

大気中水銀の地上への降下・沈着 (II)

Fall-out and Deposition of Airborne Mercury to the Ground (II)

村林 真行・向ユリ子・松野 武雄

Masayuki MURABAYASHI, Yuriko MUKAI and Takeo MATSUNO

Synopsis

Deposition velocity of mercury vapor to soil was determined by the use of a small wind tunnel. In the previous paper, the deposition rate ω was assumed to be directly proportional to the mercury concentration in the air. In the present paper, the validity of the assumption was confirmed in the range of small mercury concentration, although a gradual deviation was observed when the mercury concentration increased. The deposition velocity to the surface soil was not particularly large compared with that to the Kanto Loam.

1. 緒 言

工場等固定排出源から排出される水銀蒸気の排出量、大気中での拡散、移行および土壌への沈着についてこれまでに報告してきた^{1),2),3)}。電解ソーダ工場から大気中に排出される水銀蒸気濃度については既に測定も行われ、排出強度も求められている^{2),4)}。排出される水銀蒸気濃度は、最近それほど大きいものではないが、その大気中での挙動について明らかにしておくことは重要である。殊に工場周辺の大地への沈着については、ほとんど解明されておらず、唯一の測定は、Wallin らが電解工場周辺の苔および雪の分析^{4),5)}から水銀の沈着量を推定したものである。大気中から地上への沈着は、地上の状態、風向変化等により複雑に影響を受け、また簡単に実験を行うことも困難であるため、データも乏しく不明の点が多い。このような状況のもとで、前報³⁾では小型の風洞を用いて水銀蒸気の土壌への沈着について実験を行い、沈着速度の概念を用いて、大気中に排出された水銀のうち、地上に沈着するものの割合を推算した。この場合、沈着率 (deposition rate (mg/m²s)) が大気中水銀濃度に比例するとの仮定のもとに議論を進め、また試料としての土壌も関東ロームのみを用いた。本研究では前報に引き続いて小型風洞を用いて実験を行ったが、特に風洞内の空気中水銀濃度と水銀沈着率の関係を求めることを目的として研究を進めた。また、Fang⁶⁾によると、

土壌により水銀の吸着量が異なるとされている。そこで比較の為に有機質の多い黒土 (表層土) についても実験を行った。

2. 実験方法

a. 試料：土壌 (関東ローム及び黒土 (表層土) を自然乾燥後121~756メッシュにふるい、さらに室温で自然乾燥させたものをガラスのシャーレに乗せ、風洞中に設定した。試料はシャーレにほぼ一ぱいに入れ、また試料によってはローラで加圧した。試料の含水率は風洞実験の前後で測定した。試料約1.5gを石英製ポートに乗せ、乾燥空气中、110°Cで2時間加熱後の減量を水分とした。

b. 空気中及び土壌中の水銀分析⁷⁾：風洞中の空気を約50ℓ過マンガン酸カリウム-硫酸溶液に吸引、吸収後 (サンプリング時間約30分)、冷原子吸光度法により水銀を定量した。

土壌は過マンガン酸カリウム-硫酸溶液中で約40分煮沸後、遠心分離し、空気の場合と同様に冷原子吸光度法により水銀量を求めた。なお土壌、硫酸および過マンガン酸カリウム中にはバックグラウンドとしての水銀が含まれているので、測定値からこれを差し引いて補正した。

c. 有機質含量 土壌中の有機質含有率を次の方法⁸⁾により求めた。即ち土壌を一定量の重クロム酸カリウム-硫酸溶液で酸化し、未反応量をフェニルアントラニル酸溶液を指示薬とし、硫酸第一鉄アンモニウム

* 当研究センター環境計測工学研究室

で滴定して炭素量を求め、これに2.0を乗じて全有機物量とした。

d. 風洞実験：土壌に対する空気中の水銀の沈着実験の装置は前報に示した通りであるが、試料容器及び試料の詰め方を一部変更した。試料容器は深さ約15 mm、直径約60 mmのガラス製シャーレを用い、これに121~756メッシュの自然乾燥土壌を、圧力をかけずに、シャーレ上端まで入れた。(一部の試料はローラで圧縮し、上面を平坦にした)。試料容器に入れた土壌は空気中水銀濃度をほぼ一定とした風洞の後端近くに設定し3~5日間放置した。この間風洞入口からファンにより一定風量で空気を送り込んだ。風速は風洞中心部、風洞壁付近、試料表面付近で測定し、風洞内空気中の水銀濃度は1~2日毎に測定した。

