

第1章 水銀の長期安全管理に関する現状

代表研究者 京都大学 高岡昌輝

分担研究者 野村興産 三浦 博

協力研究者 京都大学 福田尚倫

現在水銀はその流通、利用、排出を削減する世界的な潮流にあり、国際的監視・管理体制の構築へ向けて動き出している。我が国では有害物質である水銀は製造過程や製品中への使用量は最小限（年間国内需要量 10-20 トン）であるが、天然鉱物、各種無機物質、廃棄物の燃焼過程で大気排出されることから、回収量は約 80 トンにのぼる。本研究では、このような背景のもとで我が国が水銀の輸出を禁止することを想定し、それによって発生する余剰水銀を国内で安全に長期・永久保管および最終処分することを前提とする。

産業プロセスや製品から回収される水銀は蒸留によって液体金属水銀の状態を得られる。金属水銀は常温で液体であり、容易に揮発する特性を持つことから、非常に移動性の高い物質であるといえる。安全な長期・永久保管および最終処分を想定する場合には、その保管化学形態は、より移動性が低く、環境影響の少ない安定なものが望ましく、金属水銀を安定な保管化学形態へ変換する技術が必要となる。有害かつ資源でもある水銀を都市鉱山として長期保管することを想定し、どのような形態で保管すべきかについて、安定で、水系・大気系への環境排出が少ない化合物の選定及び保管容器との反応性、実施への適用性等を検討し、環境リスクの観点から保管形態を合理的に評価する。また家庭及び産業からの回収量のデータ整備および将来予測を行う。

本章では、水銀の長期安全管理に関する現状をまとめる。世界的な情勢について述べたのち、日本の情勢について整理する。その後、水銀の保管について、EU、アメリカの事例を調査するとともに、水銀安定化手法についてレビューする。

1.1 水銀に関する世界情勢

1.1.1 世界の取り組み

1) 国連環境計画（UNEP）

近年の水銀汚染に対する国際的な取り組みは国連環境計画（United Nations Environment Programme ; UNEP）が中心となって国際交渉を進めており¹⁾、表 1-1 にその経緯を示した。世界規模の水銀汚染に対する懸念の高まりに対し、2001 年 2 月の UNEP 第 21 回管理理事会において世界水銀アセスメントを実施することが決定された²⁾。この決議を受け翌年 2002 年に世界水銀アセスメントの結果が公表され、水銀の排出源から遠く離れた水域での魚類から高濃度の有機水銀が検出されるなどの報告がなされ、水銀汚染に対して国際的に取り組む必要性が示された³⁾。これにより 2003 年 2 月の第 22 回管理理事会において正式に水銀プログラム（Mercury Programme）が設置されることとなった。2005 年 2 月の第 23 回管理理事会では、国家およびその他のステークホルダーの間で国際的なパートナーシップを構築し、連携して水銀汚染に取り組むことが決められた⁴⁾。さらに 2007 年 2 月の第 24 回管理理事会では、優先的に取り組む以下の 7 つの課題がリストアップされた⁵⁾。

- a) 人為的な大気への水銀排出の削減
- b) 水銀を含む廃棄物の処理対策
- c) 製品および製造プロセスでの水銀需要の削減

- d) 水銀の一次生産の削減の検討を含む水銀供給の削減
- e) 環境影響の少ない水銀の長期保管
- f) 水銀に汚染された場所の修復
- g) インベントリ、人間や環境の汚染、環境のモニタリングや経済影響などの水銀に関する知識の増進

これと同時に、ボランティアな措置の強化及び新たな又は既存の国際的な法的手段の選択肢をレビューし評価するため、政府、地域経済統合機関、関係者の代表よりなるアドホック公開作業グループが設置された。この作業グループによる第1回目の会合が2007年11月に開催され、各国政府に対し産業界や市民社会と協力して水銀汚染防止のための明確で積極的な目標を設置するよう呼びかけた⁶⁾。この目標には2020年までに水銀を利用しない製品を目指すこと、石炭火力発電所からの水銀排出量の削減に取り組むことおよび2017年までに鉱山での水銀使用量を50%削減するという目標を支援することなどが含まれる⁷⁾。2008年10月には第2回作業グループ会合が開催され、国際的な水銀対策のための自主的取組の促進と法的拘束力のある文書制定のレビューと評価について議論が行われた⁸⁾。

表1-1 UNEPによる水銀汚染に対する取り組みの経緯

2001年2月	UNEP第21回管理理事会：世界の水銀アセスメントを実施することを決定
2002年12月	世界水銀アセスメント（Global Mercury Assessment）を公表
2003年2月	UNEP第22回管理理事会：アセスメントのレビューに基づき、正式に水銀プログラムを設置
2005年2月	UNEP第23回管理理事会：国際的なパートナーシップ事業の開始
2007年2月	UNEP第24回管理理事会：水銀汚染対策の優先分野のリストアップ、アドホック公開作業グループの設置
2007年11月	第1回アドホック公開作業グループ会合 } 自主的アプローチと法的拘束力のある文書の選択肢について議論
2008年10月	
2009年2月	UNEP第25回管理理事会：国際的な法的拘束力のある文書の制定に合意、政府間交渉委員会(INC)の設置
2009年10月	INCの準備のためのアドホック公開作業グループ会合
2010年6月	第1回政府間交渉会議(INC1)：条約制定に向けた準備、「水俣条約」の提案
2011年1月	第2回政府間交渉会議(INC2)

これら作業グループ会合の結果を踏まえ、2009年2月に開催されたUNEPの第25回管理理事会では、水銀管理に関する国際条約の制定に向け2010年に政府間交渉委員会（Intergovernmental Negotiating Committee；INC）を設置することが決まった⁹⁾。この条約制定は2013年の第27回管理理事会までにその結論を得ることを目標としており、上述の7つの課題に加え、水銀の国際貿易の削減を目的としている。また、これらの項目を検討する際には、開発途上国や移行経済国を考慮した技術的および財政的支援が必要であることが明記された。その後、2009年10月に開かれたアドホック公開作業グループ会合においてINCの準備に関する議論が行われ¹⁰⁾、これを受け2010年6月には第1回目のINCによる会合（INC1）がスウェーデンのストックホルムにおいて開催された¹¹⁾。ここで日本は水俣病の経験国として条約制定に向けて積極的に貢献していく姿勢を示し、その条約を「水俣条約」と名付けたいとの提案がなされた。この提案を踏まえ、第2回の会合（INC2）は2011年1月に日本の千葉で開催され、日本は2013年後半の外交会議の開催を行うこととなった¹²⁾。また、第3回の会合は2011年10月にブルキナファソまたはナイロビで開催されることになっている。

一方、UNEPの水銀プログラムでは、国家およびその他のステークホルダーとの間で国際的なパートナーシップを構築することで世界規模での水銀汚染防止に取り組んでおり、①水銀の供給を最小化し、流通する水銀を健全に管理すること、②人為的排出源から環境中への水銀排出を最小化すること、③国際的な水銀利用・需要の最小化を継続すること、④水銀を使わない技術の普及を促進させることを目標にしており、発展途上国と移行経済国の援助や国際的な情報交換を行っている¹³⁾。このパートナーシップは現在表

1-2 に示す 7 つの分野で構成されており¹⁾、廃棄物管理分野では日本がリード国となっている。

表1-2 UNEP水銀パートナーシップ7分野とリード団体

Priorities for Action	Partnership Area Lead
Reducing Mercury in Artisanal and Small-Scale Gold Mining	United Nations Industrial Development Organization(UNIDO), Natural Resources Defence Council(NRDC)
Mercury Control from Coal Combustion	IEA Clean Coal Centre
Mercury Reduction in the Chlor-alkali Sector	US Environmental Agency Protection
Mercury Reduction in Products	US Environmental Agency Protection
Mercury Air Transport and Fate Research	Consiglio Nazionale delle Ricerche
Mercury Waste Management	Ministry of the Environment, Japan
Mercury Supply and Storage	Zero Mercury Working Group

2) 欧州連合 (EU)

欧州連合 (European Union ; EU) においては、2005 年に欧州委員会により水銀汚染に取り組むための包括的な戦略が提案された¹⁴⁾。この戦略では EU および世界全体で、水銀の使用・排出を削減するための一連の行動を示すものであり、産業界で不要となった余剰水銀の安全な保管にも取り組む。また、2011 年までに EU での水銀輸出を段階的に廃止することも盛り込まれている。具体的には以下のような目標および行動が含まれている。

- a) 2011 年までに水銀の輸出を禁止する。
- b) 地球規模の行動：水銀の貿易、排出および金の採掘のような活動における使用を管理するため、他国と協力する。
- c) EU での需要を削減：水銀を含む測定機器（体温計など）の流通を制限する。残りの用途（歯科用アマルガムなど）についてはさらに調査する。
- d) EU 内での余剰水銀への対応：産業界で不要となった水銀は安全に保管する。既に出回っている水銀についてさらに調査する。
- e) EU での排出削減：現行 EU 法規の効力を見直す。加盟国における一層の排出削減を支援するため情報を提供する。石炭燃焼からの発生を抑制するための研究を行う。
- f) EU での暴露からの保護：子供および妊娠可能年齢の女性のために、食品からの暴露についてさらに調査する。食品中の水銀に関する追加的なアドバイスを提供する。
- g) 理解の促進：水銀に関する知見のギャップを埋めるための研究を行う。

2006 年 7 月には電子・電気機器における特定有害物質の使用を規制する RoHS 指令が発効し、4 種類の重金属（水銀、鉛、カドミウム、六価クロム）および 2 種類の臭素系難燃剤（ポリ臭化ビフェニル、ポリ臭化ジフェニルエーテル）の使用が禁止された¹⁵⁾。また、水銀輸出禁止規則案は 2008 年 9 月に最終的な法案が採択され、2011 年 3 月より施行されることとなった。これにより塩素アルカリ産業やその他特定の事業活動で水銀を使用することが禁止され、安全な保管が義務付けられることとなった¹⁶⁾。これを受け、2008 年 12 月には欧州の塩素アルカリ産業団体「Euro Chlor」が、水銀を安全に貯蔵するための自主協定を締結した¹⁷⁾。

3) アメリカ

アメリカでは1997年に環境保護庁（Environmental Protection Agency；EPA）から議会へMercury Study Report to Congress¹⁸⁾が提出されるなど、他国と比べて比較的早い段階から水銀問題に取り組んでいた。この報告書では、アメリカにおける水銀排出の大部分が燃焼部門からの寄与によるものとされている。これを受け2000年には最大の排出源である火力発電所からの水銀排出削減に取り組むことが決定し¹⁹⁾、2005年に大気浄化水銀規則が成立した²⁰⁾。この規則は、新規または既存の石炭火力発電所からの水銀排出量に対し、キャップ・アンド・トレードに基づく2段階の上限を設けるもので、第1段階の上限は38トンで2010年から導入され、第2段階の上限は15トンで2018年から導入される。同規則が完全に実施された場合、1999年レベルからおよそ70%の排出削減が見込まれている。また、2002年9月上院は、水銀温度計を段階的に廃止し、これらの回収プログラムを行う州や団体に助成金を与えるという法案を可決した²¹⁾。この立法案は水銀が環境に放出されない、もしくは商業に再導入されないための水銀回収と管理に関して、EPAへの資金提供を認めるものである。この法律により回収される温度計の数は劇的に増加し、水銀保管の必要性がより広く認識されるようになった。

2006年6月には「水銀に関するEPAロードマップ」が公表された²²⁾。この報告書は水銀に関するEPAの活動を包括的にまとめ、将来的な取り組みについて述べたものであり、①環境中への水銀排出への対処、②製品や産業プロセスへの水銀利用の削減、③商品段階の水銀管理、④市民とのリスクコミュニケーション、⑤国際的な水銀源対策、⑥水銀に関する調査・研究とモニタリングの実施の主要な6つの分野に焦点を当てたものである。同報告書ではアメリカにおける大気中への水銀排出量は1990年から45%減少、製品および産業プロセスにおける水銀の利用は1980年から1997年までの間に83%減少していると報告された。これを受け、同じく2006年から旧型の自動車に使用されている水銀含有スイッチの回収プログラムに取り組んでいる²³⁾。自動車スクラップが製鉄所で圧縮・破碎・溶解する前にスイッチを回収することで、米国で4番目に大きな排出源となっている製鉄用溶鉱炉からの排出を大幅に削減(15年間で約75トン)することができると考えられており、2017年までに自動車の水銀スイッチの80%～90%を取り除くことを目標としている。

最近の大きな動向としては、2008年10月にEUに続いてアメリカも2013年までに水銀の輸出を禁止する法案が議会を通過し、大統領の署名を得たことが挙げられる。世界の年間水銀取引の推定量3,800トンの40～50%が欧州諸国と米国を経由しているため、EUと米国の水銀輸出が禁止されることにより大量の余剰水銀が発生することになり、米国ではエネルギー省(Department of Energy；DOE)により液体水銀の保管がなされる予定である²⁴⁾。また、2010年には、大気への第3の水銀排出源となっているセメント製造分野および第7の排出源である金製錬分野に対し、水銀排出の規制がなされた²⁵⁾²⁶⁾。今後は、分離機を用いた歯科用アマルガムの回収を義務付けるための規則がEPAにより提案される計画となっている²⁷⁾。

1.1.2 世界の水銀需給と排出量²⁸⁾²⁹⁾

1) 世界の水銀供給

水銀の主な供給源は大きく次の5つに分類される。

- a) 一次採掘
- b) プロセスから回収される副生水銀（主に非鉄金属製錬、その他、鉄精錬や天然ガスからの回収）
- c) 閉鎖された塩素アルカリ工場からの回収水銀

- d) 水銀含有製品（電池や体温計など）や、水銀含有廃棄物からの回収水銀
- e) 備蓄水銀（上記の水銀源から発生し、長期保管されているもの）

これらの水銀源からの 2005 年における世界の水銀供給量を表 1-3 に示す。現在水銀の一次採掘を行っている国はキルギスタンと中国の 2 カ国であり、中国は採掘水銀のほとんどを国内消費している。2005 年における内訳はキルギスタンが 600 トン、中国が 700 トン以上であり、最新の統計³⁰⁾によると 2010 年ではキルギスタンが 250 トン、中国が 1400 トンである。中国における電池などの製品への水銀需要は近年大幅に減少しているものの、塩化ビニルモノマー（Vinyl Chloride Monomer ; VCM）の製造プロセスや計器への需要は増加している³¹⁾。また、キルギスタンは水銀採掘が地域経済に重要な役割を担っており、現在でも採掘が行われている。以前は、これら 2 カ国にアルジェリアとスペインを加えた 4 カ国が水銀の一次採掘を行っていた主要国であったが³²⁾、スペインはアルマデン鉱山からの採掘を 2003 年に中止し、アルジェリアは 2004 年に国内の水銀鉱山を完全閉鎖した。現在アルマデン鉱山からの採掘再開の予定はない。

副生水銀は主に亜鉛、銅、鉛、金、銀などの非鉄金属製錬プロセスから回収される。これらの水銀は元々鉱石中に微量物質として含まれているものであり、特に水銀は硫黄と結合しやすい性質をもつことから硫化鉱に含まれることが多い³³⁾。中でも金精錬からの回収量が 200-250 トンと多く、次いで亜鉛製錬からの回収量が 80-100 トンとなっている。この分野からの回収量は各国の排出規制や製錬企業の環境対策に大きく影響を受けやすく、今後増加する可能性がある。

表1-3 世界の水銀供給源（2005）

Global mercury supply (2005)	Metric tonnes
Primary mercury mining	1,350-1,600
By-product mercury	450-600
zinc refining	80-100
gold refining	200-250
copper,lead,silver refining	20-40
others	140-240
Decommissioning of chlor-alkali plants	600-800
Recycled mercury	540-660
chlor-alkali plants	90-140
vinyl chloride monomer plants	270-330
products	180-190
Total	3,000-3,800

2005 年において、閉鎖された塩素アルカリ工場から回収された水銀は 600-800 トン、稼働中の塩素アルカリ工場から発生した回収水銀は 90-140 トンと推計されている。2005 年時点で稼働している塩素アルカリ工場の年間の塩素（Cl₂）製造能力は EU で 580 万トン、アメリカで 110 万トン、インドで 42 万 8 千トン、ロシアで 43 万トン、ブラジルで 34 万 1 千トン、その他の国々で 150-200 万トンとなっている²⁸⁾。これらの塩素アルカリ工場は除々に閉鎖され、代わりに水銀を使わないプロセスの塩素製造プラントが建設されつつあり、今後閉鎖されたプラントから多くの余剰水銀が発生すると考えられる。特に EU では 2020 年までに水銀電極法を用いた塩素アルカリ工場を全て廃止する予定であり、これにより 12,000 トンもの余剰水銀が発生すると推計されている³⁴⁾。

塩素アルカリ工場のプロセス以外では、塩化ビニルモノマー（VCM）の製造プロセスから水銀が回収される。塩化ビニルモノマーの製造には塩化水銀を触媒として用いる方法と、エチレンのオキシクロリネーションによる水銀を用いない方法の 2 種類がある。EU とアメリカでは全てオキシクロリネーション法が用いられているが、中国は 62 施設が塩化水銀触媒を用いた手法で製造しており、600 トンの水銀を使用していると推計される²⁸⁾。これは塩化ビニルモノマー製造で使用する水銀について世界全体の 80-90% を占めている。この分野からの水銀回収量は 270-330 トンと推計されている。また、電池、計器、電子・

