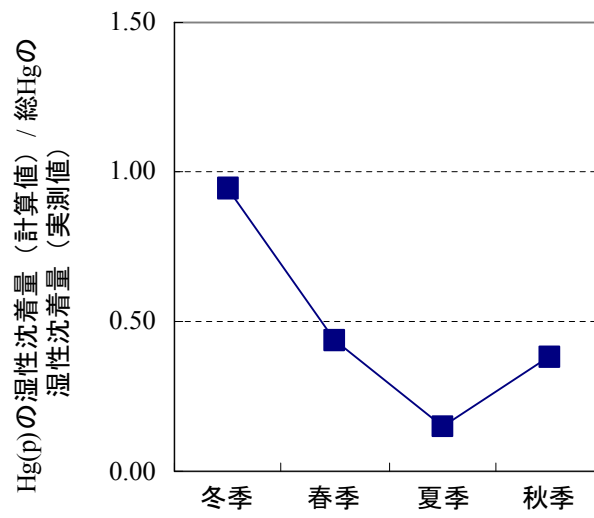


図 4-9 各季節の Hg の湿性沈着量（実測値）に対する Hg(p)の湿性沈着量（計算値）の比率

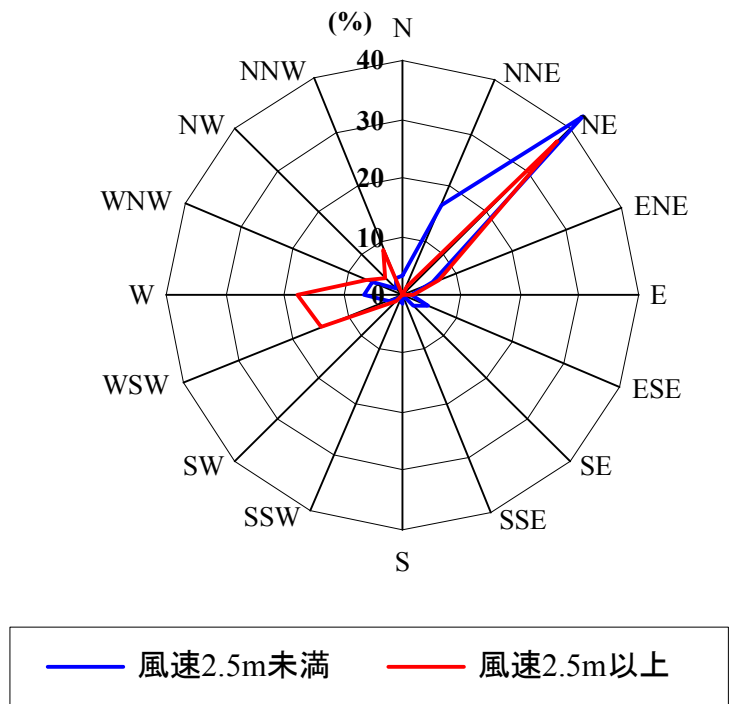


図 4-10 大気中ガス状 Hg が高値 (5.82 ng m⁻³ 以上) であったときの風速別の風配図

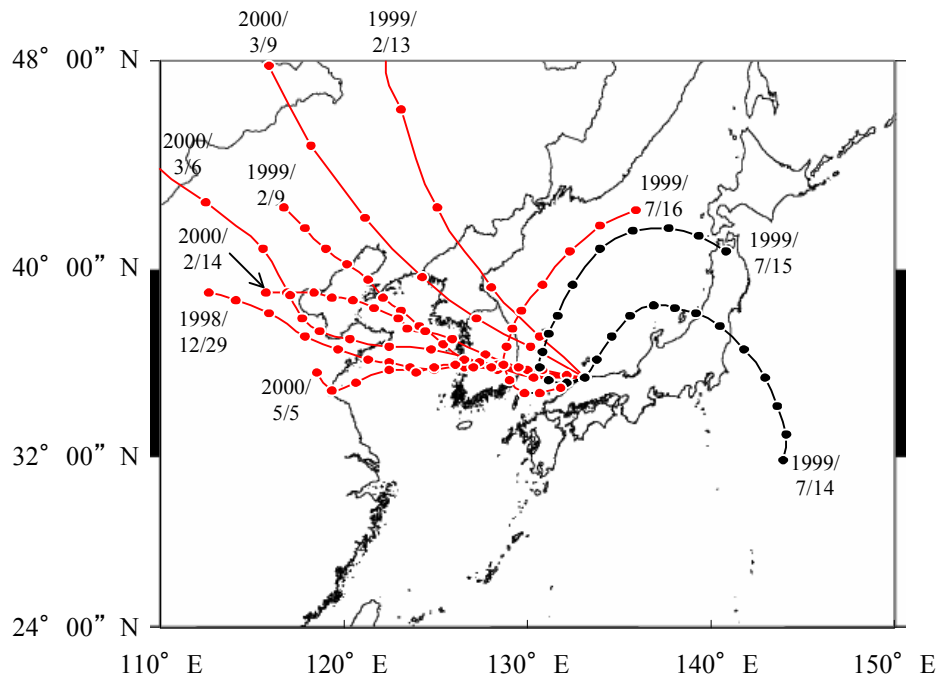


図 4-11 大気中のガス状 Hg 濃度が高値であり、なおかつ強い西風が吹いていた日時を起点とした後方流跡線解析の結果

* 赤線はアジア大陸および朝鮮半島を通過した流跡線を表す。また、図中の点は 6 時間ごとの空気塊の位置を表す。

第5章 総合考察

本論文は、広域大気汚染物質として認識されている Hg の大気中における濃度と化学形態、放出源、並びに輸送および沈着現象について調査、研究した成果を記したものである。

第1章では、本研究を遂行する上での背景と目的について述べた。日本を含む東アジア地域は、大気中への人為的な Hg 放出量が多い地域である。しかしながら、その影響を評価するための観測データは不足している。本研究では、日本国内において大気および降水中の Hg を観測することにより、国内外における Hg 放出源の影響を評価し、大気中 Hg の輸送および沈着の過程を明らかにすることを目的とした。第2章では、人為的な Hg 放出が最も多い地域の一つである首都圏西部の狛江市において、大気中 Hg の濃度とその変動要因について考察し、Hg 以外の化学成分の観測データを用いた多変量解析により Hg の放出源に関する知見を得た。第3章では、首都圏には高濃度の Hg を含む土壌を有する工場跡地等が点在することから、大気中 Hg の放出源の一つである土壌からの Hg 放出に着目した。そして、Hg 放出フラックスの現地観測と室内におけるパラメータ実験から、土壌からの Hg 放出機構に関する知見を得た。また、Hg 放出フラックスの観測データから、Hg の年間放出量の推定を試み、その量を他の Hg 放出源と比較した。一方、第4章では国外で放出された物質の長距離輸送による影響に着目した。アジア大陸からの物質輸送の影響を受けやすい日本海側の松江市において、大気および降水中の Hg 濃度と他の化学成分の観測を実施した。また、観測データを用いて大気中 Hg の湿性沈着過程について考察した。本研究により得られた主な成果は、以下のとおりである。

