

<報 文>

群馬県における有害大気汚染物質調査*

—モニタリングデータと排出インベントリーに着目した水銀発生源の探索—

下田 美里**・飯島 明宏**・田子 博**
熊谷 貴美代**・齋藤 由倫**・小澤 邦壽**

キーワード ①金属製錬工場 ②PRTR 制度 ③風向別相関図 ④金アマルガム捕集法

要 旨

群馬県では、県内の5地点において有害大気汚染物質の調査を毎月行っている。本報では大気中水銀濃度について、2002～08年度の7年間のモニタリングデータを取りまとめ、地点間の濃度およびそのトレンドを比較した。5地点のうち4地点における水銀濃度の年平均値は1.9～2.6ng/m³で、この値は全国の年平均値と同レベルであった。一方、残りの1地点における水銀濃度の年平均値は2.7～3.4ng/m³で、他の4地点よりも有意に高く、経年的に濃度が増加する傾向が見られた。そこで、この1地点の大気中水銀濃度と風向頻度および同地点で測定した金属成分濃度との関係を解析したところ、水銀濃度は北東風の頻度と有意な正の相関($p < 0.01$)を示し、測定地点北東方向に位置する金属製錬工場の指標となる亜鉛およびカドミウムと有意な正の相関($p < 0.01$)を示した。このことから、この工場が水銀の発生源であることが示唆された。一方、PRTR 制度による届出によれば、測定地点周辺からの水銀の大気排出はなく、排出実態の把握は困難であった。今後は、当該物質の環境モニタリングによる監視のみならず、排出が危惧される事業所からの正確な排出実態の把握が必要である。

1. はじめに

水銀は常温でも飽和蒸気濃度が高く、吸入曝露による健康影響が懸念されている。2003年7月の中央環境審議会第七次答申の中で、水銀に係る健康リスクについて、吸入曝露による発がん性については確実な証拠は見い出されなかった。しかしながら、急性影響として呼吸器系障害および尿細管障害等が、慢性影響として神経系、腎、免疫系、生殖等への影響が指摘されている¹⁾。

大気中に存在する水銀はそのほとんどがガス状

の元素態水銀で、大気中での滞留時間は半年から2年程度と長いため²⁾、発生源から遠く離れた地域に影響を及ぼす地球規模での環境汚染が懸念されている³⁾。2009年2月に開催された国際連合環境計画(UNEP)第25回管理理事会では、世界的に深刻化する水銀汚染を防止するために、水銀の排出を国際的な枠組みで削減するための条約制定を2013年までにめざすことを決定した⁴⁾。

水銀はさまざまな自然発生源および人為発生源から環境大気中に放出される。自然発生源の主な

*A Study on Hazardous Air Pollutants in Gunma Prefecture—Source Identification of Atmospheric Mercury based on the Environmental Monitoring and Emission Inventories—

**Misato SHIMODA, Akihiro IJIMA, Hiroshi TAGO, Kimiyo KUMAGAI, Yoshinori SAITOH, Kunihisa KOZAWA (群馬県衛生環境研究所) Gunma Prefectural Institute of Public Health and Environmental Sciences

ものには、火山活動、地熱帯の噴気および土壌・植物・陸水面からの揮発等がある⁵⁾。また、人為発生源の主なものには、化石燃料の燃焼、廃棄物の焼却、セメント製造、鉄鋼および非鉄金属精錬等がある^{6,7)}。有害大気汚染物質の環境動態を明らかにし、その排出を管理していくためには、体系的な環境モニタリングの実施のみならず、発生源の解明が重要である。大気汚染物質の発生源解析の方法としては、モニタリングデータと気象データ(風向・風速)の関係から発生源を同定する方法^{8,9)}や発生源プロファイルとその類似性から発生源を同定する方法^{10,11)}がある。

1997年度に改訂された大気汚染防止法では、水銀は有害大気汚染物質の中で優先取組物質として指定されており、2003年度には指針値(年平均値 $0.04\mu\text{gHg}/\text{m}^3$)が定められた。これに基づき群馬県では、1998年度から県内の5地点で有害大気汚染物質の調査を開始した。本報では、大気中水銀濃度について2002~08年度の7年間のモニタリングデータを報告する。また、年平均濃度が高く変動幅も大きかった1地点に着目し、水銀濃度と風向頻度およびこの調査地点で測定された他の金属成分(亜鉛、カドミウム等9種)の挙動を解析することによって、水銀の発生源の同定を試みた。さらに、化学物質排出移動量届出制度(以下PRTR制度という)による届出排出量に着目して発生源を探索したので報告する。

