

# 金アマルガム法による大気中の水銀測定\*

松本光弘\*\*・市川博\*\*・市村國俊\*\*  
上田栄次\*\*・板野龍光\*\*

## 1. 緒言

水銀は環境汚染物質として重視されてきたにもかかわらず、これまで、気中水銀の濃度およびその人体影響などについては、ソーダ工業、農薬製造工業、有機合成工業などの工場および作業所における労働衛生上の問題として扱われていた程度で、大気汚染の立場から調査された報告は数少ない。これは、大気中の水銀分析法とくに捕集方法に検討の余地が残されていたためと思われる。

現在、標準的と呼べる水銀捕集法はなく、大気中の水銀捕集法も、労働衛生で気中水銀測定の定法となっている硫酸酸性過マンガン酸カリウム溶液による捕集（湿式法）がそのまま踏襲されている。しかし、この方法では長時間の連続捕集がむづかしく、使用する試薬からの水銀の混入や、分析手順の複雑なこと、あるいは廃液の処理などに問題があり、大気中水銀の微量分析には適していないように思われる。

最近、金アマルガム法による水銀捕集が、微量水銀を取り扱う環境試料の測定に用いられ、良好な結果が報告されている<sup>1)</sup>。そこで、筆者らは、金アマルガム法による大気中水銀の捕集方法について検討し、あわせて本法により、奈良県下21地点の大気中水銀濃度を測定したのでその結果を報告する。

## 2. 測定方法

### 2.1 水銀捕集管の作製

クロモソルプW(AW)(信和化工製, 30~60メッシュ) 50 mg に, 1 mg/ml の NaAuCl<sub>4</sub> 水溶液 1 ml を加え, 乾燥させ, 均一になるように混ぜた後, 電気炉 (800℃) で加熱還元させ, クロモソルプWの表面に金を付着させたものを水銀捕集剤とした。この水銀捕集剤 50 mg を内径 4 mm, 長さ 50 mm の石英ガラス管に入れ, その両端に石英ガラス繊維を詰めた捕集管を作製し, 大気中水銀の捕集に用いた。

### 2.2 調査地点

調査地点は、Fig. 1 に示す21地点とした。すなわち、商業地域である奈良市街内にある当所屋上 (A)、県下で交通量の多い国・県道の交差点10カ所 (1. 大森町交差点, 2. 横田交差点, 3. 橿原郵便局前交差点, 4. 名阪天理インター, 5. 三倉堂交差点, 6. 谷交差点, 7. 千代北交差点, 8. 王寺ロータリー, 9. 法隆寺東交差点, 10. 下田交差点), 対照地域として住宅ないし農村地域10カ所 (11. 奈良女子大学附属小学校, 12. 郡山南小学校, 13. 生駒山頂, 14. 生駒東小学校, 15. 生駒台小学校, 16. 関西電力新生駒変電所, 17. 県農業試験所, 18. 五条小学校, 19. 県立高等職業訓練校, 20. 県立青少年野外活動センター) を選んだ。

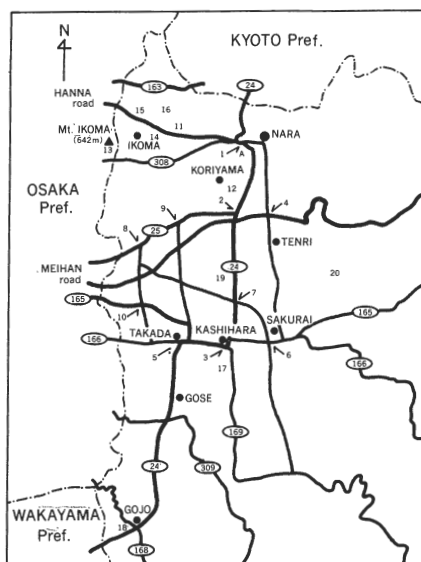


Fig. 1 Network of main roads in Nara Pref. Location and code numbers of sampling points. The numbers in ellipse are number of national roads.