首都圏西部に位置する狛江市では、大気中の Hg(p)濃度が冬季に高く、夏季に低かった。一方、大気中ガス状 Hg 濃度は平均 2.6 ng m^{-3} であり、明瞭な季節変化はみられなかったが、1時間から数時間の間に急激な濃度上昇が観測されるときがあった。大気中の Hg(p)と降水中 Hg と並行して測定した Al、Ca、Cd、Fe、K、Mg、Mn、Na、Ni、Pb、V、Zn のデータを用いて、多変量解析により大気中の Hg(p)と降水中 Hg 放出源の推定を行った。その結果、大気中の Hg(p)

および降水中 Hg は観測地点周辺のごみ焼却の影響を受けていることがわかった。また、大気中の Hg(p)には、気温変動に伴うごみ焼却粒子へのガス状 Hg の分配が大きく影響していると推察された。さらに、降水中の Hg には大気中の Hg(p)以外にもガス状 Hg²⁺の取り込みが大きく寄与していると推察された。一方、大気中のガス状 Hg については、高濃度時の風向風速を調べた結果、無風時および弱風時に高値が観測されることが多く、南風のときも高値となることがわかった。このことから、観測地点周辺のごみ焼却施設や観測地点の東南にある東京湾沿岸の工業地帯から排出された Hg の影響を受けていることがわかった。ごみ焼却施設における排ガス中の Hg 濃度は急激に変動することがあるため、放出源における濃度変動を反映して、大気中のガス状 Hg 濃度も急激に変動すると推察された。高濃度の出現頻度を調べると、1999年から2000年に比べて2001年に少なかった。これは、2000年に施行されたダイオキシン特別措置法を受けて実施されたごみ焼却施設等の環境対策設備の充実に起因していると考えられた。人為的な放出源の影響以外にも、大気中のガス状 Hg 濃度が日中に高く、夜間に低い日もあり、ガス状 Hg の放出源の一つとして、気温の日周変動に伴う地表（土壌）からの Hg 放出の影響が示唆された。とりわけ首都圏では、高濃度の Hg 含有土壌を有する工場跡地等が点在することが知られており、Hg 汚染土壌からの Hg 放出が大気中 Hg に与える影響が大きい可能性がある。

首都圏の裸地土壌および森林土壌を対象に実施した土壌からの Hg 放出フラックスの観測では、高濃度の総 Hg を含有する土壌ほど Hg 放出フラックスが大きかった。また、放出フラックスには温度、日射量および土壌水分量が大きく影響することが確認された。これらの変動要因以外にも、土壌からの Hg 放出フラックスに土壌中の有機物が強く関係していると考えられた。土壌水分量に対する Hg 放出フラックスの応答性や有機物を介した Hg 放出機構は土壌の粒度組成や有機物の量または質によって異なることが予想され、今後これらの土壌特性が Hg 放出機構にどのように影響するかをより詳細に検討する必要がある。しかしながら、実際に Hg 放出フラックスの観測を行った土壌では、観測を行っていない期間の放出フラックスを地表面温度のみをパラメータとすることで推計できることがわかった。これは、日射量が温度を規定し、温度は土壌水分

量に影響するためであると考えられた。とりわけ、森林内の土壌では、樹冠の存在により日射量の変動が小さく、また土壌水分量の影響も小さいため、裸地土壌に比べて確度の高い推計が可能であった。2002年1年間の地表面温度の推定値から計算したHgの年間放出量は、土壌中Hg濃度が 970 ng g^{-1} （乾重）および 410 ng g^{-1} （乾重）の裸地土壌でそれぞれ $300 \mu\text{g m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ 、 $38 \mu\text{g m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ であり、森林土壌（Hg濃度（乾重）： 270 ng g^{-1} ）で $40 \mu\text{g m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ であった。これらの値は、関東地方南部の人為放出源からのHg排出量や東京湾で観測された海面からのHg揮発量と同程度であり、また大気中Hgの総沈着量（湿性沈着量+乾性沈着量）にも匹敵する値であることから、土壌表面からのHg放出はわが国の環境中におけるHgの循環を解明する上で極めて重要な経路となっていることがわかった。とりわけ、高濃度のHgを含有する土壌からの放出量は多く、大気環境中のHg濃度に大きく影響する可能性がある。

アジア大陸由来の物質輸送の影響を受けやすい日本海側に位置する松江市では、大気中のHg(p)濃度およびHgの湿性沈着量が、冬季および春季の黄砂時に高くなる傾向がみられた。これらの時期には大陸由来物質の指標とされるPb/Zn比とPb同位体比が他の季節よりも高く、大陸において観測される値に近づいた。また、大気中のHg(p)濃度は大陸由来物質の影響を強く受けるPbや nss-SO_4^{2-} と有意な正の相関関係がみられた。以上のことから、松江市では、冬季の北西季節風や黄砂現象によって大陸から輸送される物質の影響を受けて、大気中のHg(p)濃度とHgの湿性沈着量が冬季から春季に増大すると考えられた。本研究で得られた観測データをもとに、金属の地殻に対する濃縮係数や大気-降水間における洗浄比を用いた解析を行なった結果、松江市では夏季に大気中のガス状 Hg^{2+} の降水への取り込みが支配的になることがわかった。一方、冬季に湿性沈着するHgの多くは大気中のHg(p)に由来しており、そのHg(p)は大陸からの長距離輸送によって供給されていると推察された。

以上のように、本研究を遂行することにより、大気中のガス状HgおよびHg(p)、並びに降水中のHgについて、それらの濃度変動に影響する国内の放出源や国外からの物質輸送の影響が定性的に明らかになった。また、地表（土壌）からのHg放出量も人為的なHg放出量と匹敵することがわかり、環境中のHg循環に大きく寄与すると考えられる。さらに、日本における大気から地表への湿性

沈着過程による Hg の移動には、大気中の Hg(p) の沈着以外にも、ガス状 Hg²⁺ の沈着が重要な役割を果たしていることも導き出された。残念ながら、本研究では大気中のガス状 Hg²⁺ の観測を実施できなかった。日本における大気中ガス状 Hg²⁺ のデータは現在に至ってもほとんどない。そのため、ガス状 Hg²⁺ の大気中における濃度分布や動態を明らかにすることは、地表への無機 Hg の供給量を定量的に評価する上で、今後の重要な課題になるであろう。

