

水銀条約の今後に係る 科学的知見

国立環境研究所

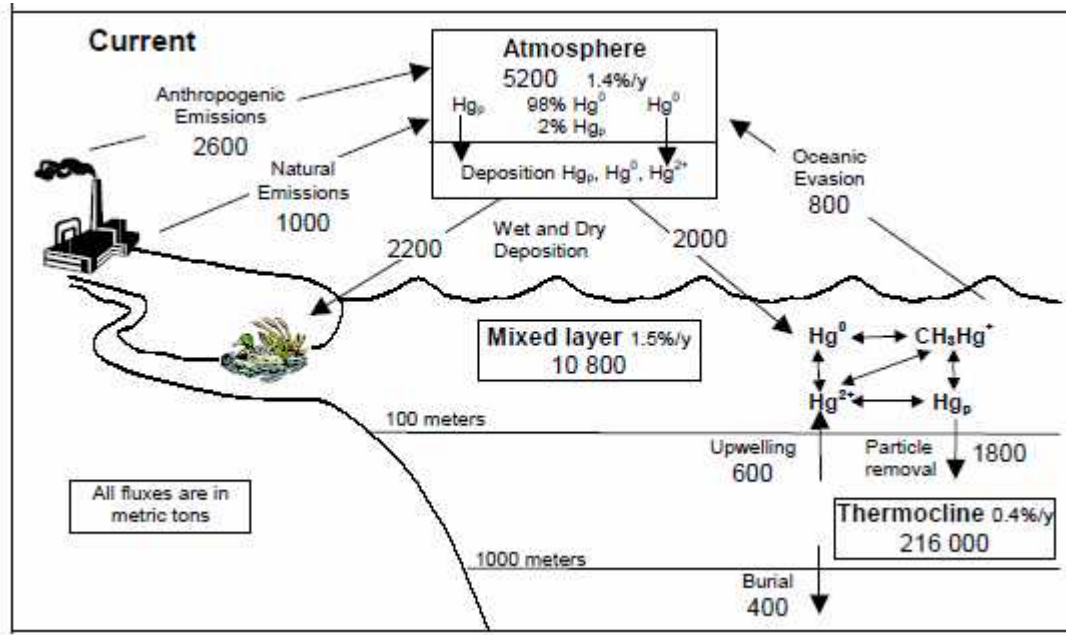
鈴木規之

主な内容

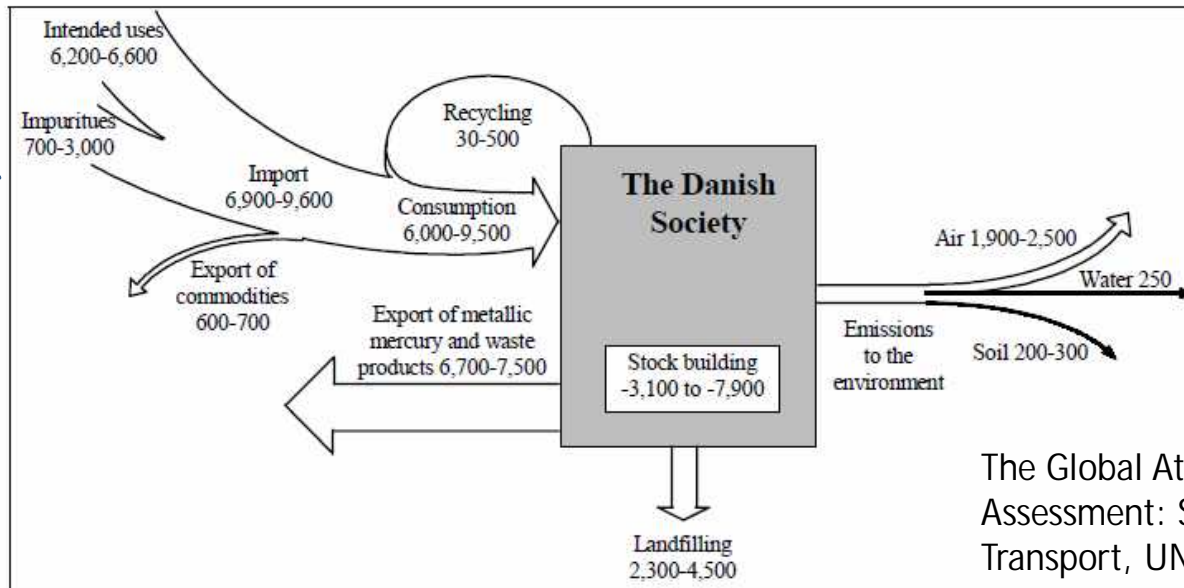
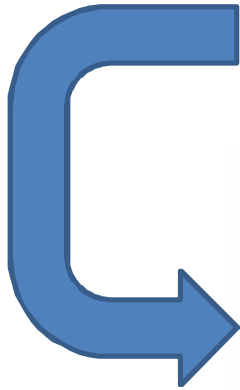
- 自然界の水銀動態
 - 環境中での水銀の動態、歴史的推移
 - 地球規模での水銀排出
 - 水銀の地球規模での輸送
- 人間界の水銀動態
 - 日本における水銀のマテリアフロー
 - 日本からの水銀の大気排出インベントリ
- 水銀の観測
 - さまざまな化学形態と大気観測
- まとめと今後の課題

自然界と人間界の水銀動態

自然環境から人間界へ
 ・採掘
 ・工業生産
 ・廃棄物としての流入
 ・...

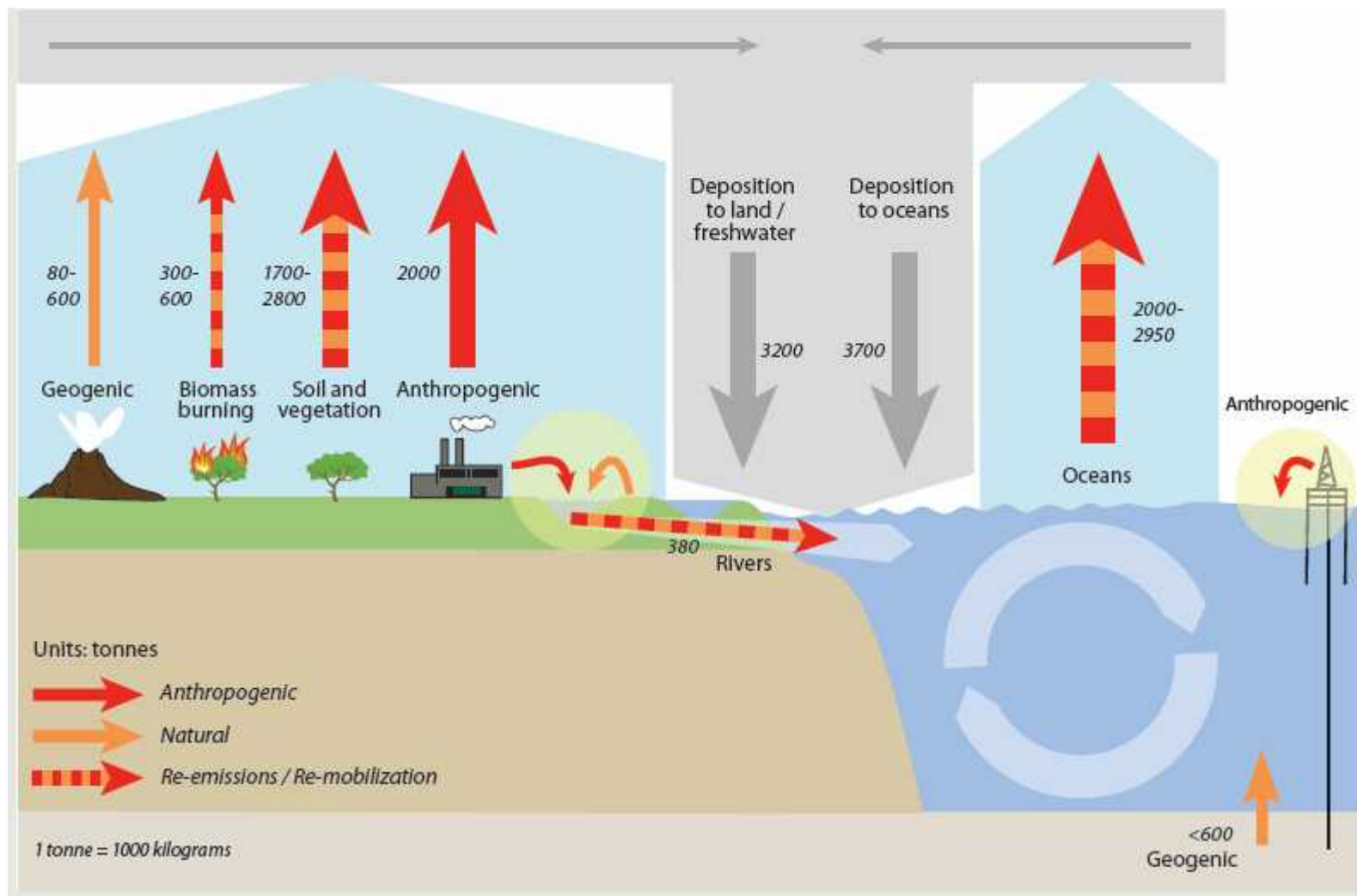


人間界から自然環境へ
 ・大気、水排出
 ・製品、廃棄物
 ・埋め立てなど
 ・...