\* The Measurement of Mercury in the Atmosphere by Gold Amalgamation Method

\*\* Mitsuhiro MATSUMOTO, Hiroshi ICHIKAWA, Kunitoshi ICHIMURA, Eiji UEDA, Tatsumitsu ITANO (奈良県衛生研究所環境公害課) Nara Prefectural Institute of Public Health

### 2・3 試料の採取

昭和55年4月から56年3月までの期間中に、当所屋上で36回(月3回)、交差点と対照地域で各1回、試料を採取した。

その捕集方法は、Fig. 2に示したように、ローボリウム・エア・サンプラー(柴田化学器械製、MODEL L-20)に水銀捕集管を装着し、流量1 l/minで24時間連続吸引した。

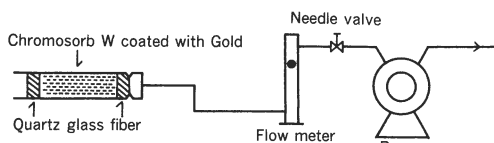


Fig. 2 Scheme of collection of Hg in air by Gold Amalgamation method.

### 2・4 水銀の分析方法

水銀捕集管中の捕集剤と石英ガラス繊維を共に磁製ボートに移し、この磁製ボートを石英燃焼管に挿入し、バーナで30秒間強熱(850℃)した。加熱気化させた水銀蒸気を1.5 l/minの流速で水銀分析計(島津製作所製、MODEL UV 201)の吸収セル内に吸引し、253.7 nmの波長で吸光度を測定し、検量線より水銀濃度を求めた。

検量線は、以下のようにして作成した。まず、HgCl<sub>2</sub> 1.353 gをクロロホルム1,000 mlに溶解させ、これを水銀標準原液(1,000 μg Hg/ml:クロロホルム soln.)とした。適宜、標準原液を0.2%ジチゾン・クロロホルム溶液とクロロホルムで希釈し、0.10 μg Hg/mlを含む0.002%ジチゾン・クロロホルム溶液を作り、0.1~1 mlの範囲を5段階に分けてマイクロピペットで採取し、磁製ボートに入れ、クロロホルムを輝散後、前記の加熱気化水銀測定と同方法で測定し、これより検量線を求めた。

## 3. 結果および考察

### 3・1 NaAuCl<sub>4</sub>の添加量

一般的な環境大気中の水銀濃度は、藤井<sup>2)</sup>によれば、最大でも0.1 μg/m<sup>3</sup>を越えることはない。このことから捕集管としては1 l/minで24時間連続採気した場合、100 ngまでの水銀捕集能力があれば良く、この条件をみたすのに適当なクロモソルブW 50 mgに添加するNaAuCl<sub>4</sub>の量を検討した。その添加方法は、クロモソルブW各50 mgに0.05, 0.1, 0.3, 0.5, 1, 3及び5 mg/mlの7段階濃度に調整されたNaAuCl<sub>4</sub>水溶液各1 mlを加え、2・1に述べた方法で水銀捕集管を作製した。次いで、水銀蒸気100 ngを加熱気化により発生させ、

1 l/minの吸引速度で各水銀捕集管に捕集させ、2・4の方法で測定し、捕集率を求めた。この結果、Fig. 3に示したように、NaAuCl<sub>4</sub> 0.3 mg添加でほぼ100%捕集することにより、NaAuCl<sub>4</sub> 1 mg添加で以下の測定を行なった。

なお、水銀蒸気100 ngを発生させるには、水銀標準原液を0.2%ジチゾン・クロロホルム溶液とクロロホルムで希釈し、0.10 μg Hg/mlを含む0.002%ジチゾン・ク

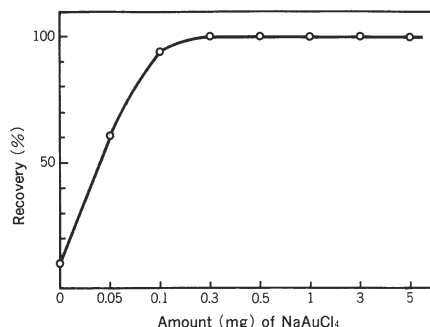


Fig. 3 Amount of NaAuCl<sub>4</sub> in addition to 50 mg Chromosorb W to collect the gaseous 100 ng Hg.