近年、急速な経済発展を遂げる中国を含む東アジア地域では、人為的な要因による Hg の大気放出量が増加傾向にある (Pacyna et al., 2006)。そのため日本では、国内外の Hg 放出源が大気中 Hg に与える影響を定量的に評価していくとともに、東アジア地域全域における大気中 Hg の化学形態別の観測を推進し、より正確に大気中 Hg の沈着量を計測する必要がある。また、得られた観測データを用いた陸上および海洋生態系への影響評価と将来予測も重要である。本研究で得られた多くの知見が、大気中 Hg に関する今後の研究調査の一助となることを期待する。

参考文献

第1章

- Akagi, H., Malm, O., Branches, F.J.P., Kinjo, Y., Kashima, Y., Guimaraes, J.R.D., Oliveira, R.B., Haraguchi, K., Pfeiffer, W.C., Takizawa, Y. and Kato, H.(1995) Human exposure to mercury due to gold mining in the Tapajos river basin, Amazon, Brazil:speciation of mercury in human hair, blood and urine. *Water, Air and Soil Pollut.* 80, 85-94.
- Barbosa, A. C., Boischio, A. A., East, G. A., Ferrari, I., Goncalves, A., Silva, P.R.M. and Cruz, da T.M.E.(1995) Mercury contamination in the Brazil Amazon. Environmental and occupational aspects. *Water, Air, and Soil Pollut.* 80, 109-121.
- FAO/WHO (2003) Summery and conclusions of the sixty-first meeting of the Joint FAO/WHO expert committee on Food Additives (JECFA)
- 藤田慎一 (2002) 東アジアの酸性雨 -広域観測データによる降水化学の総合評価-. 大気環境学会誌, 37(1), 1-22.
- Grandjean, P., Whihe, P., Whihe, R. F., Debes, F., Araki, S., Yokoyama, K., Murata, K., Sorensen, N., Dahl, R. and Jorgensen, P. J. (1997) Deficit in 7-Year-Old children with prenatal exposure to Methylmercury. *Neurotoxicology and Teratology* 28, 365-375.
- Hacon, S., Artaxo, P., Gerab, F., Yamasoe, M. A., Campos, R. C., Conti, L.F. and Lacerda, DE L. D.(1995) Atmospheric mercury and trace elements in the region of Alta Floresta in the Amazon basin. *Water, Air, and Soil Pollut.* 80, 273-283.
- 原田正純, 中地重晴, 中西準子, 小沼普, 大野浩一, 赤木洋勝, 大野秀樹, 趙岳人, 浜田博隆, 小野裕子, 柳田耕一 (1998) 金採掘労働と水銀による環境汚染 -アマゾン河水域(ブラジル)とビクトリア湖周辺(タンザニア)調査より-. *環境と公害* 27(3), 9-15.
- 広本雅美, 柴田哲, 中川良三 (1997) 都市土壌における総水銀の動態. *安全工学* 36 (4), 221-226.
- 市川陽一, 藤田慎一 (1994) わが国の硫酸イオンの湿性沈着量におよぼす東アジア各国の寄与評価. *電力中央研究所研究報告*, T93012.
- IPCS (1990) `methylmercury`, Environmental Health Criteria 101

- 厚生労働省医薬局食品保健部 (2003) <http://www.mhlw.go.jp/shingi/2003/06/s0603-3.html>
- Lindberg, S. E. and Stratton, W. J. (1998) Atmospheric mercury speciation: Concentrations and behavior of reactive gaseous mercury in ambient air. *Environmental Science and Technology*, 32, 49-57.
- Lindqvist, O. and Rodhe, H. (1985) Atmospheric mercury – a review -. *Tellus* 37B, 136-159.
- Lindqvist, O. (1991) Mercury in the Swedish environment. Recent research on causes, consequences and corrective methods. *Water, Air, and Soil Pollution*, 55.
- 丸本幸治, 坂田昌弘 (2000) 大気中の水銀に関する研究の現状. *地球化学* 34, 59-75.
- Myers, G. J., Davidson, P. W., Cox, C., Shamlaye, C., Palumbo, D., Cernichiari, E., Solane-Reeves, J., Wilding, G. E., Kost, J., Huang, L. and Clarkson, T. W. (2003) Prenatal methylmercury exposure from ocean fish consumption in the Seychelles child development study. *The Lancet* 361, 1686-1692.
- 日本化学会編 (1977) 環境汚染物質シリーズ「水銀」, 丸善.
- 日本公衆衛生協会 (2001) 水銀汚染対策マニュアル, 財団法人 日本公衆衛生協会.
- Nriagu, J. O. and Pacyna, J. M. (1988) Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, 333, 134-139.
- Nriagu, J.O. (1989) A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature* 338, 47-49.
- OECD (1995) Risk reduction monograph No.4: Mercury –Background and national experience with reducing risk-. OECD environmental monograph series No.103, OCDE/GD(94)98, Organisation for economic co-operation and development.
- 大泉毅, 福崎紀夫, 日下部実 (1994) 硫黄同位体比を利用した大気降下物中硫黄の供給源寄与率の推定. *日本化学会誌*, 9, 822-827.
- Pai, P., Karamchandani, P. and Seigneur, C. (1997) Simulation of the regional atmospheric transport and fate of mercury using a comprehensive eulerian model. *Atmospheric Environment* 31 (17), 2717-2732.
- Satake, H. and Yamane, T. (1992) Deposition of non-sea-salt sulfate observed at Toyama facing the Sea of Japan for the period of 1981-1991. *Geochemical Journal* 26, 299-305.
- Schroeder, W. H., Yarwood, G. and Niki, H. (1991) Transformation processes involving mercury species in the atmosphere – Results from a literature survey -. *Water, Air, and Soil*

- Pollution*, 56, 653-666.
- Schroeder, W. H. and Munthe, J. (1998) Atmospheric mercury – An overview -. *Atmospheric Environment* 32(5), 809-822.
- Seigneur, C., Wrobel, J. and Constantinou, E. (1994) A chemical kinetic mechanism for atmospheric inorganic mercury. *Environmental Science and Technology*, 28, 1589-1597.
- Shia, R., Seigneur, C., Pai, P., Ko, M. and Sze, N. D. (1998) Global simulation of atmospheric mercury concentration and deposition fluxes. *Journal of Geophysical Research* 104 (19), 23747-23760.
- Slemr, F., Seiler, W. and Schuster, G. (1981) Latitudinal distribution of mercury over the Atlantic ocean. *Journal of Geophysical Research* 86, 1159-1166.
- 高橋淑子, 西井戸敏夫, 川原浩, 信楽義夫 (1984) 東京都内土壤中金属の垂直分布について (その1) . *東京都公害研究所年報* 1984, 146-151.
- 土田稔, 小林純子, 益田武 (1982) 東京都における土壤中重金属等含量について (調査報告) . *水質汚濁研究* 5 (6), 363-370.
- 津崎昌東, 朝倉一雄 (2005) 関東地方における水銀の発生量の推計. *第13回地球環境シンポジウム講演論文集*, 219-224.
- UNEP (2002) Global mercury assessment report. UNEP chemicals, Geneva, Switzerland, United Nations Environmental Programme.
- U.S. EPRI (1996) Mercury in the environment - A research update -, EPRI report No.TR-107695, 3081, 3508, 3297 Final report. United States Electric Power Research Institute, Palo Alto, California.
- Weiss-Penzias, P., Jaffe, D. A., McClintick, A., Prestbo, E. M. and Landis, M. S. (2003) Gaseous elemental mercury in the marine boundary layer: Evidence for rapid removal in anthropogenic pollution. *Environmental Science and Technology*, 37, 3755-3763.
- 弓田有紀枝, 広本雅美, 中川良三 (1997) 環境からの日本人の水銀摂取量. *安全工学* 36 (3), 153-158.

