

松野武雄*・長田孝治*・高木晃**

Takeo Matsuno, Takaharu Osada, Akira Takagi

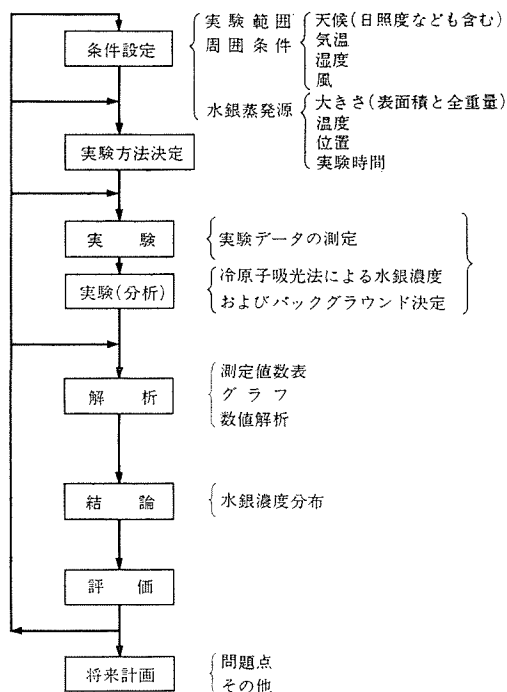
Consequently, it was found that the distribution of mercury level in air at the transfer processes was closely related to the temperature of the mercury emission source and considerably differed from a definite view hitherto known.

特に有害物質の中でも水銀に対する環境汚染に関しては幾つかの総説¹⁾もあり、また水銀の環境汚染防止の研究はこれまで莫大な数にのぼっている。しかし、現在までの研究は主に、水圏や土壌圏中の無機および有機水銀に対して行なわれたものが多い。しかし、水銀は他の金属に比較して蒸気圧が高いので、水銀の大

そこで本研究を行う順序としては、先ずできるだけ

※※ 株式会社特許デイトセンター

表 1
実験および解析プロセス



密閉した部屋の中心床面に直径約 1 cm の水銀源を置き、部屋の内部の任意の点における空気中の水銀濃度の経時変化を求めた。

この場合、蒸発した水銀蒸気の分子拡散が主体で移行が起るが、取扱い上どうしても避けられない空気の流れ効果が重畳される（以下これを半静的条件という）。一方、電解建屋などから風によって拡散・移行する過程は乱流拡散によって支配される（以下これを動的条件という）。本研究の最終目標としては、ある建屋から排出される水銀量が既知の場合、任意の気象条件の下ではどのように大気中に拡散・移行するかについての計算式を求めることにある。

以上のような目的および背景のもとに、本報告では上述の半静的条件における実験およびミニコンピュータ使用による工学的解析の結果について述べる。

2. 実験および解析プロセス

前述のような手法によって、水銀蒸気の半静的条件下の拡散・移動を解明するために、筆者らの行なった実験および解析プロセスを表 1 にまとめて示す。なお、使用したミニコンピュータは沖電気㈱の OKITA C-4300 C である。

3. 実験

3.1 実験条件の設定

密閉した部屋の内部で、水銀が空気中に蒸発、拡散するとき、任意の場所における水銀濃度分布のデータを得るため、次に示すような条件を用いることにした。

水銀の蒸発速度などを求める従来の実験²⁾では、水銀の分析精度も考えて蒸発空間体積を比較的小さく（たとえば数リットル前後）している。しかし、水銀の蒸発速度が大きいために、このような小さい空間体積では実際の環境中への蒸発・拡散の正しいモデルにはなり難いと考えられる。そこで本実験では、3.2 に述べるように 59 m³ の体積をもつ部屋全体を水銀の蒸発拡散のための空間体積として用いた。しかし反面、部屋全体の空間を恒温に保つことが困難になり、また外部の天候によっても室内の温度が局所的に変化した。これらの条件のうち、風に関しては部屋を密閉することにより防いだ。温度、湿度などを一定に保つための特別な対策はとくに施さなかったが、実験ごとにこれらのデータを記録し、後述の解析方法でこの点を考慮した。

以上のように、本実験および解析のデータは半静的条件のもとで行なわれたものを基準としている。特に、半静的要素としての条件の中に動的要素として導入する項目は、水銀の発生源としての金属水銀の温度変化である。これは金属水銀の温度上昇と共に蒸発のフラックスが増大し、解析し易くなることと、実際の電解建屋を考えると室温よりも発生源の水銀温度の高い場合の方が多いからである。