ロロホルム溶液を作り、1 mlを採取し、磁製ボートに入れ、クロロホルム輝散後、加熱気化の方法で行なった。

### 3・2 金アマルガム法の吸引速度

金アマルガム法は、金を付着させたクロモソルブWの表面に気体状水銀を接触させてアマルガムを作り、捕集する方法なので、接触時間の長短(吸引速度の遅速)によって捕集率が変動すると予想される。そこで水銀蒸気100 ngの捕集に当っては、3・1の方法で水銀蒸気を発生させ、吸引速度を1, 2, 3, 4及び5 l/minに変えて吸引し、捕集後は2・4の方法で測定し、捕集率を求めた。この結果、Fig. 4に示したように、吸引速度が2 l/minまでであれば、ほぼ100%捕集されていることから、以下の測定は吸引速度1 l/minの条件で行なった。

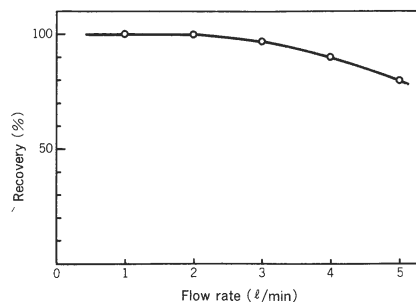


Fig. 4 Effect of flow rate to collect the gaseous 100 ng Hg.

Table 1 Comparison of Recovery (%) of Gaseous 100 ng Mercury by Gold Amalgamization Method and Wet Method.

Method	Recovery (%)		
Gold amalgamization method*	99 — 100	a. v. 100	s. D. 1
Wet method**	90 — 95	a. v. 94	s. D. 3

\* 50 mg Chromosorb W + 1 mg NaAuCl<sub>4</sub>  
 \*\* 1 % KMnO<sub>4</sub> 15 ml + 2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 15 ml

### 3・3 金アマルガム法と湿式法の捕集率の比較

金アマルガム法と従来の湿式法<sup>3)</sup>の水銀蒸気の捕集率を比較するために、3・1の方法で水銀蒸気 100 ng を発生させ、金アマルガム法および湿式法の両法で各10回捕集し、2・4の方法で測定し、両法の捕集率を求めた。なお、湿式法は、1 % の KMnO<sub>4</sub> 水溶液 15 ml と 2 N の H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 15 ml の等量混合溶液を吸収液とし、細管ノズルの2連結吸収管で捕集し、0.002 % ジチゾン・クロロホルム溶液で抽出し、加熱酸化—冷原子吸光法で行なった。

Table 1 は、両法の捕集率を示したものであり、湿式法では、水銀蒸気の捕集率は90～95 % の範囲、平均値は94 %、標準偏差は3 % であった。一方、金アマルガム法では、水銀蒸気の捕集率は99～100 % の範囲にあり、平均値は100 %、標準偏差は1 % と湿式法よりもまさっていた。

なお、金アマルガム法のブランク値は0.05 ng 以下、検出限界は0.01 ng であった。一方、湿式法のブランク値は1 ng 前後であった。

### 3・4 金アマルガム法と湿式法による測定値の比較

当所屋上における大気中水銀濃度の測定として、金ア

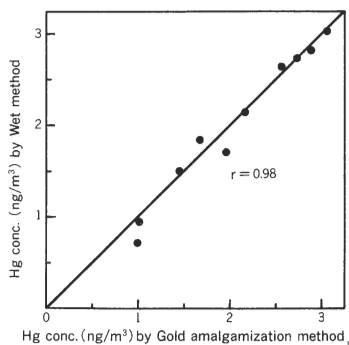


Fig. 5 Correlation of Hg conc. in air found by Gold amalgamization method between Wet method

