

環境研究総合推進費補助金
循環型社会形成推進研究事業
総合研究報告書

水銀廃棄物の安定処分技術及び評価に関する研究
(3K143002)

平成 26 年度～平成 28 年度

Study on Assessment and Technology for Safe Disposal of Mercury Waste

平成 29 年 5 月

京都大学 高岡 昌輝

水銀廃棄物の安定処分技術及び評価に関する研究

(3K143002)

I. 成果の概要	・ ・ ・ ・ ・ i
1. はじめに (研究背景等)	
2. 研究目的	
3. 研究方法	
4. 結果及び考察	
5. 本研究により得られた主な成果	
6. 研究成果の主な発表状況	
7. 研究者略歴	
II. 成果の詳細	
要旨	・ ・ ・ ・ ・ 1
1. はじめに	・ ・ ・ ・ ・ 1
2. 研究目的	・ ・ ・ ・ ・ 3
3. 研究方法	・ ・ ・ ・ ・ 5
4. 結果及び考察	・ ・ ・ ・ ・ 26
5. 本研究により得られた成果	・ ・ ・ ・ ・ 80
6. 国際共同研究等の状況	・ ・ ・ ・ ・ 82
7. 研究成果の発表状況	・ ・ ・ ・ ・ 82
8. 引用文献	・ ・ ・ ・ ・ 88
研究概要図	・ ・ ・ ・ ・ 93
英文概要	・ ・ ・ ・ ・ 94

補助事業名 環境研究総合推進費補助金循環型社会形成推進研究事業（平成 26 年度～平成 28 年度）

所管 環境省

研究課題名 水銀廃棄物の安定処分技術及び評価に関する研究

課題番号 3K143002

研究代表者名 高岡昌輝（京都大学）

国庫補助金 79,443,000 円（うち平成 28 年度：27,401,000 円）

研究期間 平成 26 年 5 月 30 日～平成 29 年 3 月 31 日

本研究のキーワード 水銀、安定化、処分、埋立環境、評価、処分要件、リスク、メチル水銀

研究分担者 松山明人（環境省国立水俣病総合研究センター）
高橋史武（東京工業大学）
竹村次朗（東京工業大学）
柳瀬龍二（福岡大学）

研究概要

1. はじめに（研究背景等）

2013 年 10 月水銀に関する水俣条約が採択された。これまで様々な製品や製造プロセスにおいて使用されてきた水銀は条約が発効すると、その使用は制限を受け、余剰水銀が発生する。また、2015 年の大気汚染防止法改正を受け、BAT/BEP (Best Available Techniques / Best Environmental Practices) に基づいた大気中への水銀排出抑制が求められ、廃棄物への水銀排出の増加が想定されうる状況である。そのため、より一層、余剰水銀や水銀含有廃棄物を適正に管理する必要がある。余剰水銀の長期的な処分はドイツでは安定化処理後廃岩塩鉱に処分するが、我が国や世界の多くの国々では廃岩塩鉱はなく、脆弱な地質や自然災害を考慮すると同様の方法をとることはできない。つまり、より水銀を安定化させて人工構造物の中で長期的に処分することを模索しなければならないことから、多重防護の技術及び処分する水銀安定化物や水銀含有廃棄物（両者を合わせて水銀廃棄物と定義する）の処分環境を想定した様々な評価が必要である。

一方で、これまで世の中で使用されてきた水銀は薬剤により安定化されて溶出試験を満足すれば既存の処分場に地中処分されている。現時点では多くの処分場の浸出水には水銀は検出されず、安定的に留まっていると考えられるが、処分環境でどのように水銀が変化しているかは検証されていない。国内外においてこれまで処分場における水銀挙動の報告はあるが、長期の地中処分を想定した硫化水銀の挙動およびその挙動から安定化手法及び処分場に求められる条件に反映させることができる知見は極めて限られている。特に、廃棄物処分場における水銀のメチル化・脱メチル化といった微生物が関与した水銀挙動について、高濃度の水銀含有廃棄物を処分する場合には考慮する必要がある。このような処分時の水銀の環境動態を予測するためにはモデルを必要とするが、そのパラメータの範囲は広く、リスクの幅は大きい。したがって、可能な限り同種の実験・調査により重要パラメータについて検証し、科学的不確実性を減少させなければならない。このような世代間を超えて問題となる水銀廃棄物の長期安定処分のための科学的知見の集積が望まれている。

2. 研究目的

本研究の目的は、水銀廃棄物の長期安定処分のために、余剰水銀の安定化技術及び評価技術を開発し、模擬的に水銀廃棄物を埋立処分した環境を調べるとともに、実際の処分場環境を調べて、処分に必要な要件を見出すことである。さらに、長期の水銀流出の予測を可能にするため環境動態モデルを構築し、リスク評価すると

ともに、シミュレーションの観点からも処分に必要な要件を抽出することである。具体的には大きく 4 つの研究項目に分かれる。以下に各目的を述べる。

余剰水銀の安定化技術及び評価については、実験的な検討の前に 2050 年までに日本において余剰水銀がどの程度発生するかの推計を行った。次に、遊星ミルによる手法の実用化に向けて、スケールアップ可能性と適切な装置の運転条件について検討するとともに、不純物の生成物への影響を調査した。多重防護の観点から無機系セメント固化体についてその可能性を検討するとともに、新しい評価法として硫黄酸化細菌等による試験の開発を試みた。

水銀廃棄物の埋立処分に伴う環境保全上の適切な処分手法の確立は急務であり、水銀廃棄物を埋立処分した際の水銀の挙動を把握するため、実処分場を模擬した埋立実験槽を用いて 3 年間に亘って、水銀の浸出水への流出や大気飛散等、埋立地における水銀の流出特性を検討した。実験は水銀廃棄物の埋立処分方法の違いによる流出特性や、水銀廃棄物を埋立処分する際の埋立廃棄物の違いによる水銀の流出抑制、及び水銀廃棄物の気化に関する基礎実験を実施した。また、埋立処分に伴う水銀のメチル化の可能性も検討した。

実処分場における調査については、過去に埋立処分した水銀を含む廃棄物層を調べることで水銀固化体の長期地中処分に関する要件を見出すことを目的に、年代及び埋立物も異なる 3 つの処分場（A、B、C 処分場）を選定し、合計 12 地点のコアボーリングによりサンプルを得て、水銀濃度分布、メチル水銀濃度と微生物との関係性を調べた。また、ボーリング孔内ガス中水銀及び浸出水の調査を実施した。

水銀廃棄物の地中処分時におけるリスク評価については、上記の模擬処分場セルを用いた水銀廃棄物のシミュレーションを実施するため、埋立地内で水銀が受ける物理的、化学的、生物学的反応および挙動を含んだモデルを構築し、別途実施した水銀カラム実験での結果を比較することでモデルの妥当性を検討とした。次に、水銀廃棄物が地中処分された場合、その環境リスクは埋立地中の水銀挙動に大きく依存する。特に廃棄物処分場内での水銀の水理学的挙動に着目し、処分場から周辺環境へ通じる領域での水銀挙動を予測した。シミュレーション結果から、廃棄物処分場の信頼における管理方法について検討した。最後に、水銀の環境動態モデルを埋立地から人体への摂取経路を含む周辺環境にまで拡張し、環境リスクの不確実性を検討するため、統計分布を利用して確率的に地中処分における環境リスクを評価した。

3. 研究方法

（1）余剰水銀の安定化技術及び評価

1) 余剰水銀量の推計

環境省が公表する水銀マテリアルフロー（2010 年ベース）から、条約の影響が見込まれる主要フローを対象に、水銀の大気、廃棄物（埋立処分）への排出量および水銀回収量の推移を 2010 年から 2050 年まで推計した。水銀廃製品の将来シナリオについては、環境省による業界ヒアリング結果等に基づき設定した。最も影響のある工業過程からの水銀排出量の予測は基本的に原単位を環境省調査結果より、将来活動量は業界団体が発表する地球温暖化防止自主行動計画の見通しより、将来シナリオを設定して 2010 年から 2050 年までの推計を行い、水銀廃棄物の推移及び水銀の大気、廃棄物（埋立処分）、水銀回収の 3 つの分配量を計算した。最終的に日本における余剰水銀の発生について、水銀の国際需給を踏まえて 3 段階のシナリオを設定して推計した。

2) 不純物評価・スケールアップ性の確認試験

これまでの報告では水銀純度は 99.9%と 97%の間にデータがなく、試薬と同等レベルである 99.5%での純度の水銀を、確実に水銀を取扱える産業廃棄物処理業者に作成、提供してもらい遊星ボールミルにより硫化実験を行った。また、不純物の評価については、産業廃棄物処理施設のばいじんの濃度データを参考に、金属間化合物・化合物を形成する元素（Cd、Pb、Se、Mn）と形成しない元素（Fe、Al）を選び、1%を混合して硫化水銀を作成し、ヘッドスペース試験、溶出試験で評価した。遊星ミルのスケールアップ性については、ラボ試験の約 10 倍サイズの装置にて検討した。

3) 固化体及び微生物評価

硫化水銀固化体については普通ポルトランドセメント、低アルカリセメント、ジオポリマーについて検討した。最初に硫化水銀の配合比率を検討し、その後、環告 13 号、46 号溶出試験、タンクリーチング試験、ヘッド



図 1 パイロットスケール遊星ボールミル装置

スペース試験、強度試験により固化体を評価した。また、固化体内での硫化水銀の分散の程度について X 線 CT により確認した。固化体に対する微生物試験については硫黄酸化細菌に対する評価試験方法の開発を試みるとともに、JIS Z 2801 に準拠した抗菌性試験を行った。

（２）実環境を模擬した処分場セルを用いた水銀廃棄物の長期評価

水銀廃棄物は管理型処分場へ埋立処分する基本条件下で、水銀廃棄物からの水銀流出防止対策と環境上の安全性や埋立処分に伴う水銀のメチル化の可能性等を把握する目的で、水銀廃棄物中の水銀の浸出水への流出や気化水銀としての大気飛散など、埋立処分に伴う水銀の埋立特性と水銀収支を検討した。埋立実験は 12 基の埋立実験槽（図 2、表 1 参照）を用いて、3 種類の水銀廃棄物（①黒色硫化水銀を廃棄物と完全混合、②黒色硫化水銀を一塊でまとめて廃棄物層の中層域に処分、③黒色硫化水銀のセメント固化物を廃棄物層の中層域に処分）と、主たる管理型廃棄物（燃え殻、汚泥）を用いて実験を行った。実験 1 は 3 種類の水銀廃棄物からの水銀の流出特性を検討するため、水銀廃棄物を混合廃棄物（燃え殻 80%+汚泥 20%）に充填し、浸出水への水銀流出と実験槽上部からの気化水銀の大気飛散状況を時系列的に検討した。実験 2 は、埋立廃棄物の違いにより、水銀廃棄物中の水銀流出が促進されるケースと抑制されるケースが想定されることから、2 種類の埋立廃棄物（燃え殻単独又は実験 1 の混合廃棄物）を用いて時系列的に検討した。使用した水銀廃棄物中の水銀濃度は、当該産業廃棄物の国内での埋立処分量と埋立処分される水銀量から推定した水銀濃度の約 100 倍に設定した。埋立実験槽は準好気性埋立と嫌気性埋立（常時 15 cm 滞水）とし、ガス抜き管を設置した。調査項目は浸出水中の全水銀と気化水銀（槽表面）及び、本研究に必要な項目（廃棄物等の初期値、浸出水の pH、COD、Cl⁻、ガス質等）について実施した。

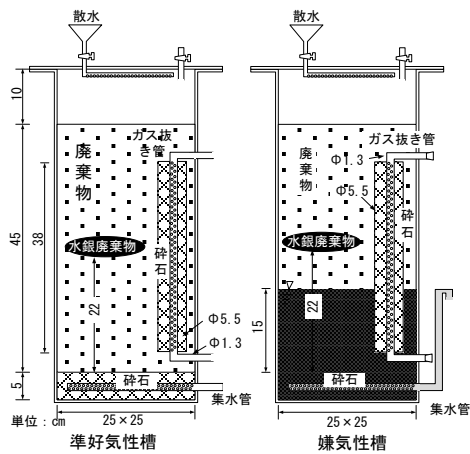


図 2 水銀廃棄物の埋立槽図

表 1 水銀廃棄物の埋立条件

実験槽	埋立構造	充填廃棄物 (kg)		黒色硫化水銀	
		燃え殻	下水汚泥堆肥化物	充填方法	充填量 (g)
No. 1	準好気性	27.2	6.8	黒色硫化水銀 (混合型)	415
No. 2				黒色硫化水銀 (層状型)	415
No. 3				セメント固化物 (層状型)	492
No. 4				ブランク	—
No. 5	嫌気性	27.2	6.8	黒色硫化水銀 (混合型)	415
No. 6				黒色硫化水銀 (層状型)	415
No. 7				セメント固化物 (層状型)	492
No. 8				ブランク	—
No. 9	準好気性	34	—	黒色硫化水銀 (混合型)	415
No. 10				ブランク	—
No. 11	嫌気性			黒色硫化水銀 (混合型)	415
No. 12				ブランク	—

（３）実処分場における水銀挙動の調査

実処分場としては、年代、埋立ごみ質の異なる A 処分場、B 処分場、C 処分場の 3 処分場を選定した。計 12 か所のコアボーリングを行った。ボーリング現場を図 3 に示す。1 m 毎のボーリングサンプルにおいて、0.1 m 程度のサンプルを現場で嫌気状態で保存し、冷蔵保管した。このサンプルに対して、総水銀濃度、メチル水銀分析、共存元素分析（蛍光 X 線分析）を実施した。また、廃棄物としての水銀の安定性及び水溶性画分を調べるため環告 13 号溶出試験を実施するとともに、大型放射光施設 SPring-8 BL37XU におけるマイクロビームを用いた化学形態分析も行った。また、採取したコアサンプルから DNA を抽出し、リアルタイム PCR を用いて定量的に遺伝子解析した。16S rRNA 遺伝子（真正細菌）については QProbe 法、水銀の動態に係る標的遺伝子（水銀のメチル化：hgcA 遺伝子、水銀の還元：merA 遺伝子、水銀の脱メチル化：merB 遺伝子）については SYBR Green 法で定量分析した。



図 3 ボーリング作業

ボーリングを実施した処分場の定期調査として、A 処分場の 3 地点、B 処分場の 6 地点および C 処分場の 1 地点のボーリング孔で、ガス中水銀のモニタリングを実施した。また、B、C 処分場ではボーリング孔内の浸出水の分析も行った。

（４）水銀廃棄物の地中処分時におけるリスク評価

１）処分場セルを用いた水銀廃棄物のシミュレーション

水銀廃棄物を埋立地に地中処分した後、水銀が埋立地内を溶出、移動して埋立地外へと至る挙動をモデル化した。埋立地内は固相、液相、気相の 3 相からなり、埋立地表面から内部への雨水浸透を考慮した。水銀は酸化水銀 (Hg^{2+})、メチル水銀 (HgMe)、および金属水銀 (Hg^0) の 3 種を対象とし、水銀の物理的挙動や水銀種間での化学的反応、生物学的反応を考慮した。

２）廃棄物処分場の地下水環境評価と長期管理

水銀廃棄物を埋立地に地中処分した後、水銀が埋立地内を溶出、移動する水理学的挙動について、特に埋立地の構造条件に着目して数値解析を行った。シミュレーション結果より、埋立地の合理的なモニタリング方法について検討した。

３）水銀廃棄物の地中処分時におけるリスク評価

埋立地から流出した水銀が湖沼に至り、最終的に人体へ摂取されるモデルを構築し、水銀の地中処分における環境リスクを評価した。モデルパラメータの不確実性を克服するため、パラメータ値の統計分布を推定し、環境リスクが無視できるか否かを確率でもって評価できるようにした。

４．結果及び考察

（１）余剰水銀の安定化技術及び評価

１）余剰水銀量の推計

日本における余剰水銀の見通しについては、輸出がなくなる場合（シナリオ 1）、代替困難な用途への水銀輸出が年間 10 トン（シナリオ 2）、同じく年間 30 トン続く場合（シナリオ 3）の 3 つのシナリオにおいて推計を行ったところ、2050 年における余剰水銀のストック量は約 600～1,400 トンと試算された。

２）不純物の影響

水銀純度が水銀安定化物の溶出性に与える影響を図 4 に示す。純度 99.5% の回収水銀では遊星ボールミル装置にしても転動ボールミルにしても、土壤環境基準は満たさなかった。したがって、合成条件の若干の変動を考慮しても実際の処分においては 99.9% 以上にすべきであった。不純物の影響について、水銀を確実に扱う産業廃棄物処理施設のばいじんの濃度データから元素を選定して行った結果、Se 以外の金属間化合物・化合物を生成するものについて溶出濃度が高くなる傾向があった。したがって、そのような物質を生成しない元素において Al は不適であった。また、Fe にしても化合物として添加した場合はヘッドスペース試験などの結果が悪くなったことから、不純物としては Fe の単体のみが許容され则认为られた。水銀純度を上記のようにコントロールして水銀安定化物を形成する場合、装置の摩耗等により不可避免的に含まれることが想定されることから、装置材料としては鉄を主構成物質としたものが望まれる。

３）パイロットスケール実験

ラボスケールに比べ約 10 倍の大きさの 2,400 mL 容器を用いた運転によって 1 容器あたり 1,152 g（ラボスケールでは 120 g）までのスケールアップ性が確認された。水銀処理量あたりボール 1 個あたりに与えられるエネルギーが硫化水銀形成に重要であり、ボール径が重要な因子であった。生成物の結晶性の観点では、赤色硫化水銀が多い方が TCLP 溶出試験の値がよく、一つの指標になると考えられた。

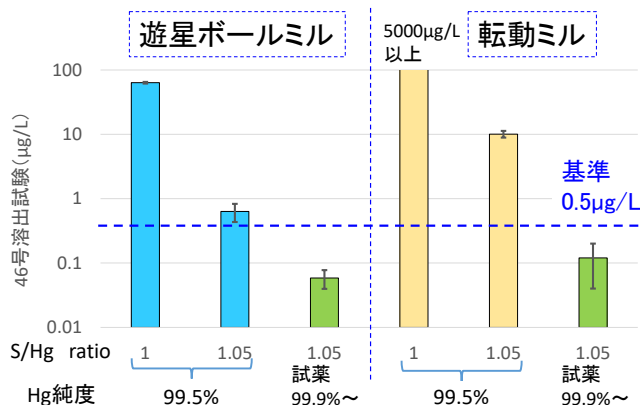


図 4 水銀純度が水銀安定化物の溶出性に与える影響

4) 固化体及び微生物試験の評価

無機系セメント系材料においては、モルタル固化体、ジオポリマー固化体は溶出試験において溶出基準を超過し、適当ではなかった。配合比率の関係からは普通ポルトランドセメント、低アルカリセメントは60%まで混合することが可能であり、比較的均質に混合されていることがX線CTにより確認された。これは硫黄ポリマー固化体で現在規定している配合比率50%よりも大きかった。ただし、両者ともに一長一短があり、普通ポルトランドセメントは、ヘッドスペース試験において、欧州暫定値の $3\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超過した。一方で低アルカリセメントは、埋立判定基準およびタンクリーチング試験（水質環境基準）、強度基準、ヘッドスペース試験を満足したが、46号試験においてわずかながら $0.5\mu\text{g}/\text{L}$ を超過する結果となった。配合比率を下げるによりクリアできる可能性はある。この結果より、現時点ではこれらの評価試験からは硫黄ポリマー固化体の方が優れていると言え、無機系セメント固化体についてはさらなる検討が必要である。

微生物評価試験を考案し、実施した結果、無機系セメント材料の場合、強アルカリであることからその状態では菌の生育は困難であり、一旦中性化してからの実験が必要であった。つまり、短期的にはセメントの強アルカリ性が、微生物活動の抑制（死滅）に有効であった。しかし、中性化したものはその抑制力が高くないことから、抗菌剤の使用を検討したが、その効果は限定的であった。

(2) 実環境を模擬した処分場セルを用いた水銀廃棄物の長期評価

水銀廃棄物の埋立処分に伴う水銀の流出特性を27ヶ月間に亘って、実験1（3種類の水銀廃棄物の埋立手法の違いによる水銀の流出特性）と、実験2（埋立廃棄物の違いによる水銀廃棄物中の水銀の流出抑制効果）について検討した結果を以下にまとめた。

実験1では3種類の水銀廃棄物と混合廃棄物（燃え殻+汚泥）の埋立実験を行った。図5に浸出水中総水銀の経時変化を示す。①黒色硫化水銀を混合廃棄物と完全混合した場合は、浸出水中の水銀が長期に亘って排水基準値（ $0.005\text{mg}/\text{l}$ ）を超えて流出していること事から、埋立手法として「埋立不適」であった。②埋立実験槽中央部に黒色硫化水銀を一塊でまとめて埋立処分した場合は、準好気性埋立実験槽が埋立時の対策等の「条件付き埋立可能」、嫌気性埋立実験槽は排水基準値を超えて水銀が流出する傾向にあることから「埋立不適」であった。③黒色硫化水銀のセメント固化物を埋立実験槽中央部への埋立処分を想定した場合、ほとんど環境基準値以下であり「埋立適正」であった。

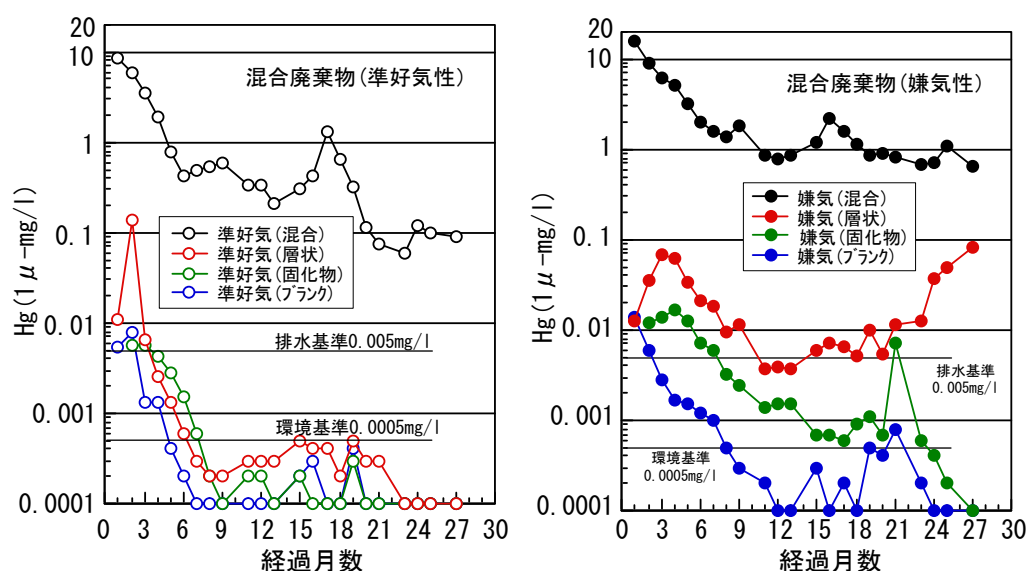


図5 浸出水中の総水銀の経時変化

実験2では黒色硫化水銀を燃え殻又は混合廃棄物に埋立処分した場合、浸出水へ流出した水銀濃度は、燃え殻の方が混合廃棄物の1/100程度の濃度であったことから、水銀廃棄物を埋立処分する場合は「燃え殻への埋立処分」の方が、水銀の流出を抑制することが確認できた。

本実験における浸出水中のメチル水銀濃度は極低濃度で検出されているが、徐々に低下する傾向にあったことから、埋立実験期間中にメチル水銀を生成している状況は確認できなかった。

埋立実験槽上部から発生した気化水銀は、黒色硫化水銀を廃棄物と完全混合した場合、大気環境基準値 (40ng/m³) を超える濃度で検出されが、その他の条件下では大気中の気化水銀濃度と同程度であった。このため、気化水銀の発生は埋立実験槽上層部の表層に黒色硫化水銀が存在する場合にみられ、黒色硫化水銀が廃棄物層中に存在し露出していない場合は、気化水銀の大気発生が抑制されていることが確認できた。

水銀廃棄物や埋立廃棄物からの気化水銀の基礎実験から、黒色硫化水銀、固化物、燃え殻、汚泥は、気化水銀発生量に多少はあるが発生が観測され、特に、固化物からの気化水銀の発生量が高かったことから、固化物の埋立処分の前提条件として、「固化物の洗浄処理」等が必要となる可能性があった。

以上、3種類の水銀廃棄物と廃棄物の埋立実験及び気化水銀の基礎実験結果から、水銀廃棄物の管理型処分場への埋立処分を想定すると、①水銀廃棄物の黒色硫化水銀セメント固化物は「埋立処分可能」である。②水銀廃棄物中の水銀流出抑制する廃棄物は「燃え殻単独」が効果的である。③水銀廃棄物は準好気性埋立構造を維持した管理型処分場で、埋立廃棄物層の中層域から上層域のエリアに置くのが適切である。④黒色硫化水銀を埋立処分する場合は「適切な埋立管理の条件付きで③の条件を満足」することが必要である。⑤黒色硫化水銀のセメント固化物は製造プロセスで、固化物に付着している黒色硫化水銀を洗浄除去することが、埋立処分時の水銀流出負荷削減策として「効果あり」の可能性があり、今後検討する必要がある。

(3) 実処分場における水銀挙動の調査

表2に各処分場における水銀濃度の平均値、最大値、最小値を示す。最大濃度で21mg/kg程度であり、焼却残渣中心のC処分場は全体的に濃度が高かった。総水銀中のメチル水銀割合については、A処分場ではその割合は総水銀に比例的であったが、他の処分場では反比例の関係があった。多くのスポットではメチル水銀の割合は2、3%程度以下の割合であった。ホットスポットでは20%を超えていた。

表2 各処分場におけるコアサンプル中総水銀濃度

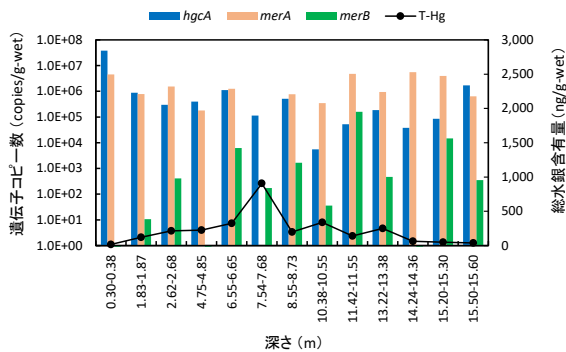
	A処分場			B処分場						C処分場		
	No.1	No.2	No.3	No.1-1	No.1-2	No.2	No.3	No.4	No.5	No.1	No.2	No.3
平均値 (ng/g)	210	280	340	1300	720	5600	240	1200	300	2500	3100	2200
最大値 (ng/g)	910	950	670	3800	2700	21000	800	6400	1300	6100	5200	6800
最小値 (ng/g)	16	60	86	240	31	83	55	34	55	120	720	310
サンプル数	16	19	10	9	14	10	10	10	10	10	10	15

コアサンプルに対する環告13号試験については、A、B、C処分場から採取されたいずれについても水銀の溶出は1µg/Lであり、すべて埋立判定基準以下であった。放射光マイクロビームを用いた分析では、ホットスポットが1ヶ所見つかかり、その化学形態は硫化水銀が主であることが推測された。これより水銀は安定的にとどまっていることがわかった。

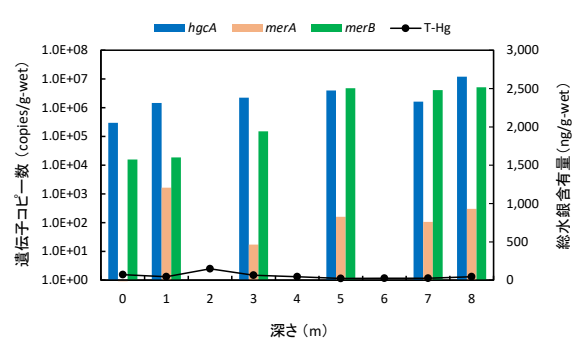
埋立処分場における水銀の挙動に寄与し得る微生物遺伝子を調査した。図6に代表的なケースとして各処分場から1地点ずつ深さ方向分布を示す。水銀のメチル化に関与する*hgcA*遺伝子が広く分布していた。また、水銀の還元に関与する*merA*遺伝子は解析に供した多くのコアサンプルで検出され、廃棄物層で定量下限未満となったコアサンプル数は少なかった。これに対して、水銀の脱メチル化に関与する*merB*遺伝子は、廃棄物層の多くのコアサンプルで検出されたものの、そのほとんどが定量下限未満であったため、水銀の微生物学的な脱メチル化は起きていないことが示唆された。全体として、焼却残渣を主に埋め立てている処分場ではDNA抽出量が少なく、微生物が生育しにくいことが示唆された。

処分場のボーリング孔におけるガス中の水銀濃度は9~9,700 ng/m³であった。コアサンプルの水銀濃度が高い処分場において、ガス中水銀濃度も高い傾向があった。排出されている水銀形態については金属水銀が主であった。この点は水銀の還元に関与する*merA*遺伝子が多くのコアサンプルで見つかったことと一致している。

A 処分場 No. 1 地点



B 処分場 No. 1-1 地点



C 処分場 No. 1 地点

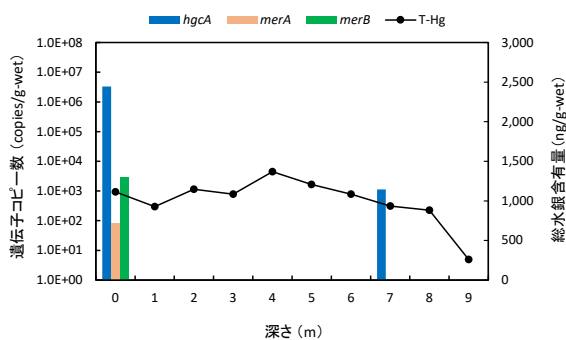


図6 各処分場における標的遺伝子コピー数と総水銀含有量（T-Hg）の鉛直分布

（４）水銀廃棄物の地中処分時におけるリスク評価

１）処分場セルを用いた水銀廃棄物のシミュレーション結果

図7に示すように、構築した水銀の環境動態モデルは模擬カラム実験（特に混合埋立の場合）を精度良く再現できた。環境動態モデルによるシミュレーション結果によると、水銀廃棄物の地中処分において埋立地深さが水銀排出量に与える影響は小さく、降雨条件は大きな影響を与える。埋立地内の水銀挙動は複雑であるが、100年間といった長期間での累積水銀排出量については、降雨条件にほぼ比例すると示された。

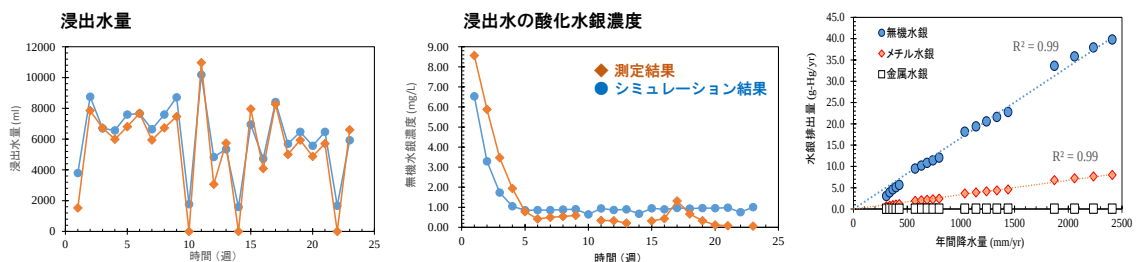


図7 水銀の環境動態モデルによるシミュレーション結果と模擬カラム実験での結果

２）廃棄物処分場の地下水環境評価と長期管理

処分場内の水位は、水銀の下方移動に大きく影響するため、水位を低く保つことが極めて有効である。水銀廃棄物から処分場底部まで、および粘土ライナー内の数値解析の結果、水銀汚染の程度（範囲、濃度）、その時期には大きな差があり、特に、濃度と時間は数オーダーの範囲で変化すると示された。図8に流水域が異なる条件でのプルーム進展状況および流速と距離による濃度変化を示す。水銀の流出量速度は滞水層での水銀の移動速度、濃度はほぼ滞水層の移流速度によって決まり、水銀の到達時間は流速に比例し、濃度は流速に半比例する。ただし、同じ地点での濃度分布には速度による大きな差はなく、流出域のサイズが1mの場合、解析の条件では汚染プルームのセンターラインから4mくらい離れると濃度はピーク値の1/5程度となった。モニタリング井戸の設定間隔としては、処分場下流域全域に等間隔でモニタリング井戸を設置するのではなく、ト

レーザー試験で得られた流線付近を中心にモニタリング井を設置することが合理的である。

3) 水銀廃棄物の地中処分時におけるリスク評価

水銀の地中処分の環境リスクに大きな影響を与えるモデルパラメータについて、その値の統計分布を推定した。メチル化速度係数がワイブル分布、脱メチル化速度係数がワイブル分布と γ 分布、湖沼水と底質間の酸化水銀およびメチル水銀の分配係数、生物濃縮係数と平均降水日数が対数正規分布、平均一日降水強度は正規分布であると評価された。図9に水銀の環境動態モデルによって推定された水銀摂取量分布を示す。推定された水銀摂取量は、平均値で 0.488 g-Hg/week 、中央値で $7.43 \times 10^{-5} \text{ g-Hg/week}$ 、10～90 パーセンタイル値で $2.27 \times 10^{-7} \sim 1.64 \times 10^{-2} \text{ g-Hg/week}$ であった。10,000 年後の水銀摂取量が耐用摂取量 ($1.04 \times 10^{-4} \text{ g-Hg/week}$ (体重 65 kg を想定)) を超過する確率は、51.7%の確率と評価された。

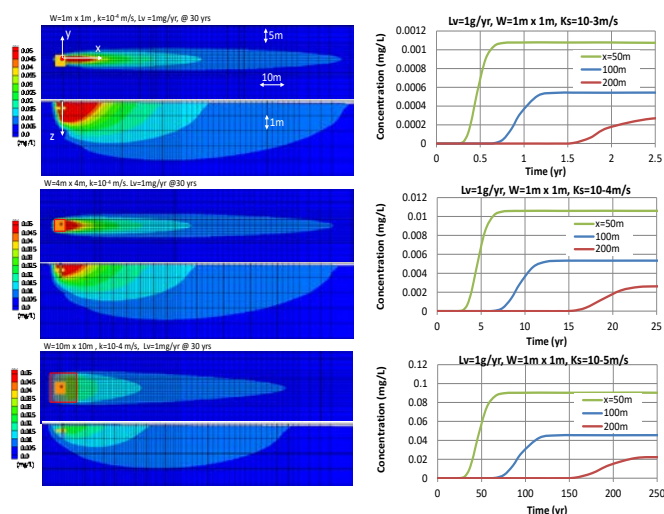


図8 流水域が異なる条件でのプルーム進展状況および流速と距離による濃度変化

5. 本研究により得られた主な成果

(1) 科学的意義

1) 余剰水銀の安定化技術及び評価

余剰水銀の硫化安定化処理における遊星ボールミル法はスケールアップ可能である。水銀純度は 99.9%以上にすることが必要であった。不純物の影響調査より反応容器等については鉄を主構成にした材料が望まれる。

固化体については、硫化水銀を 60%混合させた低アルカリセメント固化体では 13 号溶出試験、タンクリーチング試験、ヘッドスペース試験の基準を満足した。硫黄酸化細菌に対する微生物試験法を提案した。

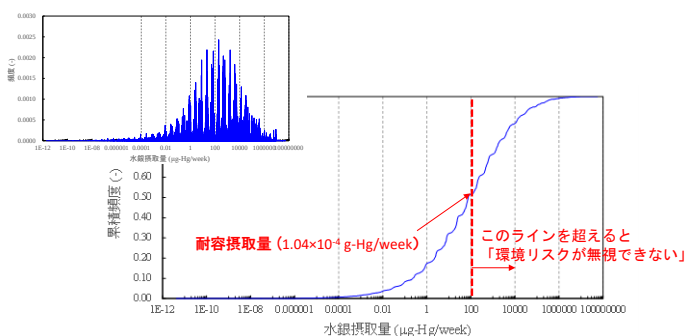


図9 水銀の環境動態モデルによって推定された水銀摂取量分布

2) 実環境を模擬した処分場セルを用いた水銀廃棄物の長期評価

水銀廃棄物を管理型処分場に環境上安全で適切に埋立処分可能な条件は、準好気性埋立地で「黒色硫化水銀のセメント固化物を廃棄物層の中層域から上層域の燃え殻主体のエリア」への埋立処分である。

3) 実処分場における水銀挙動の調査

実際の水銀含有廃棄物の処分環境を調べるためボーリング調査を行い、各廃棄物埋立層における水銀濃度分布やメチル水銀濃度、他の元素の挙動、メチル化に関与する微生物の解析を実施した。埋立処分場ではメチル化及び還元は生じやすいが、脱メチル化は生じにくいことがわかった。焼却残渣中心の埋立処分場においては微生物の活動は抑制されていた。