3. 実験結果および考察

風洞内空気中の水銀濃度 C ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) を時間に対してプロットすると Fig. 1 のようになる。時間は水銀濃度の設定を行ったときを原点とった。また図の下部に記した直線の長さは、試料を風洞中にセットしておいた時間を示す。図を見ると風洞内水銀濃度は必ずしも一定にはなっていないが、試料を風洞中に置いた時間についての平均値を求めこれらを平均濃度 \bar{C} (mg/m^3) とした。また、土壌への水銀沈着量測定値から面積当りの沈着率 ω ($\text{mg}/\text{m}^2\text{s}$) を求め、 \bar{C} を用いて沈着速度 V_d (m/s) を算出し、これらを Table 1, Table 2 に示した。ここで面積とは土壌粒子の表面積ではなく、試料容器の上面の面積を指している。Table 3 に風洞中の風速を示した。試料は Table 1, 2 とも主として関東ロームで、比較のため一部腐植質の多い黒土を用いた。また、run A から run D は試料を加圧せずに試料容器につめ、run E では試料表面をローラで加圧して、平坦にした。

Table 1 および2の面積当りの沈着率 ω を水銀濃度に対してプロットすると Fig. 2 のようになる。また、以上のデータから試料重量当りの沈着率 M (mg/g of soil) を求め、これと濃度の関係を Fig. 3 に示した。水銀濃度の大きい領域でデータがばらついてはいるが、ほぼゆるやかな曲線をえがいているとみなされる。また Fig. 2 についても同様な傾向が示された。 ω は土壌の充填の仕方によって影響を受けると考えられるが、地面の土壌のうち水銀の吸着に関与するのは極く表層付近のもののみであり、この量が単位面積当りほぼ等しいと仮定すると、 M と ω は比例する量となる。前報で工場から排出された水銀蒸気が、大気中を拡散、移行する際に地上に沈着する割合の計算を行ったが、この時 ω が C に比例するとの仮定の

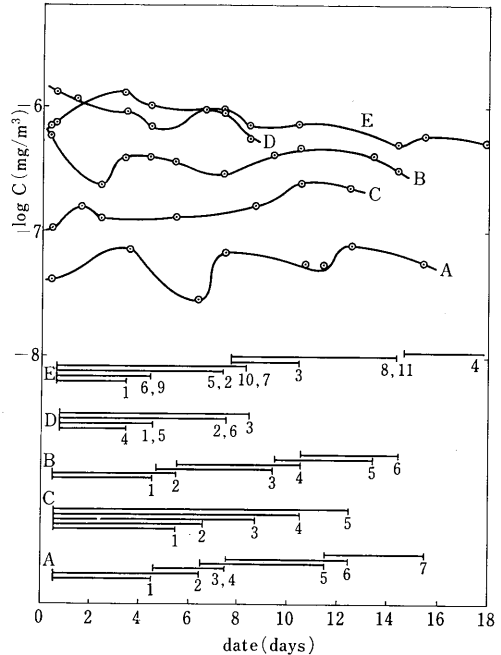


Fig. 1 Mercury concentration C in the air and the duration of the wind tunnel experiment

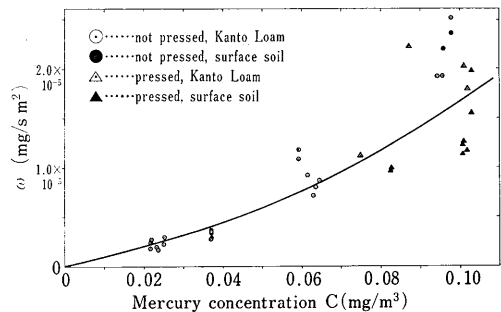


Fig. 2 Deposition rate ω based on the surface of the sample and mercury concentration C in the air

