

第5章 回収水銀の安定化処理および長期地下保管における環境リスク評価

分担研究者 高橋史武（九州大学大学院 工学研究院 環境都市部門）

協力研究者 高取祐（九州大学大学院 都市環境システム工学専攻）

5.1 背景

国際的な水銀使用規制が進められたとき、回収された水銀はリサイクル先がないため、環境安全な方法で長期保管していく必要がある。この問題はすでに行政レベルで意識されはじめており、例えばアメリカ合衆国では2002年9月に、水銀温度計の段階的廃止、製造者への水銀温度計破損防止および破損時の対処マニュアルの提出義務、EPAへ水銀回収プログラムへの予算措置を命じる法案（Mercury reduction act of 2002, S. 351）が上院で可決されている。この法案ではEPAに、水銀回収プログラムを通じた回収水銀の記録、環境安全な保管方法、長期保管や安定化技術の調査、開発などを求めている。2007年11月に下院委員会を通過した法案（Mercury export ban act of 2007, H.R.1534）では、金属水銀の販売、流通、輸送の禁止（水銀保管を目的とした輸送は除外）、金属水銀の輸出の禁止、長期保管プログラムの作成などを盛り込んでいる。EUでは2005年1月に欧州委員会でEU mercury strategy（欧州水銀戦略）が採択されており、その中のaction 5（2011年までに欧州からの水銀輸出の禁止）やaction 9（塩素アルカリ工業からの回収水銀の保管）を実施するための法案（COM(2006)636final）が欧州委員会より提案された状況にある。

アメリカでの未使用ないしは回収水銀の保管例^[1]を挙げると、国防総省がインディアナ州ニューハーベン(New Haven)、オハイオ州ワーレン(Warren)、ニュージャージー州ソマービル(Somerville)の3カ所で約4436トンの余剰水銀（ゼロ価の金属水銀）を保管している。エネルギー省では4.5トンの水銀汚染廃棄物や145トンの回収水銀を保管している。また、テネシー州オークリッジ(Oak ridge)の中性子源研究センターでは中性子源として23トンの水銀を保管している。クロロアルカリプラントや水銀回収プログラムを通じて回収される水銀を合わせると、将来的には現状の約3倍となる15000トン程度の水銀を回収、保管する必要があると見込まれている。ただし、1996年には民間の回収施設が12カ所稼働していたが、2002年には5カ所に減少している。回収水銀の需要の減少、水銀価格の低下、カナダでの低コストな埋め立てオプション（水銀含有廃棄物）が利用可能であることなどが原因である。水銀保管に用いる容器は76ポンドフラスコ（内容積3L程度、34キログラムに相当）か1トンコンテナである。76ポンドフラスコは鋳鉄かステンレススチール製であり、金属水銀を封入したフラスコをドラム缶内に梱包して保管している。すでに50年程度の保管実績があるが、これを長期保管とは見なしていない。

スウェーデン EPA でも本研究同様に回収水銀の長期保管方法について検討を行っており、地下保管を候補としている^[2]。1000年以上の環境安全な保管を目標に、放射性廃棄物の高深度埋設保管が水銀の長期保管でも参考モデルとなると指摘している。ただし、放射性廃棄物では政府系基金を創設し、廃棄物管理のための先端技術開発などを行っているが、回収水銀に対しても同様にこれらを行う必要があるかは疑問視している。回収水銀の長期保管に許容される社会的コストを考慮した場合、安価かつ環境安全な手法・技術が求められている。

回収水銀は主にゼロ価の金属水銀の形態であると考えられるため、回収水銀を長期保管する際にはより安定的な形態（硫化水銀など）へ化学的に転化させる方が望ましい。つまり回収水銀の長期保管プロセスでは、水銀の回収、金属水銀の化学的安定化、地下長期保管の3段階を経ることとなる。そこで本研究では地下長期保管および金属水銀の化学的安定化処理プロセスにおける環境リスクを評価対象とする。

5.2 研究の目的

本研究では、以下の3項目について環境リスク評価を行い、また必要とされる条件を求めることを目的とする。

① 回収水銀の地下長期保管における環境リスク評価

地下水やアマルガム形成に伴う保管容器の腐食を考慮し、保管容器保護材に求められる性能（保護厚さ、水銀拡散係数）を併せて求めることとする。

② ベントナイト（保護材）の水銀拡散係数の実験的測定

保護材の候補となるベントナイトにおいて、水銀の拡散係数は報告例が乏しいため、実験的に求めることとする。

③ 回収水銀の安定化処理プロセスにおける環境リスク評価

回収水銀の安定化処理プロセスでは、特に一時保管施設に着目し、施設内および施設外における水銀漏出に伴う曝露（摂取）に関してリスク評価を行う。

5.3 回収水銀の地下長期保管における環境リスク評価

5.3.1 背景

水銀の長期保管で考慮しなければならないことは、アマルガム化による保管容器の腐食とそれに伴う環境中への水銀放出である。不純物として混入していた水銀による腐食事例を表 5-1 に示す^[3, 4]。例えば液化石油ガス中に 0.032 mg/Nm³ 以上の金属水銀が含まれている場合、室温式ベーパーライザー装置内で水銀濃縮、水銀粒の析出が生じ、アルミニウム合金の腐食を経てガス漏洩事故へつながることが報告されている。特にアルミニウムと水銀以外に水分や NaCl、Na₂SO₄ が共存する条件で腐食がより進行しやすい。放射性廃棄物の場合、長期保管時に伴うリスク評価では放射線による発熱やそれに伴う保管容器(ドラム缶)の腐食促進を考慮し、保管容器に時限的な耐久性を設定している。回収水銀についても保管容器のアマルガム化による内部腐食が最終的に必ず生じるものと想定し、低コストかつ環境安全な手法で保管容器から環境中への水銀漏出を防止するか検討する必要がある。最もシンプルな手法は放射性廃棄物同様に、水銀保管容器をさらに保護材（ベントナイト、セメントなど）で内包することである。この保護材は、保管容器内部からの腐食による水銀漏出を防ぎ、かつ、地下水などの外部要因による保管容器の腐食を防ぐ目的を有する。

表 5-1 水銀による腐食事例^[3, 4]

装置	材料	環境	腐食状況
コンデンサー	アドミラルティ黄銅管	H ₂ Sを含む炭化水素ガス	粒界割れ
ポンプインペラー	青銅製翼	高濃度の Hg を含むトリエチレングリコール	3 ヶ月で溶失
冷却管	鋼管の鉛内張り部	腐食性冷却水	激しい孔食により、3 ヶ月で貫通
酢酸貯蔵タンク	52S アルミニウム製の蒸気加熱管/タンク外板溶接部	98%酢酸に 0.04ppm の水銀が混入	孔食
洗油インタークーラー	3S アルミニウム製管	管板/第一バップル間の管外面	3 ヶ月後からリーク箇所が増加
凝縮物管	63S アルミニウム製管（通常 (1-11nm) より多い 46-171nm の Hg が付着）	湿性炭化水素ガス	激しい腐食
LP ガス室温式ベーパーライザー	アルミニウム製	LP ガス中に 0.032mg/Nm ³ 以上の水銀が混入	腐食によるガス漏れ

5.3.2 目的

本研究では、回収水銀を保管容器に封入し、さらに保護材で容器を内包した上で地下保管することを想定する。回収水銀の長期保管において最も健康・環境リスクが大きくなる状況、すなわち保管容器が地下水に曝露し、水銀が環境中へ放出され、最終的に人体へ摂取されるシナリオを想定し、シナリオに沿って水銀挙動・摂取モデルを構築する。モデルシミュレーションをもとに健康リスクの観点から保護材にはどの程度の性能（許容拡散係数）が求められるかを明らかにすることが本章の目的である。具体的には、水銀摂取量が許容耐用摂取量を下回るために保護材に最低限求められる許容拡散係数を求め、候補となる保護材の拡散係数と比較する。そして、候補となる保護材が十分な性能を有しているか評価する。

5.3.3 健康リスクを踏まえた保護材の拡散係数の評価方法

5.3.3.1 水銀の溶出・変化・曝露モデル

5.3.3.1.1 モデルの概略

本研究では水銀の環境放出、挙動および曝露に至るシナリオを、具体的には以下のように想定する。概略を図 5-1 に示す。

- ・ 保管容器中の水銀は HgS の形態とする。保管容器の内部腐食により、HgS と保護材が接触している状況にある。
- ・ 保管容器内では、移動性(水溶性)の水銀濃度を HgS の溶解度 ($1.25 \times 10^{-2} \text{ g-HgS/m}^3$) とする。
- ・ 保護材中の拡散移動を経て、地下水へ水銀が溶出する。保護材中の地下水浸透による移流拡散は無視できるものとする。
- ・ 地下水は土壤中を移動後、閉鎖水域（海洋ないしは湖沼）へ到達する。
- ・ 環境中では水銀のメチル化反応および脱メチル化反応が生じる。
- ・ 無機水銀及びメチル水銀の土壌や底質への吸着およびそこからの再溶出が生じる。
- ・ 水溶性のメチル水銀は生物濃縮を経て、魚介類中へ蓄積する。
- ・ 人体への水銀曝露は、魚介類の摂取による経路のみを考慮する。

- ・ 水銀曝露による健康リスクは、許容耐用摂取量との比較でもって評価する。

具体的にはモデルを「保護材中の拡散移動」「土壌への吸着・再溶出」「環境中のメチル化および脱メチル化反応」「地下水から淡水(海水)および底質への分配」「淡水(海水)・底質間の分配(沈降・再溶出)」「淡水(海水)中のメチル水銀の生物濃縮」「水銀摂取(曝露)」のプロセスに分け、水銀曝露による健康リスクを求めた。各プロセスについて詳細を次項から述べる。

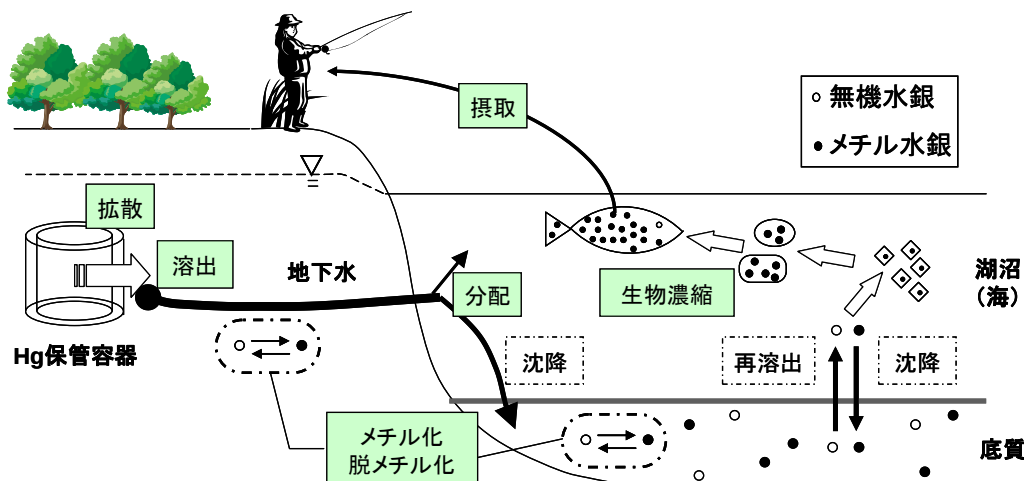


図 5-1 水銀の溶出・拡散・形態変化・分配・曝露モデル

5.3.3.1.2 保護材中の拡散移動

1) 水銀の拡散移動

保護材中への地下水の浸透およびそれに伴う移流拡散の影響については無視できると仮定した。よって水銀イオンの拡散移動は Fick の法則に従い、単純な拡散方程式 (式 5-1) で説明できるものとした。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{式 5-1})$$

ここで、 C は保護材中での水銀濃度 [mol/m^3]、 D は保管材中での水銀の拡散係数 [m^2/s]、 t は時間 [s]、 x は保護材中の内壁からの距離 [m] を表している。セメント、砂、およびベントナイト混合砂の拡散係数については、Svensson ら(2006)^[5]が表 5-2 の示す値を報告している。これらの材料では拡散係数は概ね $1.0 \times 10^{-14} \sim 1.0 \times 10^{-12}$ [m^2/s] の範囲となっているため、本研究では保護材の拡散係数を $1.0 \times 10^{-15} \sim 1.0 \times 10^{-12}$ [m^2/s] の範囲で検討することとした。ただし、後述するモデルの感度解析においては拡散係数を 1.0×10^{-14} [m^2/s] と設定した。

表 5-2 セメント、砂、ベントナイトの水銀拡散係数^[5]

	Hg^0 [m^2/s]	Hg^{2+} [m^2/s]
セメント	1.0×10^{-15}	$\times 10^{-15}$
砂	$\times 10^{-15}$	$\times 10^{-15}$
ベントナイト混合砂	$\times 10^{-15}$	$\times 10^{-15}$

2) 保護材の厚さ

保護材の厚さが大きいほど、保管容器から環境中への水銀放出を防ぐのに適している。ただし、その分保管容器(+保護材)の体積が増加するため、水銀保管に要する体積も大きくなる。水銀の放出防止と所定体積に保管できる水銀量の兼ね合いから、適切な保護材厚さを検討することが必要である。本研究では保護材厚さを 5～20 [cm] の範囲で検討することとした。ただし、後述するモデルの感度解析においては保護材厚さを 20 cm と設定した。

