

## 大 気 中 水 銀 の 分 析

吉 永 淳, 山 川 茜

### 1 はじめに

水銀はその揮発性の高さから、地域レベル・地球レベルの環境動態において大気が主要なコンパートメントとなる。発生源から離れた場所へ大気圏を長距離輸送され、最終的には湿性・乾性沈着によって水圏・地圏さらには生物へと供給される。このように金属元素のなかではユニークな特徴を持つ水銀の大気環境動態解明のため、近年ではモニタリングに適した自動連続形態分析装置が開発され、世界各地で膨大な大気中水銀濃度に関するデータが蓄積されつつあるとともに、安定同位体比を指標とした新たな研究が始まっている。

### 2 大気中水銀濃度のモニタリング

#### 2.1 大気中水銀の形態

大気中の水銀は、ガス状水銀と粒子状物質に含まれる水銀とにまず大別される。ガス状水銀はさらに、原子状水銀 ( $\text{Hg}^0$ )、 $\text{HgCl}_2$  に代表される二価イオン型の二つに分類され、それぞれ近年では gaseous elemental mercury (GEM), reactive gaseous mercury (RGM) などと称される。RGM には  $\text{HgCl}_2$  だけでなく、 $\text{HgBr}_2$ ,  $\text{HgO}$ ,  $\text{HgSO}_4$ ,  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  など様々な化学形態の水銀が含まれると考えられ、ある特定の化学形態ではなく、分析法(捕集法)に依存した分類である。RGM ではなく、oxidized gaseous mercury (OGM) と称する文献もある。また GEM と RGM を合算して total gaseous mercury (TGM) ということも多い。一方、粒子状物質に結合してあるいは含有されている水銀 ( $\text{Hg}_{(p)}$ ) などと称される)の化学形態は不詳であるが、主に二価イオン型であると考えられている。

一般大気中の水銀は、その 95% 位以上が GEM で、残りを RGM と  $\text{Hg}_{(p)}$  が占めると言われている<sup>1)</sup>。GEM は反応性に乏しく、化学的な変化をあまり受けないまま大気中に長期間(数か月~2年程度)とどまり、長距離輸送される。それに対し RGM は、化学的な反応性が高く、可溶性塩を形成して湿性沈着等の形で大気から速やかに(数分~数日)除かれる。 $\text{Hg}_{(p)}$  も同様に湿性沈着や乾性沈着によって物理的に大気から除かれる(数日~数週間)。どちらも GEM に比較して大気中での半減期が短く、発生源近傍で沈着するために大気中での存在量も少ないものと考えられている。GEM も最終的には酸

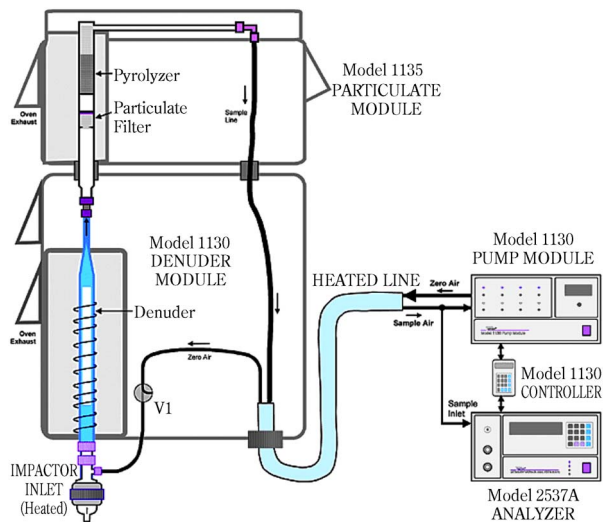
化されて RGM や  $\text{Hg}_{(p)}$  となり、大気から除かれていく。このように大気中水銀は GEM が主ではあるものの、形態によって動態が全く異なることもあり、最近では形態別の分析が必須となっている。