4) 水銀廃棄物の地中処分時におけるリスク評価

処分場セルを用いた水銀廃棄物のシミュレーションについては埋立地内の水銀は様々な物理的、化学的、生物学的メカニズムを経る複雑な挙動を示すが、実験結果を精度良く再現できる環境動態モデルを構築できた。

廃棄物処分場の地下水環境評価と長期管理については、埋立地の構成別に水銀の水理学的挙動を数値解析し、その結果をもとに合理的なモニタリング井戸の設置条件について知見を得た。

水銀廃棄物の地中処分時におけるリスク評価については、水銀の環境リスク評価におけるモデルパラメータの不確実性を統計分布推定によって克服し、環境リスクを確率でもって分かりやすく評価することができた。

（２）環境政策への貢献

水俣条約に対応して、水銀廃棄物対策に係る廃棄物処理法施行令・施行規則等の一部改正が平成 27 年度に実施された。廃水銀等が特別管理廃棄物に指定され、その処理基準が強化された。本研究は、本基準に対して直接的な科学的根拠を提示することが一つの役割である。以下の知見は環境省が作成中の水銀廃棄物ガイドラインの内容に直接的に貢献する。

余剰水銀の安定化技術及び評価については、硫化するために必要な水銀純度に関する値（＞99.9%）や不純物が問題である根拠を示した。また、その不純物の試験から金属水銀の硫化装置に用いられるべき材料についても言及している。パイロットスケールレベルの実験を行い、スケールアップ性を確認し、遊星ボールミルが技術的に実用化できることを示した。セメント系固化体の評価から環境省が先行して決めた硫黄ポリマー固化体の優位性を示した。硫黄酸化細菌による微生物評価試験は今後の検討を要するが、長期安定性を示す新たな試験方法として期待される。

模擬処分場セルを用いての実験成果から硫化水銀を地中処分する際の要件（滞水のない上層部での埋立、硫化水銀と他廃棄物の混合埋立の禁止や固化体もしくは層状としての埋立の推奨、処分方式（準好気性、嫌気性）の選択、燃え殻の評価など）を提案している。また、実処分場での水銀挙動調査からは、微生物環境の評価から焼却残渣中心の埋立処分場の方が望ましいことを傍証している。飛灰等の水銀汚染物の通常安定化処分についても経年後も溶出が認められず、放射光分析からも硫化物として安定化していることを明らかにしたことは、通常処分方法の安全性の確認としての価値は大きい。

廃棄物処分場の地下水環境評価と長期管理においては、硫化水銀固化体エリアから溶存水銀として流出するメカニズムを 3 つ分けてシミュレーションすることにより、浸出水水位が重要管理項目であることを明らかにし、事前の調査、間接的なモニタリングが重要であることを示した。国民は処分場から水銀が流出した場合にどの程度リスクがあるかに関心があると思われるが、本研究で開発している環境動態モデルでは、リスクの有無とその信頼性を単純に確率でもって、直感的に評価できるようにしており、環境政策のスムーズな立案と政策への国民理解を大きく助けるものである。

＜行政が既に活用した成果＞

行政推薦課題であるため、これまでの経過及び成果を環境省幹部に説明するとともに、環境省の中央環境審議会循環型社会部会水銀廃棄物適正処理検討専門委員会や水銀廃棄物の環境上適正な管理に関する検討会において、水銀純度に関する要件や埋立処分条件等について、本研究成果を報告し、議論を行うことでガイドラインの作成に貢献した。

＜行政が活用することが見込まれる成果＞

バーゼル条約のテクニカルガイドラインや UNEP の水銀廃棄物パートナーシッププログラムにおけるグッドプラクティス集、あるいは、水俣条約の締約国会議における requirement（要件）において、本研究成果が活用されることが見込まれる。

6. 研究成果の主な発表状況

（１）主な誌上発表

＜査読付論文＞

- 1) Habuer, N. Yoshimoto, M. Takaoka, T. Fujimori, K. Oshita, N. Sakai and S. A. Syed Abd Kdir: *Atmospheric Pollution Research*, 7, 5, 799-807 (2016) “Substance flow analysis of mercury in Malaysia”
- 2) 袖野玲子、高岡昌輝：廃棄物資源循環学会論文誌、審査中、「水俣条約による日本の水銀マテリアルフローへの影響と将来推計」
- 3) 袖野玲子、高岡昌輝：土木学会論文集、審査中「水俣条約後の水銀需給に基づく世界と日本の余剰水銀の将来予測」

＜その他誌上発表（査読なし）＞

- 1) 高岡昌輝編：水銀に関する水俣条約と最新対策・技術、シーエムシー出版(2014)
「第 22 章環境上適正な水銀廃棄物の管理について、（執筆担当：高岡昌輝）」
- 2) 高岡昌輝編：水銀に関する水俣条約と最新対策・技術、シーエムシー出版(2014)
「第 25 章 水銀の回収・保管・処分におけるリスク評価（執筆担当：高橋史武）」
- 3) 石垣智基・柳瀬龍二：廃棄物資源循環学会誌、27、6、404-411 (2016)「水銀廃棄物の環境上適正な最終処

分について」

(2) 主な口頭発表 (学会等)

- 1) 高橋史武: 廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集, Vol. 27, 491-492. 和歌山大学, 9月27-29日 (2016) 回収水銀の埋立処分における環境リスク評価(その2): 降水条件の変化による埋立地からの水銀排出量の検討 【優秀ポスター賞受賞】
- 2) Chenglip Fong, Hirofumi Sakanakura, Fumitake Takahashi : *Proceedings of 2015 Korea-China-Japan Joint Symposium on Solid Wastes Technologies and Energy Conversion*, 44, Wonju, 16-17th Oct. (2015) Mercury immobilization for municipal waste incineration (MSWI) fly ash by chelate treatment 【Excelent poster award 受賞】
- 3) 高岡昌輝: 第28回環境工学連合講演会講演論文集、72-75 (2015) 「水銀の環境上適正な管理について」
- 4) M. Takaoka: *9th International Conference on Combustion, Incineration/Pyrolysis, Emission and Climate Change, Pre-conference workshop on "Challenges in Mercury Waste Treatment/Disposal"*, September 20, Kyoto (2016) "Treatment of Waste Consisting of Mercury and Waste Contaminated with Mercury in Japan"
- 5) 柳瀬龍二、川瀬敬三、松藤康司、高岡昌輝、高橋史武: 第38回全国都市清掃研究・事例発表会、VI-129、391-393 (2017) 「埋立廃棄物の違いによる黒色硫化水銀の流出特性」

7. 研究者略歴

研究代表者: 高岡 昌輝

京都大学大学院工学研究科修士課程修了、博士 (工学)、現在、京都大学地球環境学堂教授

研究分担者

1) 松山 明人

明治大学農学研究科修士課程修了、博士 (農学)、現在、国立水俣病総合研究センター環境・疫学研究部長

2) 高橋 史武

東京大学大学院工学研究科博士課程修了、博士 (工学)、現在、東京工業大学大学院総合理工学研究科准教授

3) 竹村 次朗

東京工業大学大学院理工学研究科修士課程修了、博士 (工学)、現在、東京工業大学大学院総合理工学研究科准教授

4) 柳瀬 龍二

福岡大学工学部卒業、博士 (工学)、現在、福岡大学環境保全センター教授

3K143002 水銀廃棄物の安定処分技術及び評価に関する研究**【要旨】**

2013 年 10 月に水銀に関する水俣条約が採択され、近い将来、水銀の使用は極端に制限を受けることとなり、余剰水銀および水銀含有廃棄物を適正に管理する必要がある。本研究では余剰水銀の安定化・評価技術の開発として遊星ボールミル法の実用化を見据え、不純物の影響、スケールアップ性の確認を行った。その結果、硫化安定化するためには、99.9%以上の水銀純度が必要であることがわかった。不純物については、水銀と金属間化合物あるいは化合物を形成するものでは、Se 以外は溶出性を悪化させ、形成しない鉄についても単体以外の化合物では悪影響を及ぼすことがわかった。固化体については、硫化水銀を 60%混合させた低アルカリセメント固化体で 13 号溶出試験、タンクリーチング試験、ヘッドスペース試験の基準を満足した。硫黄酸化細菌に対する微生物試験の方法を適用した。実際の処分場環境を模擬した処分場セルにおいて硫化水銀及び硫化水銀固化体埋め立て実験を 27 か月行い、管理型処分場で環境上安全で適切に埋立処分可能な条件として、準好気性埋立地で黒色硫化水銀のセメント固化物を廃棄物層の中層域から上層域の燃え殻主体のエリアに処分することを見出した。処分場セルでの水銀挙動をシミュレーションするため環境動態モデルを構築し、実験結果を精度良く再現した。さらに、実際の廃棄物中水銀の処分場環境下での挙動を調べるためボーリング調査を行い、各廃棄物埋立層における水銀濃度分布やメチル水銀濃度、他の元素の挙動、メチル化に関与する微生物の解析を実施した。焼却残渣中心の埋立処分場においては微生物の活動は抑制されていた。水銀廃棄物を埋立した場合を想定して、埋立地の構成別に水銀の水理学的挙動を数値解析し、その結果をもとに合理的なモニタリング井戸の設置条件について知見を得た。水銀廃棄物の地中処分時におけるリスク評価については、水銀の環境リスク評価におけるモデルパラメータの不確実性を統計分布推定によって克服し、環境リスクを確率でもって分かりやすく評価することができた。

1. はじめに

2013 年 10 月水銀に関する水俣条約が採択された。これまで様々な製品や製造プロセスにおいて使用されてきた水銀は条約が発効すると、その使用は制限を受け、余剰水銀が発生する。また、2015 年の大気汚染防止法改正を受け、BAT/BEP (Best Available Techniques / Best Environmental Practices) に基づいた大気中への水銀排出抑制が求められ、廃棄物への水銀排出の増加も想定される状況である。そのため、より一層、余剰水銀や水銀含有廃棄物を適正に管理する必要がある。余剰水銀の長期的な処分はドイツでは安定化処理後廃岩塩鉱に処分するが、我が国や世界の多くの国々では廃岩塩鉱はなく、脆弱な地質や自然災害を考慮すると同様の方法をとることはできない。つまり、より水銀を安定化させて人工構造物の中で長期的に処分することを模索しなければならないことから、多重防護の技術及び処分する水銀安定化物や水銀含有廃棄物（両者を合わせて水銀廃棄物と定義する）の処分環境を想定した様々な評価が必要である。

一方で、これまで世の中で使用されてきた水銀は薬剤により安定化されて溶出試験を満足すれば既存の管理型処分場に地中処分されている。現時点では多くの処分場の浸出水において水銀は検出されず、安定的に留まっていると考えられるが、実処分環境でどのように水銀が変化しているかは検証されていない。これまで国内外において処分場における水銀挙動の報告はあるが^{1), 2)}、

長期の地中処分を想定した硫化水銀の挙動およびその挙動から安定化手法や処分場に求められる条件に反映させることができる知見は極めて限られている。特に、廃棄物処分場における水銀のメチル化・脱メチル化といった微生物の関与した水銀挙動について、高濃度の水銀含有廃棄物を処分する場合は考慮する必要がある。このように処分時の水銀の環境動態を予測するためにはモデルを必要とするが、そのパラメータの範囲は広く、リスクの幅は大きい。したがって、可能な限り同種の実験・調査により重要パラメータについて検証し、科学的不確実性を減少させなければならない。このような世代間を超えて問題となる水銀廃棄物の長期安定処分のための科学的知見の集積が望まれている。

そのため本研究では研究項目を主に 4 つに分け、水銀廃棄物の長期安定処分を目指し研究を実施した。図 1 に本研究の概要を示す。

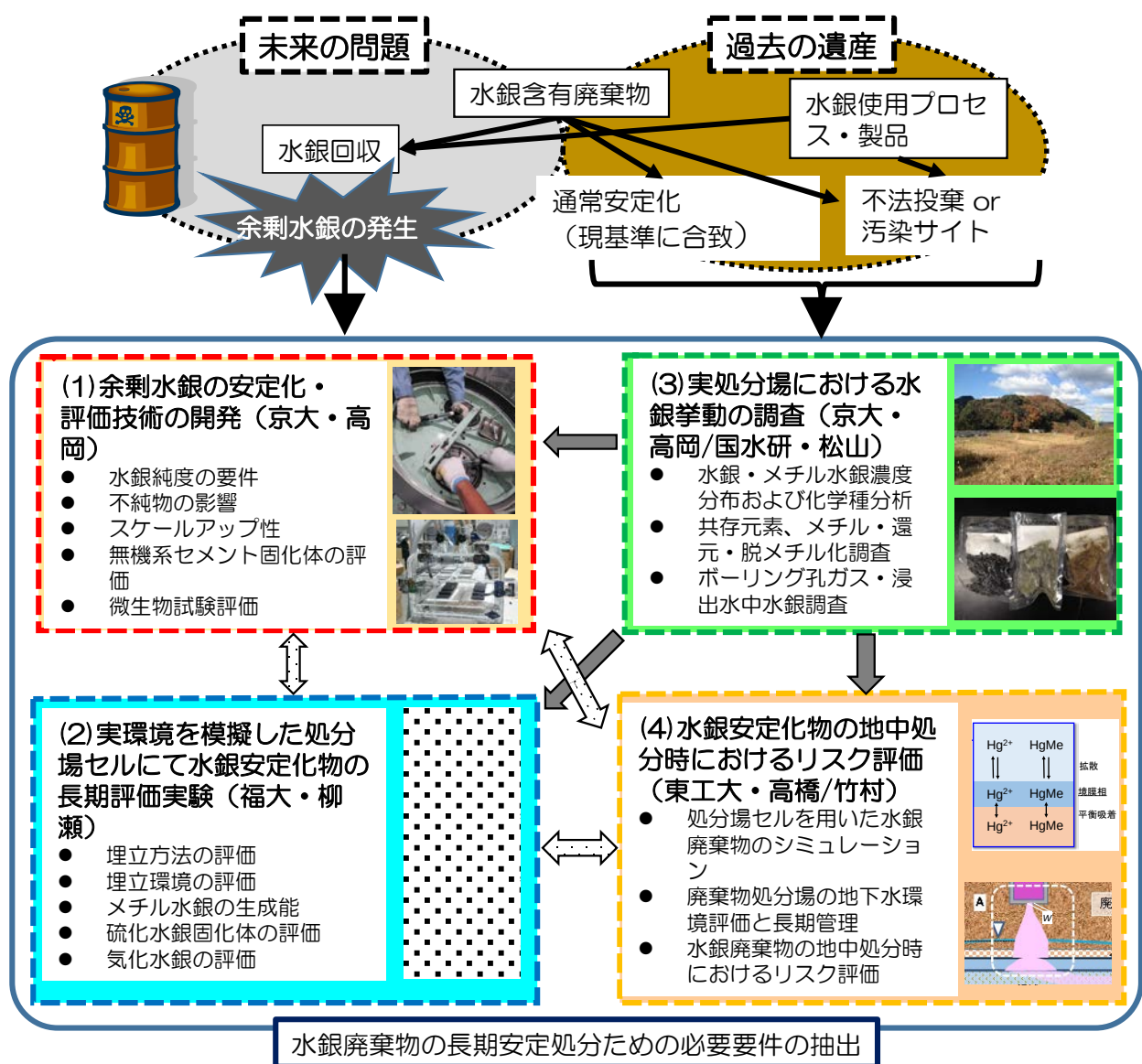


図 1 本研究の概要

2. 研究目的

本研究の目的は、水銀廃棄物の長期安定処分のために、余剰水銀の安定化技術及び評価技術を開発し、模擬的に水銀廃棄物を埋立処分した場合の水銀挙動を調べるとともに、実際の処分場環境を調べて、処分に必要な要件を見出すことである。さらに、長期の水銀流出の予測を可能にするため環境動態モデルを構築し、リスク評価するとともに、シミュレーションの観点からも処分に必要な要件を抽出することである。具体的には大きく4つの研究項目に分かれる。以下に各目的を述べる。

余剰水銀の安定化技術及び評価については、実験的な検討の前に、これまで特定分野における水銀動態の研究^{3), 4)}はみられるものの、日本全体の水銀フローに関する将来見通しに関する詳細な研究はなく、水俣条約の影響から余剰水銀がどの程度発生するかの推計を行った。次に、遊星ボールミルによる手法の実用化に向けて、スケールアップ可能性と適切な装置の運転条件について検討するとともに、水銀に共存する不純物の生成物への影響を調査し、化学的に安定な硫化水銀を生成する条件を明らかにすることを目的とした。多重防護の観点から、固化体にする必要があるが、本研究では無機系固化体について、セメント、モルタル、コンクリート、ジオポリマーについてその可能性を検討するとともに、新しい評価法として細菌に対する試験方法として硫黄酸化細菌等による試験の開発を試みた。

実環境を模擬した処分場セルを用いた水銀廃棄物の長期評価については、水銀廃棄物の埋立処分に伴う環境保全上の適切な処分手法の確立は急務であり、水銀廃棄物を埋立処分した際の水銀の挙動を把握するため、実処分場を模擬した埋立実験槽を用いて3年間に亘って、水銀の浸出水への流出や大気拡散等、埋立地における水銀の流出特性を検討した。実験は水銀廃棄物の埋立処分方法の違いによる流出特性や、水銀廃棄物を埋立処分する際の埋立廃棄物の違いによる水銀の流出抑制、及び水銀廃棄物の気化に関する基礎実験を実施した。また、埋立処分に伴う水銀のメチル化の可能性も検討した。これらの埋立実験結果から、管理型処分場への水銀廃棄物の埋立手法を提案する。

実処分場における調査については、過去に埋立処分した水銀を含む廃棄物層を調べることで水銀固化体の長期地中処分に関する要件を見出すことを目的に、年代及び埋立物も異なる3つの処分場（A、B、C 処分場）を選定し、合計12地点のコアボーリングにより廃棄物層サンプルを得て、水銀濃度分布、メチル水銀濃度と微生物との関係性を調べた。また、各処分場でのボーリング孔内ガスおよび浸出水の調査を実施した。

水銀廃棄物の地中処分時におけるリスク評価については、上記の模擬処分場セルを用いた水銀廃棄物のシミュレーションをまず実施した。水銀廃棄物が地中処分された場合、その環境リスクは埋立地中の水銀挙動に大きく依存する。100年以上の長期に亘る水銀挙動は実験的に検討することが困難であるため、シミュレーションによる予測挙動を必要とする。埋立地内で水銀が受ける物理的、化学的、生物学的反応および挙動を含んだモデルを構築し、別途実施した水銀カラム実験での結果を比較することでモデルの妥当性を検討することとした。次に、水銀廃棄物が地中処分された場合、その環境リスクは埋立地中の水銀挙動に大きく依存する。本研究では特に廃棄物処分場内での水銀の水理学的挙動に着目し、処分場から周辺環境へ通じる領域での水銀挙動を予測する。シミュレーション結果から、廃棄物処分場の信頼における管理方法について検討することとした。最後に、水銀の環境動態モデルを埋立地から人体への摂取経路を含む周辺環境にま

で拡張し、地中処分における環境リスクを評価した。環境動態モデルは多くのパラメータを使用し、その値は環境等に大きく依存するだけでなく、天候等、偶発的な不確実性を含む。本研究は環境リスクの不確実性を検討するため、統計分布を利用して確率的に環境リスクを評価することとした。

3. 研究方法

(1) 余剰水銀の安定化技術及び評価

本節についておいては、まず、水俣条約の発効以降の余剰水銀推計について最新のデータを集め、どの程度の余剰水銀の安定化・処分／永久保管が必要なのかを調べた。次に、その余剰水銀の安定化について、水銀純度、不純物の種類の影響等について調べた。さらに一定量の余剰水銀を処理せねばならない場合、装置のスケールアップ化が必要であり、主要因子の影響を調べた。多重防護の観点から余剰水銀の安定化物（硫化水銀）はさらに固型化される。すでに先行して硫黄ポリマーが環境省の政省令に規定されているが、本研究では無機系固化体について、セメント、モルタル、コンクリート、ジオポリマーの可能性について検討するとともに、新しい評価法として硫黄酸化細菌等による試験、及び菌に対する対応として抗菌剤の適用について試みた。以下、各パートについて記す。

1) 余剰水銀量の推計

具体的には、まず、環境省が公表する水銀マテリアルフロー（2010 年ベース）⁵⁾から、条約の影響が見込まれる主要フローを対象に、水銀の大気、廃棄物（埋立処分）、水銀回収への排出の推移を 2010 年から 2050 年まで推計した。水銀廃製品の将来シナリオについては、環境省による業界ヒアリング結果等に基づき、本研究では表 1 のとおり設定した。

表 1 水銀使用製品の将来シナリオ

水銀使用 製品	将来シナリオ	(参考) 2010 年度 製造時水銀使用量 (t-Hg)
電池	・国内の酸化銀電池は、水銀含有量が条約の規制値以下であるが、無水銀化技術があることから⁹⁾、2020 年に 2014 年比で生産量が 50%に、以降同レベルで使用と想定。 ・補聴器用途の空気重鉛電池は代替困難なため、使用は同レベルで、2015 年以降、出生中位・死亡中位仮定による 65 歳以上の将来推計人口⁷⁾に連動して今後も使用すると想定（使用期間は 2 週間程度のため生産年に廃棄されるとする）。 ・アルカリ電池は、輸入玩具等に水銀含有電池が組み込まれている恐れがあるが、条約上 2020 年以降は製造・輸出入が禁止されることからゼロとする。	0.996
ランプ類	・国内のランプ類は、一部の高圧ランプ以外、水銀含有量が条約の規制値以下であるが、LED 化が急速に進められていることから、蛍光ランプの出荷数は 2020 年に 2013 年比半減⁸⁾、2030 年にゼロに、冷陰極ランプは 2013 年に生産ゼロと想定。 ・高圧ランプの特殊用途（34%）⁹⁾は同レベルで今後も使用と想定。	3.04
医療用 計測機器	・水銀血圧計は使用年数を 10 年⁹⁾、2020 年までに生産がゼロになると想定。回収促進施策が予定されている 2016～2017 年度¹⁰⁾に、通常の排出に加えて 2018～2025 年の排出見込み量の 45%（平成 27 年度川崎市医師会アンケート調査結果⁹⁾によれば、55%の医療機関が今後も水銀血圧計を使用すると回答した。）が排出されると想定。 ・体温計は今後も同じレベルで排出が続き、2020 年以降、排出量が半減すると想定。	1.9
工業用 計測機器	精密な計測用途は代替困難とされており、同レベルで今後も使用と想定。	0.85
その他 (銀朱等)	伝統・慣習的用途のため、同レベルで今後も使用と想定。	1.19

最も影響のある工業過程からの水銀排出量の予測は、基本的に原単位を環境省調査結果より、将来活動量を業界団体が発表する地球温暖化防止自主行動計画に示す見通しより、表 2 に示す将来シナリオを設定して 2010 年から 2050 年までの推計を行い、水銀廃棄物の推移及び水銀の大気、廃棄物（埋立処分）、水銀回収の 3 つの分配を計算した。

水銀回収した場合、一部は再度、蛍光灯等の製品に使用されるが、今後の需要は世界的に減少していくことが容易に予想される。日本における余剰水銀の発生について、水銀の国際需給を踏まえ、水銀輸出量の 36%（2014 年実績⁸⁾より計算）である製品用途の輸出が 2020 年に減少し、世界的に余剰水銀が発生する 2025 年以降輸出がなくなる場合（シナリオ 1）と試薬や医療用途の輸出が毎年 10 トン続く場合（シナリオ 2）、毎年 30 トン続く場合（シナリオ 3）の 3 つのシナリオで、回収水銀量から輸出量と国内需要を引いて計算した。

表 2 水銀を排出する工業過程の将来シナリオ

工業過程 分類	推計の前提と出典	将来シナリオ
石炭火力 (石炭発 電所・石 炭ボイラ ー)	・石炭中水銀濃度：0.038mg/kg¹¹⁾ ・石炭消費量：資源エネルギー庁総合エネルギー需給バランス表（事業用発電＋自家用発電＋自家用蒸気発生）¹²⁾ ・大気移行割合：35.3% ・発電電力量：エネルギー白書 ・排出物（石炭灰、脱硫石膏、汚泥）のうち、最終処分物への水銀移行割合：21%¹³⁾より計算。	・2030 年の石炭発電電力量は 2,810 億 kWh¹⁴⁾と想定。 ・発電所の寿命を 40 年、現在計画中新規発電所は計画通り設置、2030 年以降は新規設置ゼロと仮定して、2030 年以降の設備容量の将来推移^{15)、16)}より推計に応じて発電電力量も推移すると想定。
非鉄金属 製錬	・総括排出係数（大気）：0.034～16 g-Hg/t¹⁷⁾ ・総括排出係数（廃棄物）：15.9g-Hg/t¹³⁾より計算 ・非鉄金属生産量：経済産業省生産動態統計年報（電気金、電気銅、電気鉛、亜鉛）（2010～2014 年度）	・2020 年の生産量を 2,730 千トン¹⁸⁾、2030 年に 2020 年比 1.08 倍¹⁹⁾と想定。 ・鉱石の品位が 2020 年に 2010 年比で 10%¹⁸⁾悪化し（鉱石消費量が 1.11 倍になる。）、以降は一定と想定。
廃棄物 焼却	・総括排出係数（大気）¹⁷⁾より計算：35.1mg-Hg/一般廃棄物 t、8.8 mg-Hg/産業廃棄物 t、1.36 mg-Hg/下水汚泥 t-dry ・廃棄物焼却量：環境省一般廃棄物処理実態調査（2010～2013 年度）、環境省産業廃棄物処理実態調査（中間処理量）（2010～2012 年度） ・大気移行割合：19.4%（一般廃棄物）^{17)、11)}より計算、47.9%（産業廃棄物、下水汚泥）⁵⁾ ・排出物（飛灰等）のうち、廃棄物等（埋立＋水銀回収）への水銀移行割合：62%（一般廃棄物）¹³⁾より計算、70%（産業廃棄物）⁹⁾より計算、29%(下水汚泥)¹³⁾より計算	・2014 年度以降、産業廃棄物焼却施設の水銀排出量の 42%（医療廃棄物焼却施設の水銀排出割合）⁵⁾より計算と一般廃棄物焼却施設の水銀排出量は 2.2 で推計した廃製品からの水銀排出量の将来推移に応じて減少すると想定。 ・一般廃棄物焼却施設の寿命を 35 年とし、都道府県別人口動態²⁰⁾に応じた施設数に更新されると仮定。 ・産業廃棄物焼却施設の寿命を 35 年とし、廃止施設は更新されると仮定。 ・施設の更新による水銀削減効果は 26%¹⁷⁾より計算と想定^{注 2)}。 ・下水汚泥焼却施設からの排出は一定と想定。
セメント 製造	・総括排出係数（大気）：89.96mg-Hg/t¹⁷⁾より計算 ・セメント生産量：セメント協会統計データベース（生産高）（2010～2014 年度）²¹⁾	・セメント生産量を 2020 年に 56,210 千トン、2030 年に 51,730 千トン²²⁾と想定。
鉄鋼製造	・総括排出係数（大気）：22.59mg-Hg/t¹⁷⁾より計算（粗鋼中の電炉鋼の生産割合を一定と仮定） ・総括排出係数（廃棄物）：1.17mg-Hg/t¹³⁾より計算 ・粗鋼生産量：経済産業省生産動態統計年報（2010～2014 年度）	・粗鋼生産量を 2020 年に 119,660 千トン、2030 年に 1.2 億トン²³⁾、以降は一定と想定。
その他	・大気排出はカーボンブラック製造、火葬等から 0.62t（2014	・原油天然ガス生産は、2013 年比で 2020 年 0.88、2030 年

年度) ¹⁷⁾ ・廃棄物等への排出は、原油天然ガス生産施設等より 2.2t(2010年度) ¹³⁾	0.9、2040年0.86と想定。 ²⁴⁾ のリファレンスケースより計算 ・その他は同レベルで排出。
---	--

注 1) 総括排出係数(大気)の算出においては、環境省の 2015 年度水銀大気排出実態調査結果¹¹⁾のうち、「環境省法」(サンプリング量を 5 倍に増量、ガス状水銀及び粒子状水銀を同時に測定。)によるデータを採用した。

注 2) 廃棄物焼却施設の更新による水銀削減効果は、改正大気汚染防止法の基準値設定の前提に基づき、既設 BAT(バグフィルター/スクラバー)設置施設からの平均水銀排出濃度 $11\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ($n=292$)¹⁷⁾に対する新設 BAT(バグフィルター/スクラバー+活性炭処理)設置施設からの平均水銀排出濃度 $8.1\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ($n=83$)¹⁷⁾の割合より 26%と仮定し、BAT(新設)未設置の焼却施設(全体の 38%(一般廃棄物)及び 90%(産業廃棄物))¹⁷⁾より計算に適用した。

2) 不純物の影響

これまで環境省の検討委員会でまとめられた平成 25 年度の「水銀廃棄物の環境上適正な管理に関する検討報告書」では、水銀純度 99.9%以上の水銀を赤色硫化水銀又は黒色硫化水銀とし、硫黄ポリマー又は低アルカリセメントで固化したものは、管理型処分場の受入基準を満たすが、水銀純度 97%の水銀は赤色硫化水銀にすることは不可能で、当該純度の水銀を黒色硫化水銀とした場合、溶出試験は管理型処分場の受入基準を満足しなかったことが報告されている²⁵⁾。また、現在市販の試薬は極めて純度の高いものと想像されるが、99.5%という表記になっている。したがって、99.9%と 97%の間には差があり、試薬と同等レベルである 99.5%での純度における評価が必要と考え、本研究では実験的検討を行った。余剰水銀の安定化・固型化技術の開発において、回収水銀の純度が安定化物に与える影響を検討するための産業廃棄物処理業者に 99.5%の水銀を作成、提供してもらい、遊星ボールミル装置(P-6; FRITSCH 社製)及び転動ボールミルにより硫化水銀を作成し、製造された安定化物を環告 46 号溶出試験で評価した。

環告 46 号溶出試験は試料 5 g と超純水 50 mL を 100 mL のポリ瓶に入れ、振とう器(model Shaker 300; ヤマト科学株式会社製)にセットし、常温・常圧において 200 回/分で 6 時間平行振とうした。その後試料液を 10 分程度静置し、3,000rpm で 20 分間遠心分離した後、上澄み液を $0.45\mu\text{m}$ のメンブランフィルターでろ過したものを検液とした。検液は還元気化水銀測定装置(model マーキュリー RA-4300; 日本インスツルメンツ社製)にかけて測定を行った。

次に、不純物の影響に関しては、不純物を混入させて、遊星型ボールミル装置を用いて、硫化水銀の作成を行った。まず、不純物として投入した金属及び金属化合物の一覧を表 3 に示した。不純物として投入する金属元素の選定については、水銀を確実に扱う産業廃棄物処理施設のばいじんの濃度データを参考に、金属水銀を凝縮回収する過程で含有されていそうな主な元素を選択し、その単体を不純物として用いた。また、水銀は多くの物質と金属間化合物(アマルガム)を作る。このことを考慮して、選定した金属元素の中からアマルガムを作るものと作らないものの代表として亜鉛および鉄を選択し、これらについては単体のほかに酸化物、塩化物、硫化物、硫酸塩、炭酸塩も対象として実験を行った。当初、粘土鉱物についても不純物として実施することを検討したが、粘土鉱物が水銀流出を抑えるには水銀安定化物よりも少ない量では意味がないと考えられ、実施しなかった。

表 3 不純物として投入した物質の一覧

製品名	化学式	純度	品位	購入先
鉄粉	Fe	-	-	ナカライテスク
四三酸化鉄	Fe ₃ O ₄	-	-	ナカライテスク
塩化鉄(Ⅱ)四水和物	FeCl ₂ ・4H ₂ O	99～102%	試薬特級	ナカライテスク
硫化鉄	FeS	70%以上	硫化水素発生用	関東化学
硫酸鉄(Ⅱ)七水和物	FeSO ₄ ・7H ₂ O	99～102%	試薬特級	和光純薬工業
酸化鉄(Ⅲ)	Fe ₂ O ₃	-	-	ナカライテスク
塩化鉄(Ⅲ)六水和物	FeCl ₃ ・6H ₂ O	99%以上	試薬特級	ナカライテスク
硫酸鉄(Ⅲ)n水和物	Fe ₂ (SO ₄) ₃ ・nH ₂ O	60～80%	試薬特級	和光純薬工業
亜鉛末	Zn	-	-	ナカライテスク
酸化亜鉛	ZnO	99%以上	試薬特級	ナカライテスク
塩化亜鉛	ZnCl ₂	98%	試薬特級	ナカライテスク
硫化亜鉛	ZnS	-	-	和光純薬工業
硫酸亜鉛七水和物	ZnSO ₄ ・7H ₂ O	99.5%	試薬特級	ナカライテスク
炭酸亜鉛(塩基性)	2ZnCO ₃ ・3Zn(OH) ₂	-	-	ナカライテスク
マンガン(粉末)	Mn	98%以上	化学用	和光純薬工業
セレン(粉末)	Se	99%以上	試薬特級	和光純薬工業
アルミニウム(粉末)	Al	-	-	和光純薬工業
カドミウム(粒状)	Cd	99.99%以上	-	和光純薬工業
鉛(粉末)	Pb	-	-	和光純薬工業

装置の運転条件の設定は、Fukuda ら²⁶⁾の研究による最適条件(水銀量 120 g、モル比 S/Hg = 1.05、ボール径 19 mm、ボール充填率 55.7%、遠心加速度 400rpm、運転時間 60 分)に基づき、不純物が重量ベースで 1%含まれるように水銀と不純物の量を調整し、投入する硫黄の量は水銀の量に対してモル比 1.05 となるよう設定した。不純物が金属単体ではなく化合物である場合は、その化合物に含まれる金属の重量が 1%となるように量を設定した。例えば、硫酸亜鉛七水和物であれば、亜鉛が 1% (= 1.2 g) 含まれるようにするために必要な投入量は、試薬の純度も考慮して 5.34 g となる。なお、Fe₂(SO₄)₃は n 水和物として購入したためにそのままの状態では重量の設定が困難であったことから、あらかじめ 175℃で安定させたマッフル炉(VTDW-16R; いすゞ製作所製)内で 6 時間静置することで無水和物にしてから実験に用いた。また、最適条件では運転時間は 60 分とされているが、同研究により 20 分でも十分良い品質の硫化水銀を作成できることが示されており、今回の実験では少し余裕を持たせて 30 分に設定した。

容量 250 mL のステンレス製容器に、直径 19 mm のステンレス製ボールと金属水銀(99.99%以上、購入先: 野村興産)、粉末硫黄(98%、購入先: ナカライテスク)および不純物を投入して遊星ボールミル本体にセットし、所定の条件で運転を行った。運転後は 2 mm のふるいを用いてボールと粉状反応生成物を分離した。ボールに付着した反応物質は、ふるいと受け皿上部に蓋をかぶせて強く振り、ボールに衝撃を加えることで可能な限り回収した。また、容器内に残った粉状生成物も薬さじを用いて可能な限り回収し、サンプルとした。さらに、容器内に薬さじでは取れない固形状生成物が残っている場合は、ハンマーとのみを用いて可能な限り回収し、粉状生成物とは区別して回収した。

生成物の評価としては環告 46 号試験及びヘッドスペース試験にて実施した。ヘッドスペース試験は、120 mL の広口共栓瓶に試料 10 g を入れ、瓶の底面に一様に分布するようにならした後、穴の開いていないゴム栓（ゴム栓 1）で蓋をし、あらかじめ槽内温度を 20℃で安定させておいた恒温器（SIB-25CP；株式会社三商製）に入れて 10 分ほど静置した。その後ゴム栓 1 を、ガス流通のための接続管が取り付けられたゴム栓（ゴム栓 2）に付け替えた。ゴム栓 2 には接続管が 3 本ついていて、そのうち 2 つにはコックが 1 つずつついている（コック 1、2 とする）。コックのついていない接続管はガス流入のための接続管であり、コック 1 のついた接続管は流量 1 L/min になるよう調整された吸引機（MP-30；アズワン株式会社製）に、コック 2 のついた接続管は流量 1 L/min でガスを吸引する気相水銀連続分析装置につながられている。まずコック 1 だけを開いた状態で 1 時間放置した。その後、コック 1 を閉じてコック 2 を開き、気相水銀濃度の測定を開始して 10 分間連続測定した。測定が終わったら再びコック 1 を開いてコック 2 を閉じた。この作業を 3 度繰り返すことで、1 時間後、2 時間後、3 時間後の瓶内の気相水銀濃度を測定した。結果は、10 分間の測定での平均値とした。気相水銀連続分析装置は、形態別気相水銀前処理装置（WLE-8；日本インスツルメンツ社製）および連続測定装置（EMP-2；日本インスツルメンツ社製）からなる。連続測定装置が吸引するガスは、まず前処理装置で 10w/v%塩化第一すずによる Hg^{2+} の Hg^0 化と 1 N KOH による酸性ガス吸収を終えた後、連続測定装置で気相総水銀濃度として測定される。連続測定装置の測定原理は冷原子吸光法であり、測定範囲は 0～999 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、検出下限は 0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ である。