2. 方 法

2.1 調査地点および期間

群馬県では渋川市、沼田市、伊勢崎市、大泉町および安中市にある大気汚染測定局(図1参照)で、毎月一回(24時間)有害大気汚染物質の調査を行っている。このうち沼田および大泉測定局は一般環境、伊勢崎測定局は道路沿道、渋川および安中測定局は発生源周辺に位置している。渋川測定局の南東約2kmの地点には化学工場が、安中測定局の北東約500mの地点には金属製錬工場がある。

本報では、2002~08年度までの大気中水銀濃度測定結果を取りまとめた。

2.2 試料採取および分析方法

調査は「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」¹²⁾に基づき、金アマルガム捕集加熱気化冷原子吸光法で行った。内径4mm、長さ160mmの石英ガラス管に珪藻土粒子に金を焼き付けした捕集剤を約80mg充填し、その両端を石英ウールで止めたものを水銀捕集管とした。この捕集管をダイヤフラムポンプに接続し、500~700ml/minの流量で大気を24時間吸引し試料を採取した。測定には、水銀捕集・検出装置(マーキュリー/CR-1A, マーキュリー/MD-1, 日本インスツルメンツ)を用いた。

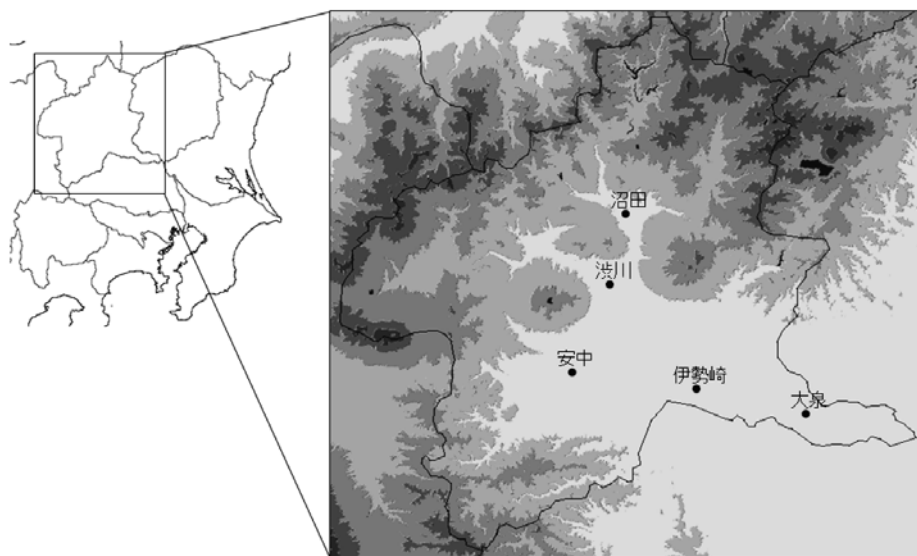


図1 調査地点

3. 結果および考察

3.1 群馬県における大気中水銀濃度

はじめに測定データの分布を調べるため、水銀濃度分布の正規性を正規Q-Qプロットにより確認したところ直線性は低かった。測定値を対数変換したところQ-Qプロットの直線性が確認されたため、水銀は対数正規分布に従うことが分かり、本報での平均値の算出は、幾何平均(以下、平均という)値を用いて行った。

図2に各地点における水銀の平均濃度の経年変化を示す。すべての地点で、年平均値は指針値 $40\text{ng}/\text{m}^3$ を大きく下回っており、健康影響を及ぼす恐れのある濃度ではなかった。渋川、沼田、伊勢崎および大泉測定局における年平均値は $1.9\sim 2.6\text{ng}/\text{m}^3$ でおおむね横ばい傾向にあり、同時期の全国の年平均濃度と同レベルであった〔一般環境で $2.0\sim 2.3\text{ng}/\text{m}^3$ 、沿道で $2.2\sim 2.4\text{ng}/\text{m}^3$ 、発

生源周辺で $2.3\sim 2.6\text{ng}/\text{m}^3$ でいずれも横ばい傾向(全国の値は算術平均値で評価されている)]¹³⁾。一方、安中測定局における年平均値は $2.7\sim 3.4\text{ng}/\text{m}^3$ でやや増加傾向にあった。