電気機器などの水銀含有製品からの水銀回収量は、製品の 15%がリサイクルされる仮定のもと 180-190 トンと推計されている。以上を全て合計し、2005 年の世界の水銀供給量は 3,000-3,800 トンと推計されている。

2) 世界の水銀需要

先進国における水銀の主な需要源は大きく以下のように分類される。

- a) 塩素アルカリ製造
- b) 歯科用アマルガム
- c) 温度計や体温計
- d) その他の測定装置や制御装置
- e) ネオン管、蛍光管、HID ランプ
- f) 電気スイッチ、リレースイッチ
- g) 実験や教育

これらに加え、主に発展途上国や移行経済国では次のような需要源も含まれる。

- h) アセチレンプロセスを

表1-4 世界の水銀需要 (2005)

	Global mercury demand (2005)	Metric tonnes
	Small-scale/artisanal gold mining	650-1,000
i) 小規模金採掘	Vinyl chloride monomer (VCM) production	600-800
j) 電池	Chlor-alkali production	450-550
k) 化粧品	Batteries	300-600
l) 文化的な利用や伝統的な医薬品	Dental use	240-300
m) 塗料や農薬	Measuring and control devices	150-350
	Lighting	100-150
	Electrical and electronic devices	150-350
	Other (paints, laboratory, pharmaceutical, cultural/traditional uses, etc.)	30-60
	Total	3,000-3,900

2005 年における需要量の推計を表 1-4 に示す。一番大きな需要源は小規模金採掘である。発展途上国(主にアフリカ、アジア、南米)の貧困層では、水銀を用いて金アマルガム法により小規模な金の採掘・製錬が行われている³⁵⁾³⁶⁾³⁷⁾。これらの金を売ることによって生計を立てている人々は世界 55 カ国以上で少なくとも 1 億人以上にのぼる(労働者の同一生計者を含む)。実際に採掘を行っている労働者は 1000 万~1500 万と推計されており、この中には 450 万人の女性と 100 万人の子供も含まれている。これらの人々による金の生産量は全体の 20-30%を占めており、年間 500-800 トンにのぼる。これは金の価格に対して水銀が非常に安いことが原因となっており、1g の金を採掘するのに使われる水銀を 2g とし、水銀の価格は金の価格のわずか 0.1% (途上国では 0.8%) と小さく、非常に安価に行うことができる³⁸⁾。また、2001 年に 1 オンスあたり US\$260 だった金の価格は 2006 年に US\$725 まで上昇しており、小規模金採掘を蔓延させる原因となっている。近年では先進国の取り組みにより、小規模金採掘における健康影響や環境排出を減らすための技術の導入が図られている³⁹⁾⁴⁰⁾。

続いて大きな需要源となっているのが塩化ビニルモノマー製造分野であり、増加傾向にある。これは上述の通り中国での需要が大部分を占めている。3 番目に大きな需要源となっているのは塩素アルカリ製造分野であるが、水銀を使わない技術への転換が進んでおり、需要は今後減少していくと予想される。その他の需要を含め、2005 年における世界の水銀需要は 3,000-3,900 トンと推計されている。先進国における水銀の需要が減少傾向にある一方、発展途上国、特に中国における小規模金採掘と塩化ビニルモノマー製造における需要の増加により、全体としては相殺されている。

3) 世界の水銀排出量⁴¹⁾⁴²⁾

表 1-5 および図 1-1 に 2005 年における世界の水銀排出量の推計結果とその発生源の内訳を示す。2005 年の総排出量はおおよそ 1,930 トンと推測され、発生源の内訳は化石燃料の燃焼が 45.6%、金の製錬が 24.0%、金を除く金属の製錬が 10.4%、セメント製造が 9.8%、廃棄物焼却が 6.5%、塩素アルカリ工業が 2.4%、火葬炉が 1.3%である。化石燃料の燃焼による排出がおおよそ半分を占め、大きな排出源であることが分かる。また、これらの推計はある程度の不確実性を含んでおり、表中では範囲表記がなされている。

地域別の排出量を表したものが表 1-6 および図 1-2 である。世界の排出量のうちのおおよそ 67%をアジアが占めており、続く北米、ヨーロッパの約 8.5 倍とその差は大きい。地域ごとの内訳はやはり化石燃料の燃焼によるものが大部分を占めている

るが、南米だけは金の精錬からの排出が 55%以上となっている。ここでの金の精錬は小規模金採掘であり、大規模な金の製錬とは別に推計されている。この小規模金採掘からの排出量は世界の排出量の 18.2%を占め、大きな排出源となっている。

排出量の多い上位 10 カ国のデータを示した表 1-7 および図 1-3 によれば、インドネシア、ブラジル、コロンビアが入っており、明らかに小規模金採掘による排出量が多いためであることがわかる。その他の国は工業的に発展しており、化石燃料の燃焼による排出が多い。中国では ASGM による寄与も高く、全体として圧倒的な排出量を占めている。また、アジアの排出量が多いのは急激に経済成長している中国とインドの影響であることが分かる。中国、アメリカ、インドの排出量を合わせると、世界の排出量のおおよそ 60%を占める。

表1-5 世界の人為的排出源から大気への
水銀排出量推計（2005）

Sector	Emissions in 2005(t)	Low-end estimate	High-end estimate	%
Fossil fuel combustion for power and heating	878.1	595	1161	45.6
Metal production(ferrous and non-ferrous,excluding gold)	199.6	123	276	10.36
Large-scale gold production	111.3	66	156	5.78
Artisanal and small-scale gold production	350.5	225	475	18.2
Cement production	188.8	114	263	9.8
Chlor-alkali industry	46.8	29	64	2.43
Waste incineration,waste and other	125	53	473	6.49
Dental amalgam(cremation)	25.7	24	28	1.33
Total	1925.7			

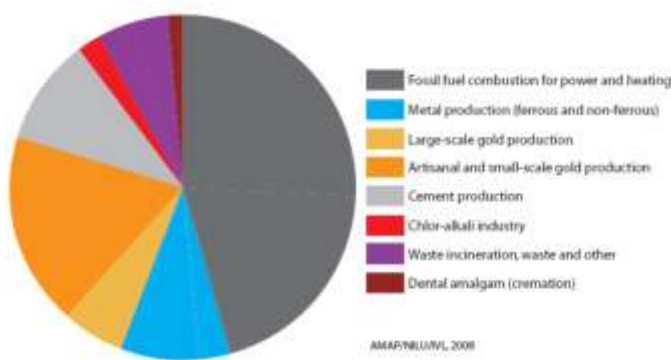


図1-1 世界の人為的な水銀排出源の内訳（2005）

表1-6 世界の各地域における人為的な水銀排出量 (2005)

Region	Emissions in 2005(t)	Low-end estimate	High-end estimate	%
Africa	95.4	57.6	140.5	4.96
Asia	1281.2	834.9	1762	66.5
Europe	149.9	90.8	308.8	7.78
North America	152.97	91.4	304.9	7.94
Oceania	39.1	28.2	50.0	2.03
Russia	73.9	44.6	131.5	3.84
South America	133.2	82.0	195.7	6.9
Total	1925.7			

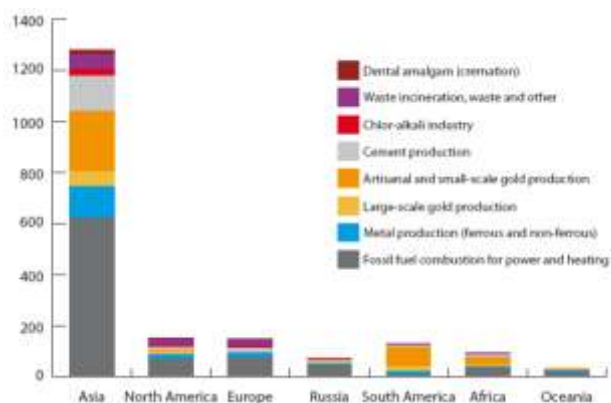


図1-2 世界の各地域における人為的な水銀排出量とその内訳 (2005)

表1-7 人為的な水銀排出量の多い上位10カ国 (2005)

Rank	Country	Emissions in 2005(t)	% of global total	Category			
				Stationary combustio	Industrial production	Artisanal gold	Other sources
1	China	825.2	42.85	387.4	243.2	156	38.6
2	India	171.9	8.93	139.7	21.6	0.5	10.1
3	USA	118.4	6.15	62.8	31.7	0.5	23.4
4	Russia	73.9	3.84	46.0	18.9	3.9	5.1
5	Indonesia	68.0	3.53	3.3	10.2	50.9	3.6
6	South Africa	43.1	2.24	33.4	5.7	2.6	1.4
7	Brazil	34.8	1.81	4.8	11.4	15.8	2.8
8	Australia	33.9	1.76	17.7	15.2	0.4	0.6
9	Republic of Korea	32.2	1.67	18.1	12.9	0	1.2
10	Columbia	30.0	1.56	0.8	2.3	26.3	0.6
Total			74.33				

中国では2,000ヶ所以上の石炭火力発電所があり、世界の排出量の約42.9%を占める中国の大きな排出源となっている。また、農業地域の各家庭において、熱を得るためにさまざまな種類の廃棄物と混合した低品位の石炭が燃焼されることも大きな要因となっている。さらに中国の非鉄金属製錬の排出係数は精度が低く、さらに排出量が高く見積もられる可能性もある。

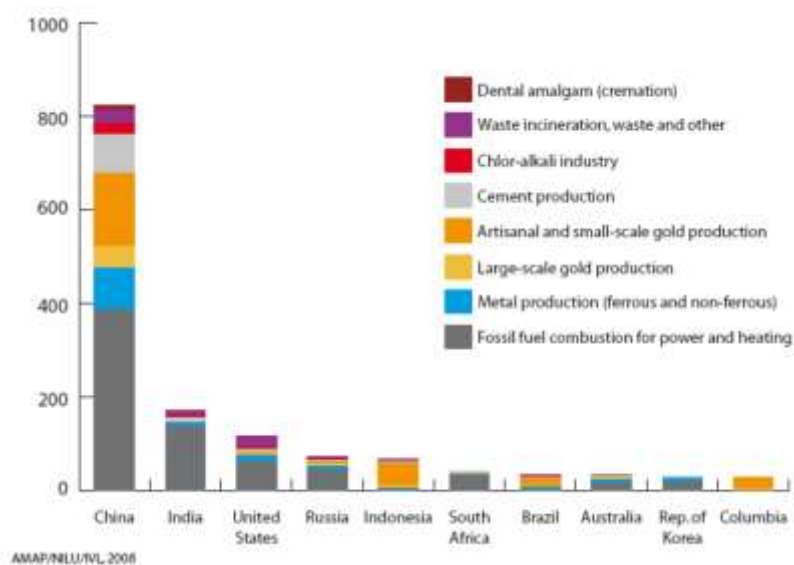


図1-3 人為的な水銀排出量の多い上位10カ国とその排出源の内訳 (2005)

1.2 水銀に関する国内の情勢

1.2.1 国内における水銀利用の背景

1) 水銀の分布と採掘⁴³⁾

水銀は資源的偏在金属の1つであり、火山国にしか産しないといえるくらいの偏在を示す。日本における水銀の産出は図1-4に示すとおりである。鉱床分布の主流は2つに分かれ、大雪山を取りまく地帯（環大雪山水銀鉱床群）と、中央構造線に沿った大和水銀鉱床群が主力である。主要な鉱山は北海道のイトムカおよび龍昇殿と奈良の大和であった。イトムカ鉱山の水銀鉱石種は金属水銀の方が辰砂より多く、これは世界的にも珍しい。国内の水銀採掘量は1960年に過去最高の1,160トンにも達した。しかし1973年の塩素アルカリ製造分野における水銀法設備の廃止決定が水銀価格の暴落を誘発し、同年、国内最後の野村鉱業（株）イトムカ鉱山が閉山して以来水銀の採掘は行われていない。



図1-4 国内の水銀鉱床図

2) 水銀回収とリサイクル

イトムカ鉱山の閉山後、含水銀廃棄物を処理するサイトが無くなることを危惧した発生元関係者や留辺蘂町（イトムカ鉱山所在地）の協力のもと、採掘を行っていた野村鉱業（株）イトムカ鉱山は、野村興産（株）イトムカ鉱業所と運営母体を改め、同じ場所での含水銀廃棄物の処理サイトとして新たに発足することとなった。以来、野村興産（株）は日本唯一の水銀リサイクル処理企業となっている。野村鉱業（株）では、鉱石から採取する水銀が主体であったが、製錬会社からの汚泥や塩素アルカリ工業からの水銀汚泥等の引き受け、処理も行っていた。野村興産（株）に移行してからも同様の汚泥を引き受けると共に、一般に排出される含水銀廃棄物も取り扱っていた。特に、1975年前後は、塩素アルカリ業界における水銀法から隔膜法・イオン交換法への転換により大量に発生した水銀を精製して輸出する事業を行っていた。1975年以降は、水銀を含む廃乾電池、廃蛍光灯、整流器、血圧計、温度計や塩素アルカリ工業からの含水銀汚泥の処理を行っている。これらから発生した精製水銀は国内の用途へ供給し、余剰分は輸出している⁴⁴⁾。

1.2.2 国内需要と輸出入の長期推移

図1-5に水銀輸出入量の長期推移を⁴⁵⁾、図1-6に国内における水銀需要の長期推移を示す⁴⁶⁾。高度経済成長期には塩素アルカリ工業をはじめ多くの需要があったため、大量の水銀を輸入していたが、1970年代後半～1980年代には輸出量が超過しており、これは水銀法を廃止した塩素アルカリ工場から発生した余剰

水銀である。1990年代には国内需要の減少に伴って貿易量も停滞し、近年は輸出量が増加傾向にある。このように、水俣病の発生以降水銀の需要は大幅に減少し、現在では回収・リサイクル水銀が国内で余剰となっている状態である。