マルガム法と湿式法の両法で、それぞれ、1 l/min の吸引速度で24時間連続採気したものについて行なった結果を Fig. 5 に示し比較した。両法による測定値の相関係

数は  $r=0.98$  であり、良い一致を示した。また、両法の測定値の偏り (正確さ) について、t-検定<sup>4)</sup>を行なったが、1 % の有意水準で偏りに有意差はなかった。硫酸酸性過マンガン酸カリウム溶液捕集—還元酸化原子吸光法では、ベンゼン、トルエン、キシレン、ピリジンなどの有機溶媒成分が存在する時、これらの成分の原子状態での吸収波長が水銀の測定波長 (253.7 nm) に重複するために測定値が高く出ると報告<sup>3)</sup>されている。筆者らの湿式法は、硫酸酸性過マンガン酸カリウム溶液捕集—ジチゾン・クロロホルム溶液抽出—加熱酸化原子吸光法で行なったため、有機溶媒成分の妨害干渉がなく、金アマルガム法と湿式法の両法による測定値が良く一致したと考えられる。

### 3・5 金アマルガム法による水銀捕集に及ぼす共存ガスの影響

金アマルガム法では、大気中の共存ガスが金の表面に吸着あるいは腐食した場合に捕集率が低下すると思われるので、SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S、NH<sub>3</sub>、HF および Cl<sub>2</sub> ガスの影響を検討した。各ガスの発生には、パーミュエーション・チューブ (ガステック製、有効長、SO<sub>2</sub>: 10 cm, NO<sub>2</sub>: 1 cm, H<sub>2</sub>S: 10 cm, NH<sub>3</sub>: 10 cm, HF: 10 cm, Cl<sub>2</sub>: 5 cm) を使い、各 10 ppm の濃度のガスを10分間、別々の水銀捕集管へ吸引させた。次いで、これらの捕集管に 3・1の方法で発生させた水銀蒸気 100 ng を 1 l/min の吸引速度で捕集し、3・4の方法で測定し、捕集率を求めた。この結果、SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>S の各ガスを吸引させた各水銀捕集管の捕集率はほぼ100 % と、共存ガスの影響は認められず、一方、HF ガスを吸引させたものでは81 %、そして、Cl<sub>2</sub> ガスでは19 % と低下し、その影響が著しかった。このように金アマルガム法は、HF 及び Cl<sub>2</sub> ガスの特定発生源付近を除けば、ひろく環境中の大気中水銀捕集に適用しうるものである。

### 3・6 環境大気中の水銀濃度

Braman<sup>5)</sup>らは、クロモソルブWと金、銀の吸着剤を組み合わせることによって大気中水銀の分別捕集を試み、その存在形態として粒子状水銀は4 %、気体状水銀は96 % (金属水銀: 49 %、塩化水銀: 25 %、メチル水銀: 21 %、

ジメチル水銀：1%以下)と報告し、金でアマルガム化されない酸化水銀はほとんどないと述べている。また、小森<sup>6)</sup>は、金を付着させたクロモソルプWの気体状水銀の捕集率は、金属水銀、 $\text{HgCl}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{HgCl}$ が各100%、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{HgCl}$ が99~100%であったと報告している。筆者らが本報告で採用している金アマルガム法は、石英ガラス繊維で粒子状水銀を、金付着クロモソルプWで気体状水銀をそれぞれ捕集しており、大気中の全水銀を対象としていることになる。

さて、調査期間中の当所屋上における大気中水銀濃度は、 $0.36\sim 8.30\text{ ng/m}^3$ の範囲にあり、平均値は $3.14\text{ ng/m}^3$ 、標準偏差は $1.69\text{ ng/m}^3$ 、最高値は2月の $8.30\text{ ng/m}^3$ 、最低値は6月の $0.36\text{ ng/m}^3$ であった。これま