3) 水銀の拡散挙動

拡散方程式(式 5-1)より求められた保護材中の水銀の拡散挙動を図 5-2 に示す。図 5-2 は拡散係数を 1.0×10^{-14} [m^2/s] とした場合での、100～1250 年経過したときの保護材中の水銀濃度を示している。例えば保護材厚さを 10 cm としたとき、2000 年間経過しても保護材外表面（内部からの距離が 10 cm）の水銀濃度はほぼゼロであり水銀溶出は極めて小さいレベルにある。ただし時間経過とともに外表面の水銀濃度は増加し、5000 年経過すると外表面での水銀濃度はゼロとは言えず、水銀溶出を考慮せねばならなくなる。

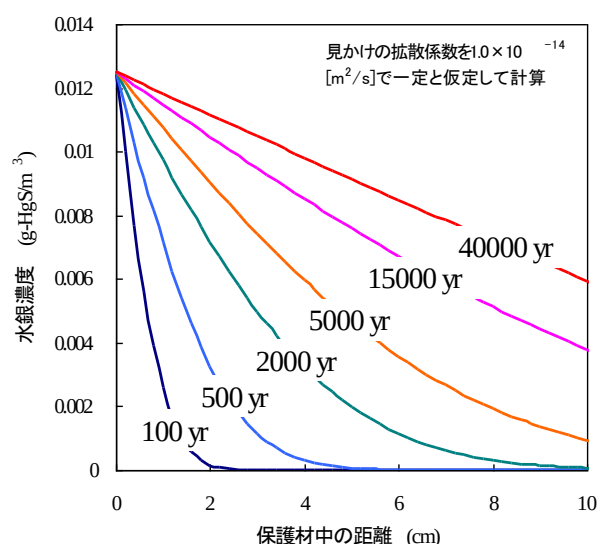


図 5-2 保護材中の水銀濃度

5.3.3.1.3 土壌への吸着・再溶出

1) 水銀の移流

保護材を拡散移動して地下水中へ溶出した水銀は、土壌へ吸着すると共に吸着した水銀の一部は再溶出する。これらは無機水銀およびメチル水銀両者において生じる物理的現象であるが、メチル水銀の物理パラメータ(物質移動係数、吸着平衡定数、飽和吸着量)を実験的に求めているため、本研究では無機水銀のみを考慮するものとする。地下水流速と比較して同方向での拡散速度は無視できるとしたとき、水銀の物質挙動（移流および吸着）は式 5-2 で示す移流方程式で示される。

$$u \frac{\partial C}{\partial z} + \rho \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad (\text{式 5-2})$$

ここで、 u は地下水流速を [m/s]、 ρ は土壌密度 [mg/m^3]、 C は無機水銀濃度 [mg/m^3]、 q は土壌中の水

銀吸着量 [mg/kg]、地下水流れは z 軸方向に沿って流れており、t は経過時間 [s] を示す。地下水の流速は $1.0 \times 10^{-10} \sim 1.3 \times 10^{-4}$ [m/s] の範囲で報告されている^[6-9]ことから、 1.0×10^{-6} [m/s] とした。地下水 - 土壌表面間の境膜を想定し、地下水から境膜ないし境膜から地下水への水銀移動は濃度拡散に支配された非平衡状態にあるとする。これより地下水 - 境膜間の水銀移動は式 5-3 で示される。

$$\frac{\partial q}{\partial t} = KA(C - C_s) \quad (\text{式 5-3})$$

ここで K は物質移動係数 [m/s]、A は単位質量あたりの土壌表面積 [m²/kg]、C は地下水中的水銀濃度 [mg/m³]、C_s は土壌表面近傍での水銀濃度 [mg/m³]、t は経過時間 [s] である。物質移動係数と土壌表面積の積である KA [m³/(s・kg)] は、水銀の吸着実験から求めた 3.6×10^{-5} [m³/(s・kg)] を用いた。吸着実験の詳細は次項にて後述する。

2) 水銀の吸着

土壌表面 - 境膜間の水銀挙動は吸着平衡が成立しているとし、式 5-4 に示す Langmuir 型の吸着等温式で説明されるとした。

$$q = q_{\max} \frac{K_s C_s}{1 + K_s C_s} \quad (\text{式 5-4})$$

ここで q は土壌の水銀吸着量 [mg/kg]、q_{max} は飽和水銀吸着量 [mg/kg]、K_s は吸着定数 [m³/mg]、C_s は土壌に吸着した水銀濃度 [mg/kg] である。後述する水銀の吸着実験から、飽和吸着量は 207 [mg/kg]、吸着平衡定数は 3.68×10^{-5} [m³/kg] とした。

3) 水銀の吸着実験

3-1) 吸着平衡実験

水銀の吸着平衡実験から、Langmuir 型の吸着等温式における飽和吸着量と吸着定数を求めた。回収水銀の保管容器が埋設される地中周囲の土壌は無機物主体であると考え、砂を用いて吸着実験を行った。用いた砂は電気伝導度が $46 \mu\text{S/cm}$ まで落ちるように良く洗浄した海砂である。プラスチック容器(容積 250ml)に砂を 10 g、塩化水銀溶液(0.01、0.08、0.4、2、10、50 mg/L)を 100 ml 加え (L/S=10.0)、200 rpm で 12 時間振とうさせた。振とう後、上澄み液の水銀濃度を還元気化-金アマルガム濃集法で分析した。平衡濃度と吸着量の関係を図 5-3 に示す。実験結果は Langmuir 型の吸着等温式で良く説明でき、回帰分析から飽和吸着量は 207 [mg/kg]、平衡定数は 3.68×10^{-5} [m³/mg] と求められた。

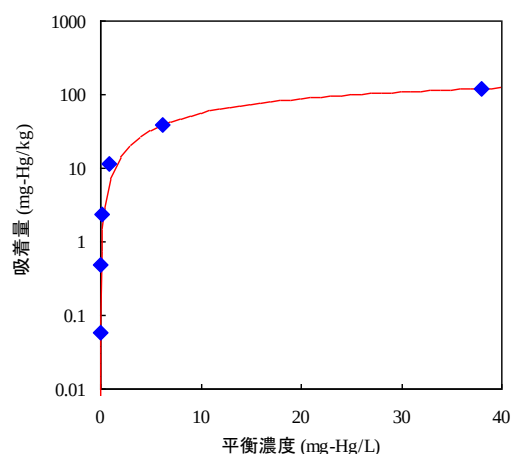


図 5-3 平衡濃度と水銀吸着量

3-2) カラム通水実験 (吸着破過実験)

地下水 - 境膜間の水銀の物質移動係数を求めるため、カラム通水実験を行った。カラム通水実験から得られる吸着破過曲線から物質移動係数を求める (正確には物質移動係数と砂の単位質量あたりの表面積の

積である)。アクリル製カラム(内径4cm、長さ50cm)を用意し、電気伝導度が $46\ \mu\text{S}/\text{cm}$ まで落ちるように良く洗浄した海砂を充填密度が $1.6\ \text{g}/\text{cm}^3$ となるように所定量充填した。カラム上部にデッドスペースにはガラスビーズを充填し、デッドスペース内で攪拌が生じることを防いだ(図5-4)。塩化水銀溶液(0.005、0.5、30、50 mg/L)を微量定量ポンプで流量が $13\ \text{ml}/\text{min}$ となるようにカラムに導入した。カラムを通過した水銀溶液を3分間隔で採取し、水銀濃度を還元気化-金アマルガム濃集法で分析した。50 mg/Lの塩化水銀溶液を通水させた場合の吸着破過曲線を図5-6に示す。図5-5の結果をもとに回帰分析を行い、物質移動係数と砂の単位質量あたりの表面積の積(式5-3のKAに相当)として $3.6 \times 10^{-5}\ [\text{m}^3/(\text{s}\cdot\text{kg})]$ が得られた。

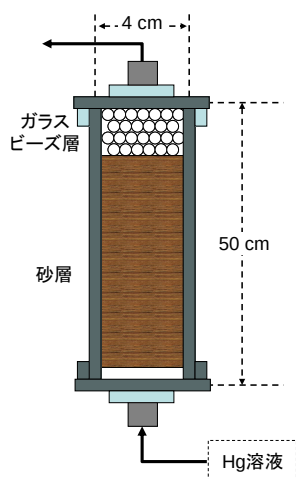


図 5-4 カラム通水試験のカラム装置図

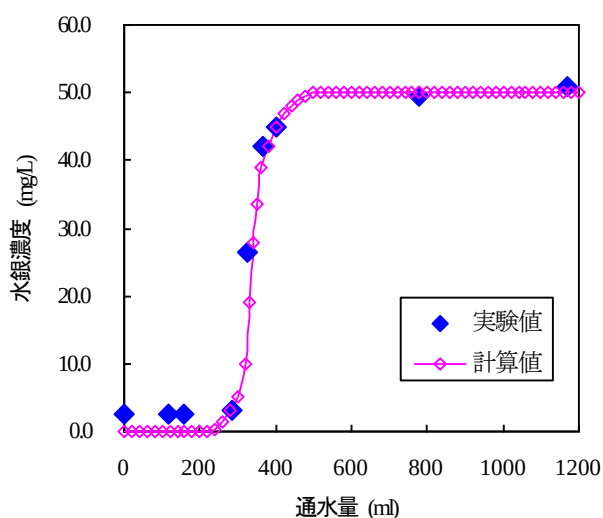


図 5-5 水銀の吸着破過曲線(実験値と計算値)

5.3.3.1.4 環境中のメチル化および脱メチル化反応

環境中で無機水銀はメチル化細菌によってメチル水銀へとメチル化すると共に、メチル水銀は脱メチル化細菌によって無機水銀へと脱メチル化される。メチル化細菌および脱メチル化細菌は硫黄濃度など様々な環境因子に影響を受けるため、メチル化および脱メチル化反応の速度式は様々なパラメータを用いて説明されると考えられる。ただし、本研究ではメチル化反応および脱メチル化反応ともに一次反応であると仮定し、メチル化および脱メチル化反応をシミュレートすることとした。表5-3に既往の研究[10-12]におけるメチル化および脱メチル化反応を一次反応とした場合での総括反応速度定数を示す。メチル化反応の総括反応速度定数では $2.0 \times 10^{-4} \sim 1.3 \times 10^{-1}\ [\text{day}^{-1}]$ 、脱メチル化反応での総括反応速度定数では $1.32 \times 10^{-7} \sim 1.2 \times 10^{-1}\ [\text{day}^{-1}]$ と非常に幅広い範囲で値が報告されている。本研究では、地下水の移動中および閉鎖水域(湖沼、海)の底質中にてメチル化および脱メチル化反応が進行すると設定する。地下水移動中でのメチル化および脱メチル化反応の総括反応速度定数については、淡水域の底質中を対象とした既往の報告値の幾何平均を用い、閉鎖水域(湖沼、海)の底質中におけるメチル化および脱メチル化反応の総括反応速度定数は海水域の底質中を対象とした既往の報告値の幾何平均を用いることとした。これより、地下水移動中でのメチル化反応の総括反応速度定数を $6.6 \times 10^{-3}\ [\text{day}^{-1}]$ 、脱メチル化反応の速度定数を $3.3 \times 10^{-2}\ [\text{day}^{-1}]$ とした。また、閉鎖水域(湖沼、海)の底質中でのメチル化反応の総括反応速度定数を $3.3 \times 10^{-3}\ [\text{day}^{-1}]$ 、脱メチル化反応の速度定数を $4.2 \times 10^{-2}\ [\text{day}^{-1}]$ とした。地下水移動中および閉鎖水域(湖沼、海)の底質中での

メチル化反応は式 5-5 より、脱メチル化反応は式 5-6 で説明される。

$$\frac{dC_{MeHg}}{dt} = k_m C_{Hg^{2+}} - k_{dm} C_{MeHg} \quad (\text{式 5-5})$$

$$\frac{dC_{Hg^{2+}}}{dt} = k_{dm} C_{MeHg} - k_m C_{Hg^{2+}} \quad (\text{式 5-6})$$

ここで C_{MeHg} はメチル水銀濃度 [mg/kg]、 $C_{Hg^{2+}}$ は無機水銀濃度 [mg/kg]、 k_m はメチル化反応速度定数 [day⁻¹]、 k_{dm} は脱メチル化反応速度定数 [day⁻¹]である。

表 5-3 メチル化および脱メチル化反応の総括反応速度定数

文献	メチル化速度係数 [day ⁻¹]		脱メチル化速度係数 [day ⁻¹]		環境
[10]	0.0002-0.004	±0.0004-0.006	0.07-0.54	±0.08-0.31	海水域の底質中
	0.0004-0.002	±0.0006-0.002	0.02-0.05	±0.006-0.06	淡水域の底質中
	0.02	±0.02	0.12	±0.06	淡水域の底質中
[11]	0.0025-0.027		0.000000132-0.003151		海水域の底質中
[12]	0.0055-0.012		0.09-0.53		淡水域の底質中
	0.034-0.13		0.0004-0.17		淡水域の底質中
	0.0009		0.097		土壌中
本研究	0.00656		0.0326		淡水域の底質中
	0.00327		0.0425		海水域の底質中

5.3.3.1.5 地下水から淡水(海水)および底質への分配 / 淡水(海水)・底質間の分配 (沈降・再溶出)

1) 地下水の閉鎖水域(湖沼、海)への流入状況

本研究では、地下水が最終的に閉鎖水域(湖沼ないし海)へと流入し、それに伴って水銀も地下水から閉鎖水域へ到達することを想定する。地下水流速は 5.3.1-3 で述べたとおり 1.0×10^{-6} [m/s]とし、回収水銀の保管容器が埋設している箇所から 20 年後に閉鎖水域へ到達するものとする。閉鎖水域の大きさについては、地下水の流入断面積 1 m^2 あたり閉鎖水域の体積が $1.0 \times 10^9 \text{ m}^3$ (深さ 10 m、一辺 10 km の直方体体積に相当)とした。