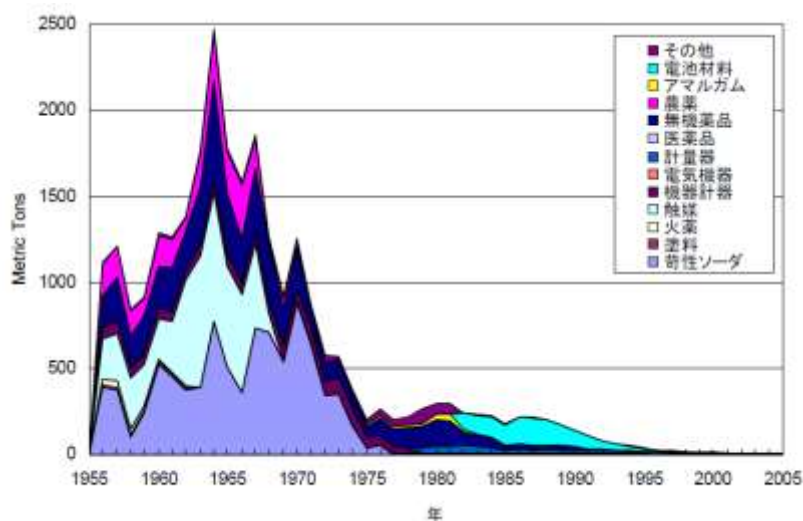


図1-5 国内における水銀需要の長期推移

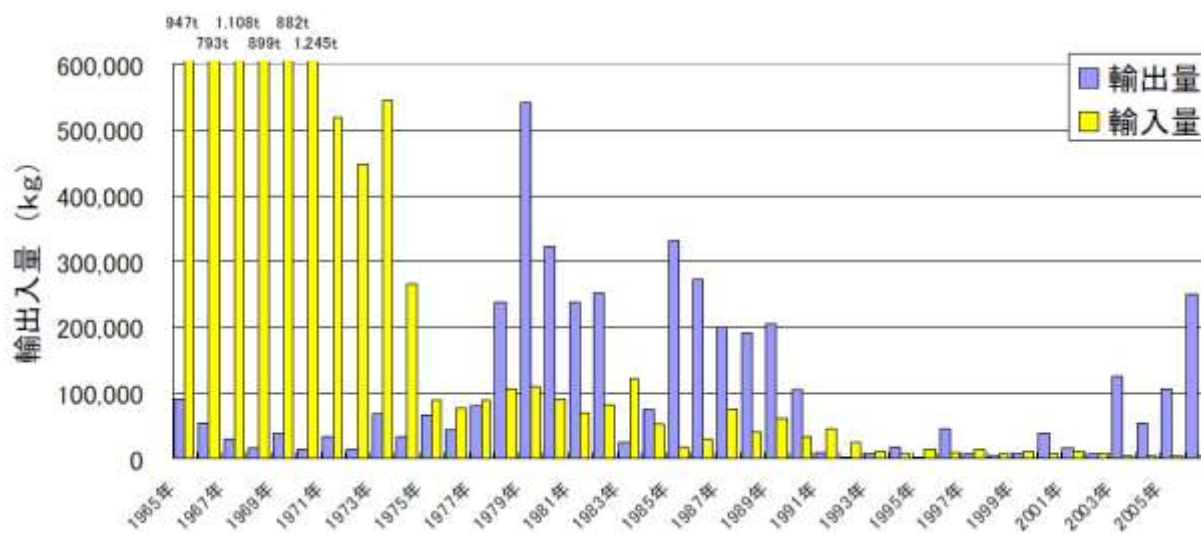
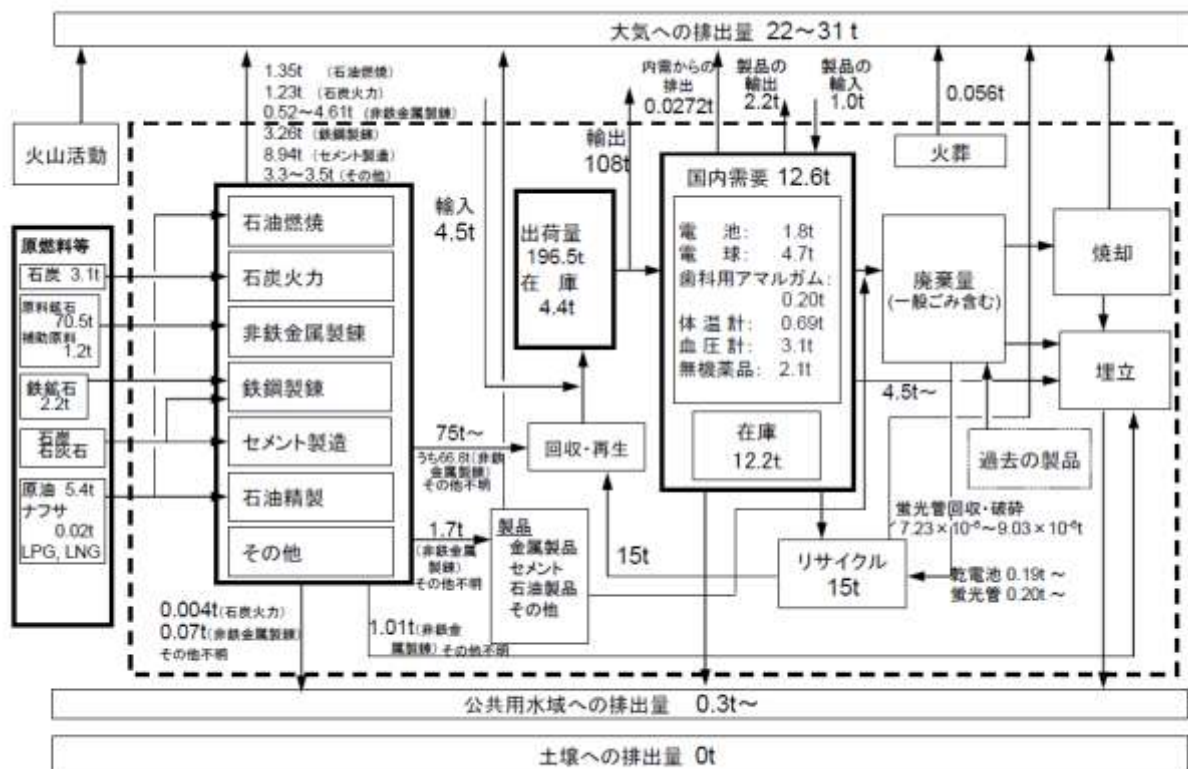


図1-6 国内における水銀輸出入の長期推移

1.2.3 国内における水銀マテリアルフロー

近年は環境省によって国内の水銀フローが調査されており、図 1-7 に示すようになっている⁴⁷⁾。以下、これらの詳細な調査結果について紹介する。また、家庭系有害および産業系の新たな見積もりおよび予測については別章にて報告する。



注) 1. 図中の一部の数値については、出典の異なる数値を合わせている。
2. 在庫は期末時点での在庫量を示す。

図1-7 我が国における水銀マテリアルフロー

1) 用途別国内需要

我が国における 2002～2006 年の用途別国内需要を表 1-8 に示す。全体として 10～15 トンとなっており、5 カ年平均は 12.6 トンである。

電池に使用される水銀は年間約 1.8 トンであり、年々減少傾向にある。水銀が使用される電池はアルカリボタン電池、酸化銀電池、空気亜鉛電池の 3 種類であるが、2005 年には酸化銀電池への水銀ゼロ使用

表1-8 我が国の用途別水銀需要量

分 類	(単位：kg)					
	2002 年	2003 年	2004 年	2005 年	2006 年	5 ヶ年平均
電池	2,030	1,810	1,910	1,830	1,600	1,836
電球（蛍光管・HID ランプ）	4,498	4,551	4,656	4,722	5,235	4,732
歯科用アマルガム	328	219	220	150	100	203
水銀体温計	543	1,069	792	587	479	694
水銀柱血圧計	4,425	3,986	3,664	1,890	1,411	3,075
無機薬品	3,200	1,900	1,900	1,700	1,670	2,074
苛性ソーダ製造	0	0	0	0	0	0
農薬	0	0	0	0	0	0
塩化ビニルモノマー製造	0	0	0	0	0	0
総計	15,024	13,535	13,142	10,879	10,495	12,614

化が開始され、2009年にはアルカリボタン電池への水銀ゼロ使用化が開始している⁴⁸⁾。そのため、今後電池への水銀使用量は徐々に減少していくと考えられる。

国内の水銀需要で一番大きいのが電球（蛍光灯、HID ランプ）への使用であり、年間約 4.7 トンとなっている。環境保全の観点から、蛍光灯への封入水銀量の削減が長年にわたり行われた結果、1975年には1本あたり 50mg であったのが 2007年には 7mg まで減少した⁴⁹⁾。HID ランプについても同様に、同一光束での水銀使用量は減少傾向にある⁵⁰⁾。また、一般照明用 LED は 1996 年に実用化されて以来、年々発光効率が向上しており、2008 年には蛍光灯にほぼ匹敵する 100lm/W に達している⁵¹⁾。LED は蛍光灯や HID ランプに比べ配光制御が容易で、光の利用効率を高められる特徴があり、点滅や調光も比較的容易というソフト面の利点も多い。そのため、照明用途への商品化が急速に拡大しており、従来のランプに置き換わることで水銀の需要が減少する可能性がある。

その他、歯科用アマルガムはコンポジットレジンなどへの代替⁵²⁾、水銀体温計は電子体温計への切り替えが進むことで需要量は減少傾向にある。水銀柱血圧計については、近年自動式（電子式）血圧計の生産が増えているために需要は年々減少しつつあるものの、水銀柱血圧計の方が正確に測れるとされており、2006 年には約 3 万個が生産されている。無機薬品の需要は大部分が銀朱である。銀朱は赤色の顔料として古くから用いられており、漆器の着色、朱肉、朱墨などに使用される。この銀朱は現在日本唯一の水銀リサイクル業者である野村興産において年間 1.6 トンが生産されている。その他の水銀化合物の需要は少ない。

2) リサイクル・回収の現状

国内の水銀回収・再生・リサイクル量を表 1-9 に示す。製錬副産物からは約 75 トンが回収されている。特に国内の非鉄業界では、平成 5 年に発足した再資源化部会（野村興産も加盟）によって製錬廃棄物の逆有償処理（有価物の回収）を進めており⁵³⁾、非鉄金属製錬における製錬副産物からの水銀回収量は 66.8 トンと大部分を占めている。電池、照明器具、計器、無機薬品、医療機器、汚泥、建設機材、吸着剤などの製品・廃棄物からは約 15 トンが回収されている。また、乾電池と蛍光管からの水銀リサイクル量は約 200kg と推計されている。蛍光管に関しては、最新の調査により、国内の年間流通量約 63,000 トン（蛍光管重量）に対して約 3 割が回収されている⁵⁴⁾。

表1-9 我が国における水銀の回収・リサイクル量

項目	2003 年 度	2004 年度	2005 年 度	2006 年 度	2007 年 度	5 ヶ年平均
製錬副産物等からの回収量						75 t ～
製品からの水銀リサイクル量						15 t
乾電池からの水銀リサイクル量	0.28	0.26	0.17	0.13	0.10	0.19 t ～
蛍光管からの水銀リサイクル量	0.19	0.18	0.20	0.22	0.22	0.20 t ～

3) 水銀排出インベントリー

貴田らは排出源に関して日本での実測値から得た排出係数を用いて我が国の水銀排出インベントリーの作成を行った(表 1-10)。2002 年の国内における人為的発生源からの排出量は 20～27 トンと推定された。また、同じ排出係数、総括排出係数、排出低減効率を用い、消費量および生産量に 2005 年のデータを用いて算出されたデータでは 21～29 トンと推計された⁵⁵⁾。日本の水銀排出に強く寄与している項目を挙げ

ていくと、燃焼部門では石炭火力発電、産業用石油燃焼ボイラー、医療廃棄物、下水汚泥がほぼ同程度に大きい主要な排出源であり、さらにその他に分類される産業廃棄物の寄与が大きい。また新たな排出源となる自動車シュレッダーダストも一般廃棄物以上に水銀排出に寄与している。製造部門では製鉄、亜鉛製錬、セメント製造の寄与が大きい。焼却部門と製造部門からの排出量はほぼ同程度であり、焼却部門、特に石炭火力発電の寄与が大きいアメリカ⁵⁶⁾よりも製造部門からの排出が多いイギリス⁵⁷⁾に近い排出構成となっている。

2000 年の全世界の人為由来の排出量を推定した Pacyna ら⁵⁸⁾によると、日本の排出量を 144 トンと見積もったが、上記のインベントリー調査が報告されることにより、2005 年の推計では大きく修正されている。この違いは、廃棄物焼却、特

に医療廃棄物焼却を大きく推定していたことによる。つまり廃棄物焼却や医療廃棄物焼却における既報の総括排出係数と比較して、日本ではかなり小さい値となっていることを意味している。日本では廃棄物の焼却量そのものは多いものの、排ガス処理での排出低減効率が高い。例として一般廃棄物焼却施設ではダイオキシン対策による排ガス処理装置の更新(主にバグフィルタ化)によって、排出低減効率が 34.5%(1991 年)から 92.5%(2003 年)と劇的に向上している。このような違いが考慮されず、2000 年の推計では大きく見積もられたと考えられる。

1.3 水銀の長期保管

EU は 2011 年から、アメリカは 2013 年から既に水銀の輸出を禁止することが決まっており、余剰水銀の保管に対する準備もなされつつある。ここでは EU とアメリカにおける水銀の長期保管に関する情報をまとめた。

1.3.1 アメリカにおける地上保管

1) アメリカの現状

アメリカでは国防総省 (Department of Defense ; DOD) のストックとして、4,436 トンの余剰水銀 (金属) を、インディアナ州ニューハーベン、オハイオ州ワーレン、ニュージャージー州ソマービル、テネシー州オークリッジの 4 ヶ所で地上保管している²¹⁾。これらの備蓄はすでに 50 年以上の保管実績があるが、これを長期保管とはみなしていない。民間の回収施設は 1996 年には 12 ヶ所稼働していたが、2002 年には減少して 5 ヶ所だけとなっている。これらの施設の減少は、カナダにおいてより低コストな水銀廃棄物の埋立オプションが可能であることや、需要の減少、水銀価格の低下、規制矛盾によるものである。しかし、規制によっては将来蒸留施設の需要が高まる可能性もあるといわれている⁴⁴⁾。

DOD の備蓄とは別に、テネシー州オークリッジにある T-12 National Security Complex には、エネルギー省 (Department of Energy ; DOE) の管轄の下、約 1,200 トンの水銀が保管されている⁵⁹⁾。水銀の輸出禁止に伴って将来的に発生する余剰水銀の保管・管理は DOE が行う計画となっており、DOD のこれまでの実績にならい、金属水銀の状態で地上保管される予定となっている。

表1-10 我が国における水銀排出
インベントリー (2005)

燃 焼 ・ 焼 却 部 門	石炭燃焼	1.868
	石油燃焼	1.349
	一般廃棄物燃焼	0.098-0.236
	医療廃棄物燃焼	0.57-1.68
	下水汚泥焼却・溶融	0.258-1.48
	産業廃棄物燃焼	2.709-4.2054
製 造 部 門	鉄鋼・製鉄	3.26
	非鉄金属 (亜鉛・銅・鉛・ニッケル)	0.52-4.61
	セメント製造	8.94
	石灰石製造	1.06
	コークス製造	0.886
	パルプ・製紙	0.427-0.652
	その他	2.4<
計 ()は自然由来を除く		22-30 (21-29)

アメリカでは、貯蔵と廃棄を分離提示しており、水銀含有率が 260ppm 以上とそれ以下で層別して対応を示している。製品、産業廃棄物あるいは汚染サイトなどから回収された金属水銀は上記の施設や廃鉱山にて貯蔵する。この回収施設からでてきた廃棄物の処分については、様々な処理・安定化（硫黄を使った硫化やアマルガメーション、硫黄ポリマーセメントを使った SPSS（Sulfur Polymer Solidification/Stabilization）、セレン化などが提案され、試験されている⁶⁰⁾。最終処分先については廃鉱山への投入や資源保全回収法（RCRA）が容認した埋設、海底の数十メートル下への埋設が提案されている。海底への埋設に関しては、少量の取扱いに限られることと国際的取り決めが重要であることが問題である。

表1-11 アメリカにおける50年間の保管水銀量の推定

Source	Years Sent to Storage ^a	Quantity in Metric Tons (tons)
DOE Y-12 National Security Complex in Oak Ridge, Tennessee	2013–2014	1,200 (1,300)
Closure of four chlor-alkali plants or conversion to non-mercury-cell technology	2013–2019	1,100 (1,200)
Waste reclamation and recycling facilities	2013–2052	2,500 (2,800)
Byproduct of gold mining	2013–2052	3,700–4,900 (4,100–5,400)
Total		8,500–9,700 (9,400–10,700)



図1-8 米国エネルギー省による水銀保管候補地

2) 環境影響評価

保管水銀量は表 1-11 のように推計されている⁵⁹⁾。想定期間は 40 年間としている。DOD の 4,436 トンの備蓄は国防兵站局（Defense Logistics Agency ; DLA）によってネバダのホーソン陸軍倉庫に保管される予定となっているため表 1-11 の推計には含まれていない。DOE は 40 年間で発生するこれら約 10,000 トンの余剰水銀を長期保管するため、図 1-8 に示す 7 つの保管候補地を想定し、これらの保管候補地に対する環境影響評価（Environmental Impact Statement ; EIS）を行った⁵⁹⁾。それぞれの保管地に対する影響評価の結果を表 1-12 に示す。表中には地震、水源、社会基盤、環境正義についての評価を示しており、環境影響が無視できない結果となった部分を網掛けで示している。アイダホとテキサスの候補地において環境影響が小さく、その他の要素（周辺の人口密度、鉄道の有無など）も考慮した結果、テキサスの候補地が一番望ましい保管地であると提言した。この結果を踏まえ、パブリックコメントを求めた後、EIS の最終化が図られ、テキサスの候補地が再度最も望ましい候補地として選定されている。

表1-12 各保管候補地における環境影響評価

	Earthquake risk	Water resources	Site infrastructure	Environmental justice
Idaho National Laboratory-RWMC	Risk of slight damage to ordinary buildings	Negligible water use for modifications and operations compared with availability. No impact on water resources from construction or normal operations; located above sole-source aquifer; negligible risk from flooding.	Negligible impact; existing site capacity would easily meet increased utility demands.	None
Hawthorne Army Depot	Risk of considerable damage to ordinary buildings	Negligible water use for modifications and operations compared with availability. No impact on water resources from construction or normal operations; negligible risk from flooding.		None
DOE Kansas City Plant	Negligible risk of damage	Negligible water use for modifications and operations compared with availability. No direct impact on water resources from construction or normal operations, but close proximity to surface-water bodies; existing system protects site from riverine flooding but must be manually operated		A transportation accident at or near the facility could disproportionately impact low-income and/or minority individuals.
DOE Grand Junction Disposal Site	Risk of slight damage to ordinary buildings	Negligible water use for construction and operations compared with availability. No impact on water resources from construction or normal operations; negligible risk from flooding.	Moderate impact; electrical capacity would have to be increased. No public water supply. No rail access.	None
DOE Hanford 200-West Area Site	Risk of slight-to-moderate damage to ordinary buildings		Negligible impact; existing site capacity would meet increased demands.	None
DOE Savannah River Site E Area	Risk of slight-to-moderate damage to ordinary buildings			A transportation accident at or near the facility could disproportionately impact minority individuals.
Waste Control Specialists, LLC				No disproportionate impacts on low income and/or minority individuals
DOE Idaho National Laboratory - INTEC	Risk of slight damage to ordinary buildings	Negligible water use for construction and operations compared with availability. No impact on water resources from construction or normal operations; located above sole-source aquifer; minor risk from riverine flooding.		None

3) 金属水銀の地上保管

主要な水銀保管容器は 2 種類あり、76 ポンドフラスコ（3L 容器で 34 キロ相当）と 1 トンコンテナで

ある²¹⁾⁶¹⁾。フラスコは典型的に鋳鉄かステンレススチールで作られる。DOD の水銀備蓄では、水銀を注入した 6 本の 76 ポンドフラスコを吸収パッドを敷いたドラム缶の中に入れ、これらのドラム缶を積み上げない形で倉庫に厳重保管している⁶²⁾ (図 1-9)。