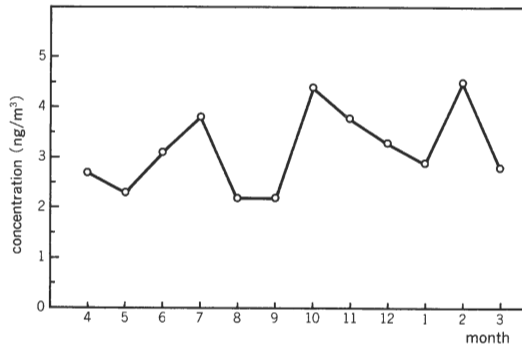


Fig. 6 Monthly variation of Hg concentration in Air in 1980—1981.

での報告<sup>7)</sup>によると、我国都市の環境大気中水銀濃度は $0.005\sim 0.10\text{ ng/m}^3$ 、全国的な平均値としては $0.02\text{ }\mu\text{g/m}^3$ であり、また、非都市地域では $0.005\text{ }\mu\text{g/m}^3$ 以下<sup>2)</sup>とされていることから、筆者らの得た測定結果と良く一致している。

Fig. 6に当所屋上における大気中水銀濃度の経月変化(月平均値)を、Table 2に月及び季節別の平均値、標準偏差、最高値、最低値を示した。大気中水銀濃度は、やや秋~冬期に高く、春~夏期に低い傾向とみられたが、標準偏差を考慮すれば有意の差とは言えなかった。これに関して Williston<sup>8)</sup>は、地表の水銀の蒸散は、温度変化の影響を受けるところが大きく、冬期に低く夏期に高くなると報告している。しかしながら、このほかにも気象条件、例えば大気の安定度も関係するはずであって、奈良県のような盆地では、大気の安定度が増し拡散の停滞する秋~冬期に大気中水銀濃度が、やや高くなるものと思われる。

### 3・7 交差点および対照地域の大气中水銀濃度

これまで交差点を対象として、その大気中水銀濃度に触れた報告は、まず見当たらない。筆者らは、奈良県下で交通量の多い10カ所の交差点を選び、大気中水銀濃度を測定したが、その濃度は $2.81\sim 14.12\text{ ng/m}^3$ の範囲にあり、平均値は $5.41\text{ ng/m}^3$ であった。一方、対照とした住宅ないし農村地域10カ所の大気中水銀濃度は $0.31\sim 4.69\text{ ng/m}^3$ の範囲にあり、平均値は $2.38\text{ ng/m}^3$ であつ

Table 2 Monthly and Seasonal Variation of Mercury Concentration ( $\text{ng/m}^3$ ) in Air at Nara.

Month	Concentration	S.D.	Min.	Max.
Apr.	2.66	0.71	1.68	3.34
May.	2.30	1.84	0.62	4.86
Jun.	3.08	2.07	0.36	5.38
Jul.	3.75	1.27	2.03	5.05
Aug.	2.11	0.56	1.50	2.85
Sep.	2.23	0.51	1.51	2.62
Oct.	4.38	2.02	2.41	7.15
Nov.	3.75	1.93	1.44	6.17
Dec.	3.26	0.25	3.07	3.61
Jan.	2.85	0.44	2.45	3.47
Feb.	4.49	2.67	2.49	8.30
Mar.	2.82	1.26	1.16	4.21
Annual	3.14	1.69	0.36	8.30

Season*	Concentration	S.D.	Min.	Max.
Spring	2.59	1.37	0.62	4.86
Summer	2.98	1.59	0.36	5.38
Autumn	3.45	1.87	1.44	7.15
Winter	3.53	1.73	2.45	8.30

\* Spring : Mar., Apr., Mar., Apr., May, Summer : Jun., Jul., Aug. ; Autumn : Sep., Oct., Nov. ; Winter : Dec., Jan., Feb.