第2章

- Carpi, A. and Lindberg, S. E. (1997) Sunlight-mediated emission of elemental mercury from

- soil amended with municipal sewage sludge. *Environmental Science and Technology* 31, 2085-2091.
- Dzubay, T. G., Stevens, R. K., Gordon, G. S., Olmez, I., Sheffleid, A. E. and Courtrey, W. J. (1988) A composite receptor method applied to Philadelphia aerosol. *Environmental Science and Technology*, 22, 46-52.
- Fang, F., Wang, Q. and Li, J. (2001) Atmospheric particulate mercury concentration and its dry deposition flux in Changchun City, China. *The Science of the Total Environment* 281, 229-236.
- Feng, X., Shang, L., Wang, S., Tang, S. and Zheng, W. (2004) Temporal variation of total gaseous mercury in the air of Guiyang, China. *Journal of Geophysical research* 109, D03303.
- 藤田慎一, 高橋章 (1990) 九州北西海域における硫酸塩の洗浄比とその季節変化. *大気汚染学会誌* 25(3), 227-231.
- 福崎紀夫, 大泉毅 (1995) 湿性沈着の降水量依存性からみた除去過程. *環境科学会誌* 8(4), 425-430.
- 古野朗子, 永井晴康, 梅山信昭, 茅野政道 (2002) 三宅島火山ガスのリアルタイム広域拡散予測と解析. *大気環境学会誌* 37 (1), 23-34.
- Glass, G. E., Sorensen, J. A., Schmidt, K. W., Rapp, G. R., Yap, D. and Fraser, D. (1991) Mercury deposition and sources for the upper Great Lakes region. *Water, Air, and Soil Pollution* 56, 235-249.
- Guentzel, J. L., Landing, W. M., Gill, G. A. and Pollman, C. D. (1995) Atmospheric deposition of mercury in Florida: The FAMS project (1992-1994). *Water, Air, and Soil Pollution* 80, 393-402.
- 犬伏宏行, 片田正巳 (1999) 阿南市周辺の大気中水銀濃度の変動. *徳島県環境保健センター年報* 17, 53-56.
- Ito, S., Yokoyama, T. and Asakura, A. (2006) Emissions of mercury and other trace elements from coal-fired power plants in Japan. *The Science and the Total Environment* 368 (1), 397-402.
- 岩崎好陽, 中浦久雄, 谷川昇 (1988) 排ガス中の水銀の連続測定法に関する研究. *大気汚染学会誌* 23 (5), 293-298.

- 環境庁 (1997) 日本の大気汚染の状況. ぎょうせい.
- 環境庁大気保全局大気規制課 (1998) 有害大気汚染物質測定方法マニュアル pp. 1-12.
- 環境省環境管理局 (2002) 有害大気汚染物質モニタリング調査結果
http://www.env.go.jp/air/osen/mon_h13/hyo_06.html
- Keeler, G. J., Hoyer, M. E. and Lamborg, C. H. (1994) Measurements of atmospheric mercury in the Great lakes basin. In: Mercury Pollution –Integration and synthesis-. Edited by Watras, C. J. and Hackabee, J. W., 231-241.
- Keeler, G., Glinsorn, G. and Pirrone, N. (1995) Particulate mercury in the atmosphere: Its significance, transport, transformation and sources. *Water, Air and Soil Pollution*, 80, 159-168.
- Khwaja, H. A. and Husain, L. (1990) Chemical characterization of acid precipitation in Albany, New York. *Atmospheric Environment* 24A (7), 1869-1882.
- 貴田晶子, 酒井伸一, 芝川重博, 松本暁洋 (2003) 一般廃棄物焼却炉のダイオキシン類対策に伴う重金属類の排出抑制効果に関する研究. *環境化学* 13 (1), 51-67.
- 気象庁ホームページ, 気象統計情報, <http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/index.php>
- 小林とみ樹, 渡辺弘 (1984) 雨水中における水銀の挙動 –降水酸性化の及ぼす影響について–. *大気汚染学会誌* 19 (4), 276-282.
- 国立環境研究所環境情報センター (1999-2001) 国立環境研究所環境データベース大気環境時間値データファイル.
- Lindberg, S. and Vermette, S. (1995) Workshop on sampling mercury in precipitation for National Atmospheric Deposition Network. *Atmospheric Environment* 29(11), 1219-1220.
- Lindberg, S. E., Zhang, H., Gustin, M., Vette, A., Marsik, F., Owens, J., Casimir, A., Ebinghaus, R., Edwards, G., Fitzgerald, C., Kemp, J., Kock, H. H., London, J., Majewski, M., Poissant, L., Pilote, M., Rasmussen, P., Schaedlich, F., Schneeberger, D., Sommar, J., Turner, R., Wallschager, D. and Xiano, Z. (1999) Increases in mercury emissions from desert soils in response to rainfall and irrigation. *Journal of geophysical research* 104(D17), 21879-21888.
- Lindqvist, O. and Rodhe, H. (1985) Atmospheric mercury – a review -. *Tellus* 37B, 136-159.
- Lindqvist, O. (1991) Mercury in the Swedish environment. Recent research on causes, consequences and corrective methods. *Water, Air, and Soil Pollution*, 55.
- 真室哲雄, 溝畑朗, 久保田寅英 (1979) ボイラより放出される浮遊粒子の元素組成. 大