#### 2.2 形態別分析法

大気中水銀の形態別分析法は、Braman & Johnson<sup>2)</sup> による方法が元祖であろう。この方法では、フィルターと4種の異なる捕集材を詰めた捕集管を直列に繋いで大気を通し、GEM, RGM および  $\text{Hg}_{(p)}$  に加え、メチル水銀、ジメチル水銀を含む5形態の水銀が選択的に捕集・測定できるとした。

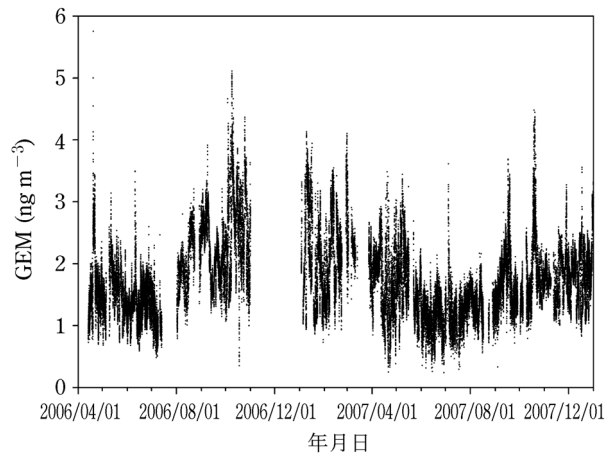
1996年、Environment Canada による Canadian Atmospheric Mercury Measurement Network (CAMNet) 構築にあたり、大気中水銀の測定に Tekran 社製の自動連続 TGM 測定装置 Model 2537 が採用された。この装置は空気をサンプリングし、TGM を金アマルガムカラムに捕集・濃縮後、加熱脱着して原子蛍光 (atomic fluorescence spectrometry, AFS) で検出するもので、サンプリング→捕集/濃縮→加熱脱着→検出があらかじめ決めたタイムプログラム(2分~60分サイクル)で自動的に連続して行われる。5分間のサンプリングに基づく検出下限値は  $0.1 \text{ ng/m}^3$  とされている。また GEM 発生装置を内蔵し、自動的に装置のキャリブレーションも行うことができる。Tekran Model 2537 を単独で使用して求めた水銀濃度は TGM とされている。

大気中 RGM および  $\text{Hg}_{(p)}$  は、それぞれ Tekran Model 1130 および Model 1135 という拡張ユニットを取り付けることにより、連続自動測定が可能となる(図1)。Model 1130 では KCl コートしたデニューダにより RGM を捕集、次いで石英フィルターをもつ Model 1135 で  $\text{Hg}_{(p)}$  を捕集し、最後に GEM が Model 2537 で金アマルガムとして捕集される。別々に捕集された各形態の水銀は、それぞれ捕集管を加熱することで脱着し、AFS によって定量測定される。このサンプリング・測定サイクルは、プログラムにより1~2時間おきに自動的に繰り返すことが可能で、時間分解能の高い連続形態別測定が可能になっている<sup>3,4)</sup>。RGM および  $\text{Hg}_{(p)}$  の検出下限は  $\text{pg/m}^3$  オーダーである。現在 Tekran 社製の 1130/1135/2537 システムは、大気中水銀の連続自動分析装置として、多くのモニタリングプログラムで採用さ



文献3)より許可を得て転載。

図1 Tekran社製 自動連続水銀分析装置 Model1130/1135/2573



2006年4月13日～2007年12月31日までの期間、5分間隔に採取・測定された。文献10)より許可を得て転載。

図2 台湾のMount Front Lulinにおける大気水銀モニタリングデータ

表1 世界各地で行われた大気中水銀形態別モニタリングデータの一部 (単位: ng/m³)

	アメリカ (国内外 21 地点)	ドイツ (Waldhof, 北ドイツ rural area)	南アフリカ* (インド洋離島)	日本		台湾 (中央部 Front Lulin 山頂)	中国 北京
				辺戸岬	男鹿半島		
採取年	2009-2011	2009-2011	2012	2014-2015		2006-2007	2009
GEM	1.3-1.5	1.61	1.03	1.7	1.6	1.62	2.94
RGM	0.0012-0.0025	0.0015	0.00034	<0.001	0.001	0.0047	0.00502
Hg(p)	0.0025-0.0050	0.0063	0.00067	0.002	0.007	0.0003	0.05731
文献	6)	7)	8)	9)		10)	11)