3）余剰水銀安定化技術のスケールアップ

遊星ボールミル法の現実的な適用を考えた場合、スケールアップに関する検討が必要である。本研究においては、2 段階でスケールアップ試験を行った。最初のスケールアップに関する検討としては、約 10 倍の大きさの容器を用いてスケールアップ装置での最適条件探索である。従来の 250 mL の反応容器から 500 mL 容器（SUS304 ステンレス製 2 本、SUJ2 ステンレス製 2 本）および 2,400 mL 容器（SUS304 ステンレス製 2 本）を使用できる遊星型ボールミル装置は BX832（栗本鉄工所製）を使用した。装置の写真を図 2 に示す。この装置では容器の回転運動について、公転運動に対する自転運動の向きを変更することができる。またボールについては、直径 4、6、10、15.87、19 mm（いずれも SUS304 ステンレス製）を用いた。作成に用いた試薬は金属水銀 99.99%（購入先：野村興産株式会社）および粉末硫黄 98%（購入先：ナカライテスク）である。本研究における検討条件は、過去のラボスケールでの最適条件に基づき、表 4 のように設定した。1 回あたり 2 条件できるため 48 検体を作成した。

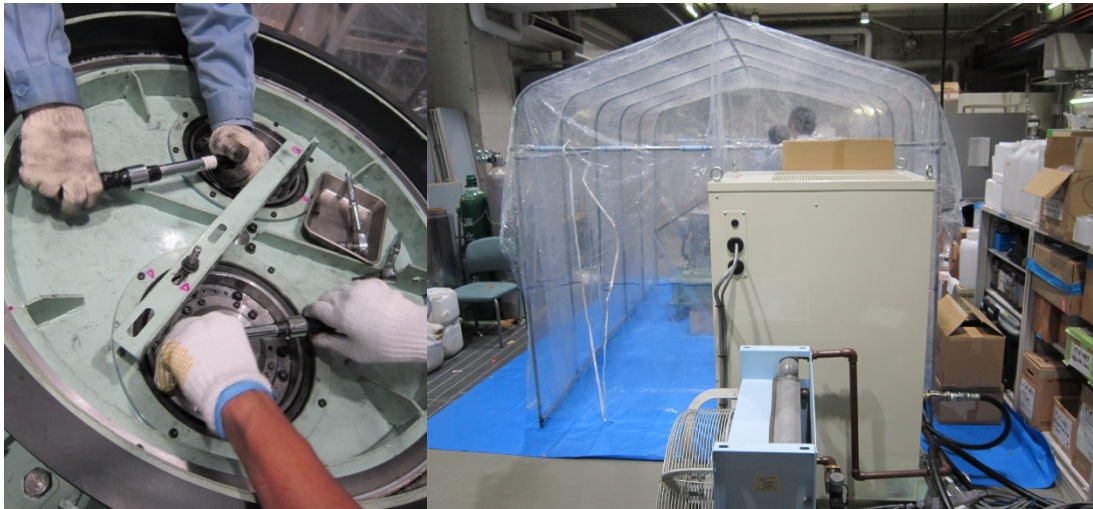


図2 パイロットスケール遊星ボールミル試験装置

表4 先行研究の最適条件と本研究での検討範囲

検討条件	ラボスケール最適条件	第1段階スケールアップ試験			最適条件	第2段階試験
容器容量 (mL)	250	500			2400	500, 1500, 2400
容器の長さとの直径の比	0.92	0.7	0.7	3	3	0.7, 2.0, 3.0
公転に対する自転方向	逆	逆	正	逆	逆	逆
水銀投入量	120	120 - 240	240	288-1152	1152	240 - 1152
モル比 (S/Hg)	1.05	1.0 - 1.2	1.05	1.0 - 1.2	1.05	1.05
ボール径 (mm)	19.04	6 - 19	10 - 19	10 - 19	19	19, 25
ボール充填率 (%)	55.7	30 - 55.7	55.7	30 - 50.6	30	20- 40
公転加速度 (G)	31.6	20 - 80	120	30 - 40	30	30
反応時間 (min)	60 (20でも生成可)	15 - 90	20 - 60	90 -300	90	15 - 90

生成物質の性状・安定性を迅速に評価するため、従来から行われている環境庁告示第46号試験、ヘッドスペース分析に対し、一部の操作の省略・試験時間の短縮を適用した簡易試験を行った。具体的には46号試験についてはサンプル量を5gに減らすとともに1時間の振とう時間により評価した。ヘッドスペース試験についても従来静置時間を1時間として、ガス流通及び測定時間を3時間としていたが、静置時間10分、ガス流通及び測定時間を1時間と短縮した。気相水銀連続分析装置は、形態別気相水銀前処理装置（WLE-8；日本インスツルメンツ社製）および連続測定装置（EMP-2；日本インスツルメンツ社製）を用いた。さらに、本研究では生成物質の同定および評価試験との関連性を調べることを目的として、粉末X線回折分析も行った。

第2段階としては、容器サイズとして1,500 mLを、ボールサイズ25 mmを追加し、第1段階で求めた最適条件を中心に表4の条件下で17実験、34検体を作成された。また、実験中の機械そのもの及び反応容器の温度の上昇をコントロールするためにクーリングユニットが新たに設置された。図2に示す。したがって、第1段階と第2段階の試験の結果は直接的に比較することは困難である。評価方法は上記の簡易型ヘッドスペース試験、環境庁告示第46号試験、XRD分析に加え、一部のサンプルについてはTCLP（Toxicity Characteristic Leaching Procedure）試験（アメリカの溶出試験）を実施し、他の溶出指標においても満足するかどうかを確認した。

4) 固化体の評価

特別管理産業廃棄物である水銀又は水銀化合物を含む燃え殻、ばいじん又は汚泥は固型化することが求められており、昭和 52 年の環境庁告示第 5 号では金属等を含む廃棄物の固型化に関する基準が定められている。その結合材は水硬性セメントであること、セメント配合量は固型化物中に 150 kg/m^3 以上であること、一軸圧縮強度が 0.98 MPa 以上であることが規定されている。すでに、既報においては硫黄ポリマーや低アルカリセメントの適用が検討されているが、その調査は系統的には行われていなかった。そこで、まず、普通ポルトランドセメントを用いて、基本的なセメント固型化の条件である水セメント比や細骨材の割合などで予備的に流動性確保試験を行い、水銀安定化物（硫化水銀）の混練割合を変化させ、硫化水銀をどの程度混練できるかを調べた。この時点では、セメント、モルタル、コンクリートのサンプルを作成した。一部、新たな無機系固型化材としてジオポリマーの適用性についても検討した。その後、その混練条件にて低アルカリセメントにも拡張するとともに、硫黄酸化細菌への対応として抗菌性についての一連の実験を実施した。

余剰水銀を遊星ボールミルで安定化処理した硫化水銀を用いて各種固化体を作製し、一軸圧縮強度試験、溶出試験（環告 46 号/13 号）、ヘッドスペース試験、タンクリーチング試験による固化体の評価を実施した。固化体の作製には、普通ポルトランドセメント、低アルカリセメント、ジオポリマーおよび硫黄ポリマーを選定した。セメントを用いた硫化水銀の固型化には、普通ポルトランドセメント（JIS R 5210）と低アルカリセメントを使用した。なお、モルタル、コンクリートの作成には、細骨材として砂（セメント協会：JIS R 5201 準拠 セメント強さ試験用標準砂）を、粗骨材としては砂利（由良川産：粒径 5～20 mm）を使用した。混練割合を決める原料配合は表 5 のとおりである。

表 5 各種固化体の原料配合

固化体の種類	HgS含有率(%)	HgS(g)	セメント(g)	細骨材(g)	粗骨材(g)	固形物合計(g)	水(g)	w/c比
セメント 固化体	20	200	800	—	—	1000	400	0.5
	40	400	600	—	—	1000	300	0.5
	60	300	200	—	—	500	100	0.5
	20	200	800	—	—	1000	480	0.6
	40	400	600	—	—	1000	360	0.6
	60	600	400	—	—	1000	240	0.6
モルタル 固化体	5	60	400	740	—	1200	200	0.5
	10	120	400	680	—	1200	200	0.5
	20	240	400	560	—	1200	200	0.5
コンクリート	5	75	250	425	750	1500	125	0.5
	10	150	250	350	750	1500	125	0.5

本研究で使用した低アルカリセメント（太平洋セメント）はガラス繊維補強コンクリート（GRC）で、低アルカリ性、低収縮性の特殊セメントであった。セメント固化体の水セメント比（w/c）は 0.50 で、HgS 配合比は 60wt%であった。混練はホバート型ミキサー（KC-8）を用いて室温で行った。各材料および混練水の所定量をあらかじめ計量した後、練り鉢に投入した。混練は、低速 1 分、高速 30 秒、静置・かき落とし 90 秒、高速 1 分の順に行った。ミキサー混練物をサミットモ

ールド（ $\phi 50 \times 100$ mm）に 8 割程度入れ、薬さじによる突き固めを 1 分程度行うことで内部の気泡を除去した。最終的にモールド缶の上面まで混練物を充填した後、温度 20℃、RH95%の恒温恒湿器（KCL-2000）内で養生した。1 日間養生した後に脱型し、セメント固化体にウエスを掛けて恒温恒湿器内で湿布養生した。養生期間（28 日間）中は、できる限り毎日霧吹きによる給水を行った。なお、セメント固化体については、後述する無機系抗菌剤ゼオマイティを添加した系も併せて供試体を作製して、各種評価を行った。

ジオポリマーについては、別の放射性 Cs 及び Sr の固定において最適な条件に基づき²⁷⁾、遊星ボールミルで生成した HgS を 25%、メタカオリン（ポレスター）25%、アルカリ活性剤（水ガラス（JIS 1 号）、14 M の NaOH）を 50%の割合で混合したサンプルを用いた。

硫黄ポリマー固化体の HgS 配合比は 50wt%で、野村興産（株）から提供されたものを用いた。低アルカリセメントおよび硫黄ポリマーによる固化体は、後述するように普通ポルトランドセメントを用いた固化体のヘッドスペース試験で欧州の暫定基準値をクリアできなかったため、追加的に評価を行うために作製したものである。本研究で各種評価を行ったサンプルを表 6 に示す。

表 6 評価を行った各種固化体

名 称	組 成
セメント固化体①	普通ポルトランドセメント+HgS
セメント固化体②	普通ポルトランドセメント+HgS+抗菌剤
セメント固化体③	低アルカリセメント+HgS
セメント固化体④	低アルカリセメント+HgS+抗菌剤
硫黄ポリマー固化体	硫黄ポリマー+HgS

一軸圧縮強度試験は、キャッピング処理により供試体の上面を仕上げた後、JIS A 1108 に準じて行った。環境庁告示第 5 号（昭和 52 年）では、金属等を含む廃棄物の固型化に関する基準が設けられており、一軸圧縮強度については 0.98 MPa 以上と規定されている。環告 46 号および環告 13 号に基づいた溶出試験は、前記の圧縮強度試験の残材を用い、金属製ハンマーで砕いたもの（ < 2 mm）を用いた。両溶出試験の基準値は、総水銀として 0.5 μ g/L 以下（土壤環境基準）、5 μ g/L 以下（埋立判定基準）と定められている。ヘッドスペース試験は先述したように、粉体に対して用いてきたが、若干サイズを変更して固化体に用いた。褐色広口共栓瓶（1,000 mL）に固化体（ $\phi 50 \times 100$ mm）をそのまま入れ、ゴム栓で蓋をした。ガス流通のためにゴム栓にテフロンチューブ 2 本を貫通させ、3 方コックを取り付けた。これをあらかじめ 20℃で安定させておいた恒温槽（SIB-35CP）に 1 時間以上静置させた。この間、恒温槽内の空気を携帯型水銀連続測定装置（EMP-2）に直接導入して、バックグラウンド測定を行った。次に、固化体を入れた広口共栓瓶内に恒温槽内の空気を導入させて、ヘッドスペース中の水銀濃度を 3 時間分析した。ヘッドスペース試験における判定基準は、欧州で暫定的に定められている 3.0 μ g/m³とした²⁸⁾。タンクリーチング試験は、国土交通省技術調査関係の通知を参考に実施した。ヘッドスペース試験後の固化体（ $\phi 50 \times 100$ mm）を PE 広口瓶（10 L）の底に置き、固液比が 1:10 となるようにイオン交換水を注ぎ、固化体のすべてが水浸するようにした。その後、容器を密閉し、20℃の実験室内に静置させた。普通ポルトランドセメントを使用した固化体①および②は水浸 48 日後に、低アルカリセメントを使用した固化体③および④は水浸 28 日後に、軽く攪拌した後に採水し、メンブレンフィルター（0.45 μ m）

でろ過したろ液中の水銀濃度を還元気化水銀分析装置 RA-4300 で測定した。タンクリーチング試験における判定基準は、 $0.5 \mu\text{g/L}$ 以下とした。

セメント固化体中で硫化水銀がどのように分布しているかを調べるため、マイクロフォーカス X 線 CT システム inspeXio SMX-225CT FPD HR（島津製作所）により、普通ポルトランドセメントを用いた固化体（セメント固化体①）の CT 撮影（X 線管電圧： 220 kV ）を行った。セメント固化体（ $\phi 50 \times 100 \text{ mm}$ ）のままでは硫化水銀濃度が高いために X 線が透過せず、透視画像を得ることができなかった。そのため、固化体全体の硫化水銀の分布状況を調べることはできなかった。本研究では圧縮強度試験の残材（欠片）の X 線 CT 撮影を行った。

5) 微生物試験評価

水銀廃棄物の地中処分時には物理化学的な要因（温度、pH、EC、ORP、有機物等）だけでなく、微生物が水銀の化学種や分布、動態に影響を与えることが想定される。本研究では、硫化水銀を含む各種固化体の抗菌性（微生物学的な安定性）を評価する試験を実施した。使用した硫化水銀は、前述の遊星ボールミルで実際に安定化処理したものであり、溶出試験やヘッドスペース試験をクリアしたものであった。硫化水銀の固型化には、普通ポルトランドセメント（JIS R 5210）および硫黄ポリマーを使用した。さらに、物理化学的に安定な無機系抗菌剤ゼオマイティ（シナネンゼオミック）を添加して、その抗菌（静菌）効果も評価した。ゼオマイティは、銀と銅を担持させたゼオライトで、腐食菌である硫黄酸化細菌の増殖を抑制するコンクリート用抗菌剤として使用されているものである。

セメント固化体の水セメント比（w/c）は 0.50 で、HgS 配合比は $60\text{wt}\%$ であった。セメント固化体は塩ビ製型枠（ $50 \times 50 \times 5 \text{ mm}$ ）を使って湿潤養生して作製した。さらに、セメント中の水酸化カルシウムを主体とするアルカリ成分による細菌への影響を低減させることを目的として、テドラーバッグおよび真空デシケータを用い、炭酸ガス（ CO_2 ）によるセメント固化体の中性化処理を行った後に、抗菌性試験に供した（図 3）。真空デシケータを用いた中性化処理では、真空引きと炭酸ガスの加圧を繰り返すことで中性化を促進させることが期待できる。

硫黄ポリマー固化体の HgS 配合比は $50\text{wt}\%$ で、野村興産（株）から提供されたものを、厚さが 5 mm 程度となるように切断して試験に供した。なお、抗菌剤を添加した系は、その添加率を $1\text{wt}\%$ とした。抗菌性試験を実施したサンプルを表 7 に示す。



図 3 炭酸ガスを用いたセメント固化体の中性化の様子

表 7 抗菌性試験を実施したサンプル

名称	組 成	試験に使用した菌株	
		硫黄酸化細菌	大腸菌／黄色ブドウ球菌
供試体①	セメントのみ	○	○
供試体②	セメント＋抗菌剤	○	○
供試体③	セメント＋HgS	○	○
供試体④	セメント＋HgS＋抗菌剤	○	○
供試体⑤	硫黄ポリマー	—	○
供試体⑥	硫黄ポリマー＋HgS	—	○

無機硫黄化合物の酸化に関与する主なグループとして硫黄酸化細菌と鉄酸化細菌が知られており、本研究では、まず初めに試験菌株として *Thiobacillus thiooxidans* (NBRC 13701) を選定した。この *T. thiooxidans* は硫黄酸化細菌の一種でありながら、鉄酸化細菌でもある。*T. thiooxidans* は、酸性条件 (pH 2～5) で生育できることが大きな特徴である。本研究では、*T. thiooxidans* を用いた微生物評価試験の開発を試みた。本試験では、凹状にくり抜いた寒天培地上に供試体を置き、菌液を注入する (図 4)。*T. thiooxidans* によって供試体中の無機硫黄化合物 (HgS) が酸化して硫酸が生成すると、培地の pH が低下する。使用する菌液 (培地) に、pH 指示薬として変色域が pH 3.0～4.6 のプロモフェノールブルー (BPB) をあらかじめ加えておき、pH 3.0 以下で菌液が黄色に変色することで硫黄酸化を検出できる仕掛けである。しかしながら、前述の中性化処理を可能な限り毎日繰り返し、半年以上実施したにも関わらず、*T. thiooxidans* はセメント中のアルカリ成分によって死滅したため、微生物試験で *T. thiooxidans* の使用を断念した。このことは、短期的にはセメントの強アルカリ性が、微生物活動の抑制 (死滅) に有効であることを示す結果であった。本研究では、微生物環境における長期的な安定性を評価することが目的であるため、*T. thiooxidans* よりも至適 pH 範囲が中性付近にあり、アルカリ成分の影響を受けにくいと考えられる種を選定することにした。

次に、本研究では JIS Z 2801 に準拠した抗菌性試験を行うことで、微生物環境での固化体の安定性を定量的に評価することにした。新たに選定した微生物株は、硫黄酸化細菌の 1 種である *Thiobacillus novellus* (NBRC 12443) と、JIS Z 2801 で定められている大腸菌 (*Escherichia coli*, NBRC 3972) と黄色ブドウ球菌 (*Staphylococcus aureus*, NBRC 12732) の 3 種であった。硫黄酸化細菌は、余剰水銀の長期安定処分に向けて、微生物の影響を考慮した水銀安定化固化体の評価試験が不可欠であること、硫黄酸化プロセス ($\text{HgS} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$) が重要な管理点であることに鑑みて選定し、JIS Z 2801 を改変して行った。*T. novellus* は増殖に低 pH を要求しないことが知られており、pH 5.0 以上で生育し、至適 pH 範囲は 7.0～8.0 である²⁹⁾。オートクレーブした供試体を接種する培地で一晩飽和させてから試験に供した。試験条件を温度 30℃、相対湿度 90%以上として、72 時間後の生菌数を測定した。一方、幅広い細菌類に対する抗菌性評価を目的として、大腸菌 (グラム陰性) および黄色ブドウ球菌 (グラム陽性) を用いた試験も実施した。セメント系の供試体①～④は、オートクレーブした後、精製水に 24 時間浸漬し、ろ紙で軽く水気を取ったものを試験に供した。試験条件は JIS Z 2801 と同じ (温度 35℃、相対湿度 90%以上、培養期間 24 時間) であった。なお、JIS Z 2801 では、抗菌活性値 R が 2.0 以上、すなわち無加工試験片の試験後の生菌数と比べて、供試体の試験後の生菌数が 1/100 以下であるとき、抗菌効果があると判断される。本研究

では、硫黄酸化細菌を用いた試験では供試体①（セメントのみ）を、大腸菌および黄色ブドウ球菌を用いた試験ではポリエチレン（PE）フィルムを無加工試験片として、抗菌活性値 R を算出した。

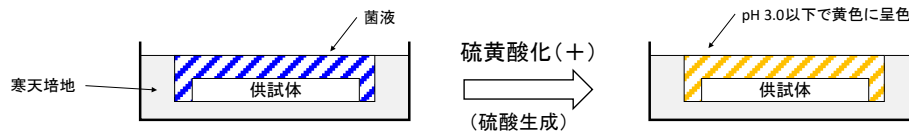


図4 *T. thiooxidans* を用いたセメント固化体の微生物評価試験の概要

（２）実環境を模擬した処分場セルを用いた水銀廃棄物の長期評価

１）埋立実験の基本条件

水銀廃棄物を埋立処分する基本条件は次の要件を設定した。①水銀廃棄物は産業廃棄物の管理型処分場に埋立処分する。②埋立実験に使用する産業廃棄物は水銀廃棄物からの水銀流出抑制と安全性、及びメチル化の可能性等を考慮し、管理型処分場の主たる産業廃棄物の中から、燃え殻単独又は燃え殻と汚泥の２種混合廃棄物に水銀廃棄物を埋立処分する。③埋立実験に使用する水銀廃棄物中の水銀濃度設定は、使用する産業廃棄物の国内での埋立処分量と埋立処分される水銀量から、管理型処分場に処分された際の水銀濃度を推定し、その水銀濃度の約 100 倍の過負荷状態で埋立処分する。

また、本実験は管理型処分場へ埋立処分する「水銀廃棄物の埋立条件」を把握するため、２つの埋立条件を設定した。実験１は３種類の水銀廃棄物を埋立処分したケースの埋立特性を検討、実験２は埋立廃棄物の違いによる水銀廃棄物中の水銀の流出抑制を検討し、水銀廃棄物の管理型処分場への埋立処分手法を確立する。

２）埋立実験槽を用いた諸条件

本実験の埋立条件を表８に示す。水銀廃棄物の埋立実験は 12 基の実験槽を設置し、準好気性埋立構造と嫌気性埋立構造(常時 15 cm 滞水状態)とした。実験１では混合廃棄物（燃え殻 80%+汚泥 20%）を充填した No.1～No.8 までの埋立実験槽を使用し、水銀廃棄物の埋立条件として①黒色硫化水銀を混合廃棄物と完全混合した条件（No.1, No.5）、②黒色硫化水銀をまとめて一塊で埋立実験槽中央部への埋立処分を想定した条件（No.2, No.6）、③黒色硫化水銀のセメント固化物（低アルカリセメント）を埋立実験槽中央部への埋立

表 8 水銀廃棄物の埋立条件

実験槽	埋立構造	充填廃棄物(kg)		黒色硫化水銀	
		燃え殻	下水汚泥堆肥化物	充填方法	充填量(g)
No. 1	準好気性	27.2	6.8	黒色硫化水銀(混合型)	415
No. 2				黒色硫化水銀(層状型)	415
No. 3				セメント固化物(層状型)	492
No. 4				ブランク	—
No. 5	嫌気性	27.2	6.8	黒色硫化水銀(混合型)	415
No. 6				黒色硫化水銀(層状型)	415
No. 7				セメント固化物(層状型)	492
No. 8				ブランク	—
No. 9	準好気性	34	—	黒色硫化水銀(混合型)	415
No. 10				ブランク	—
No. 11				黒色硫化水銀(混合型)	415
No. 12				ブランク	—

処分を想定した条件（No.3、No.7）の3パターンの水銀廃棄物の埋立方法とした。また、比較対象として混合廃棄物のみを充填した条件（No.4、No.8）も実施した。

実験2は埋立廃棄物による水銀廃棄物からの水銀流出抑制を検討するため、水銀廃棄物と埋立廃棄物の組合せは「黒色硫化水銀を埋立廃棄物と完全混合」を基本とし、使用する埋立廃棄物は前述した混合廃棄物と燃え殻単独を想定した2種類とした。埋立構造は準好気性埋立と嫌気性埋立とし表8の埋立実験槽（混合廃棄物槽：No.1、4、5、8、燃え殻槽：No.9、10、11、12）の8基を用いて実験を実施した。

使用した水銀廃棄物量は国内で回収された廃水銀が、全て管理型処分場に埋立処分されることを前提に、下記の条件で試算し、廃棄物中の水銀含有量を約100倍の過負荷状態とした。

- ①1年間の廃水銀の埋立処分量は77 t（2010年ベース）と仮定
- ②管理型処分場への燃え殻と汚泥の処分量＝燃え殻約49万 t、汚泥（12万 t）への埋立処分
- ③埋立処分される廃棄物中の水銀濃度の推定
 - ・混合廃棄物の場合＝157 mg/kg
 - ・燃え殻単独の場合＝122 mg/kg

埋立実験槽に充填した水銀量は表9に示したように、埋立廃棄物中の水銀含有量と水銀廃棄物中の水銀量とした。また、埋立実験に使用した廃棄物中の水銀含有量と溶出試験結果は表10に示した。

表9 埋立実験槽に充填した水銀量

実験槽	水銀充填量(g/槽)		
	燃え殻	下水汚泥 堆肥化物	黒色硫 化水銀
No.1 硫化水銀(混合型)	0.0030	0.0045	355.3
No.2 硫化水銀(層状型)			355.3
No.3 硫化水銀固化体(層状型)			421.5
No.4 ブランク			—
No.5 硫化水銀(混合型)	0.0030	0.0045	355.3
No.6 硫化水銀(層状型)			355.3
No.7 硫化水銀固化体(層状型)			421.3
No.8 ブランク			—
No.9 硫化水銀(混合型)	0.0037	—	355.3
No.10 ブランク			—
No.11 硫化水銀(混合型)			355.3
No.12 ブランク			—

廃棄物中の水銀濃度(湿潤):燃え殻=0.11mg/kg、下水汚泥堆肥化物=0.66mg/kg

表10 埋立廃棄物の特性

	燃え殻	下水汚泥 堆肥化物
含水率(%)	15.3	28.1
強熱減量(%)	23.3	73.3
Hg(mg/kg-Wet)	0.02	0.66
溶出試験		
Hg(mg/l-Wet)	<0.0005	0.0007
pH(-)	10.4	6.2
Cl ⁻ (mg/l)	922	177
COD(mg/l)	31.4	2,200
TN(mg/l)	22.4	1,065

溶出試験：環境庁告示第13号に準じる。
Hgは湿潤状態で溶出試験
強熱減量：600℃×3h

使用した埋立実験槽の概要を図5に示した。埋立実験は塩ビ製の実験槽（25cm×25cm×60cm）を12槽使用し、埋立密度を1.2 t/m³とした。埋立実験槽は準好気性埋立と嫌気性埋立（常時15cm滞水）とし、降雨量5mm/日を2回/週にまとめて散水した。また、測定は実験槽底部から流出した浸出水と実験槽上部に設置したガス抜き管から気化水銀を各々採取し測定した。調査項目は浸出水中の全水銀（1μmのメンブランフィルターでろ過）、溶解性水銀（0.2μmのメンブランフィルターでろ過）、メチル水銀（0.45μmのメンブランフィルターでろ過）と気化水銀（槽表面）及び、本研究に必要な項目（廃棄物等の初期値、浸出水のpH、COD、Cl⁻、ガス質等）について1回/月の頻度で実施した。

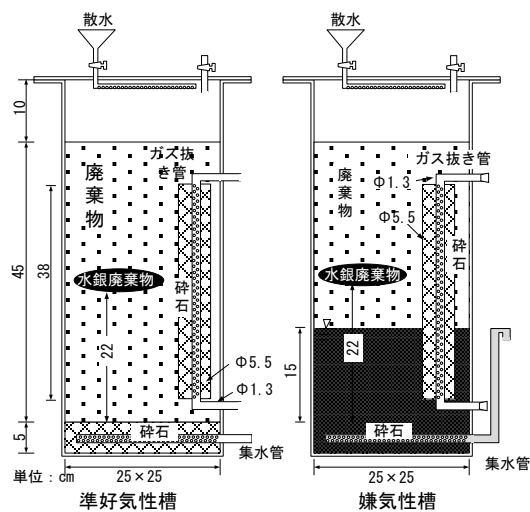


図5 水銀廃棄物の埋立槽図

3) 水銀廃棄物からの気化に関する基礎実験

埋立実験に使用した黒色硫化水銀、黒色硫化水銀セメント固化物、燃え殻、汚泥からの気化水銀の発生特性を把握するため、図6に示したデシケータを用いて各実験試料の諸条件(放置期間、温度変化)における気化水銀特性を検討した。

水銀は飽和水銀量と温度の関係があることから、各実験試料を10℃、30℃、50℃の各環境下で、デシケータ内に1日、2日、4日、7日間放置し、期間毎の気化水銀発生量を計測した。

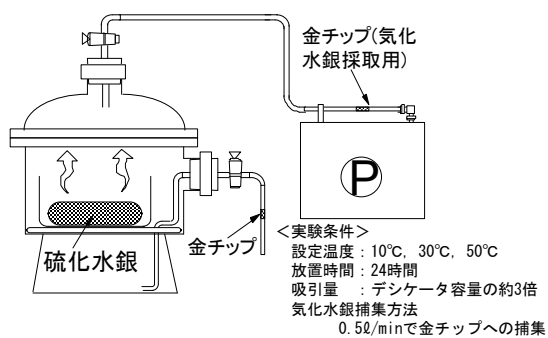


図6 実験試料からの気化水銀発生の基礎実験

(3) 実処分場の調査

1) 処分場の概要

実処分場としては、A 処分場、B 処分場、C 処分場の3 処分場を選定した。なお、B 処分場においては、時期を変えて2 回(6 地点)のコアボーリングを実施した。各処分場においては、1 回につき3 か所のコアボーリングを行った。つまり、本研究においては12 か所のコアボーリングデータがある。処分場により、ボーリング深さは9～18 m となっている。なお、A 処分場、B 処分場についてはほぼ底面までボーリングできているが、C 処分場は深いため、いずれのコアも底

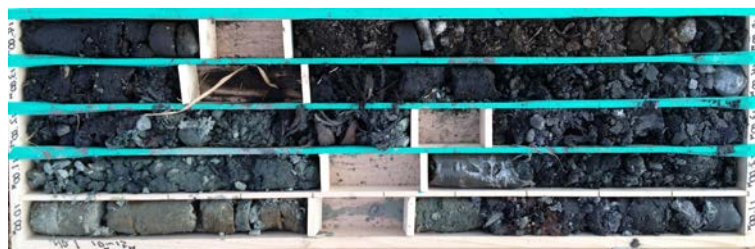
面まで達していない。ボーリング作業の様子を図 7 に示す。なお、A 処分場、B 処分場についてはすでに埋立処分が終了している処分場である。A 処分場は不燃ごみの埋立が中心で、1970 年代後半に埋立された場所である。すでに 40 年程度が経過している。B 処分場は持ち込みごみと焼却灰・不燃物の埋立処分が行われているが、B 処分場はボーリング場所に応じて大きく年代が異なる。B 処分場は No.1、No.4 は 1970 年代後半から 1980 年代半ばに、No.2 は 1980 年代後半に、No.3 は 1990 年代前半、No.5 は 1990 年代後半に埋め立てられた処分場である。C 処分場に比べて、幾分有機物が多い状況になっている。C 処分場は比較的年代は新しく、現在も埋立処分が行われており、焼却残渣が中心である。



図 7 ボーリング作業

2) コアのサンプリング

ボーリングしたサンプルは図 8(a)のように箱詰めにするが、その前に、1 m 毎のレーンにおいて、ボーリングコア層の性状が変化するポイントのコアを 0.1 m 程度選定した。酸素と反応し、二酸化炭素を発生することで嫌気雰囲気を持するアネロパックケンキ（三菱ガス化学株式会社製）を備えた圧縮袋に、選定したコアサンプルを直ちに入れ、さらに、吸引機により袋内部の空気を除去し、ボーリング現場で可能な限り嫌気状態で保存した（図 8(b)）。そのサンプルを冷蔵保管した。



(a)ボーリングコア写真



(b)サンプルの保存

図 8 ボーリングコアサンプル及びサンプルの嫌気性保存

コアサンプルを研究室へ輸送した後、コアの中心部分のみを取り出し、微生物分析用（1 g）、水銀分析用（50 g）、乾燥試料分析用（50 g）に小分けし、中心部以外は予備用（残り）とした。水銀分析用と予備用は再度上記と同様の方法で嫌気保存した。

3) コアサンプルの分析

加熱気化全自動水銀測定装置（NIC 製、MA-2000）を用いて、コアサンプルの総水銀濃度を測定した。なお、メチル水銀についてはすべてのサンプルではなく、総水銀濃度及びコアサンプルの場所等を勘案して、選択した。メチル水銀の分析は水銀分析マニュアルに準拠してジチゾン抽出-ECD-ガスクロマトグラフィー法により行った³⁰⁾。さらに、その乾燥したサンプルを破砕機で微粉化した後に、加圧成型した分析用サンプルを作製し、波長分散型蛍光 X 線分析装置（島津製

作所製、XRF-1800)を用いて、蛍光 X 線分析を実施し、他の元素の相関関係を調べた。ただし、破碎の過程で、硬い礫・石や大きな金属や木など、破碎できないビニールなどは除外した。濃度はファンダメンタルパラメータ法により検出された元素を全て合わせて 100%として濃度を算出した³¹⁾。

コアサンプルは、廃棄物としての水銀の安定性及び水溶性画分を調べるため環告 13 号溶出試験も実施した。さらに、廃棄物中の水銀の存在状態を同定するため、大型放射光施設 SPring-8 BL37XU におけるマイクロビームを用いた化学形態分析も行った。X 線のビームサイズおよびエネルギーは、縦 1 μm ×横 1.5 μm でスキャンを行い、水銀の濃集した場所を見つけた後、X 線吸収端微細構造分析を行った。

4) 微生物解析

前述のボーリング調査で採取したコアサンプルから DNA を抽出し、リアルタイム PCR を用いて定量的に遺伝子解析した。なお、総水銀含有量 (T-Hg) などの情報を参考にしてサンプルを選定した。前期の通り、嫌氣的にパックしてサンプルを用いた。Extrap Soil DNA Kit Plus ver.2 (日鉄住金環境)を用いてコアサンプル (0.5 g-wet) から DNA を抽出し、精製 DNA 溶液の DNA 濃度を Pico Green dsDNA Assay Kit (Invitrogen) を用いて確認した。十分な DNA 抽出量が得られなかったサンプルについては解析から除外した。16S rRNA 遺伝子 (真正細菌) については QProbe 法、水銀の動態に係る標的遺伝子 (水銀のメチル化: *hgcA* 遺伝子、水銀の還元: *merA* 遺伝子、水銀の脱メチル化: *merB* 遺伝子) については SYBR Green 法で定量分析した。3 つの標的遺伝子については、文献を参考にプライマー設計し、PCR 反応条件等を確立した。本研究で使用したリアルタイム PCR 装置は Rotor-Gene Q (QIAGEN) で、使用したプライマーおよびプローブを表 11 にまとめて示す。なお、本調査では、検出された遺伝子数は死菌もカウントしていること、菌種間で 16S rRNA 遺伝子量 (コピー数) が異なること、等に留意が必要である。

表 11 本研究で使用したプライマーおよびプローブ

ターゲット	プライマー／プローブ	配列 (5'→3')	参考文献
<i>Bacteria</i>	Bac1055YF	ATG GYT GTC GTC AGC T	32)
<i>Bacteria</i>	Bac1392R	ACG GGC GGT GTG TAC	32)
<i>Bacteria</i>	Bac1115Probe	FAM-CAA CGA GCG CAA CCC-TAMRA	32)
<i>hgcA</i> 遺伝子	<i>hgcA</i> 4F	GGN RTY AAY RTC TGG TGY GC	33)
<i>hgcA</i> 遺伝子	<i>hgcA</i> 4R	CGC ATY TCC TTY TYB CAN CC	33)
<i>merA</i> 遺伝子	F1 <i>merA</i>	TCG TGA TGT TCG ACC GCT	34)
<i>merA</i> 遺伝子	F2 <i>merA</i>	TAC TCC CGC CGT TTC CAA T	34)
<i>merB</i> 遺伝子	B1	TCG CCC CAT ATA TTT TAG AAC	35)
<i>merB</i> 遺伝子	B2	GTC GGG ACA GAT GCA AAG AAA	35)

5) ボーリング孔中ガス及び浸出水調査

ボーリングを実施した処分場の定期調査として、A 処分場で 3 地点、B 処分場の 6 地点および C 処分場の 1 地点のボーリング孔で、ガス中水銀のモニタリングを実施した。A 処分場では、大気中の水銀測定方法に準拠して金アマルガム捕集加熱気化冷原子吸光法にて総水銀の測定を³⁶⁾、また、B、C 処分場では、図 9 のような吸収液（オンタリオハイドロ法：OH 法）³⁷⁾および吸収管（NIC 法）³⁸⁾による形態別水銀捕集を行い、ガス中の形態別水銀濃度を測定した。共存ガスもサンプリングし、硫化水素濃度およびメタン濃度を測定した。B、C 処分場についてはボーリング孔内の水深を測定した後に浸出水をサンプリングし、現地で ORP を測定し、総水銀濃度および溶解成分濃度を測定した。