もとに次式を用いた。

$$V_d = \frac{\omega}{C} \quad (1)$$

Fig. 2 をみると ω は厳密には C に対して直線的ではないようであるが、大気中水銀濃度のあまり大きくない範囲では、 ω は C に比例しているものとして近似してよいと考えられる。

特に電解工場から大気中に排出される水銀の濃度は、たかだか、 $0.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下(工場から100m以上の距離で)¹⁾であり、本実験で用いた水銀蒸気濃度と比較すると、極めて稀薄な濃度範囲であり、このような

Table 1 Mercury concentration \bar{C} in the air, deposition rate ω and deposition velocity Vd (1)

run	soil*	soil wt. (dry base) (g)	\bar{C} (mg/m ³)	ω (mg/s m ²)	Vd (m/s)
A-1	K	9.3	2.4×10^{-2}	1.7×10^{-6}	0.1×10^{-3}
A-2	K	20.0	2.2×10^{-2}	2.7×10^{-6}	0.1×10^{-3}
A-3	K	10.9	2.2×10^{-2}	1.8×10^{-6}	0.1×10^{-3}
A-4	K	19.4	2.2×10^{-2}	2.4×10^{-6}	0.1×10^{-3}
A-5	K	21.4	2.3×10^{-2}	2.0×10^{-6}	0.1×10^{-3}
A-6	K	7.8	2.5×10^{-2}	2.3×10^{-6}	0.1×10^{-3}
A-7	K	20.7	2.5×10^{-2}	3.0×10^{-6}	0.1×10^{-3}
B-1	K	13.2	6.3×10^{-2}	7.2×10^{-6}	0.1×10^{-3}
B-2	K	14.5	6.2×10^{-2}	9.2×10^{-6}	0.2×10^{-3}
B-3	K	19.9	5.9×10^{-2}	10.9×10^{-6}	0.2×10^{-3}
B-4	K	19.5	5.9×10^{-2}	11.8×10^{-6}	0.2×10^{-3}
B-5	K	22.9	6.5×10^{-2}	8.6×10^{-6}	0.1×10^{-3}
B-6	K	22.3	6.3×10^{-2}	8.0×10^{-6}	0.1×10^{-3}
C-1	K	18.6	3.7×10^{-2}	3.6×10^{-6}	0.1×10^{-3}
C-2	K	17.0	3.7×10^{-2}	3.6×10^{-6}	0.1×10^{-3}
C-3	K	17.9	3.7×10^{-2}	2.8×10^{-6}	0.1×10^{-3}
C-4	K	16.2	3.7×10^{-2}	3.0×10^{-6}	0.1×10^{-3}
C-5	K	17.2	3.7×10^{-2}	3.5×10^{-6}	0.1×10^{-3}
D-1	K	15.6	9.8×10^{-2}	25.1×10^{-6}	0.3×10^{-3}
D-2	K	15.6	9.6×10^{-2}	19.3×10^{-6}	0.2×10^{-3}
D-3	K	16.5	9.5×10^{-2}	19.3×10^{-6}	0.2×10^{-3}
D-4	H	28.0	10.1×10^{-2}	12.6×10^{-6}	0.1×10^{-3}
D-5	H	30.1	9.8×10^{-2}	23.6×10^{-6}	0.2×10^{-3}
D-6	H	29.7	9.6×10^{-2}	22.0×10^{-6}	0.2×10^{-3}

* K.....the Kanto Loam, H.....the surface soil (containing much humus)

Table 2 Mercury concentration \bar{C} in the air, deposition rate ω and deposition velocity Vd (2)