これに対し、DOE が作成した水銀保管のための暫定ガイドライン⁶³⁾では、76 ポンドフラスコと 1 トンコンテナの 2 種類の容器で保管する計画が立てられている。76 ポンドフラスコは図 1-10 に示すように 49 本入りのトレイに入れられた状態でフォークリフトで運び、図 1-11 に示すような 2 段もしくは 3 段に積み重ねた状態（フラスコの最上部が 12 フィート（約 3.7m）以下）で保管する。また、1 トンコンテナは図 1-12 に示すように 8 個入りのトレイに入れた状態で保管する（1 段もしくは 2 段重ね）。保管施設の概要は図 1-13 に示すとおりである。容器を取り扱うためのエリアが確保されており、右側には 76 ポンドフラスコ、左側には 1 トンコンテナが保管される。10,000 トンの保管を想定した場合、保管スペースとして 13,610m² の面積が必要であり、高さは 6.1m を確保する（保管施設の総面積は約 3.1ha）。倉庫の床は水銀の重量に耐えられるよう鉄筋コンクリート製とし、表面はエポキシ封止剤加工により強度を増すとともに、漏洩水銀を封じ込めるようにする。その他、照明、換気装置、消化システム、監視システムの導入が必要である。これらは新しい建設が必要な場合の建設計画であり、既存の施設に保管する場合は、水銀保管に適した改装が必要となる。



図1-9 アメリカにおける金属水銀の地上保管

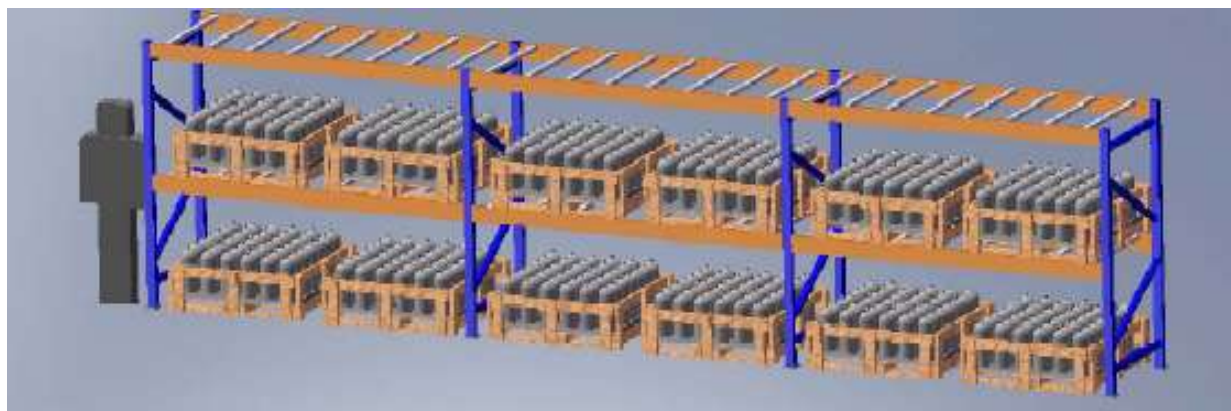


図1-11 水銀保管方式



図1-10 水銀保管容器（76ポンドフラスコ）



図1-12 水銀保管容器（1トンコンテナ）

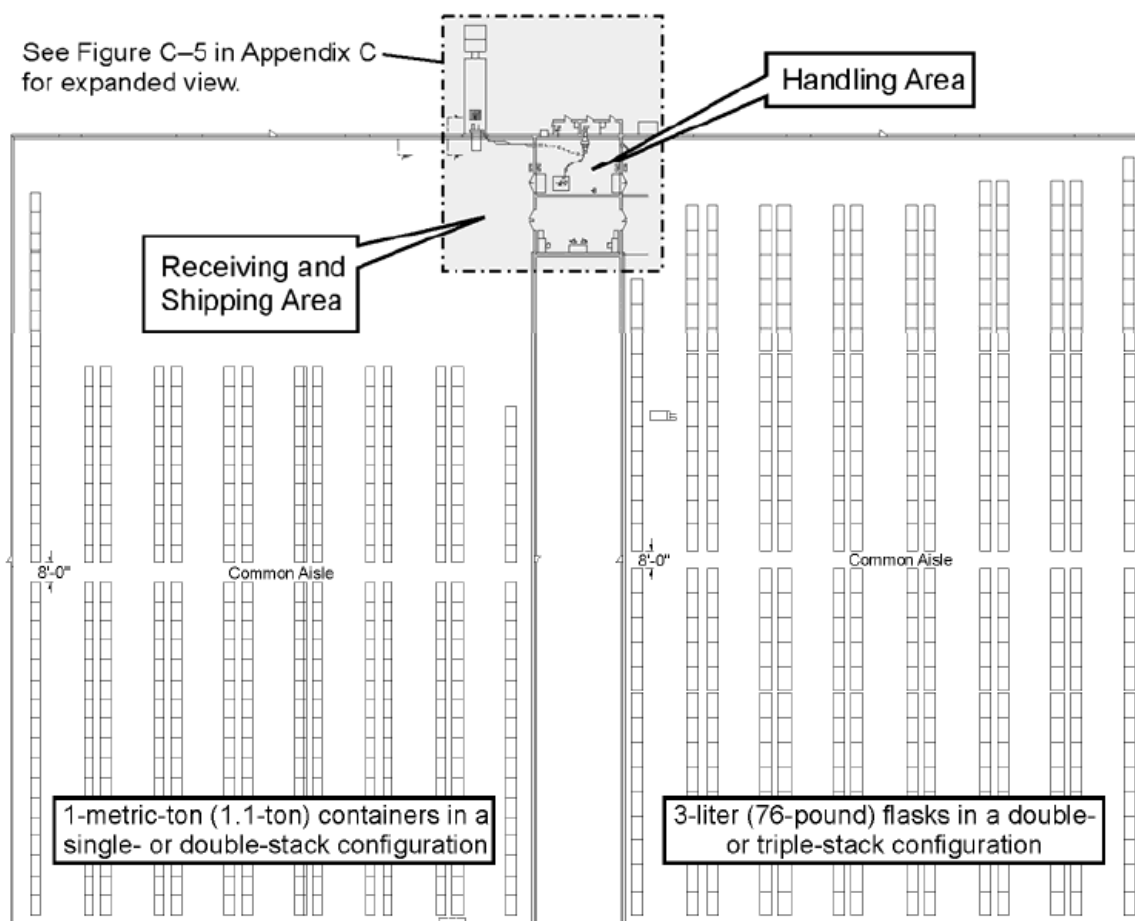


図1-13 水銀保管施設の概要



図1-14 EUにおける有害廃棄物の地下保管

1.3.2 EU の地下保管⁶⁴⁾

1) EU の現状

EU では塩素アルカリ産業界が最大の単独ユーザーであるが、少なくとも 2020 年までに水銀プラントを閉鎖するか他のプロセスに転換することを既に約束しており、これによって 2020 年までに約 12,000 トンの余剰水銀が発生すると予測されている³⁴⁾。

EU では地下の岩塩採掘跡（岩塩坑）（図 1-14）および硬岩盤内に有害廃棄物等の処分が行われており、この経験を基に余剰水銀の保管方法が検討されている⁶²⁾。これらの地下処分場は放射性廃棄物の最終処分場としての検討がなされており、余剰水銀の保管・処分にも適用できる⁶³⁾。表 1-13 に岩塩坑と硬岩盤の性質を比較した⁶⁶⁾。岩塩坑の特徴として、ガスや気体の不浸透性、高い安定性、生物圏との隔離など、廃棄物の保管・処分に適した条件を有しており、金属水銀や水銀化合物の保管にも適していると考えられているが、岩塩であるため水溶性が高いことが欠点である。ヨーロッパには地下の廃棄物処分地として利用されている岩塩坑はドイツとイギリスに計 5 ヶ所あり、ドイツでは水銀含有廃棄物を過去数十年間保管してきた実績があるが、金属水銀や水銀化合物に関しては前例がない。ドイツの Herfa-Neurode の地下処分場は年間 20 万トンの有害廃棄物を受け入れており、その中ではドラム缶に封入した水銀含有廃棄物は保管されている。また、収集・運搬を含めて廃棄物の種類に関わらず全て同じ価格で現時点では 260Euro/ton で受け入れている。一方、深い地下岩盤は、岩塩坑に比べると高い強度を有しており水溶性も低い、特に結晶質岩の場合に亀裂が生じる可能性があり、保管形態が金属水銀の場合には環境への放出が懸念される。地下岩盤内への微量の水銀を含む飛灰などの産業廃棄物の処分実績はあるが、水銀および水銀化合物の保管実績はない。

表1-13 地下岩盤の性質

Properties	Rock Salt	Crystalline (e.g. Granite)
Thermal Conductivity	high	medium
Hydraulic Conductivity	nearly impermeable	very low (without joints) - permeable (jointed)
Mechanical Strength	medium	high
Deformation Behavior	viscous (creep)	brittle
Stability of Cavities	self-stability	high (without joints) - low (intensively jointed)
In-situ-Stress	lithostatic isotropic	anisotropic
Solubility	high	very low
Sorption Capability	very low	medium - high

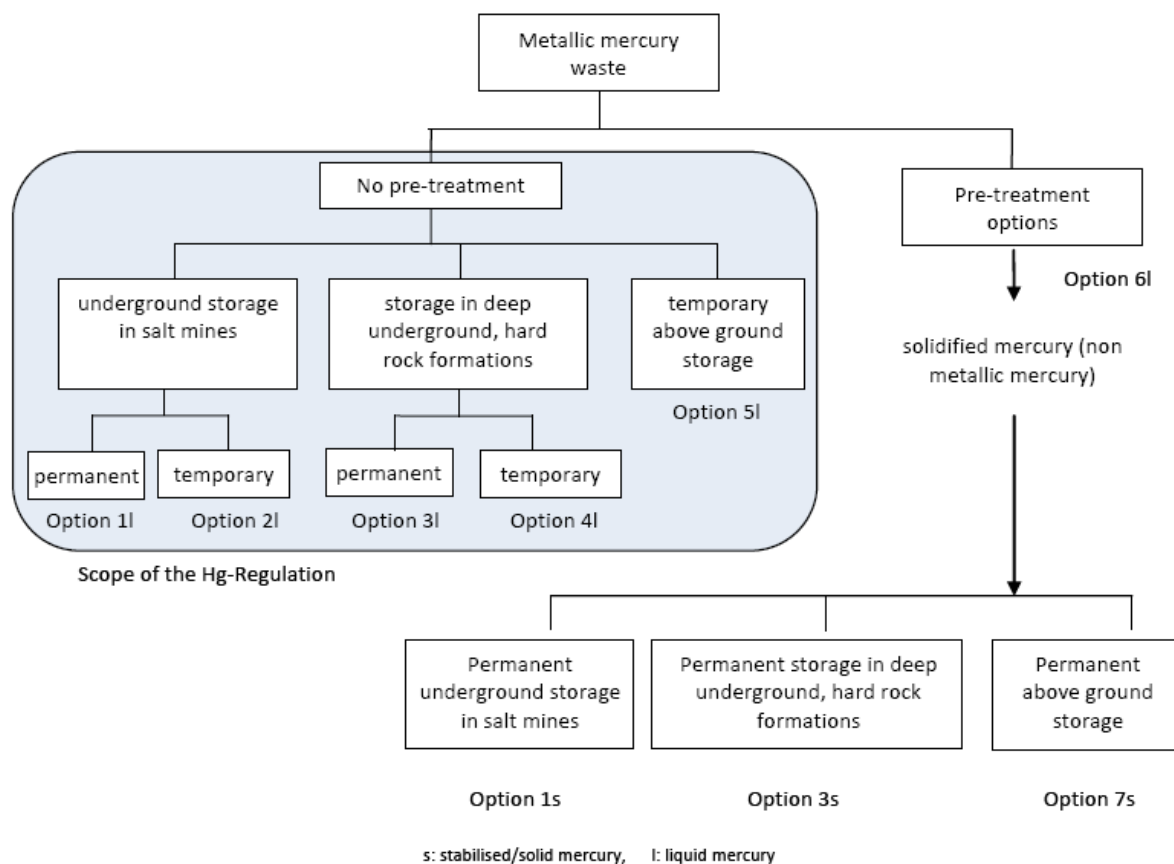


図1-15 EUにおける水銀保管オプションのフィージビリティスタディ

スウェーデンでは地下深部の岩盤内に1,000年の期間で保管する計画をしていたが⁶⁷⁾、2009年、ドイツの既存の地下保管施設に移送する方針を決定した⁶⁸⁾。これは、新たな保管施設の建設には、ドイツの保管施設に移送する場合の約15倍のコストがかかるためである。この決定とともに、スウェーデン政府は水銀の全面的な使用禁止を決定している。また、ノルウェーは、安定化を行えば最大で10%の水銀含有廃棄物が処分可能な地下施設を2ヶ所所有している⁶⁹⁾。

2) オプション評価と保管基準

最新のEUの報告書では、余剰水銀の岩塩坑および硬岩盤内における地下保管および地上保管を想定した各オプション(図1-15)のフィージビリティスタディが行われた⁶⁴⁾。ここでは保管に先立って安定化処理の有無が考慮されており、安定化を行う場合は永久保管のみを想定し、安定化をせずに金属水銀の状態で保管する場合は暫定保管と永久保管の2つのパターンが考慮されている。経済的及び環境的評価に基づいた分析の結果、最終的に下記のオプションが推奨されている。

1. 金属水銀の事前処理(硫黄安定化)後、岩塩坑で永久保管(最高レベルの環境保護、許容可能なコスト)
2. 金属水銀の事前処理(硫黄安定化)後、深い地下岩盤内で永久保管(高いレベルの環境保護、許容可能なコスト)
3. 金属水銀を岩塩坑で永久保管(高いレベルの環境保護、コスト削減効果が最も高い)

現状では永久保管は不可能なため、永久保管が可能になるまで暫定的保管が必要である(時間枠として5年間が推奨されている)。暫定保管オプションとして可能性があるのは岩塩坑および地上施設での金属水銀の暫定保管とされており、金属水銀を深い地下岩盤内で暫定保管するオプションについては望ましくないとされている。これは、岩盤の性質として亀裂が生じやすいため、金属水銀の流出や揮発が起きた場合に生物圏へ侵入する可能性があるためである。

以上のオプション分析の他、保管に関する基準と施設が満たすべき要件の検討が行われた。金属水銀の受入基準は純度が99.9%以上、他の金属(鉄、ニッケル、銅等)の含有率<20mg/kg、ナトリウム含有率<1mg/kg、保管容器の材質はステンレススチールまたはカーボンスチールとされている。また安定化水銀の受入基準は、水銀蒸気圧<0.003mg/m³、欧州規格EN 1247/1-4に定められる溶出試験(液固比10l/kg)の溶出値<2mg/kg dry massとされており、保管場所の最小深度は300mと設定された。

1.3.3 その他の国々

欧米以外の国々においても水銀保管能力の増進を図る必要があり、UNEP パートナリーシップの供給と保管分野では、アジア・太平洋地域、ラテンアメリカ・カリブ海地域、東ヨーロッパ・中央アジア地域における水銀保管プロジェクトが進められている。プロジェクトの活動により、需要量と供給量の将来推計に基づいて各地域における2010-2050年の間に発生する余剰水銀量の推計が行われた。アジア・太平洋地域では2029年から余剰水銀が発生すると予測され、2050年までの累積保管水銀量は約5,500トンと見積もられた⁷⁰⁾。ラテンアメリカ・カリブ海地域では2013-2050年の間に約8,000トン⁷¹⁾、東ヨーロッパ・中央アジア地域では2011-2017年の間に余剰水銀が発生し、2050年までに累積量が2,300-10,000トンになると予測されている⁷²⁾。現在は、これらの地域における水銀長期保管に関するフィージビリティスタディが進められている段階である⁷³⁾⁷⁴⁾。

1.4 水銀安定化技術のレビュー

金属水銀および水銀含有廃棄物の安定化手法は大きく以下の3つに分類される⁶⁴⁾⁷⁵⁾。

- a. 硫化およびセレン化
- b. アマルガメーション
- c. 不溶性基質を用いた安定化（セメント、リン酸塩セラミック、マグネシアバインダー）

いずれも金属水銀および酸化水銀をより溶出性、揮発性の低い化合物へ変換するものである。本研究では硫化による金属水銀の安定化を対象とするため、この技術を中心にレビューする。

1.4.1 硫化およびセレン化

1) Cinnabar と Metacinnabar

硫化手法では金属水銀を単体硫黄およびチオスルファートやパイライトのような硫黄含有化合物と反応させることで硫化第二水銀（以下、硫化水銀とする）を生成する。



水銀が酸化された形態 (Hg^{2+}) で存在する場合、硫化水銀を生成するには硫黄含有化合物が必要となる。



この場合の硫黄含有化合物としては硫化水素 (H_2S)、 Na_2S のようなアルカリ硫化物、チオール ($-\text{S}-\text{H}$ 基を持つ有機化合物) が挙げられる。元素水銀は硝酸のような強酸で酸化されたのち、 HS^- と反応し硫化水銀となって沈殿する⁷⁵⁾。