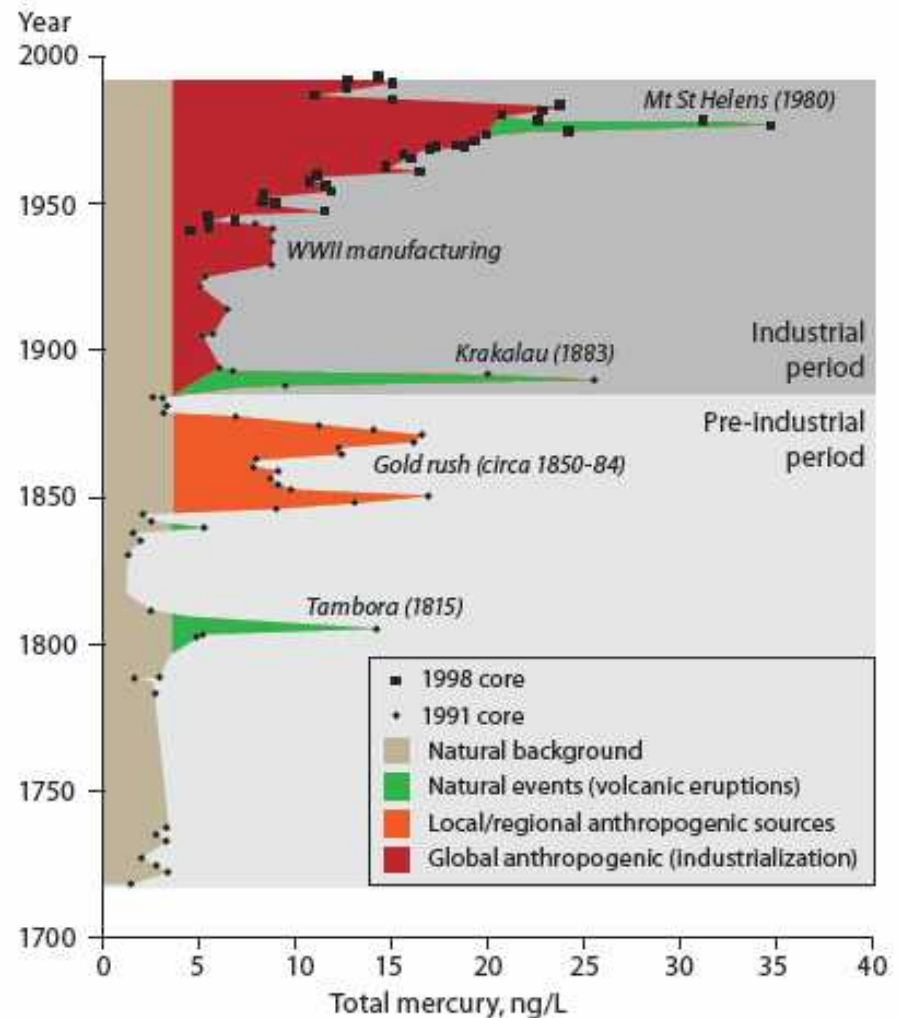
The Global Atmospheric Mercury Assessment: Sources, Emissions and Transport, UNEP (2008)

自然界における水銀の地球規模動態のまとめ (UNEP 2013)



氷床コアに記録された過去300年間の水銀濃度の推移

- 人為活動により大気中に排出された水銀量が多いと考えられる
 - 大規模な火山噴火では大きな排出が見られる
 - 自然バックグラウンドは存在するが、人為的あるいは大規模火山噴火等に比較すれば小さい



Ice core record of deposition from Wyoming, USA. The elevated levels associated with the 1850-84 US gold rush probably reflect local/regional sources rather than a global signature. Increasing environmental levels of mercury associated with industrialization, however, are found in environmental archives like this ice core around the globe.

自然界における 水銀の地球規模 動態の過去と 現在

- 産業化以前 (Pre-industrial) と現在 (Current) の環境中の水銀動態を比較
 - 大気、海洋中の水銀存在量は産業化により2-3倍に増加したと考えられる

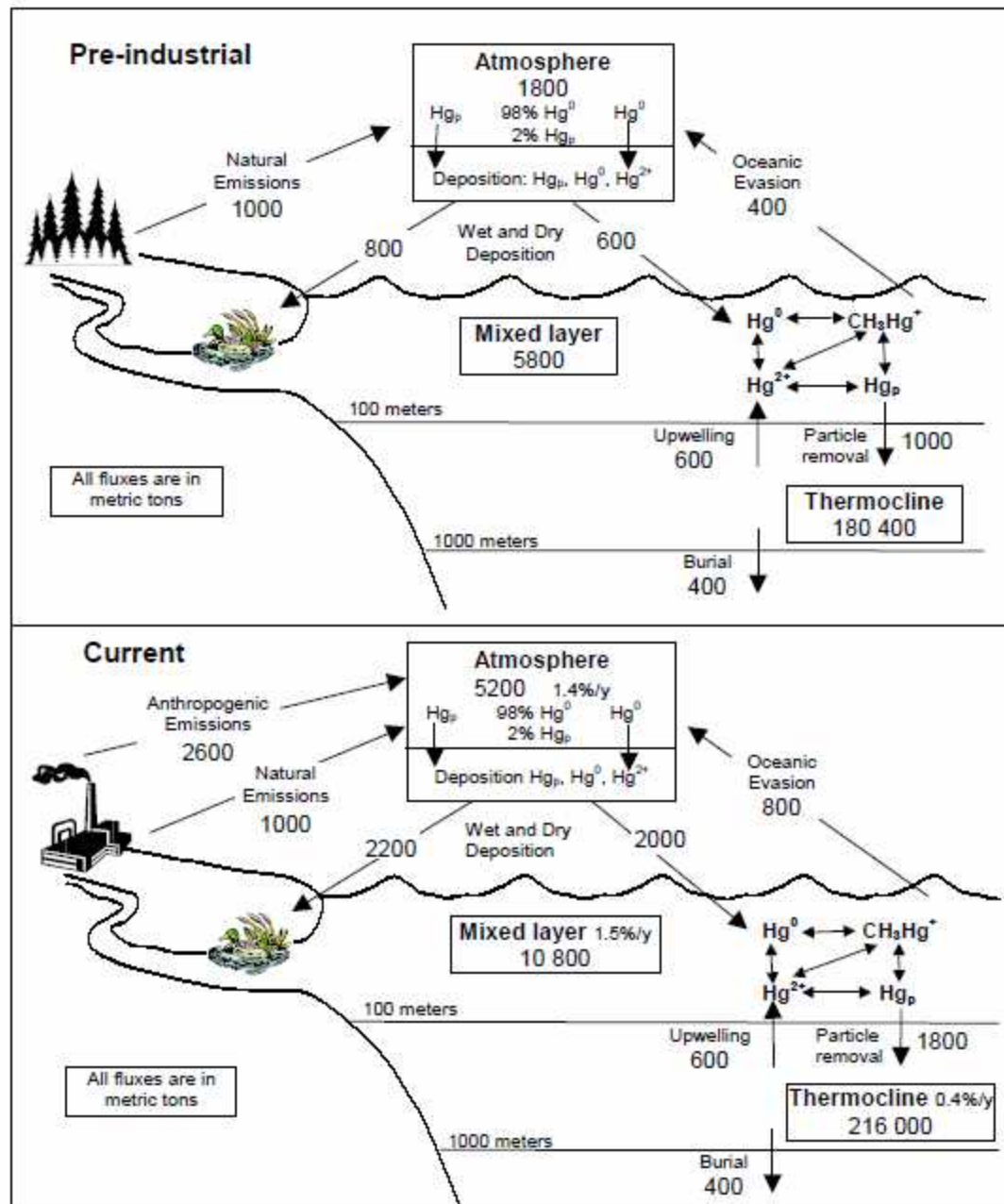
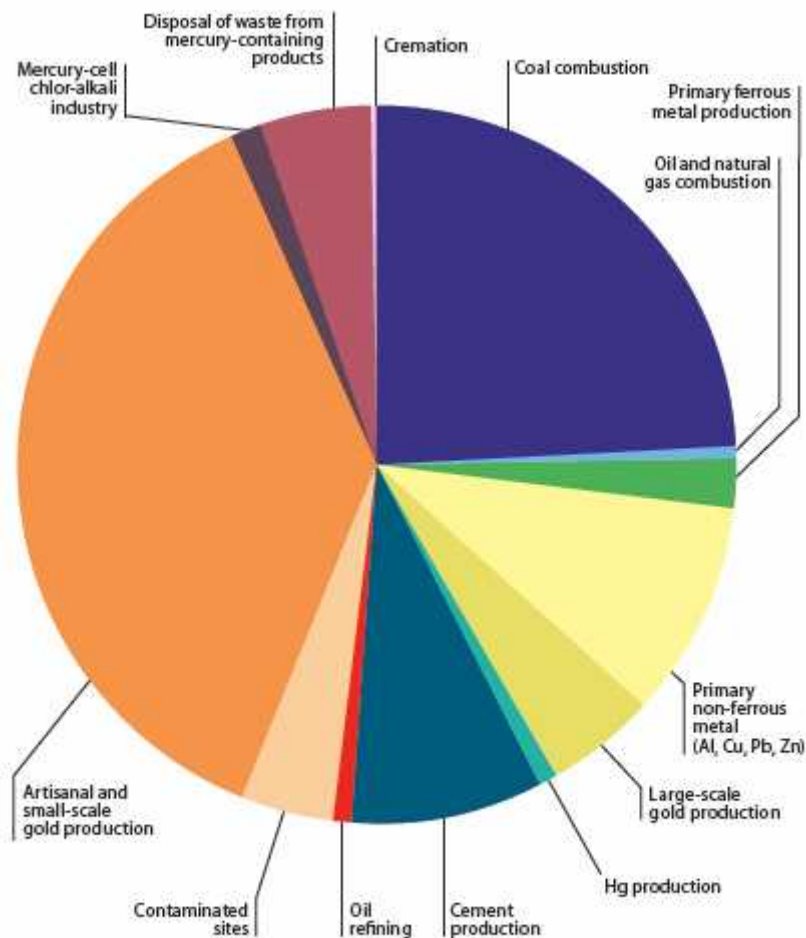


Figure 6.3 Comparison of estimated pre-industrial and current mercury budgets and fluxes. All fluxes (arrows) and pools (in frames) in metric tons (adapted from Lamborg et al. (2002); the original authors note that the cycle is seen as unsteady.)

自然界の水銀動態を推定する試みの例

	Lamborg, et al., 2002	Mason and Sheu, 2002	Selin et al., 2007	Mason, 2008	Friedl, et al. 2008
Hg Fluxes (kt/yr)					
Natural emissions from land	1.0	0.81	0.5		
Re-emissions from land		0.79	1.5		
Emissions from biomass burning					0.675
(A) Total emissions from land	1.0	1.6	2.0	1.85	
Natural emissions from ocean	0.4	1.3	0.4		
Re-emissions from ocean	0.4	1.3	2.4		
(B) Total oceanic emissions	0.8	2.6	2.8	2.6	
(C) Primary anthropogenic emissions	2.6	2.4	2.2		
Total emissions (A+B+C)	4.4	6.6	7.0		
(D) Deposition to land	2.2	3.52			
(E) Deposition to ocean	2.0	3.08			
Total deposition (D+E)	4.2	6.6	7.0	6.4	
Net load to land	1.2	1.72			
Net load to ocean (burial in sediments)	1.2 (0.4)	0.68 (0.2)			
Total net load (land+ ocean)	2.4	2.5	2.2		

グローバルな大気水銀排出 の推定：排出源ごとの内訳



Relative contributions to estimated emissions to air from anthropogenic sources in 2010.

Emissions from various sectors, in tonnes per year with the range of the estimate, and as a percentage of total anthropogenic emissions. Note: These numbers cannot be compared directly with those presented in the 2008 assessment (see Chapter 4, Trends in mercury emissions to the atmosphere).