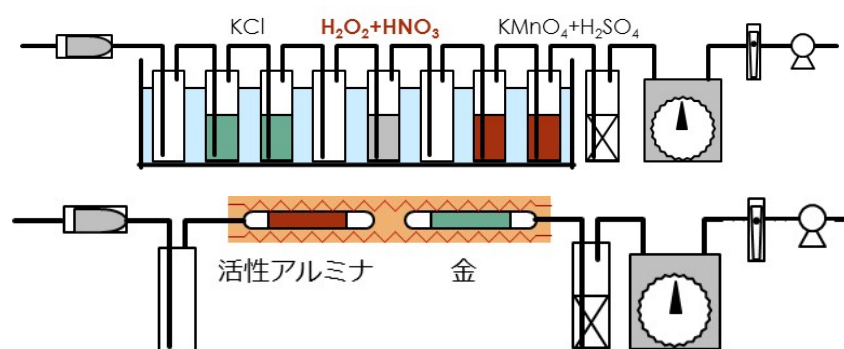


図 9 形態別水銀捕集装置の概略

（上：オンタリオハイドロ法、下：NIC 法）

（4）水銀廃棄物の地中処分時におけるリスク評価

1) 処分場セルを用いた水銀廃棄物のシミュレーション

水銀廃棄物を埋立地に地中処分した後、水銀が埋立地内を溶出、移動して埋立地外へと至る挙動をモデル化した。埋立地内は固相、液相、気相の 3 相からなり、固相率は 0.5 で一定、液相率および気相率は水分移動によって変動するとした。水銀廃棄物は模擬カラム実験と同様に 1) 混合埋立のケース、2) 特定の深さに集中埋立（層状埋立）のケース、の 2 点を考慮した。

本モデルは管理型埋立地を想定し、埋立地表面から内部への雨水浸透を考慮した。雨水浸透は不飽和浸透流れとし、van Genuchten 式で記述した。雨水については模擬カラム実験での散水量と同じとし、浸出水量および水銀排出量の両者においてシミュレーション結果と模擬カラム実験での結果を比較することとした。

本モデルにおいて、水銀は酸化水銀（Hg²⁺）、メチル水銀（HgMe）、および金属水銀（Hg⁰）の 3 種を考慮している。水銀の物理的挙動については、液相中での拡散ならびに移流に伴う移動、土壌（固相）への吸着および固相からの溶出、還元反応（酸化水銀 Hg²⁺ → 金属水銀 Hg⁰）に伴う金属水銀の気相への気化、気相中の拡散による移動である。なお、土壌（固相）から液相への水銀の吸脱着については、土壌表面と液相の間に境膜相を考慮している。土壌表面と境膜相では吸脱着が平衡状態に達しており、土壌への水銀吸着量は境膜相での水銀平衡濃度によって

Langmuir 式で記述できるとした。境膜相と液相間での水銀移動は、境膜相での水銀平衡濃度と液相での水銀濃度の差に比例して水銀フラックスが決定されるとした。

水銀の化学種間の変化については、メチル化細菌によるメチル化反応（酸化水銀 $\text{Hg}^{2+} \rightarrow$ メチル水銀 HgMe ）、脱メチル化細菌による脱メチル化反応（メチル水銀 $\text{HgMe} \rightarrow$ 酸化水銀 Hg^{2+} ）を水相および固相で考慮し、水銀還元細菌による還元反応（酸化水銀 $\text{Hg}^{2+} \rightarrow$ 金属水銀 Hg^0 ）を水相でのみ考慮した。なお、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しており、無機水銀から金属水銀への還元反応についてもメチル化反応、脱メチル化反応と同様に一次反応と仮定した。

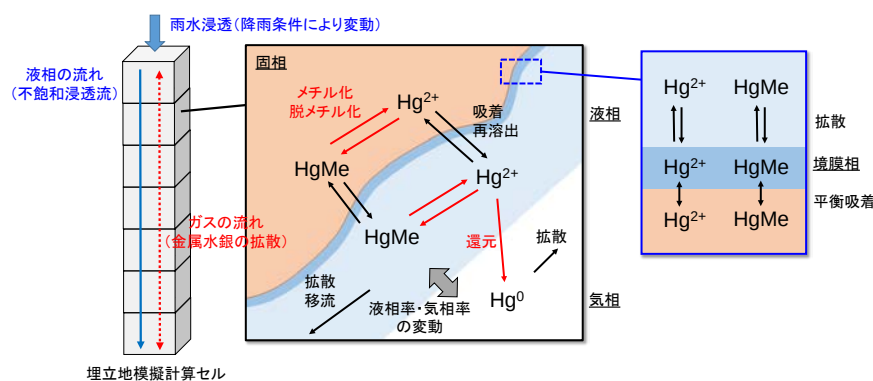


図 10 埋立地（模擬カラム）における水銀動態モデルの概略図

2) 廃棄物処分場の地下水環境評価と長期管理

余剰水銀に対して適切な安定化、固体化を施すことにより水銀の溶出量は環境基準、排出基準の範囲内に抑えることが可能で、しかも処理後の水銀を管理型処分場内に適切な環境の下で処分を行うことにより、流出の可能性を更に抑えることができる。しかし、数千年、数万年にわたる保管期間には、想定外の理由により処分場内の保管施設から水銀の流出を仮定したリスクの評価、リスク軽減のための準備をすることにより、更なる安全管理が可能となる。ここでは、数値解析により図 10 に示す状況に対して、汚染のリスクについて検討し、影響要因分析を行うとともに、長期に亘る合理的かつ信頼のおける管理方法についての考察を試みた。

a. 領域ごとのシミュレーションの条件

図 11 は管理型処分場内の水銀保管施設（鉄筋コンクリート容器等）からの水銀の流出、地下水汚染のメカニズムの概念図である。図 11 に示した A から C までの領域の水銀の流出・拡散メカニズム、それらに与える影響因子の多さから分かるように、保管容器からの流出から滞水層の地下水汚染状況すべてを網羅したモデルには、多くの仮定が必要であり、複雑で、各要因の影響を議論することは極めて難しい。そこで、各領域に分けたシミュレーションを段階的に行った。

i. 領域 A

保管施設は処分場内の上部に位置し、流出が生じた場合、容器底部から下方に移動し、遮水施設が有効に機能する期間は、排水・集水施設により浸出水とともに除去される。処分廃棄物の安

定化管理後は浸出水の適切な排水管理が行われない可能性があり、処分場内の水位が上昇し、処分場内外の水頭差が高まる可能性があり、流出水銀は移流・拡散により移動する。図 12 に示すように多くの影響要因を含むが、前述の通り長期間の処分場の管理という面では、処分場内の水位 h_L とその変化による処分場内外の水頭差 Δh が重要となり、これを主たるパラメータとして解析を行った。

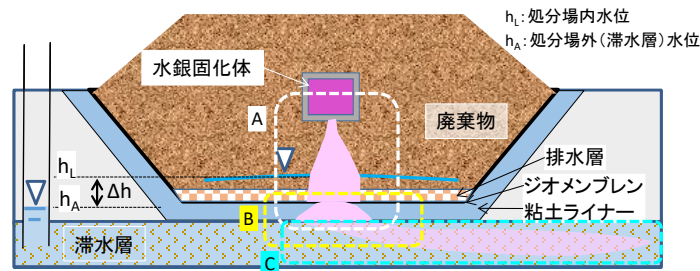


図 11 管理型処分場のからの水銀理流出の概念図

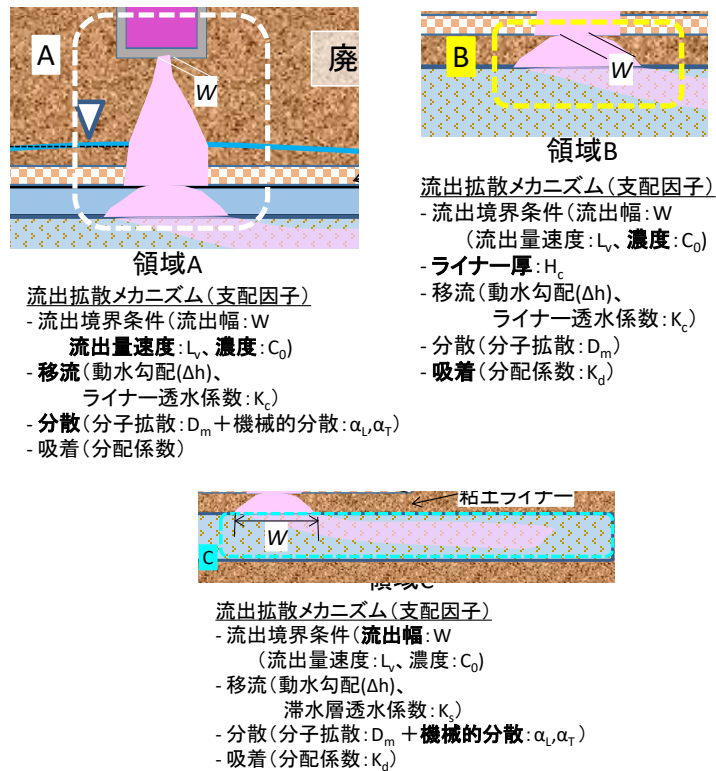


図 12 各領域における流出拡散メカニズムと影響要因

ii. 領域 B

処分場からの水銀の流出は遮水施設（粘土ライナー＋ジオメンブレン等）の機能に依存しており、通常の管理型処分場であれば管理期間中の水銀の流出は防止できると考えられる。しかし長期においてメンブレンの遮水性が保持される保証はなく、弱部から粘土ライナーを通して水銀が移流・拡散する可能性もある。この場合のメカニズムの影響因子は、図 12 に示す通り流出部のサイズ（ W ）以外は、ほぼ粘土ライナーの特性となる。特に、水銀の場合、高い吸着特性を有する

ため、通常の移流・拡散条件のもとでは、支配的な条件の一つが吸着係数（分配係数： K_d ）であり、これを主たるパラメータとして解析を行った。

iii. 領域 C

万が一、処分場から水銀が流出し、滞水層に流入した場合、汚染プルームの形状、移動速度で決まる、汚染域の範囲、濃度分布に最も影響する条件として、流出域サイズ（ W ）と滞水層地下水の流速（ v_s ）があげられる。ここでは、これらをパラメータとして解析を行った。

3）水銀廃棄物の地中処分時におけるリスク評価

a. 水銀環境動態モデルの詳細（図 13）

水銀廃棄物の地中処分における環境リスクを評価するにあたり、本研究では埋立地浸出水の一部が浸出水集水管から表流水および地下水へ流出すると想定する。100 年以上の浸出水処理は非現実的であるため、浸出水処理施設での水銀除去は考慮しない。また、大気から地表に乾性沈着した水銀（酸化水銀 Hg^{2+} ）の一部が雨水によって表流水へ流出するものとした。表流水および地下水（液相）での移動および形態変化において検討した項目は、表流水/地下水の移流に伴う移動、メチル化細菌によるメチル化反応、脱メチル化細菌による脱メチル化反応である。

埋立地土壌の空隙間を拡散移動した金属水銀は地表から大気へと放出される。地表からの水銀放出フラックスは一定であり、大気中での移流拡散が平衡状態に達していると想定した。また、大気中オゾンによる金属水銀 Hg^0 の酸化反応（酸化水銀 Hg^{2+} となる）を考慮し、酸化水銀は大気中の浮遊粒子にただちに吸着するものとした。なお、オゾンによる金属水銀の酸化反応は、オゾンおよび金属水銀の 1 次反応とした。大気条件は Pasquill 安定度階級を A としている。気相中での金属水銀（ Hg^0 ）の濃度変化はパフ式で記述した。気相中の浮遊粒子は地表へと乾性沈着し、表流水の水文学的流域内に沈着した粒子はすべて表流水へ流入するものとした。

埋立地から流出した水銀は最終的に閉鎖性水域へ到達すると想定する。地下水および表流水から水銀が供給され、閉鎖性水域において魚介類にメチル水銀の生物濃縮が生じる。水相（液相）での水銀の移動および形態変化においては、地下水、表流水からの流入、および閉鎖性水域からの流出（＝水理学的希釈）、底質（固相）への吸着および固相からの溶出、メチル化細菌によるメチル化反応、脱メチル化細菌による脱メチル化反応を考慮した。なお、閉鎖性水域中の水相（液相）および底質（固相）でのメチル化反応および脱メチル化反応は埋立地と同様に、一次反応であると仮定した。水相および底質間の水銀移動については、水相から底質への沈降および底質から水相への再溶出を考慮した。この沈降・再溶出は水相－底質間の分配定数が一定となるように行われるとしている。水理学的希釈において底質の流出は無視できるとしている。

湖沼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ものとした。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幅広い値が報告されているが、既往の報告値の幾何平均である 50,691 (-) を本研究では用いた。

水銀摂取は、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した。こうして求めた水銀摂取量（1 週間換算（ $\mu g/kg\text{-weight/week}$ ））と WHO による耐用摂取量（ $1.6 \mu g\text{-Hg/kg-weight/week}$ ）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した。なお、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。

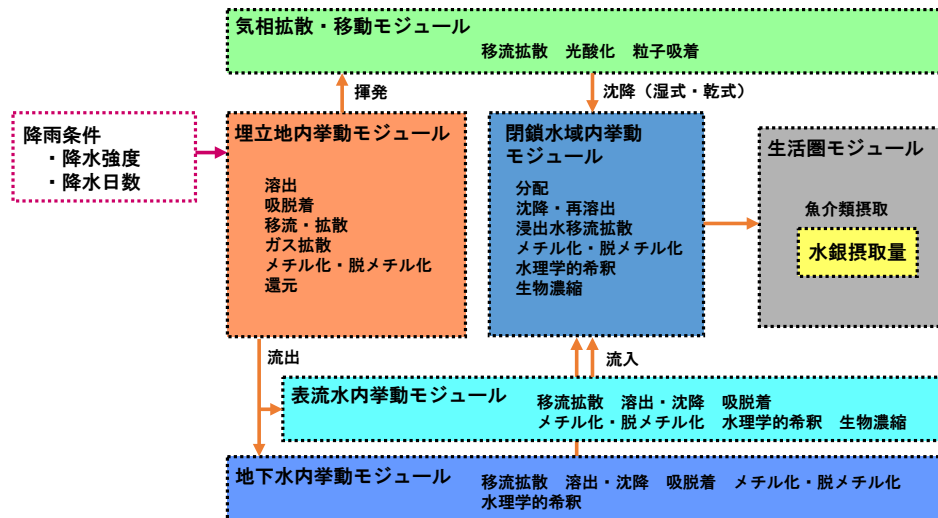


図 13 水銀の地中処分における環境リスク評価に用いた水銀環境動態モデルの概念図

b. モデルパラメータの最適統計分布および再離散化（図 14）

本研究で構築した水銀の環境動態モデルは 30 以上のパラメータを有し、幾つかのパラメータはその報告値がオーダー単位（数桁単位）で異なっている。つまり、これらのパラメータは環境によって極めて大きく値を変動させ得るものであり、シミュレーション結果の不確実性に直結している。適切な値は代表的なパラメータ値を決定する必要があるが、これは現実的に極めて困難もしくは不可能である。そこで各パラメータにおいて報告値を収集し、その値の統計分布を考慮することとした。統計分布においては正規分布、ワイブル分布、対数正規分布、 γ 分布のどれかが実際の分布を近似する上で適切と考えられることから、赤池情報量規準（AIC）をもとに最も適切な分布を評価した。シミュレーションの計算負荷を軽減するため、得られた統計分布をもとに再離散化させ、有限個のパラメータ値を用いてシミュレーションを実施した。なお、降雨条件（降雨時間および降雨強度）については東京都の観測データ（1880 年～2015 年までの 135 年間）を用いた。

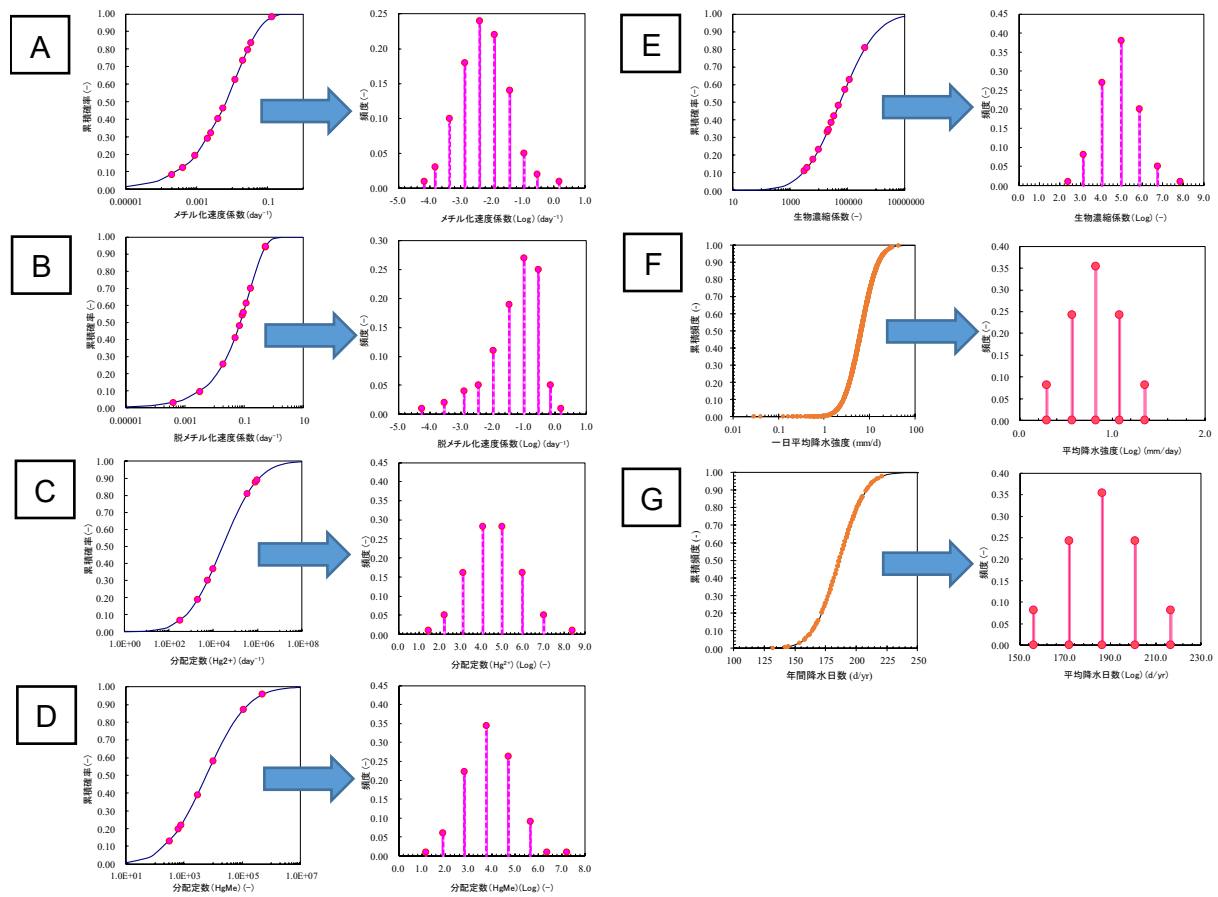


図 14 代表的なモデルパラメータ報告値の累積頻度分布と再離散化 ([A]メチル化速度係数、[B]脱メチル化速度係数、[C]酸化水銀の分配係数 (水相-底質)、[D] メチル水銀の分配係数 (水相-底質)、[E]メチル水銀の生物濃縮係数、[F]年間平均 1 日降雨強度、[G] 年間平均降雨日数

4. 結果及び考察

(1) 余剰水銀の安定化技術及び評価

1) 余剰水銀量の推計

まず、水銀使用製品からの水銀排出量は、図 15 に示すとおり、2020 年に向けて製品の水銀フリー化が急速に進むことにより、2010 年の約 18 トンから、2015 年に約 8 トン（2010 年比 43%）、2020 年に約 5 トン（2010 年比 27%）、2030 年に約 3 トン（2010 年比 16%）と減少し、2030 年以降は代替が困難な用途からの排出のみになると推計された。

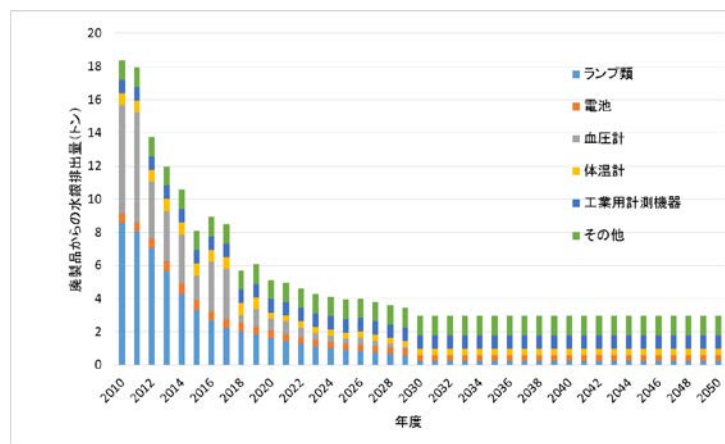


図 15 水銀使用廃製品からの水銀排出量予測

一方で工業過程からの廃棄物等への水銀排出を図 16 に示す。2010 年の約 46 トンから 2020 年に約 54 トン、2050 年に約 57 トンと増加が推計され、非鉄金属製錬施設からの排出が 9 割以上を占める結果となった。また、上記の水銀使用製品からの量と比べると将来的な寄与はさらに大きくなることが予測された。非鉄金属製錬施設からの水銀の排出増加は、原料鉱石の品位低下が主な要因であるといえる。

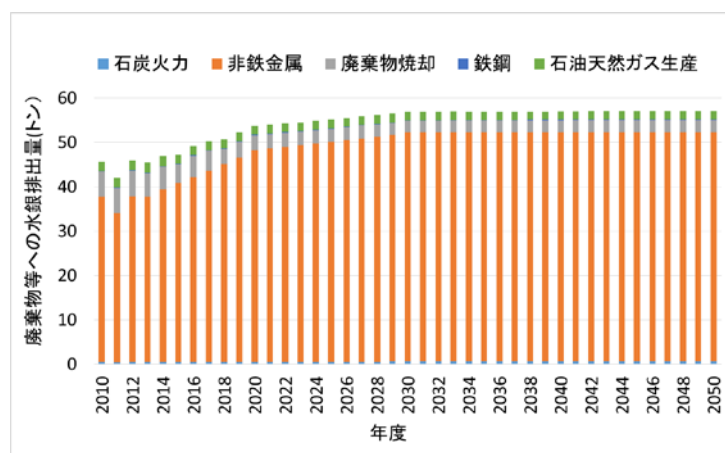


図 16 工業過程からの廃棄物等への水銀排出量予測

なお、原燃料に循環資源を利用しているセメント製造、非鉄金属製錬、鉄鋼製造においては、その循環利用過程において水銀が濃縮されていく可能性があり、今後注意が必要である。また、水銀回収業者によれば³⁹⁾、近年の水銀回収量は本推計結果を上回る勢いで増加しているとのことから、水銀インプットの増加によるものか、処理方策の変化によるものか、実態把握は今後の課題である。

これらのデータより、工業過程からの水銀回収は現在と同様に回収が行われると仮定した場合、日本の水銀排出全体における大気、廃棄物（埋立処分）、水銀回収への水銀分配は図 17 に示す結果となった。水銀排出の総量は概ね 80 トン弱で大きな変化はないが、大気排出及び廃棄物（埋立処分）が減少し、水銀回収が増加する結果、2010 年度には同程度であった大気排出量と水銀回収量が、2050 年度には水銀回収量が大气排出量の約 3 倍になるという見通しになった。

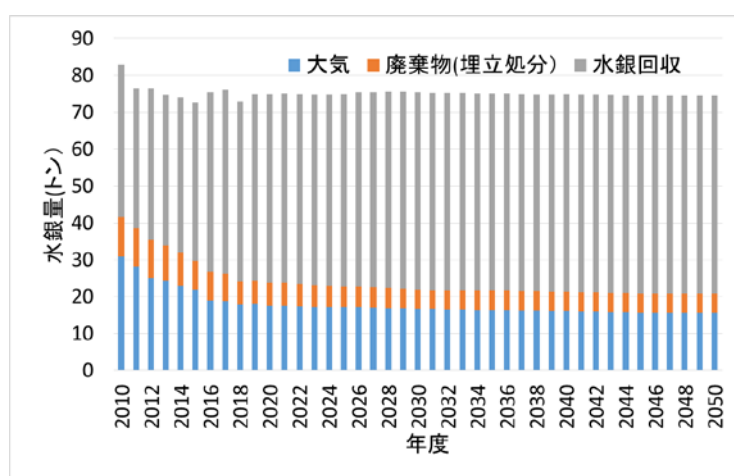


図 17 水銀排出における大気、廃棄物(埋立)、水銀回収への分配

日本における余剰水銀の見通しについては、輸出がなくなる場合（シナリオ 1）から代替困難な用途への水銀輸出が年間 10 トン（シナリオ 2）、年間 30 トン続く場合（シナリオ 3）の 3 つのシナリオにおいて推計を行ったところ、水俣条約の発効により主な製品用途の水銀需要がなくなる 2020 年より余剰水銀が発生し、クロロアルカリ製造用途の水銀需要がなくなり、世界的に余剰水銀が発生する 2025 年以降余剰水銀量が増大する結果となった（図 18）。また、2050 年における余剰水銀のストック量は約 600 ～ 1,400 トンと試算された。ファイブ 9 の高純度を達成している日本の再生水銀は、中国

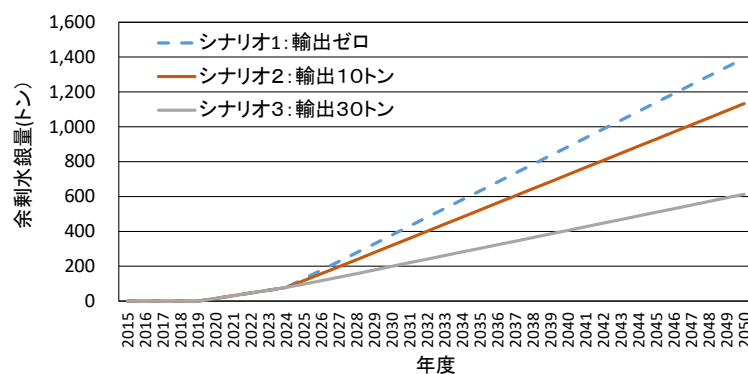


図 18 日本における余剰水銀累積量の見通し

等の回収水銀と競合することはなく、精度が求められる計測器等において今後も一定の需要はあるとの見方もあるが³⁹⁾、水銀使用製品の代替化の進捗や中国等における国際的な動向に注意が必要である。

2) 不純物の影響

水銀純度が水銀安定化物の溶出性に与える影響を図 19 に示す。純度 99.5%の回収水銀では遊星ボールミル装置にしても転動ボールミルにしても、土壤環境基準は満たさなかった。遊星ボールミルの方が溶出性は低い生成物ができていた。環告 46 号法は 13 号法とは若干違うが、純水に近い水による溶出という意味では、99.5%の純度では転動ボールミルによる生成物は管理型処分場の受け入れ基準も満たさない可能性が高かった。また、S/Hg のモル比を化学量論比 (S/Hg 比=1) で反応させた場合はさらに溶出濃度が高く、やや多めの硫黄が必要であることが確認された。つまり、この 0.5%以下の不純物により水銀が安定な化合物が形成せず、溶出基準を満たすことができないことが判明した。したがって、合成条件の若干の変動を考慮しても実際の処分において

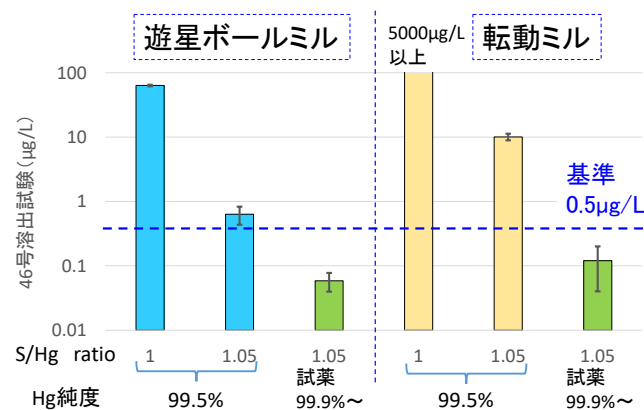


図 19 水銀純度が水銀安定化物の溶出性に与える影響

は 99.9%以上にすべきであるといえよう。

次に、不純物としてどのような金属単体が影響を及ぼすかについて調べた結果を表 12 に示す。不純物を含まず 99.99%の水銀のみを硫化した場合は、ヘッドスペース試験の結果は $0.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、溶出試験は $<0.01 \mu\text{g}/\text{L}$ であった。これに対して、水銀と金属間化合物あるいは化合物を生成するのは、Zn、Mn、Se、Cd、Pb であり、ほとんど生成しないのは Fe、Al である⁴⁰⁾。

表 12 金属単体が水銀安定化物の物性に与える影響

	ヘッドスペース分析結果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			溶出量 ($\mu\text{g}/\text{L}$)
	1時間	2時間	3時間	
先行研究	0.8			<0.01
Fe	1.3			<0.01
Zn	14.8			1.69
Mn	0.9	1	0.9	19.7
Se	0.9	0.5	1	0.03
Al	>999			0.03
Cd	1.2	1.4	1.4	0.48
Pb	0.7	0.9	0.8	2.5

まず、水銀と金属間化合物あるいは化合物を生成する金属のうち Zn、Pb、Mn では、水銀の溶出量が 46 号試験の水銀溶出基準値である 0.5 $\mu\text{g/L}$ を超え、Cd でも基準値に近い値となった。つまり、いくらかの水銀は金属間化合物を生成し、溶出特性に影響したと考えられる。Se については化合物を形成するが、極めて安定な HgSe を形成する。過去に筆者の研究では化学量論比で Hg と Se を混合し、遊星ボールミルで HgSe を生成した時も HgS よりも溶出量の低い安定化物を得ている⁴¹⁾。これに対して、ヘッドスペースについては、Zn 以外は、Mn、Se、Cd、Pb とともに 0.5～1.4 程度に収まった。小口によると、熱力学的検討より水銀の金属間化合物の場合、金属水銀のみの蒸気圧よりも Cd-Hg は 1 桁、Se-Hg は 2～6 桁水銀蒸気圧を下げるができることが示されている⁴¹⁾。これに対して、Pb-Hg と Zn-Hg は、その水銀蒸気圧を下げる効果はあまりないことが示されている。Zn についてはそのとおりであるが、Pb はこの理論的検討とはやや異なった。Schürman 系列によると Pb は Zn に比べて硫黄への親和性が高いことから⁴²⁾、水銀と金属間化合物の形成割合がやや異なったことに由来するかもしれないが、本研究ではわからなかった。

一方で、水銀と金属間化合物あるいは化合物をほとんど生成しない Fe、Al については、対照的な結果となった。Fe についてはヘッドスペース試験、溶出試験ともに、不純物を入れない場合と先行研究とほぼ同じ値となった。しかしながら、Al については、溶出試験は極めて低い、ヘッドスペース試験ははるかに高い値となった。Al はほぼ固溶体を作らないと言われているが、実際には水銀は水分存在下で Al とアマルガムを作り、配管などを腐食することが知られており、事故も起きている⁴³⁾。今回、溶出量は問題なく、ヘッドスペースのみこのような分析結果となった理由についてはわからないが、Al の存在は不適であると考えられた。

続いて、鉄および亜鉛の化合物を不純物として用いた場合の溶出試験およびヘッドスペース分析結果を表 13 に示した。全体として、単体の場合に比べて水銀の放出量や溶出量が多くなった。これは、単体時に比べ投入した不純物量が単純に多いため、ボールと水銀、硫黄の接触頻度が低下し、硫化水銀生成が阻害されやすくなったためと考えられる。塩化物を投入した条件では、Fe と Zn の両方で水銀の放出量や溶出量が単体時に比べ増加する傾向があり、Cl は明らかに硫化水銀生成に悪影響を及ぼした。塩化物以外では、Zn は単体のときよりも化合物の状態で投入したほう

表 13 鉄および亜鉛の化合物が
水銀安定化物の物性に与える影響

	ヘッドスペース分析結果 ($\mu\text{g/m}^3$)			溶出量 ($\mu\text{g/L}$)
	1時間	2時間	3時間	
先行研究	0.8			<0.01
Fe_3O_4	5	4	2.8	0.03
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	13.6	8.2	4.5	34.1
FeS	6.9	5.2	4.7	0.04
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	11.6	12	11.4	0.32
Fe_2O_3	4.9	3.6	3	0.04
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	16.4	18.2	20.4	2140
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	3	1.3	1.2	90400
ZnO	1.7	1.1	1.2	0.05
ZnCl_2	>999			0.05
ZnS	1.4	1	0.8	0.05
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	3.3	2.6	2.3	0.04
$2\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$	3.2	2.5	2.7	0.04

が水銀の放出量や溶出量が抑えられる傾向があり、塩化物以外の化合物では Zn 塩の結合は崩れず、アマルガムは生成されていないと予想された。

一方 Fe の化合物では、塩化物のときだけでなく硫酸塩のときにも、水銀の放出量や溶出量が増加する傾向があった。硫酸塩を不純物として用いた生成物の溶出液（特に $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ の場合）は硫化水素のような臭いが強く、 SO_4^{2-} が鉄から離れて水銀に対し影響を及ぼしている可能性があると考えられた。この結果から、湿式の水銀含有排水処理技術の硫化物法で用いられる多硫化物の制御法にならい、1.05 の S/Hg モル比で残留した硫黄分による多硫化物の生成を Fe で調整することも想定していたが⁴⁴⁾、FeS や FeSO_4 の結果から鉄の硫黄系化合物の共存もあまり望ましくないことがわかり、現時点での 1.05 までであれば、改めてなんらかの物質を添加しない方がよいと考えられた。

以上より、水銀安定化物への不純物の影響としては、最初の原料としての水銀純度は 99.9% 以上の純度の高いものが望ましく、また、硫化水銀生成時においては摩耗等により不純物が混入することがある場合、鉄製の機器による合成が望ましいことが示唆された。また、硫化水銀生成時点では 1.05 の S/Hg モル比であれば多硫化物への配慮をしない方が望ましいと考えられた。

3) パイロットスケール実験

a. 第一段階

遊星ボールミル装置の大型化および水銀処理量の増加に伴い、ラボスケールでは起こらなかった操作上の問題（温度の上昇による反応容器の膨張や生成物の回収方法）などが浮き彫りにされた。遊星ミルによる硫化処理では、ボール径や S/Hg モル比、時間等の運転条件の影響の他に水銀と硫黄との反応熱による影響が考えられたが、本研究では反応後の温度と安定化の度合いの間に相関は得られず、運転条件がもたらす影響のみを考慮すればよいことが示唆された。

ラボスケールに比べ約 10 倍の大きさの 2,400 mL 容器を用いた運転によって 1 容器あたり 1,152 g（ラボスケールでは 120 g）までのスケールアップ性が確認されたが、安定化までに要する時間は先行研究から試算された時間よりも延長する結果となった。今回の装置における 1 時間あたりの金属水銀処理能力は 1,536 g/hr と計算された。

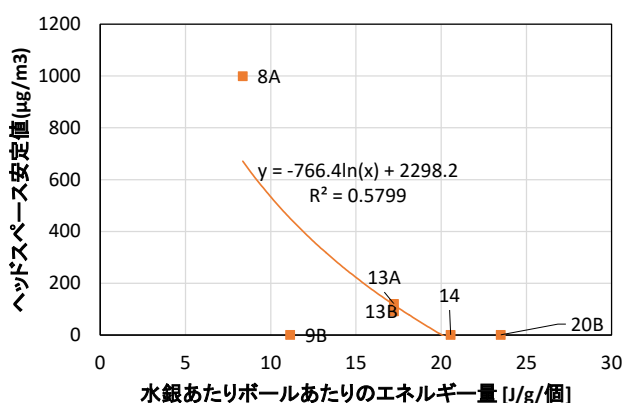


図 20 エネルギーとヘッドスペース分析結果の関係

S/Hg モル比の影響、ボール径の影響などが調べられたが、基本的な傾向はラボスケールでの結果と同様の傾向を示した。装置の大型化による遠心加速度の増大よりはボール径の影響が大きく、ボール 1 個あたりのエネルギーが硫化水銀形成に重要であることが確認された。2,400 mL の容器を用いた場合の遊星ミルによる硫化処理における様々な運転条件のパラメータをひとつにまとめ、水銀処理量あたりボール 1 個あたりに与えられるエネルギーを定義して安定化に必要なエネルギーを試算した。エネルギーとヘッドスペース分析結果の関係を図 20 に示す。日本の作業環境基準である $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、EU の暫定規制基準 $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を満たすために必要な水銀投入量あたりボール 1 個あたりのエネルギー量はそれぞれ 19.42 J/g/個 、 19.98 J/g/個 と推算された。

簡易化して行った評価試験と従来試験の結果を比較することにより、ヘッドスペース分析の簡易試験は従来試験と同等の値が得られることが示されたが、溶出試験においては溶出時間の影響が大きく、簡易試験ではやや過小評価になることがわかった。ただし、本研究で行った環境庁告示第 46 号試験の結果およびヘッドスペース分析結果の関係から、溶出試験に比べヘッドスペース分析は少量の反応中間体および未反応水銀に対し敏感であることが示唆された。生成した硫化水銀のうち代表的なものについて粉末 X 線回折分析を行った結果を図 21 に示す。黒色硫化水銀および赤色硫化水銀の生成が確認された。図の右には数値を示しているが、ヘッドスペース分析結果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) であり、ヘッドスペース分析による評価値がよいものほど赤色硫化水銀のピークが強くなる傾向がみられた。