水銀濃度は中央値。\*は平均値。すべて Tekran 社製 1030/1035/2537 を使用。

れている。

### 2.3 大気中水銀モニタリング

1996年のカナダでの地域レベルのモニタリングネットワーク (CAMNet) に続き、アメリカ (Atmospheric Mercury Network, AMNet) やヨーロッパ (Global Mercury Observation System, GMOS) でそれぞれ地域レベルのネットワークが構築され、大気中水銀の連続モニタリングが行われている。これらのモニタリングの特徴は、TGMあるいは形態別に連続自動測定され、時間分解能の高いデータが得られていること、また非常に精密な精度管理が行われていることがあげられる。とくに後者については、それぞれのネットワークが独自のQA/QCプロトコルを作成・運用・公表している。

バックグラウンド地域で長期的に続けられている定点モニタリングもある。北半球ではアイルランドのMace Head、南半球では南アフリカ Cape PointでのTGMモニタリングが有名である。どちらも1990年代中盤から継続しているものである。こうした長期モニタリングの結果、1990年代中盤以降TGM濃度が年間1%前後ず

つ減少していることが指摘されている<sup>5)</sup>。わが国でも環境省によって平成21年度より沖縄県辺戸岬で、平成25年度からはそれに追加して秋田県男鹿半島でのモニタリングが行われている。

表1に最近報告されている形態別水銀のモニタリング結果の一部を一覧した<sup>6)~11)</sup>。ここにあげたモニタリングではすべてTekran社製の1135/1130/2537のシステムが使用されている。これからわかるように、GEMはおおむね1.5 ng/m³レベルで、RGMやHg(p)はGEMの1/1000以下である。南半球のバックグラウンド地域ではやはり低いレベルで、北京など大都市部では高い値が得られている。

ここに示したデータはあくまでも長期間(1~3年)にわたる平均的な値であり、実際には1時間程度の時間分解能で測定されているので、短い時間間隔で見るとかなりの大きな変動が観測される。図2にその一例を示す<sup>10)</sup>。こうした大きな濃度ピーク出現の原因は明らかではない。

日内、季節による変動も観測されている。日の出前や早朝にRGMやHg(p)濃度が低く、正午から午後早い時

間にかけて最大になる、GEMは冬に高く秋に低い、RGMは春～夏に高い、等、大気中のGEMの光酸化によるRGMやHg<sub>(p)</sub>の生成を示唆する変動が観測されている<sup>12)</sup>。

#### 2.4 形態分析の問題点

モニタリングで多用されているTekran社の自動連続測定装置が採用している、RGM測定用にKClコートしたデニューダの捕集効率が、共存水蒸気やオゾンの干渉によって系統的に低く、この方法によるRGM測定値が低値に偏ることを指摘する報告がある<sup>13)14)</sup>。RGMだけでなくHg<sub>(p)</sub>測定値も低く偏っている可能性があり、RGMやHg<sub>(p)</sub>の精確な測定のため、これらの成因に係る基礎研究および測定のための校正方法や干渉現象の理解が促されている<sup>15)</sup>。