実験時間に関しては、図 1²⁾を参考にして定めた。水銀蒸発量は水銀温度の上昇とともに増加し、水銀温度が 50°C と 30°C の場合では、図 1 によれば約 5 倍異なる。今回の実験では床上においた水銀源の上部は、緒言でも述べたように、風の影響などをパラメーター

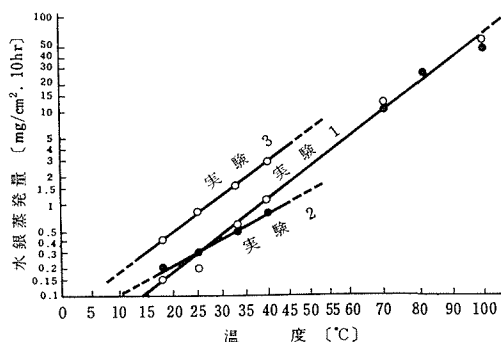


図 1 水銀蒸発量と温度の関係

にすることが最終目標であるので、この点を考慮すると、水銀源直上では空気に対する水銀濃度を不飽和濃度領域にした方がよい。そこで後述する水銀分析の精度の許す限り、実験時間を短くするようにした³⁾。なお、常温付近において水銀源の温度と室内温度が等しい場合の実験では、水銀蒸発量が等しくなるように放置時間を上記50°Cの場合よりも約5倍長くとった。

また、部屋の中の空気中の水銀濃度の分析では、水銀蒸気の動きが空気の動きに非常に影響されると予想されたので、空気を吸引する方式を用いずに、水銀を酸化吸収する吸収液を用いる方式を採用した。

3.2 実験方法

59 m³ の体積の部屋（長さ6.5×幅3.6×高さ2.6m）の中央床面上に、市販特級試薬水銀 0.25 ml（3.4 g、表面積 0.79 cm²）を置いた。この水銀源は外部より恒温の水を循環させることによって一定の温度に保つことが可能である。

吸収液を入れたシャーレ（直径 7.5 cm）を部屋の中の種々の場所に置き、一定時間経過後、吸収した水銀濃度を分析した。

水銀源の温度が50°Cのときには、実験時間は2～4時間、常温（20～34°C）の場合には20時間とした。これは、3.1で述べた条件を満たすことを考慮している。

水銀を発生源に置いて測定を始める前には毎回、水銀を置かずの本実験と同時間だけ放置後、吸収液（部屋の水銀発生源から距離 50 cm の床面上に置いてある）の分析から得られた値を、バックグラウンド値とした。

3.3 分析法

吸収液としては2 N H₂SO₄と0.3%過マンガン酸カリウム溶液の等量混合物を用いた。この吸収液 25 mlを前記シャーレ（7.5 cm φ、表面積 44 cm²）に入れて部屋の各地点に吊したり、床面上に何個か置いた。実験後、この液中の過マンガン酸カリウムを20%塩酸ヒドロキシルアミンを用いて還元した後、冷原子吸光法⁴⁾で測定した。なお、この方法の定量下限界は1 ppb 以下である（装置、日立508型）。

4. 解析方法

前述のように部屋の温度や湿度などが、外部の天候などによって実験中および各実験間では経時変化がある。そこで、このように幾つかの要因がからみ合っている場合の解析方法を定める意味からも、変動要素をそのままにして、実験・解析を行った。

実験データより目的に対する評価を行う場合に、各種のデータのバラツキをそのままにして検討すること

は危険である。さらに、実験データ中の各種要素間の関連度を定量的に評価するためには、データ間、および各データ要素間の関連性を検討しなければならない。本研究で使用するデータ解析では、電子計算機による情報処理の手法⁵⁾を利用し、各実験間のデータ、および実験データ要素間の相関度を先ず計算し、その結果をフィードバックすることによって、実験から得られたデータ数値の組合せの中に介在する潜在的内在要因を多変量解析によって割り出すことを試みた。これは本来数式化され解明されていない現象の中に存在する各種物理条件の要素間の因果関係を明確にすることが必要であるため、数学的手法を導入したものである。