室温における硫化水銀には黒色と赤色の2つの安定な形態が存在する（結晶構造の違いによる）。

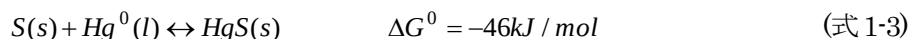
- ・ $\alpha\text{-HgS}$ cinnabar(red)
- ・ $\beta\text{-HgS}$ metacinnabar(black)

メタシナバーは熱力学的にシナバーよりも不安定であるが、非常に幅広い温度範囲で主要な生成形態であり、メタシナバーを熱するか、ポリ硫化アルカリあるいは塩化第一水銀の水溶液で浸漬するとシナバーへと変化する⁷⁶⁾。どちらの形態も水に対してほぼ不溶性の性質を持つ。

2) 硫化水銀の形成しやすい条件⁷⁷⁾⁷⁹⁾

Svensonn らは、シミュレーションによって硫化水銀の形成に望ましい条件の探索を行った。この研究が行われた当時、スウェーデンでは地下の基盤岩中に水銀を長期保管することを想定していた（現在はドイツの地下保管施設に移送することが決まっている）。Svensonn によるこの研究は、地下の環境下で硫化水銀を安定に保管することを想定したものである。地下の環境は放射性廃棄物の地層処分プログラムによる調査が行われており、これによると地下水は $\text{Na}-\text{Ca}-\text{HCO}_3$ に支配されており、pH は 7.2-8.5、還元電位は $\text{pe}=5.46\text{-}1.143\text{pH}$ である。有機物の濃度は非常に低く、0.1mg/l 以下である。pH に関しては、コンクリート構造物（保管のための遮蔽材）が存在することで pH=11 まで上昇する可能性があり、また、海水の浸入によって塩素濃度が非常に高くなることも考えなければならない。

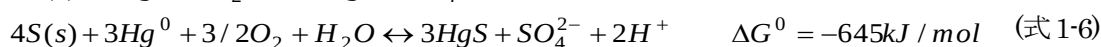
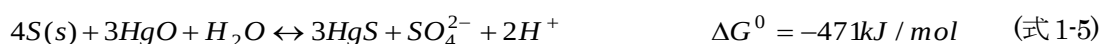
以下に示す式は ΔG^0 が負の値をとるものは右方向へ反応が進むことを意味し、全て 25°C1 気圧を想定したものである。硫化水銀が生成する基本的な反応は次式 1-3 に示される。



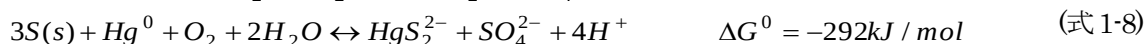
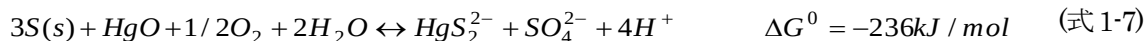
この反応では自由エネルギー変化が負の値となるので、元素硫黄と金属水銀を混合することで自発的に硫化水銀が形成されることを意味する。しかし、酸素が存在すると、次式 1-4 のように硫化水銀は再び硫黄と酸化水銀に分解される。



また、水が存在する時、余剰の硫黄は硫化水銀の生成とともに SO_4^{2-} を形成し、次式のように pH の低下をもたらす。



1-5、1-6 式はアルカリ条件下で硫化水銀が生成しやすいことを意味する（水素イオンが消費されるため）。ここで、アルカリ条件が $Ca(OH)_2$ で支配されている場合、難溶性の $CaSO_4$ が沈殿することでさらに硫化水銀の生成が促進される。また、硫黄と水銀のモル比 (S/Hg) は 1.3 が望ましいことがわかる。しかし、アルカリ条件では余剰の硫黄は水溶性の二硫化水銀 (HgS_2^{2-}) を形成する危険性があり、式 1-7、1-8 の反応式からわかるように二硫化水銀の形成はアルカリ条件下で促進されるため、過剰の硫黄が生じないようにしなければならない。



保管を想定した場合、遮蔽材としてコンクリートを用いる場合にはアルカリ条件となる。そこで、アルカリ条件下での硫黄と水銀のモル比の違いによる影響を調べるため、 HgS_2^{2-} 以外の多硫化水銀は無視し、室温 (25°C) を想定したシミュレーションを図 1-16 に示す。(a)は元素硫黄と金属水銀を反応させた場合であり、pH が 7 から 3.6 まで低下した。そのため、アルカリ条件を維持するために 3 モルのカルサイト ($CaCO_3$) を加えて計算し直したものが(b)である。pH は 3.6 から 6.4 に上昇し、モル比が 1.5 以上の範囲で HgS_2^{2-} の濃度が $10^{-17}M$ から 10^{-10} まで上昇した。このことから、モル比よりも pH の方が HgS_2^{2-} の濃度上昇に大きく影響することがわかる。そこで pH を 9.0 に固定したものが(c)、10.9 に固定したものが(d)である。モル比が 1 以上の範囲では HgS_2^{2-} の濃度が大きく上昇し、 $10^{-6} \sim 10^{-5}M$ となった。また、pH=10.9 においては水溶性の Hg^0 がモル比 1.5 以上において 10^{-9} となり、pH が高いほど溶出レベルが大きくなることがわかる。

以上のことから、硫化水銀の形成には無酸素、アルカリ（水が共存する場合）、水銀と硫黄のモル比 (S/Hg) 1.0～1.3 が望ましい条件であるといえる。これらのシミュレーション結果は、37 ヶ月間の長期的な実験によって裏付けられている。

3) 硫化水銀の製法

シナバーは日本では辰砂と呼ばれ、古来より高級な赤色顔料として人工的に製造されており、朱肉や神

社の塗装に用いられてきた。製法は下記のような手法による（詳細なプロセスは特許化されているため不明）⁸⁰⁾⁸¹⁾。

- (1) 鉄製の容器に、水銀と硫黄、苛性カリまたは苛性ソーダを加え蓋をし、半日ほど蒸気を加えて熱しながら振動を加えることで化学反応を促進させる。
- (2) 生成した朱を別の容器に移し、水を換えて洗浄し、酸を加え蒸気で熱し中和反応を促進させる。
- (3) 数度石臼にかけて粒度を揃えると同時に不純物を取り除く。
- (4) 朱を焙烙に移し、一昼夜炉にかけて乾燥させる。

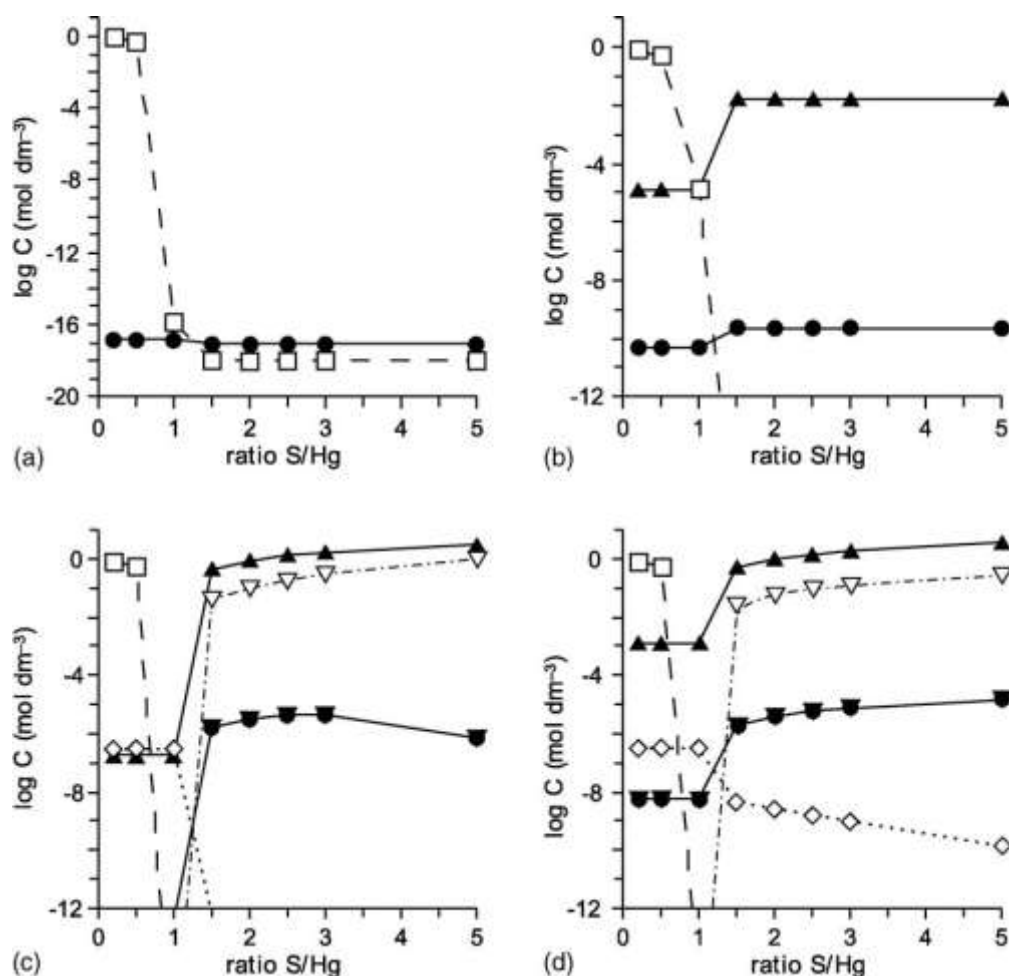


図1-16 モル比S/Hgの違いによるHg+Sの反応生成物（25℃,無酸素条件下）

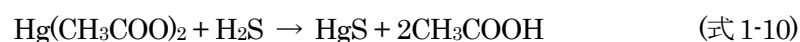
- (a) $\text{Hg} + \text{S}$, (S/Hgが1.5以上においてpHが7.0から3.6に低下)
- (b) $\text{Hg} + \text{S} + \text{CaCO}_3$, $\text{Hg}:\text{Ca} = 1:3$, S/Hgが1.5以上においてpHが9.9から6.4に低下
- (c) $\text{Hg} + \text{S} + \text{Ca}(\text{OH})_2$, pHを9.0に維持
- (d) $\text{Hg} + \text{S} + \text{Ca}(\text{OH})_2$, pHを10.9に維持
- (□) $\text{Hg}(\text{metal})$; (●) HgS_2^{2-} ; (▲) $\text{S}(-\text{II})$; (▽) CaSO_4 ; (▼) $\text{Hg}(+\text{II})$; (◆) $\text{Hg}(\text{aq})$.

上記の苛性カリ、苛性ソーダは多硫化カリウム、多硫化ナトリウムのことであり赤色の硫化水銀を得るために発色剤として添加される。朱の顔料には、赤みが強い方から、本朱・赤口・淡口・黄口の4種類があるが、発色剤に苛性ソーダのみを用いれば本朱、苛性ソーダとカリを併用すれば赤口、苛性ソーダ、カリを併用し低温で反応させれば淡口、苛性カリのみで低温反応させれば黄口が得られる⁸²⁾。その他、硫化水銀の製法を以下に列挙する⁴³⁾。

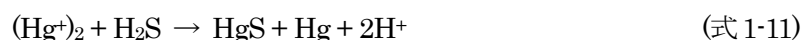
- (a) 水銀を五硫化カリウムの濃厚溶液と加熱する。



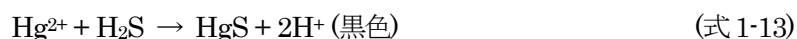
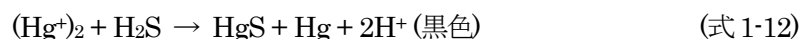
- (b) 酢酸第二水銀の加温溶液に、酢酸と過剰のロダン化アンモニウムまたはチオ尿素の存在のもとで硫化水素を通じて得る。



- (c) 第一水銀塩の水溶液に硫化水素を通じて得る。



- (d) 中性または酸性の第一あるいは第二水銀塩の水溶液に硫化水素を通じて得る。



これらの手法では、プロセスで大量の水銀含有廃液（二次廃棄物）が発生するという欠点がある。

4) 硫化による安定化技術

金属水銀の安定化を目的とした硫化技術に関してはこれまでに種々の方法が検討されてきた。これらの技術について章末の表 1-14 a)・c)にまとめた。主な技術として、硫化水銀への変換は、液体硫黄へ液体水銀を溶解させる（SPSS 法）、気体状水銀と気体状硫黄を反応させる（気相合成）、液体水銀と固体硫黄を混合する（せん断、ミリング）という3つのアプローチが挙げられる。

(1) SPSS 法 (Sulfur Polymer Stabilization/Solidification)

Fuhrmann ら⁸³⁾は、硫黄に少量の有機物（ジシクロペンタジエン）を混ぜて固化させた硫黄ポリマーセメント（Sulfur Polymer Cement ; SPC）を用い、金属水銀を硫化すると同時に、固化体を形成して安定化する手法を検討した。この技術は SPSS 法（Sulfur Polymer Stabilization/Solidification）と呼ばれる。日本では SPC は硫黄固化体として知られており、溶融硫黄に添加剤を加えて改質硫黄とし、これに鉄鋼スラグなどの骨材を加えることで固化するものである⁸⁴⁾。通常のコングリートはアルカリ性であるのに対し硫黄固化体は中性であるため、耐酸・耐腐食性に優れる。

安定化は攪拌機の上に設置された鉄製のドラム容器の中で行われた。ドラム容器は温度制御ができるようになっており、容器には反応によって生成した気体を逃がすための窓が付いている。また、反応中はアルゴンガスを流すことで SPC の燃焼と酸化水銀の生成を防いだ。金属水銀と SPC は等しい重量を入れることで SPC の方が元素水銀の約 6 倍のモル量となり反応速度が早くなる。攪拌開始とともに容器温度を 40℃まで上昇させ、硫化水銀を完全に生成させる。硫化水銀が完全に生成したことを確かめるために遠心分離操作を行い、遠心管壁に水銀の層が形成されないことを確かめる。硫化水銀が完全に生成されたら攪拌を続けながらさらに SPC を加え、容器温度を 135±5℃まで上昇させて SPC を溶解させる。均一な混合体となったら、これを金属容器に移して冷却し生成物を得る。

生成物質は重量割合で 33%の水銀を含有していた。また、添加剤として硫化ナトリウム 9 水和物やトリイソブチルホスフィンスルフィドを加えたところ、硫化水銀の形成にかかる時間が 16 時間から 8 時間に短縮され、シナバーの形成が確認された。特に、硫化ナトリウムを 3%添加した場合は、TCLP 溶出量が $1.3\mu\text{g/L}$ と一番小さくなり、硫化反応が促進される。この結果は米国の環境基準 0.2mg/L を満たしているうえ、生成物質は固化体として得られることからハンドリング性に優れている（硫化水銀の粉体は取扱いが困難）。また、SPSS 法はパイロット試験や汚染土壌に対する試験（含有率 60%まで対応可能）も行われており実用化の高い技術であるが、生成物質中に有機物が含まれることや反応が不十分な場合があることなどの欠点もある⁵³⁾。

(2) 気相合成⁵⁴⁾⁸⁵⁾⁻⁸⁷⁾

アメリカの大手水銀リサイクル業者である Bethlehem Apparatus や、ドイツのリサイクル業者 DELA では、回収した金属水銀を気相合成によって硫化する手法を用いている。DELA のプロセスによると、窒素で満たした真空ミキサーを $0.9\text{bar}(90\text{kPa})$ 以下まで減圧し、必要量の硫黄を添加したのち 580°C (Bethlehem は約 420°C) まで加熱する。この中に、硫黄に対し化学量論比よりわずかに少ない金属水銀（硫黄に対する水銀の重量比が $0.168\text{-}0.176$ ）を投入すると数時間で硫化水銀が生成し、この気体を室温まで冷却して凝縮することで硫化水銀を得る。Bethlehem Apparatus では気相合成で得た粉体状の硫化水銀をポリマーと混合することでペレットを形成し、取扱いやすいように加工している。これらの生成物質は自然に生起する硫化水銀と同等の性質を有し、カナダにおける埋立基準(TCLP 法で 0.04mg/L)⁵⁴⁾を満たすことが確認されている。気相合成は短時間で反応が終了するため、他の技術に比べ処理能力が非常に大きく、年間約 1,000 トンの金属水銀を処理することができる。

(3) セン断およびミリング

この技術は意図的に熱を加えずに物理的接触によって反応させるものである。これは実験室規模のみの検討しか行われていない。

Oji⁸⁸⁾は、2つの高速せん断プロペラがついた反応容器に粉末硫黄と放射能汚染された金属水銀を投入し、プロペラを回転させて攪拌することで硫化水銀の形成による安定化を試みた。初期の生成物質はメタシナバーであり、反応熱による温度上昇およびプロペラの回転速度の上昇とともにシナバーへの変化が見られた（プロペラの回転速度 $<5,000\text{rpm}$ かつ容器内温度 $<50^\circ\text{C}$ ではメタシナバー、プロペラの回転速度 $>5,000\text{rpm}$ かつ容器内温度 $>270^\circ\text{C}$ ではシナバー）。また、生成物質の溶出試験（TCLP 試験）では、硫黄と水銀の重量混合比（S/Hg）が 0.24 以上において米国の環境基準 0.2mg/L を下回る結果（ $10\mu\text{g/L}$ 以下）となった。この技術では、反応中の温度上昇により硫黄の発火が見られたことから、低温で合成できるメタシナバーのほうが望ましいとされている。