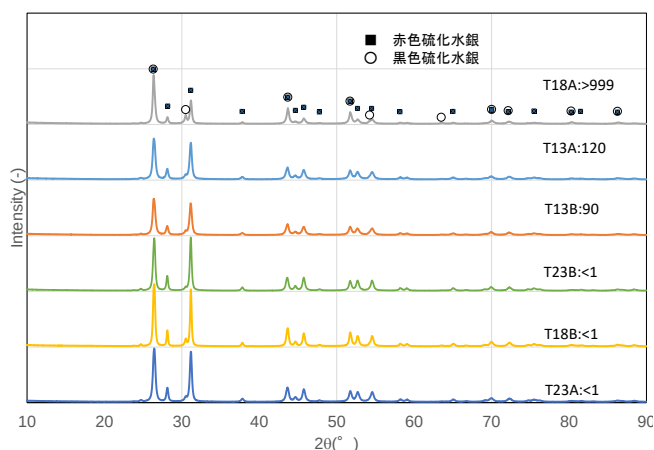


図 21 生成物の粉末 X 線回折分析結果

b. 第二段階

最初に、500 mL と 2,400 mL の容器を使用して、第一段階での最適条件を確認した。その結果、最適条件においてはヘッドスペース試験で $0.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 及び環境庁 46 号法で $0.007 \mu\text{g}/\text{L}$ であった。TCLP の結果を確認したところ、 $0.005 \text{ mg}/\text{L}$ であった。環境基準及び TCLP の基準は $0.5 \mu\text{g}/\text{L}$ と $0.2 \text{ mg}/\text{L}$ であることから十分安全な硫化水銀が生成していることが確認された。

反応時間の影響について、表 14 に示す。第一段階の実験では 19 mm のボール径を使用した際に、90 分かかっていたが、60 分で溶出試験（46 号法、TCLP）及びヘッドスペースの値は基準値を満足した。この時間の短縮は硫化水銀の反応が発熱反応であることから、温度を上昇させすぎ

ないことで反応速度を速めたと考えられ、クーリングユニットの設置が効果をもたらしたと考えられた。ボール径 25 mm においては、ボールの充填率が 30% の場合と 40% の場合で確かめられた。ボール充填率が 30% の場合はより時間が短縮され、30 分で基準値を満足したが、粉体としての回収率が一方の容器 (B) では 77.7% となり、また 20 分に短縮した際には粉体としての回収率がやはり 71-72% であった。ヘッドスペースの値が EU 暫定値 ($3 \mu\text{g}/\text{m}^3$) を超えた。これに対して、ボール充填率が 40% の場合は 20 分においても、粉体としての回収率は 100% で、日本の環告 46 号法、ヘッドスペースの値は基準値内であった。しかしながら、この場合は TCLP の値がいずれもその基準値を超えていた。この違いについては今後の課題である。以上より、ボール径の増大は本検討でも結果を向上させることが示唆された。ただし、ボール径の増大はエネルギーの増大を意味する。容器材質の再検討が必要であり、コスト面等を考えた場合での最適値があると思われる。

次に、反応容器との関係を求めるため、1,500 mL のサイズの容器で実験を行ったが、基準値を満足するような結果は得られず、単純に反応容器とのサイズの関係ではないことがわかった。

表 14 パイロットスケールでの水銀安定試験結果 (主に反応時間の影響)

実験No.		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
ボール径	(mm)	19	19	19	19	25	25	25	25	25	25	25
ボール充填率	(%)	30	30	30	30	30	30	30	40	40	40	40
反応時間	(min)	80	60	50	40	60	40	20	40	30	20	15
温度上昇	($\Delta^{\circ}\text{C}$)	A	54.4	55.8	53.3	49.8	53.6	50.7	43.8	58.9	55.7	54.3
		B	55.6	55.7	54.1	50.7	50.4	50.5	43.9	59.9	58.1	54.8
生成物中粉体としての回収率	(%)	A	100	100	60.71	54.12	100	100	71.87	100	100	63.84
		B	100	98.26	61.29	52.95	100	77.71	72.34	100	100	71.32
ヘッドスペース試験	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	A	0.9	0.6	>999.9	>999.9	0.7	1.1	3.4	1.4	1.8	0.8
		B	0.7	0.6	>999.9	>999.9	0.8	2.9	3.8	1.6	1	0.5
環告46号試験	($\mu\text{g}/\text{L}$)	A	<0.007	<0.007	6500	6000	<0.007	<0.007	<0.007	<0.007	<0.007	1540
		B	<0.007	<0.007	7100	8000	<0.007	0.02	<0.007	0.018	<0.007	5.8
TCLP	(mg/L)	A	0.004	0.007	530	576	0.009	0.006	NA	28.2	13.6	6.23
												NA

生成された物質の X 線回折分析結果について、非晶質の物質はほとんど見受けられず、赤色硫化水銀と黒色硫化水銀のみがあることがわかった。リートベルト法により赤色硫化水銀と黒色硫化水銀に分け、その割合を算出した。結果を TCLP の結果とともに表 15 に示す。実験 No.1 と実験 No.7 については、赤色硫化水銀の割合が高かった。上記の第一段階での試験結果では、ヘッドスペース値は赤色硫化水銀の強度が増加すると改善したが、今回の試験ではヘッドスペース値とは赤色硫化水銀の割合とは関係が認められなかった。ただし、この実験 No.1 と実験 No.7 については、TCLP 値は低く、十分な生成物ができていると判断できる。これに対して、残りのサンプルについては赤色硫化水銀の割合が 33~41% と、ある一定範囲であったが、TCLP の値はばらついていて、このことから、赤色硫化水銀の割合がある程度指標になりうると考えられた。

表 15 生成物中の赤色硫化水銀と黒色硫化水銀の割合

実験No.	1	2	3	4	5	6	7	8	10	11	12	15	17
赤色硫化水銀(%)	71.5	33.5	39.9	37.0	36.9	38.8	56.9	38.0	33.6	35.9	40.9	34.8	38.5
黒色硫化水銀(%)	28.5	66.5	60.1	63.0	63.1	61.2	43.1	62.0	66.4	64.1	59.1	65.2	61.5
TCLP (mg/L)	0.005	0.004	0.004	0.007	530	576	0.009	0.006	28.2	13.6	6.23	4.92	8.98

4) 固化体の評価

表 16 にセメント、モルタル、コンクリートの結果を示す。強度は全ての固化体で「金属等を含む廃棄物の固型化に関する基準」である 0.98 MPa を大幅に上回っていた。セメント、モルタル、コンクリート固化体はいずれも管理型処分場の埋立判定基準を満足した。また、硫化水銀の配合比率を変化させた場合も一貫した傾向は見られなかった。セメントについて水セメント比 (w/c) の違いで比較すると、水の配合比率が多い場合に強度が低下する傾向が見られた。これは通常のセメントと同じ傾向である。また、セメントやモルタルの固化体と比較してコンクリート固化体の強度は低い傾向にあった。これは、硫化水銀を細骨材として計算したので、好ましい配合比率と差異が生じたためであると考えられる。

表 16 普通ポルトランドセメントを用いた水銀固化体の強度試験及び溶出試験結果

	W/C比 (一)	硫化水銀 配合比率 (%)	圧縮強度 (MPa)	溶出液の水銀濃度 (μg/L)		
				46号 溶出試験	13号 溶出試験	タンクリー チング試験
セメント	0.5	20	46.2	0.446	0.338	0.158
		40	27.1	0.081	0.22	0.253
		60	31.3	0.012	0.114	0.062
	0.6	20	18.3	0.059	0.246	0.096
		40	18.2	0.354	0.315	0.115
		60	16.3	0.375	0.269	0.223
モルタル	0.5	5	34	0.925	0.236	0.955
		10	37.7	0.202	0.347	0.255
		20	39.3	0.779	0.376	3.414
コンクリート	0.5	5	20.8	0.103	0.102	0.157
		10	27	0.004	0.07	0.052
原料 硫化水銀				0.0586	158	

次に、溶出試験の結果については、46号溶出試験及び13号溶出試験の基準値は、それぞれ 0.5 μg/L、5 μg/L であることから、46号溶出試験の基準値はモルタル固化体の一部で超過していたが、13号溶出試験の基準値は全ての固化体で下回っていた。超過していた固化体ではタンクリーチング試験の結果も高い値となっていることから、モルタル固化体については水銀保持能力の低い固化体が生成していたと考えられるが、その原因は、現時点では不明である。

表 16 最下段に記載しているように、原料の硫化水銀の状態では溶解性のものは極めて低い (46号溶出試験結果) が、微粉末で存在し、少量ろ紙を通過する場合があります。13号溶出試験結果は高く、埋立判定基準を満足しなかった。しかし、上記の結果は、固型化により改善されたことを意味している。次に、ジオポリマーについて実施したところ固型化自身はうまく行ったが、46号溶出試験結果は 5.7μg/L と基準を上回る結果となり、強度試験及びヘッドスペース試験は実施しな

かった。セメントよりもジオポリマーの方が強アルカリ性のため、硫化水銀においても溶出が増加したと考えられた⁴¹⁾。

セメント固化体①～④および硫黄ポリマー固化体に対して実施した試験の結果を表 17～表 20 に示す。なお、特記しない限り、すべての試験は N = 3 で実施した。

表 17 セメント固化体の一軸圧縮強度試験結果

	一軸圧縮強度 (MPa)
セメント固化体①	○ 18.2 ± 0.3
セメント固化体②	○ 15.0 ± 0.5
セメント固化体③	○ 43.3 ± 3.3
セメント固化体④	○ 41.6 ± 2.2

表 18 セメント固化体の溶出試験結果

	環告 46 号試験	環告 13 号試験
	溶出量 (μg/L)	溶出量 (μg/L)
セメント固化体①	○ 0.018 ± 0.002	○ 0.022 ± 0.005
セメント固化体②	○ 0.050 ± 0.001	○ 0.056 ± 0.008 (N = 2)
セメント固化体③	× 0.55 ± 0.05 (N = 2)	○ 3.6 ± 4.2 (N = 2)
セメント固化体④	× 0.64 ± 0.21 (N = 2)	○ 0.84 ± 0.22 (N = 2)

表 19 セメント固化体および硫黄ポリマー固化体のヘッドスペース試験結果

	ヘッドスペース中水銀濃度 (μg/m ³)
セメント固化体①	× 3.8 ± 0.4
セメント固化体②	× 5.0 ± 0.6
セメント固化体③	○ 0.2 ± 0.2
セメント固化体④	○ 0.6 ± 0.6
硫黄ポリマー固化体	○ 0.0 (N = 1)

表 20 セメント固化体のタンクリーチング試験結果

	溶出量 (μg/L)
セメント固化体①	○ 0.13 ± 0.18
セメント固化体②	○ 0.38 ± 0.66
セメント固化体③	○ 0.10 ± 0.02
セメント固化体④	○ 0.12 ± 0.01

いずれのセメント固化体も、一軸圧縮強度試験、溶出試験（環告 13 号準拠）、タンクリーチング試験において各基準値を満たしていた。表 18 より、低アルカリセメントを用いた固化体③および④は溶出試験（環告 46 号準拠）で土壤環境基準を超過した。また、溶出試験（環告 13 号準拠）では埋立判定基準を満たしたものの、溶出試験の結果はばらつきが大きかった。低アルカリセメントを用いた硫化水銀の固型化は不均一であった可能性がある。

遊星ボールミルで安定化処理した硫化水銀自体は欧州の暫定基準値（< 3 μg/m³）を満たしていたにも関わらず、普通ポルトランドセメントを用いた固化体では、ヘッドスペース試験におい

て暫定基準値を超過した。普通ポルトランドセメントを用いて硫化水銀を固型化すると、水への水銀の溶出を抑制できたが、大気への水銀の揮発については要注意である。普通ポルトランドセメントを用いた固化体①および②のタンクリーチング試験において検水の pH が 11.9～12.0 と高かったことから、普通ポルトランドセメントのアルカリが強いことが原因ではないかと考えた。そこで、低アルカリセメントおよび硫黄ポリマーを用いた固化体を作製してヘッドスペース試験を実施したところ、欧州の暫定基準値（ $< 3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）を満たすことが分かった。ところが、低アルカリセメントを用いた固化体のタンクリーチング試験の検水 pH は 11.4 であったため、強アルカリ性（高 pH）以外の要因（セメントの化学組成など）も関係ありそうであるが、現時点では不明である。以上のことから、水に接触するような環境では、低アルカリセメントよりは、普通ポルトランドセメントを用いて硫化水銀を固型化した方がより安定であることが示唆された。

本研究でヘッドスペース試験の基準として採用した欧州の暫定基準値（ $< 3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）は、我が国の労働安全衛生法の作業環境評価基準（水銀及びその無機化合物： $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）や、改正大気汚染防止の水銀排出施設の中で最も厳しい排出基準（石炭専焼／大型石炭混焼ボイラーの新規施設： $8 \mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$ ）と比べても厳しいものであり、余剰水銀の安定化固化体のヘッドスペース試験における基準値設定や、大気に揮発した水銀の技術的な制御や管理方法については今後の検討課題としたい。

普通ポルトランドセメントを用いた固化体①の X 線 CT スキャンで得られたスライス画像を図 22 に示す。X 線 CT スキャンによる透視画像では X 線吸収係数（吸収しやすさ）や密度の違いを利用して材料の内部構造を明らかにできる。セメント固化体①の場合、硫化水銀とセメントのみから構成されており、密度の高い硫化水銀は白く、密度の低いセメントは黒く見える。図 22 より、セメントと混練した硫化水銀は広い粒度分布を有しており、かつ固化体中で集塊せずによく分散して存在していた。セメント固化体（ $\phi 50 \times 100 \text{ mm}$ ）全体の分布は調べられていないが、標準的なミキサーを用いた混練工程で、硫化水銀をセメント固化体中に均一に分散させることが可能であることが示された。

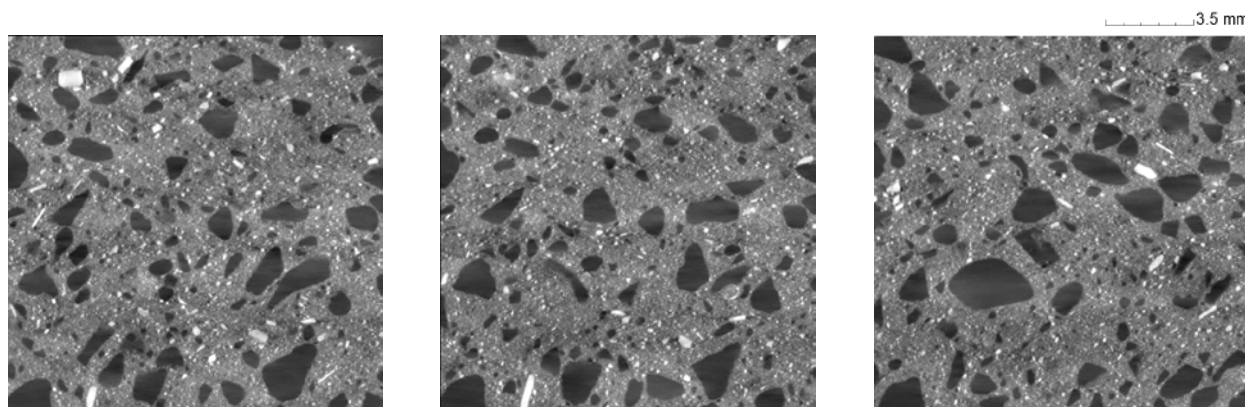


図 22 セメント固化体①の X 線 CT 画像

5) 微生物評価試験

硫黄酸化細菌（*Thiobacillus novellus*）を用いた抗菌性試験 R の結果を表 21 に示す。本試験では供試体①（セメントのみ）を無加工試験片として抗菌活性値 R を算出した。その結果、セメントに抗菌剤のみを添加した供試体②で抗菌効果が認められ、硫化水銀を含む供試体③および供試体

④については、抗菌剤の有無にかかわらず抗菌効果が認められなかった。本研究で使用した抗菌剤ゼオマイティは、(公財)日本下水道新技術機構から「硫黄酸化細菌の増殖を抑制する作用がある。管きょ施設および下水処理施設のコンクリートにゼオマイティを1重量%添加することによって、硫黄酸化細菌由来の硫酸による腐食を予防できる。」として建設技術審査証明を取得しており、本試験でもその抗菌効果が再現できたと言える。さらに、遊星ボールミルで安定化处理された硫化水銀 (HgS) 自体には硫黄酸化細菌に対する抗菌効果 (毒性) がなく、微生物学的な安定性を有していることが明らかとなった。すなわち、硫黄酸化細菌が増殖できる条件が揃えば、硫化水銀を含むセメント固化体表面で硫黄酸化細菌が増殖し、硫黄酸化プロセスが進行する可能性がある。硫黄酸化により、固化体から水銀が溶出して拡散したり、生成した硫酸が水銀のメチル化作用を有する硫酸塩還元菌の活性を高めたり等のリスクが生じるため注意が必要である。また、HgS 共存下では抗菌剤の効果がマスキングされていることが明らかとなった。硫化水銀を含むセメント固化体に微生物学的な安定性を付与するためには、抗菌剤の添加率を通常の 1wt% よりも高くする等の対策が必要である。

表 21 硫黄酸化細菌 (*Thiobacillus novellus*) を用いた抗菌性試験の結果

		試験後の生菌数	抗菌活性値 R (—)
供試体①	セメントのみ	5.8×10^6	—
供試体②	セメント+抗菌剤	1.1×10^2	4.7
供試体③	セメント+HgS	5.4×10^6	0.0
供試体④	セメント+HgS+抗菌	7.9×10^6	-0.1

次に、大腸菌および黄色ブドウ球菌を用いた抗菌性試験の結果を表 22 および表 23 に示す。大腸菌を用いた試験では、供試体④で抗菌効果が認められ、それ以外では抗菌効果は認められなかった。供試体③でも若干の抗菌効果が認められたことから、大腸菌に対しては硫化水銀と抗菌剤の相乗効果があったと言える。一方、硫黄ポリマー固化体 (供試体⑥) では抗菌効果が認められず、硫化水銀が硫黄ポリマーによって物理的に封じ込められている効果があったと考えられる。

表 22 大腸菌 (*Escherichia coli*) を用いた抗菌性試験の結果

		試験後の生菌数	抗菌活性値 R (—)
供試体①	セメントのみ	5.4×10^6	0.5
供試体②	セメント+抗菌剤	4.0×10^7	-0.3
供試体③	セメント+HgS	4.5×10^5	1.6
供試体④	セメント+HgS+抗菌	6.3×10^4	2.5
供試体⑤	硫黄ポリマー	9.9×10^6	-0.1
供試体⑥	硫黄ポリマー+HgS	6.8×10^6	0.1

黄色ブドウ球菌を用いた抗菌性試験の結果より、セメント系固化体 (供試体①～④) では抗菌活性値 R が 1.0 を超えており、十分とは言えないながらも若干の抗菌効果があった。一方で、硫黄ポリマー固化体 (供試体⑥) では抗菌効果が認められた。大腸菌と黄色ブドウ球菌を用いた試験の結果の差は、使用した菌株の感受性や、固化体中の硫化水銀の分布、試験で使用した表面のなめらかさ等の違いによるものと考えられる。

表 23 黄色ブドウ球菌 (*Staphylococcus aureus*) を用いた抗菌性試験の結果

		試験後の生菌数	抗菌活性値 R (－)
供試体①	セメントのみ	3.6×10^4	1.1
供試体②	セメント＋抗菌剤	1.8×10^4	1.4
供試体③	セメント＋HgS	1.6×10^4	1.4
供試体④	セメント＋HgS＋抗菌	1.5×10^4	1.4
供試体⑤	硫黄ポリマー	6.2×10^3	1.8
供試体⑥	硫黄ポリマー＋HgS	1.6×10^2	3.4

抗菌剤の抗菌性能を表す指標のひとつに、最小発育阻止濃度 (minimum inhibitory concentration, MIC) があり、表 24 に示す通り製品カタログに記載されている。MIC とは、抗菌物質が微生物の増殖を阻害する最小濃度と定義され、その値が小さいほど抗菌効果が大いと言える。MIC の値から、本研究で使用した抗菌剤ゼオマイティは、チオバチルス菌に対して抗菌性能が高いことが分かる。さらに、ゼオマイティに含まれる抗菌成分 (銀と銅) により、他の微生物に対しても抗菌効果を有している。

表 24 ゼオマイティの微生物に対する最小発育阻止濃度 (MIC)

	MIC (ppm)
チオバチルス菌	50
大腸菌	250
黄色ブドウ球菌	500
緑膿菌	500
セレウス菌	500

抗菌のメカニズムや作用点には解明されていないことも多く、理論的に最適な抗菌剤やその添加率を決定することは困難である。しかしながら、本研究の成果より、硫化水銀の固型化に使用する材料や、抗菌剤の種類や添加率等について更なる検討を行うことで、硫化水銀の固化体に対して微生物学的な安定性を付与できる可能性が示された。加えて、短期的にはセメントの強アルカリ性が、微生物活動の抑制 (死滅) に有効であることも明らかにした。今後は、より長期的な視点で実証していく必要がある。

(2) 実環境を模擬した処分場セルを用いた水銀廃棄物の長期評価

1) 水銀廃棄物と廃棄物の埋立実験

埋立実験槽 12 基を用いた水銀廃棄物の埋立実験は平成 26 年 11 月に開始し、27 ヶ月間に亘る実験結果を実験 1 (3 種類の水銀廃棄物の埋立手法の違いによる水銀の流出特性) と、実験 2 (埋立廃棄物の違いによる水銀廃棄物中の水銀の流出抑制効果) について検討し、管理型処分場への水銀廃棄物の環境保全上の適切な埋立処分手法を提案する。

a. 実験 1 (3 種類の水銀廃棄物の埋立手法の特性)

i. 水銀以外の浸出水水質

埋立処分された水銀廃棄物中の水銀の挙動は、埋立廃棄物中の汚濁成分の洗い出しや有機物の分解等の影響を受ける可能性があることから、本埋立実験における浸出水の主な水質特性をまとめた。

浸出水の pH の経時変化を図 23 に示した。混合廃棄物の埋立実験では、準好気性埋立実験槽（No.1～No.4 槽）から流出した浸出水の pH は 4 槽とも 8～9 の範囲で変動し、比較的安定した pH を呈した。嫌気性埋立実験槽（No.5～No.8 槽）では、埋立初期から 3 ヶ月後までに pH が 8 から 9 前後まで高くなり、その後の pH は一時的に 9.5 前後まで上昇しているが、最近では pH が 9 前後で安定している状況にある。図 24 に示した Cl⁻ の経時変化より、準好気性・嫌気性両埋立実験槽とも埋立初期に、Cl⁻ が 50,000 mg/l 前後の高濃度で検出されたが、埋立 2 年後には全槽とも 50～100 mg/l まで低下している。埋立実験槽内の溶解性イオン等が降雨によって洗い出されていることから、埋立廃棄物と水銀廃棄物中の汚濁成分の大部分が、約 2 年間に洗い出しによって浸出水中に流出している事が想定される。一方で、図 25 に示した浸出水中の COD の経時変化より、前述した Cl⁻ の傾向から COD 成分も埋立初期に洗い出しによる浸出水への流出が想定されるが、埋立半年以降の COD 濃度を比較すると、準好気性埋立構造の方が嫌気性埋立構造よりも浸出水中の COD 濃度が低いことから、準好気性埋立構造の方では埋立実験槽内有機物が好氣的に分解進行していることが確認できる（図 26、図 27）。

以上、浸出水の水質より、準好気性埋立実験槽群は降雨による洗い出しによって溶解性イオンの大部分が流出し、COD の経時変化から廃棄物中の有機物が分解され、結果的に浸出水の pH が中性領域で推移するなど、埋立 2 年間で廃棄物が安定した状況となっていることが想定される。嫌気性埋立実験槽群は準好気性埋立実験槽群と同様に降雨による洗い出しによって、大部分の溶解性イオンは流出しているが、実験槽底部が常に滞水状態にあることから、COD 等の有機物の分解が遅延していることや、埋立廃棄物中の燃え殻により pH の弱アルカリ化を呈するなど、準好気性埋立構造よりも安定化状態が若干低い傾向にあると言える。

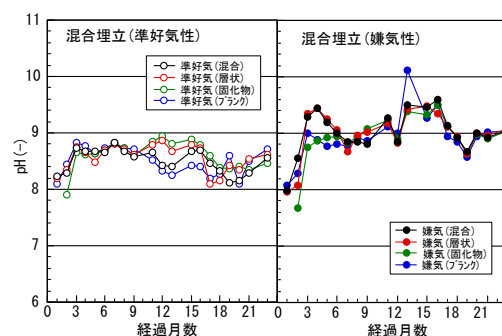


図 23 浸出水の pH の経時変化

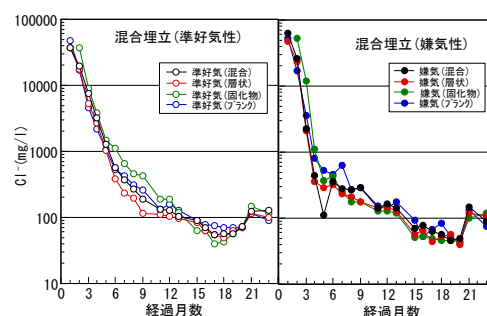


図 24 浸出水中の Cl⁻ の経時変化

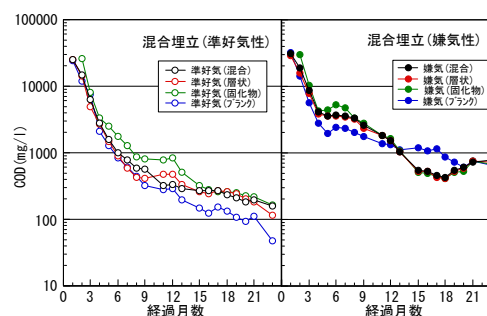


図 25 浸出水中の COD の経時変化

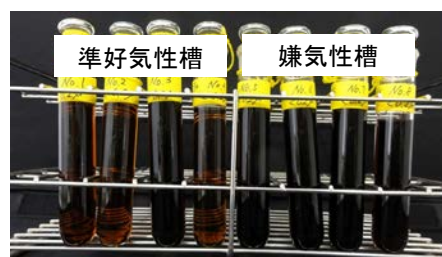


図 26 埋立 3 ヶ月後の浸出水

ii. 浸出水中的の水銀の経時変化

埋立実験槽から流出した浸出水の水質（pH、Cl⁻、COD 等）の経時変化から、降雨による洗出し現象や有機物の分解、及び実験槽底部の滞水による影響等が確認できた中で、充填した水銀廃棄物中の水銀の挙動を検討した。

3 種類の水銀廃棄物を混合廃棄物に充填した埋立実験槽から流出した浸出水中の全水銀濃度（1 μm 以下）の経時変化を図 28 に示した。

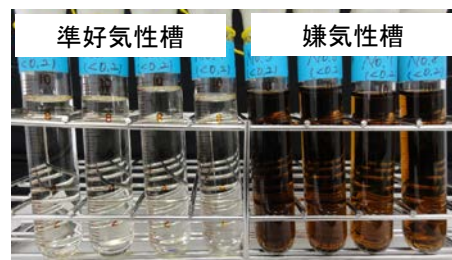


図 27 埋立 23 ヶ月後の浸出水

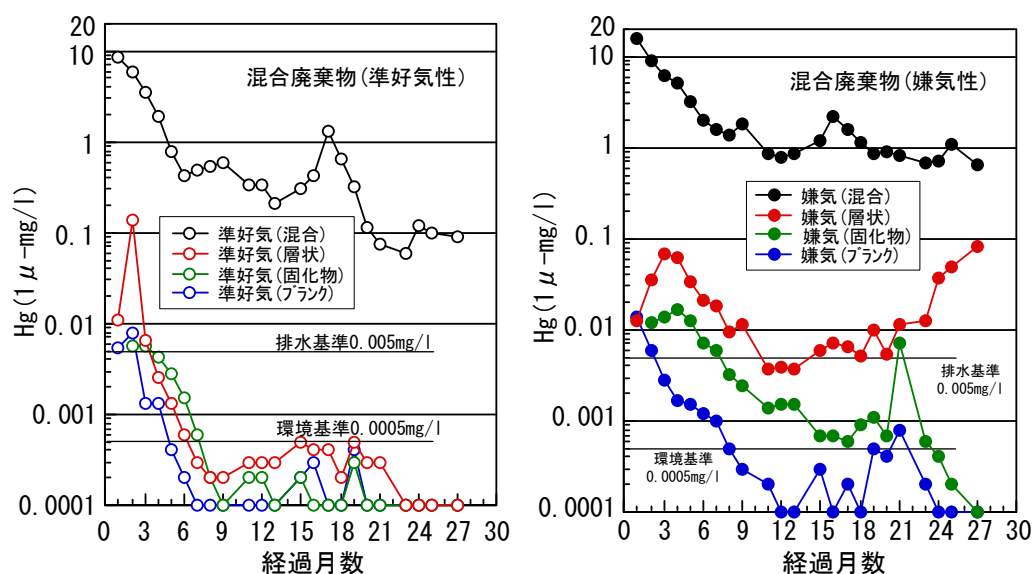


図 28 浸出水中の総水銀の経時変化

3 種類の水銀廃棄物を充填した準好気性埋立実験槽（No.1～No.4）を比較すると、黑色硫化水銀を埋立廃棄物と完全混合した No.1 槽（混合）は埋立初期に 10 mg/l、6 ヶ月後に 1 mg/l 以下まで低下し、その後は変動を繰り返しながら、2 年後には 0.01～0.03 mg/l まで低下する傾向にあったが、排水基準値以下までは低下しなかった。これは、廃棄物と黑色硫化水銀を完全混合しているため、実験開始直後の埋立初期は実験槽内が不安定であり、降雨による洗出しによって、実験槽下層部から SS 性の水銀が浸出水へ流出してきていることが想定される。また、実験槽が安定してきた状態でも、排水基準値を超えて流出していることから、黑色硫化水銀中に微量存在する溶解性水銀も流出していることが想定された。これに対し、黑色硫化水銀を埋立実験槽の中央部に一塊でまとめて充填した No.2 槽（層状）と黑色硫化水銀のセメント固化物（以下、固化物と略す）を充填した No.3 槽（固化物）から流出した浸出水中的の水銀は、埋立初期に No.2 槽が 0.07 mg/l、No.3 槽が 0.006 mg/l 検出され、No.1 槽と同様に洗い出しによる水銀の流出が想定された。しかし、埋立 3 ヶ月以降は排水基準値以下、埋立 6 ヶ月後には環境基準値（0.0005 mg/l）以下となり、埋立 2 年後以降は不検出となるなど、水銀が流出しなくなる傾向を示した。

一方、嫌気性埋立構造の実験槽（No.5～No.8）においては、黑色硫化水銀を廃棄物と完全混合した No.5 槽（混合）は埋立初期に 20 mg/l と高濃度で検出され、1 年後には 1 mg/l 前後まで低下しているものの、27 ヶ月の現時点まで 1 mg/l 前後で推移する等、浸出水中の水銀濃度が継続して流出する傾向にあった。

また、同条件の準好気性埋立実験槽（No.1 槽）と比較しても、浸出水中の水銀濃度は嫌気性埋立構造の No.5 槽の方が高濃度で検出されていた。これは、嫌気性埋立実験槽（No.5 槽）の底部が 15cm 常に滞水しているため、廃棄物と浸出水との接触時間が長く、降雨による洗出し時に SS 性水銀や溶解性水銀が流出してきたことが主な要因と考えられる。黑色硫化水銀を実験槽中央部に充填した No.6 槽（層状）は埋立 3 ヶ月の 0.07 mg/l をピークに徐々に低下し、埋立 1 年後には一時的に排水基準以下まで低下したものの、その後、0.005 mg/l～0.07 mg/l まで上昇する等、他の実験槽と異なる傾向を示した。その要因として、図 29 に No.6 槽の浸出水中の水銀（1 μm 以下）と溶解性水銀（0.2 μm 以下）の経時変化を示した。図より、No.6 槽の水銀濃度が徐々に高くなってきた埋立 1 年後以降を見ると、溶解性水銀や SS 性水銀（1 μm ～0.2 μm ）が同程度流出する傾向が継続して起きている。これに対し、同条件の準好気性埋立構造の No.2 槽は溶解性水銀の流出よりも SS 性水銀の流出が大きい結果を比較すると、No.2 槽が洗出しによる微量の SS が直接流出しているのに対し、No.6 槽は滞水部に一旦堆積した SS 性粒子中の水銀と、pH が弱アルカリによる溶解性水銀（例えば、二硫化水銀等）が流出してきたことが考えられるが、今後の経過状況から判断する必要があると考える。

嫌気性埋立構造に固化物を充填した No.7 槽は埋立初期から半年間は排水基準を超えて流出しているが、その後は徐々に低下し 2 年後には環境基準以下まで低下する傾向を示した。

次に、浸出水中に流出した形態別水銀（SS 性水銀と溶解性水銀）の累積流出量の経時変化を図 30 に示した。埋立初期は前述したように実験槽内が不安定なため、溶解性水銀（0.2 μm 以下）、と SS 性水銀（0.2～1.0 μm ）が同程度流出する傾向にあるが、埋立 23 ヶ月間に浸出水中に流出した形態別水銀累積量は準好気性埋立構造（No.1、No.2）が溶

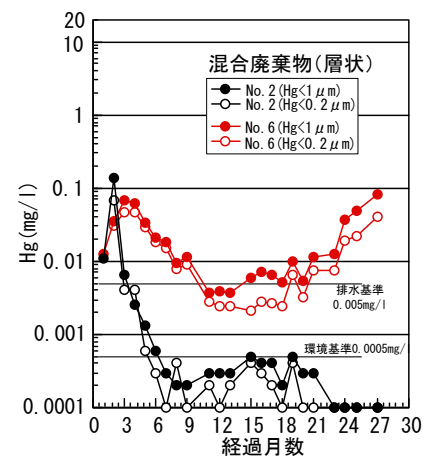


図 29 埋立実験槽(No.2, No.6)の形態別水銀の流出状況

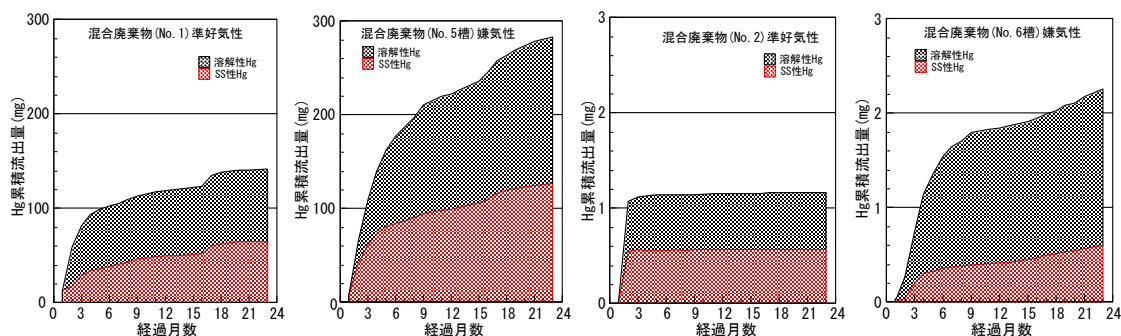


図 30 浸出水中の形態別水銀の累積流出量（準好気性：No.1, 2、嫌気性：No.5, 6）

溶解性水銀≒SS 性水銀であるのに対し、嫌気性埋立構造（No.5、No.6）は溶解性水銀＞SS 性水銀の傾向を示した。また、完全混合した混合型（No.1 槽、No.5 槽）の浸出水への流出量は嫌気性埋立構造の方が溶解性水銀も SS 性水銀も、準好気性埋立構造の約 2 倍流出量となっているが、層状型（No.2 槽、No.6 槽）では嫌気性埋立実験槽の No.6 が溶解性水銀主体の流出となっていることが確認できた。

iii. 浸出水中の水銀のメチル化について

水銀は無機水銀の置かれている環境条件によってメチル水銀に変化する可能性があることから、水銀廃棄物を他の廃棄物と一緒に埋立処分した場合、水銀廃棄物中の諸条件によってメチル化する可能性が懸念される。本実験では水銀廃棄物の埋立実験において「水銀のメチル化」を確認するため、有機物として燃え殻に下水汚泥の堆肥化物が 20% 含まれた混合廃棄物を埋立実験材料として使用した。また、有機物の置かれている環境を好気的な環境（準好気性埋立構造）と嫌気的な環境（嫌気性埋立構造）を設定した。これらの条件下で、流出した浸出水中のメチル水銀濃度と全水銀濃度を測定した結果を図 31 に示した。浸出水中のメチル水銀濃度は準好気性埋立実験槽群（No.1～No.4 槽）が $1\mu\text{g/l}$ 以下、嫌気性埋立実験槽群（No.5～No.8 槽）が $10\mu\text{g/l}$ 以下で、検出限界値以下または極微量検出された。また、検出されたメチル水銀濃度は全水銀濃度の $1/100 \sim 1/1000$ と非常に低い濃度であり、浸出水中の全水銀と同様に埋立実験の経過とともに徐々に低下していることから、埋立実験期間中に埋立実験槽内でメチル水銀が生成している状況を確認できなかった。更に、廃棄物のみの埋立実験槽（No.4、No.8 槽）においても、微量のメチル水銀が検出されていることから、実験に使用した汚泥中に極低濃度のメチル水銀が存在していることも想定された。