ここで用いた目的変数と実験データにおける変動要素との関係は次の通りである。説明変数 x_1, x_2, \dots, x_p が、それぞれある基準値 m_1, m_2, \dots, m_p のまわりに変動し、その変化領域がそれほど大きくなく、関数 f がなめらかな場合は

$$y = m_y + \sum_{i=1}^p \frac{\partial f}{\partial x_i} \bigg|_{m_1, m_2, \dots, m_p} (x_i - m_i) + \varepsilon \quad (1)$$

と書ける。いま目的変数を y で表わすと、 p 個の説明変数とそれに対応する目的変数の値 $(x_1, x_2, \dots, x_p; y)$ が n 組 ($n \geq p+1$) 得られたとき、次の式

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_p x_p + \varepsilon \quad (2)$$

における $(\beta_0, \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_p)$ の最良不偏推定値を求めることによって本実験データを解析することとした。

今回は、以上の方法を二通りに使用した。第1に、各実験データ相互の相関度を計算することにより、実験間のバラツキを検討した。これは水銀発生源の状態（温度、表面積など）、気象条件、濃度分布などのデータを解析システムに入力し、各実験間の相関度を比較することにより実験条件の物理的変動度との関連性を追求するものである。第2に、説明変数の要素として吸収液（シャーレ）の水銀源からの距離、床面からの高さ、方向および気象要素などを選び、一方目的変数に水銀濃度をとって、多変量解析法により任意の状態、かつバラツキを一般化したデータを求めた。

5. 実験結果

水銀発生源の温度が50°Cおよび常温の場合における代表的な例として、実験結果からの入力データを表1に、相関係数の値を表2および表3にそれぞれ示した。なお、表中の実験5は発生源の位置を実験1～4のときよりも床面で7 cm 移動させ、実験1～4のときの発生源の場所は50°Cの温水を通して加温している。表2は実験間の条件や濃度の相関を示しており、表1

表 1 相関係数を求めるための入力データ

	実 験 1	実 験 2	実 験 3	実 験 4	実 験 5
1	7.5000	1.4000	38.0000	35.7000	4.5000
2	6.1000	1.4000	5.8000	9.7000	2.1000
3	4.3000	1.5000	2.2000	3.7000	2.3000
4	4.1000	1.3000	2.0000	3.5000	2.3000
5	4.3000	1.3000	1.6000	3.4000	2.2000
6	4.1000	1.0000	1.7000	3.2000	2.3000
7	4.1000	1.2000	1.7000	3.0000	2.3000
8	4.1000	1.3000	1.4000	3.1000	2.4000
9	4.1000	0.8000	1.7000	4.3000	2.4000
10	4.5000	1.1000	43.0000	85.7000	9.0000
11	4.1000	1.3000	11.6000	49.0000	6.5000
12	4.5000	0.9000	3.0000	9.7000	2.9000
13	3.7000	1.0000	1.7000	7.1000	2.4000
14	3.6000	0.9000	1.0000	4.8000	1.9000
15	3.5000	0.8000	1.7000	4.0000	1.9000
16	4.2000	0.9000	1.5000	3.1000	1.8000
17	3.6000	0.7000	1.9000	3.2000	1.7000
18	4.1000	0.3000	1.6000	2.8000	1.5000
19	26.8000	31.0000	32.5000	28.0000	23.0000
20	50.0000	50.0000	31.3000	26.5000	21.0000
21	0.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000

表 2 実験条件の相関係数*

	実 験 1	実 験 2	実 験 3	実 験 4	実 験 5
実験 1	1.000000	0.9893418	0.5576041	0.2273311	0.8854516
“ 2	0.9893418	1.000000	0.5339828	0.2059517	0.9123228
“ 3	0.5576041	0.5339828	1.000000	0.8389976	0.7327529
“ 4	0.2273311	0.2059517	0.8389976	1.000000	0.4884899
“ 5	0.8854516	0.9123228	0.7327529	0.4884899	1.000000

表 3 実験濃度分布の相関係数*

	実 験 1	実 験 2	実 験 3	実 験 4	実 験 5
実験 1	1.000000	0.4660991	0.6066929	0.3025725	0.2468502
“ 2	0.4660991	1.000000	0.2705599	0.2257159	0.2881638
“ 3	0.6066929	0.2705599	1.000000	0.8840906	0.8359069
“ 4	0.3025725	0.2257159	0.8840906	1.000000	0.9858518
“ 5	0.2468502	0.2881638	0.8359069	0.9858518	1.000000

*)

実 験	水銀源温度 (°C)
1	50
2	50
3	常 温 (31.3)
4	常 温 (26.5)
5	常 温 (21.0)