2) 淡水(海水)および底質への分配 / 淡水(海水)・底質間の分配 (沈降・再溶出)

地下水を経由して閉鎖水域(湖沼ないし海)へ流入した水銀(無機水銀とメチル水銀)は、淡水(海水)へ溶解するか、底質へ沈降する。本研究では、淡水(海水)および底質への水銀の移行は分配係数に一意的に支配されるとした。また、淡水(海水)に溶解している水銀の底質への沈降および底質中の水銀の再溶解についても分配係数に支配されるとした。すなわち、分配係数が常に等しくなるよう底質への沈降ないしは底質からの再溶出が生じることになる。分配係数は式 5-7 に示したとおりである。

$$K_{dis} = \frac{\rho' C'}{\rho C} \quad (\text{式 5-7})$$

ここで K_{dis} は分配係数 [-]、 ρ' は底質の密度 [kg/m³]、 ρ は淡水(海水)の密度 [kg/m³]、 C' は底質中の水銀濃度 [mg-Hg/kg]、 C は淡水(海水)の水銀濃度 [mg-Hg/kg]である。既往の研究では水 - オクタノール間の

分配係^[13]数から水 - 底質間^[14, 15]、水 - 浮遊粒子間の分配係数^[16]が報告されている。それらを表 5-4 に示す。本研究ではこれらの報告値^[13-17]の幾何平均を用い、地下水から淡水(海水)と底質へ無機水銀およびメチル水銀が移行する際の分配係数をそれぞれ 39808 [-]、19952 [-]、淡水(海水) - 底質間の無機水銀およびメチル水銀の分配係数をそれぞれ 125075 [-]、5908 [-]とする。

表 5-4 水銀の分配係数

	値	単位	分配対象	水銀種
[15]	346737	[L/kg]	水-水底堆積物	全水銀
	2884	[L/kg]	水-水底堆積物	メチル水銀
[17]	316.2278-10000	[L/kg]	-	-
[16]	1995-794328	[L/kg]	水-粒子状水銀	全水銀
	794.3-501187	[L/kg]	水-粒子状水銀	メチル水銀
[14]	5700-990000	[L/kg]	水-水底堆積物	無機水銀
	650-110000	[L/kg]	水-水底堆積物	メチル水銀
[13]	2.541	[-]	水-オクタノール	メチル水銀
	0.610	[-]	水-オクタノール	無機水銀
本研究	39808	[-]	淡水(海水)-底質	地下水流入の無機水銀
	19952	[-]		地下水流入のメチル水銀
	125075	[-]		底質の無機水銀
	5908	[-]		底質のメチル水銀

3) 湖沼(海湾)からの流出状況

湖沼(海湾)の水理学的滞留時間は、日本の主要湖沼での値(表 5-5) ^[18-22]を参考にその幾何平均値である 3.95 年とした。湖沼(海湾)から淡水(海水)の流出に伴って水銀が流出するとした。なお、底質については流出が無視できると想定した。

表 5-5 湖沼の滞留時間と湖水量

文献	湖沼名	滞留時間 [yr]	湖水量 [km ³]
[18]	琵琶湖	5.5	27.5
[19]	中禅寺湖	6.5	1.1
[20]	霞ヶ浦	0.55	0.85
[21]	十和田湖	12	4.19
[22]	猪苗代湖	3.8	3.86
	支笏湖	51.2	21
	池田湖	1.7	1.47
	小川原湖	0.8	0.714
	朱鞠内湖	68	0.244
	諏訪湖	0.11	0.063
	浜名湖	7.8	0.33
本研究		3.95	1.0

5.3.3.1.6 淡水(海水)中のメチル水銀の生物濃縮

閉鎖水域の淡水(海水)中のメチル水銀は生物濃縮を受け、高次捕食者である魚介類に蓄積されるとする。無機水銀については生物濃縮を考慮しない。メチル水銀がどの程度生物濃縮を受けるかを示す生物濃縮係数は3162～12589254 [-]の範囲で報告されており、非常に大きな違いがある^[23-30]。それらを表5-6に示す。本研究では既往の報告値の幾何平均である50691 [-]を用いることとする。淡水(海水)中のメチル水銀濃度に生物濃縮係数を乗じて、魚介類中の水銀濃度とする(式5-8)。

$$D_{MeHg} = BCF \cdot C_{MeHg} \quad (\text{式 5-8})$$

ここで、 D_{MeHg} は魚介類中のメチル水銀濃度 [mg-Hg/kg]、BCF は生物濃縮係数 [-]、 C_{MeHg} は淡水(海水)中のメチル水銀濃度 [mg-Hg/L](=[mg-Hg/kg])である。

表 5-6 水銀の生物濃縮係数

文献	生物濃縮係数[-]	水銀種
[23]	4000-85000	-
[24]	20000-50000	メチル水銀
[25]	6395-35000	メチル水銀
[26]	3162-12589254	メチル水銀
[27]	416869-2951209	メチル水銀
[28]	10000-70000	無機水銀
[29]	28184-117490	メチル水銀
[30]	10000-22000	メチル水銀
本研究	50691	メチル水銀

5.3.3.1.7 水銀摂取 (曝露)

水銀曝露は、魚介類の摂取による経路のみを考慮する。日本人の一日あたりの魚介類摂取量 (96 [g/day])^[31]に魚介類中の水銀濃度を乗じ、一日あたりの水銀摂取量とする。こうして求めた水銀摂取量 (1週間換算 [μg/week]) と WHO による耐用摂取量 (1.6 [μg-Hg/kg-weight/ week]) を比較し、水銀摂取量が耐用摂取量を超えた場合、水銀による健康リスクが無視できないと判断する。耐用摂取量の計算にあたっては日本人の平均体重である65 kgを用いることとした。

$$I_{MeHg} = M \cdot D_{MeHg} \cdot 7 \quad (\text{式 5-9})$$

ここで、 I_{MeHg} は一週間あたりの水銀摂取量 [mg-Hg/week]、M は1日あたり魚介類摂取量 [kg/week]、 D_{MeHg} は魚介類中のメチル水銀濃度 [mg-Hg/kg]である。

5.3.3.2 モデルの感度解析

5.3.3.1 で詳述したモデルにおいて、どのパラメータが水銀摂取に伴うリスクに大きく影響を及ぼすか検討するため、感度解析を行った。具体的には、水銀摂取量が耐用摂取量を超えるまでの時間をリスク顕在化時間と定義し、リスク顕在化時間がどの程度変化するか検討した。検討対象のパラメータは地下水中のメチル化反応速度定数および脱メチル化反応速度定数、閉鎖水域(湖沼、海)の底質中のメチル化反応速度定数および脱メチル化反応速度定数、地下水から閉鎖水域流入時の淡水(海水)および底質への分配係数

(無機水銀とメチル水銀)、淡水(海水)および底質への分配係数(無機水銀とメチル水銀)、生物濃縮係数である。各パラメータについて表 5-7 に示す値を初期値とし、値を 1/10 から 10 倍まで変化させてリスク顕在化時間を求めた。各パラメータを変化させた場合のリスク顕在化時間も表 5-7 に併せて示す。

表 5-7 水銀曝露モデルの感度解析結果

パラメータ	環境	設定値	操作倍率	リスク顕在化時間 [yr]
初期値の場合				4525
メチル化反応速度定数 [day ⁻¹]	地下水	0.00656	×10	4518
			×0.1	4527
	湖沼(海)の底質	0.00327	×10	2944
			×0.1	9344
脱メチル化反応速度定数 [day ⁻¹]	地下水	0.0326	×10	4527
			×0.1	4518
	湖沼(海)の底質	0.0425	×10	9344
			×0.1	2944
無機水銀の分配係数 [-]	地下水からの流入	39808	×10	4525
			×0.1	4525
	湖沼(海)の底質	125075	×10	4525
			×0.1	4525
メチル水銀の分配係数 [-]	地下水からの流入	19952	×10	4525
			×0.1	4525
	湖沼(海)の底質	5908	×10	9608
			×0.1	2661
滞留時間 [yr]	淡水(海水)	3.95	×10	4520
			×0.1	4574
生物濃縮係数 [-]	淡水(海水)	50691	×10	2655
			×0.1	9634

初期値の場合、リスク顕在化時間は 4525 年と計算された。つまり、回収水銀が地下水へ溶出することによって、約 4500 年後に水銀摂取量が耐用摂取量を超えると推定された。地下水中のメチル化反応速度定数や脱メチル化速度定数、地下水流入時の無機水銀の分配係数、湖沼(海)における淡水(海) - 底質間の分配係数(無機水銀)、地下水流入時の淡水(海水) - 底質間の分配係数(メチル水銀)、滞留時間についてはパラメータ値を 1/10～10 倍まで変化させてもリスク顕在化時間は最大で 49 年異なる程度であった。滞留時間が小さいほど淡水(海水)の交換による希釈効果が現れやすいが、底質からの再溶解によってその効果が相殺されていた。これに対し、湖沼(海)の底質におけるメチル化反応速度定数と脱メチル化反応速度定数、湖沼(海)における淡水(海) - 底質間の分配係数(メチル水銀)、および生物濃縮係数の値が変化した場合、リスク顕在化時間は 1580～4110 年程度異なる結果となった。湖沼(海)の底質でのメチル化反応速度定数が大きく、湖沼(海)の底質での脱メチル化反応速度定数が小さく、湖沼(海)における淡水(海水) - 底質間の分配係数(メチル水銀)が小さく、生物濃縮係数が大きくなるほどリスク顕在化時間は短縮化される傾向を示す。回収水銀の保管場所や周辺環境によって本研究のモデルで用いたパラメータは様々な値を取り得るため、その環境に適した値を用いてモデルシミュレーションを行わねばならない。特に、リス

ク顕在化時間に大きな影響を与える湖沼(海湾)の底質でのメチル化反応速度定数と脱メチル化反応速度定数、湖沼(海湾)における淡水(海) - 底質間の分配係数(メチル水銀)および生物濃縮係数については、現場に適した値を用いる必要があることを示唆している。

5.3.4 モデルシミュレーションによる保護材の拡散係数の検討

回収水銀保管容器の保護材の拡散係数を $1.0 \times 10^{-12} \sim 1.0 \times 10^{-15} \text{ [m}^2\text{/s]}$ の範囲に想定し、保護材の厚さを 2～15 cm の範囲で変化させた場合におけるリスク顕在化時間をモデルシミュレーションで求めた。各パラメータの値は表 5-7 に示した初期値を用いている。結果を図 5-6 に示す。拡散係数が小さく、保護材厚さが大きいほどリスク顕在化時間は長期化する傾向を示した。リスク顕在化時間をどの程度確保できれば環境安全とみなすかは、今後の検討を要する。放射性廃棄物の研究例^[2]にならって目安を 10000 年以上とした場合、保護材厚さを 15 cm 以上とし、かつ拡散係数を $9.0 \times 10^{-15} \text{ [m}^2\text{/s]}$ 以下とする必要がある。例えば保護材にセメントやベントナイトを用いることを考えたとき、表 5-2 で示した通りセメントの見かけの拡散係数は $1.0 \times 10^{-14} \text{ [m}^2\text{/s]}$ 、ベントナイト(砂混合)で $4.0 \times 10^{-13} \text{ [m}^2\text{/s]}$ と報告されている。これらは先の目標値 ($9.0 \times 10^{-15} \text{ [m}^2\text{/s]}$) より大きい。よって、セメントやベントナイトを保管容器の保護材として使用するには、不十分なケースとなる場合があることを示唆している。

本項ではリスク顕在化時間をもとに保護材に求められる性能(拡散係数)を評価したが、水銀は基本的に不滅であるため、永続的にリスクが顕在化しない状態が望ましい。よって、水銀のマテリアルバランスに着目し、湖沼(海湾)への水銀流入量が流出量以下となる条件について、次項に検討を行う。地下保管には空間的制約があるため、水銀保管量を多く確保するためには保護材の厚さは小さい方がよい。よって、より小さな拡散係数を有する材料を検討することや、拡散係数を小さくさせる加工技術の検討などが今後は求められる。

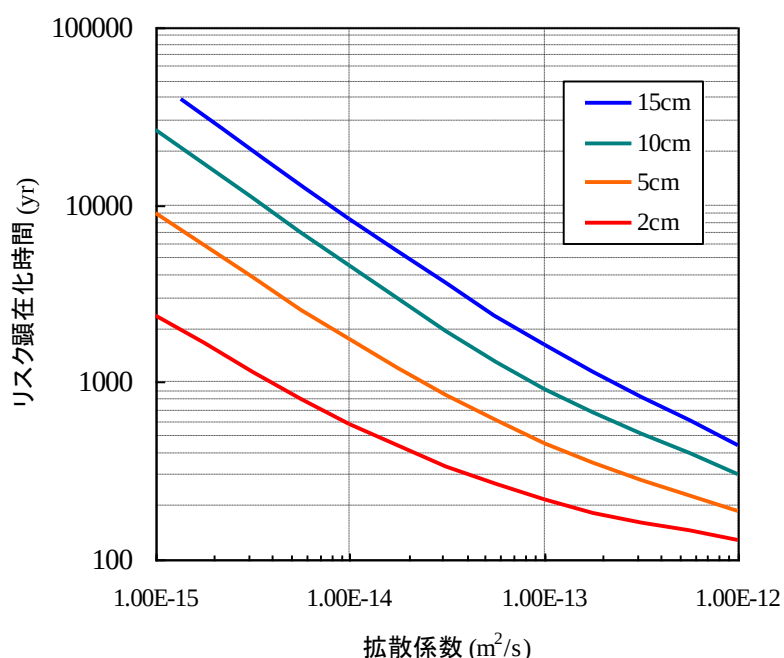


図 5-6 保護材の拡散係数とリスク顕在化時間

5.3.5 永続的にリスクが顕在化しない環境条件

5.3.5.1 パラメータの選定 水銀曝露モデルにおいて永続的にリスクが顕在化しないためには、閉鎖水域への水銀流入量を閉鎖水域からの流出量以下とすることが必要である。長期間経過後には保護材を通過して保管容器から溶出する水銀濃度は HgS の溶解度のほぼ等しくなる。よって、最もリスクが高くなる状況（保管水銀より HgS の溶解度と同濃度で水銀が地下水へ溶出）を想定して解析を行った。このようなケースの場合、水銀流入量および水銀流出量に関与してくるパラメータが重要であり、本研究での水銀曝露モデルでは、