これらの実験結果から、本埋立実験ではメチル化した水銀が生成した可能性は低いことが想定された。

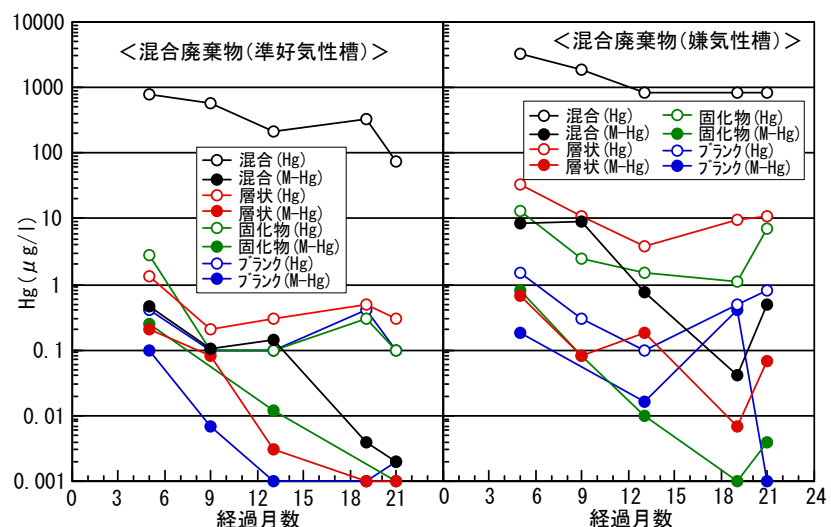


図 31 浸出水中の全水銀とメチル水銀の経時変化（混合廃棄物）

iv. 埋立実験槽上部からの気化水銀発生特性

混合廃棄物を充填した埋立実験槽 8 基（No.1～No.8）の実験槽上部から発生した気化水銀の発生濃度の経時変化を図 32 に示した。槽上部から気化水銀が検出された埋立実験槽は廃棄物と黑色硫化水銀を完全混合した No.1 槽が $300 \sim 2,000 \text{ ng/m}^3$ 、No.5 槽が $10 \sim 1,500 \text{ ng/m}^3$ と、大気環境基準を超える濃度で検出された。一方で、混合廃棄物のみを充填した埋立実験槽（No.4 槽、No.8 槽）は 10 ng/m^3 以下の検出であることから、発生した気化水銀は黑色硫化水銀に起因している事

が確認できた。また、他の埋立実験槽は気化水銀が低濃度で検出されたものの、大気環境基準値（ 40 ng/m^3 ）以下で、大気中の濃度と同程度であった。このことから、気化水銀が発生した No.1 槽と No.5 槽は黒色硫化水銀が実験槽表面に存在するため、比較的高い濃度で検出されているのに対し、黒色硫化水銀が廃棄物層中に存在し槽表面に露出していない場合は、廃棄物による気化水銀の大気拡散を抑制している事が想定された。図 33 に気化水銀濃度と温度（外気温）の関係を示したが、温度が高くなると槽上層部に発生した気化水銀濃度も高く検出されていることから、埋立実験槽においても気化水銀と温度間に正の相関がある事が確認できた。

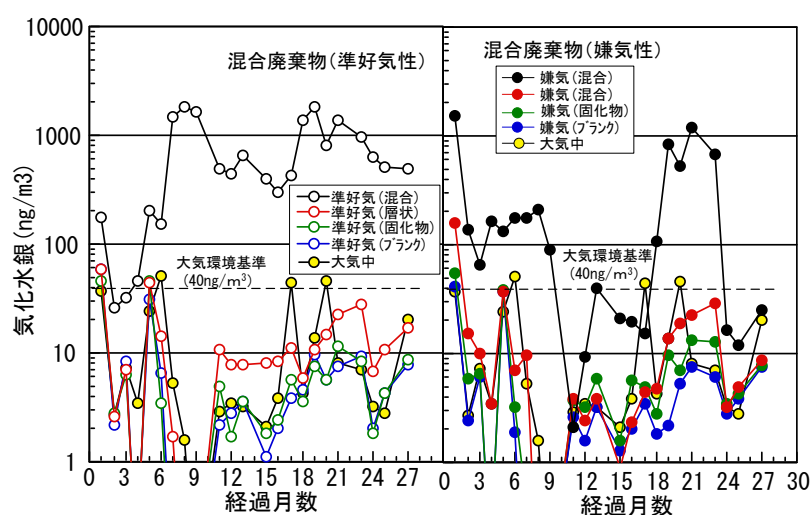


図 32 埋立実験槽上部からの気化水銀発生濃度の経時変化

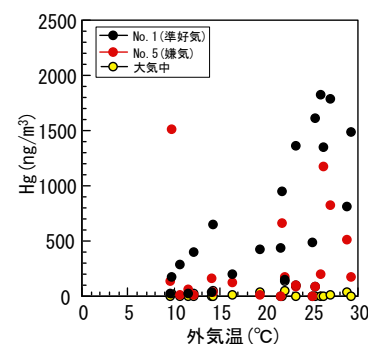


図 33 気化水銀と温度の関係

v. 埋立実験における水銀収支

埋立実験槽に充填した水銀廃棄物と埋立廃棄物中の全水銀量に対し、埋立実験開始から 27 ヶ月間に浸出水に流出した水銀量と、実験槽上部からの気化水銀として大気拡散した量から、浸出水と大気拡散として流出した水銀流出率を求めた結果を表 25 に示した。浸出水への水銀流出が最も多かったのは、黒色硫化水銀と廃棄物を完全混合した No.1 槽と No.5 槽で、水銀充填量 355.3 g に対し、浸出水への水銀流出量は $143 \text{ mg} \sim 298 \text{ mg}$ 、気化水銀量は 2 槽とも 0.001 mg 以下であった。実験槽系外への水銀流出率は No.1 槽が 0.04% 、No.5 槽が 0.084% となり、充填した全水銀のほとんどが埋立地内に残存し、ほとんど系外に流出していないことが確認できた。また、埋立構造の違いでは No.1 槽 < No.5 槽 < 準好気性埋立実験槽の方が系外へ流出しにくいことが確認できた。更に、3 種類の水銀廃棄物の埋立手法の違いでは、準好気性埋立実験槽が固化物 (No.3 槽) < 層状 (No.2 槽) < 混合 (No.1 槽) であり、嫌気性埋立実験槽においても同傾向にあった。

また、本実験では水銀の系外への流出は気化水銀としての大気拡散量は小さく、大部分が浸出水への流出であった。

表 25 水銀廃棄物の埋立実験における水銀の収支（27ヶ月間）

実 験 槽			水銀量	水銀充填量 (g/槽)				浸出水への水銀 流出量 (27ヶ月)		気化水銀の大気 拡散量 (27ヶ月)		実験槽系外への 流出量 (27ヶ月)	
				燃え殻	下水汚泥 堆肥化物	黒色硫 化水銀	合計	(mg)	(%)	(mg)	(%)	(mg)	(%)
混合 廃棄物	準 好 気 性	No. 1	硫化水銀 (混合型)	0. 0030	0. 0045	355. 3	355. 3	143. 2	0. 040	0. 00016	<0. 00001	143. 2	0. 040
		No. 2	硫化水銀 (層状型)			355. 3	355. 3	1. 17	0. 0003	<0. 00001	<0. 00001	1. 17	0. 0003
		No. 3	硫化水銀固化体 (層状型)			421. 5	421. 5	0. 13	<0. 0001	<0. 00001	<0. 00001	0. 13	<0. 0001
		No. 4	ブランク			—	0. 0075	0. 10	1. 33	<0. 00001	<0. 00001	0. 10	1. 33
	嫌 気 性	No. 5	硫化水銀 (混合型)	0. 0030	0. 0045	355. 3	355. 3	297. 7	0. 084	0. 00006	<0. 00001	297. 7	0. 084
		No. 6	硫化水銀 (層状型)			355. 3	355. 3	3. 42	0. 0010	<0. 00001	<0. 00001	3. 42	0. 0010
		No. 7	硫化水銀固化体 (層状型)			421. 3	421. 3	0. 53	0. 0001	<0. 00001	<0. 00001	0. 53	0. 0001
		No. 8	ブランク			—	0. 0075	0. 13	1. 73	<0. 00001	<0. 00001	0. 13	1. 73

浸出水中のHg濃度が<0.0001mg/lの場合は0.0001mg/lとしてHg流出量を計算した。
 廃棄物中の水銀濃度(湿潤):燃え殻=0.11mg/kg, 下水汚泥堆肥化物=0.66mg/kg

以上、埋立地における水銀の系外への流出は浸出水への流出と実験槽上部からの大気拡散が想定されたが、27ヶ月間の埋立実験では埋立地系外への水銀流出率から、水銀廃棄物中の水銀の系外への流出は浸出水への流出が主体であるが、その流出量は極めて小さく、ほとんどが埋立地内に残存し、流出しにくいことが想定された。

b. 実験 2（埋立廃棄物の違いによる水銀廃棄物中の水銀の流出抑制）

水銀廃棄物の管理型処分場への埋立処分を想定する場合、対象となる埋立廃棄物(産業廃棄物)の種類によって、水銀廃棄物中の水銀の流出が促進されるケースと抑制されるケースが考えられる。そこで、実験 2 では水銀に関する既存の埋立研究から、焼却灰(燃え殻)による水銀の吸着特性等を考慮し、水銀廃棄物と燃え殻単独の埋立実験を実施し、実験 1 の混合廃棄物との埋立実験と比較検討することで、埋立廃棄物の違いによる水銀廃棄物中の水銀の流出抑制効果について検討した。本実験における諸条件は実験 1 の結果から、水銀廃棄物を廃棄物と完全混合した条件下での浸出水への水銀流出が高かったことから、水銀廃棄物と燃え殻単独又は混合廃棄物の完全混合下における水銀の流出抑制効果を検討した(表 8 中の混合廃棄物槽: No.1, No.5、燃え殻単独槽: No.9、No.11 の埋立実験槽で検討)。

i. 水銀以外の浸出水

埋立実験は黒色硫化水銀が埋立廃棄物の異なる環境下に置かれている。図 34 に浸出水の pH、

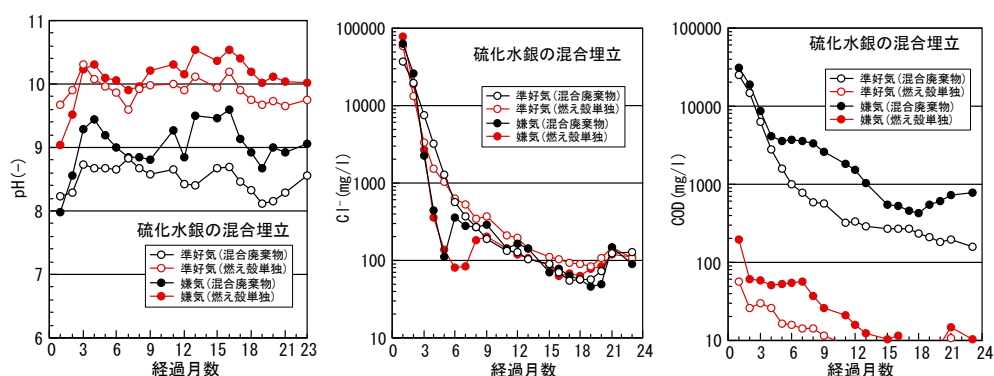


図 34 埋立廃棄物の違いによる浸出水水質の経時変化

Cl⁻、COD の経時変化を示した。燃え殻単独の埋立実験槽では浸出水中の pH が準好気性埋立実験槽（No.9）が 10 前後、嫌気性埋立実験槽（No.11）が 10～10.5 の範囲で呈し、アルカリ領域で推移した。これに対し、燃え殻と汚泥の混合廃棄物の pH は準好気性埋立実験槽が 8.5 前後、嫌気性埋立実験槽が 9～9.5 の範囲で変動する等、燃え殻単独の埋立実験槽の方が pH は若干高い傾向にあった。また、燃え殻単独又は混合廃棄物の両廃棄物とも、準好気性埋立実験槽よりも嫌気性埋立実験槽の方が pH は高い傾向にあり、これは、嫌気性埋立実験槽底部の廃棄物の一部（15cm）が常に滞水し、滞水部からのアルカリ成分の洗い出しによるものと考えられる。Cl⁻は埋立初期に 4 万 mg/l～8 万 mg/l 検出され、嫌気性埋立実験槽の方が半年間に亘って準好気性埋立実験槽よりも洗い出しによる濃度低下が大きい、埋立 12 ヶ月後には全槽とも 200 mg/l 前後まで低下していることから、埋立廃棄物中の溶解性成分の洗い出しがある程度終了し、緩慢な流出へ移行していることが想定される。COD は燃え殻単独の場合は埋立初期に準好気性埋立実験槽が 60 mg/l 以下、嫌気性埋立実験槽が 200 mg/l であり、埋立構造の違いによる有機物の分解状況の違いが確認できるが、埋立 1 年後には両槽とも 10 mg/l 前後まで低下する傾向にあった。これに対し、燃え殻と汚泥を混合した混合廃棄物の場合は埋立初期に COD が 3 万 mg/l 前後検出されるなど、汚泥中の有機物が浸出水中の COD に大きく影響していることが確認できる。また、COD が 4,000 mg/l 前後まで低下すると、埋立構造の違いが顕著に現れ、埋立 23 ヶ月後には準好気性埋立実験槽が 200 mg/l 前後、嫌気性埋立実験槽が 500～800 mg/l まで低下する傾向を示した。

ii. 浸出水中の水銀の経時変化

埋立廃棄物の違いによる浸出水水質は Cl⁻の経時変化から溶解性成分が 1 年間で大部分が洗い出されている状況の中、埋立構造の違いによる pH や COD への影響が認められた。そこで、埋立廃棄物の違いが浸出水への水銀流出にどの程度影響しているかを確認するため、図 35 に浸出水中の水銀の経時変化を示した。埋立廃棄物の違いによる水銀の流出は、混合廃棄物を充填した埋立実験槽において、準好気性埋立実験槽が埋立初期に洗出し等により浸出水中の水銀が約 10 mg/l 検出され、その後は 0.1 mg/l 前後まで低下しているのに対し、嫌気性埋立実験槽は滞水による影響を受け埋立初期に浸出水中の水銀は 20 mg/l 弱検出され、埋立 2 年後には 1 mg/l 前後まで低下しているものの、水銀の流出傾向は準好気性埋立実験槽＜嫌気性埋立実験槽となっている。このため、黑色硫化水銀を混合廃棄物と完全混合した埋立手法では、両埋立構造とも浸出水中に高濃度の水銀が流出し、排水基準（0.005 mg/l）を満足する状況にない結果となっている。これに対し、燃え殻に黑色硫化水銀を完全混合した場合は、浸出水中の水銀濃度が 0.1 mg/l を超える状況になく、黑色硫化水銀は混合廃棄物よりも燃え殻単独で埋立処分した方が浸出水への水銀の流出を 1/100～1/10 に抑制することが可能であることが分かった。これは、水銀に関する既存文献⁴⁵⁾より可溶化した水銀が焼却灰に吸着し、溶出しにくい傾向があることから、燃え殻が水銀を吸着している可能性が高い。一方、混合廃棄物は COD

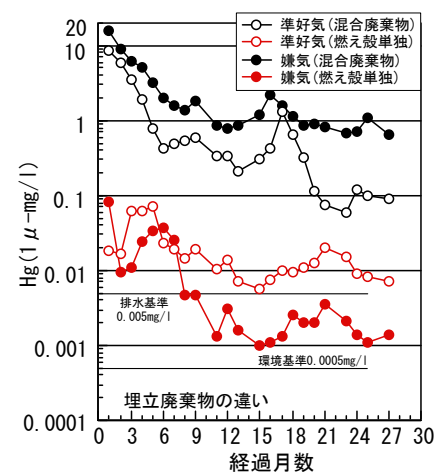


図 35 浸出水中の水銀の経時変化

等の有機成分が多量に存在するため、水銀の吸着阻害を受けていることが考えられた。また、燃え殻に黑色硫化水銀を埋立処分した条件下で、埋立 9 ヶ月目以降に浸出水中の水銀が準好気性埋立実験槽よりも嫌気性埋立実験槽の方が低下し、嫌気性埋立実験槽は排水基準値以下まで低下する等、混合廃棄物と異なる傾向を示した。これは、黑色硫化水銀は不溶性であるが、両埋立実験槽とも pH が 10～11 の範囲にあることから、アルカリ領域では過剰の硫黄イオンと共に二硫化水銀イオンとなって溶解する可能性がある。pH は嫌気性埋立実験槽の方が高いため二硫化水銀がより多く生成しているものと思われるが、底部の燃え殻が滞水状態にあるため、一旦、二硫化水銀となった水銀が滞水部で再度、水銀の硫化物化が起きて早期に流出した可能性が高いと想定された。

更に、図 36 に浸出水中に流出した水銀を溶解性水銀 ($0.2 \mu\text{m}$ 以下) と SS 性水銀 ($0.2 \mu\text{m} \sim 1 \mu\text{m}$) に分離し、浸出水への 23 ヶ月間に亘る水銀の累積流出量を示した。混合廃棄物では両埋立実験槽とも埋立半年間で大部分の水銀が流出し、SS 性水銀 < 溶解性水銀と流出量は溶解性水銀の方が若干多い傾向にあった。これに対し、燃え殻単独の水銀累積流出量は混合廃棄物よりも約 1/100 程度の流出量であり、燃え殻の方が水銀流出しにくい傾向にある。また、混合廃棄物と同様に埋立半年間に大部分が流出する等、初期の洗い出しによって流出する傾向にあった。一方で、

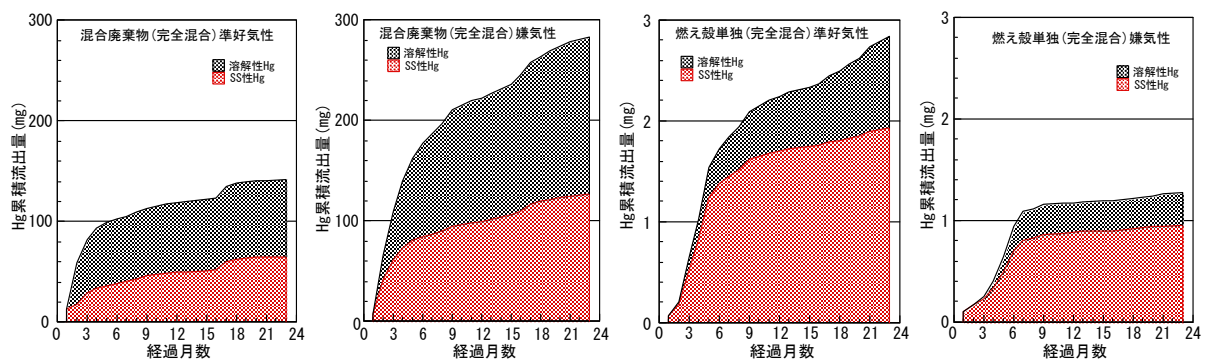


図 36 埋立廃棄物の違いによる浸出水中の溶解性 Hg と SS 性 Hg 特性

燃え殻の流出は溶解性水銀 < SS 性水銀であり、SS 性水銀による流出が大部分を占めていた。これは、黑色硫化水銀中の溶解性水銀が埋立実験槽内の燃え殻層部を浸透・流出する際に燃え殻に吸着されている事が考えられた。更に、埋立構造別では、嫌気性埋立実験槽 < 準好気性埋立実験槽であり、特に SS 性水銀が低いことから、実験槽底部で水銀の流出を抑制している傾向にあった。従って、黑色硫化水銀を埋立処分した場合は燃え殻の方が水銀流出抑制対策には適している事が想定された。

次に、浸出水中に流出した全水銀とメチル水銀の経時変化を図 37 に示した。浸出水中のメチル水銀濃度は埋立初期に混合廃棄物の嫌気性埋立実験槽が $10 \mu\text{g/l}$ 、準好気性埋立実験槽と燃え殻の両埋立実験槽は $1 \mu\text{g/l}$ 以下で検出限界値又は極低濃度で検出されるなど、メチル水銀濃度は燃え殻 < 混合

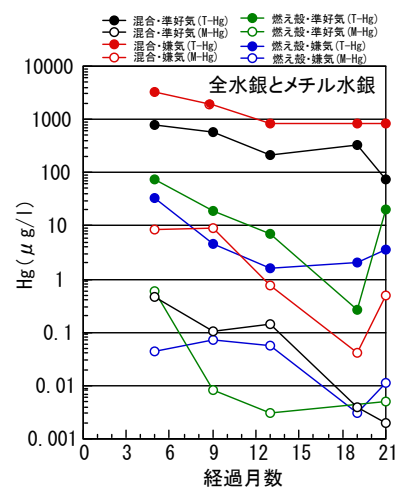


図 37 埋立廃棄物の違いによるメチル水銀の経時変化

廃棄物の傾向を示した。また、検出されたメチル水銀濃度は全水銀濃度の 1/100～1/1000 と非常に低く、徐々に低下する傾向にあった。従って、混合廃棄物や燃え殻を黒色硫化水銀と混合した埋立条件下でもメチル水銀が生成している可能性は小さかった。

iii. 埋立実験槽上部からの気化水銀発生特性

埋立実験槽上部に発生した気化水銀の経時変化と温度の関係を図 38 に示した。黒色硫化水銀を混合廃棄物や燃え殻と完全混合した場合、どの埋立条件下でも気化水銀が 10～2,000 ng/m³ の範囲で検出され、大気環境基準（40 ng/m³）を超えて発生していた。また、気化水銀濃度と温度の関係も正の相関が確認されたことから、黒色硫化水銀が廃棄物層表面に存在する場合は燃え殻や混合廃棄物に関係なく、気化水銀が発生する傾向にあった。

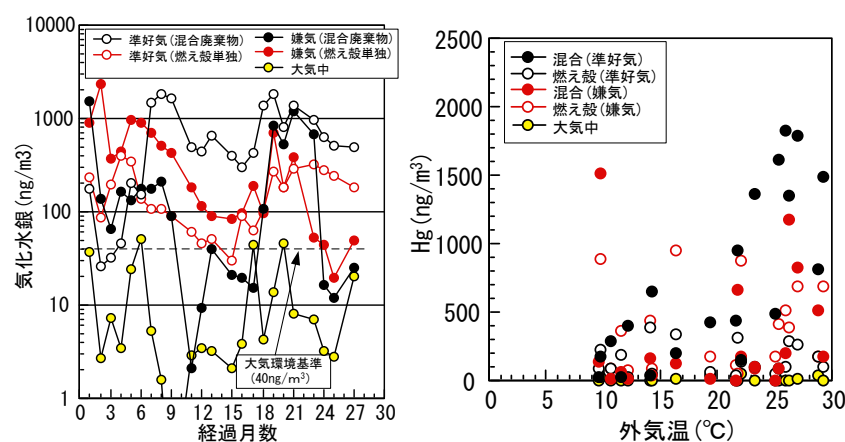


図 38 埋立廃棄物の違いによる気化水銀の経時変化と温度の関係

iv. 埋立廃棄物が異なる場合の水銀収支

黒色硫化水銀と混合廃棄物又は燃え殻を混合充填した埋立実験槽から、埋立地系外へ流出した 27 ヶ月間の水銀流出率を表 26 に示した。埋立地系外への水銀流出は浸出水への流出量と気化水銀の大気拡散量で、それらを比較すると、全埋立実験槽で浸出水への流出が大部分を占めていた。また、埋立実験槽系外への水銀流出率は混合廃棄物 (No.1、No.5) が 0.04～0.08%、燃え殻 (No.9、No.11) が 0.0004～0.0008%と、全埋立実験槽とも水銀がほとんど埋立実験槽内に残存し流出していなかった。更に、埋立廃棄物の違いによる水銀流出率を比較すると、燃え殻は混合廃棄物の 1/100 の流出率で、燃え殻の方がより流出しにくい傾向にあることが確認できた。

表 26 埋立廃棄物の違う埋立実験における水銀収支

実験槽	水銀量	水銀充填量 (g/槽)				浸出水への水銀流出量 (27ヶ月)		気化水銀の大気拡散量 (27ヶ月)		実験槽系外への流出量 (27ヶ月)	
		燃え殻	下水汚泥堆肥化物	黒色硫化水銀	合計	(mg)	(%)	(mg)	(%)	(mg)	(%)
No. 1	混合廃棄物 (準好気性)	0.0030	0.0045	355.3	355.3	143.2	0.040	0.00016	<0.00001	143.2	0.040
No. 5	混合廃棄物 (嫌気性)			355.3	355.3	297.7	0.084	0.00006	<0.00001	297.7	0.084
No. 9	燃え殻 (準好気性)	0.0037	—	355.3	355.3	3.00	0.0008	<0.00001	<0.00001	3.00	0.0008
No. 11	燃え殻 (嫌気性)			355.3	355.3	1.30	0.0004	<0.00001	<0.00001	1.30	0.0004

浸出水中のHg濃度が<0.0001の場合は0.0001mg/lとしてHg流出量を計算した。
 廃棄物中の水銀濃度 (湿潤): 燃え殻=0.11mg/kg, 下水汚泥堆肥化物=0.66mg/kg

2) 水銀廃棄物からの気化に関する基礎実験

本実験では、水銀廃棄物（黒色硫化水銀、固化物）、燃え殻、汚泥からの気化水銀の発生特性を検討した。図 39 に 1 週間に亘る気化水銀発生実験の結果を示す。10℃、30℃、50℃の環境下で発生した気化水銀量は黒色硫化水銀が 0.1 ng～11 ng、固化物が 40 ng～1,450 ng、燃え殻 0.3 ng～7.2 ng、汚泥が 0.3 ng～11 ng で、 $r^2 = 0.86$ 以上の相関関係が得られた。次に、各実験試料の 1 日当たりの気化水銀発生量と温度の関係を図 40 に示した。各実験試料とも 1 日当たりの気化水銀発生量は指数関数で表現できるなど、水銀廃棄物（黒色硫化水銀と固化物）中の水銀

の気化量は温度環境に影響を受けることが確認できた。また、気化水銀発生量は黒色硫化水銀、燃え殻、汚泥が 1 週間で 10 ng 程度であったが、固化物は 1,450 ng と気化水銀発生量が非常に高かった。本セメント固化体は低アルカリセメントを用いたものであり、固化体試験においては普通セメントよりはヘッドスペース値は低かった。これは、デシケータ内で固化物を除く実験試料 30 g～50 g をシャーレに入れて実験を実施したのに対し、固化物（7.8 cm 立方体）をそのままデシケータ内に設置し実験を行ったことから、気化水銀発生量の差は実験試料量や気化水銀が発生する表面積の違いが影響していると考えられたが、今後、検討する必要がある。更に、黒色硫化水銀のセメント固化物に対する気化水銀対策は、固型化の製造プロセスの中で埋立処分する前処理として固型化物の表面を洗浄し、表面に付着する微量の硫化水銀を除去することで、気化水銀の発生量を抑制し、同時に、埋立処分後の浸出水への水銀流出を抑制する可能性も考えられる。このため、製造した固化物の洗浄による気化水銀の除去効果について検討しておく必要がある。

3) 考察

水銀廃棄物の埋立処分に伴う水銀の流出特性について、27 ヶ月間に亘って実験 1（3 種類の水銀廃棄物の埋立手法の違いによる水銀の流出特性）と実験 2（埋立廃棄物の違いによる水銀廃棄物中の水銀の流出抑制効果）の研究内容で検討した結果を以下にまとめた。

3 種類の水銀廃棄物と混合廃棄物（燃え殻+汚泥）の埋立実験において、①黒色硫化水銀を混合廃棄物と完全混合した場合は、埋立構造（準好気性、嫌気性）に関係なく、浸出水中の水銀が長

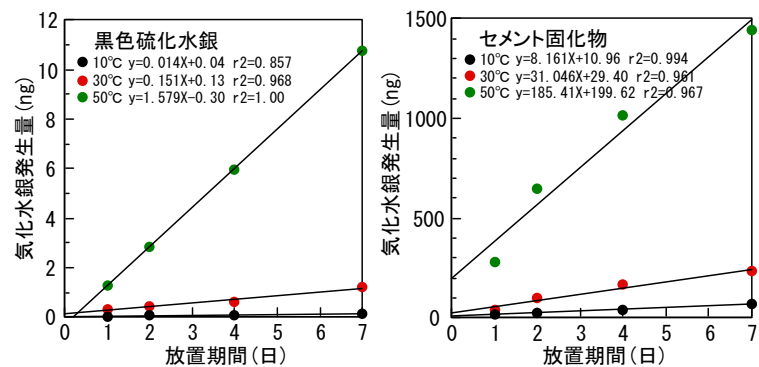


図 39 水銀廃棄物からの気化水銀発生量特性（放置期間）

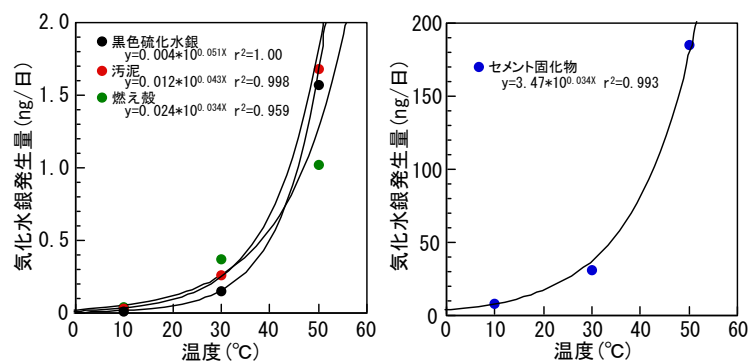


図 40 水銀廃棄物からの気化水銀発生特性（温度との関係）

期に亘って排水基準値 (0.005 mg/l) を超えて流出していることから、埋立手法として「埋立不適」であった。②埋立実験槽中央部に黒色硫化水銀を一塊でまとめて埋立処分した場合は、準好気性埋立実験槽が埋立初期を除いて浸出水中の水銀濃度が環境基準以下まで低下することから、埋立時の対策が必要な「条件付き埋立可能」と考えられる。一方、嫌気性埋立実験槽は排水基準値を超えて水銀が流出する傾向にあることから「埋立不適」であった。③黒色硫化水銀のセメント固化物の埋立実験槽中央部への埋立処分を想定した場合、準好気性埋立実験槽はほとんど排水基準値又は環境基準値以下であり「埋立適正」であった。嫌気性埋立実験槽では埋立初期の対策が可能であれば「条件付き可能」であった。

次に、前述した3種類の水銀廃棄物の埋立実験では、黒色硫化水銀と廃棄物を完全混合した条件では浸出水への水銀流出が高かったことから、黒色硫化水銀と埋立廃棄物（混合廃棄物又は燃え殻）を完全混合した場合の埋立廃棄物の違いによる水銀の流出抑制効果を検討した。浸出水への水銀の流出は燃え殻・嫌気性槽<燃え殻・準好気性槽<混合廃棄物・準好気性槽<混合廃棄物・嫌気性槽の順となった。燃え殻・嫌気性槽は埋立1年後に排水基準値以下となっているが、その他の条件では排水基準値を超える水銀が流出したことから、黒色硫化水銀を埋立廃棄物と完全混合する埋立手法は「基本的には埋立不適」であった。一方、浸出水へ流出した水銀濃度は燃え殻が混合廃棄物の1/100程度の濃度で検出されていたことから、水銀廃棄物を埋立処分する場合は「燃え殻への埋立処分」の方が水銀の流出を抑制することが確認できた。

本実験における浸出水中のメチル水銀濃度は極低濃度で検出されているが、徐々に低下する傾向にあったことから、埋立実験期間中にメチル水銀が生成している状況は確認できなかった。

埋立実験槽上部から発生した気化水銀は、黒色硫化水銀を廃棄物と完全混合した条件下で、温度の影響を受けながら大気環境基準値 (40 ng/m³) を超える濃度で検出されたが、その他の埋立条件では大気中の気化水銀濃度と同程度の発生量であった。このため、気化水銀の発生は埋立実験槽上層部の表層部に黒色硫化水銀が存在する場合は気化水銀が発生し、黒色硫化水銀が廃棄物層中に存在し露出していない場合は気化水銀の大気発生量を抑制していることが確認できた。

3種類の水銀廃棄物を混合廃棄物や燃え殻とともに埋立処分した場合、浸出水への水銀流出や水銀の大気拡散によって埋立地系外へ流出した水銀量は浸出水への流出が大部分を占めが、充填水銀量に対する水銀流出率は最大で0.1%以下であり、水銀廃棄物中の水銀はほとんど埋立実験槽内に残存し、流出しにくいことが確認できた。

水銀廃棄物や埋立廃棄物からの気化水銀発生特性を検討した結果、埋立実験に使用した黒色硫化水銀、同セメント固化物、燃え殻、汚泥は、多少ではあるが気化水銀が発生しており、全ての実験試料において温度との関係が確認できた。また、固化物からの1週間の気化水銀量は1,450 ngで、他の実験試料の値10 ngと比較して非常に高かった。その要因として、使用した実験試料量や気化水銀が発生する実験試料の表面積の違いが影響している可能性が考えられたが、固化物から多量に気化水銀が発生していることから、埋立処分時の水銀負荷を削減するためにも、固化物の製造プロセスにおいて気化水銀の発生を抑制する手段を検討する必要がある。また、埋立処分前の固化物の洗浄対策は、同時に浸出水への水銀流出抑制対策としても重要と考えられることから、効果的な対策の1つになりうる。

以上、3種類の水銀廃棄物と廃棄物の埋立実験および気化水銀の基礎実験結果から、水銀廃棄物の管理型処分場への埋立処分を想定すると、①水銀廃棄物は黒色硫化水銀のセメント固化物は

「埋立処分可能」である。②水銀廃棄物中の水銀流出抑制する廃棄物は「燃え殻単独」が効果的である。③水銀廃棄物は準好気性埋立構造を堅持した管理型処分場で、埋立廃棄物層の中層域から上層域のエリアが適切である。④黒色硫化水銀を埋立処分する場合は「適切な埋立管理の条件付きで③の条件を満足」することが必要である。⑤黒色硫化水銀のセメント固化物は製造プロセスで、固化物に付着している黒色硫化水銀を洗浄除去することが、埋立処分時の水銀流出負荷削減対策として「効果あり」の可能性があり、今後の検討する必要がある。

(3) 実処分場の調査

1) コアサンプル中水銀濃度

表 27 に各処分場における水銀濃度の平均値、最大値、最小値を示す。A 処分場の 3 地点におけるコアサンプルの平均水銀含有量は、No.1 で 210 ng/g、No.2 で 280 ng/g、No.3 で 340 ng/g であり、いずれの地点でも、総水銀含有量に大きな差異は見られなかった。本処分場では、1985 年に調査がなされており、その報告書ではコア中の総水銀含有量は実測されていないが、400 ng/g 程度と推定されており、ほぼ同レベルであることが確認された。

表 27 各処分場におけるコアサンプル中総水銀濃度

	A処分場			B処分場						C処分場		
	No.1	No.2	No.3	No.1-1	No.1-2	No.2	No.3	No.4	No.5	No.1	No.2	No.3
平均値 (ng/g)	210	280	340	1300	720	5600	240	1200	300	2500	3100	2200
最大値 (ng/g)	910	950	670	3800	2700	21000	800	6400	1300	6100	5200	6800
最小値 (ng/g)	16	60	86	240	31	83	55	34	55	120	720	310
サンプル数	16	19	10	9	14	10	10	10	10	10	10	15