ここで、5地点間の水銀濃度の地域差を比較するため、一元配置分散分析により有意差検定を行った。その結果安中測定局の年平均値は、他の4地点に比べ有意($p<0.01$)に高いことが分かった。田子ら¹⁴⁾は1998~2000年度の県内の大気中水銀濃度について解析しているが、その報告によると県内5地点(渋川、沼田、伊勢崎、桐生および安中測定局)で実施。桐生測定局については、2002年度から大泉測定局に測定箇所を変更)の大気中水銀濃度は平均 $2.2\text{ng}/\text{m}^3$ 、うち安中測定局は $2.6\text{ng}/\text{m}^3$ (いずれも算術平均値)で、渋川、伊勢崎および安中測定局の年平均値は増加傾向にあり、今後の挙動に注意が必要であることを報告している。今回の調査結果と合わせると、安中測定局の水銀濃度は調査を開始した1998年度から10年間増加傾向にあることから、この地域における水銀濃度増加の原因の解明が重要であると思われる。

図3に各地点における各月の水銀濃度の推移を示す。他の地点に比べ年平均濃度の高かった安中測定局では、各月の測定値の変動が大きい。各年度の最低濃度の水準は5地点間で差がない。これに対し、安中測定局で不規則に高濃度の水銀が検出されたのは、何らかの発生源から直接的な影響を受けたことを示唆している。

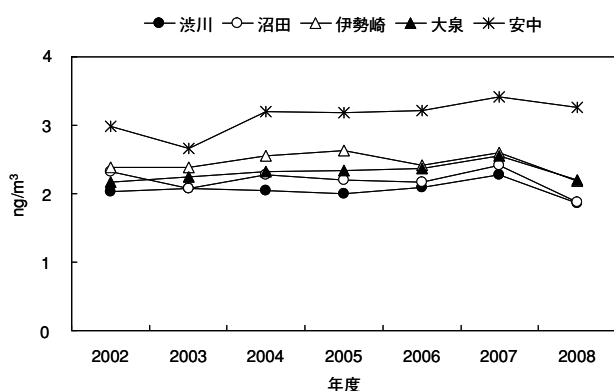


図2 水銀濃度年平均値の経年変化

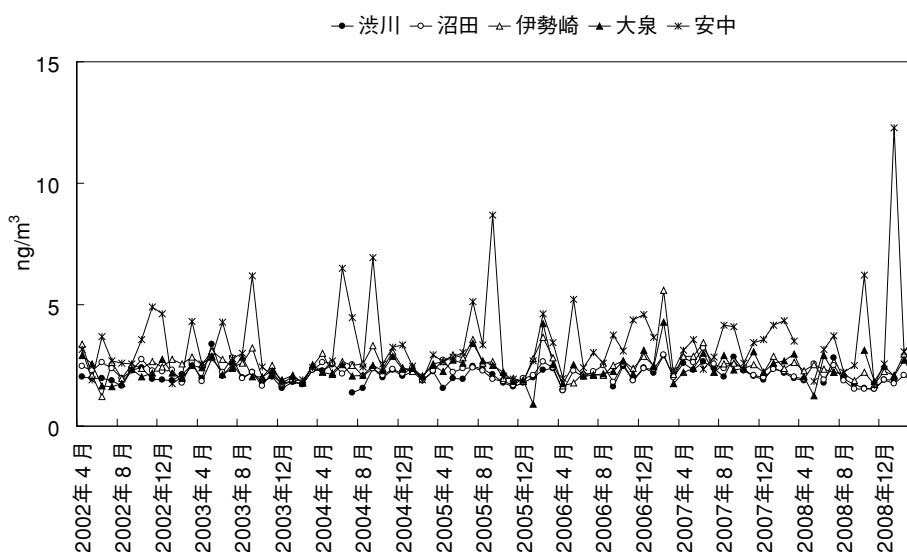


図3 地点別水銀濃度測定値

3.2 モニタリングデータに着目した水銀発生源の探索

前述のように安中測定局は、他の4地点よりも有意に水銀濃度が高く不規則な高濃度事象が度々観測されていることから、近傍に何らかの発生源が存在している可能性がある。そこでまず、水銀濃度と観測時の風向頻度の関係¹⁵⁾について解析を試みた(図4)。水銀濃度は北東風の頻度と有意な正の相関($p < 0.01$)を示した。前述のように安中測定局の北東約500mの地点には、金属製錬工場がある。飯島ら^{16,17)}は、この工場から大気への排出物の指標として亜鉛およびカドミウムを報告している。実際にカドミウムはPRTR制度により大気への排出(1.6kg/yr)が届け出られている。そこで、水銀と同時にモニタリングしている他の金属成分(ベリリウム、クロム、マンガン、ニッケル、ヒ素、鉛、銅、カドミウムおよび亜鉛)との関係をPearsonの相関係数を用いて解析した。