最近の研究では、Lopez ら⁸⁹⁾⁹⁰⁾により遊星型ボールミルに金属水銀と粉末硫黄を入れ、ミリングによって安定化する手法が検討された。この手法では、遊星ミルによる強い衝撃によって金属水銀が分散して小さな球状となる。これにより金属水銀の表面積が大きくなることで、硫黄との物理的接触面積が増えて化学的反応が促進される。250ml 容器に 25g の金属水銀と 25g の硫黄を入れた場合 60 分で反応が終了し、生成物質はメタシナバーとなった。このときの TCLP 溶出量は $3.1\mu\text{g/L}$ となり、99.99%の反応率が得られた。この手法は極めてシンプルであり、ほぼ常温で合成できることが大きな利点である。

5) セレン化

硫化水銀と同様に極めて不溶性の化学形態としてセレン化水銀が挙げられる。これは金属水銀とセレンから形成される。



セレン化水銀はチーマナイト (Tiemannite) と呼ばれる鉱物として知られている。セレン化水銀は室温では混合によって生成されないため、気相反応および Hg をイオン化した後に液相で反応させなければならない⁷⁵⁾。

1.4.2 アマルガメーション

水銀は室温で唯一液体である金属であり、鉛、銅、亜鉛、ニッケル、コバルトのような他の金属と接触させるだけで容易に合金を形成する特性を持ち、水銀との合金はアマルガムと呼ばれる。このアマルガメーションを用いた水銀安定化技術の詳細は表 1-15 にまとめた⁹¹⁾⁻⁹⁷⁾。水銀および水銀含有廃棄物は亜鉛や銅の粉末と混合することで次式のようにアマルガムを形成する。



これらのアマルガムは固体もしくは柔らかいペースト状の物質である。アマルガメーションは化学的プロセスではないため短時間で処理することが可能だが、生成物質からの水銀蒸気圧は金属水銀とさほど変わらない。そのため、アマルガメーションはカプセル化技術とともに用いられることが多い。また、高効率化のために希硝酸が用いられることや、アマルガメーションに用いられる金属は多くが高価なものであるという欠点が挙げられる。

1.4.3 不溶性基質を用いた安定化

この手法は、様々な種類の廃棄物に対する安定化・固化が成功しており、関連する技術を表 1-16 a)-c) にまとめた。最も一般的な手法として、ポルトランドセメントを用いたプロセスが知られている⁹⁸⁾⁻¹⁰³⁾。ポルトランドセメントは、水酸化カルシウム、ケイ酸カルシウム、アルミン酸塩などの化学物質や鉱物の混合物である。これらの物質を水と混合することでスラリーが生成され、時間とともにカルシウムシリケート水和物 (CSH) の 3 次元構造が形成することでスラリーは硬化する。ここでセメントや添加物 (飛灰や溶鉱炉スラグ) の影響で、残存する間隙水の中にアルカリ性の媒体が残り、重金属は不溶性の水酸化物を形成する。また、いくつかの金属は CSH 基質の中に包含される。

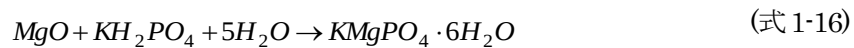
同様の原理がソレルセメント (マグネシアセメント) にも適用できる¹⁰⁴⁾⁻¹⁰⁶⁾。酸化マグネシウムが溶解した塩化マグネシウム (もしくは他の水溶性マグネシウム化合物) と反応すると、次式のように水酸化マグネシウムクロリドが形成される。



生成した間隙水はほぼ中性となり、多くの重金属の溶出性を低くすることができる。

他の安定化物質としてリン酸塩が知られている¹⁰⁷⁾⁻¹⁰⁹⁾。酸化マグネシウムをリン酸やリン酸水素の溶解

物と混合すると固体のリン酸マグネシウムが形成される。



鉛 (Pb^{2+}) や水銀 (Hg^{2+}) のような重金属は不溶性のリン酸塩を形成し、リン酸マグネシウムの不浸透性基質の中に取り込まれる。

表1-14a) 硫化およびセレン化による安定化技術

名称	プロセス	生成物質	備考	参考文献
DELA, Germany	- 真空ミキサーを用いる - 窒素でミキサー内の空気を追い出す - 吸引によって90kPa以下にした後、必要な量の硫黄を加える - ミキサーを580℃以上に加熱する(水銀気化のため) - 化学量論比から必要となる水銀を加える(低温では化学量論比が適用できない) - 高温では数分で完全に水銀が硫化物となる - 生成したガス状硫化水銀を冷却して凝縮させる	- 黒色と赤色硫化水銀の混合物 - 溶出試験: 0.05mg/l以下 (平均0.009mg/l) - 水銀蒸気圧: 定量下限以下 (<0.003mg/m³) - DELAは生成物に毒性はなく、非有害廃棄物と分類 - 埋め立て処分基準を満たす	- プロセスは気密性 - 平均20N³/hのガスフローは水銀除去のための多段階フィルタを備えている - 通常運転では水銀と硫黄は完全に反応し、ガス中の水銀は検出されない - 回分式 (500kg/day) - 最大処理能力: 3-6t/day 2010年から稼動予定	75 87
STMI, Gif sur Yvettes, France	- モーター付きの丸底フラスコに硫黄と水銀を入れて50rpmで2時間回転 (スピードが上がるほど反応速度は遅くなる) - モル比はHg: S=1: 1~1: 3 20℃から反応が始まるが、60~80℃に加熱する方が好ましい - 水銀が汚染されている場合は装置内で蒸留が可能 (90~110℃)	- 黒色の粉末 (メタシナバーと硫黄の混合物) 2~24時間の混合の後、気相の水銀濃度は70~200μg/m³ - 溶出試験の結果は0.46~0.74mg/l - フランスの保管基準を満たす結果となった	- 試験段階 - パッチ式で1kgの水銀を処理	110
CENIM, Spain	水銀と硫黄を遊星ボールミルに入れ、400rpmで15分~3時間混合攪拌	- メタシナバーと硫黄の黒色混合物 - 攪拌時間60分までは生成物質からの水銀溶出量は減少 120分以上攪拌すると溶出量は増加 (酸化水銀の生成) - TCLPによる溶出量は0.002mg/l - 元素水銀のTCLP溶出量は8960mg/l		89 90
Bethlehem Apparatus (USA)	- 生成した硫化水銀を、企業独自のポリマーと混合することで、7×7mmのペレットを形成する - 詳細なプロセスは企業秘密	- 生成したペレットは自然に生じる赤色硫化水銀 (シナバー) と物理的・化学的性質が等しい - 生成物質には元素水銀が全く残らず、気相の水銀も検出されない - カナダの埋め立て基準を満たす	- 初期の計画では年間1000トンの水銀を処理することができるよう設計された - 現在の稼動規模は不明である - 約420℃で気相合成 - 粒度の違いで赤色度が変化	54 85 86
湿式法	- 無機化学のテキストにある古典的な硫化水銀の製法 - 水銀を塩酸に溶かす - 酸は液体水銀の性質に打ち勝つための酸化剤 (硝酸など) もしくは強い還元剤 (塩酸) でなければならない - Na₂SやK₂Sなどの水溶性硫化物を加える	黒色のメタシナバー	- このプロセスでは大量の二次廃棄物 (酸や水銀汚染された水) が発生する - ガス状の硫化水銀も発生する	75 93

表1-14b) 硫化およびセレン化による安定化技術

名称	プロセス	生成物質	排出	参考文献
振とう法	- 粉末硫黄と元素水銀を塗料攪拌機に入れ、縦方向に1時間、横方向に1時間振とうする - 硫黄は水銀よりも重量で50%多く投入する - シェーカーにはステンレススチール製のボールを投入する	- 生成物質はXRDにより硫化水銀と同定された - TCLP溶出試験の結果は0.0008mg/l以下となった(RCRAの基準値0.2mg/lを大きく下回る) - 生成物からは約300ppmの元素水銀が検出された(99.96%以上の水銀が硫黄と反応した) - 気相中の水銀濃度は0.006~0.0012mg/m³であった(平衡時間72時間) - 試薬の硫化水銀の水銀蒸気圧はさらに低くなった(生成物質内に元素水銀が残留している) - 生成物質中の水銀含有率は86%	1kgのバッチ方式	93
放射性水銀の硫黄、セレンによる固定化	- 破砕中性子源研究センターでは大量の放射性水銀が発生する - ガラス製の装置で水銀を硝酸に溶かす - 水溶性の硫化アンモニウム(必要ならば硫化水素も)を加え、硫化水銀として沈殿させる - 反応容器は2000cm³、循環水による外部からの温度制御が必要 1回あたり1000cm³が限度 - 生成した硫化水銀をポリシロキサン基質に埋め込むことで水銀の溶出量を減少させることができる	- 生成物質はメタシナバー - ポリシロキサン基質に埋め込んだ場合の溶出量は0.02mg/l以下	- 多量の放射能汚染された水が発生する - 現在のところ、このプロセスは非放射性の水銀に対する実験段階である(2リットル) - 何トンもの放射性水銀を扱うためのスケールアップは困難	111
硫黄ポリマーセメント Brookhaven National Laboratory	- 元々は水銀を含有する放射性廃棄物の処理方法であるが、元素水銀を含む全ての水銀含有廃棄物に適用可能である - 水銀含有廃棄物(または元素水銀)を粉末状の硫黄ポリマーセメント(SPC: 95%の硫黄と5%の有機性重合調整剤)と不活性雰囲気中で混合する - 混合比は0.2~3.0、攪拌時間は4~8時間 - 塩化水銀のような水溶性化合物を交換するために硫化ナトリウムやトリイソプロピルホスフィンスルフィドのような安定剤を0.5~20重量%加える - 生成物質は溶解のために120~150℃に加熱される - 粘度の上昇および水銀を完全に硫化させるためにSPCをさらに加える - 溶解状態の生成物質は鑄型に入れて成型することが可能	- 生成物質はXRDにより硫化水銀(シナバーおよびメタシナバー)と同定 - pH2~10で溶出試験を行った結果、pH12で溶出量25ppbを越えた - TCLP試験の結果、溶出量は0.025mg/l以下であった - 放射能汚染された水銀を用いた場合、生成物質の気相中濃度は0.6mg/m³であった 4500ppmの水銀汚染土壌を処理した場合、気相中濃度は処理前で18mg/m³であったのに対し、処理後は0.02~0.033mg/m³となった	- 試験段階で62kgの放射性の原子状水銀を処理することに成功した 1ポンド処理するあたりに0.12米ドルのコストがかかる(1kgあたり0.27ドル) - 水銀含有廃棄物を1時間当たり1000ポンド処理する場合にかかるライフサイクルコストは1kgあたり2.3米ドルであり、その89%は廃棄にかかるコストである 5000トンの液体水銀を処理する場合、新しい埋立地への処分を含めたコストは1kg当たり15米ドル	83 98 112 113 114 115

表1-14c) 硫化およびセレン化による安定化技術

名称	プロセス	生成物質	備考	参考文献
ADA Technologies	- この技術は放射性の水銀含有廃棄物を処理するもので、元素水銀とともに水銀化合物も処理するためのものである - 元素水銀 - 二重反転プロペラを備えた混和機の中に粉末硫黄（10～500 μm）を投入する - 攪拌開始後、水銀を投入し5～10分間攪拌する - 増量剤（砂など）を添加後、10～30分間攪拌を継続する - 硫黄試薬と水銀化合物の反応を促進するための多硫化物を添加し、攪拌をさらに60～120分継続する - 反応の終点は硫黄と水銀が反応することによる発熱が起こらなくなった時点で合図となる - 全プロセスにわたって加熱は必要ない - 水銀含有廃棄物 - 水銀濃度が260ppm以上、固体成分が50重量%以上の粒子状水銀含有廃棄物に適用 - 最初に0.4～2重量%の粉末金属（亜鉛、スズ、銅）を廃棄物に加え、酸素存在下で20分～数時間激しく攪拌する - その後水銀1モル当たり1～3モルの硫化物および多硫化物を加えさらに数時間攪拌する - 余剰の硫黄を不溶性の硫化鉄に変換するため、鉄含有化合物を加える - 廃棄物にオイルやPCBsなどの非水溶性液体を含む場合は拡散剤を投入する	- 最終生成物は600ppmの元素水銀を含む - 溶出試験は0.1mg/L以下となった - 砂や多硫化カルシウムを入れないと未反応の金属水銀が多く残る結果となった - 水銀含有廃棄物の方法のケースは、水銀だけでなく他の重金属にも効果があり、溶出試験の結果はRCRAの基準以下であった		116 117 118 119 120 121 122
Mercury sulphide by shearing (Westinghouse Savannah River Co.)	- 金属水銀と粉末硫黄（重量比5:1）を、19000rpmの回転速度を持つ高速せん断ミキサーで攪拌 - 装置は酸化水銀の生成を防ぐために不活性雰囲気下で運転 - ミキサーのオーバーヒートを防ぐために冷却作業が必要 - 低回転数では黒色硫化水銀が生成、5000rpm以上では赤色硫化水銀が生成 - オーバーヒートと発火の危険性から、低回転数の方が望ましい。	- 生成物質は黒色硫化水銀および赤色硫化水銀の粉末であった - 生成物質の溶出試験の結果、重量比S/Hgが0.24以上においてTCLPの基準（0.2mg/L）を満たす結果となった - 気相中の水銀は検出限界（10mg/m³）以下であった		88
Stabilization of mercury as mercury selenide (Boliden Mineral, Sweden)	- 廃棄物から熟処理により水銀を抽出し、ガス状セレンと反応させることで固体状のセレン化水銀を生成する - 水銀含有廃棄物を回転炉において、金属水銀が全て気化する温度まで攪拌しながら加熱する - 水銀量に対応した量のセレンを投入する（平均水銀含有率2%の電池では、廃棄物：セレン＝10：1） - 即座にセレン化水銀が生成するのを防ぐために炉の温度は高温に保つ（600～850℃） - 一方、酸素含有ガスは酸化セレンの生成を防ぐために低温に保つ（不活性ガスを流すもしくはSO₂のような還元ガスを加える） - 水銀が除去された廃棄物はガス相と分離し、ガス相を冷却することでセレン化水銀を凝固させる - 全プロセスは閉鎖系	1mの長さの炉で実験された - 処理能力は100g-batteries/hour - スケールアップされたかどうかは不明 - コストは不明だが、電池100g中に含まれる水銀2gをセレン化するのに必要なセレンの量10gとすると、セレン価格40～60米ドル/kgとして200～300米ドル/kg-Hgと計算される		75

表1-15 アマルガメーションによる安定化技術

名称	プロセス	生成物質	参考文献
Mercury Amalgamation (Ecoflo, Greensboro, NC, USA)	- 液体水銀をデイスボーターザブルボトルかコンテナの中に入れ、アマルガメーション物質とともに混合する。 - 水銀：アマルガメーション物質＝1：3が望ましい - アマルガメーション物質は銅、ニッケル、亜鉛、硫黄粉末 - ペイントミキサーを用い、少なくとも5～15分攪拌 - 粉末メタルは40分、粉末硫黄は20分が望ましい	- 粉末固体が生成 - USEPAの基準を満たす	91
Stabilization of liquid mercury (Institute of Gas Technology, Des Plaines, IL, USA)	- 粉末銅を塩酸塩化アンモモニウムの希釈液に浸すか、水素ガス中で500～700℃に加熱することで酸化物およびその他の化合物を除去する - 銅粉末に、生成物中の含有量が重量％で50～80%になるように水銀を加え攪拌する - 室温で1～2日でスラリーが徐々に固くなる	- 生成物質は硬質の合金 - 溶出性および揮発性についての情報はない - Ecofloプロセスに比べ、本プロセスのアマルガムは50wt%以上の水銀を含有する	92
Amalgamation with zinc or copper	- 核施設の除染および閉鎖によって放射性水銀および水銀含有廃棄物が発生する。アメリカではこれらの残渣を処理する手法としてアマルガメーションが用いられている。 銅アマルガム 325メッシュの銅粉末を硝酸で洗浄したのち、ステンレススチールのボールミルで粉砕する 65wt%の水銀を含むように金属水銀を加える - 混合物を45分ミルで粉砕し、生成したペースト状物質をさらに45分粉砕する 亜鉛アマルガム 325メッシュの亜鉛粉末を硝酸で洗浄したのち、ステンレススチールのボールミルで粉砕する 45wt%の水銀を含有するように金属水銀を加え、2時間攪拌する	- TCLP試験の結果、銅アマルガムは0.02～0.1mg/L、亜鉛アマルガムは0.09～6.3mg/Lとなつた - 亜鉛アマルガムは基準値 (0.2mg) を超過 - ヘッドスペース分析の結果、銅および亜鉛アマルガム上部の水銀蒸気圧は金属水銀とほぼ同程度であった - 銅アマルガムは最大で73wt%、亜鉛アマルガムは50.6%の金属水銀を含有できる	93 94 95
Two-stage stabilization with copper powder and Portland cement (British Nuclear Fuels)	- 粉末銅でアマルガメーションを行ったのち、ポルトランドセメントで固化する - 放射性廃棄物の安定化および廃棄のための手法である - 水銀と粉末状のメタルを混合する (銅が望ましい)。 - 重量比(Hg/metal)で1：1～1：4 (2：3が望ましい) 0.01～1M (0.1Mが望ましい) の硝酸にアマルガムを浸す。アマルガム重量：硝酸の体積＝1：2～2：1 (1：1が望ましい) - 反応が完全に終わるまでアマルガムを5～15分攪拌する (反応の終点は金属水銀の液滴が消失する点) - 生成したスラッジとポルトランドセメント (OPC)を重量比で2：1～1：4 (1：1が望ましい) となるように混ぜる - 充填剤として高炉スラグや石灰、シリカ、燃料灰を加えてもよい - 生成物質を48時間養生した後、廃棄することができ	- 生成物質は均質なコンクリート体であり、物性についての情報はない - 同様のプロセスがOak Ridge National Laboratoryで実験的に成功している	96 97