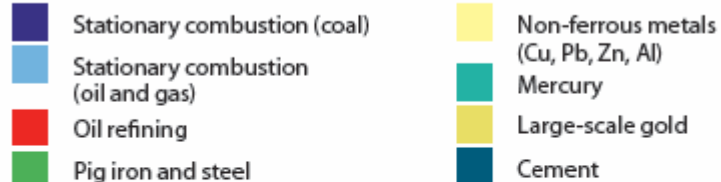
Sector	Emission (range), tonnes*	%**
By-product or unintentional emissions		
Fossil fuel burning		
Coal burning (all uses)	474 (304 - 678)	24
Oil and natural gas burning	9.9 (4.5 - 16.3)	1
Mining, smelting, & production of metals		
Primary production of ferrous metals	45.5 (20.5 - 241)	2
Primary production of non-ferrous metals (Al, Cu, Pb, Zn)	193 (82 - 660)	10
Large-scale gold production	97.3 (0.7 - 247)	5
Mine production of mercury	11.7 (6.9 - 17.8)	<1
Cement production	173 (65.5 - 646)	9
Oil refining	16 (7.3 - 26.4)	1
Contaminated sites	82.5 (70 - 95)	4
Intentional uses		
Artisanal and small-scale gold mining	727 (410 - 1040)	37
Chlor-alkali industry	28.4 (10.2 - 54.7)	1
Consumer product waste	95.6 (23.7 - 330)	5
Cremation (dental amalgam)	3.6 (0.9 - 11.9)	<1
Grand Total	1960 (1010 - 4070)	100

* Values rounded to 3 significant figures.

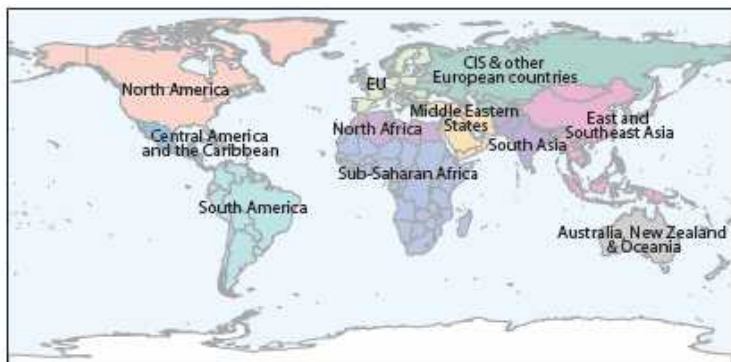
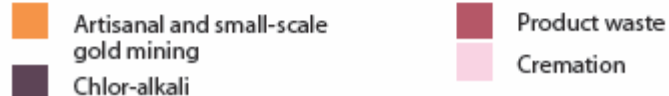
** To nearest percent

グローバルな大気 水銀排出の推定： 地域と排出源ごとの 内訳

Unintentional emissions



Intentional uses



North America



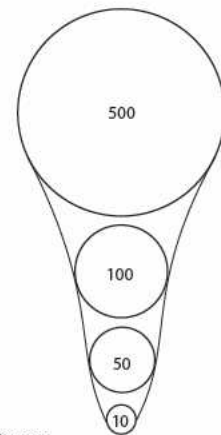
EU27



CIS & other European countries



tonnes



Central America and the Caribbean



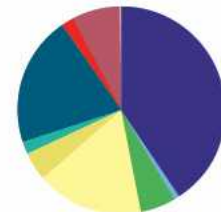
North Africa



Middle Eastern States



East and Southeast Asia



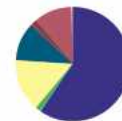
South America



Sub-Saharan Africa



South Asia



Australia, New Zealand & Oceania



グローバルな大気水銀排出の推定：地域ごとの内訳 東南アジアが40%、アフリカが16%を占めると推定

Emissions from various regions, in tonnes per year with the range of the estimate, and as a percentage of total global anthropogenic emissions. Note: These numbers cannot be compared directly with those presented in the 2008 assessment (see Chapter 4, Trends in mercury emissions to the atmosphere).

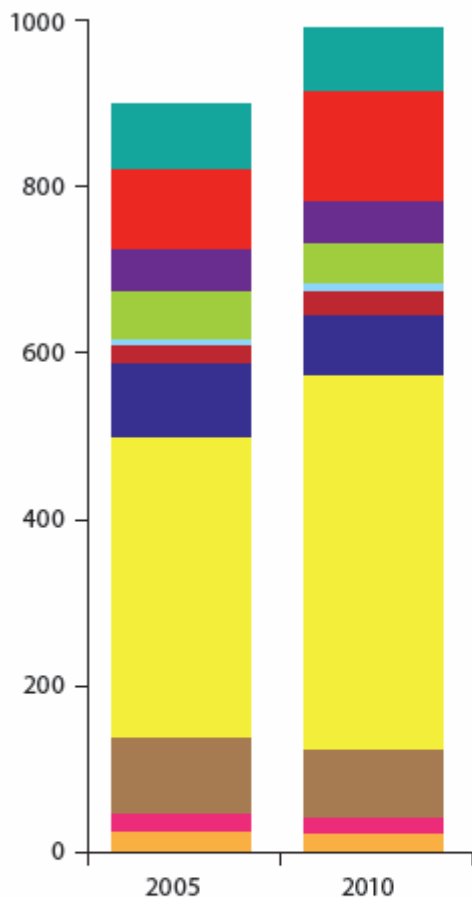
Region*	Emission (range), tonnes**	%
Australia, New Zealand & Oceania	22.3 (5.4 - 52.7)	1.1
Central America and the Caribbean	47.2 (19.7 - 97.4)	2.4
CIS & other European countries	115 (42.6 - 289)	5.9
East and Southeast Asia	777 (395 - 1690)	39.7
European Union (EU27)	87.5 (44.5 - 226)	4.5
Middle Eastern States	37.0 (16.1 - 106)	1.9
North Africa	13.6 (4.8 - 41.2)	0.7
North America	60.7 (34.3 - 139)	3.1
South America	245 (128 - 465)	12.5
South Asia	154 (78.2 - 358)	7.9
Sub-Saharan Africa	316 (168 - 514)	16.1
Undefined (global total for emissions from contaminated sites)	82.5 (70.0 - 95.0)	4.2
Grand Total	1960 (1010 - 4070)	100

* See figure on the following page for map with specification of regions.

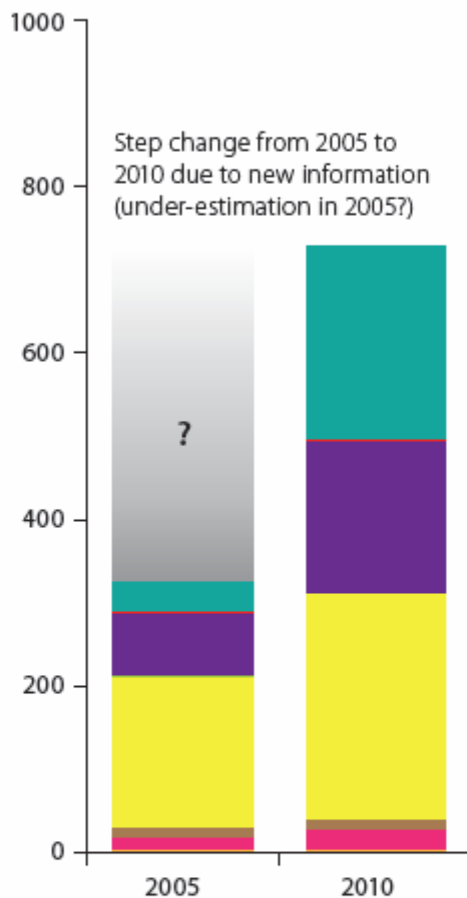
** Values rounded to 3 significant figures.

Unintentional emission sectors

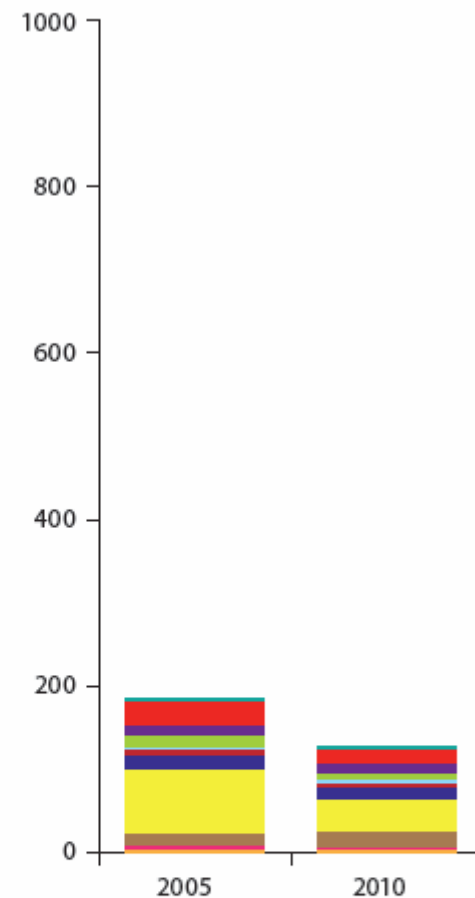
Emission, t



Artisanal and small-scale gold mining



Intentional-use sectors



- Australia, New Zealand & Oceania
- European Union (EU27)
- South America
- Central America and the Caribbean
- Middle Eastern States
- South Asia
- CIS & other European countries
- North Africa
- Sub-Saharan Africa
- East and Southeast Asia
- North America

Unintentional emission sectors: Coal burning, ferrous- and non-ferrous (Au, Cu, Hg, Pb, Zn) metal production, cement production. Intentional-use sectors: Disposal and incineration of product waste, cremation emissions, chlor-alkali industry.

Comparison of emissions in 2005 and 2010, by selected sector and region.

グローバルな水域への水銀放出の推定

- Point sources
 - 非鉄金属製造
 - 製品 (Consumer products) の廃棄に伴う排出、の2つが大きい
- Release from contaminated sites
 - Primary miningが圧倒的に大きい

Point source releases to water from various sectors, in tonnes per year with the range of the estimate, and as a percentage of total anthropogenic emissions.

Sector	Releases (range), tonnes
Non-ferrous metal production	92.5 (19.3 - 268)
Consumer product waste	89.4 (22.2 - 308)
Chlor-alkali production	2.8 (1.0 - 5.5)
Oil refining	0.6 (0.3 - 1)
Grand Total	185 (42.6 - 582)

Releases to water from contaminated sites, in tonnes per year with the range of the estimate.