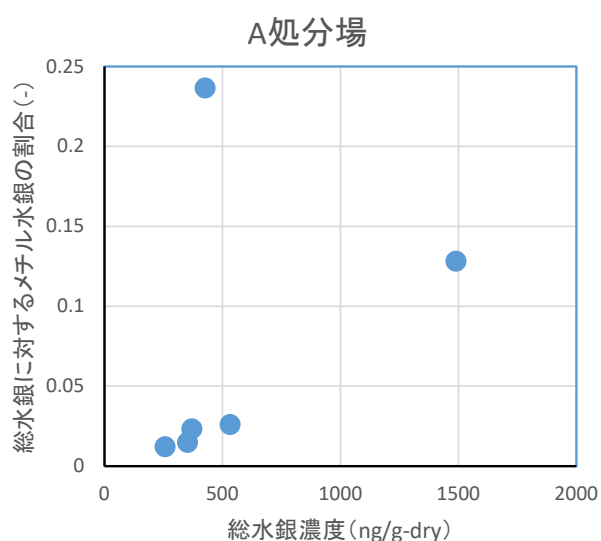
B 処分場におけるコアサンプルの平均水銀含有量は、240～5,600 ng/g で大きなばらつきがあった。A 処分場よりは大きく、最大値は 21,000 ng/g のサンプルも存在した。全 63 データの平均は 1,500 ng/g であった。飛灰中の水銀濃度について、著者らの調査（未発表）においては、一般廃棄物焼却施設で 580～15,000 ng/g であったこと、また、過去の水銀含有製品の消費量等⁴⁶⁾を考えると 21,000 ng/g という値は飛灰処理物の値として十分考えられる水銀濃度である。B 処分場は焼却残渣の埋立が行われていることから、その濃度が A 処分場に比べて高くなったと思われる。次に、C 処分場においては、No.1～3 でいずれも 2,500、3,100、2,200 ng/g と 3 処分場の中では最も高い値であった。これは、C 処分場が比較的水銀含有量が多い焼却残渣を主に埋め立てているためと考えられる。また、B 処分場と比べて最大、最小の範囲が小さく、比較的均質であることも示唆された。以上より、処分場においては、ごみ種により水銀含有量に違いがあり、焼却灰・飛灰が増加することにより、コアサンプル中の水銀濃度も増加することがわかった。水銀濃度の深さ方向のプロファイルは地点により様々で、多くは覆土が廃棄物層ではないことから濃度が低く、深さ方向の途中で濃度の高い層がある傾向が見られた。また、ある発生源から大気経由で重金属汚染がある場合は表層に高く、下層に行くほど低い分布を示すが、そのような傾向は認められなかった。水銀濃度の深さ方向のプロファイルは、微生物解析の結果とともに図 44～図 46 に示す。本調査では、10,000 ng/g 以上のホットスポットは 2 か所存在し、いずれも深さ方向の途中の廃棄物層で認められた。柳瀬らは、廃乾電池が埋め立てられた処分場を模擬して、20 年間の水銀挙動

を検証した結果、浸出水への水銀流出は 0.2% と非常に低く、90% 以上の水銀が埋立地内に残存することを明らかにしている⁴⁷⁾。よって、今回のホットスポットは、局所的に飛灰等の水銀含有廃棄物が存在していたためと推測され、憶測の域を出ないが、その位置は埋め立された当初から変化していないと考えられた。

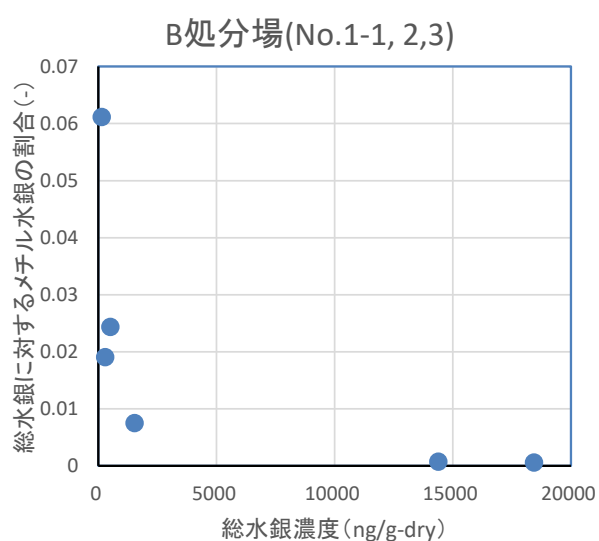
2) コアサンプル中メチル水銀濃度と水銀濃度の関係

図 41 に各処分場における総水銀濃度とメチル水銀濃度の割合を示す。A 処分場のみ異なった挙動を示した。A 処分場においては、総水銀濃度とメチル水銀濃度の割合にはある一定の比例関係があるように伺える。また、A 処分場では 2 点が特異的に 20% を超える割合で存在するホットスポットがあった。この時点での濃度は 190 ng/g 及び 100 ng/g のメチル水銀濃度であり、高い値であった。他は 5% 未満であった。B、C 処分場においては総水銀とメチル水銀濃度の割合は反比例の関係にあった。多くは、2、3% 程度以下の割合であり、基本的には総水銀濃度によらず、ほぼメチル水銀濃度は一定の値であった。B 処分場 (No.1-1、2、3) においては、6~12 ng/g、C 処分場では 7~16 ng/g、B 処分場 (No.1-2、4、5) では、ND~6 ng/g であった。メチル水銀はすべてのコアサンプルに対して分析しているわけではないので、その分布について確実に言えるわけではないが、上層、下層の廃棄物層や土壌層に近い層で濃度が高いというわけでもない。したがって、後述する微生物の存在との関係も明確ではなかった。van Faassen は土壌のメチル含有量は総水銀の 1% 以下であると報告している⁴⁸⁾。この値よりもやや高いサンプルも見受けられた。これは後述するように廃棄物処分場においてはメチル化、還元は生じるが、脱メチル化が生じにくいことから蓄積量が多くなり、総水銀に対する割合が高くなっているのではないかと推測された。また、総水銀からメチル水銀への転換が必ずしも行われた結果とは言えず、当初より廃棄物層に存在した可能性もあった。

(a) A 処分場



(b) B 処分場 (No.1-1、2、3)



(c) C 処分場

(d) B 処分場 (No.1-2、4、5)

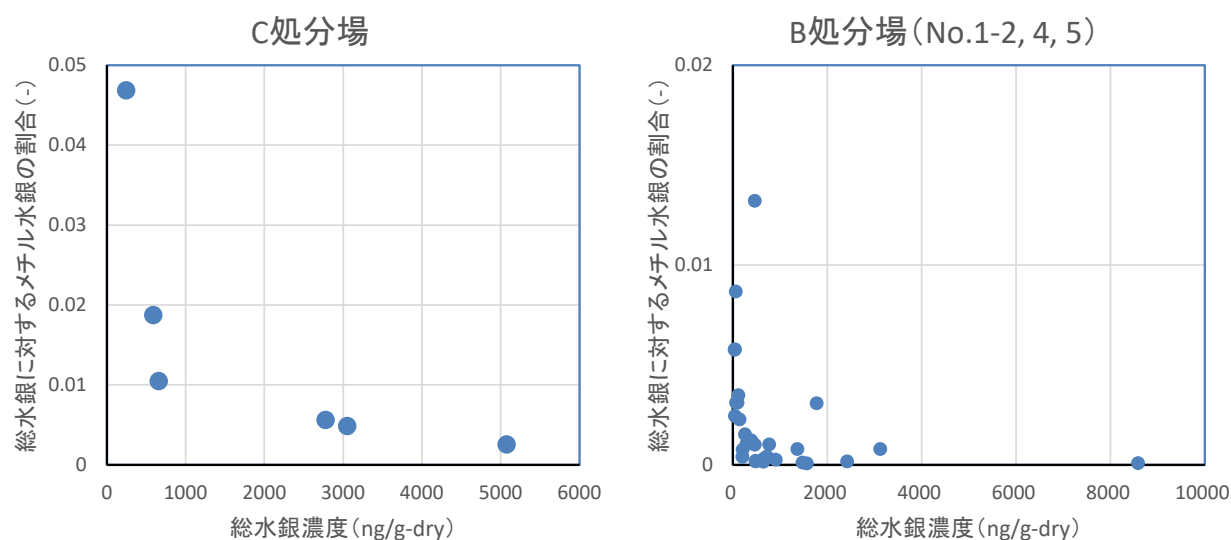


図 41 各処分場における総水銀濃度と総水銀に対するメチル水銀の割合の関係

3) 共存元素と水銀濃度の関係

共存元素について蛍光 X 線分析を行った。最も割合が高い酸素は、いずれの地点、いずれのコアサンプルにおいても、40～50%程度であり、多くの成分が酸化物の形態で存在することが予想された。炭素もいずれの地点でも比較的高い割合であった。覆土層や旧地盤では低い傾向が見られ、廃棄物層では黒色の特徴を示すコアで高い傾向が見られた。つまり、有機系廃棄物が多く存在したコアに炭素が残存していると推察された。ただし、大きな木など腐食していない有機系廃棄物については破碎過程で除外されていることに留意する必要がある。一方、ケイ素もいずれの地点でも比較的高い割合であった。炭素の割合が高いコアで、ケイ素の割合が低いように、反比例の関係が見られた。ケイ素の割合には土質が影響すると予想された。C 処分場ではカルシウムが他の A、B 処分場に比べて高く、焼却残渣主体の埋立であることが裏付けられた。

次に、共存元素と水銀濃度との相関を調べた。相関係数が 0.5 以上の元素を抽出し、その結果を表 28 に示す。網掛けしている所は相関図を描いた際にプロットが分離しており、本来の相関が疑われる部分である。各コアで相関が比較的高い部分の廃棄物層は様々であるため、一定の相関は得られていないが、2 つのコアで正負が同じで 2 か所で見られた元素は C、Cl、O だけであった。C は有機炭素のみを表すわけではないが、有機炭素であれば吸着能を持つと考えられる。また、Cl については埋立処分している間に雨水による洗浄効果により廃棄物層中で濃度が変化していると考えられ、実際、表層では低く、下層でのみ検出されるケースも多かった。また、水銀が水溶性である場合、同時に移動することも考えられたが、後述する溶出試験では全く溶出しないことから、時間経過とともに Cl 濃度分布ができたことがたまたま水銀濃度分布と一致したケースで相関を示したと考えられた。O については負の相関であるため、酸化物が多くなるにつれて水銀が低くなることを考えると、水銀を含有しない廃棄物や土層が多い場合に負相関が認められたと考えられた。基本的には廃棄物層は土壌とは異なり、コアサンプル内の元素は様々であることや経年変化により層中元素が移動することも想定されるので、共存元素から水銀の挙動を予測することは難しいことがわかった。

表 28 各処分場のコアサンプル中元素と水銀濃度との相関関係

元素	A処分場			B処分場						C処分場		
	No.1	No.2	No.3	No.1-1	No.1-2	No.2	No.3	No.4	No.5	No.1	No.2	No.3
Ni	0.78						0.59					
C		0.60	0.55	0.65						0.54		
Cl		0.60	0.63	0.56		-0.63			0.58	0.68		
O			-0.54	-0.74						-0.64	-0.59	
P			0.65							0.66	0.61	
S			0.61	0.50						-0.57	-0.67	
Ti			-0.53	-0.70						0.56	0.86	
Al				-0.64						0.58		-0.57
Fe				-0.65			0.88			0.72		
Zn										0.64	0.71	
K										0.60		
Cu										0.68		0.56
Cr										0.70		
Br										0.62	0.55	
Co										0.52		
Ca				0.77							0.75	
Si				-0.57							-0.86	
Mg						0.58					0.72	
Pb											0.84	
Ba											0.87	0.57
Sr				0.52							0.76	
Mn									0.67			

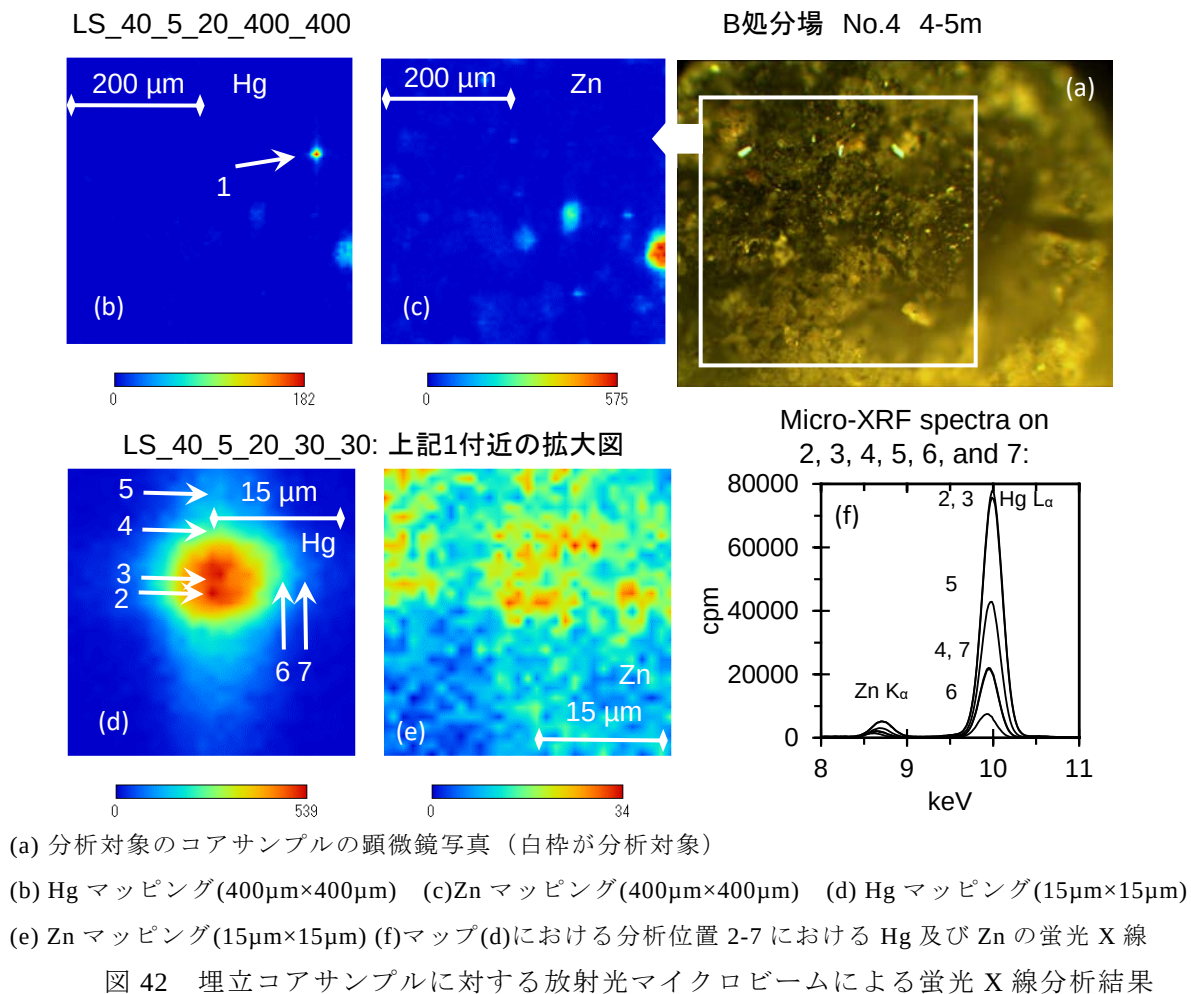
4) コアサンプル中水銀の化学形態

環告 13 号試験については、A、B、C 処分場から採取されたいずれのコアサンプルについても水銀の溶出は 1 µg/L であり、すべて埋立判定基準以下であった。上記の水銀濃度から考えても、飛灰等が含まれてはいるが処分する際にキレート等で処理されその安定化処理が維持されている、あるいはキレートが分解したとしても水銀は固定化されたままであることがわかった。つまり、水銀は非常に安定したまま処分場の中では存在することがわかった。

次に、コアサンプルに対して、放射光を利用したマイクロビーム蛍光 X 線分析及び X 線吸収端近傍構造分析を実施した。B 処分場、C 処分場から水銀濃度が高いコアサンプルを数種選び、顕微鏡で観察して、視野を決めた後、分析した（図 42(a)）。20 か所以上の探索の結果、B 処分場の No.4 の 4-5 m のコアサンプルにおいて、図 42(b)の 1 の位置に示すように水銀濃度が高い箇所を発見できた。4-5 m のコアサンプルは平均 11.6 mg/kg と高く、また、3 回の測定では 9.4~25.8 mg/kg と水銀濃度のばらつきが大きいサンプルであった。埋立処分場では一般に亜鉛濃度の方が高く、蛍光線のエネルギー位置が近いため、水銀と間違えやすいため、亜鉛についても同様に分析しているが、図 42(c)に示すように水銀濃集している箇所に亜鉛の濃度が高いようには見えない。図 42(b)の 1 の位置を拡大して、蛍光 X 線マッピングを行ったものが、図 42(d)である。10-15 µm ほどの粒子に水銀が濃集していた。図 42(e)に示すように亜鉛も同じように粒子状に見えるが、図 42(f)に示すように明らかに水銀の Lα 線の方が Zn の Kα 線よりも大きく、水銀濃集粒子であることが確認された。

次に、図 42(d)の 2-7 の 6 点に対して、マイクロビーム X 線吸収端近傍構造（XANES）を実施した。図 43(a)には 2-7 の箇所の XANES スペクトル、図 43(b)にはその XANES スペクトルの微分

スペクトルを、図 43 (c)には標準物質の XANES スペクトル、図 43 (d)にはその XANES スペクトルの微分スペクトルを示す。6 つのスペクトルの違いは小さく、同じような化学形態で存在していると推測されるが、4 および 5 はスペクトルの立ち上がり（エッジ）が他の 4 点よりも僅かに高エネルギー側にシフト、形状もやや異なっていた。つまり、中心の 2、3 の位置からやや化学形態を変化させていることが示唆された。通常、エッジが高くなる方が価数は大きくなることからすると外側の方がやや酸化されている可能性があった。図 43(c)の標準物質と比べると、標準物質 9 種中には単独でスペクトル形状が合致するものはなかった。標準物質スペクトルの線形組み合わせによりサンプルのスペクトルを表すと、金属水銀、塩化水銀 (HgCl_2)、硫化物が主成分となった。中川⁴⁹⁾によると、水銀化合物を直接放出した苛性ソーダプラントや貯木所および鉱山などの跡地の土壌には残留水銀として、金属水銀、 HgCl_2 、硫化水銀などが存在すると報告されている。したがって、廃棄物層においてこれらの物質が存在することは矛盾がないと考えられるが、サンプルのバルクでの溶出特性から考えると、金属水銀及び HgCl_2 は考えにくく、硫化物で存在する可能性が最も高いと考えられた。キレートで処理されたものと考えた場合この結果は矛盾せず、硫化物であれば、安定して存在していると考えられた。



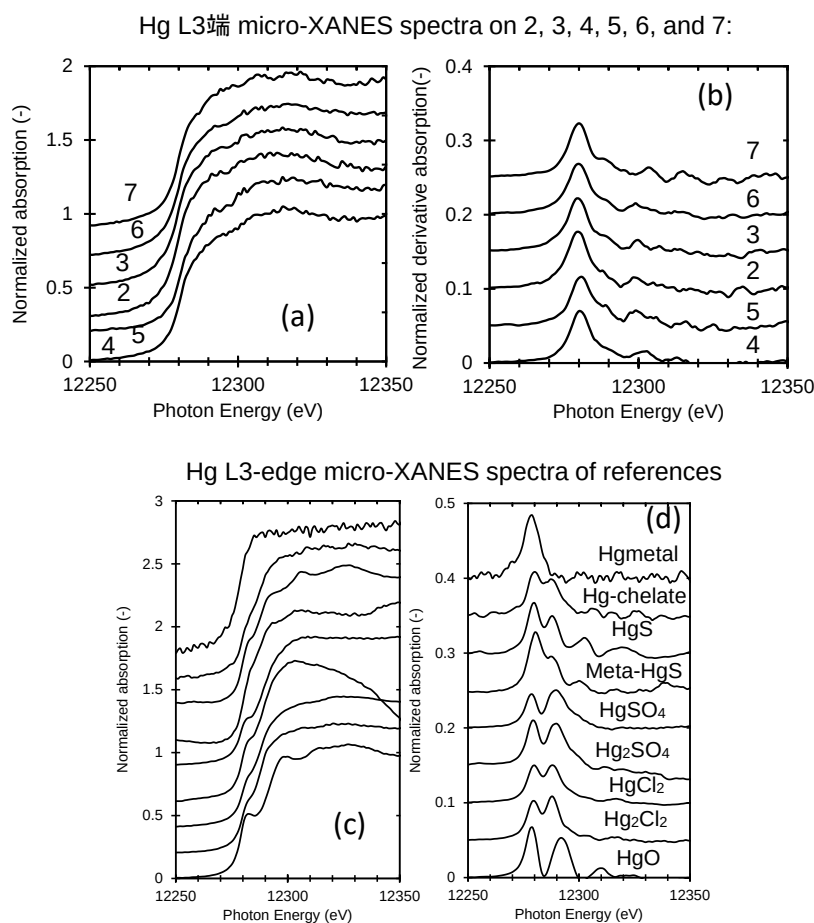


図 43 埋立コアサンプルに対する放射光マイクロビームによる蛍光 X 線分析結果
(a) 2-7 の箇所のサンプルの XANES スペクトル、(b) サンプルの XANES スペクトルの微分スペクトル、(c) 標準物質の XANES スペクトル、(d) 標準物質の XANES スペクトルの微分スペクトル

5) コアサンプル中の微生物解析

真正細菌総量を表す指標として、16S rRNA 遺伝子をターゲットに定量した。その結果、A～C 処分場の合計 12 地点のコアサンプルから検出された 16S rRNA 遺伝子コピー数を表 29 に整理した。C 処分場の No. 2 を除き、おおむね $10^7 \sim 10^9$ (copies/g-wet) の範囲にあった。真正細菌 (16S rRNA 遺伝子コピー数) について、深さ方向に関して特徴的な分布は見られなかった。また、Lee ら⁵⁰⁾は嫌氣的な水田土壌 (10 mm 以深) の 16S rRNA 遺伝子コピー数は約 7.0×10^8 (copies/g-soil) であることを報告しており、本調査で得られた結果は同程度か、1～2 桁少ない結果であった。生ごみや廃木材などが埋め立てられていない C 処分場では、特にごみ層において DNA 抽出量が極端に少なかった。これは、有機物濃度が低く、pH が高い強アルカリ性が予想される C 処分場では微生物の増殖が抑制され、ごみ層が微生物の生息に不適な環境であったためと考えられる。

各調査地点の標的遺伝子コピー数および総水銀含有量の鉛直分布を図 44～図 46 に示す。総水銀含有量 (T-Hg) については、深さ方向の分布に関して系統的な特徴は見られなかったが、いくつかの地点では表層 (覆土層) と地盤に近い層で濃度が低く、中層 (約 4～8 m 付近) にホットスポットの存在が確認された。

A 処分場では、*hgcA* 遺伝子および *merA* 遺伝子が多く検出され、*merB* 遺伝子は検出されても定量下限値未満のサンプルが多かった。B 処分場では、平成 27 年度と平成 28 年度にボーリング調査を実施したが、調査年度によって標的遺伝子の分布に違いがあった。*merB* 遺伝子については、

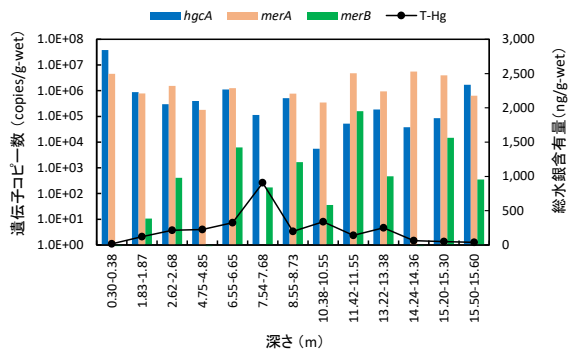
A 処分場と同様に、検出されても定量下限値未満のサンプルが多かった。平成 27 年度の B 処分場における調査では、*hgcA* 遺伝子が多く検出された一方、*merA* 遺伝子については定量下限値未満のサンプルが多かった。平成 28 年度の B 処分場における調査では、*merA* 遺伝子が多く検出された一方、*hgcA* 遺伝子については定量下限値未満のサンプルが多く、平成 27 年度の傾向とは逆となった。C 処分場では、DNA 抽出量が少なかったが、表層（盛土層）付近で *hgcA* 遺伝子が多く検出された。

表 29 各調査地点で検出された 16S rRNA 遺伝子コピー数

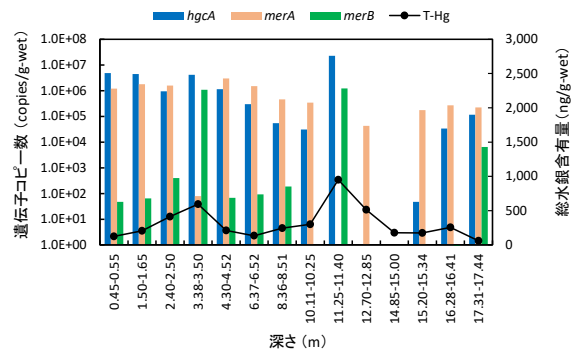
処分場	地点	16S rRNA 遺伝子コピー数 (copies/g-wet)			サンプル数	調査年度
		平均	最小	最大		
A	No.1	2.8E+08	1.5E+07	7.1E+08	13	H26 年度
	No.2	5.0E+08	5.0E+06	2.1E+09	13	H26 年度
	No.3	8.6E+07	8.1E+06	1.5E+08	8	H26 年度
B	No.1-1	1.0E+08	2.5E+07	2.4E+08	6	H27 年度
	No.1-2	4.5E+07	1.7E+05	9.5E+07	14	H28 年度
	No.2	4.1E+07	1.3E+06	1.3E+08	5	H27 年度
	No.3	8.6E+07	1.4E+07	1.5E+08	4	H27 年度
	No.4	2.5E+07	1.9E+05	6.1E+07	10	H28 年度
	No.5	5.0E+07	1.8E+05	2.1E+08	10	H28 年度
C	No.1	6.8E+07	1.5E+05	1.4E+08	2	H27 年度
	No.2	6.0E+03	6.0E+03	6.0E+03	1	H27 年度
	No.3	1.6E+08	2.4E+04	4.7E+08	3	H27 年度

総括すると、ボーリング調査を実施した埋立処分場では、水銀のメチル化に関与する *hgcA* 遺伝子が広く分布していた。Liu ら³³⁾は水田土壌の表層（0-80 cm）において *hgcA* 遺伝子コピー数が $10^6 \sim 10^8$ (copies/g-dry soil) 程度であったと報告している。本調査では 10^7 (copies/g-wet) を超えるサンプルもいくつかあったが、総じて 1~2 桁低いものであった。実際に、埋立処分場からメチル水銀が検出されており、条件さえ整えば処分場内で水銀のメチル化が進行する可能性はある。水銀の還元に関与する *merA* 遺伝子は解析に供した多くのコアサンプルで検出され、廃棄物層で定量下限未満となったコアサンプル数は少なかった。このことから、水銀イオン (Hg^{2+}) を金属水銀 (Hg^0) に還元する *merA* 遺伝子は処分場内に広く分布していることが明らかとなった。したがって、水銀が廃棄物層から水中に移行すると、水銀イオン (Hg^{2+}) は還元（気化）されて、大気中に放出されているのではないかと考えられる。なお、水銀の酸化に関与する *katG* 遺伝子が知られているが、本調査ではリアルタイム PCR 法による定量解析していないため、水銀の微生物学的な酸化・還元のバランスについては不明である。水銀の脱メチル化に関与する *merB* 遺伝子は、廃棄物層の多くのコアサンプルで検出されたものの、そのほとんどが定量下限未満であったため、水銀の微生物学的な脱メチル化は起きていないことが示唆された。

(a) No.1



(b) No.2



(c) No.3

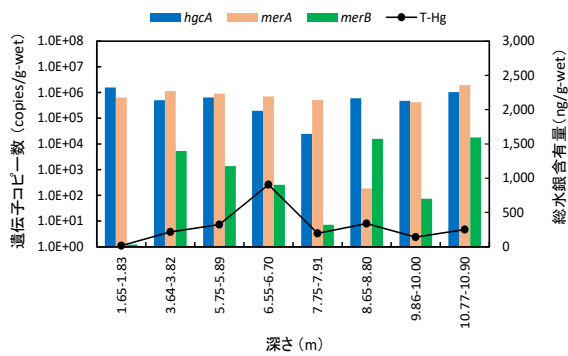
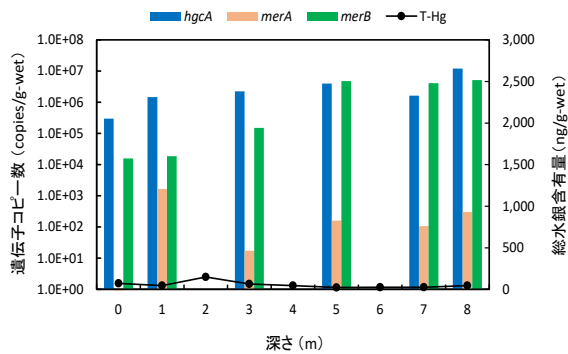
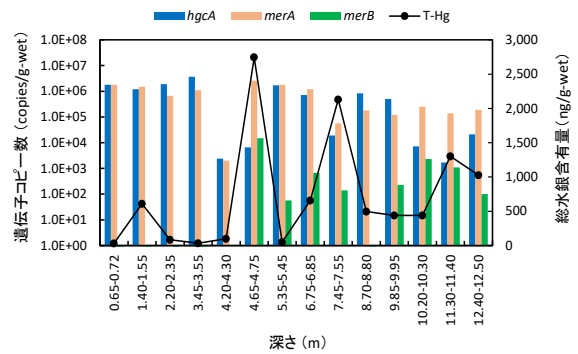


図 44 A 処分場における標的遺伝子コピー数と総水銀含有量 (T-Hg) の鉛直分布

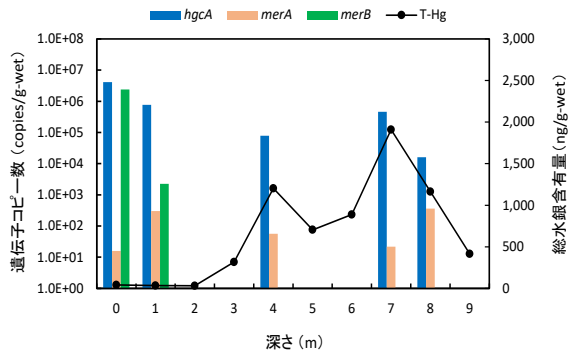
(a) No.1-1



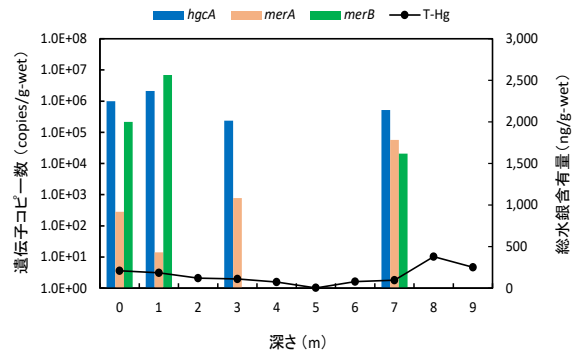
(b) No.1-2



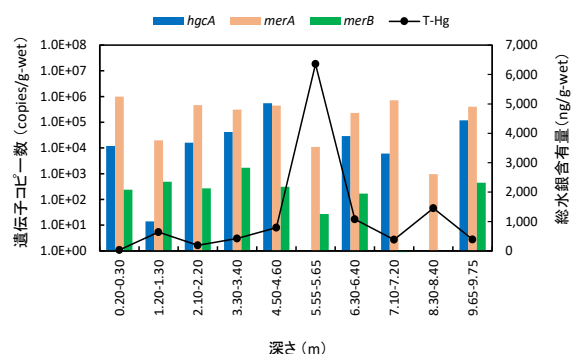
(c) No.2



(d) No.3



(e) No.4



(f) No.5

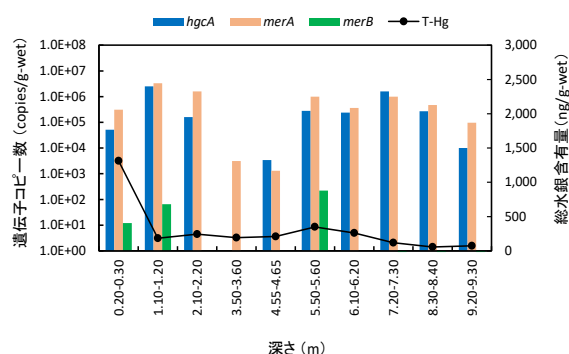
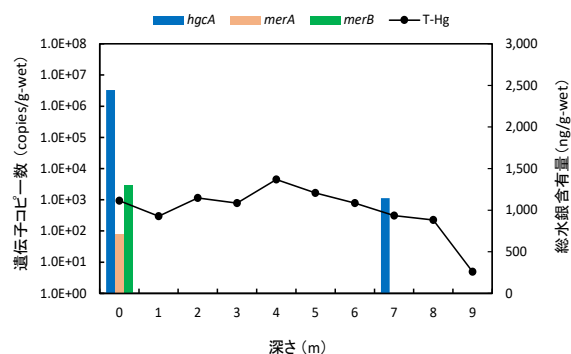
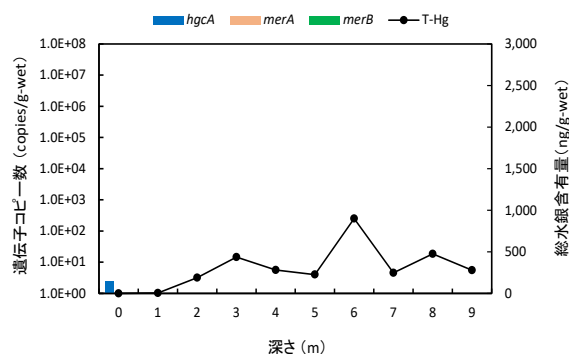


図 45 B 処分場における標的遺伝子コピー数と総水銀含有量 (T-Hg) の鉛直分布

(a) No.1



(b) No.2



(c) No.3

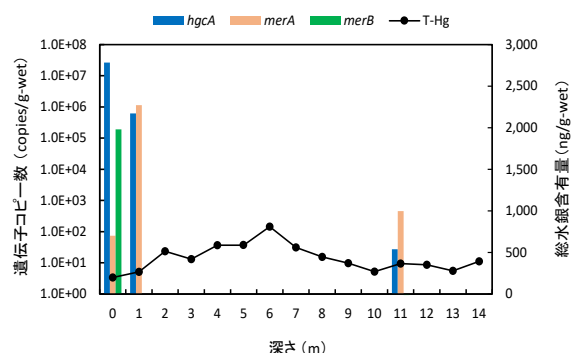


図 46 C 処分場における標的遺伝子コピー数と総水銀含有量 (T-Hg) の鉛直分布

6) ボーリング孔内ガス及び浸出水中水銀濃度

表 30 に A 処分場におけるボーリング孔内ガス中水銀濃度を示す。本手法だと基本的には金属水銀のみを測定していることになるが、その範囲は 9~1,000 ng/m³であった。No.1 で 2016 年 10 月に 1,000 ng/m³が検出されているが、No.1 の平均は 250、No.2 は 200、No.3 は 230 ng/m³と大きな差はなかった。

表 31 に B と C 処分場の各地点における定期調査の基本結果を示す。B 処分場はいずれの地点も嫌気雰囲気であり、硫化水素やメタン濃度が高くなる場合があった。これは埋立地内浸出水に

おける ORP の結果と一致している。B、C 処分場では、NIC 法、OH 法といった特別な方法で水銀測定を実施することから、各地点のボーリング孔内ガス中の水銀濃度を測定する前にその埋立処分場付近のバックグラウンド値を測定した。その結果、B 処分場では NIC 法が 3.8 ng/m³、OH 法が 4.7 ng/m³、C 処分場では NIC 法が 2.4 ng/m³、OH 法が 2.5ng/m³であった。環境省ホームページ内の環境 GIS 中の有害大気汚染物質モニタリング結果から⁵¹⁾、2014 年の全国環境大気中水銀濃度の平均は 1.9 ng/m³、最大が 11 ng/m³で最小が 0.1 ng/m³であったことから、やや高めであるが、ほぼ通常のバックグラウンドの値と同程度の値が検出されたと言える。また、全国での測定方法が金アマルガム法であることからその差異も測定値に含まれると考えられた。

表 30 A 処分場におけるボーリング孔内ガス中水銀濃度

ガス中水銀濃度		2015年5月	2015年7月	2015年8月	2015年11月	2015年12月	2016年3月	2016年5月	2016年10月	2017年1月
No.1	Hg(ng/m ³)	170	9	110	29	120	70	640	1000	85
	2m孔内温度	21	30	30	26	17	9	25	25	12
No.2	Hg(ng/m ³)	290	24	200	400	65	16	400	280	100
	2m孔内温度	20	28	29	25	17	11	26	25	15
No.3	Hg(ng/m ³)	440	59	240	460	55	38	460	180	140
	2m孔内温度	24	34	29	25	15	8	28	25	11