- ・ 地下水流速
- ・ 地下水流入単位断面積あたりの閉鎖水域の体積
- ・ 水域の滞留時間
- ・ 水域の底質の厚さ

の4パラメータが主に関与している。「地下水流速」と「地下水流入単位断面積あたりの閉鎖水域の体積」については、閉鎖水域の体積を地下水流入フラックスで除した「地下水フラックスに対する水域体積比」としてまとめられる。閉鎖水域へ流入した水銀の多くは底質へ分配・蓄積され、一部は再溶出に至る。よって底質の厚さは閉鎖水域での水銀蓄積および流出に関与することから検討対象パラメータとした。これより、水域体積比、滞留時間、底質の厚さについて、永続的にリスクが顕在化しない環境条件が現れるか検討を行った。

5.3.5.2 結果と考察

地下水フラックスに対する水域体積比を変化させた場合でのリスク顕在化時間を図 5-7 に示す。フラックス比の増加（＝閉鎖水域への地下水流入量の減少）に伴ってリスク顕在化時間も大きく増加するが、特にフラックス比が 8629 [yr] に近くなるとリスク顕在化時間が顕著に大きくなる。つまり水域体積比がこの条件に近くなると「水銀流出量」が「水銀流入量」とほぼ等しくなるため、水銀摂取リスクが永続的に顕在化しなくなるケースとなる。

滞留時間を変化させた場合でのリスク顕在化時間を図 5-8 に示す。滞留時間が 100 年以上となる場合は滞留時間の長さに関わらず、約 740 年で水銀摂取リスクが顕在化すると見積もられた。滞留時間が 100 年以下の場合は、滞留時間の減少に伴ってリスク顕在化時間は増加傾向を示し、1.456 年に近くなるとリスク顕在化時間が顕著に大きくなる。つまり、この条件で「水銀流出量」と「水銀流入量」がほぼ等しくなり、水銀摂取リス

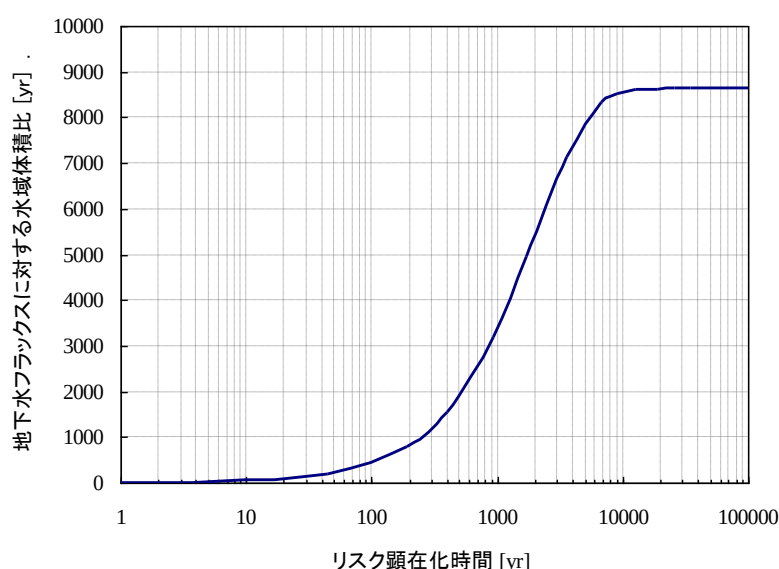


図 5-7 地下水フラックスに対する水域体積比とリスク顕在化時間

クが永続的に顕在化しなくなると見積もられた。

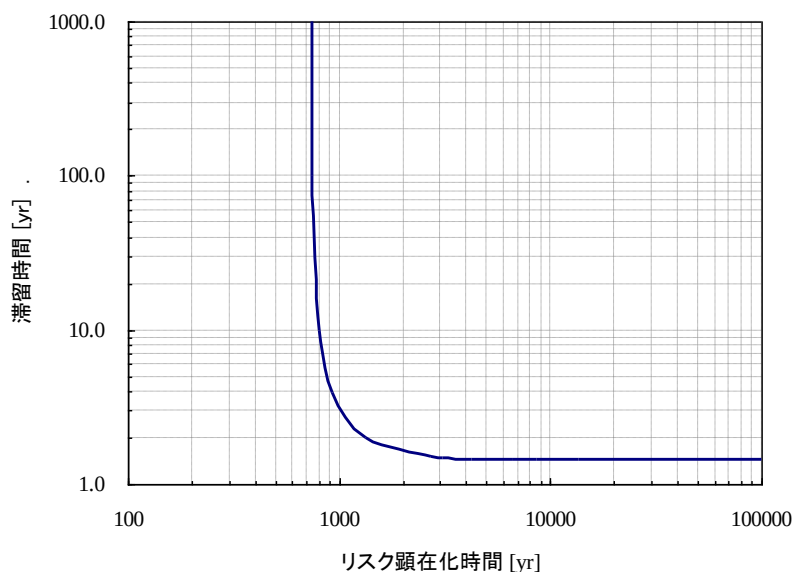


図 5-8 滞留時間とリスク顕在化時間

底質の厚さを変化させた場合でのリスク顕在化時間を図 5-9 に示す。厚さが増すに従い、リスク顕在化時間も増加傾向を示した。これは底質が多いほど水銀を環境中（淡水ないしは海水）から隔離して蓄積するための余地が大きくなり、結果として水銀摂取リスクの顕在化が遅延化されることを意味している。なお、地下水フラックスに対する水域体積比の場合と異なり、水銀摂取リスクが永続的に顕在化しなくなる条件は見出せなかった。底質への蓄積が一定以上進むと環境中への再溶出を行い、水銀摂取リスクが最終的に顕在化することをこの結果は示唆している。

なお、水銀の流入が止まった後に、底質に蓄積していた水銀が再溶出することで水銀摂取リスクが顕在化されるケースが存在するか検討を行った。水銀摂取リスクが顕在化した後のケースでは一定期間、水銀摂取リスクが顕在化したままの状態が続くが、水銀摂取リスクが顕在化する前であれば、底質からの再溶出によって水銀摂取リスクが初めて顕在化するケースは見出されなかった。本研究での水銀曝露モデルは極めて単純なものであるので一概に提言出来るものではないが、現状で水銀摂取リスクが顕在化していないのであれば、淡水(海水)－底質間の分配係数に大きな変化が生じない限り、底質からのメチル水銀の再溶出に伴う水銀摂取リスクについて将来的に顕在化されることはないことをこの結果は示唆している。

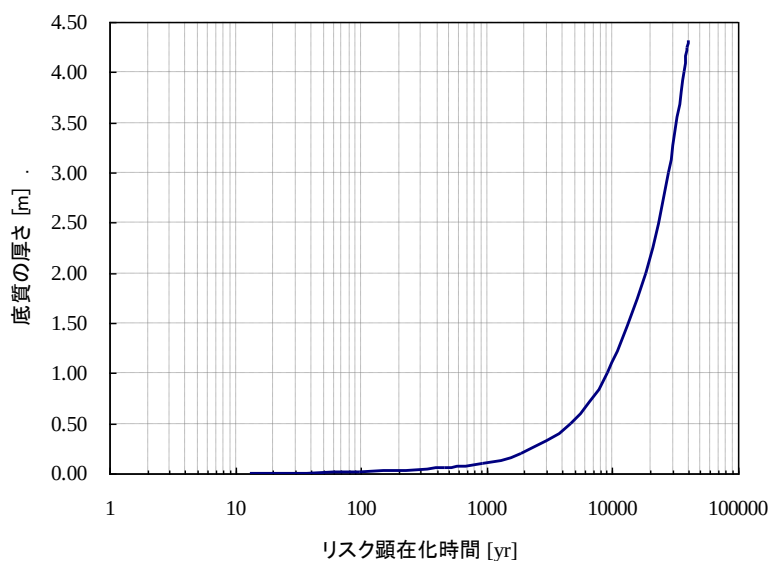


図 5-9 底質の厚さとリスク顕在化時間

5.3.6 結論

回収水銀の長期保管には、水銀を封入した保管容器を保護材で内包した上で地下保管することが想定される。長期保管に伴って最も健康・環境リスクが大きくなる状況、すなわち保管容器が地下水に曝露し、水銀が環境中へ放出され、最終的に人体へ摂取されるシナリオを想定し、シナリオに沿って水銀挙動・摂取モデルを構築した。具体的にはモデルを「保護材中の拡散移動」「土壌への吸着・再溶出」「環境中のメチル化および脱メチル化反応」「地下水から淡水(海水)および底質への分配」「淡水(海水)・底質間の分配(沈降・再溶出)」「淡水(海水)中のメチル水銀の生物濃縮」「水銀摂取(曝露)」のプロセスに分け、水銀摂取量が耐用摂取量を超えるまでの時間（リスク顕在化時間）をモデルシミュレーションによって求めた。

モデルの感度解析によって、湖沼(海)の底質でのメチル化反応速度定数と脱メチル化反応速度定数、淡水(海) - 底質間のメチル水銀の分配係数および生物濃縮係数がリスク顕在化時間に大きな影響を及ぼし、湖沼(海)の底質でのメチル化反応速度定数が大きく、湖沼(海)の底質での脱メチル化反応速度定数が小さく、淡水(海) - 底質間のメチル水銀の分配係数が小さく、生物濃縮係数が大きくなるほどリスク顕在化時間は短縮化される傾向を示す。回収水銀の保管場所や周辺環境によって本研究のモデルで用いたパラメータは様々な値を取り得るが、特に上記のパラメータに対してはその環境に特有の値を正確に用いることが重要である。

環境安全な長期保管にはリスク顕在化時間をどの程度確保すべきか検討を要するが、仮に回収水銀の環境放出に伴う健康リスクを 10000 年以上許容範囲にとどめられるよう求めるならば、保護材厚さを 15 cm 以上とし、かつ拡散係数を 9.0×10^{-15} [m²/s] 以下とする必要がある。例えば保護材にセメントやベントナイトを用いることを考えたとき、セメントの見かけの拡散係数は 1.0×10^{-14} [m²/s]、ベントナイト(砂混合)で 4.0×10^{-13} [m²/s] と報告されている。これらは先の目標値 (9.0×10^{-15} [m²/s]) より大きい。よって、セメントやベントナイトを保管容器の保護材として使用するには、不十分なケースとなる場合があることを示唆している。保護材の厚さを大きく確保は出来ないため、より小さな拡散係数を有する材料を検討することや、拡散係数を小さくさせる加工技術の検討などが求められる。

また、環境条件によっては環境リスクを永続的に顕在化させないことが可能となる。地下水フラックスに対する水域体積比、滞留時間、底質の厚さを対象に検討を行った結果、水域体積比では 8629 [yr] 以上、滞留時間で 1.456 年以下とすることで、水銀摂取リスクが永続的に顕在化しないと見積もられた。底質の厚さではそのようなケースは見出されなかった。これらの成果を踏まえると、実際の保管場所を対象にリスク評価を行う場合には、地下水フラックスに対する水域体積比と滞留時間が着目すべきパラメータであると提案される。

5.4 ベントナイトの水銀拡散係数の実験的測定

5.4.1 実験の方法

本実験で使用したベントナイトは Na 型ベントナイトである。はじめにベントナイトを乾燥密度で 1.5 g/cm^3 となるように計量し、これを直径 10mm、高さ 10mm の円柱状に圧縮成形した。この試料をアクリル製カラムに充填し、上部と下部をそれぞれメンブレンフィルター、ステンレス製焼結フィルターの順で蓋をして 0.01mol/L の NaCl 溶液に 20 日以上浸し、ベントナイト試料を膨潤させた。ベントナイト膨潤装置を図 5-8 に示す。次に炭素鋼外表面に 50 mg/L の HgCl_2 溶液を $15 \text{ }\mu\text{L}$ 塗布し、銀-塩化銀電極を基準電極として作用電極の炭素鋼から対極の白金箔まで定電位で 8 日間通電させて、電気泳動を促した。このとき水銀保管容器は地下の還元状態にあることを考慮して炭素鋼電位で 300 mV とし、炭素鋼の表面が腐食して Fe^{2+} が溶け出し卓越する状況を再現した。電気泳動実験装置を図 5-9 に示す。通電中は炭素鋼-白金電極間に流れる電流と、それぞれの参照電極に対する電位をデータロガーにて 1 分間隔で記録した。通電終了後試料を回収し、任意の間隔（スライス片の厚さが $0.3\sim 2 \text{ mm}$ ）で 12 分割にスライスし、それぞれの乾燥密度を測定した。採取したスライスサンプルを 1N 塩酸、過マンガン酸カリウム溶液に浸して、鉄イオンと水銀（金属水銀を含む）をそれぞれ抽出した。抽出後、鉄イオン濃度は原子吸光法により、水銀イオン濃度は開放型還元気化-冷原子吸光法によりそれぞれ測定した。