- 気汚染学会誌 14, 296-303.
- 真室哲雄, 溝畑朗, 久保田寅英 (1980) 鉄鋼工業より放出される浮遊粒子の元素組成.
大気汚染学会誌 15, 25-32.
- 丸本幸治, 坂田昌弘, 吉村友宏, 奥村稔 (1999) 大気及び降水中の水銀濃度の実態調査
-日本海側における水銀濃度の季節変化-. 電力中央研究所研究報告 T99026.
- Mason, R. P., Lawson, N. M. and Sullivan, K. A. (1997) Atmospheric deposition to the
Chesapeake bay watershed – regional and local sources. *Atmospheric Environment* 31(21),
3531-3540.
- 三宅隆之, 竹田一彦, 藤原祺多夫, 佐久川弘 (2000) 東広島市における降水中有機酸の
濃度, 沈着量および発生源. 日本化学会誌 2000 (5), 357-366.
- 向井人史, 安部喜也 (1990) 誘導結合プラズマ質量分析法を用いた大気粉じん中の鉛
の安定同位体比の測定. 分析化学 39, 177-182.
- Okita, T., Hara, H. and Fukuzaki, N. (1995) Measurement of atmospheric SO₂ and SO₄²⁻, and
determination of the wet scavenging coefficient of sulfate aerosols for the winter monsoon
season over the Sea of Japan. *Atmospheric Environment*, 30(22), 3733-3739.
- Osawa, T., Ueno, T. and Feng, F. F. (2007) Sequential variation of atmospheric mercury in
Tokai-mura, seaside area of eastern Japan. *Journal of geophysical research* 112, D19107.
- Otani, Y., Kanaoka, C., Usui, C., Matsui, S. and Emi, H. (1986) Adsorption of mercury vapor
on particles *Environmental Science and Technology* 20, 735-738.
- Pacyna, E. G., Pacyna, J. M. and Pirrone, N. (2001) European emissions of atmospheric
mercury from anthropogenic sources in 1995. *Atmospheric Environment* 35, 2987-2996.
- Pirroe, N., Keeler, G. J. and Nriagu, J. O. (1996) Regional differences in worldwide emissions
of mercury to the atmosphere. *Atmospheric Environment* 30 (17), 2981-2987.
- Sakata, M., Kurata, M. And Tanaka, N. (2000) Estimating contribution from municipal solid
waste incineration to trace metal concentrations in Japanese urban atmosphere using lead as
a marker element. *Geochemical Journal*, 34(1) 23-32.
- Sakata, M. and Marumoto, K. (2002) Formation of atmospheric particulate mercury in the
Tokyo metropolitan area. *Atmospheric Environment*, 36, 239-246.
- Sakata, M. and Marumoto, K. (2004) Dry deposition fluxes and deposition velocities of trace
metals in Tokyo metropolitan area measured with a water surface sampler. *Environmental*

- Science and Technology*, 38, 2190-2197.
- 坂田昌弘、丸本幸治 (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. *環境化学*, 14, 555-565.
- Sakata, M., Tani, Y. and Takagi, T. (2008) Wet and dry deposition fluxes of trace elements in Tokyo Bay. *Atmospheric Environment*, 42, 5913-5922.
- Sakugawa, H. and Kaplan, I. R. (1993) Measurements of H₂O₂, aldehydes and organic acids in Los Angeles rainwater: Their sources and deposition rates. *Atmospheric Environment*, 27B(2), 203-219.
- Sanemasa, I. (1975) The solubility of elemental mercury vapor in water. *Bulletin of the chemical society of Japan* 48 (6), 1795-1798.
- Savoie, D. L., Prospero, J. M. and Nees, R. T. (1987) Washout ratios of nitrate, non-sea-salt sulfate and sea-salt on Virginia key, Florida and on American Samoa. *Atmospheric Environment*, 21(1), 103-112.
- Schroeder, W. H. and Munthe, J. (1998) Atmospheric mercury – An overview -. *Atmospheric Environment* 32 (5), 809-822.
- Schmolke, S. R., Schroeder, W. H., Kock, H. H., Schneeberger, D., Munthe, J. and Ebinghaus, R. (1999) Simultaneous measurements of total gaseous mercury at four sites on a 800 km transect: spatial distribution and short time variability of total gaseous mercury over Central Europe. *Atmospheric Environment* 33, 1725-1733.
- Seigneur, C., Abeck, H., Chia, G., Reinhard, M., Bloom, N., Prestbo, E. and Saxena, P. (1998) Mercury adsorption to elemental carbon (soot) particles and atmospheric particulate matter. *Atmospheric Environment*, 32 (14/15), 2649-2657.
- Sweet, C. W. and Vermette, S. J. (1993) Sources of toxic trace elements in urban air in Illinois. *Environmental Science and Technology* 27, 2502-2510.
- 田子博、梶塚義則、大谷仁巳、嶋田好孝 (2001) 群馬県における有害大気汚染物質調査 (II) - 水銀の測定とその分布 -. *群馬県衛生環境研究所年報* 33, 135-139.
- 田口正 (1997) 水銀の測定方法. 有害大気汚染物質測定の実際 第7章 pp.381-395, (財) 日本環境衛生センター発行.
- 谷川昇、浦野紘平 (1998) ごみ焼却に伴う大気環境への水銀排出量と排出削減量. *廃棄物学会論文誌*, 9 (5), 181-187.

- 東京都環境局 (2009) <http://www2.kankyo.metro.tokyo.jp/kansi/yugaitaiki/yugai.htm>
- 東京都災害対策本部 (2000) 三宅島雄山の噴火の影響による都内の二酸化硫黄濃度について. 東京都災害対策本部の対応等について(第162報), <http://www.kankyo.metro.tokyo.jp/press/MIYAK262.HTM>.
- Tomiyasu, T., Nagano, A., Sakamoto, H. and Yonehara, N. (2000) Background levels of atmospheric mercury in Kagoshima City, and influence of mercury emission from Sakurajima Volcano, southern Kyushu, Japan. *Science and the Total Environment* 259, 231-237.
- Tomiyasu, T., Eguchi, M., Sakamoto, H., Anazawa, K. and Imura, R. (2006) Seasonal change and vertical movement of atmospheric mercury at Kagoshima city in relation with Sakurajima Volcano, Japan. *Geochemical Journal* 40, 253-263.
- 富安文武之進, 尾張真則, 二瓶好正 (1996) 大気浮遊粒子状物質の起源解析. 季刊 化学総説 No.29 地球環境と計測化学 pp. 145-155, 日本化学会編, 学会出版センター発行.
- 津崎昌東, 朝倉一雄 (2005) 関東地方における水銀の発生量の推計. 第13回地球環境シンポジウム講演論文集, 219-224.
- U. S. EPA (1997) Mercury study report to congress, Volume I: Executive summary. EPA-452/R-97-003, Office of Air Quality Planning and Standards and Office of Research and Development, United States Environmental Protection Agency.
- U.S. EPA (1998) Method 1631 ; Mercury in water by oxidation, purge and trap, and CVAFS. EPA821/R-99-005, United States Environmental Protection Agency.
- U. S. EPRI (1994) Mercury atmospheric processes: A synthesis report, EPRI Report No.TR-104214, United States Electric Power Research Institute, Palo Alto, California.
- U.S. EPRI (1996) Mercury in the environment - A research update -, EPRI report No.TR-107695, 3081, 3508, 3297 Final report. United States Electric Power Research Institute, Palo Alto, California.
- Wallschlager, D., Kock, H. H., Schroeder, W. H., Lindberg, S. E., Ebinghaus, R. and Wiken, R. -D. (2000) Mechanism and significance of mercury volatilization from contaminated floodplains of the German river Elbe. *Atmospheric Environment* 34, 3745-3755.
- Wang, Q., Shen, W. and Ma, Z. (2000) Estimation of mercury emission from coal combustion

in China. *Environmental Science and Technology*, 34, 2711-2713.