表1-16a) 不溶性基質を用いた水銀含有廃棄物の安定化技術

名称	プロセス	生成物質	備考	参考文献
DeHg-Process:Nuclear Fuel Services, Inc. (NFS)	- このプロセスは室温で、換気フードの中で行われる - 第一段階では元素水銀のアマルガメーションを行い、第二段階では酸化水銀種と錯体種を不溶性の沈殿として廃棄物から分離する - プロセスの詳細は公開されていない - このプロセスは水銀汚染された残渣、イオン交換樹脂、土壌などの様々な種類の廃棄物に適用でき、水銀の様々な化学形態に対応できる	- 生成物質はプレスケーク - TCLP基準を満たすものは廃棄可能であり、満たさないものは再び同じプロセスを繰り返す	- このプロセスは米国の数箇所で実施されている (Oak Ridgeなど) 8時間で80kgを処理可能 1500kgの放射能汚染された水銀を処理する場合の処理コストは300米ドル/kgである - 水銀含有率が5wt%以下の土壌、スラッジ、残渣を処理する場合、1000ポンド/hourで5.35~6.93米ドル/kg、100ポンド/hourで33~37米ドル/kgのコストがかかる - 廃棄コストは1.89米ドル/kgと試算	98 120 123
ATG Stabilization process (waste>260ppm)	- このプロセスは廃棄物を安定剤と混合し、水銀を不溶性形態に変換したのち、粘土やポルトランドセメントで固化するものである - 安定剤としてジチオカルバメートやテトラチオカルバメートナトリウム、硫化水素ナトリウムがある - 最終生成物の廃棄物重量は70wt%以下である	- 液体廃棄物はプロセスを経て湿り気のあるペースト状の物質となる - TCLP試験では規制値以下となった - 汚染土壌を安定化したのちポルトランドセメントで固化した結果、容易に砕けるコンクリート質の物質が生成した - 体積増加は7~20%	- フルスケールで7~9R3であり、移動可能である。 - 液体廃棄物、固体廃棄物のどちらにも適用可能 - 水銀含有廃棄物の処理コストは1200ポンド/hourで0.4米ドル/kg、100ポンド/hourで2.4米ドル/kg - 処理コストは1.91米ドル/kg	98 99 100 124
Stepwise solidification with hydraulic cement and sulphur polymer-cement (South Research Institute, San Antonio, TX, USA)	- 固体分が50wt%以下のスラリー状廃棄物をボゾラン (飛灰)、石灰、キルンダスト、水硬セメントなどと混合し、室温で養生する - 養生ののち180℃で8時間加熱し、完全に養生する - 生成物を0.25~0.5インチの粒子サイズになるよう磨り潰す - 硫黄と10wt%のシクロペンタジエンやピニトルエンのような重合体の混合物を溶かし、硫黄ポリマセメントを作成する - 硫黄ポリマセメントと粒子状生成物を混ぜ、さらにボゾラン、シリカを加え養生する	- コンクリート質の生成物質は高い強度を持ち、自由に成型できる - TCLPの溶出基準を満たす		125
Stabilization of high mercury wastes with reactivated carbon (University of Cincinnati)	- 使用済みの活性炭を熱処理し再利用する (コストダウン) - 吸着能を高めるために、CS2および水溶性のNa2Sに48時間浸したのち乾燥する - 廃棄物と水、活性炭を混ぜたのち、吸着が平衡に達するまで24時間放置する - ポルトランドセメントを混ぜて固化する	- ポルトランドセメントを混ぜるとコンクリート状の物質が生成 - TCLP基準を満たし、pH=4~12の溶出試験にも耐えうる - pH=2では水銀の溶出量が增大した	ラボスケールのみ	101 102 103

表1-16b) 不溶性基質を用いた水銀含有廃棄物の安定化技術

名称	プロセス	生成物質	参考文献
Stabilization of mercury-containing wastes using sulphide (University of Cincinnati)	- 水銀含有廃棄物を硫化ナトリウムの水溶液中でpH=6で168時間浸漬する - 硫黄の量は水銀とモル比1:1になるようにする	- 安定化の効率は約98% - 生成物質はTCLP基準を満たす	126
Stabilization/solidification of mercury-containing waste in magnesia binder (Dolomatrix)	- このプロセスはオーストラリアのNSWで開発されたものであり、水銀だけでなく種々の物質に効果がある - 廃棄物の均質化を行ったのち、dolomite (酸化マグネシウムと添加物) を適量加え、よく攪拌する - 生成したスラリーを養生に適したベッセルに流し込む - 混合物のpHはdolomiteの影響で9.5~10となる - このプロセスは亜鉛製錬工程からの高レベル水銀廃棄物で実証された - 廃棄物の体積は25%増加した	生成物質は固体物質であり、TCLP試験は0.01mg/L以下と低い値となった	104 105 106
Stabilization of mercury-containing waste (Chemical Waste Management, Oak Brook, IL, USA)	0.5~3wt% (1wt%が望ましい) の硫黄を廃棄物に加える - 水酸化ナトリウム、水酸化カリウムのような強い塩基を廃棄物の0.3~10wt% (3wt%が望ましい) の割合で加える 5~10分攪拌した後、セメントキルンダスト (CKD) を、廃棄物重量の10分の1~2分の1の割合で加える 5~10分攪拌した後、数日養生する (少なくとも数時間) - このプロセスは塩素アルカリ工場からの高濃度塩分スラッジ (最大60wt%NaCl/KCl) に対して実証された	- 生成物質は固体廃棄物であった 9400ppbの水銀廃棄物を安定化したものはTCLP溶出量が2~8ppbとなった	75
Fixation of mercury in desiccants (Mobil Oil)	- このプロセスは水銀含有乾燥剤の処理を行うものである - まず廃棄物中の水銀量を定量する - 廃棄物をチオ硫酸ナトリウムを溶かした塩酸で処理することで、元素硫黄と亜硫酸を放出する - 元素硫黄は水銀と反応して硫化水銀を生成し、乾燥剤の中に沈殿する - 代替プロセスとして多硫化ナトリウムを用いると、塩酸と反応して硫化水素と硫黄を生成する - 硫化水素は水銀を徐々に硫化し硫化水銀と水素を生成する - さらなる代替法として、ペルオキソー硫酸カリウムを用いると、金属水銀が酸化水銀へ酸化される	- 不溶性の水銀化合物が乾燥剤に捕集される - 溶出特性は不明	127

表1-16c) 不溶性基質を用いた水銀含有廃棄物の安定化技術

名称	プロセス	生成物質	備考	参考文献
Mercury stabilization in chemically bonded phosphate ceramics (CBPCs)(Argonne National Laboratory, Argonne, IL, USA)	- このプロセスは水銀含有放射性廃棄物を処理するためのものである - か焼した粉末の酸化マグネシウムとリン酸二水素カリウムを等量モルずつ混合する 0.5wt%の飛灰もしくは硫化ナトリウム、硫化カリウムを加え、全ての物質が水と結合するように約30分攪拌する - 酸化マグネシウムとリン酸二水素カリウムは反応して不溶性の固体$MgKPO_4 \cdot 6H_2O$を生成する - 混合の後、混合物は固まり始める。約2時間で固まるが、約2週間の養生が必要である - このプロセスは種々の廃棄物に試されており、元素水銀をはじめ蒸発器残渣、汚染土壌、種々の塩、廃棄物、がれき、廃水残渣、ウラン鉱石使用後のスラッジ、焼却灰などが試されている - 廃棄物の最終重量は種類にもよるがおよそ70wt%以下である	- 生成物質は高い強度をもつセラミック廃棄物であり、空隙がある 2週間の養生ののち、TCLP水銀溶出量は$0.04 \sim 0.05 \mu g/L$となった	55ガロンのドラムと遊星型ミキサーによる実証試験に成功している 1.8m³もしくは3.4トンの放射性廃棄物 (USDOEから発生) を1日あたり処理することができる - 廃棄コストを除くと、11.76米ドル/kgのコストがかかる - 別のコスト試算では2.49～4.62米ドル/kgと試算されている - Xtaliteと呼ばれる物質を用いた同様のプロセスがある。このプロセスでは攪拌により酸化水銀、フッ化カルシウム、希薄リン酸が反応し一種の水銀アパタイトを形成することによって水銀がリン酸塩構造の中に包含される。沈殿はフィルターでろ過され、乾燥した後600℃で12時間加熱する。昇温速度を遅くすることで水銀の揮発を抑制することができる。	94 107 108 109 128
Stabilizing mercury-containing waste by adding thiol-modified zeolites (Steward Advanced Materials)	- この手法ではチオール修飾ゼオライトを用いる - チオール修飾ゼオライトを1.5wt%の割合で水銀含有液体廃棄物に加え、生成したスラッジを48時間攪拌する 10wt%の吸収剤を加え固化する - この手法は有機物を含む液体廃棄物の処理に用いる	- 生成物質は固体 - TCLP試験は0.03mg/L	- 同様のプロセスを固体廃棄物に適用した報告もある - 水銀吸着砂 (<1000mg/kg) と実廃棄物 (1.6mg/kg) に対し実験した結果、ゼオライトは5～10wt%必要であった - ポルトランドセメントを用いて固化した結果、TCLP基準 (0.2mg/L) を満たす結果となった	75 129

第 1 章参考文献

- 1) UNEP Mercury Programme homepage
<http://www.unep.org/hazardoussubstances/Mercury/tabid/434/language/en-US/Default.aspx>
- 2) 環境省：国連環境計画における重金属対策の動向について
<http://www.env.go.jp/council/05hoken/y050-17/mat03-1.pdf>
- 3) UNEP Chemicals : Global Mercury Assessment Report (2002)
- 4) UNEP : Decision 23/9 Chemicals management, The UNEP Governing Council, at its 23rd session, February 2005 <http://www.chem.unep.ch/mercury/mandate-2005.htm>
- 5) UNEP : Decision 24/3 Chemicals management, The UNEP Governing Council, at its 24th session, February 2007 <http://www.chem.unep.ch/mercury/Decision%2024-3.pdf>
- 6) 環境省（報道発表資料）：「UNEP 第 1 回水銀に関するアドホック公開作業グループ会合」の結果について（2007） <http://www.env.go.jp/press/press.php?serial=9060>
- 7) UNEP press release : Global Agreement on Mercury Pollution Focus of International Meeting,
<http://www.unep.org/newscentre/default.asp>
- 8) 環境省（報道発表資料）：「UNEP 第 2 回水銀に関するアドホック公開作業グループ会合」の結果について（2008） <http://www.env.go.jp/press/press.php?serial=10283>
- 9) UNEP : Decision 25/5 Chemicals management, The UNEP Governing Council, at its 25th session, February 2009
<http://www.unep.org/hazardoussubstances/LinkClick.aspx?fileticket=Qvcyhngx2rU%3d&tabid=3321&language=en-US>
- 10) UNEP : Report of the ad hoc open-ended working group to prepare for the intergovernmental negotiating committee on mercury, October 2009
http://www.chem.unep.ch/mercury/WGprep.1/documents/ii91%29/English/WG_Prep_1_10_report_FINAL.pdf
- 11) 環境省（報道発表資料）：「水銀に関する条約の制定に向けた政府間交渉委員会第 1 回会合」の結果について（お知らせ）（2010） <http://www.env.go.jp/press/press.php?serial=12607>
- 12) 環境省（報道発表資料）：「水銀に関する条約の制定に向けた政府間交渉委員会第 2 回会合（INC2）」の結果について（お知らせ）（2011） <http://www.env.go.jp/press/press.php?serial=13424>
- 13) UNEP : Overarching Framework UNEP Global Mercury Partnership, 2009
- 14) EU press release : Commission proposes strategy to deal with mercury pollution including a ban on exports, http://europa.eu/index_en.htm
- 15) EU press release : EU ban on hazardous substances in electrical and electronic products takes effect, http://europa.eu/index_en.htm
- 16) EU press release : Commission welcomes adoption of legislation to ban EU mercury exports, http://europa.eu/index_en.htm
- 17) EU press release : Commission welcomes voluntary agreement on safe storage of mercury, http://europa.eu/index_en.htm
- 18) USEPA Office of Air Quality Planning & Standards and Office of Research and Development : Mercury Study Report to Congress EPA-452-97-003(1997)
- 19) USEPA News Releases : EPA DECIDES MERCURY EMISSIONS FROM POWER PLANTS

MUST BE REDUCED, 12/14/2000

- 20) USEPA News Releases : EPA Announces First-Ever Rule to Reduce Mercury Emissions from Power Plants, 03/15/2005
- 21) USEPA : Mercury Stewardship -Storage of Mercury- 2003
- 22) USEPA : EPA's Roadmap for Mercury, July 2006
- 23) EPA press release : Little Switches Add Up to Big Cuts in Mercury Pollution. (2006)
<http://www.epa.gov/newsroom/>
- 24) Environmental NGOs Press Release : U.S. Joins EU in Banning Mercury Exports/Environmentalists applaud bi-partisan effort,
http://www.zeromercury.org/US_developments/2FINAL081015_US_Export_Ban_NGOs_PR.pdf
- 25) EPA press release : EPA Sets First National Limits to Reduce Mercury and Other Toxic Emissions from Cement Plants. (2010)
- 26) EPA press release : EPA Sets First National Standard to Reduce Mercury Emissions from Gold Production. (2010)
- 27) EPA press release : EPA Will Propose Rule to Protect Waterways by Reducing Mercury from Dental Offices/Existing technology is available to capture dental mercury. (2010)
- 28) UNEP Chemicals : Summary of Supply, Trade and Demand Information on Mercury, 2006
- 29) European Commission Directorate General for Environment : Mercury Flows in Europe and the World:The impact of decommissioned chlor-alkali plants. (2004)
- 30) USGS : Mercury Statistics and Information 2011,
<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/mercury/mcs-2011-mercu.pdf>
- 31) Global Village : Executive Finding of Mercury Investigation in Guizhou, Global Village of Beijing, People's Republic of China, 2006.
- 32) Lars D.Hylander, Markus Meili : 500 years of mercury production:global annual inventory by region until 2000 and associated emissions. The Science of the Total Environment 304 pp.13-27 (2003)
- 33) Lars D.Hylander, Markus Meili : The Rise and Fall of Mercury:Converting a Resource to Refuse After 500 Years of Mining and Pollution. Environmental Science and Technology 35 pp.1-36 (2005)
- 34) European Commission : Mercury flows and safe storage of surplus mercury. (2006)
- 35) M.M.Veiga,R.F.Baker : Protocols for Environmental and Health Assessment of Mercury Released by Artisanal and Small-Scale Gold Miners. Vienna,Austria:GEF/UNDP/UNIDO (2004)
- 36) Blacksmith Institute, GEF/UNDP/UNIDO Global Mercury Project:Pilot Project for the Reduction of Mercury Contamination Resulting From Artisanal Gold Mining Fields in the Manica District of Mozambique, FINAL REPORT, 2005
- 37) UNIDO : Global Impacts of Mercury Supply and Demand in Small-scale Gold Mining (2006)
- 38) Kevin H.Telmer,Marcello M.Veiga:World emissions of mercury from artisanal and small scale gold mining and the knowledge gaps about them (2009) from Artisanal Gold Council homepage,
<http://www.artisanalgold.org/communication/mercury-use-in-asgm>
- 39) Argonne National Laboratory Environmental Science Division : Technology demonstration for reducing mercury emissions from small-scale gold refining facilities. Draft Final Report. (2008)
- 40) Lars D.Hylander,David Plath,Conrado R.Miranda,Sofie Lucke,Jenny Ohlander,Ana T.F.Rivera :

Comparison of Different Gold Recovery Methods with Regard to Pollution Control and Efficiency.
Clean 35(1), pp.52-61 (2007)

41) AMAP/UNEP : Technical Background Report to the Global Atmospheric Mercury
Assessment, pp.38-43(2008)

42) UNEP Chemicals : The Global Atmospheric Mercury Assessment: Sources, Emissions and
Transport (2008)

43) 喜田村正次, 近藤雅臣, 滝澤行雄, 藤井正美, 藤木素士 : 水銀, 1976(講談社)

44) 高岡昌輝, 貴田晶子, 水谷聡, 浅利美鈴, 高橋史武, 三浦博 : 平成 20 年度廃棄物処理等科学研究費補助金 研
究成果報告書 循環型社会における回収水銀の長期安全管理に関する研究 (K2006) (2009)