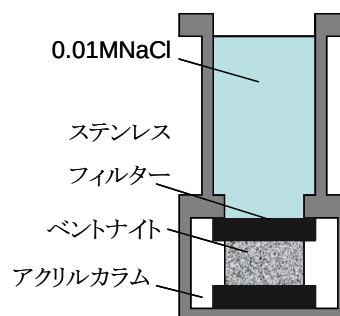


図 5-8 ベントナイト膨潤装置

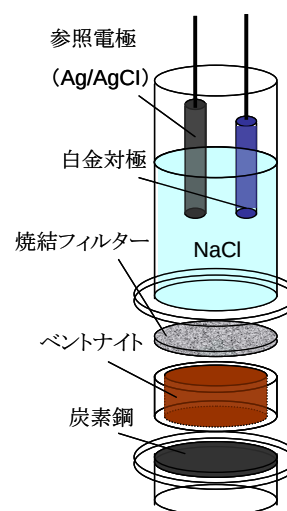


図 5-9 電気泳動実験装置

5.4.2 実験データの分析方法

ベントナイト中の水銀は移流効果、分散効果及び吸着遅延効果の影響を受けて移動すると考えられる。これらの影響を全て加味した水銀の移行は、5-10 式に示された移流分散方程式に支配される。この移流分散方程式を初期条件及び境界条件に従って解くと、5-11 式の解析解が導かれる。本研究ではこの式を用いて、ベントナイト中の水銀濃度の解析を行った。5-12 式は Nernst-Einstein の式であり、電場の存在しない状態における電解質溶液内のイオン拡散を説明する式である。イオンの移動度 μ は見かけの移流速度 V_a と電場 E の商として表すことができるため、Nernst-Einstein の式は 5-13 式のように書き換えることができる。水銀と鉄の移流速度 V_{Hg} と V_{Fe} は、移流分散方程式の解析解と実験値をフィッティングさせることで得ることができる。よって 5-13 式は鉄の拡散係数から水銀の拡散係数を導くことができることを示している。なお、本実験では鉄イオンの殆どが Fe^{2+} の形で存在しているため、鉄のイオン電荷は +2 となる。水銀のイオン電荷は、一部の水銀が還元している可能性が高いためその平均値は +2 以下となっている可能性が高い。ただし、水銀の電荷は拡散係数のオーダーに影響を及ぼさないため、+2 と近似できることとした。また鉄の拡散係数に関しては、既往の知見^[32]より $8.0 \times 10^{-13} [\text{m}^2/\text{s}]$ とした。

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - V \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{式 5-10})$$

$$\text{ただし} \quad C(x,0) = \begin{cases} \infty & (x=0) \\ 0 & (x>0) \end{cases} \quad J(0,t)=0$$

ここで D_a は分散係数 $[\text{m}^2/\text{s}]$ 、 V は見かけの移流速度 $[\text{m/s}]$ である。

$$C(x,t) = \frac{M}{2\sqrt{\pi D_a t}} \left\{ \exp\left(-\frac{(x-V_a t)^2}{4D_a t}\right) + \exp\left(-\frac{(x+V_a t)^2}{4D_a t}\right) \right\} \quad (\text{式 5-11})$$

$$\text{ただし} \quad M = \int_0^\infty C(x,t) dx$$

$$D = \frac{RT}{F} \cdot \frac{u}{|Z|} \quad (\text{式 5-12})$$

ここで R は気体定数 $[\text{J}/(\text{K} \cdot \text{mol})]$ 、 T は温度 $[\text{K}]$ 、 F はファラデー係数 $[\text{s} \cdot \text{A}/\text{mol}]$ 、 u はイオンの移動度 $[\text{m}^2/(\text{s} \cdot \text{V})]$ 、 Z はイオン電荷 $[-]$ である。

$$D_{\text{Hg}} = \frac{V_{\text{Hg}}}{V_{\text{Fe}}} \cdot \frac{|Z_{\text{Fe}}|}{|Z_{\text{Hg}}|} \cdot D_{\text{Fe}} \quad (\text{式 5-13})$$

ここで D_{Hg} 、 D_{Fe} は水銀イオンおよび鉄イオンの拡散係数 $[\text{m}^2/\text{s}]$ 、 V_{Hg} 、 V_{Fe} は水銀イオンおよび鉄イオンの見かけの移流速度 $[\text{m/s}]$ 、 Z_{Hg} 、 Z_{Fe} は水銀イオンおよび鉄イオンの価数である。

5.4.3 結果と考察

電気泳動後のベントナイトスライス片を図 5-10 に示す。上段左が最も炭素鋼電極に近いスライス片であり、上段右、次に下段左から右に行くに従って炭素鋼電極から離れている。炭素鋼に近いスライス片は白く変色しており、水銀イオンの一部が還元して金属水銀が生成していることを強く示唆している。よって本実験で求められた拡散係数は水銀イオンの還元に伴う誤差が含まれていることに注意を要する。ただし、その誤差が結果に対してどの程度の影響を与えているかは不明であり、今後の検討課題である。



図 5-10 電気泳動後のベントナイトスライス

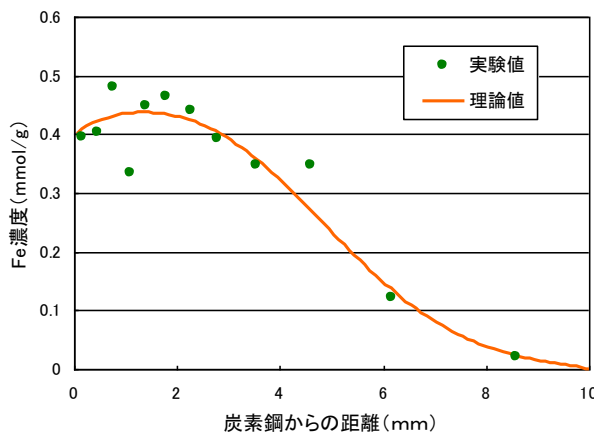


図 5-11 鉄イオンの電気泳動実験結果

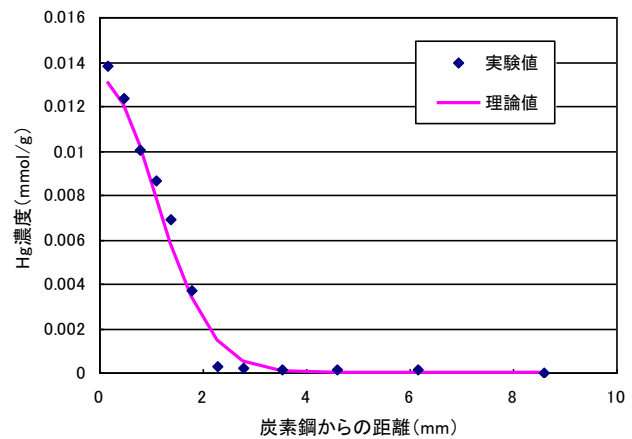


図 5-12 水銀イオンの電気泳動実験結果

各スライス片における鉄イオンおよび水銀イオンの濃度分布と移流分散方程式とのフィッティングの結果を図 5-11 および図 5-12 に示す。鉄イオンの挙動については実験値に大きなばらつきが見られたが、水銀イオンの挙動については良い一致を得た。これより、水銀と鉄の移流速度はそれぞれ 1.9×10^{-10} [m/s]、 5.2×10^{-9} [m/s] と見積もられた。これらの数値を Nernst-Einstein 式 (5-13 式) に代入することにより、水銀の拡散係数は 2.9×10^{-14} [m²/s] と見積もられた。Svensson ら(2006)^[5]の報告値では、ベントナイト混合砂における水銀イオン (Hg²⁺) の拡散係数が $3.0 \times 10^{-12} \sim 5.0 \times 10^{-13}$ [m²/s] となっており、本実験で得られた拡散係数はこれより 1 オーダー程度小さな値となっている。本実験では純粋なベントナイト試料を用いたことから Svensson ら(2006)^[5]のベントナイト混合砂試料よりも密であり、電気泳動中の還元反応によって一部の水銀イオンが不溶性の金属水銀へと変化している。これらは拡散係数をより小さくさせる方向に関与してくることから、概ねこれらが Svensson ら(2006)^[5]の報告値よりも小さな値となった原因であると考えられる。電気泳動中での還元反応を極力抑えて泳動実験を行うことが、今後の課題である。

なお、リスク顕在化時間を少なくとも 10000 年以上保証するためには、保護材厚さを 15 cm 以上とし、かつ拡散係数を 9.0×10^{-15} [m²/s] 以下とすること求められる。本研究で実験的に得られた拡散係数は少なくとも 2.9×10^{-14} [m²/s] であり、 1.0×10^{-15} [m²/s] より大きい。よって、ベントナイトだけでは保護材として不十分である可能性があることが示唆される。

5.5 回収水銀の安定化処理プロセスにおける環境リスク評価

5.5.1 背景

現在、蛍光灯などに利用されている水銀は回収され、再利用されている。しかし国際的な水銀使用規制が進められたとき回収水銀のリサイクル需要が減少するため、余剰回収水銀を環境安全な方法で長期保管する必要性が生じる。アメリカでの未使用ないしは回収水銀の保管例^[4]では、国防総省がインディアナ州ニューハーベン(New Haven)、オハイオ州ワーレン(Warren)、ニュージャージー州ソマービル(Somerville)の3カ所で約4436トンの余剰水銀をゼロ価の金属水銀の形態で保管している。水銀保管に用いる容器は76ポンドフラスコ(内容積3L程度、34キログラムに相当)か1トンコンテナである。76ポンドフラスコは鋳鉄かステンレススチール製であり、金属水銀を封入したフラスコをドラム缶内に梱包して保管している。すでに50年程度の保管実績があるが、これを長期保管とは見なしていない。

回収水銀は主にゼロ価の金属水銀の形態であるため、回収水銀を長期保管する際にはより安定的な形態(硫化水銀など)へ化学的に転化させる方が望ましい。つまり回収水銀の長期保管プロセスでは、水銀の回収、金属水銀の化学的安定化、地下長期保管の3段階を経ることとなる。第二段階である金属水銀の化学的安定化処理は、新設ないしは既存のプラントを改修した施設で行うことが想定される。プラントの安定化処理能力が水銀回収量と常時同じであることは考えづらいため、安定化処理プラントには回収水銀の一時保管施設が併設される。つまり、回収水銀は一旦一時保管施設にて保管され、安定化処理を受けた後に地下保管移設へと運搬されるプロセスとなる。

5.5.2 研究の目的

回収水銀の化学的安定化処理プロセスにおける環境リスクを評価対象とする。回収水銀の安定化処理にかかる時間は長くて数日程度であるのに対し、一時保管は1年以上となるケースも十分に考えられる。そこで環境リスク評価においては特に一時保管に着目した。回収水銀の容器破損によって金属水銀が空気中へ揮散し、一時保管施設内で水銀曝露する場合のリスクと、一時保管施設外へ揮散した水銀が拡散・移動し、地上へ沈降して最終的に水銀曝露に至る場合のリスクを評価することを本研究の目的とする。

5.5.3 一時保管施設内での水銀曝露リスク評価

5.5.3.1 水銀曝露リスクの評価方法

回収水銀はすべてゼロ価の金属水銀であるとした。回収水銀は一次保管施設(室内容積: $5\text{ m} \times 5\text{ m} \times 5\text{ m}$ 、壁厚は10 cm)へ保管されたとした。水銀の一次保管容器はドラム缶形状のもの($\phi 56.5\text{ cm}$ 、高さ830 cm)が使用されると仮定し、水銀の保管量は最大で174トン程度となる。水銀曝露リスクについては、労働安全衛生法での作業環境評価基準($25\text{ }\mu\text{g-Hg/m}^3$)を超える場合に、リスク上問題があるとした。換気や壁面への水銀吸着を考えない場合、 $25\text{ }\mu\text{g-Hg/m}^3 \times 125\text{ m}^3 = 3.125\text{ mg-Hg}$ より、約3.2 mgの水銀が気化しただけで一時保管施設内の水銀濃度は基準値を上回ることとなる。つまりある程度の量の水銀漏出が生じた場合(例えば1 kg)、換気無しでは一時保管施設内の水銀濃度は基準値を上回るのは確実となるため、適切な換気量を設定する必要がある。まずこの適切な換気量に必要とされる条件を求めることとした。

一時保管施設の水銀曝露が最大となるケースは、何らかの原因で換気が行われず、水銀漏出に作業者が気付かない場合である。この場合、曝露量は単純に一時保管施設内での作業時間に比例するため、水銀漏出から水銀濃度が基準値以上になるまでの時間が重要となる。そこで、機械換気が行われない(自然換気のみ)条件で、水銀漏出から水銀濃度が基準値以上になるまでの時間を求めることとした。

5.5.3.2 水銀曝露モデル

回収水銀の保管容器の一部が破損し、1 kg の金属水銀が施設内（室内容積：5 m×5 m×5 m、壁厚は 10 cm）へ流出するケースを想定した。これは保管量の $5.8 \times 10^{-4}\%$ が流出するケースに該当する。流出した金属水銀はその高い表面張力の影響により、任意の半径を持つ有限数の球体となると仮定した。表面より金属水銀が揮発して施設内ガス相へ移行し、作業員への曝露（経気道摂取）へ至るシナリオとした。これらを図 5-13 に示す。