た。すなわち、交差点での大気中水銀濃度は対照地域の2倍以上、商業地域にある当所屋上での年平均濃度(3.14 ng/m<sup>3</sup>)に比較しても1.5倍以上高くなっていた。

一般に、あらゆる生物は水銀を0.002~0.02 ppm程度含んでおり、そのため生物に由来した化石燃料である石炭や石油にも当然水銀が含まれてくる。Darryl<sup>9)</sup>は、石炭に0.02~2 ppm、重油に0.002~0.4 ppm、そしてガソリンにも0.006~0.02 ppmの水銀が含まれていると報告していることより、交差点で大気中水銀濃度の高いことは、ガソリンの燃焼によって説明づけられる。

#### 4. 結 語

金アマルガム法による大気中水銀の捕集について、クロモソルプ W 50 mg に NaAuCl<sub>4</sub> 1 mg を添加した捕集剤を用い、1 l/min の吸引速度で24時間連続採気することにより、十分に信頼性のある大気中水銀捕集ができることを明らかにした。その際、共存ガスの影響も併せて検討したが、NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>S では妨害がなく、HF および Cl<sub>2</sub> では妨害を受け、ことに Cl<sub>2</sub> では著しく捕集率が低下した。

本法を用いて測定した一般環境大気中の水銀濃度は、商業地域では0.30~8.30 ng/m<sup>3</sup>、平均濃度3.14 ng/m<sup>3</sup>、交差点では2.81~14.12 ng/m<sup>3</sup>、平均濃度5.41 ng/m<sup>3</sup>、そして、住宅および農村地域では0.31~4.69 ng/m<sup>3</sup>、平均濃度2.38 ng/m<sup>3</sup>であった。

本法は、取り扱い易く、精度も良く、一般環境大気中の水銀測定では従来法よりもまさっている。しかし、煙道中の気中水銀測定とか、Cl<sub>2</sub>、HF ガス発生付近の気中水銀測定には、さらに検討を用する必要がある。

本論文の一部は、第22回大気汚染学会(昭和56年)において発表した。

#### 謝 辞

本研究を進めるに当って、貴重な資料を提供して下さいだった日本インスツルメンツ株式会社の小森博史氏に、また、試料採取に協力いただいた奈良県衛生部公害課大気係の諸氏に感謝の意を表します。

#### 一 引 用 文 献

- 1) 田中克彦, 深谷勝久, 福井昭三, 菅野三郎: 石英管燃焼・金アマルガム法による魚肉および底質中の総水銀の定量条件の設定, 衛生化学, Vol. 20, p. 344~348, 1974.
- 2) 藤井正美: 気圏における水銀, 日本公衛誌, Vol. 23, p. 501~508, 1976.
- 3) 藤井正美, 守屋公一, 西原 力, 南 純三郎, 近藤雅臣: 湿式捕集法による空気中水銀分析法に関する研究, 日本公衛誌, Vol. 23, p. 421~424, 1976.
- 4) F. H. C. Kelly: "Principal Mathematics for Chemist," Butterworth & Co. Ltd., 1963. 平田光穂訳: 「化学者のための実用数学」, p. 37, 東京化学同人, 1965.
- 5) R. S. Braman, D. L. Johnson: Selective absorption tubes and emission technique for determination of ambient forms of mercury in air, Environ. Sci. & Technol., Vol. 8, p. 996~1002, 1974.
- 6) 小森博史: 「金アマルガム—冷原子吸光法による気中水銀連続測定法」, 日本インスツルメンツ株式会社技術報告書, 1981.
- 7) 「環境大気調査報告書各種—各県」, 環境庁委託調査, 1973~1975.
- 8) S. H. Williston: Mercury in the atmosphere, J. Geophy. Res., Vol. 73, p. 7051~7055, 1968.
- 9) J. Darryl: Determination of trace elements in coal, fly ash, fuel oil and gasoline—A preliminary comparison of selected analytical techniques, Anal. Chem., Vol. 46, p. 239~245, 1974.