Sector	Releases (range), tonnes
Primary mercury mining sites	6.7 - 26.6
Precious metal production sites	1.4 - 5.5
Non-ferrous metal production sites	0.1 - 0.5
Chlor-alkali production sites	0.1 - 0.5
Other industrial sites	0.1 - 0.3
Grand Total	8.3 - 33.5

大気中の水銀動態： 大気・多媒体の数理モデルにより地球規模の広域輸送が推定される

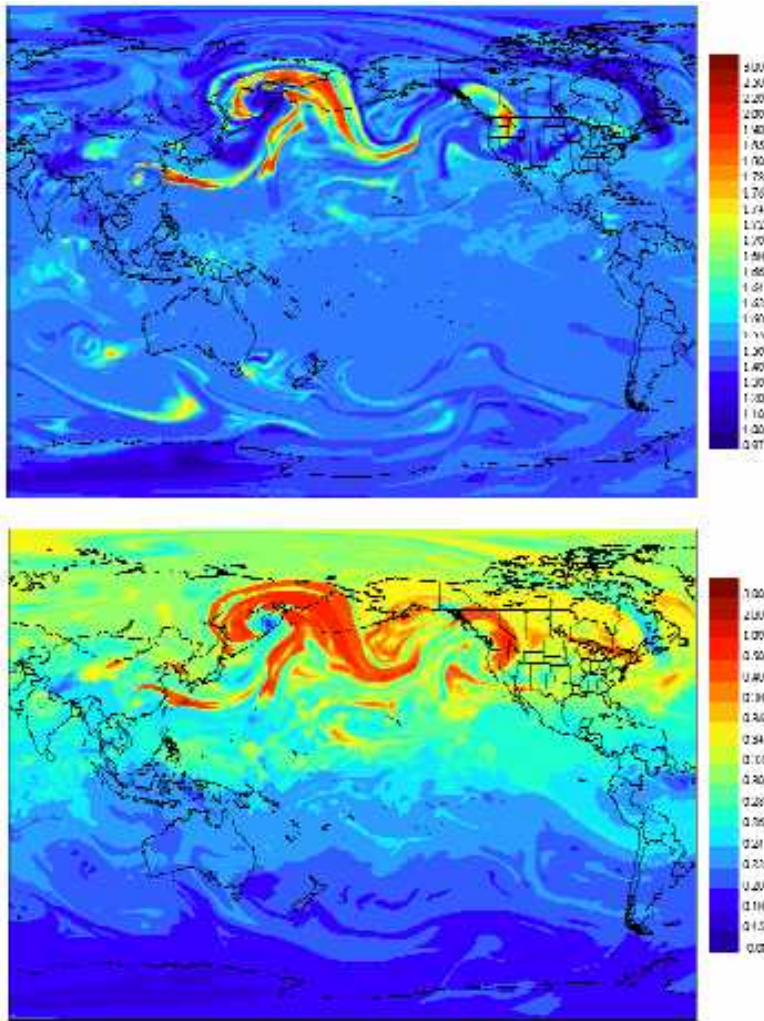
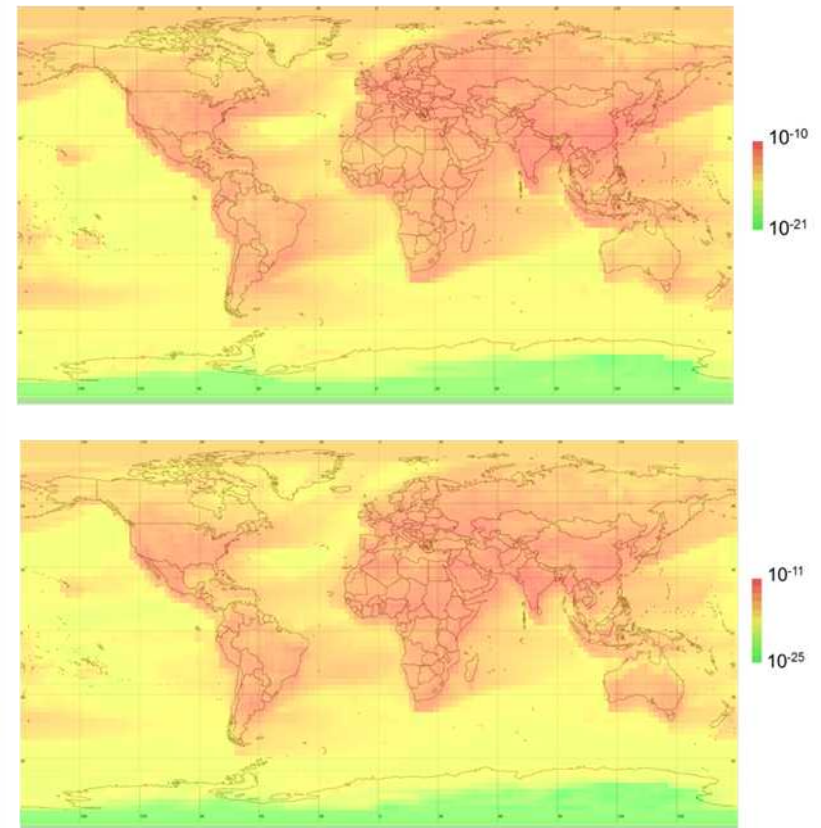


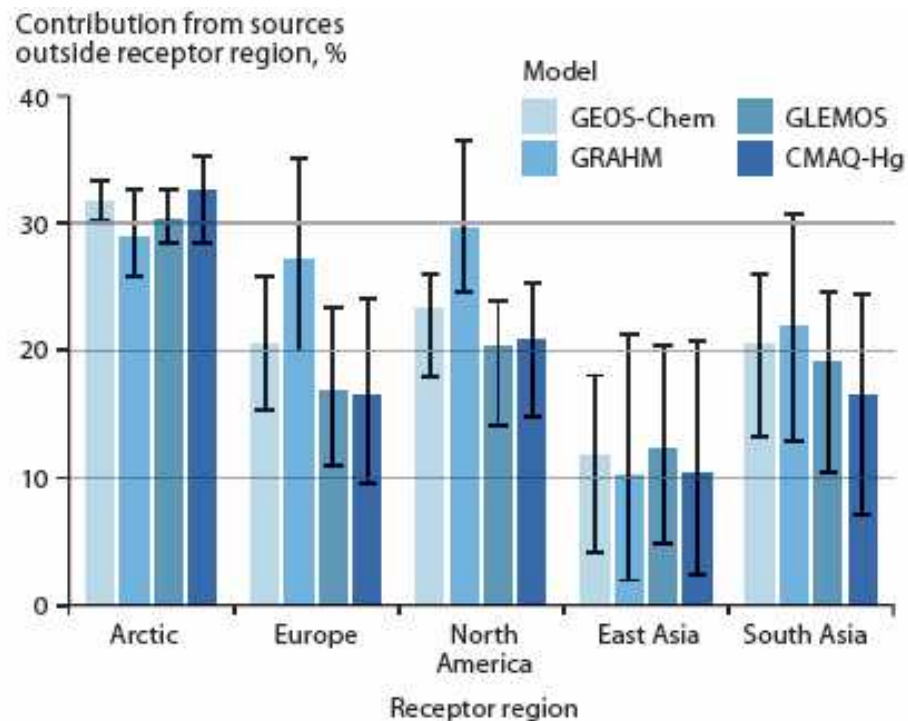
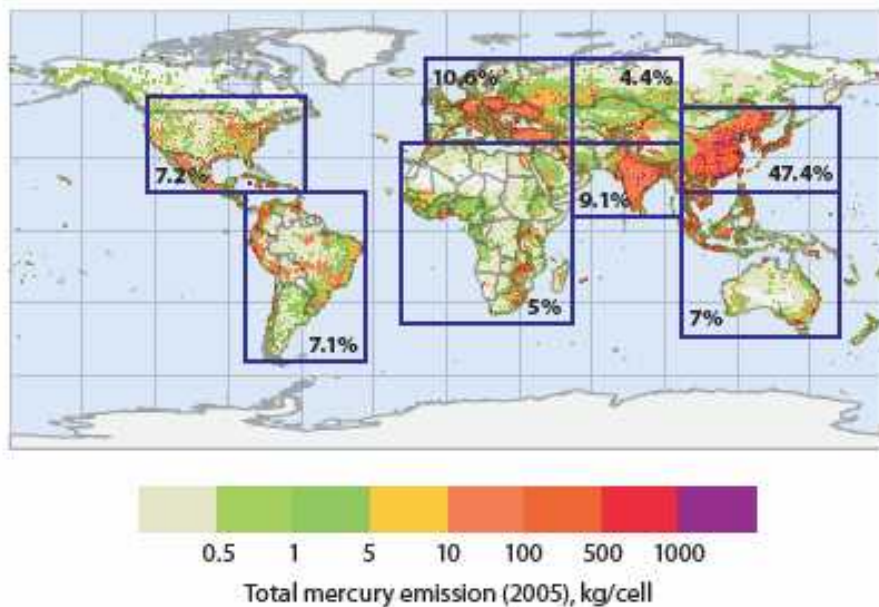
Figure 17.6 - GRAHM air concentrations of mercury (ng/standard m³) on 18Z April 25, 2004 at 500mb showing episode of Asian outflow of mercury reaching N. America which was observed at Mt. Bachelor in central Oregon. The top panel shows simulation from all emissions and the bottom panel shows simulation from anthropogenic Asian emissions.