### 3 大気中水銀同位体分析

同位体比の文献ではガス状金属水銀、イオン性の水銀はそれぞれHg<sub>(g)</sub><sup>0</sup>、Hg<sup>2+</sup>と表記されるのが通例だが、本稿では濃度モニタリング関係の文献での表記との統一性の観点からそれぞれGEM、RGMと表記する。揮発性が高い水銀において、大気中水銀の動態の把握は重要である。これまで以上紹介したような大気中総水銀や化学形態別の濃度情報によって、水銀の移流・拡散等が評価されてきた。近年では、水銀の環境動態について更に理解を深めるため、大気中の水銀同位体組成の取得が期待されている。しかし、大気中水銀は極微量(～2 ng/m<sup>3</sup>)のため、精密水銀同位体分析には高度な技術が必要となる。そのため、「極めてわずかな変動しか起こさない水銀同位体比の変化を精密・精確に検出できる分析手法の開発・改良」、および「輸送中に生じる水銀の反応プロセスを追跡できるだけの時間分解能を満たした捕集法の検討」が重要となる。また、「サンプリング・前処理・同位体分析の作業過程で同位体分別が生じない(＝大気中に存在する水銀が持っていた同位体比を精確に求める)ことの確認」が必要となる。本項では、大気中の約95%以上を占める原子状水銀について捕集法・前処理法および応用について紹介する。水銀同位体についての概要については、武内<sup>16)</sup>を参照されたい。

#### 3.1 原子状水銀(GEM)の捕集法(金アマルガム法)

GEMの捕集には湿式および乾式がある。後者は、水銀が金と反応してアマルガムを形成する性質を用いる方法(金アマルガム法)で、溶液捕集法と比べて安全性・簡便性といった面で優れている。捕集の際は、環境計測用に販売されている捕集管か、独自で作製した捕集管を利用する。すでに解説したように大気中水銀にはGEMのほか、二価水銀(RGM)およびHg<sub>(p)</sub>が微量ながら

存在するため、GEMを選択的に捕集するためには、RGMとHg<sub>(p)</sub>を金トラップの手前で除去する必要がある。その方法として、ソーダ石灰や石英綿などのプレフィルターによる除去や、RGMとHg<sub>(p)</sub>が親水性である性質を利用して溶液バブリング方式による除去が採用されている。

捕集時間については、大気中の水銀濃度が数時間から数週間で変動することを考慮し、調査対象に応じて検討する必要がある。火山や焼却炉のような水銀の発生源付近では、発生強度や風向によって濃度に時間変化が生じ、大陸を越えるような長距離輸送ではGEMの濃度変化は数日だと考えられる。また、発生源からの影響がほとんどない場所については、得られるGEMはその場所についてのバックグラウンド値であり、時間分解能を考慮する必要性は低くなる。しかし、大気への水銀排出量が最も高い中国大陸の風下に位置する日本では、季節風の影響で越境由来のGEMが輸送されてくるため、周辺に発生源のない場所についても濃度変化が生じる捕集時間の検討が重要である。これまでの研究は、GEMの捕集時間は1～2日程度であり、精密同位体分析が可能な水銀量を捕集するために捕集速度等が設定されている。環境中における水銀の化学・物理・生物学的に生じるプロセスや発生源情報を同位体比から明らかにする場合、必要となる精度は約0.1%である。同位体分析に用いる質量分析装置や測定方法によって感度や精度が異なるが、そのような精度を目標とした場合、一般的には10 ng以上の水銀量を要する。平均的な大気中水銀濃度は約2 ng/m<sup>3</sup>であることから5 m<sup>3</sup>以上の大気を捕集管に通過させることとなり、24時間連続捕集の場合ではエアサンプラーの流量を毎分3.5 Lに設定することで10 ngのGEMが回収できる。市販の捕集管は低速(毎分0.5～1.0 L)で捕集するよう設計されているため、破過の有無や、エアサンプラーへの負荷を考慮する必要がある。

大気中水銀同位体分析に関する研究は数少なく、それぞれで捕集法が異なるため評価方法に問題がある<sup>17)～19)</sup>。例えばRolisonら<sup>17)</sup>は水銀捕集管にプレフィルターを装着していないため、RGMおよびHg<sub>(p)</sub>の混入が考えられる。Demersら<sup>18)</sup>は、プレフィルターとして石英綿を装着することでHg<sub>(p)</sub>を除去している。また、捕集管に水分が混入した場合、金粒子へのGEMの吸着率の低下を考慮し、水銀捕集管を55℃に加熱することで水分を除去している。Yamakawaら<sup>19)</sup>は、プレフィルターとしてソーダ石灰および石英綿を採用し、RGMおよびHg<sub>(p)</sub>を除去している。RGMおよびHg<sub>(p)</sub>の大気中の存在度はGEMと比較して小さいため、多少の混入では同位体比に影響を及ぼさないと考えられる。しかし、発生源によっては化学形態の存在割合が大きく異なるため、場所に合わせて捕集方法を考慮する必要がある。