図5にこの工場の指標である亜鉛およびカドミウムと水銀濃度の関係を示す。亜鉛と水銀(図5(a))、カドミウムと水銀(図5(b))の間には有意な正の相関(それぞれ $r=0.51$ $p < 0.01$, $r=0.45$ $p < 0.01$)が認められた。またこの他にも銅と水銀、鉛と水銀の間にも有意な正の相関(それぞれ $r=0.40$ $p < 0.01$, $r=0.39$ $p < 0.01$)が認められた。いずれの物質もこの工場の取扱い物質である。これらのことから、この工場が水銀の発生源

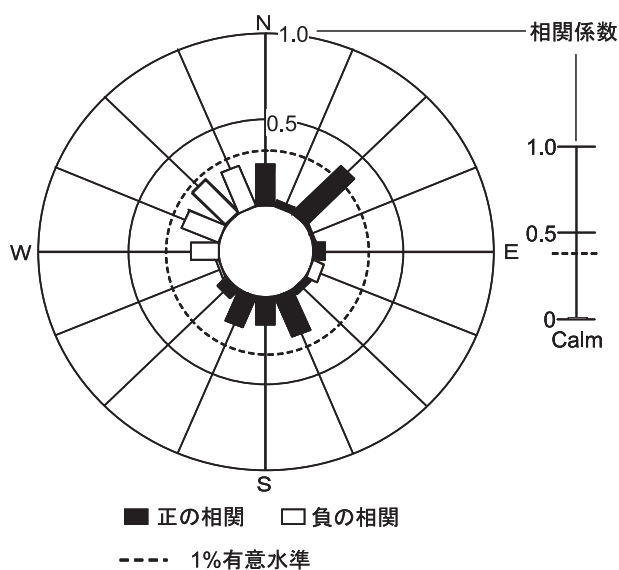


図4 安中測定局における水銀濃度と風向頻度との風向別相関図

であることが示唆された。

3.3 大気排出インベントリーに着目した水銀発生源の探索

有害大気汚染物質の発生源の特定やその発生源からの排出量を把握するための手段としてPRTR制度の活用がある。水銀の発生源を同定するためPRTR届出データを調べたところ、安中測定局周辺において水銀の排出届出をしている事業所はなく、このデータから発生源の同定はできなかった。