GRAHM大気モデルによる大気中水銀濃度の推定結果

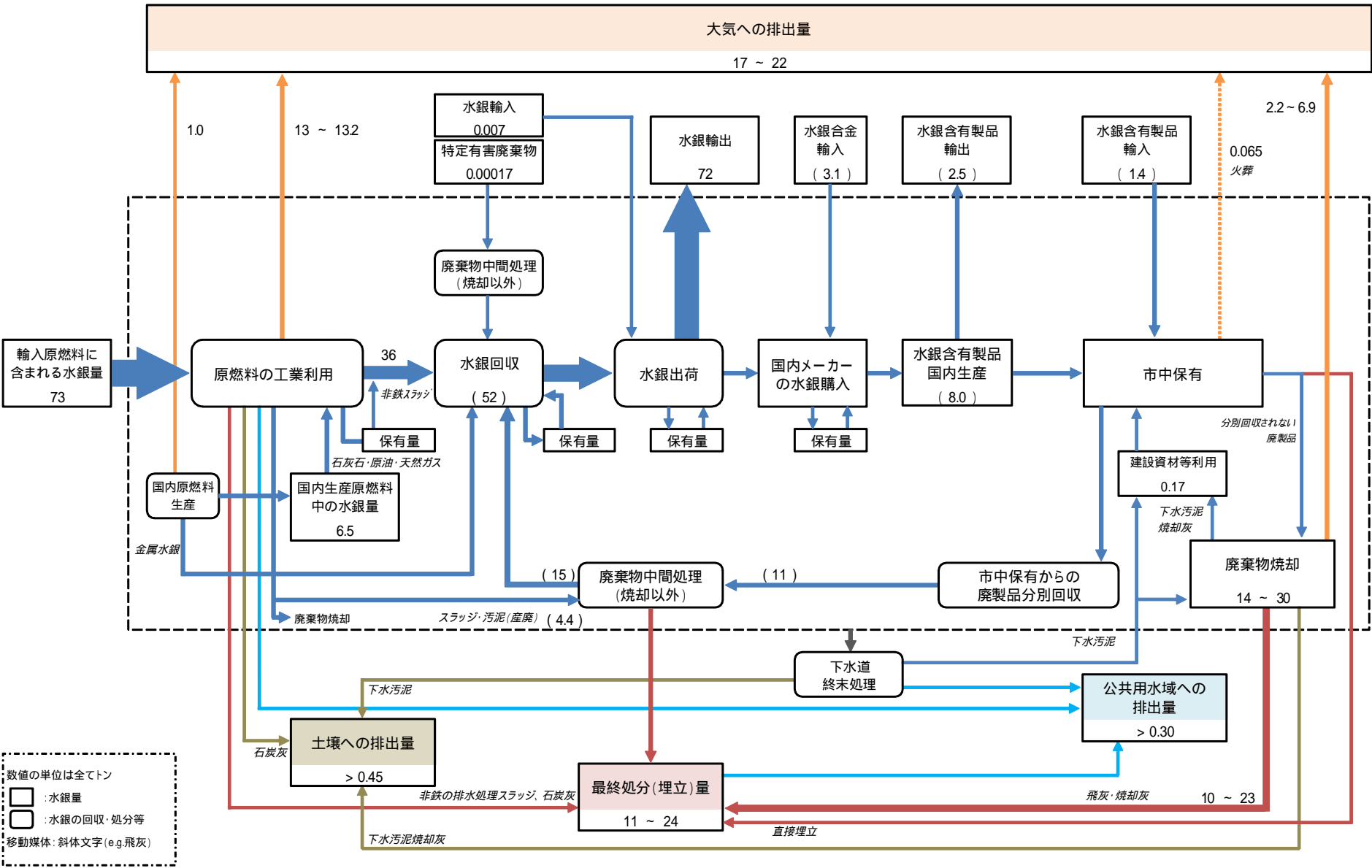


NIES多媒体モデル(G-CIEMS)による大気中水銀濃度の推定結果(Hg(0)の推定結果(上)、Hg(II)の推定結果(下))

域外排出源からの大気沈着量の寄与割合： 極域では30%程度が域外からの寄与 vs. 東アジアでは域外の 寄与は10%程度

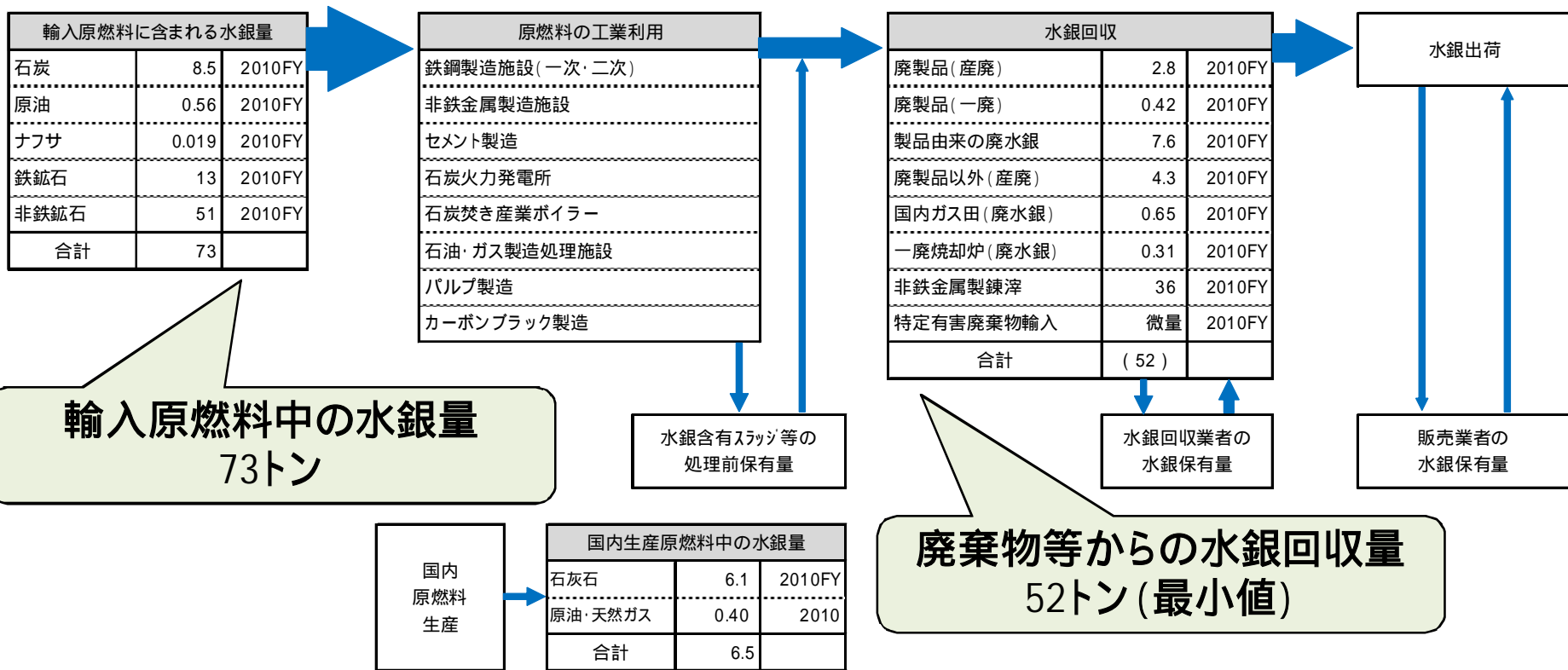


(Left) Global distribution of anthropogenic mercury emissions in 2005, with source regions that were considered in the analysis (North America, South America, Europe, Africa, Central Asia, South Asia, East Asia, Australia and Oceania) and (right) the contribution of anthropogenic sources outside a particular receptor region to deposition within the receptor region.



我が国の水銀に関するマテリアルフロー(2010年度ベース)平成25年3月作成

「原燃料の輸入→水銀回収」に係るマテリアフローの詳細



- 輸入原燃料中の水銀量: 非鉄鉱石(51トン)、鉄鉱石(13トン)、石炭(8.5トン)など
- 水銀回収量: 非鉄金属製錬滓(36トン)、廃製品(3.2トン)、廃製品以外の産廃(4.3トン)、ユーザー廃水銀(7.6トン)など
- 不明量は各種主体による「保有量」が存在すると想定して処理している。

「水銀含有製品の国内生産量・輸出入量」に係る マテリアルフロー情報

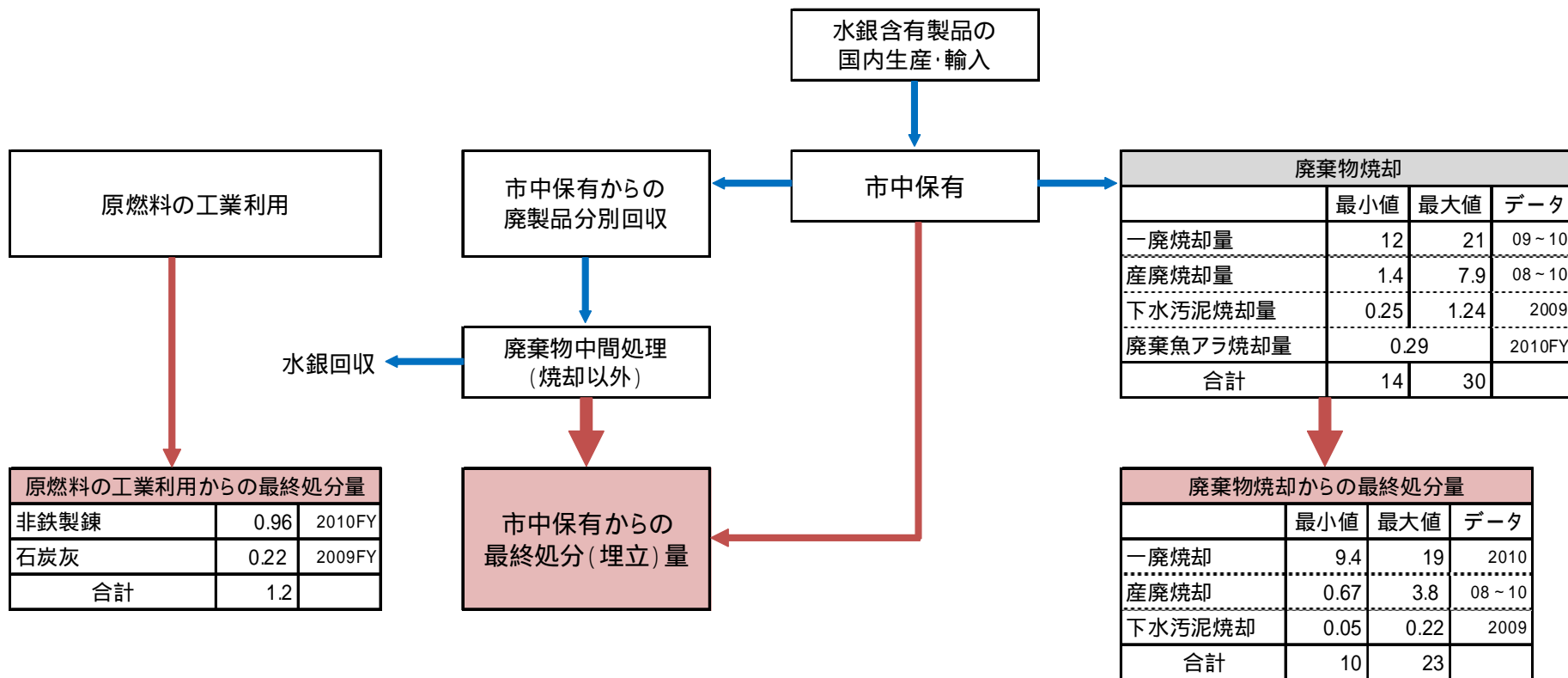
水銀含有製品の国内生産・輸出入						
品目		生産	データ	輸入	輸出	データ
ボタン形電池	アルカリボタン	0.10	2010CY	不明	不明	2010CY
	酸化銀	0.38		(0.0029)	(0.24)	
	空気亜鉛	0.52		0.053	0.043	
乾電池(水銀使用)		0	2010	不明	0	2010
工業用計量器	ガラス製水銀温度計	0.38	2010CY	0.03	0.11	2010CY
	水銀充満式温度計	0.36	2010FY	不明	不明	
	基準液柱型圧力計	0.021	2010FY	0	0	2010
	高温用ダイヤフラムシール圧力計	0.046	2010FY	不明	不明	
	液柱型水銀気圧計	0.04	2010FY	不明	不明	
医療用計測器	水銀体温計	0	2010CY	0.18	0	2010CY
	水銀式血圧計	1.9	2010CY	0.35	0.96	2010CY
スイッチ・リレー		0	2010	0	0	2010
電球類	蛍光ランプ	1.7	2010CY	0.46	0.10	2010CY
	冷陰極蛍光ランプ	0.88	2010CY	0.17	0.90	2010CY
	HIDランプ	0.46	2010CY	0.13	0.18	2010CY
歯科用水銀		0.020	2010CY	不明	不明	
医薬品	ワクチン保存剤	微量	2009CY	0	不明	2009CY
無機薬品	銀朱硫化水銀	1.1	2010FY	不明	不明	
	水銀化合物	0.068	2010FY	不明	不明	
合計		(8.0)		(1.4)	(2.5)	