Yamada, E., Nishimura, Y., Furuya, Y., Huang, S.-H. and Fuse, Y. (2004) Effects of an eruption on Miyake island on the behavior of air pollutants and chemical components of rainwater in Kyoto. *Bulletin on Chemical Society of Japan*, 77, 497-503.

山重隆 (1981) 重油燃焼と大気中の金属汚染. 広島環境研究センター研究報告第2号, 12-17.

安田憲二, 大塚幸雄, 金子幹宏 (1983) 廃棄物焼却に伴う重金属の排出挙動 (II) -汚泥焼却炉からの水銀の排出一. 大気汚染学会誌 18 (4), 286-290.

横山隆壽, 朝倉一雄, 関照雄 (1988) 石炭火力発電所排煙中微量物質の挙動調査. 電力中央研究所研究報告 T88087.

米屋由理, 井上俊明, 豊田恵子 (2001) 川崎市における三宅島火山ガスによる降水への影響. 川崎市公害研究所年報 第28号.

全国環境研協議会 (2003) 第3次酸性雨全国調査 (平成11~13年度のまとめ). 全国環境研会誌, 28(3).

第3章

赤木洋勝, 藤田勇三郎, 高島英伍 (1975) 固体による無機水銀 (II) の光増感メチル化反応. 日本化学会誌, 8, 1273-1279.

赤木洋勝 (1990) 水銀化合物の環境内変換, 「水俣病に関する総合的研究」, 日本公衆衛生協会, 63-72.

Alberts, J.J., Schindler, J. E., Miller, R. W. and Nutter, Jr., D. E. (1974) Elemental mercury evolution mediated by humic acid. *Science*, 184, 895-897.

Allard, B. and Arsenie, I. (1991) Abiotic reduction of mercury by humic substances in aquatic system - An important process for the mercury cycle. *Water, Air and Soil Pollution* 56 457-464.

Barkey, T., Liebert, C. and Gillman, M. (1989) Environmental significance of the potential for mer(Tn21)-mediated reduction of Hg^{2+} to Hg^0 in natural waters. *Applied and Environmental Microbiology* 55 (5), 1196-1202.

Carpi, A. and Lindberg, S. E. (1997) Sunlight-mediated emission of elemental mercury from

- soil amended with municipal sewage sludge. *Environmental Science and Technology* 31, 2085-2091.
- Carpi, A. and Lindberg, S. E. (1998) Application of a Teflon dynamic flux chamber for quantifying soil mercury flux: Tests and results over background soil. *Atmospheric Environment* 32 (5), 873-882.
- 土壤環境分析法編集委員会編 (1997) 土壤環境分析法, 博友社, pp.195-197.
- Fang, S. C. (1978) Sorption and transformation of mercury vapor by dry soil. *Environmental Science and Technology* 12, 285-288.
- Gustin, M. S. and Maxey, R. (1998) Mechanisms influencing the volatile loss of mercury from soil. *Measurement of toxic and related air pollution* 1, 224-235.
- 広本雅美, 柴田哲, 中川良三 (1997) 都市土壌における総水銀の動態. *安全工学* 36 (4), 221-226.
- 本田克久, 立川涼 (1978) 土壌中における水銀の吸着保持強度 -粒径および有機物組成と加熱による水銀の脱着量との関係-. *日本土壌肥料学雑誌* 49 (5), 378-382.
- 岩佐安, 中島秀治, 天野洋司 (1986) 各地の花こう岩に由来する未耕地土壌の水銀の分布. *農業環境技術研究所* 2, 1-17.
- 環境庁自然保護局 (1989) 第3回自然環境保全基礎調査総合解析報告書 (解析編) .
- 環境省環境保健部 (2004) 水銀分析マニュアル pp. 10-27.
- 環境省環境管理局水環境部 (2002) 平成12年度土壌汚染調査・対策事例及び対応状況に関する調査結果の概要. <http://www.env.go.jp/water/report/h14-01/all.pdf>
- Kim, K. -H., Lindberg S. E. and Meyers T. P. (1995) Micrometeorological measurements of mercury vapor fluxes over background forest soils in eastern Tennessee. *Atmospheric Environment* 29 (2), 267-282.
- Kim, K. -H. and Lindberg, S. E. (1995) Design and initial tests of a dynamic enclosure chamber for measurements of vapor-phase mercury fluxes over soils. *Water, Air and Soil Pollution* 80, 1059-1068.
- Lee, D. S., Nemitz, E., Fowler, D. and Kingdon, R. D. (2001) Modeling atmospheric mercury transport and deposition across Europe and the UK. *Atmospheric Environment* 35, 5455-5466.
- Lindberg, S. E., Kim, Ki-Hyun, Meyers, T. P. and Owens, J. G. (1995) Micrometeorological

- gradient approach for quantifying air/surface exchange of mercury vapor: Tests over contaminated soils. *Environmental Science and Technology* 29, 126-135.
- Lindberg, S. E., Hanson, P. J., Meyers, T. P. and Kim, K. -H. (1998) Air/surface exchange of mercury vapor over forests – The need for a reassessment of continental biogenic emissions. *Atmospheric Environment* 32(5), 895-908.
- Lindberg, S. E., Zhang, H., Gustin, M., Vette, A., Marsik, F., Owens, J., Casimir, A., Ebinghaus, R., Edwards, G., Fitzgerald, C., Kemp, J., Kock, H. H., London, J., Majewski, M., Poissant, L., Pilote, M., Rasmussen, P., Schaedlich, F., Schneeberger, D., Sommar, J., Turner, R., Wallschager, D. and Xiano, Z. (1999) Increases in mercury emissions from desert soils in response to rainfall and irrigation. *Journal of geophysical research* 104(D17), 21879-21888.
- 丸本幸治, 坂田昌弘 (2000) 大気中の水銀に関する研究の現状. *地球化学* 34, 59-75.
- Mason, R. P., Fitzgerald, W. F. and Morel, F. M. M. (1994) The biogeochemical cycling of elemental mercury: Anthropogenic influences. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58(15), 3191-3198.
- Mason, R. P., Morel, F. M. M. and Hemond, H. F. (1995) The role of microorganisms in elemental mercury formation in natural waters. *Water, Air, and Soil Pollution* 80, 775-787.
- Narukawa, M., Sakata, M., Marumoto, K. and Asakura, K. (2006) Air – sea exchange of mercury in Tokyo Bay. *Journal of Oceanography* 62, 249-257.
- Nriagu, J.O. (1989) A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature* 338, 47-49.
- Otani, Y., Kanaoka, C., Usui, C., Matsui, S. and Emi, H. (1986) Adsorption of mercury vapor on particles *Environmental Science and Technology* 20, 735-738.
- Pirroe, N., Keeler, G. J. and Nriagu, J. O. (1996) Regional differences in worldwide emissions of mercury to the atmosphere. *Atmospheric Environment* 30(17), 2981-2987.
- Poissant, L. and Casimir, A. (1998) Water-air and soil-air exchange rate of total gaseous mercury measured at background sites. *Atmospheric Environment* 32(5), 883-893.
- Sakata, M. and Marumoto, K. (2005) Wet and dry deposition fluxes of mercury in Japan, *Atmospheric Environment*, 39, 3145-3152.
- Schroeder, W. H., Munthe, J. and Lindqvist, O. (1989) Cycling of mercury between water, air, and soil compartments of the environment. *Water, Air and Soil Pollution* 48, 337-347.