ある。

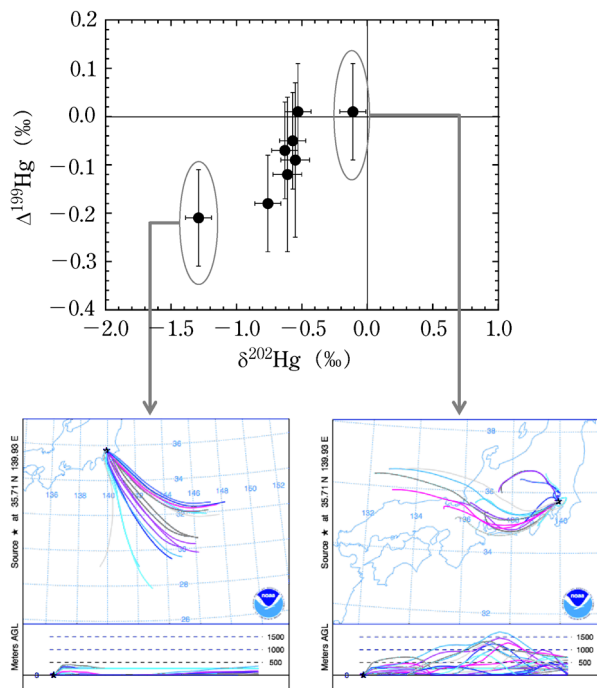
### 3・2 前処理法（加熱気化脱着法）

同位体分析の際、質量分析計への試料の導入は還元気化法を採用している。そのため、捕集管に吸着された GEM を加熱により脱着させ、溶液に吸収させる必要がある（加熱気化脱着法）。捕集液には過マンガン酸カリウム溶液 ( $\text{KMnO}_4$ ) と硫酸の混合溶液を、キャリアガスには不活性ガスである窒素またはアルゴンガスが用いられる。捕集液に水銀を吸収した後、公定法と同様に還元剤である塩酸ヒドロキシルアミンを添加し、過剰な  $\text{KMnO}_4$  を失活させる。

この前処理法では、加熱という作業が入るため、作業中の回収率の低下および同位体分別を生じさせないことが重要である。この理由から、(i) 水銀捕集管への GEM の吸着時、(ii) 水銀捕集管からの加熱脱着および捕集液への吸収時 ( $\text{Hg}_{(g)}^0 \rightarrow \text{Hg}_{(liq)}^{2+}$ )、(iii) MC-ICP-MS への還元気化導入時 ( $\text{Hg}_{(liq)}^{2+} \rightarrow \text{Hg}_{(g)}^0$ ) について回収率の低下および同位体分別がないことを確認する必要がある。その際、水銀標準ガスや、二次標準試料を用いて精度管理を実施する。