●電池類：国内乾電池は水銀フリー、ボタン電池も空気亜鉛以外は水銀フリー化が進んでいる。海外からの組み込み製品流入量が不明。

●医療用計測器類：水銀体温計の国内生産量はゼロだが、輸入販売は現在も行われている。水銀式血圧計は安価な製品の輸入販売量が相当量存在すると思われるが、不明である。

●ランプ類：LED化の影響で生産量は減少傾向にある。使用される水銀ペレット(合金)は大半が海外からの輸入品。

「廃棄物焼却・最終処分」に係るマテリアルフロー詳細



●市中保有→分別回収→中間処理→水銀回収という流れのほか、市中保有→最終処分(直接埋立量)、市中保有→廃棄物焼却(一般ゴミと混合廃棄される廃製品等)の流れが存在する。

●市中保有量については、医療機関・教育機関における製品・試薬類の保有量のみ推計されている。市中保有量の全体量は不明である。

「水銀の大気排出」に係るマテリアルフロー詳細

原燃料の工業利用等からの大気排出量		
一次製鉄	4.1	2010
二次製鉄	0.62	2010
非鉄金属製錬	0.94	2010FY
セメント製造	6.9	2010CY
石炭火力発電所	0.83 ~ 1.0	2010FY
その他	0.62	2010
合計	13 ~ 13.2	

国内原燃料生産からの大気排出量		
石灰石製造	1.0	2010FY

国内生産からの大気排出量		
ランプ類製造	0.013	2010CY
歯科用アマルガム	0.0004	2010CY
合計	0.013	

廃棄物焼却からの大気排出量			
	最小値	最大値	データ
一廃焼却	1.3	1.9	2010FY
産廃焼却	0.73	4.1	08 ~ 10
下水汚泥焼却	0.17	0.85	2009FY
合計	2.2	6.9	

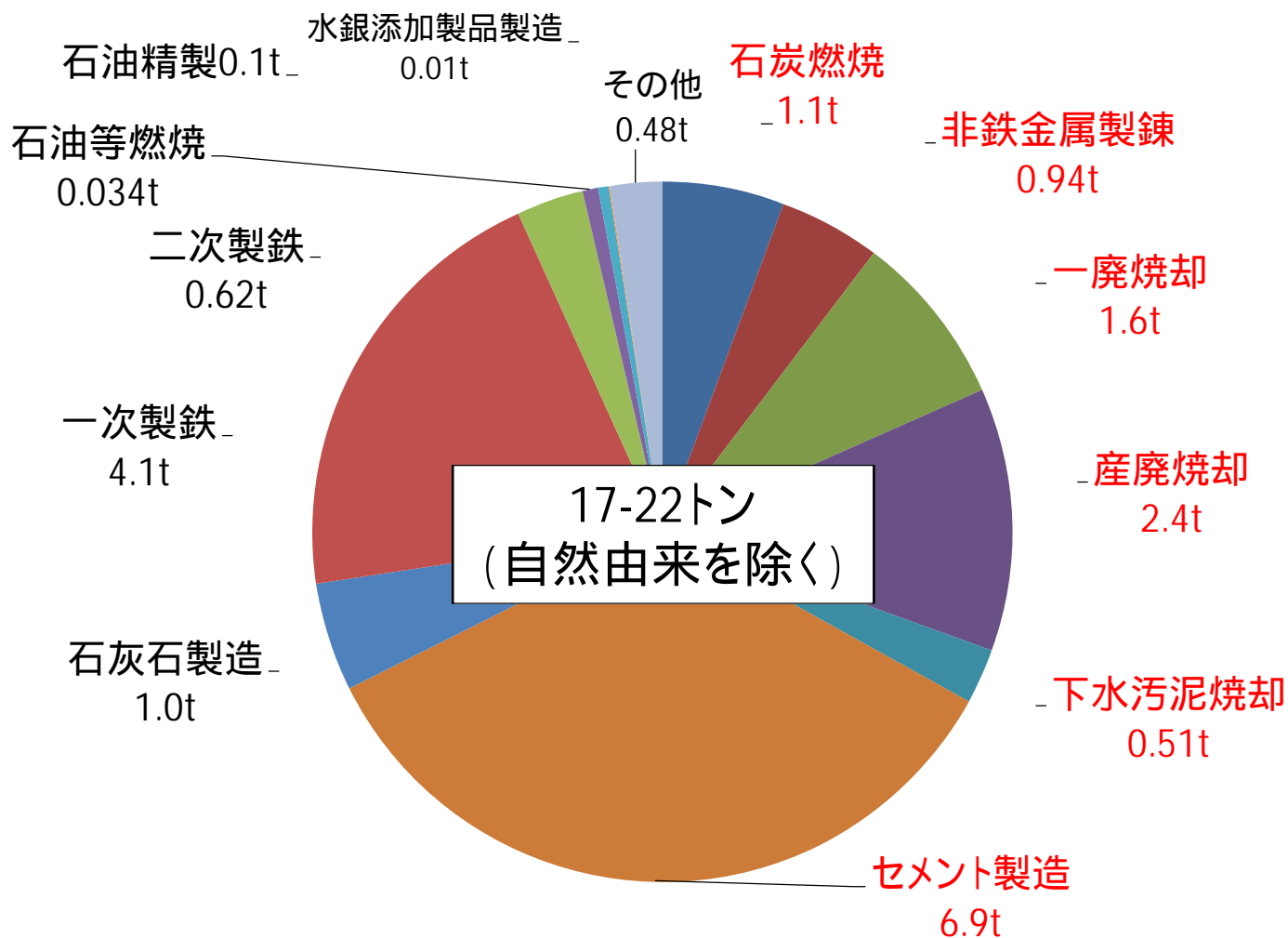
火葬(歯科用アマルガム)	
0.065	2010FY

- 水銀の大気排出量は17 ~ 22トンと推計されている(自然由来除く)。
- 国内火山からの水銀大気排出量は年間1.4トン以上と推計されている。
- 我が国における主な大気排出源: セメント製造(6.9トン)、一次製鉄(4.1トン)、廃棄物焼却(一廃1.3 ~ 1.9トン、産廃0.73 ~ 4.1トン、下水汚泥0.17 ~ 0.85トン)
- 水銀条約では、石炭火力発電所及び非鉄金属精錬施設等を対象に排出削減対策を実施することとなっている。

➤新設施設: BAT(利用可能な最良の技術)又はBEP(環境のための最良の慣行)を義務付ける。

➤既存施設: 排出管理目標 排出限度値 BAT/BEP 水銀の排出管理に効果のある複数汚染物質管理戦略 代替的措置から1つ以上を選択し実施する。

水銀大気排出インベントリ(2010年)



●赤字が水銀条約の対象分野

●日本では塩素アルカリ製造のような製造プロセスには現在水銀が使用されていない。

●水銀リサイクル施設、廃棄物中間処理施設(焼却処理以外)、最終処分場等からの排出量は未推計。

水銀に関する2010年度PRTRデータ

単位:kg

業種		届出排出量			
		*カッコ内は届出外排出量推計値			
		大気	公共用水域	埋立	廃棄物移動
原燃料の 工業利用等	非鉄金属製造業	3	22	610	1
	パルプ・紙・紙加工品製造業	0	2	0	0
	プラスチック製品製造業	0	0	0	30
	窯業・土石製品製造業	0	0	0	4400
	鉄鋼業	0	0	0	3000
水銀含有製品 生産・利用	化学工業	0	(0.2)	(3.8)	57
	電気機械器具製造業	2	(0.5)	(13)	480
	高等教育機関	0	(0.1)	(1.9)	0
	自然科学研究所	0	0	0	0
製品の使用に伴う 低含有率物質	火力発電所	(967)	(4)	0	0
下水道終末処理	下水道業	0	118	0	19
廃棄物処理	一般廃棄物処理業	0	9	9	19
	産業廃棄物処分業	5	9	30	4
合計（届出外排出量推計値含む）		977	16	67	8,010

水銀の化学形態：

水銀は大気あるいは水中でさまざまな化合物として存在し、それぞれが動態や影響が異なる

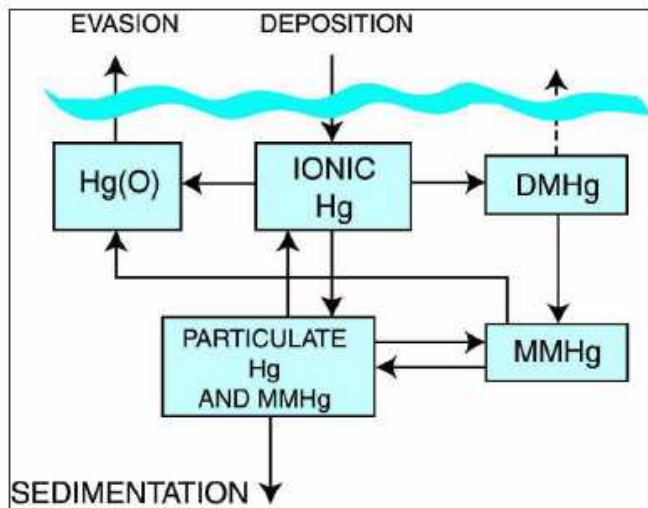


Figure 2.2 Dynamic interactions between the various mercury species in ocean waters (based on Mason and Fitzgerald, 1996). $Hg(0)$ = elemental mercury, DMHg = dimethylmercury, MMHg = (mono)methylmercury.