注) 実験 5 の条件は本文参照

表 4 濃 度 分 布 (ppb)

(水銀源温度50°C, 実験時間 2 時間)

距離(cm) \ 高さ	0.0	25.0	50.0	75.0	100.0	125.0	150.0	175.0	200.0
0.0	0.487	1.941	2.394	2.118	1.385	0.467	-0.364	-0.837	-0.680
25.0	1.254	2.740	3.226	2.983	2.283	1.397	0.598	0.158	0.348
50.0	1.593	3.112	3.630	3.420	2.752	1.899	1.133	0.725	0.948
75.0	1.586	3.137	3.688	3.510	2.875	2.055	1.321	0.946	1.201
100.0	1.313	2.897	3.481	3.335	2.733	1.945	1.244	0.902	1.189
125.0	0.856	2.473	3.089	2.976	2.406	1.651	0.983	0.673	0.993
150.0	0.296	1.945	2.594	2.513	1.976	1.254	0.618	0.340	0.693
175.0	-0.287	1.395	2.076	2.029	1.524	0.834	0.231	-0.014	0.372
200.0	-0.810	0.904	1.618	1.603	1.131	0.474	-0.096	-0.309	0.109
225.0	-1.193	0.554	1.301	1.318	0.879	0.254	-0.284	-0.463	-0.013
250.0	-1.355	0.425	1.204	1.254	0.848	0.256	-0.250	-0.397	0.086
275.0	-1.214	0.598	1.410	1.493	1.119	0.559	0.087	-0.028	0.488
300.0	-0.689	1.156	2.000	2.115	1.774	1.247	0.807	0.725	1.273

(実験時間 4 時間)

距離(cm) \ 高さ	0.0	25.0	50.0	75.0	100.0	125.0	150.0	175.0	200.0
0.0	2.278	3.732	4.185	3.909	3.177	2.259	1.427	0.954	1.111
25.0	3.045	4.532	5.017	4.774	4.074	3.189	2.390	1.949	2.139
50.0	3.385	4.903	5.422	5.211	4.544	3.691	2.925	2.517	2.739
75.0	3.377	4.929	5.480	5.302	4.667	3.846	3.113	2.738	2.992
100.0	3.104	4.688	5.272	5.127	4.524	3.737	3.036	2.693	2.980
125.0	2.647	4.264	4.880	4.767	4.198	3.443	2.774	2.464	2.784
150.0	2.087	3.736	4.385	4.305	3.768	3.045	2.409	2.132	2.485
175.0	1.505	3.186	3.868	3.820	3.316	2.626	2.023	1.778	2.163
200.0	0.981	2.696	3.410	3.395	2.923	2.266	1.695	1.483	1.901
225.0	0.598	2.345	3.092	3.110	2.670	2.046	1.508	1.328	1.778
250.0	0.437	2.216	2.996	3.046	2.639	2.047	1.542	1.395	1.878
275.0	0.578	2.390	3.202	3.284	2.910	2.351	1.878	1.764	2.279
300.0	1.102	2.947	3.791	3.907	3.565	3.038	2.598	2.516	3.065

の入力データの1～21を使用している。表3は濃度分布のみの相関を示しており、入力データは1～18を使っている。

また、水銀源温度が50°Cにおける濃度分布を表4および図2に示した。図2の横軸は発生源からの水平距離(cm)を表わし、図中に書き込まれている高さは、床面よりの高さ(cm)を表わしている。縦軸は吸収液中の水銀濃度(ppb)を用いて表示しているが、種々の観測点間の濃度比を表わしているとも考えられる。

6. 考 察

各実験間の相関係数は、表2から判るように、実験1と2、また実験3と4の間にそれぞれ高い相関がみとめられた。これは実験1、2が水銀発生源50°C、実験3、4が常温であることよりも予測できる。また実験1、2と実験3、4の間は相関が小さく、別々に取り扱う必要がみとめられる。実験5は、他の実験間との相関がやや大きく、中間的な様相を示している。これらは実験条件からも推定できる。以上の点から、