### 3・3 千葉県市川市における大気中水銀同位体比

千葉県市川市で捕集された GEM の水銀同位体比について紹介する<sup>19)</sup>。GEM が捕集された市川市は工場が立ち並ぶ東京湾沿いから十数 km 離れた場所にある。大気中水銀の主要排出源である石炭火力発電所や廃棄物焼却炉などがあり、更には海にも近いことから、海洋から再放出された水銀の影響がある可能性の高い場所である。GEM の水銀同位体分析結果と、捕集した大気の流れを推測するため、NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) の Hysplit Backtrajectory (後方流跡線) モデルの解析データを図 3 に記した。これは指定した時間前に遡り、大気捕集地点までの気団の輸送経路を計算によって推測する解析モデルである。市川市の GEM 捕集日について解析した結果、海洋直上の気団に由来した大気が  $\delta^{202}\text{Hg}$  および  $\Delta^{199}\text{Hg}$  で負の値を示す一方、陸上を通過した気団の大気同位体比は高いことが示された。端成分を海水および陸由来とした場合、海水の蒸発によって軽い同位体 ( $^{198}\text{Hg}$ ) がより速く気相に移動したため、GEM の  $\delta^{202}\text{Hg}$  ( $\delta^{202}\text{Hg}(\%) = ([({}^{202}\text{Hg}/{}^{198}\text{Hg})_{\text{試料}} / ({}^{202}\text{Hg}/{}^{198}\text{Hg})_{\text{標準試料}}] - 1) \times 1000$ ) がより小さい値になったと推測ができる。 $\Delta^{199}\text{Hg}$  ( $\Delta^{199}\text{Hg}(\%) = \delta^{199}\text{Hg} - (0.252 \times \delta^{202}\text{Hg})$ ) の変動要因は、水圏での光還元反応と考えられている<sup>20)</sup>。このような MIF を生じさせる要因として核の体積効果と磁性効果があり、前者は金属状水銀の気液分離、後者は酸化態とメチル水銀の光還元反応で生じることが室内実験で示されている。これに対し、環境物質の同位体分



A. Yamakawa, K. Moriya, J. Yoshinaga : American Geophysical Union Fall Meeting, B11D-0458 (2015) より転載。

図 3 千葉県市川市の原子状水銀 ( $\text{Hg}_{(g)}^0$ , GEM) 同位体比 (上図) および後方流跡線解析データ (下図, NOAA Hysplit Backtrajectory モデルを使用)

析結果では、遠洋魚の  $\Delta^{199}\text{Hg}$  は正の値を示し<sup>20)</sup>、そのカウンターパートである海水や、海水から再放出された GEM の  $\Delta^{199}\text{Hg}$  は負になると推測でき、市川市のデータはそれをサポートする結果となっている。

現在のところ、国内外において大気中水銀同位体分析に関する報告は少ないが、「水銀に関する水俣条約」の有効性評価のためにも、汎用性の高いシステム構築が期待されている。

## 4 まとめ

水銀は、わが国における水俣病や、南米やアジア各地で営まれている小規模金採掘による汚染など、それぞれ深刻な問題ではあるものの、地球規模でみるとローカルな問題として一般の人々には取り上げられることが多かつた。しかしいまやグローバルな汚染物質と認識され、「水銀に関する水俣条約」のように国際的な取り組みが重視されるようになった。こうした取り組みの根幹をなす、水銀分析の重要性はますます高まるものと考えられる。

## 文献

- 1) W. H. Schroeder, J. Muntle : *Atmos. Environ.*, **32**, 809 (1998).
- 2) R. S. Braman, D. L. Johnson : *Environ. Sci. Technol.*, **8**, 996 (1974).
- 3) M. S. Landis, R. K. Stevens, F. Schaedlich, E. M. Prestbo : *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 3000 (2002).