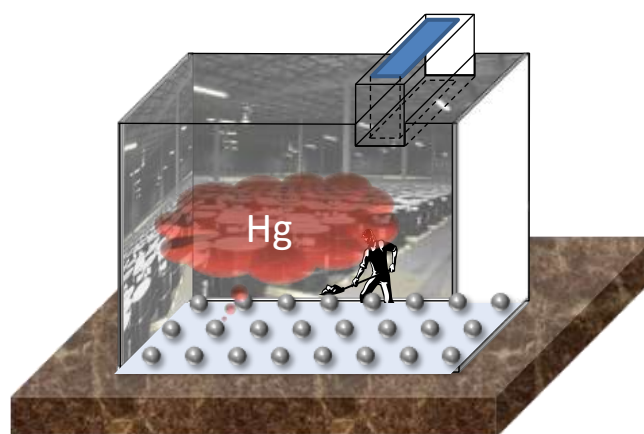


図 5-13 モデルの概略図

5.5.3.3 流出した水銀の気化

5.5.3.3.1 漏出水銀の表面積

保管容器から漏出した水銀は、全て液体水銀である。液体水銀の表面張力は 20℃、1 気圧下で 476 [mN/m] と非常に高い値を示すことから、漏出水銀の水銀滴はほぼ完全球体として存在していると想定できる。漏出した水銀（総量 1 kg）が半径 r [m] の水銀滴として存在しているとすると、その総表面積 S [m²] は式 5-14 のとおりである。

$$S = \Delta s \times N = 4\pi r^2 \times \frac{M_{\text{Hg}} / \rho_{\text{Hg}}}{\frac{4\pi r^3}{3}} \quad (\text{式 5-14})$$

ここに、 Δs は単位水銀滴の比表面積 [m²/個] であり、 ρ_{Hg} は液体水銀密度 [kg/m³]、 N は半径 r の水銀滴の総量 [個] である。 M_{Hg} は漏出水銀の総質量 [kg] であり、本モデルでは 1 kg である。

5.5.3.3.2 漏出水銀の気化速度

液体水銀の気化速度は温度に強く依存し、その関係式が報告されている^[33]。本研究では既往研究^[2]より、水銀の気化速度を以下の式 5-15 で説明することとした。

$$k = 0.082 \exp(0.0892 \cdot T) \quad (\text{式 5-15})$$

k は水銀気化速度係数 [mg-Hg/cm²/10hr] であり、 T はセルシウス温度 [℃] である。水銀の蒸発速度と温度の関係を図 5-14 に示す。これ以降、水銀気化速度係数の単位は特段の断りがない限り [μg-Hg/m²/s] とする。

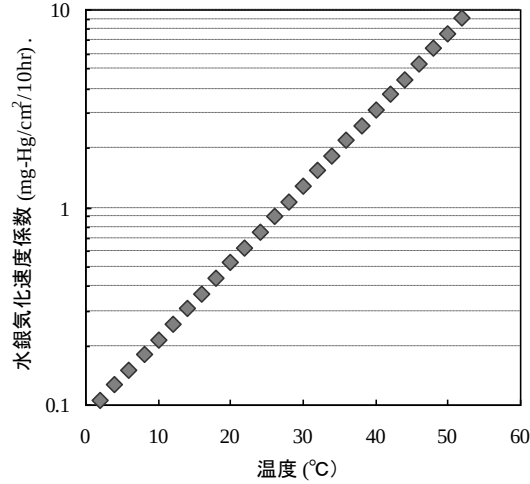


図 5-14 水銀気化速度係数と温度の関係

5.5.3.4 気化した水銀の挙動

平均半径 r [m]の水銀滴が床一面に平均して広がり、水銀滴表面から水銀がガス相へ気化する。機械換気の場合、気化した水銀は瞬時に拡散して気相濃度は空間的に一定となるとした。自然換気の場合、気化した水銀の挙動は単純な移流拡散方程式 (式 5-16) に従うとした。対象とするガス相は 3 次元空間 (X 軸：横、Y 軸：高さ、Z 軸：奥行き) であるが、奥行き方向 (Z 軸) は一定であるとし、2 次元空間で計算を行うこととした。

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial u_x C}{\partial x} + \frac{\partial u_y C}{\partial y} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right) \quad (\text{式 5-16})$$

ここに C は金属水銀濃度 [$\mu\text{g-Hg}/\text{m}^3$]、 u_x および u_y は X 軸方向および Y 軸方向へのガス流速である。D は水銀の拡散係数である。本来、水銀の拡散係数は温度依存性を示すものであるが、本研究での計算では $1.31 \times 10^{-5} [\text{m}^2/\text{s}]$ で一定とした^[34]。なお、 u_x および u_y については連続式が成り立つ (式 5-17)。

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \left(\frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y} \right) = 0 \quad (\text{式 5-17})$$

5 m × 5 m の 2 次元空間を想定し、境界条件を与えた上で有限要素法によって気化した水銀の挙動を計算した。境界条件については次項にて述べる。

5.5.3.5 計算における境界条件

床面からの水銀の気化速度については式 5-15 で与えられるとした。壁面については完全反射を仮定し、壁面への吸着は無視できるとした。換気口を設けることとし、天井に一つ設けるケースと、天井および壁面に一つずつ設けるケースを想定した。換気口の面積は 1 m² (横 0.2 m × 奥行き 5 m) とした。なお、換気口の高さは壁圧と同じ 10 cm とした。

5.5.3.6 リスク評価

作業員の身長は日本人男性の平均身長とほぼ同等として、170 cm とした。これより呼吸高さを 150 cm とし、高さ 150 cm での水銀濃度が労働安全衛生法での作業環境評価基準 ($25 \mu\text{g}\cdot\text{Hg}/\text{m}^3$) を超える場合に、リスク上問題があるとした。

5.5.3.7 計算結果

5.5.3.7.1 機械換気に必要とされる条件

水銀滴からの気化フラックスは水銀滴表面積および室内温度に強く影響を受けるため、必要換気量はこの両者によって決定されるとして良い。室内容積 125 m^3 の場合での、水銀滴表面積、室内温度および必要換気量の関係を図 5-15 に示す。

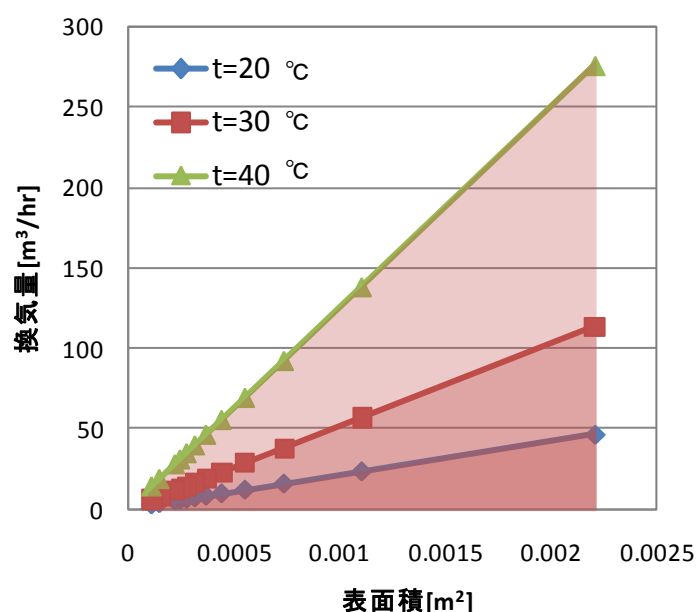


図 5-15 必要換気量と水銀滴表面積、温度の関係

図 5-15 で示した赤色の条件は水銀濃度が基準値を上回るケースを示しており、換気量は赤色部分を外れる領域まで大きく確保する必要がある。例えば室温 25°C 、水銀漏出量 1 kg でその平均径が 20 mm の場合（表面積が 0.022 m^2 に該当）、必要換気量は約 $600 \text{ m}^3/\text{hr}$ となる。

5.5.3.7.2 自然換気の場合でのリスク顕在化時間

水銀漏出から気化を経て、一次施設内での水銀濃度が基準値を上回るまでの時間をリスク顕在化時間と定義することとする。水銀滴半径 20 mm 、室温 25°C での室内における水銀濃度分布を図 5-16 および図 5-17 に示す。

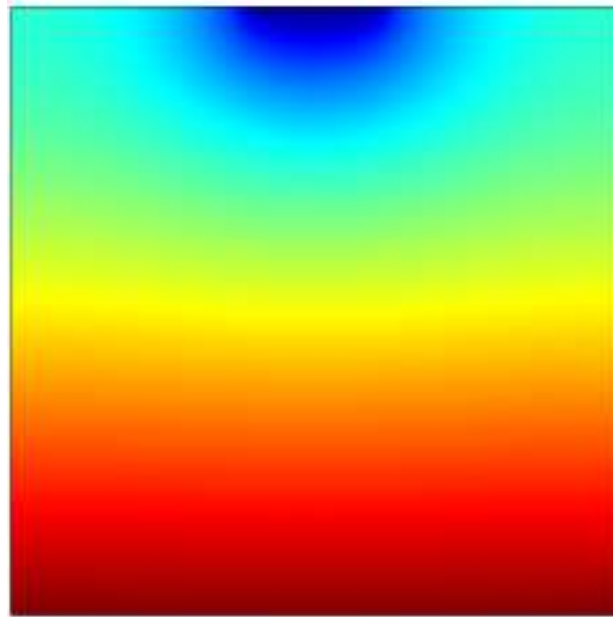


図 5-16 水銀の濃度分布（換気口が一つの場合）

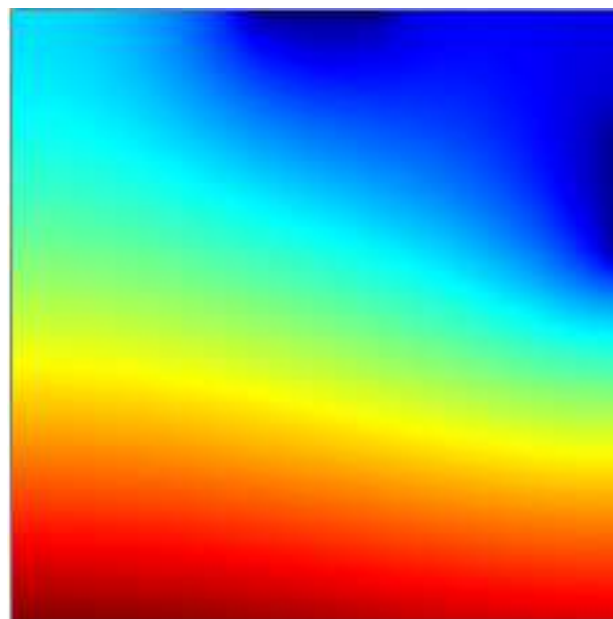


図 5-17 水銀の濃度分布（換気口が2つの場合）

この両者のケースの場合、約 13000 秒（約 36 時間）で水銀濃度が基準値以上まで増加した。夏季を想定して室内温度を 40℃とした場合、水銀気化速度係数は 25℃での場合の約 3.8 倍となり、水銀濃度は 1 時間以内に基準値を上回ると見積もられた。水銀滴半径がより小さくなるケースでは水銀滴表面積が大きくなり、水銀の気化フラックスが増加する。よってリスク顕在化時間は短縮化する傾向を示した。室内温度や水銀溶出量、水銀滴の平均径に強く依存するため一義的には決定できないが、水銀曝露を回避するためには数時間ごとに室内での水銀濃度をモニタリングすること必要があること上述の計算成果は示している。

5.5.4 一時保管施設外へ漏出した水銀の曝露リスク評価

5.5.4.1 曝露シナリオ

一時保管施設にて保管されていた金属水銀が漏出・気化し、施設外へ流出するケースを想定する。本モデルは、施設から流出した水銀が環境中の様々な物理的・化学的・生物的反応を経て最終的に人間へ摂取（曝露）されるシナリオを想定する。本シナリオは主に以下の項目に分類できる。

①元素水銀の施設外流出

一時保管施設から気化した金属水銀が流出し、大気中に拡散する。水銀は常に一定量流出するものとし、大気中での水銀濃度分布はやがて定常状態へ到達するとする。

②オゾンによる元素水銀の酸化

大気中のオゾンが酸化剤として働き、放出された金属水銀は二価水銀（酸化水銀）へと変化する。大気中のオゾン量は大気中の水銀量に比べ極めて多く、そのため水銀の酸化反応の前後においてオゾン量の変化は無視できるものとする。

③酸化水銀の粒子への付着（粒子状水銀化）

酸化反応を受けた水銀は大気中のエアロゾルに速やかに付着し、粒子状水銀となる。

④粒子状水銀の土壌沈着

粒子状水銀が周辺土壌へと沈着する。

⑤水銀の移動、分配、メチル化および人間への曝露

土壌沈着後の水銀は降雨等によって表流水へ溶出し、最終的に湖沼・海湾などの閉鎖性水域へ到達する。土壌沈着した水銀は全て表流水に溶出するものとし、地下への雨水浸透による移動は無視できるものとする。表流水中での移動時および閉鎖性水域において、メチル化・脱メチル化の生物学的・化学的反応を受け、底質との間では沈降、再溶出が生じて平衡状態にあるとする。メチル水銀は生物濃縮を経て、魚介類の摂取を経て人間への曝露に至る。他の曝露経路については無視できるものとする。

上記のシナリオおよび仮定に従い、①金属水銀の施設外流出、②オゾンによる金属水銀の酸化反応、④粒子水銀の土壌沈着、⑤水銀の移動の各プロセスについて、次項に詳述する。水銀の分配、メチル化および人間への曝露については5.3項と同様である。