- 水中では酸化状態と有機態などの化学形態が多数

- $Hg(0)$, $Hg(\text{inorganic})$, $MeHg(\text{Di, Mono, ...})$, Particulate Hgなどが知られる

- 大気中では酸化状態と粒子に係る形態が多数
 - $Hg(0)$, $Hg(\text{II})$, $Hg(\text{p})$ が多く観測される

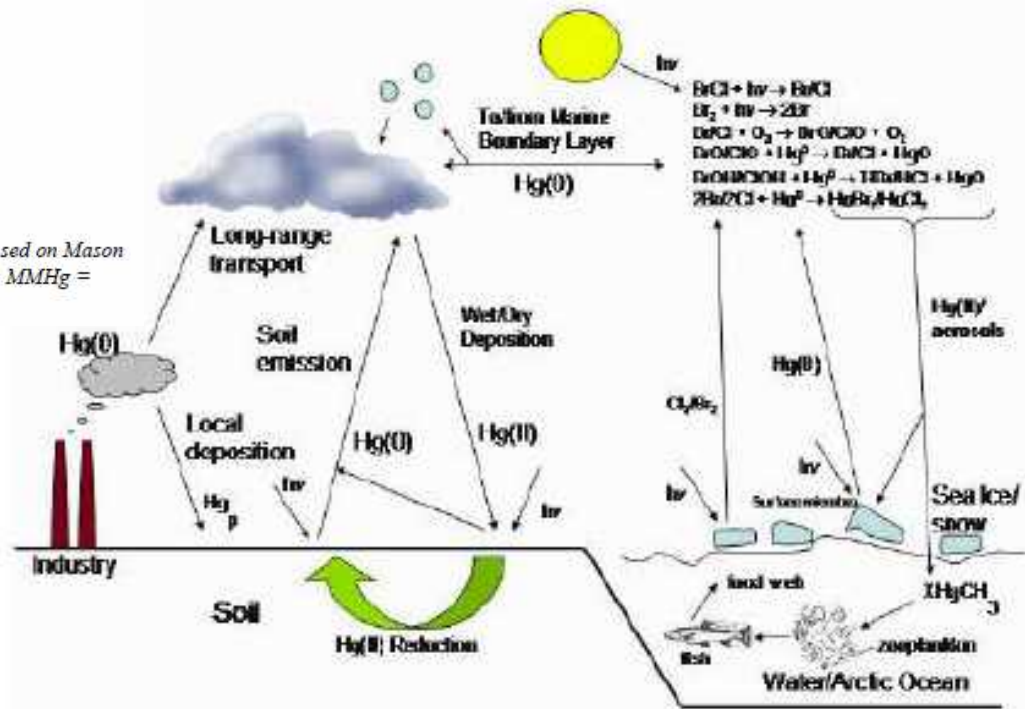


Figure 15.1 - A simplified schematic of mercury transformation in the Earth's environment (inspired by (Ariya, et al., 2004, Macdonald et al., 2005, Lindberg et al., 2007))

辺戸岬におけるバックグラウンド水銀濃度の長期連続モニタリング(1)

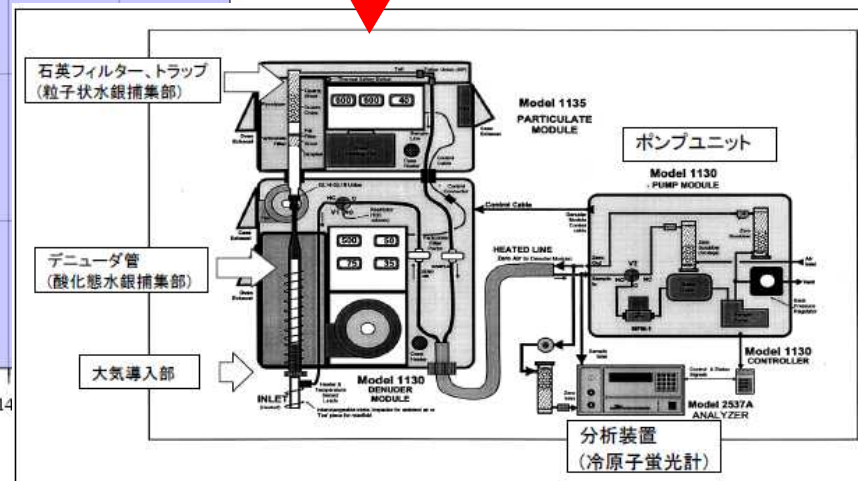
国立環境研究所
辺戸岬大気・エアロゾル観測ステーション

26.87N 128.26E 60m a.s.l.



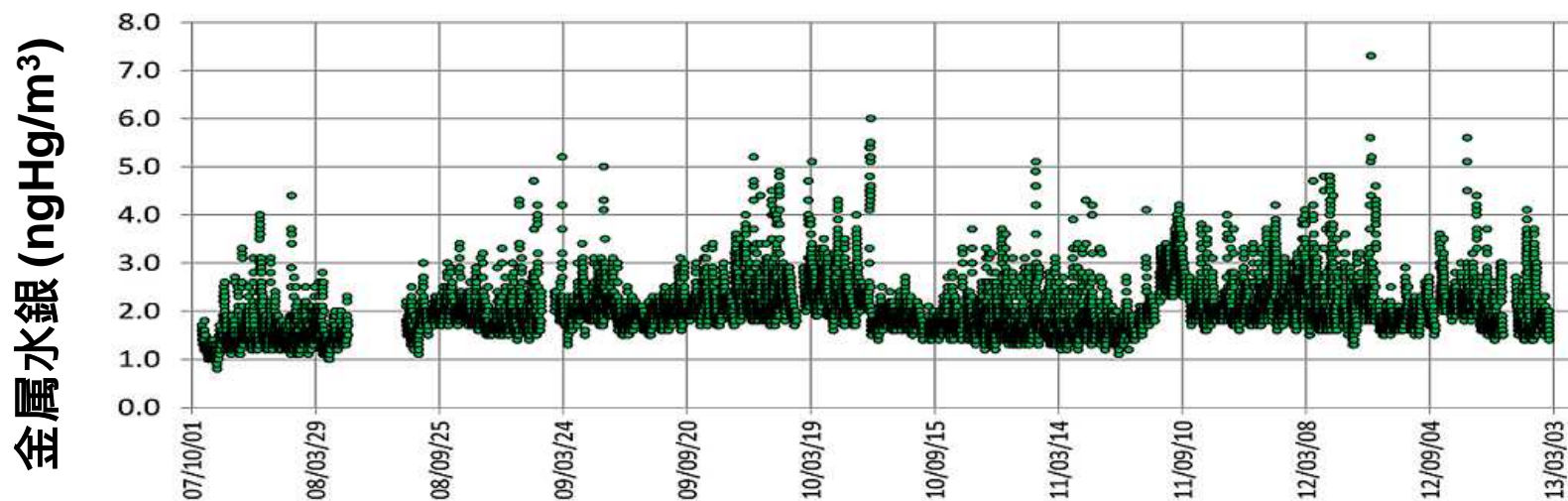
Okinawa

形態別水銀測定装置



辺戸岬におけるバックグラウンド水銀濃度の 長期連続モニタリング(2)

金属水銀1時間値, 2007.10-2013.2

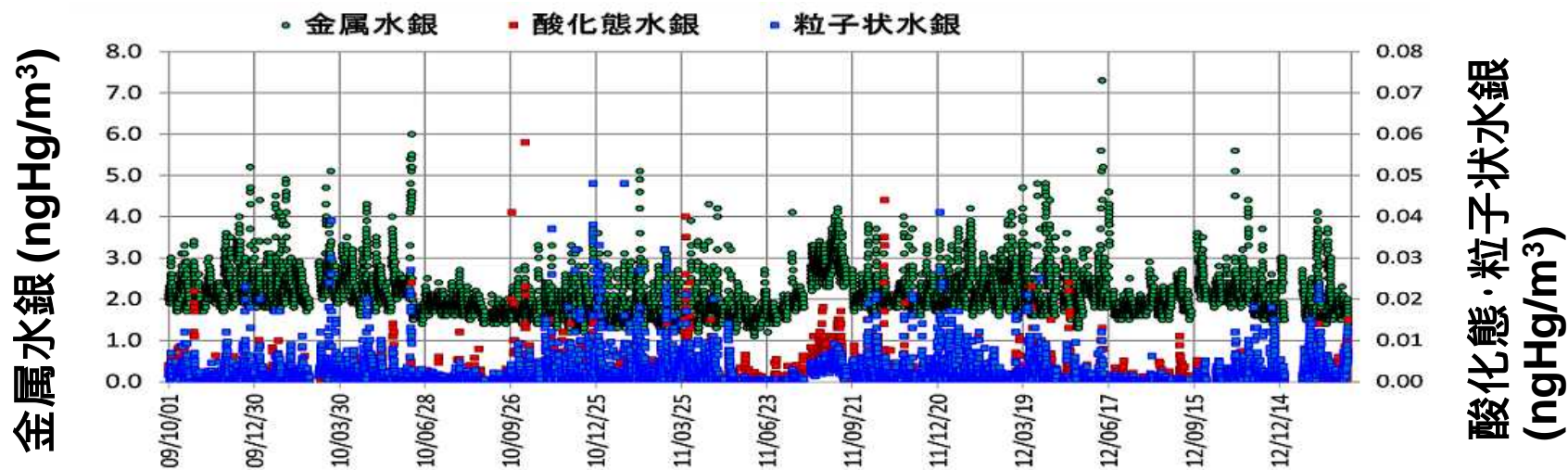


金属水銀 1時間値の年度別平均値等 (ngHg/m³)

統計値	2008年度	2009年度	2010年度	2011年度	2012年度
平均値	1.8	2.2	1.9	2.1	2.0
中央値	1.8	2.0	1.8	2.0	1.9
最小値	1.0	1.5	1.2	1.1	1.3
最大値	5.2	5.2	6.0	4.7	7.3
標準偏差	0.4	0.4	0.5	0.5	0.5

辺戸岬におけるバックグラウンド水銀濃度の 長期連続モニタリング(3)