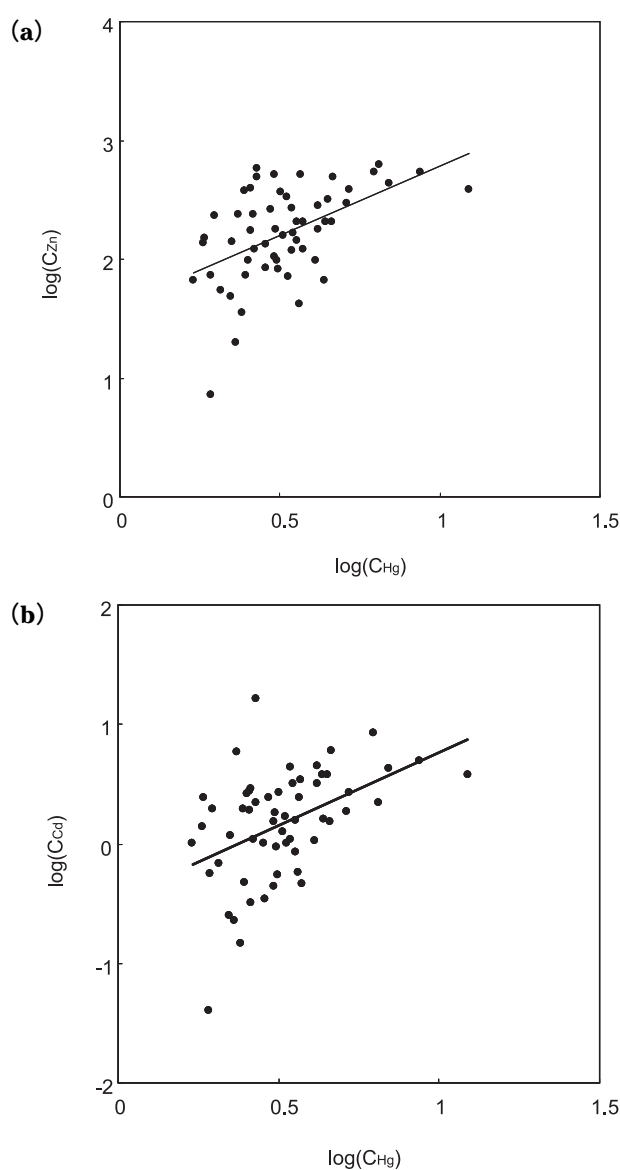


図5 水銀濃度と亜鉛濃度の関係(a)および水銀濃度とカドミウム濃度の関係(b)

CHg: 水銀濃度 (ng/m³)

Czn: 亜鉛濃度 (ng/m³)

Ccd: カドミウム濃度 (ng/m³)

2007年度のPRTRデータ¹⁸⁾によると、全国における水銀の届出排出量は677kg/yrとなっている。この排出先の内訳は大半が埋立処分(464kg/yr)で、大気への排出はわずか16kg/yr(全届出排出量の2.4%)であった。また、対象事業者から届けられた排出量以外の環境中への排出量(以下、届出外排出量という)は1,049kg/yrと推計されている。前記の届出排出量に占める大気排出量の割合(2.4%)を考慮すると、届出外排出量からの大気への排出は25kg/yrと推計される。すなわち、PRTR制度から推計される水銀の大気への排出量は41kg/yrとなる。

一方、水銀の大気中排出量については、Nriagu *et al.*⁶⁾、中川¹⁹⁾、貴田ら⁷⁾によって推計されている。貴田ら⁷⁾は、水銀の排出量の推定を既往の研究、実測およびモデル計算の3方向から相互比較し、算定の妥当性を検証しており、この報告によると、日本における水銀の大気排出量(2002年)は19.8~24.1t/yrと推計している。また、この推計値に占める人為発生源の寄与は約9割と大きい。人為発生源のうち排出量が多いのはセメント製造(6.28t/yr)、非鉄金属(3.07~3.56t/yr)、鉄鋼・製鉄(2.18t/yr)である。この推計結果は、先に述べたPRTR届出データを基にした水銀の排出量と大きくかけ離れた数値になっている。PRTRの届出で水銀の大気への排出量のもっとも多い業種は廃棄物処理業(11.2kg/yr)、次いで非鉄金属製造業(3.4kg/yr)、電気機械器具製造業(1.1kg/yr)の順で、貴田ら⁷⁾の報告で排出量が多いとされたセメント製造業、鉄鋼・製鉄はPRTRの届出には計上されていない。

PRTR制度では届出要件が定められており、水銀のように原材料に不純物としてごく微量に含まれている場合は届出対象とならないことから、取扱量が多い業種であっても届出対象とならないことがある。このような制度上の制約によって、排出実態と届出データを単純に比較することが困難な場合がある。届出対象とならないものについては届出外排出量(推計値)に計上されるべきであるが、PRTR制度での推計は算出方法の確立されたもののみが対象となっており、すべての排出源が網羅されていないため、既存の制度ですべての排出源および排出量を把握することには限界があ

る。そのため、今般のような事案が生じた際には、排出が危惧される事業所からの排出実態を独自に調査する必要があるといえよう。

4. ま と め

群馬県内の5地点における大気中水銀濃度のモニタリングデータを取りまとめた。その結果、安中測定局における年平均値は他の4地点に比べて有意に高く、不規則な高濃度事象が数多く見られた。水銀濃度と風向頻度の関係を解析したところ、北東風の頻度と有意な正の相関が確認され、測定地点北東にある金属製錬工場からの寄与が示唆された。また、この工場からの大気排出の指標となる亜鉛およびカドミウムと水銀濃度の間には、有意な正の相関が確認された。これらのことから、この工場が水銀の発生源であることが示唆された。