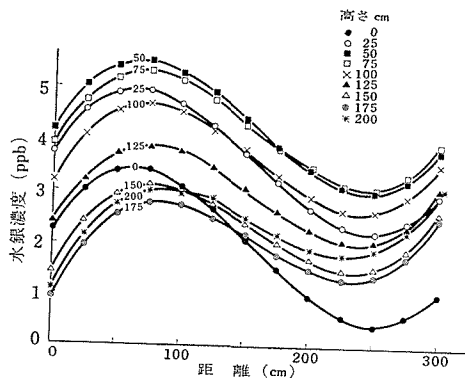


図 2 濃度分布 (水銀温度 50°C , 気温 25°C , 実験時間 4 時間)

今回の実験条件の設定は正しいと認められる。

表 3 における各実験の濃度分布からは、実験 3, 4, 5 の間に大きな相関がみとめられる。濃度分布に関しては実験 5 も、発生源が常温の場合と大差ないものと見なせる。また、実験 1 と 2 との間には大きな相関はない。これは、天候が非常に異った (晴天と雨天) ため、この影響を受けて濃度分布が若干異ったものと考えられる。このため、天候などを考えに入れた解析方法を施さなければならない。

以上 2 つの相関係数の表より、水銀発生源の温度が異なると濃度分布が明らかに異なることがみとめられた。すなわち、今回の実験要素の中で水銀発生源の温度は濃度分布を変化させる大きな要因であり、この要素を実験および解析の中に入れて考えなければならない。

図 2 の解析結果から次のことが判った。水銀源から距離 300 cm 付近における水銀濃度が大きいのは、約 325 cm のところに部屋の壁面があるためで、この付近まで拡散・移行してきた水銀を含む気塊が、それ以上逸散できず、壁面で停滞してしまうためと考えられる。この結果壁面に近い場所での濃度が相対的に増加するものと考えられる。これはまた、距離 300 cm での種々の高さの濃度差が小さいことから裏づけられる。実験結果によれば、距離 200 cm 付近まで濃度とともに次第に減少しているのので、おそらく壁がなければこの割合で減少しつつけるものと予測できる。

つぎに、発生源から水平距離約 200 cm 以下における高さ方向の水銀濃度分布をみると、高さ 100 cm までと、高さ 150 cm 以上との間には大きな差が生じており、高さ 150 cm 以上では濃度が小さくなっ

ている。このことは、水銀蒸気は高さ約 100 cm までは拡散・移行するが、高さ 150 cm 以上の地点にまで移行することは非常に少なく、この高さ付近を境にして、蒸発・拡散移行のメカニズムが異なっていると考えられる。

また、高さ 50 cm 付近では全体的に水銀濃度が高く、50 cm より高くても低くても濃度は低くなっている。つまり床付近を這うように移動するのではなく、むしろ高さ 50 cm 付近を中心に濃度の高い気団分布が生じて拡がりながら移行するものと推定される。

発生源から水平距離 70 cm 付近では、何れの高さ方向の場所においても、つねに水銀濃度にピークが見られた。これは本来、発生源の真上に来るものと予想されるが、今回の実験では室内の空気が太陽光などの影響を受け、微少ではあるが揺動しており、この影響がなお残っているためと考えられる。この影響を完全になくすることは今後の課題である。また、距離がゼロ付近の場所における水銀濃度は、実験値を解析した結果を外挿して得られた値であるため、この計算値は正確とは言い難いが、図 2 において見られるような曲線の傾きは、ほぼ妥当と考えられる。また、高さ 0 cm の結果についても同様なことが言える。

7. 結 論

水銀の大気中における拡散・移行は通常言われている「床を這う」現象によるものではなく、実験によれば、ある高さ (50 cm 前後) のところで水銀は最高濃度を示し、この高さ地点より上下した場所では濃度が減少する。また、発生源からの距離が約 70 cm までは、床面からの高さに拘らず水銀濃度は増加し、それよりも遠距離になると減少するような濃度分布であった。これはあくまでも、水銀発生源直上の空気が水銀で殆んど飽和していない場合における結果である。そして、実際の環境中においてもこのような不飽和という条件要素にあるものと考えられる。

文 献

- 1) L. Friberg, D. Vostal, *Mercury in the Environment*, (1972), [CPC Press]; 食の科学: No. 18, 水銀汚染 (1974), [丸ノ内出版]
- 2) 矢島澄策, 安全工学, 7, No. 1, 14 (1968)
- 3) 内山俊一, 横浜国大工学部安全工学科卒業論文 (1973)
- 4) 公害関係の分析法と解説 (神奈川県公害センター監修) (昭49)
- 5) 奥野忠一ほか, 「多変量解析法」, (1971), 日科技連