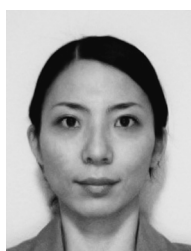
- 4) A. Steffen, T. Douglas, M. Amyot, (他 18 名) et al. : *Atmos. Chem. Phys.*, **8**, 1445 (2008).
- 5) F. Slemr, E.-G. Brunke, R. Ebinghaus, J. Kuss : *Atmos. Chem. Phys.*, **11**, 4779 (2011).
- 6) D. A. Jay, D. Schmeltz, E. Prestbo, M. Olson, R. Tordon : *Atmos. Chem. Phys.*, **13**, 11339 (2013).
- 7) A. Weigelt, S. Temme, E. Bieber, A. Schwerin, M. Schuetze, R. Ebinghaus, H. H. Kock : *Environ. Chem.*, **10**, 102 (2013).
- 8) H. Angot, M. Barret, O. Magand, M. Ramonet, A. Dommergue : *Atmos. Chem. Phys.*, **14**, 11461 (2014).
- 9) 環境省 平成 26 年度 大気中水銀バックグラウンド濃度等のモニタリング結果について, <http://www.env.go.jp/press/files/jp/27908.pdf> (2016 年 9 月 1 日, 最終確認)
- 10) G-R. Sheu, N-H. Lin, J-L. Wang, C-T. Lee, C-F. Yang, S-H. Wang : *Atmos. Environ.*, **44**, 2393 (2010).
- 11) L. Zhang, S. X. Wang, L. Wang, J. M. Hao : *Atmos. Chem. Phys.*, **13**, 10505 (2013).
- 12) X. Lan, R. Talbot, M. Castro, K. Perry, W. Luke : *Atmos. Chem. Phys.*, **12**, 10569 (2012).
- 13) M. S. Gustin, J. Huang, M. B. Miller, C. Peterson, D. A. Jaffe, J. Ambrose, B. D. Finley, S. N. Lyman, K. Call, R. Talbot, D. Feddersen, H. Mao, S. E. Lindberg : *Environ. Sci. Technol.*, **47**, 7295 (2013).
- 14) J. Huang, M. B. Miller, P. Weiss-Penzias, M. S. Gustin : *Environ. Sci. Technol.*, **47**, 7307 (2013).
- 15) D. A. Jaffe, S. Lyman, H. M. Amos et al. : *Environ. Sci. Technol.*, **48**, 7204 (2014).
- 16) 武内章記 : ぶんせき, **2016**, 158.
- 17) J. M. Rolison, W. M. Landing, W. Luke, M. Cohen, V. J. M. Salters : *Chem. Geol.*, **336**, 37 (2013).
- 18) J. D. Demers, L. S. Sherman, J. D. Blum, F. J. Marsik, J. T. Dvonch : *Global Biogeochem. Cycles*, **29**, 1689 (2015).
- 19) A. Yamakawa, K. Moriya, J. Yoshinaga : American Geophysical Union Fall Meeting, B11D-0458 (2015), San Francisco.
- 20) B. A. Bergquist, J. D. Blum : *Science*, **318**, 417 (2007).



吉永 淳 (Jun YOSHINAGA)

東洋大学生命科学部 (〒374-0193 群馬県邑楽郡板倉町泉野 1-1-1)。東京大学医学系修士課程修了。博士 (保健学)。◀現在の研究テーマ▶化学物質の曝露アセスメント。◀主な著書▶“環境分析ガイドブック”(丸善)。

E-mail : yoshinaga@toyo.jp



山川 茜 (Akane YAMAKAWA)

国立研究開発法人国立環境研究所 (〒305-8506 茨城県つくば市小野川 16-2)。岡山大学大学院自然科学研究科修了。博士 (理学)。◀現在の研究テーマ▶水銀同位体分析 (頭髮, 大気), クロム同位体分析 (隕石)。

E-mail : yamakawa.akane@nies.go.jp

## 原稿募集

話題欄の原稿を募集しています

内容 : 読者に分析化学・分析技術及びその関連分野の話題を提供するもので, 分析に関係ある技術, 化合物, 装置, 公的な基準や標準に関する事, 又それらに関連する提案, 時評的な記事などを分かりやすく述べたもの。

但し, 他誌に未発表のものに限ります。

執筆上の注意 : 1) 広い読者層を対象とするので, 用語, 略語などは分かりやすく記述すること。2) 啓蒙的であること。3) 図表は適宜用いてもよい。4) 図表を含めて 4000 字以内 (原則として

図・表は 1 枚 500 字に換算) とする。

なお, 執筆者自身の研究紹介の場とすることのないよう御留意ください。

◇採用の可否は編集委員会にご一任ください。原稿の送付および問い合わせは下記へお願いします。

〒141-0031 東京都品川区西五反田 1-26-2  
五反田サンハイツ 304 号

(公社)日本分析化学会「ぶんせき」編集委員会  
〔電話 : 03-3490-3537〕