45) 環境省 : 平成 19 年度 第 1 回 有害金属対策基礎調査検討会、資料 3.1 我が国における水銀のマテリア
ルフロー調査結果 (中間報告) http://www.env.go.jp/chemi/tmms/1901/mat03_1.pdf

46) 環境省 : 平成 19 年度 第 1 回 有害金属対策基礎調査検討会資料 3, 日本における水銀の需給状況と最
新技術によるリスク削減のための取組, pp.9

47) 環境省 : 平成 21 年度第 2 回有害金属対策基礎調査検討会 参考資料 1 平成 20 年度 マテリアルフロ
ーの把握及び排出インベントリーの作成に関する基礎調査結果 (2010)

48) 社団法人 電池工業会 HP : 電池年表, <http://www.baj.or.jp/knowledge/chronology.html>

49) 社団法人 日本電球工業会 : 蛍光ランプ及び使用済み蛍光ランプに関する Q&A(2008)

50) 社団法人 日本電球工業会 : 一般照明用 HID ランプ及び使用済み HID ランプに関する Q&A (2008)

51) 社団法人 日本電球工業会 : LED 照明の正しい普及促進のために 一課題と対応ー

<http://www.jelma.or.jp/99news/led090615.html>

52) 日本歯科医師会 HP : 歯科治療の材料と器械, http://www.jda.or.jp/park/trouble/index21_04.html

53) 日本鉱業協会 : 資料 1 「再資源化部会」(3)廃棄物の処理

<http://www.kogyo-kyokai.gr.jp/home/data/data01/haiki.pdf>

54) 高岡昌輝、小口正弘、水谷聡、浅利美鈴、高橋史武、三浦博 : 平成 21 年度循環型社会形成推進科学
研究費補助金研究成果報告書 循環型社会における回収水銀の長期安全管理に関する研究 (K2147) (2010)

55) 環境省 HP : 平成 20 年度第 1 回有害金属対策基礎調査検討会、資料 4.1 我が国における 2005 年水銀
排出量の推定結果、pp.1 http://www.env.go.jp/chemi/tmms/2001/mat04_1.pdf

56) USEPA Office of Air Quality Planning & Standards and Office of Research and Development :
Mercury Study Report to Congress EPA-452-97-003(1997)

57) National Environmental Technology Center : UK Emission of Air Pollutants 1970 to 2001(2003)

58) Elisabeth G.Pacyna, Jozef M.Pacyna, Frits Steenhuisen and Simon Wilson : Global anthropogenic
mercury emission inventory for 2000, *Atmospheric Environment*, Vol.40, No.22, pp.4048-4063(2006)

59) U.S.DOE : Draft Long-Term Management and Storage of Elemental Mercury Environmental
Impact Statement. (2009)

60) U.S.EPA : Preliminary Analysis of Alternative for the Long Term Management of Excess Mercury.
(2002)

61) Adam J.Carroll (Oak Ridge National Laboratory) : Design of Mercury Storage Containers. (2009)
<http://www.mercurynetwork.org.uk/wp-content/uploads/2009/10/Carroll.pdf>

62) 田中勝 : 水銀廃棄物管理に関する UNEP 水銀パートナーシップ 水銀条約に関する国際セミナー
(2010) <http://www.env.go.jp/chemi/tmms/seminar/jyoyaku/mat05.pdf>

-
- 63) Oak Ridge National Laboratory : U.S.Department of Energy Interim Guidance on Packaging, Transportation, Receipt, Management, and Long-Term Storage of Elemental Mercury. (2009)
- 64) BiPRO : Requirements for facilities and acceptance criteria for the disposal of metallic mercury 07.0307/2009/530302, Final report (2010)
- 65) Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe : Nuclear waste disposal in Germany
-Investigation and evaluation of regions with potentially suitable host rock formations for a geologic nuclear repository, Hannover/Berlin, April 2007
- 66) Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe : Nuclear Waste Disposal in Germany, Investigation and evaluation of regions with potentially suitable host rock formations for a geologic nuclear repository, Hannover/Berlin, April 2007
- 67) NATURVARDSSVERKET(Sweden/Norway) : A Safe Mercury Repository A translation of the Official Report SOU 2001:58 (2003)
- 68) REGERINGSKANSLIET Government Offices of Sweden Press releases : Government bans all use of mercury in Sweden, 15 January 2009<http://www.sweden.gov.se/sb/d/11459/a/118550>
- 69) Det Norske Veritas AS, Kystverket Norwegian Coastal Administration - Salvage of U-864
-Supplementary studies - disposal, report NO. 23916-6, Revision N° 01. (2008)
http://www.kystverket.no/arch/_img/9818145.pdf
- 70) Sprl concorde : Assessment of Excess Mercury in Asia, 2010-2050. (2009)
- 71) UNEP Chemicals : Excess Mercury Supply in Latin America and the Caribbean, 2010-2050
-Assessment Report- (2009)
- 72) UNEP Chemicals : Excess Mercury Supply in Eastern Europe and Central Asia, 2010-2050
-Assessment Report- Final Draft (2010)
- 73) Aida Karazhanova, Oleg Shipin, Michael Iluyshchenko, Dahe Jiang, Satish Sinha : Development of Options Analysis and Pre-Feasibility Study for the Long Term Storage of Mercury in Asia and the Pacific, Draft Report. (2010)
- 74) UNEP Chemicals : Options Analysis and Feasibility Study for the Long Term Storage of Mercury in Latin America and the Caribbean, Final Draft Report. (2010)
- 75) Sven Hagemann (Gesellschaft für Anlagen und Reaktorsicherheit (GRS) mbH) : Technologies for the stabilization of elemental mercury and mercury-containing wastes, Final Report (2009)
- 76) F.A.コットン、G.ウィルキンソン : 無機化学 (原書第4版) 上、培風館 (1987)
- 77) Margareta Svensson : Mercury Immobilization - A Requirement for Permanent Disposal of Mercury Waste in Sweden, Orebro Studies in Environmental Science 8 (2006)
- 78) Margareta Svensson, Bert Allard, Anders Duker : Formation of HgS - mixing HgO or elemental Hg with S, FeS or FeS, Science of the Total Environment 368, pp.418-423 (2006)
- 79) Margareta Svensson, Anders Duker, Bert Allard : Formation of cinnabar - estimation of favourable conditions in a proposed Swedish repository, Journal of Hazardous Materials B136 pp.830-836 (2006)
- 80) 社団法人日本工芸会 HP : 伝統工芸をささえる人々 - 朱と胡粉
-<http://www.reves-db.jp/SASAERU/SASAERU-103.html>
- 81) ハリマ化成株式会社 HP : パインケミカル、朱肉の製法
http://www.harima.co.jp/pine_chemicals/trip/08/index2.html

-
- 82) 小磯稔：本朱漆の呈色、日本色彩学会誌 7(3), 99-106, (1984)
- 83) M.Fuhrmann,D.Melamed,P.D.Kalb,J.W.Adams,L.W.Milian : Sulfur Polymer Solidification/Stabilization of elemental mercury waste, Waste Management 22, pp.327-333, (2002)
- 84) JX 日鉱日石エネルギーHP : レコサールについて.
<http://www.noie.jx-group.co.jp/business/material/ecosulfur/recozul/index.html>
- 85) John M.Boyle, Bruce J.Lawrence, Scott A.Schreffler : METHOD AND APPARATUS FOR GENERATING MERCURY (II) SULFIDE FROM ELEMENTAL MERCURY. U.S.Patent 7,691,361 (2010)
- 86) Bethlehem Apparatus HP : Mercury Retirement/stabilization
<http://www.bethlehemapparatus.com/mercury-retirement.html>
- 87) DELA gmbh : Mercury Stabilization –Stabilization of mercury for final disposal by formation of mercury sulfide- <http://www.mercurynetwork.org.uk/wp-content/uploads/2009/11/Orthiel.pdf>
- 88) Lawrence N.Oji : Mercury Disposal via Sulfur Reactions, Journal of Environmental Engineering, Volume 124, Issue 10, pp.945-952 (October 1998)
- 89) F.A. López, F.J. Alguacil, C.P. Roman, H. Tayibi AND A. López-delgado : Disposal of Elemental Mercury via Sulfur Reaction by Milling, 1 st International Conference on “Hazardous Waste Management”. 1 - 3 Octubre, Chania, Crete, Greece (2008)
- 90) F.A. López, A. López-Delgado, I. Padilla, H. Tayibi, F.J. Alguacil : Formation of metacinnabar by milling of liquid mercury and elemental sulfur for long term mercury storage, Science of the Total Environment 408, pp.4341–4345 (2010)
- 91) Woodward Jeffery C. : Process for treating mercury in preparation for disposal, US Patent 5 034 054. (1991)
- 92) Rehmat Amirali G., Goyal Anil., Laird Douglas H. : Method for stabilization of liquid Mercury, US Patent 6 312 499. (2001)
- 93) A.H.Gorin, J.H.Leckey, L.E.Nulf : Final disposal options for mercury/uranium mixed wastes from the oak ridge reservation, Oak Ridge Y-12 Plant, TN(United States), Report Y/DZ-1106,
<http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/290905-stQxjA/webviewable/290905.pdf>
- 94) Science Applications International Corporation : Technologies for immobilizing high mercury subcategory wastes, <http://www.epa.gov/waste/hazard/tsd/ldr/mercury/imoblzn2.pdf>
- 95) C.H.Mattus : Measurements of mercury released from amalgams and sulfide compounds. ORNLITM-13728. (1999) <http://www.osti.gov/bridge/purl.cover.jsp?purl=/5899-ysqvR6/webviewable/>
- 96) Chan H.B, Hall R : Treatment of elemental mercury. US Patent 0234529. (2008)
- 97) Spence R. D. : MASS: Mercury Amalgamation Stabilization/Solidification. (undated)
<http://www.ornl.gov/~webworks/cppr/y2001/pres/114122.pdf>
- 98) Michael I.Morris, Irvin W.Osborne-Lee, Greg A. Hulet : Demonstration of new technologies required for the treatment of mixed waste contaminated with ≥ 260 ppm mercury. ORNL/TM-2001/147. (2002)
<http://www.ornl.gov/~webworks/cppr/y2002/rpt/111527.pdf>
- 99) I.W.Osborne-Lee, T.B.Conley, G.A.Hulet, M.I.Morris : Demonstration results on the effects of

-
- mercury speciation on the stabilization of wastes. ORNL/TM-1999/120. (1999)
<http://www.clu-in.org/download/contaminantfocus/mercury/DOE-Demonstration-Results-10339.pdf>
- 100) William J. Smith, Fred Feizollahi, Richard Brimley : Stabilization of a mixed waste sludge surrogate containing more than 260 ppm mercury. WM'02 Conference, February 24-28, 2002, Tucson, AZ. <http://www.wmsym.org/archives/2002/Proceedings/11/355.pdf>
- 101) Jian Zhang : Stabilization/Solidification Treatment of Mercury Containing Wastes Using Reactivated Carbon and Cement. Ph.D Thesis. (2002)
http://etd.ohiolink.edu/send-pdf.cgi/ZHANG%20JIAN.pdf?acc_num=ucin1035207019
- 102) Jian Zhang, Paul L. Bishop : Stabilization/solidification (S/S) of mercurycontaining wastes using reactivated carbon and Portland cement. Journal of Hazardous Materials, Vol 92, (2) pp.199-212. (2002)
- 103) Jian Zhang, Paul L. Bishop : Stabilization/ solidification of high mercury wastes with reactivated carbon. Pract. Periodical of Haz., Toxic, and Radioactive Waste Mgmt., Vol 7 (1), pp.31-36. (2003)
- 104) Dolomatrix : Treatment of mercury compounds with Dolocrete. (undated)
http://www.dolomatrix.com/images/case_studies/treatment%20of%20mercury%20compounds%20with%20dolocrete.pdf
- 105) Dolomatrix : Immobilization method. (undated)
http://www.dolomatrix.com/index2.php?option=com_content&do_pdf=1&id=18
- 106) Doumbos J., Garman D. : Hazardous waste treatment technology by chemical fixation and stabilisation. 2005 International Conference for Hazardous Waste Management, Policy and Treatment/Disposal Technologies Beijing 31st May – 1st June (2005)
- 107) Sandip Chattopadhyay : Evaluation of chemically bonded phosphate ceramics for mercury stabilization of a mixed synthetic waste. (2003)
<http://www.epa.gov/nrmrl/pubs/600r03113/600r03113.pdf>
- 108) US DOE : Stabilization using phosphate bonded ceramics salt containing mixed waste treatment. DOE/EM0487. (1999) <http://www.p2pays.org/ref/13/12699.pdf>
- 109) Randall P., Chattopadhyay S. : Advances in encapsulation technologies for the management of mercury-contaminated hazardous wastes. J. Hazard. Mat. B114 , pp.211-223. (2004)
- 110) Christelle Riviere-Huc, Vincent Huc, Emilie Bosse : Method for Stabilization of Metallic Mercury Using Sulfur, US Patent US7,560,087B2 (2009) <http://www.freepatentsonline.com/7560087.pdf>
- 111) Suresh Chiriki : Disposal strategy of proton irradiated mercury from high power spallation sources, Schriften des Forschungszentrums Jülich Reihe Energie & Umwelt/Energy & Environment, Band/Volume 67 (2010)
- 112) Kalb, P. D.; Adams, J. W.; Milian, L. W. : Sulphur Polymer Stabilization/ Solidification (SPSS) Treatment of Mixed-Waste Mercury Recovered from Environmental Restoration Activities at BNL. BNL Report 52614. (2001)
- 113) Paul Randall, Sandip Chattopadhyay : Advances in encapsulation technologies for the management of mercury-contaminated hazardous wastes, Journal of Hazardous Materials B144 pp.211-223 (2004)
- 114) B. Bowerman, J. Adams, P. Kalb, R-Y. Wan, M. LeVier : Sulfur Polymer Stabilization/Solidification

Process to Treat Residual Mercury Wastes from Gold Mining Operations, Presented at the Society of Mining Engineers Conference Cincinnati, OH February 24-26 (2006)

115) J.W.Adams, B.S.Bowerman, P.D.Kalb : Sulfur polymer stabilization/solidification(SPSS) treatability of simulated mixed-waste mercury contaminated sludge, WM'02 Conference, February 24-28 (2002)

116) ADA Technologies, Inc. The Mercury Control Company : Technologies for Mercury Control & Stabilization. (2000) http://geco.mineroartesanal.com/tiki-download_wiki_attachment.php?attId=479

117) Litz, J. E.; Broderick, T.; Steward, R. M. : Method and apparatus for stabilizing liquid elemental mercury. US Patent 6 403 044.a(2002)

118) Broderick, T. E.; Grondin, R. : Industrial-scale processes for stabilizing radioactively contaminated mercury wastes. WM'03 Conference, February 23-27, Tucson, AZ. (2003)
<http://www.osti.gov/servlets/purl/827608-I092Kt/native/>

119) Broderick, T. E.; Roth, R. L.; Carlson, A. : Method for fixating sludges and soils contaminated with mercury and other heavy metals. US Patent 2002/0106317. (2002)

120) US DOE : Mercury contamination – amalgamate (contract with NFS and ADA) Demonstration of DeHgSM process. DOE/EM-0471. (1999) <http://www.p2pays.org/ref/13/12725.pdf>

121) Science Applications International Corporation : Economic and environmental analysis of technologies to treat mercury and dispose in a waste containment facility. EPA/600/R-05/157. (2005)
<http://www.epa.gov/nrmrl/pubs/600r05157/600r05157appf.pdf>

122) US DOE : Mercury contamination - amalgamate (contract with NFS and ADA) Stabilize elemental mercury wastes. DOE/EM-0472. (1999) <http://www.p2pays.org/ref/13/12725.pdf>

123) Morris, M. I.; Hulet, G. A. : Development and selection of technologies for mercury management on U.S. Department of Energy sites: the mer01–mer04 and mercury speciation demonstrations. WM'03 Conference, February 23–27,(2003), Tucson, AZ.
<http://www.ornl.gov/~webworks/cppr/y2001/pres/115882.pdf>

124) US DOE : Demonstration of ATG Process for Stabilizing Mercury (<260ppm) Contaminated Mixed Waste. DOE/EM0479. (1999) <http://www.p2pays.org/ref/26/25268.pdf>

125) Mallow, W. A.; Young, R. D. : Method of immobilizing toxic waste materials and resultant products US Patent 5 569 153. (1996)

126) Haishan Piao, Paul L.Bishop : Stabilization of mercury-containing wastes using sulfide, Environmental Pollution Vol 139, Issue 3, pp.498-506 (2006)

127) Audeh, C. A. : Fixation of elemental mercury present in spent molecular sieve desiccant for disposal. US Patent 5173286. (1992)

128) Arun S. Wagh, Dileep Singh, Seung-Young Jeong : Chemically bonded phosphate ceramics for stabilization and solidification of mixed waste
http://www.anl.gov/techtransfer/Available_Technologies/Material_Science/Ceramicrete/pdfs/CRC5.pdf

129) Steward Materials : Use of SAMMS® for Highly Radioactive, High Level Mercury Wastes. (undated) <http://sammsadsorbents.com/page/resource-center/case-studies/case-4>