5.5.4.2 金属水銀の施設外流出

5.5.4.2.1 施設外水銀拡散モデル

一次保管施設から流出・拡散した水銀の挙動は、大気汚染予測モデルを用いて説明することとした。大気汚染予測モデルはいくつかの種類があり、その利用目的や発生源条件、利用可能な拡散場情報により、使い分けられている^[35]。本研究では、施設から排出される水銀の移流・拡散を煙流で表現できるものとして、物理モデルの中でも煙流を細切れにして解析するパフ式から定常拡散式（プルーム式）を導いた。なお、パフ式は上述のように、煙流を細切れにして一つ一つの煙塊として移流・拡散を表現する物理モデルである。汚染物質が点煙源拡散すると仮定したときの代表的な物理モデル式にプルーム式があり、これは定常状態を説明するのに優れた式である。しかしプルーム式では、風向への拡散効果は移流の効果と比較して小さいと考え、この拡散効果は無視している。当然のことではあるが、風が弱くなると双方の効果は同程度となり、さらに風が弱くなれば、逆に拡散効果の影響の方が大きくなる。よって、プルーム式は風

速が小さくなると精度が必然的に悪くなる傾向を持つ。これに対して以下のパフ式は、無風時・弱風時の拡散に適した式となっている。

$$C(x, y, z) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \times \frac{Q}{\sigma_x \sigma_y \sigma_z} \times \exp\left(-\frac{(x-ut)^2}{2\sigma_x^2} - \frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right) \times F \quad (\text{式 5-18})$$

$$\text{ただし } F = \exp\left(-\frac{(z-He)^2}{2\sigma_z^2}\right) + \exp\left(-\frac{(z+He)^2}{2\sigma_z^2}\right)$$

ここで C は汚染物質濃度 [kg/m^3] であり、本研究では水銀濃度にあたる。 Q は点煙源強度 [粒子: kg/s or ガス: m^3/s] であり、 σ はそれぞれのベクトルにおける拡散パラメータである。 U は x 軸方向の風速 [m/s] である。[式 5-18](#) は瞬間点煙源に対応するもので、拡散パラメータ 3 種はここでは全て時間の関数である。拡散パラメータが経過時間 t に比例すると考えて、それぞれの定数を α 、 γ とすれば、近似的には

$$\sigma_x = \sigma_y = \alpha t, \sigma_z = \gamma t \quad (\text{式 5-19})$$

と表される。これを連続排出点煙源の定常状態に適用する。このとき、有風時の場合に想定されるように、1 つの風向き内で濃度が一様であると考ええると、無風・弱風時の定常状態を示す次のブルーム式が導かれる。

$$C(R, z) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \times \frac{Q}{(\pi/8)r} \times \left\{ \frac{1}{\eta_-^2} \times \exp\left(-\frac{U^2(z-He)^2}{2\gamma^2\eta_-^2}\right) + \frac{1}{\eta_+^2} \times \exp\left(-\frac{U^2(z+He)^2}{2\gamma^2\eta_+^2}\right) \right\} \quad (\text{式 5-20})$$

$$\text{ただし } \eta_-^2 = R^2 + \frac{\alpha^2}{\gamma^2}(z-He)^2$$

$$\eta_+^2 = R^2 + \frac{\alpha^2}{\gamma^2}(z+He)^2$$

ここに、 $C(R, z)$ は汚染物質濃度 [kg/m^3] であり、 R は点煙源と計算点の水平距離を表し $R^2 = x^2 + y^2$ が成り立つ。 Q は点煙源強度 [粒子: kg/s or ガス: m^3/s]、 U は風速 [m/s] であり、 He は有効煙突高 [m] である。

5.5.4.2.2 拡散パラメータ

[式 5-20](#) で用いられるパラメータ α 、 γ は [式 5-19](#) により拡散パラメータ σ_y 、 σ_z から求めるべき値である。しかし、風速が $1.0 [\text{m}/\text{s}]$ 以下の弱風時や無風時には、一般に風向きが不定で定常風とみなせない場合が多い。特にここで用いる拡散式は長期平均濃度シミュレーションに対応するものであることを勘案すれば、弱風時の風速は有風時と同じ様なスカラー量と見るのではなく、ベクトル的な平均流速として換算すべき性質のものと言える。本研究では、新しい弱風、無風時の拡散パラメータとして Pasquill 安定度階級を用いて設定された Pasquill の分類を利用した^[35]。これらを [表 5-8](#) に示す。回収水銀の一時保管施設は比較的安定度の高い地域にあるとし、本モデルの拡散パラメータは Pasquill の分類：安定度 A の値を用いることとした。

表 5-8 無風、弱風時に係る拡散パラメータ^[35]

安定度		α	γ	安定度		α	γ
Pasquillの 分類	Shirの 分類			Pasquillの 分類	Shirの 分類		
A	-3	0.948	1.569	A	-3	0.748	1.569
A~B	-3~-2	0.589	0.862	A~B	-3~-2	0.659	0.862
B	-2	0.781	0.474	B	-2	0.581	0.474
B~C	-2~-1	0.702	0.314	B~C	-2~-1	0.502	0.314
C	-1	0.635	0.208	C	-1	0.435	0.208
C~D	-1~0	0.542	0.153	C~D	-1~0	0.342	0.153
D	0	0.47	0.113	D	0	0.27	0.113
E	1	0.439	0.067	E	1	0.239	0.067
F	2	0.439	0.048	F	2	0.239	0.048
G	3	0.439	0.029	G	3	0.239	0.029

5.5.4.2.3 その他の環境パラメータ

大気中の水銀拡散には、ブルーム式内で用いられる拡散パラメータ以外のパラメータにも依存する。施設開口部から放出される水銀量や施設周辺の風速や降雨量などがその例として挙げられる。本研究では放出する水銀量を、1.25 [mg/hr]に設定した。これは、作業基準値 25 [$\mu\text{g}\cdot\text{Hg}/\text{m}^3$]に達した水銀が、換気量 50 [m^3/hr]にて排出されたと仮定した場合の水銀排出量に該当する。また風速は、無風・弱風時の定義が 0.4 [m/s]以下であることを勘案して 0.1[m/s]とした。有効煙突高は、煙突や排気口の高さに排ガスの上昇分による寄与を含めたものである。本研究では、有効煙突高を 10 [m]に設定してモデル計算を行った。

5.5.4.3 オゾンによる金属水銀の酸化反応

オゾンによる金属水銀の酸化反応において、反応次数は金属水銀、オゾンともに一次とした。これより反応速度式は式 5-21 より表される。

$$[\text{Hg}^{2+}] = k[\text{Hg}^0][\text{O}_3] = k \frac{C_{\text{Hg}^0}}{M} [\text{O}_3] \quad (\text{式 5-21})$$

ここに $[\text{Hg}^{2+}]$, $[\text{Hg}^0]$, $[\text{O}_3]$ は各元素のモル濃度 $[\text{mol}/\text{m}^3]$ である。kは酸化速度定数 $[\text{m}^3/\text{mol}/\text{s}]$ 、Mは水銀の原子量 $[\text{g}/\text{mol}]$ である。施設から放出される水銀は大気中のオゾン量と比べて極少量であると考えられるので、オゾン濃度は一定と見なせるものとした。本研究では、酸化速度定数を $3.0 \times 10^{-20} [\text{cm}^3/\text{mol}/\text{s}]$ ^[6]とし、また大気中のオゾン濃度は 30 [mg/m^3]で常に一定であるとした。また、定常状態に達するまでの金属水銀が受ける酸化反応は、その総量が定常状態後のそれと比べて小さいと仮定し、定常化以前の酸化反応については無視できるものとした。

5.5.4.4 粒子状水銀の土壌沈着

大気中の酸化水銀は、エアロゾルに速やかに付着して粒子状水銀となり、やがて土壌へ沈着する。酸化水銀の一部は粒子へ付着しないまま沈着するが、その割合は無視できるものと仮定した。粒子状水銀の沈降に関しては、水平方向での風速 U [m/s]と沈着速度 v [m/s]で単純に決定されるとした。よって、粒子状水銀の水平移動距離 d [m]は以下のように表すことができる。

$$d = \frac{U}{v} h \quad (\text{式 5-22})$$

h は対象とする粒子状水銀が沈降を開始する地点の鉛直高さ[m]である。これより、平面上のある点 (a, h) で粒子状水銀となり沈降を始めた粒子は、地表面上の座標 $(a+Uh/v, 0)$ にて土壌沈着することになる。なお、粒子状水銀は、その沈降挙動中において他の粒子の影響を受けないものとし、また粒子状水銀自体も他の水銀その他粒子に対して影響を及ぼさないものとした。図 5-18 に粒子状水銀の乾性沈着量と水平距離との関係を示す。なお、本研究では降雨などのウォッシュアウト由来の湿性沈着に関しては考慮しないものとした。

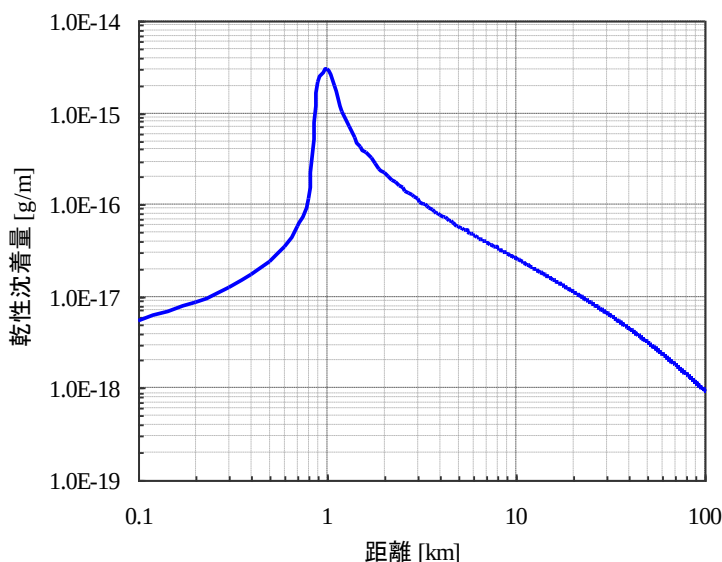


図 5-18 施設外へ排出された水銀（粒子状水銀）の乾性沈降量

5.5.4.5 水銀の移動

土壌へ沈着した水銀は雨水などの表流水へすべて溶出し、湖沼などの閉鎖性水域へ最終的に至るとした。リスク最大化の観点から、図 5-18 で示した乾性沈着量が最大となる距離が含まれるように表流水の流域面積を想定した。具体的には、一時保管施設を中心点とした中心角 90 度の扇形を集水域とし、域内の表流水は最終的に孤に沿った斜線部にあたる水域まで到達するとした。斜線部で表される流域面積を A [m²] とし、点煙源から水域までの距離（乾性沈着量が最大となる距離）を b [m] とすると以下の式が成り立つ。

$$A = \frac{1}{4} \pi \left(b + \frac{x}{2}\right)^2 - \frac{1}{4} \pi \left(b - \frac{x}{2}\right)^2$$

これより $x = \frac{2A}{\pi b}$ (式 5-23)

なお、流域面積 A については国内の主要河川の平均値^[37]を用いた。

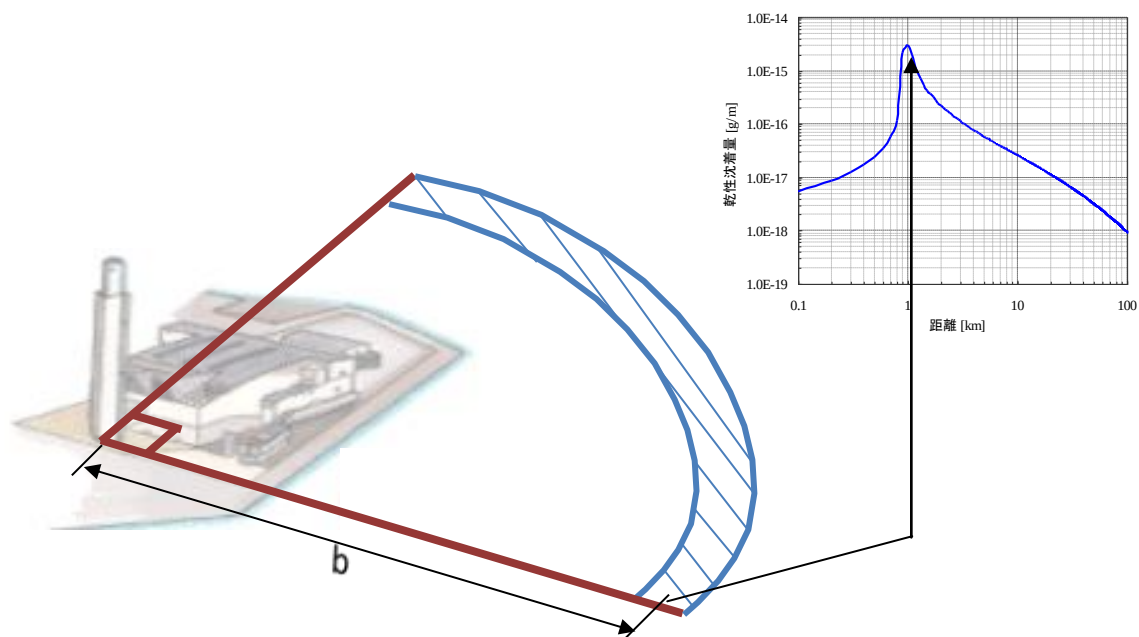


図 5-18 乾性沈着量と表流水の流域面積の関係

5.5.4.6 リスク評価

一時保管施設から金属水銀が大気中へ漏出し、魚介類の摂取を通じて人間へ曝露に至る場合のリスク顕在化時間を検討した結果、40029 年と見積もられた。一時保管施設での保管期間は最大でも 50 年程度であり、リスク顕在化時間はこれを大きく上回っている。つまりこの結果は、一次保管施設周辺の人間に対し、水銀摂取に伴う健康リスクは小さく、無視できるレベルにあることを意味している。ただし、本研究のモデルでは施設から放出される水銀量やその拡散挙動についても多くの仮定をおいている。また、対象とした集水域の仮定にしても、メチル化反応の反応速度や生物濃縮の濃縮度においても、実際の一時保管施設周辺に関するパラメータを用いて検討する必要がある点を注記しておく。