一方、PRTRデータではこの金属製錬工場および測定地点周辺の他の事業所から水銀の大気排出の届出はなく、発生源の探索は困難であった。また、PRTRデータは他の排出インベントリー研究との整合も低く、水銀の大気への排出実態の評価には利用できない可能性が示された。これは、PRTR制度では届出要件に制約があるため、すべての排出源および排出量を把握することが困難であることによる。しかしながら、PRTR制度は行政が有害大気汚染物質の発生源を特定するための手法の一つとして重要な役割を果たしている。そのため、とくに届出外排出量の推計精度を向上させる必要があるといえよう。また、今般のように環境モニタリングデータから発生源が推定できる場合、環境省が行う有害大気汚染物質発生源対策調査等により、その事業所からの排出実態を調査することも有効な手段であろう。

—引用文献—

- 1) 中央環境審議会、今後の有害大気汚染物質対策のあり方について(第七次答申)、2003
- 2) Poissant L.: Field observations of total gaseous mercury behaviour : Interactions with ozone concentration and water vapour mixing ratio in air at a rural site. *Water, Air, and Soil Pollution*, **97**, 341-353, 1997
- 3) Fitzgerald W. F., Engstrom D. R., Mason R.P., Nater E.A.: The Case for Atmospheric Mercury Contamination in Remote Areas. *Environmental Science & Technology*, **32**, 1-7,

- 1998
- 4) UNEP Mercury Programme: http://www.chem.unep.ch/mercury/GC25/GC25_DraftDecision_Advance_Copy.pdf
 - 5) 丸本幸治, 坂田昌弘: 大気中の水銀に関する研究の現状. 地球化学, **34**, 59-75, 2000
 - 6) Nriagu J. O., Pacyna J. M.: Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, **333**, 134-139, 1988
 - 7) 貴田晶子, 高橋史武: 日本と諸外国の水銀の大気排出インベントリ. 地球環境, **13**, 167-180, 2008
 - 8) 飯島明宏, 堀越壮一, 田子博, 熊谷貴美代, 富岡淳, 加藤政彦, 関順司, 小澤邦寿: 亜鉛精錬工場周辺地域における浮遊粒子中カドミウムの動態解析. 全国環境研会誌, **31**, 206-212, 2006
 - 9) Iijima A., Tago H., Kumagai K., Kato M., Kozawa K., Sato K., Furuta N.: Regional and seasonal characteristics of emission sources of fine airborne particulate matter collected in the center and suburbs of Tokyo, Japan as determined by multielement analysis and source receptor models. *Journal of Environmental Monitoring*, **10**, 1025-1032, 2008
 - 10) 飯島明宏, 田子博, 今井克江: 群馬県平野部及び山岳部における粒子状物質の動態研究(1). 群馬県衛生環境研究所年報, **35**, 104-109, 2003
 - 11) Iijima A., Sato K., Fujitani Y., Fujimori E., Saito Y., Tanabe K., Ohara T., Kozawa K., Furuta N.: Clarification of the predominant emission sources of antimony in airborne particulate matter and estimation of their effects on the atmosphere in Japan. *Environmental Chemistry*, **6**, 122-132, 2009
 - 12) 環境庁大気保全局大気規制課: 有害大気汚染物質測定方法マニュアル(水銀・ベンゾ [a]ピレン), 1999
 - 13) 環境省水・大気環境局: 大気汚染状況報告書, 2003~2008
 - 14) 田子博, 梶塚義則, 大谷仁己, 嶋田好孝: 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, 2001
 - 15) 早狩進: 風配図作成アドイン, <http://www.jomon.ne.jp/~hayakari/>
 - 16) 飯島明宏, 堀越壮一, 田子博, 熊谷貴美代: 固定発生源周辺地域における粒子状物質の動態解析に基づく効果的な事業所監視方法の提案. 群馬県衛生環境研究所年報, **37**, 31-40, 2005
 - 17) 飯島明宏, 田子博, 熊谷貴美代, 今井克江: 群馬県における有害大気汚染物質調査(V)—金属成分の特徴—. 群馬県衛生環境研究所年報, **37**, 41-49, 2005
 - 18) 経済産業省製造産業局化学物質監視課, 環境省環境保健部環境安全課: 平成19年度 PRTR データの概要, <http://www.env.go.jp/chemi/prtr/result/gaiyo.html>
 - 19) 中川良三: 環境大気中の水銀発生源. 安全工学, **26**, 70-78, 1987