run	soil*	soil wt. (dry base) (g)	\bar{C} (mg/m ³)	ω (mg/s m ²)	Vd (m/s)
E-1	K	20.8	10.1×10^{-2}	20.3×10^{-6}	0.2×10^{-3}
E-2	K	17.8	10.3×10^{-2}	15.6×10^{-6}	0.2×10^{-3}
E-3	K	18.0	8.7×10^{-2}	22.3×10^{-6}	0.3×10^{-3}
E-4	K	18.3	7.5×10^{-2}	10.6×10^{-6}	0.1×10^{-3}
E-5	H	30.3	10.3×10^{-2}	19.8×10^{-6}	0.2×10^{-3}
E-6	K	21.1	10.1×10^{-2}	12.5×10^{-6}	0.1×10^{-3}
E-7	K	18.7	10.2×10^{-2}	18.0×10^{-6}	0.2×10^{-3}
E-8	K	21.5	8.3×10^{-2}	9.8×10^{-6}	0.1×10^{-3}
E-9	H	28.9	10.1×10^{-2}	11.4×10^{-6}	0.1×10^{-3}
E-10	H	28.8	10.2×10^{-2}	11.7×10^{-6}	0.1×10^{-3}
E-11	H	31.6	8.3×10^{-2}	10.0×10^{-6}	0.1×10^{-3}

* K.....the Kanto Loam, H.....the surface soil (containing much humus)

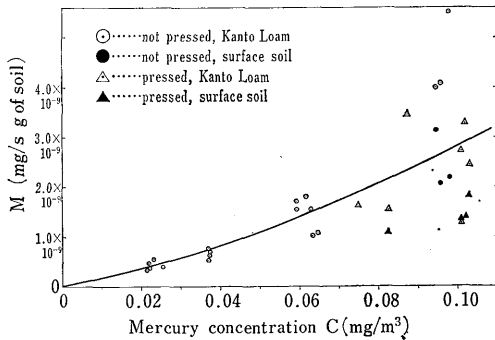


Fig. 3 Deposition rate M based on the weight of the sample and mercury concentration C in the air

Table 3 Wind velocity in the wind tunnel

run	wind velocity (m/s)		
	at the center of the wind tunnel	near the surface of the soil	near the wall of the wind tunnel
A	1.0	0.7	0.8
B	1.0	0.7	0.8
C	1.0	1.0	0.8
D	0.8	0.8	0.7
E	0.8	0.8	0.7

領域においては、(1)式による近似は十分に成り立っていると考えられる。

Table 1, 2 および Fig. 2, 3 にはまた、関東ロームの他に黒土を用いた結果も示した。図から明らかなように、データ間のばらつきは大きいものの、関東ロームにくらべて、黒土への沈着率は文献値⁶⁾から予想されるような特に大きい値にはならなかった。高濃度でのデータのばらつきの原因は、主として空气中水銀濃度の不安定によるものと思われる。Fang⁶⁾は各種土

壤に対する水銀蒸気の吸着速度を求めており、それによると、有機質含量の多い土壌を含めて、粘土質のあまり多くない土壌（ただし砂は除く）への吸着量が多く、有機質については、その量より質が問題であるとしている。（フミン酸そのものへの吸着量は大きい）。本実験で用いた関東ロームと黒土の有機質含量は、それぞれ2.3%及び12.3%である。これらの土壌の間で、沈着速度に著しい差がみられないことから、有機質が沈着に影響を及ぼすとすれば、その量よりは質が問題であることを示している。

以上、大気中から土壌への水銀蒸気の沈着についての風洞実験で、水銀濃度のあまり大きくない領域では、沈着率は濃度にはほぼ比例すること、又関東ロームにくらべ、腐植質の多い表層土への沈着速度は特に大きい値はならないことが明らかになった。

文 献

- 1) 村林真行, 尾形慎一郎, 松野武雄, 電気化学, 45, (3), 159 (1977)
- 2) M. Murabayashi, S. Ogata, T. Matsuno, Bull. Inst. Environ. Sci. & Technol., Yokohama National University, 3, (1), 53 (1977)
- 3) 村林真行, 勝俣恵美子, 尾形慎一郎, 松野武雄, 横浜国立大学環境科学研究センター紀要, 4, (1), 33 (1978)
- 4) T. Wallin, Environ. Pollut., 10, 101 (1976)
- 5) A. Jernelöv, T. Wallin, Atmos. Environ., 7, 209 (1973)
- 6) S. C. Fang, Environ. Sci. & Technol, 12, (3), 285 (1978)
- 7) 神奈川県公害センター: 公害関係の分析法と解説 (改訂3版), 106 (1974)
- 8) 日本分析化学会編: 分析化学便覧, 1470, 丸善 (1971)