- Schuster, E. (1991) The behavior of mercury in the soil with special emphasis on complexation and adsorption processes –A review of the literature. *Water, Air and Soil Pollution* 56, 667-680.
- Seigneur, C., Vijayaraghavan, K., Lohman, K., Karamchandani, P. and Scott, C. (2004) Global source attribution for mercury deposition in the United States. *Environmental Science and Technology* 38, 555-569.
- Shia, R., Seigneur, C., Pai, P., Ko, M. and Sze, N.D. (1998) Global simulation of atmospheric mercury concentration and deposition fluxes. *Journal of Geophysical Research* 104, 23747-23760.
- 渋谷政夫, 小山雄生, 渡辺久男 (1978) 重金属測定法, 博友社, pp.179-202, pp.314-315.
- Siegel, S. M. and Siegel, B. Z. (1988) Temperature determinations of plant-soil-air mercury relationships. *Water, Air and Soil Pollution* 40, 443-448.
- Steffan R. J., Korthals, E. T. and Winfrey, M. R. (1988) Effects of acidification on mercury methylation, demethylation and volatilization in sediments from an acid-susceptible lake. *Applied and Environmental Microbiology*, 2003-2009.
- 高橋淑子, 西井戸敏夫, 川原浩, 信楽義夫 (1984) 東京都内土壤中金属の垂直分布について (その1) . *東京都公害研究所年報* 1984, 146-151.
- 土田稔, 小林純子, 益田武 (1982) 東京都における土壤中重金属等含量について (調査報告) . *水質汚濁研究* 5 (6), 363-370.
- 筒木潔 (1989) 季刊化学総説 土の化学, 学会出版センター, pp.81-95.
- 津崎昌東, 朝倉一雄 (2005) 関東地方における水銀の発生量の推計. *第13回地球環境シンポジウム講演論文集*, 219-224.
- U.S. EPA (1998) Method 1631 ; Mercury in water by oxidation, purge and trap, and CVAFS. EPA821/R-99-005, United States Environmental Protection Agency.
- U. S. EPRI (1998) Mercury flux measurement: An inter-comparison and assessment, Nevada mercury emission project (NvMEP). Report TR-111346, United States Electric Power Research Institute Palo Alto, California.
- Varekamp, J. C. and Buseck, P. R. (1986) Global mercury flux from volcanic and geothermal sources. *Applied Geochemistry* 1, 65-73.
- Xiano, Z. F., Munthe, J., Schroeder, W. H. and Lindqvist, O. (1991) Vertical fluxes of volatile

mercury over forest soil and lake surfaces in Sweden. *Tellus* 43B, 267-279.

Xiano, Z. F., J. Munthe, Stromberg, D. and Lindqvist, O. (1994) Photochemical behavior of inorganic mercury compounds in aqueous solution. *Mercury as a Global Pollutant – Integration and Synthesis*, Lewis Publishers, 581-592.

Xiano, Z. F., Stromberg, D. and Lindqvist, O. (1995) Influence of humic substances on photolysis of divalent mercury in aqueous solution. *Water, Air and Soil Pollution* 80, 789-798.

第4章

Batrey, G. E. and Gardner, D. (1977) Sampling and storage of natural waters for trace metal analysis. *Water Research*, 11, 745-756.

Feng, X., Shang, L., Wang, S., Tang, S. and Zheng, W. (2004) Temporal variation of total gaseous mercury in the air of Guiyang, China. *Journal of Geophysical research* 109, D03303.

藤田慎一 (2002) 東アジアの酸性雨 -広域観測データによる降水化学の総合評価-. *大気環境学会誌*, 37(1), 1-22.

一國雅巳 (1993) 試料の分析値からその起源物質を探索するには -元素比, 同位体比の利用-. *ぶんせき* 1, 38-43.

Ito, S., Yokoyama, T. and Asakura, A. (2006) Emissions of mercury and other trace elements from coal-fired power plants in Japan. *The Science and the Total Environment* 368 (1), 397-402.

環境庁 (1997) 日本の大気汚染の状況. *ぎょうせい*.

環境省環境管理局 (2002) 有害大気汚染物質モニタリング調査結果

http://www.env.go.jp/air/osen/mon_h13/hyo_06.html

気象庁 (1998-2001) 島根県気象月報.

気象庁ホームページ, 気象統計情報, <http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/index.php>

Kim, K. -H. and Kim, M. -Y. (2001) The temporal distribution characteristics of total gaseous mercury at an urban monitoring site in Seoul during 1999-2000. *Atmospheric Environment* 35, 4253-4263.