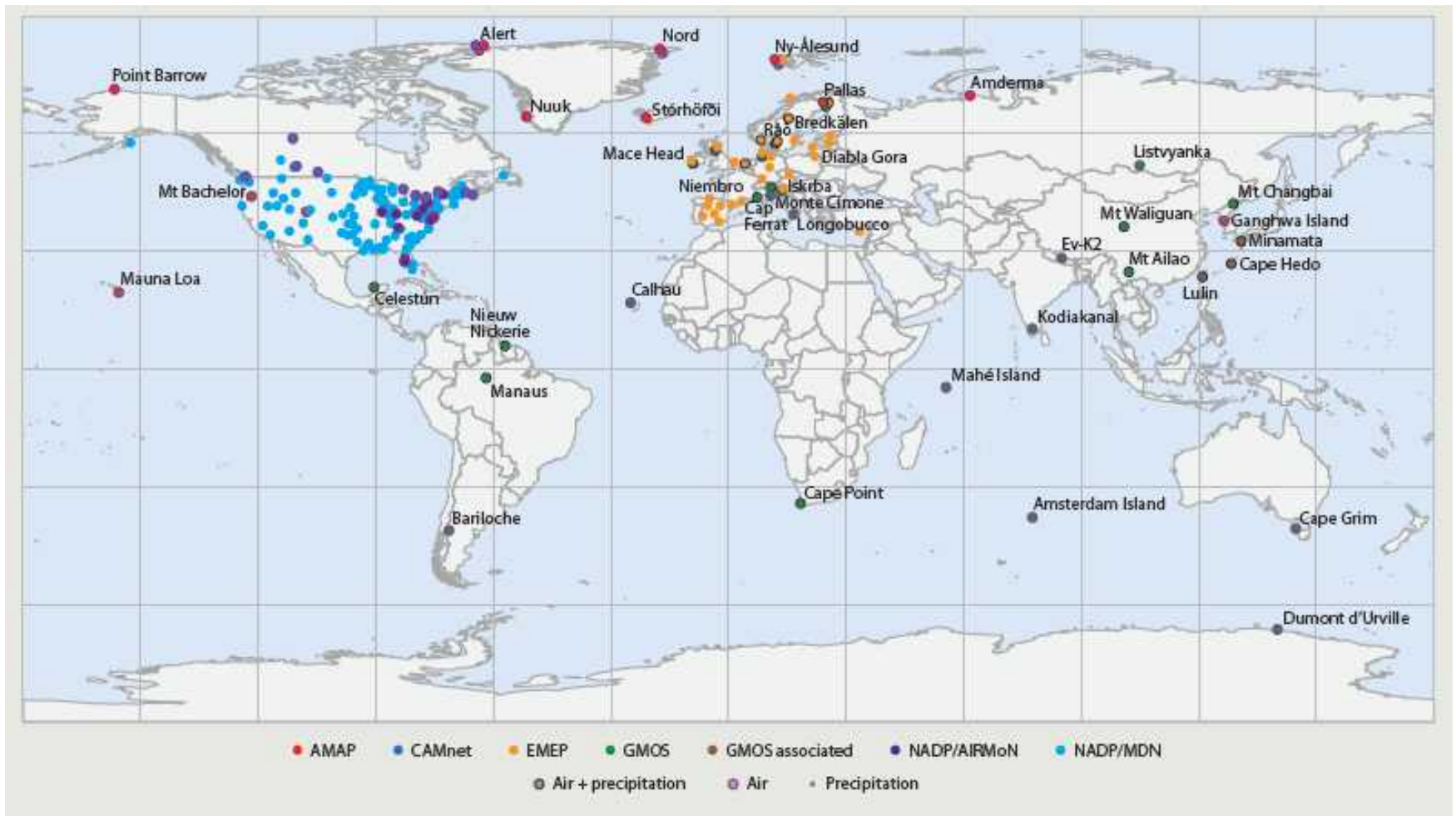
形態別水銀, 2009.10-2013.2



形態別水銀 2時間値の年度別平均値等 (ngHg/m³)

酸化態水銀				粒子状水銀			
統計値	2010年度	2011年度	2012年度	統計値	2010年度	2011年度	2012年度
平均値	0.0015	0.0019	0.0011	平均値	0.0024	0.0023	0.0019
中央値	0.0005	0.0005	0.0005	中央値	0.0005	0.0012	0.0005
最小値	0.0005	0.0005	0.0005	最小値	0.0005	0.0005	0.0005
最大値	0.0580	0.0440	0.0240	最大値	0.0480	0.0410	0.0250
標準偏差	0.0030	0.0030	0.0018	標準偏差	0.0041	0.0030	0.0026

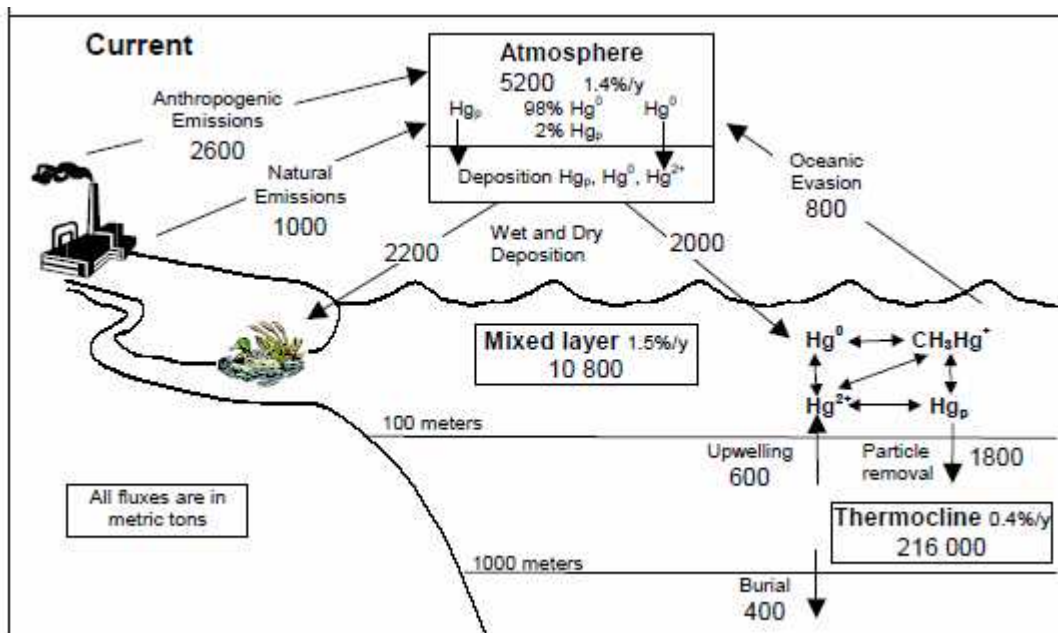
大気中水銀の観測ネットワーク： EUのGMOS研究プロジェクトによる試み・地域により恒 常的なネットワークもあるがアジアにはない



自然界と人間界の水銀動態とその接点

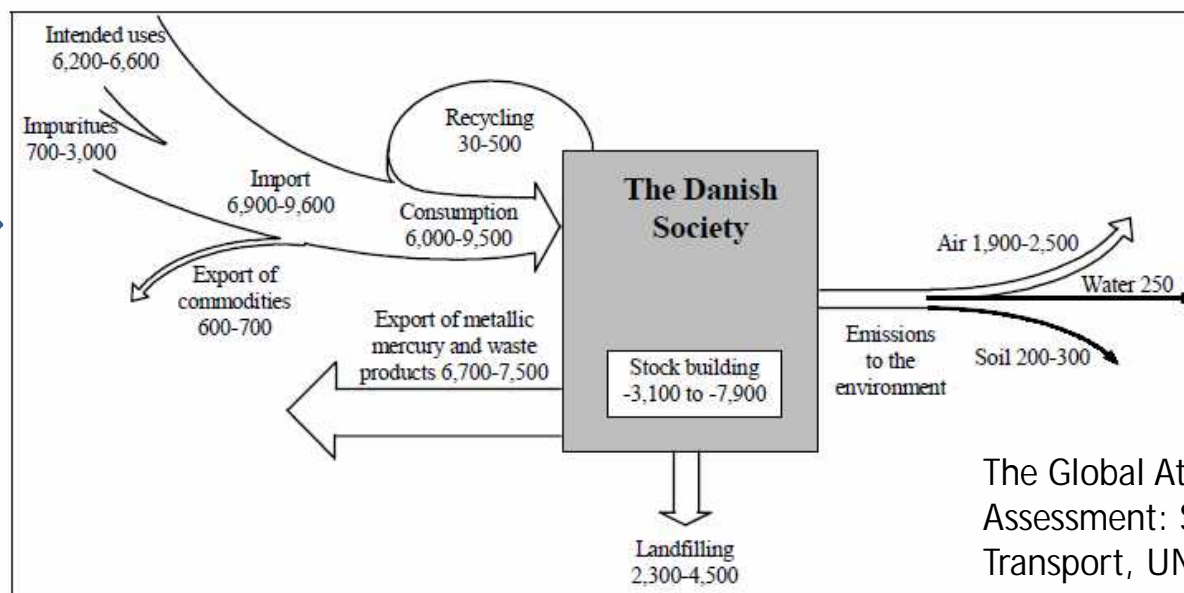
環境濃度による自然と人間の接点の把握

- ・大気中濃度の観測
- ・大気からの沈着量の観測
- ・陸域からの流出量の観測



生産・使用・排出による自然と人間の接点の把握

- ・大気排出インベントリ
- ・水への放出インベントリ
- ・マテリアルフロー把握による排出過程の把握と制御



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

水銀動態の知見のまとめ (UNEPによる)

- 現在の人間活動による大気への水銀排出は1960トン (1110～4070トン)
 - うち小規模金採掘 + 石炭燃焼が62%を占める
 - 1950-1970年代のピーク以降排出量は全体として減っているが、アジアでは増加
 - 過去の水銀排出の結果環境中の水銀量が増加し、現在の人間活動による排出量は、土壌・海洋からの再排出の約30%の大きさ
- 環境への蓄積
 - 極域海産生物中の水銀濃度は1800年代の10-12倍
 - 海洋表層100m中の水銀量は100年前の2倍に増加
 - 過去の人間活動の影響 + 現在の人間活動の影響であり、現在の対策の効果が表れるには長期間かかると予想

今後の課題 (UNEPの見解および一部私見)

- 排出推定に大きな不確実性
 - － 原材料中の水銀量情報の不足、削減技術の情報の不足
 - － 実測値を用いたアプローチでは試料数や範囲の不足
 - － 小規模金採掘からの推定の不確実性
- 地理的および時間的トレンドを把握する観測ネットワーク確立が必要
- 地球規模の排出と動態のメカニズムの理解が不足
 - － 大気中の反応プロセス、沈着と揮発、メチル化・脱メチル化、生物への取り込み
- 合理的・効率的対策のための科学的知見の整備が重要
 - － 排出インベントリの整備: 人為的排出全体を正確に把握することが重要
 - － 環境観測ネットワーク: 汚染状況の現状とトレンドを把握
 - － マテリアルフローの把握: 排出や曝露の制御のために水銀使用の全体像を理解することが重要
 - 排出・使用削減のための技術開発や技術移転
 - － 地球規模での影響の把握: 対策の有効性を理解するために重要