5.5.5 結論

回収した水銀は地上施設で安定形態へ処理され、地層長期保管サイトへ移送される。安定化処理プロセスにおいて、特に一時保管施設に着目し、水銀曝露に伴う環境リスクを定量的に評価した。水銀漏出事故によって地上施設内で作業員が水銀曝露するケース（施設内曝露）、施設外へ漏出した水銀が沈降し、表流水による閉鎖性水域への移動、メチル化、生物濃縮を経て近隣住民が摂取（曝露）するケース（施設外曝露）を想定した。施設内曝露の場合、何らかの原因で機械換気が働かず自然換気条件のみとなるケースを想定すると、約 36 時間で水銀濃度が基準値以上となると見積もられた。室内温度や水銀漏出量、水銀滴の平均径によってこの時間はより短縮化され得る。これより環境リスク低減化のために室内温度と体積に応じた換気量を確保する必要がある、少なくとも数時間ごとの水銀濃度モニタリングが好ましい。施設外曝露の場合、最も曝露量が大きくなるケースでも水銀曝露が健康影響を与えるまでには 40000 年以上の時間が必要となるため、環境リスクは大きくないと言える。

5.6 回収水銀の環境リスク評価に関する結論

回収した水銀は地上施設で安定形態へ処理され、地層長期保管サイトへ移送される。安定化処理プロセスにおいて特に一時保管施設に着目し、水銀曝露に伴う環境リスクを定量的に評価した。水銀漏出事故によって地上施設内で作業員が水銀曝露するケース（施設内曝露）、施設外へ漏出した水銀が沈降し、表流水による閉鎖性水域への移動、メチル化、生物濃縮を経て近隣住民が摂取（曝露）するケース（施設外曝露）を想定した。施設内曝露の場合、何らかの原因で機械換気が働かず自然換気条件のみとなるケースを想定すると、約 36 時間で水銀濃度が基準値以上となると見積もられた。室内温度や水銀漏出量、水銀滴の平均径によってこの時間はより短縮化され得る。これより環境リスク低減化のために室内温度と体積に応じた換気量を確保する必要がある、少なくとも数時間ごとの水銀濃度モニタリングが好ましい。施設外曝露の場合、最も曝露量が大きくなるケースでも水銀曝露が健康影響を与えるまでには 40000 年以上の時間が必要となるため、環境リスクは大きくないと言える。

回収水銀の長期保管には、水銀を封入した保管容器を保護材で内包した上で地下保管することが想定される。長期保管に伴って最も健康・環境リスクが大きくなる状況、すなわち保管容器が地下水に曝露し、水銀が環境中へ放出され、最終的に人体へ摂取されるシナリオを想定し、シナリオに沿って水銀挙動・摂取モデルを構築した。具体的にはモデルを「保護材中の拡散移動」「土壌への吸着・再溶出」「環境中のメチル化および脱メチル化反応」「地下水から淡水(海水)および底質への分配」「淡水(海水)・底質間の分配(沈降・再溶出)」「淡水(海水)中のメチル水銀の生物濃縮」「水銀摂取(曝露)」のプロセスに分け、水銀摂取量が耐用摂取量を超えるまでの時間（リスク顕在化時間）をモデルシミュレーションによって求めた。

モデルの感度解析によって、湖沼(海)の底質でのメチル化反応速度定数と脱メチル化反応速度定数、淡水(海) - 底質間のメチル水銀の分配係数および生物濃縮係数がリスク顕在化時間に大きな影響を及ぼし、湖沼(海)の底質でのメチル化反応速度定数が大きく、湖沼(海)の底質での脱メチル化反応速度定数が小さく、淡水(海) - 底質間のメチル水銀の分配係数が小さく、生物濃縮係数が大きくなるほどリスク顕在化時間は短縮化される傾向を示す。回収水銀の保管場所や周辺環境によって本研究のモデルで用いたパラメータは様々な値を取り得るが、特に上記のパラメータに対してはその環境に特有の値を正確に用いることが重要である。

環境安全な長期保管にはリスク顕在化時間をどの程度確保すべきか検討を要するが、仮に回収水銀の環境放出に伴う健康リスクを 10000 年以上許容範囲にとどめられるよう求めるならば、保護材厚さを 15 cm 以上とし、かつ拡散係数を 9.0×10^{-15} [m²/s] 以下とする必要がある。例えば保護材にセメントやベントナイトを用いることを考えたとき、セメントの見かけの拡散係数は 1.0×10^{-14} [m²/s]、ベントナイト(砂混合)で 4.0×10^{-13} [m²/s] と報告されている。これらは先の目標値 (9.0×10^{-15} [m²/s]) より大きい。よって、セメントやベントナイトを保管容器の保護材として使用するには、不十分なケースとなる場合があることを示唆している。保護材の厚さを大きく確保は出来ないため、より小さな拡散係数を有する材料を検討することや、拡散係数を小さくさせる加工技術の検討などが求められる。

また、環境条件によっては環境リスクを永続的に顕在化させないことが可能となる。地下水フラックスに対する水域体積比、滞留時間、底質の厚さを対象に検討を行った結果、水域体積比ではで 8629 [yr] 以上、滞留時間で 1.456 年以下とすることで、水銀摂取リスクが永続的に顕在化しないと見積もられた。底質の厚さではそのようなケースは見出されなかった。これらの成果を踏まえると、実際の保管場所を対象にリスク評価を行う場合には、地下水フラックスに対する水域体積比と滞留時間が着目すべきパラメータであると提案される。

参考文献

- [1] US Defense National Stockpile Center: Mercury Management Environmental Impact, Presentation material of EPA Breaking the Mercury Cycle: Conference on Mercury retirement, Boston, May 1-3 (2002)
- [2] Naturårdsverket: A safe Mercury Repository –A translation of the Official Report SOU 2001:58, report8105 (2003)
- [3] M. H. Brown, W. W. Binger, R. H. Brown: Mercury And Its Compounds - A Corrosion Hazard, *Corrosion*, Vol.8(5), 155-164 (1952)
- [4] ガス保安検査株式会社, IGS report, No. 13-10 (2002)
- [5] M. Svensson, B. Allard: Diffusion Tests of Mercury Through Concrete, Bentonite-enhanced sand and sand, *Journal of Hazardous Materials*, Vol.142, 463-467 (2007)
- [6] 山本博, 吉川省子, 吉田正則, 石原暁: 土器川扇状地における湧水利用の変化, *日本土壌肥科学雑誌*, Vol.79, No.5, 478-486 (2008)
- [7] 戸井田克, 田中真弓, 杉本映湖, 菱谷智幸, 西垣誠, 大江俊昭, 佐藤光吉, 小舞正文: 孔内 3 次元流向・流速測定における計測区間内の地下水流動状況評価について, *地下水学会誌*, Vol.49, No.4, 309-326 (2007)
- [8] 大谷具幸, 石川敬康, 小嶋智, 内田洋平: 濃尾平野を例とした地下水流速の推定-その地中熱利用導入への適用-, *日本地熱学会誌*, Vol.29, No.4, 203-210 (2007)
- [9] 大沼章子: 愛知県における環境水中のトリチウム濃度および地下水年代と流速推定, *水利科学*, Vol.42, No.3, 68-87 (1998)
- [10] A. Drott, L. Lambertsson, E. Bjorn, U. Skyllberg: Do potential methylation rates reflect accumulated methyl mercury in contaminated sediments?, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.42(1), 153-158 (2008)
- [11] A. Heyes, R. P. Mason, E. H. Kim, E. Sunderland: Mercury methylation in estuaries: Insights from using measuring rates using stable mercury isotopes, *Marine Chemistry*, Vol.102(1-2), 134-147 (2006)
- [12] J. E. Gray, M. E. Hines, P. L. Higuera, I. Adatto, B. K. Lasorsa: Mercury speciation and microbial transformations in mine wastes, stream sediments, and surface waters at the Almaden Mining District, Spain, *Environmental Science & Technology*, Vol.38(16), 4285-4292 (2004)
- [13] S. Halbach: The octanol/water distribution of mercury compounds, *Archives of Toxicology*, Vol.57 No.2, 139-141 (1985)
- [14] B. F. Lyon, C. J. Maxwell: Calculation of soil-water and benthic sediment partition coefficients for mercury, *Chemosphere*, Vol.35, No.4, 791-808 (1997)
- [15] C. R. Hammerschmidt, W. F. Fitzgerald, P. H. Balcom, P. T. Visscher: Organic matter and sulfide inhibit methylmercury production in sediments of New York/New Jersey Harbor, *Marine Chemistry*, Vol.109, No.1-2, 165-182 (2008)
- [16] R. P. Mason, K. A. Sullivan: Mercury and methylmercury transport through an urban watershed, *Water Research*, Vol.32, No.2, 321-330 (1998)
- [17] K. R. Rolffhus, H. E. Sakamoto, L. B. Cleckner, R. W. Stoor, C. L. Babiarz, H. Manolopoulos, J. P. Hurley, R. C. Back: Distribution and Fluxes of Total and Methylmercury in Lake Superior, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.37, No.5, 865-872 (2003)
- [18] 永礼英明, 藤井滋穂, 宗宮功: 琵琶湖における窒素の水中内存在量と循環過程, *水環境学会誌*, Vol.26(10), pp.663-669 (2003)
- [19] 相崎守弘, 村岡浩じ, 平田健正, 福島武彦, 岩田敏, 海老瀬潜一, 大坪国順, 大槻晃: 中ぜん寺湖におけ

- る栄養塩収支, 国立公害研究所研究報告, Vol.69, pp.99-112 (1984)
- [20] 国土交通省関東地方整備霞ヶ浦河川事務所: 霞ヶ浦, pp.44 (2005)
- [21] 吉田毅, 荒関治: 十和田湖における鉱山廃水, 下水道処理による水質の将来予測, 青森県環境保健センター研究報告, Vol.13, pp.32-46 (2003)
- [22] 財団法人国際湖沼環境委員会(ILEC): 世界湖沼データベース (2002)
Online available: <http://www.ilec.or.jp/database/database.html>
- [23] USEPA: Ambient water quality criteria for mercury-1984, Washington, DC, PB-85-227452 (1985)
- [24] H. Hintelmann, R. Ebinghaus, R. D. Wilken: Accumulation of mercury (II) and methylmercury by microbial biofilms, *Water Research*, Vol.27, No.2, 237-242 (1993)
- [25] C. A. F. M. Romijn, R. Luttik, J. H. Canton: Presentation of a General Algorithm to Include Effect Assessment on Secondary Poisoning in the Derivation of Environmental Quality Criteria. 2. Terrestrial Food Chains, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Vol.27, No.2, 107-127 (1994)
- [26] R. C. Back, C. J. Watras: Mercury in zooplankton of northern Wisconsin lakes: taxonomic and site-specific trends, *Water, Air, and Soil Pollution*, Vol.80, No.1/4 931-938 (1995)
- [27] C. Amanda *et al.*: Methyl mercury bioaccumulation in long-finned eels, *Anguilla dieffenbachii*, from three rivers in Otago, *The science of the Total Environment*, Vol.262, 37-47 (2000)
- [28] J.P. Coelho, M. Rosa, E. Pereira, A. Duarte, M.A. Pardal: Pattern and annual rates of *Scrobicularia plana* mercury bioaccumulation in a human induced mercury gradient (Ria de Aveiro, Portugal), *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, Vol 69, Issues 3-4, 629-635 (2006)
- [29] W. Baeyens, M. Leermakers, N. Brion, M. de Gieter, M. Elskens, L. Goeyens, T. Papina, A. Saprykin, J. Noyen: Bioconcentration and Biomagnification of Mercury and Methylmercury in North Sea and Scheldt Estuary Fish, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, Vol.45, No.4, 498-508 (2003)
- [30] J. R. Ikingura, H. Akagi: Methylmercury production and distribution in aquatic systems, *Sci. Total. Environ.*, Vol.234 No.1 109-118 (1999)
- [31] 環境省中央環境審議会水環境部会ダイオキシン類環境基準専門委員会: ダイオキシン類対策特別措置法に基づく水質の汚濁のうち水底の底質の汚染に係る環境基準の設定等について (答申), 別添資料, 26 (2001)
Online available: <http://www.env.go.jp/council/toshin/t093-h1403/020626b-4.pdf>
- [32] 山崎秀, AFSARUN Nessa Syeda, 出光一哉, 稲垣八穂広, 有馬立身: 低電位勾配下における圧縮ベントナイト中の鉄の移動挙動, *日本原子力学会秋の大会予稿集*, Vol.2007, I28 (2007)
- [33] 松野武雄, 他: 水銀の蒸発および大気中での拡散・移行に関する工学的解析 (第一報), *横浜国立大学環境科学研究センター紀要*, Vol.2(1), 67-72 (1976)
- [34] M.T.Scholtz *et al.*: Modeling of mercury emissions from background soils, *The Science of the Total Environment*, Vol.304, 185-207(2003)
- [35] 浮遊粒子状物質対策検討会: 浮遊粒子状物質汚染予測マニュアル, 東洋館出版社(1997)
- [36] B.Hall *et al.*: The gas phase oxidation of elemental mercury by ozone, *Water, Air, and Soil Pollution*, Vol.80, 301-305 (1995)
- [37] 文部科学省国立天文台編: 理科年表, 丸善株式会社 (2003)