- Lindberg, S. E. and Stratton, W. J. (1998) Atmospheric mercury speciation: Concentrations and behavior of reactive gaseous mercury in ambient air. *Environmental Science and Technology*, 32, 49-57.
- Matsuda, K., Sakurai, T., Fujita, S. and Totsuka, T. (2004) The influence of Miyakejima volcano on wet and dry deposition of sulfur in Japan. *Journal of Japan Society on Atmospheric Environment*, 39(3), 148-157.
- 宮廻隆洋, 佐川竜也, 藤原誠, 多田納 (2002) 島根県における酸性雨の長期変動. *全国環境研究会誌*, 27(4), 255-261.
- Mori, I., Iwasaka, Y., Matsunaga, K., Hayashi, M. and Nishikawa, M. (1999) Chemical characteristics of free tropospheric aerosols over the Japan Sea coast: aircraft-borne measurements. *Atmospheric Environment* 33, 601-609.
- Mukai, H., Takeshita, K., Fukuma, T., Takahashi, J. and Mizota, S. (1990) Long-term variation of chemical composition of atmospheric aerosol on Oki islands in the Sea of Japan. *Atmospheric Environment*, 24A(6), 1379-1390.
- Mukai, H., Furuta, N., Fujii, T., Ambe, Y., Sakamoto, K. And Hashimoto, Y. (1993) Characterization of sources of lead in the urban air of Asia using ratios of stable lead isotopes. *Environmental Science and technology*, 27(7), 1347-1356.
- Mukai, H., Tanaka, A., Fujii, T. and Nakao, M. (1994) Lead isotope ratios of airborne particulate matter as tracers of long-range transport of air pollutants around Japan. *Journal of Geophysical research*, 99(2), 3717-3726.
- 向井人史, 田中敦, 藤井敏博 (1999) 降雪中の鉛同位体比と汚染の長距離輸送との関係. *大気環境学会誌*, 34(2), 86-102.
- Mukai, H., Tanaka, A., Fujii, T., Zeng, Y., Hong, Y., Tang, J., Guo, S., Xue, H., Sun, Z., Zhou, J., Xue, D., Zhao, J., Zhai, G., Gu, J. and Zhao, P. (2001) Regional characteristics of sulfur and lead isotope ratios in the atmosphere at several Chinese urban sites. *Environmental Science and Technology*, 35, 1064-1071.
- Nishikawa, M., Kanamori, S., Kanamori, N. and Mizoguchi, T. (1991) Kosa aerosol as eolian carrier of anthropogenic material. *The Science of the Total Environment* 107, 13-27.
- 西村雅吉 (1999) 環境化学 (改訂版) pp.12-14, 裳華房
- 野崎義行 (1992) 海水中の微量元素: 平均濃度と北太平洋における鉛直分布. *地球化学*

26, 25-39.

- Nriagu, J. O. and Pacyna, J. M. (1988) Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, 333, 134-139.
- Pirroo, N., Keeler, G. J. and Nriagu, J. O. (1996) Regional differences in worldwide emissions of mercury to the atmosphere. *Atmospheric Environment* 30 (17), 2981-2987.
- Sakata, M., Kurata, M. And Tanaka, N. (2000) Estimating contribution from municipal solid waste incineration to trace metal concentrations in Japanese urban atmosphere using lead as a marker element. *Geochemical Journal*, 34(1) 23-32.
- Sakata, M. and Marumoto, K. (2002) Formation of atmospheric particulate mercury in the Tokyo metropolitan area. *Atmospheric Environment*, 36, 239-246.
- 坂田昌弘、丸本幸治 (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. *環境化学*, 14, 555-565.
- Schroeder, W. H., Yarwood, G. and Niki, H. (1991) Transformation processes involving mercury species in the atmosphere. – Results form a literature survey -. *Water, Air, and Soil Pollution* 56, 653-666.
- 関根嘉香, 橋本芳一 (1991) 東アジア地域における粒子状汚染物質の長距離輸送. *大気汚染学会誌*, 26(4), 216-226.
- Sommar, J., Feng, X., Gardfeldt, K. and Lindqvist, O. (1999) Measurements of fractionated gaseous mercury concentrations over northwestern and central Europe, 1995-99. *Journal of Environmental Monitor*, 1, 435-439.
- Stratton, W. J. and Lindberg, S. E. (1995) Use of refluxing mist chamber for measurement of gas-phase mercury (II) species in the atmosphere. *Water, Air, and Soil Pollution* 80, 1269-1278.
- 谷川昇, 浦野紘平 (1998) ごみ焼却に伴う大気環境への水銀排出量と排出削減量. *廃棄物学会論文誌*, 9 (5), 181-187.
- Tomiyasu, T., Nagano, A., Sakamoto, H. and Yonehara, N. (2000) Background levels of atmospheric mercury in Kagoshima City, and influence of mercury emission from Sakurajima Volcano, southern Kyushu, Japan. *Science and the Total Environment* 259, 231-237.
- Tomiyasu, T., Eguchi, M., Sakamoto, H., Anazawa, K. and Imura, R. (2006) Seasonal change

and vertical movement of atmospheric mercury at Kagoshima city in relation with Sakurajima Volcano, Japan. *Geochemical Journal* 40, 253-263.

Wang, Q., Shen, W. and Ma, Z. (2000) Estimation of mercury emission from coal combustion in China. *Environmental Science and Technology*, 34, 2711-2713.

Yamada, E., Nishimura, Y., Furuya, Y., Huang, S.-H. and Fuse, Y. (2004) Effects of an eruption on Miyake island on the behavior of air pollutants and chemical components of rainwater in Kyoto. *Bulletin on Chemical Society of Japan*, 77, 497-503.

全国環境研協議会 (2003) 第3次酸性雨全国調査 (平成11~13年度のまとめ). *全国環境研会誌*, 28(3).

第5章

Pacyna, E. G., Pacyna, J. M., Steenhuisen, F. and Wilson, S. (2006) Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000. *Atmospheric Environment*, 40, 4048-4063.

謝辞

本論文の執筆にあたり、注意深く査読していただき、貴重なご助言とご指導をいただきました鹿児島大学大学院理工学研究科の富安卓滋教授に心より感謝いたしますとともに厚く御礼申し上げます。また、本論文について有益なご助言を賜りました、鹿児島大学大学院理工学研究科の大木公彦教授、松山明人客員教授（国立水俣病総合研究センター疫学研究部リスク評価室室長）にも深く感謝申し上げます。さらに、日頃の業務に追われて本論文の執筆が滞った折には、国際水銀ラボ研究所長の赤木洋勝博士より心暖かい叱咤激励の言葉をいただきました。ここに記して、感謝申し上げます。

本論文は、著者が1998年4月から2004年11月まで在籍していた電力中央研究所にて実施した研究結果を主としてまとめたものです。この間、研究統括者である坂田昌弘教授（元電力中央研究所上席研究員、現静岡県立大学環境科学研究所所長）には、本研究の遂行と本論文に関連する学術論文の執筆に関してご指導をいただきました。ここに、感謝の意を表します。また、本研究で実施した実験および解析にご協力いただきました電力中央研究所の諸先輩方、並びに電力テクノシステムズの岡部哲夫氏に感謝いたします。

島根県松江市における観測では、観測地点として場所を提供していただき、観測にも多大なるご協力いただきました島根大学総合理工学部の奥村稔教授をはじめ研究室の学生諸氏に感謝いたします。

本研究を遂行するにあたり、国立環境研究所環境データベース大気環境時間値データファイルを利用しました。データを提供していただきました独立行政法人国立環境研究所環境情報センターの関係諸氏に感謝いたします。また、本研究で使用した後方流跡線解析プログラムを提供していただきました独立行政法人国立環境研究所地球環境研究センターの関係諸氏にも感謝いたします。

最後に、本論文の執筆にあたり陰ながら協力してくれた妻・倍美と、笑顔で励ましてくれた息子・幸昂に厚く感謝の意を表します。