表 31 B、C 処分場におけるボーリング孔内ガス等基本特性

項目	日時	B処分場						C処分場
		No.1-1	No.1-2	No.2	No.3	No.4	No.5	No.3
天候	2016年1月	晴れ時々雨	-	晴れ時々雨	曇り	-	-	晴れ
	2016年5月	曇り	-	曇り	雨	-	-	曇り時々雨
	2016年10月	曇り	-	曇り	曇り	-	-	晴れ
	2016年12月	晴れ	曇り	晴れ	晴れ	曇り	曇り	曇り時々雨
	2017年2月	曇り	曇り	曇り	曇り	晴れ	晴れ	曇り時々晴れ
温度	2016年1月	12.6	-	12.6	11.9	-	-	5.3
	2016年5月	31.1	-	30.6	27	-	-	28.7
	2016年10月	24.4	-	21.8	26.3	-	-	20
	2016年12月	20.8	14.1	15.7	12.2	16.1	12.1	12.3
	2017年2月	11.9	16.5	13	13.6	16.1	13.6	4.9
湿度 (%)	2016年1月	-	-	-	-	-	-	-
	2016年5月	50.4	-	53.0	54.9	-	-	42.5
	2016年10月	52.4	-	54.3	40.8	-	-	63.3
	2016年12月	27.9	45.5	41.0	52	38.5	48.6	56.4
	2017年2月	67.4	29.3	82.4	75.4	30.8	35.7	55.4
気圧 (hpa)	2016年1月	-	-	-	-	-	-	-
	2016年5月	1008.3	-	1006.9	1010.8	-	-	971.9
	2016年10月	1013.6	-	1014.6	1015.3	-	-	976.1
	2016年12月	1018.2	1026.3	1015.9	1016.3	1023.8	1024.5	976
	2017年2月	1004.9	1021.5	1002.5	1002.4	1024.3	1025.8	975.5
H ₂ S (ppm)	2016年1月	0.5	-	12.5	<0.1	-	-	<0.1
	2016年5月	2.5	-	0.5	<0.1	-	-	<0.1
	2016年10月	2	-	<0.1	1	-	-	<0.1
	2016年12月	0.8	<0.1	1.1	2	0.2	0.5	<0.1
	2017年2月	<0.1	<0.1	1	7	5	<0.1	<0.1
CH ₄ (%)	2016年1月	2.66	-	6.52	-	-	-	0.25
	2016年5月	7.05	-	3.63	5.31	-	-	ND
	2016年10月	8.51	-	10.36	11.1	-	-	ND
	2016年12月	11.76	ND	5.99	20.47	31.17	ND	ND
	2017年2月	7.88	12.85	ND	35.46	20.19	ND	ND

ボーリング孔内ガス中の結果を表 32 に示す。これらの値はいずれも先に求めたバックグラウンド値を減じたものである。OH 法によるボーリング孔内ガス中水銀濃度は 26～2,100 ng/m³で、平均 780 ng/m³であった。これに対し、NIC 法では 52～9,700 ng/m³で高めの値が検出され、平均 1,100 ng/m³であった。両処分場ともに A 処分場よりは高い濃度であった。これまで、日本においては高橋らが東京湾内に設置された一般廃棄物最終処分場において、埋立ガス中の水銀濃度を測定しており、50～19,000 ng/m³といった数値を報告している⁵²⁾。また、アメリカの処分場においても同様の埋立ガス中水銀濃度の測定が行われているが、高い場合であると 10,000 ng/m³といった数値が報告されている⁵³⁾。したがって、9,700 ng/m³という濃度自体はその範囲内であると言えるが、都市ごみ焼却排ガスの規制値が新設では 30 µg/m³_Nであることを考えると、それほど低い値ではない。

表 32 B、C 処分場におけるボーリング孔内水銀ガス濃度

項目	日時	B処分場						C処分場
		No.1-1	No.1-2	No.2	No.3	No.4	No.5	No.3
OH法 (ng/m ³)	2016年1月	45	-	28	26	-	-	370
	2016年5月	1200	-	100	360	-	-	770
	2016年10月	2100	-	2000	1100	-	-	1500
	2016年12月	120	1100	310	510	830	270	320
	2017年2月	460	1500	360	400	1700	560	2100
NIC法 (ng/m ³)	2016年1月	1100	-	800	1000	-	-	9700
	2016年5月	440	-	890	510	-	-	5300
	2016年10月	86	-	3000	52	-	-	620
	2016年12月	140	55	160	180	120	400	90
	2017年2月	210	340	180	190	290	290	170

両者ともに濃度の桁という観点では大きく異なっていないが、OH 法と NIC 法との相関を取ったところ、相関は認められなかった。ただ、上記にバックグラウンド値の結果を示したように、両者の値はそれほど大きく異なっていない。このことから共存ガス等の影響があった可能性がある。また、B 処分場と C 処分場のボーリング孔内ガス中平均水銀濃度を比べると、OH 法では B 処分場では 720 ng/m³に対し、C 処分場では 1,000 ng/m³であった。NIC 法では B 処分場では 550 ng/m³に対し、C 処分場では 3,300 ng/m³であった。上記に示した通り、コアサンプル中の水銀濃度は C 処分場の方が高いことから、A 処分場とともに考えると、定性的に廃棄物層中濃度とガス中濃度は対応していた。ただ、B 処分場内の各地点を比べると OH 法ではその順序は明確ではなかったが、NIC 法では No.2 でボーリング孔内ガス中濃度も他の地点に比べ高い傾向があった。また、温度との関係では、温度が高くなるにつれて水銀濃度が高くなる傾向が見られた地点もあったが、明確な傾向は得られなかった。

両方法ともに形態種別測定ができるようにしていることから、各方法での金属水銀の割合を表 33 に示す。OH 法と NIC 法ではその相関は認められなかったが、両者ともボーリング孔内ガス中の水銀は平均で 75%、73%が金属水銀の形態で存在することがわかった。土壌中で還元されて金属水銀で揮発することは報告されていることから⁵⁴⁾、金属水銀で排出されることは妥当である。

また、上記の微生物解析から水銀の還元に関与する merA 遺伝子が多くのコアサンプルで見つかったことと一致している。

表 33 B、C 処分場におけるボーリング孔内水銀ガスの金属水銀の割合

項目	日時	B処分場						C処分場
		No1.-1	No.1-2	No.2	No.3	No.4	No.5	No.3
OH法 (Hg ⁰ の 割合:%)	2016年1月	59	-	69	70	-	-	96
	2016年5月	84	-	38	14	-	-	37
	2016年10月	100	-	87	99	-	-	94
	2016年12月	64	96	91	100	92	61	94
	2017年2月	29	100	100	100	100	29	36
NIC法 (Hg ⁰ の 割合:%)	2016年1月	53	-	62	57	-	-	95
	2016年5月	80	-	83	78	-	-	96
	2016年10月	86	-	94	67	-	-	90
	2016年12月	65	81	38	86	75	58	37
	2017年2月	24	76	82	67	75	100	82

また、B 処分場では特に CH₄、H₂S が認められたことから、コアサンプル中は還元雰囲気が保たれていることが容易に推測される。また、H₂S は水銀と難溶性の硫化水銀を生成することから、揮発し大気中へ到達する過程において捕捉される可能性があり、この点も B 処分場で水銀濃度が C 処分場に比べ低かった要因と考えられた。

B、C 処分場においては、ボーリング孔内浸出水の測定も行った。結果を表 34 に示す。B 処分場は地下水位が高く、常にある一定層までは水に浸かっている状態で嫌氣的な状況であった。ORP についても B 処分場では低く、嫌氣的状況を示していた。これはボーリング孔内ガスの分析において CH₄、H₂S が発生していた事実と合致した。また、pH についても C 処分場 No.3 及び B 処分場の No.5 はすでに中性域にあったが、他の B 処分場は強アルカリ域であった。総水銀濃度は B 処分場の No.2、No.3 において検出下限を上回ったが、その濃度は低く、環境基準以下であった。この点は上記の水銀形態の所でコアサンプルの環告 13 号溶出試験ではすべて 1 µg/L 以下であったことと一致していた。ボーリング孔内浸出水と水銀ガスとの相関をとるにはデータが少なく困難であった。

表 34 B、C 処分場におけるボーリング孔内浸出水の水銀濃度

項目	日時	B処分場						C処分場
		No.1-1	No.1-2	No.2	No.3	No.4	No.5	No.3
水深 (m)	2016年1月	6.8	-	8.7	6.8	-	-	-
	2016年5月	7.0	-	9.5	6.8	-	-	-
	2016年10月	6.4	-	8.8	5.8	-	-	-
	2016年12月	6.9	9.8	8.8	6.6	5.4	7.5	-
	2017年2月	7.0	10.0	9.1	5.9	5.7	7.5	4.3
ORP (mV)	2016年1月	-255	-	-483	-335	-	-	-
	2016年5月	-282	-	-463	-294	-	-	-
	2016年10月	-300	-	-355	-345	-	-	-
	2016年12月	-308	-435	-452	-350	-304	-159	-165
	2017年2月	-303	-352	-378	-287	-353	-123	-198
pH	2016年1月	9.4	-	11.9	9.9	-	-	-
	2016年5月	9.1	-	12.1	8.1	-	-	-
	2016年10月	9.6	-	11.9	10.7	-	-	-
	2016年12月	9.3	11.4	12.0	10.0	9.8	7.1	7.0
	2017年2月	10.0	11.9	12.7	9.5	12.0	6.8	6.5
DOC (mg/L)	2016年1月	68	-	13	43	-	-	-
	2016年5月	24	-	42	41	-	-	-
	2016年10月	31	-	10	4	-	-	-
	2016年12月	13	21	22	25	14	10	6
	2017年2月	13	20	21	16	19	7	29
Hg (ug/L)	2016年1月	<0.05	-	<0.05	<0.05	-	-	-
	2016年5月	<0.05	-	<0.05	<0.05	-	-	-
	2016年10月	<0.05	-	0.14	<0.05	-	-	-
	2016年12月	<0.05	<0.05	<0.05	0.06	<0.05	<0.05	<0.05
	2017年2月	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05

(4) 水銀廃棄物の地中処分時におけるリスク評価

1) 処分場セルを用いた水銀廃棄物のシミュレーション

a. 混合埋立のケース（準好気条件）

準好気性条件にて水銀固化物を混合埋立したケースにおける実験結果およびシミュレーション結果（浸出水量、浸出水の無機水銀濃度の経時変化、累積無機水銀排出量、浸出水のメチル水銀濃度の経時変化、および気相中の金属水銀濃度の経時変化）を図 47 に示す。浸出水量は測定結果とシミュレーション結果が良い一致を示しており、不飽和浸透流による水分移動がモデルによって良く記述できていることを確認した。一方で、初期のパラメータ値を用いた水銀環境動態モデルでは、水銀挙動を精度良く再現できなかった。水銀環境動態モデルでは、地中処分した水銀固化物（硫化水銀（ HgS ）ないしはそのセメント／ジオポリマー固化体）から酸化水銀（ Hg^{2+} ）が水相へ溶出することで、水銀の移動が始まる。水銀固化物および土壌表面での境膜層での水銀濃度（水銀平衡吸着濃度）を硫化水銀の溶解度（ $10,776 \mu\text{g/m}^3$ ）としていたが、この場合では浸出水中の水銀濃度が測定値と比較して数桁オーダーで小さいシミュレーション結果しか得られなかった。境膜層から水相への物質移動係数も水銀の溶出挙動を支配するパラメータであり、カラム

を用いた水銀吸着破過実験での測定結果から得られた値を初期値としている。物質移動係数を最適化しても、シミュレーション結果と測定結果の間には引き続き大きな乖離が存在した。測定結果では、模擬カラム実験開始初期において大きな水銀排出（浸出水中の高い酸化水銀濃度およびメチル水銀濃度）が確認されており、これがシミュレーション結果との大きな違いとなっていた。そこで、

- 初期値では砂程度であった水銀吸着能を土壌レベルまで増加させ（初期値の約 25 倍、5,070 mg-Hg/kg-soil）、モデル上での水銀吸着をより向上させる。
- 境膜相での平衡水銀濃度は硫化水銀の溶解度をその初期値としていたが、約 3,700 倍高い値とする。つまり、境膜層での平衡水銀濃度（初期値）を 40 mg-Hg/m³とする。
- 境膜層での平衡水銀濃度は時間とともに指数的に低下する。その低下の度合いは、ネイピア数（e）の負の累乗で表現され、累乗項は時間（単位は 1 ヶ月）と減衰係数の積である。減衰係数を 0.8 とする。
- 固相（土壌）でのメチル化反応は考慮せず、水相でのメチル化反応のみを考慮する。水相でのメチル化反応速度係数を初期値の 1/65 に低下させる（0.0001 day⁻¹）。

上記の 4 点のみを初期パラメータ値から変更させたところ、浸出水の酸化水銀濃度およびメチル水銀濃度、累積酸化水銀排出量、気相中の金属水銀濃度は測定結果と良い一致を得た。

水銀固化体からの水銀が溶出する際、硫化水銀の溶解度が溶出濃度（境膜層での平衡水銀濃度）の最大値となると考えてモデルを構築した。しかし、模擬カラム実験の測定結果を精度良く説明するには、硫化水銀の溶解度よりも高い濃度を想定する必要があった。水銀固化体の表面には硫化水銀とは異なる化学種の水銀が不純物として付着しており、それが主に溶出している可能性が考えられる。境膜層での平衡水銀濃度が時間と共に一次反応的に減衰する修正点を加えることでシミュレーション結果が測定結果と良く一致することも、上記の予想を支持している。

初期 5 週間のうちに、浸出水の酸化水銀濃度およびメチル水銀濃度は大きく低下している。酸化水銀の 2 年間累積排出量のうち、初期 5 週間までの排出量が占める割合は約 45% である（シミュレーション結果ベース）。模擬カラム実験のように 2 年間ないしは数年間のタイムスパンにおいては、水銀固化体を表面洗浄して溶解性水銀を除去しておくことが水銀の溶出抑制に効果的である。ただし 100 年間のタイムスパンの場合、低濃度でも水銀固化体からの水銀溶出が継続され、累積排出量に占める初期排出量の割合は 3% 以下にまで低下する。よって、水銀固化体の表面洗浄は短期スパンでの水銀溶出抑制に効果的であるものの、100 年間もしくはそれ以上の長期スパンにおいては別の効果的な溶出抑制策が必要であることを水銀環境動態モデルによるシミュレーション結果は示唆している。

参考に水銀環境動態モデルによって計算された深さ方向での液相、固相、気相での水銀濃度・吸着量分布（12 ヶ月まで）を図 48 に示す。なお、固相の水銀吸着量については、混合埋立された水銀固化物を除く値である。浸出水は上層から下層へ移動するため、水相の水銀も上層方向への拡散を除き、同様に移動する。よって、下層になるほど固相の水銀吸着量が増加すると予想されたが、2 年間のシミュレーション結果では下層の方が低くなる傾向が見られた。上層固相の水銀吸着が飽和（破過）に至っていないため、上層部でまず水銀固化物からの水銀溶出および固相への吸着が優先的に生じていること、準好気埋立構造のため下層の液相率が上層よりも低い傾向にあり、水銀固化物からの水銀溶出が上層部と比較して生じにくい傾向にあることが原因である。

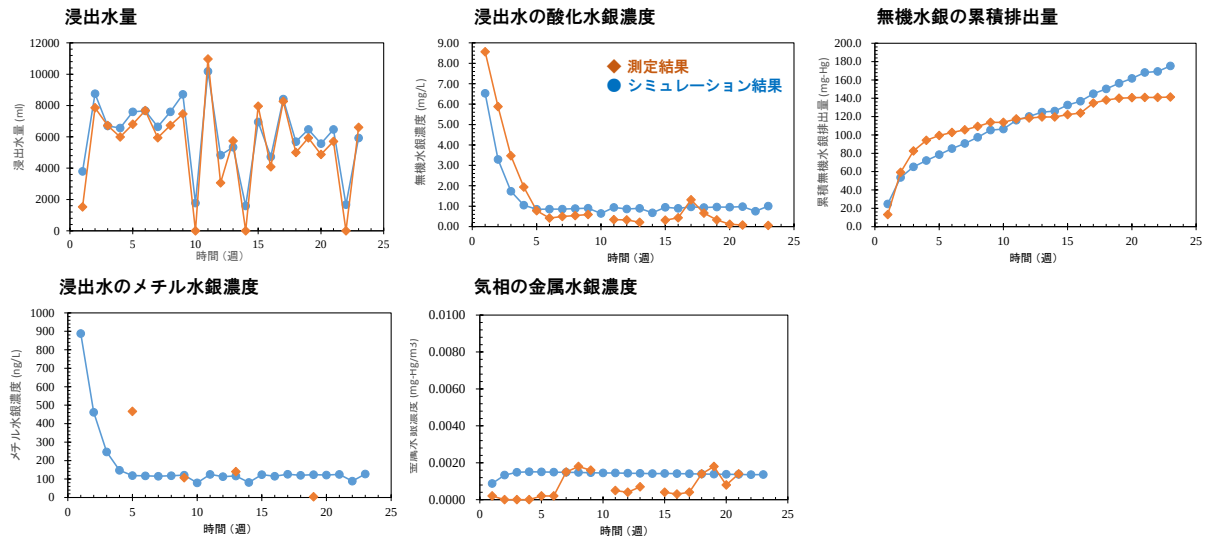


図 47 混合埋立（準好気条件）ケースでの模擬カラム実験の測定結果および水銀環境動態モデルによるシミュレーション結果の比較

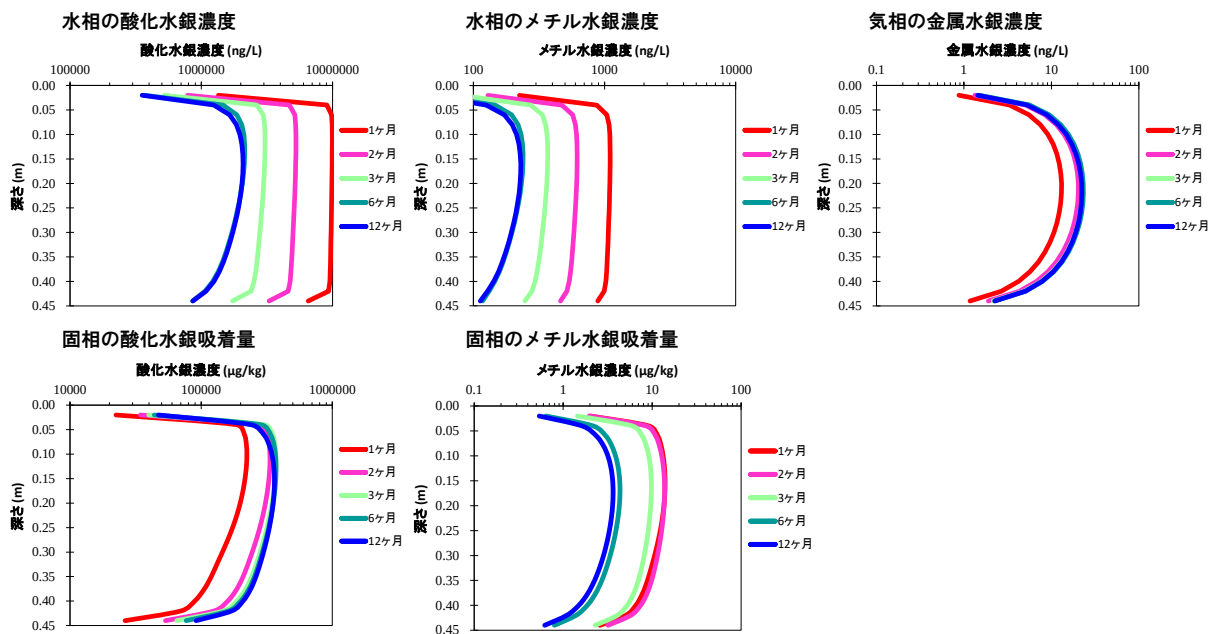


図 48 混合埋立（準好気条件）ケースでの水銀環境動態モデルによるシミュレーション結果（深さ方向での水銀濃度・吸着量変化）（1～12 ヶ月まで）

b. 混合埋立のケース（嫌気条件）

嫌気条件にて水銀固化物を混合埋立したケースにおける実験結果およびシミュレーション結果（浸出水量、浸出水の無機水銀濃度の経時変化、累積無機水銀排出量、浸出水のメチル水銀濃度の経時変化、および気相中の金属水銀濃度の経時変化）を図 49 に示す。準好気条件での混合埋立のケースと比較して、

➤ 水相でのメチル化反応速度係数を、準好気条件での値から 30 倍に増加させる（0.003

day⁻¹)。

➤ ネイピア数 (e) の累乗項における減衰係数を 0.8 から 0.5 に変更する。

上記の 2 点のみの修正で、嫌気条件での測定結果とシミュレーション結果が良い一致を示した。

嫌気条件ではメチル化反応が促進されるため、パラメータ値の最適化においてメチル化反応速度係数が準好気条件よりも増加することは自然である。一方、ネイピア数 (e) の累乗項における減衰係数が 0.8 から 0.5 へ減少する必要があった点は、2 つの可能性が考えられる。第一の可能性は、嫌気条件の模擬カラム実験に用いた水銀固化物表面において、溶出性の水銀がより多く含まれていたことである。この場合、水銀固化物サンプルの違いによる減衰係数の修正であり、実験条件の違い（準好気性と嫌気性）に起因したものではない。もう一方の可能性は実験条件の違いに起因すると考えるものであり、嫌気条件の方が準好気条件よりも水銀の溶出が促進された可能性である。嫌気条件では腐植物質様の溶存性有機物が生成されやすく、それらの一部は水銀と安定な錯体を形成しやすい。これが水銀の溶出を促進している可能性がある。模擬カラム実験では嫌気条件の方が準好気条件よりも水銀排出量が総じて大きいため、後者の可能性がより妥当であると考えられる。実験条件の違いに関わらず、模擬カラム実験では初期 5 週間での水銀排出量が 2 年間の累積排出量に占める割合が大きいため、腐植物質様の溶存性有機物による水銀の溶出促進を減衰係数の変化で単純に表現することが可能であった。一方、100 年間といった長期スパンの場合、このような単純なモデルで腐植物質様の溶存性有機物による水銀の溶出促進を表現することは難しい。ある程度長期間の時間が経過した後に水銀固化物（とその表面の溶解性水銀）が腐植物質様の溶存性有機物と継続的に接触する可能性がある場合、メカニズムベースで溶出促進を記述するには NICA-Donnan モデルもしくは他のモデルを用いる必要がある。ただし NICA-Donnan モデルはそれ自身で 13 個のパラメータを必要とするため、その分だけ水銀環境動態モデルの不確実性を増加させる。減衰係数が腐植物質様の溶存性有機物濃度に応じて変化する経験式ベースでのモデル化でも対応できると考えられるが、この点については今後の検討課題として残る。

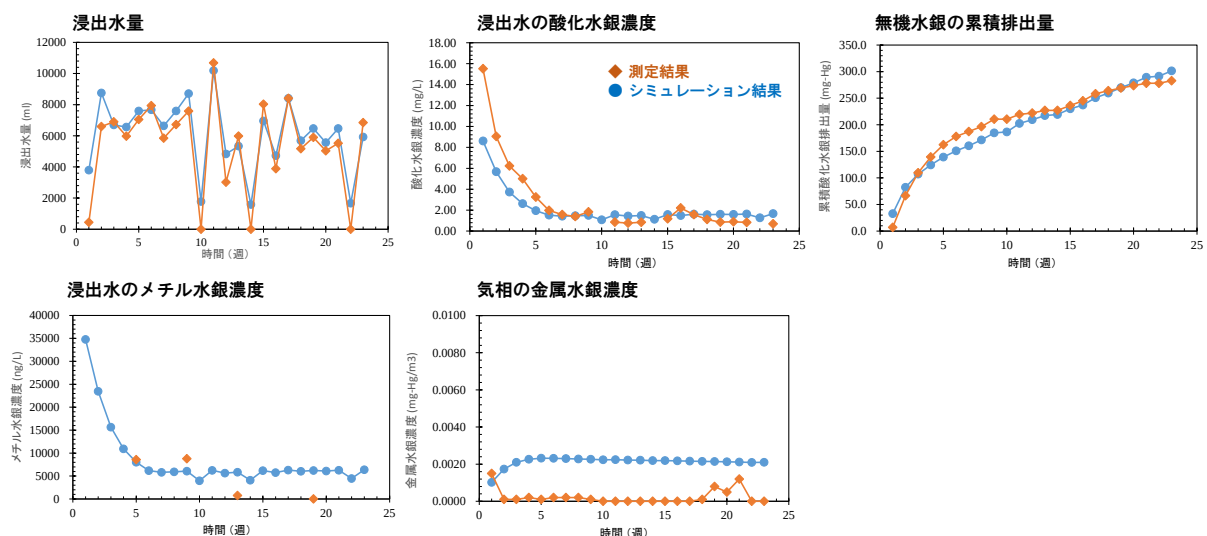


図 49 混合埋立（嫌気条件）ケースでの模擬カラム実験の測定結果および水銀環境動態モデルによるシミュレーション結果の比較

c. 層状埋立のケース（準好気条件）

準好気条件にて水銀固化物を層状埋立したケースにおける実験結果およびシミュレーション結果（浸出水量、浸出水の無機水銀濃度の経時変化、累積無機水銀排出量、浸出水のメチル水銀濃度の経時変化、および気相中の金属水銀濃度の経時変化）を図 50 に示す。準好気条件での混合埋立のケースと比較して、

- 準好気条件での混合埋立のケースと比較して、水相でのメチル化反応速度係数を 40 倍に増加させる (0.004 day^{-1})。
- 準好気条件での混合埋立のケースと比較して、境膜相での平衡水銀濃度を 1/100 倍に減少させる ($400,000 \mu\text{g-Hg/m}^3$)。
- ネイピア数 (e) の累乗項における減衰係数を 0.8 から 0.9 に変更する。
- 準好気条件での混合埋立のケースと比較して、固相の最大水銀吸着量を 1/27 倍に減少させ、砂と同程度にする ($207 \text{ mg-Hg/kg-soil}$)。

以上の修正を加えることで、測定結果とシミュレーション結果は相対的に良い一致を得た。ただし混合埋立のケースと比較すると、測定結果の再現性は劣っている。混合埋立と層状埋立の両者のケースにおいて同じ土壌を用いているため、最大水銀吸着量を大きく変化させねば測定結果と良い一致を得られない点が不自然である。この原因として、層状埋立では土壌と層状水銀層で透水係数が異なり、それが水みちの形成を促進して結果的に固相（土壌）と水相（浸出水）の接触が抑制されている可能性が考えられる。この場合、本研究の水銀環境動態モデルでは固相への水銀吸着が抑制される形、すなわち最大水銀吸着量が減少する結果として顕現したと考えられる。水相でのメチル化反応速度係数が増加する点も検討が必要であり、嫌気条件での混合埋立よりも大きな値となることは不自然である。模擬カラム実験では何らかの原因でメチル化細菌の活動が混合埋立のケースと比較して活性化していた可能性があり、例えば水みちの形成によって局所的に嫌気条件が形成され、それがメチル化反応を促進した可能性が考えられる。ただし、本研究の水銀環境動態モデルでは微生物群集の Population dynamics を組み込んでいないので、そのようなケースでは対応が出来ない。微生物群集の細菌数は桁オーダーで変動可能であるため、モデル全

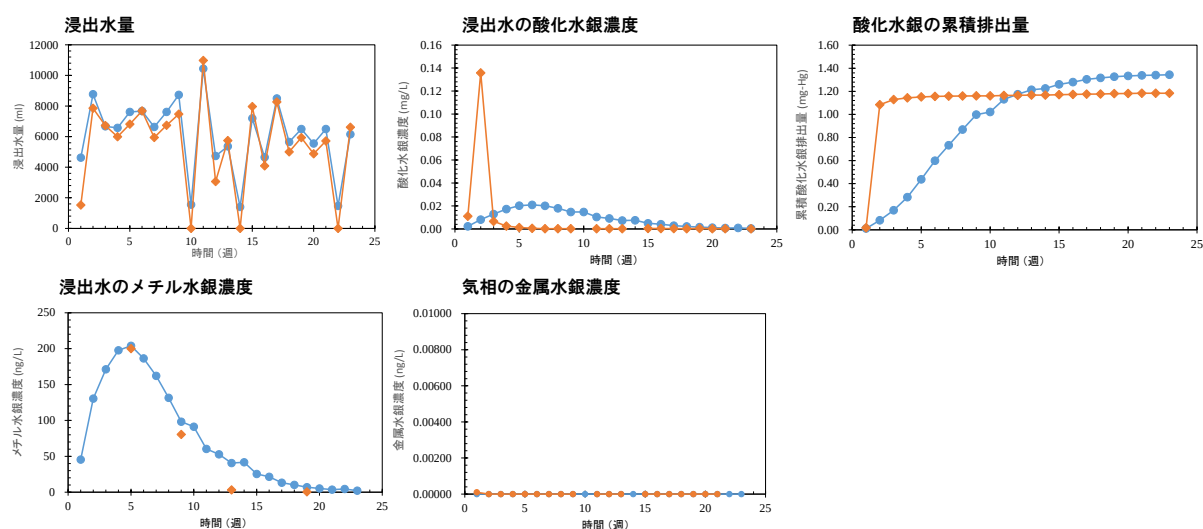


図 50 層状埋立（準好気条件）ケースでの模擬カラム実験の測定結果
および水銀環境動態モデルによるシミュレーション結果の比較

体での不確実性を大きく増加させる。層状埋立のように水分移動（浸出水の不飽和浸透流れ）において深さ方向以外にも空間的不均一性が現れることが予想される場合、パラメータ値の最適化によって測定結果の再現性を向上させること、すなわちシミュレーション結果の妥当性を向上させることが可能であるが、他の実験条件におけるモデルパラメータ最適値との整合性の点で大きな課題を残すこととなった。

d. 模擬カラム実験との比較による水銀の環境動態モデルの妥当性

混合埋立および層状埋立のケースにおいて、模擬カラム実験の測定結果と水銀環境動態モデルによるシミュレーション結果を比較した結果、混合埋立ではパラメータ値の最適化（特に固相の最大水銀吸着量と境膜相での平衡水銀濃度）によって実験結果を精度良く再現することが出来た。特に初期 5 週までの水銀溶出とそれ以降の急激な溶出濃度の低下については、境膜相での平衡水銀濃度にパラメータを一つ（減衰係数）を導入することで測定結果と良い一致を得ることができた。よって、水銀固化物と浸透水が均一的に接触することが期待できる条件においては、本研究で構築した水銀環境動態モデルは妥当性を有しており、100 年間やそれ以上の長期的スパンでのシミュレーション結果についても一定の信頼性があると考えられる。

一方で、特に嫌気条件にて腐植物質様の溶存性有機物が水銀溶出を促進することが考えられる場合、モデルの妥当性の点で課題を残した。溶存性有機物と水銀の錯体形成について代表的なモデル（NICA-Donnan モデル）を組み込むべきであるが、パラメータ増加に伴うモデル全体での信頼性や計算負荷の観点から検討を要する。減衰係数が溶存性有機物濃度に依存するモデルを組み込むことで対応可能であると考えられるが、メカニズムベースではないので特に長期的スパンでのシミュレーション結果について妥当性の評価を困難にさせる。層状埋立の場合、水分移動（浸出水の不飽和浸透流れ）において深さ方向以外にも空間的不均一性が現れ、これが環境条件（好気性、嫌気性）を局所的に変化させる可能性が現れる。既存のパラメータ値の最適化によって測定結果の再現性を向上させること、すなわちシミュレーション結果の妥当性を向上させることが可能であるが、他の実験条件におけるモデルパラメータ最適値との整合性が取れず、大きな検討課題を残すこととなった。

e. 水銀固化物の埋立深さが水銀排出量に与える影響評価

水銀固化物の地中処分において、混合埋立よりも特定の深さに層状埋立する方式の方が現実的であると考えられる。層状埋立の場合、一定の深さの埋立地を想定すると、水銀固化物の埋立深さに最適値があるか検討が必要である。前項での検討により、層状埋立のケースでは混合埋立よりもシミュレーション結果の妥当性が低いと評価されたが、水銀環境動態モデルを用いて水銀固化物の埋立深さが水銀排出量に与える影響を評価した。なお、固相（土壌）の最大水銀吸着量については模擬カラム実験との比較で最適化した値でなく、砂と同じ値（207 mg-Hg/kg）を用いていることを注記する。

埋立地の深さを 9.0 m とし、層状埋立される水銀固化物の厚さを 1.0 m とする。表面積は 50 m × 50 m = 2,500 m² とする。層状埋立が深さ 1.5 m、2.5 m、4.5 m、6.5 m、7.5 m である計 5 ケースについて 100 年間の水銀排出量を水銀環境動態モデルで推定した。つまり上部土壌層および下部

土壌層の厚さがそれぞれ 1.0 m-7.0 m、2.0 m-6.0 m、4.0 m-4.0 m、6.0 m-2.0 m、7.0 m-1.0 m に該当する。埋立後 10 年目のシミュレーション結果を図 51 に示す。

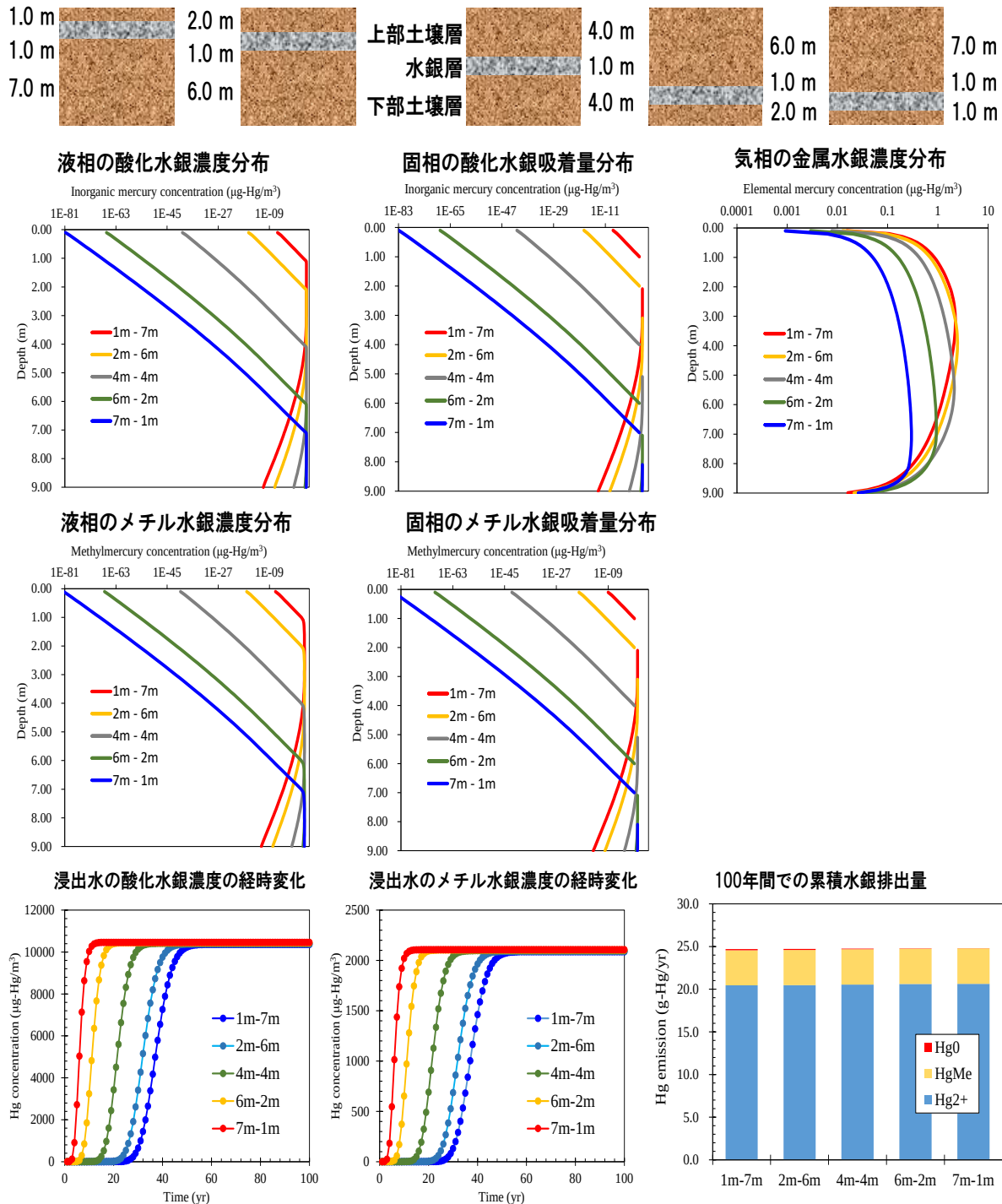


図 51 層状埋立（準好気条件）での埋立深さが水銀挙動に与える影響
（液相の水銀濃度分布、固相の水銀吸着量分布、気相の金属水銀濃度分布、
浸出水の水銀濃度の経時変化、累積水銀排出量）

水銀固化物の埋立深さに応じて、液相の水銀濃度分布（酸化水銀、メチル水銀）、固相の水銀含有量分布、気相の金属水銀濃度分布は大きく変化している。埋立地上部の水銀濃度（液相）や水銀含有量（固相）が低い方が望ましいと考えた場合、埋立深さを 1.0 m 変えるだけで 10 桁以上のオーダーで水銀濃度や水銀含有量を低下させることができる。

一方、浸出水の水銀濃度に注目すると、下部土壌層の厚さが短いほど短期間で水銀濃度が増加する傾向を示した。水銀濃度の増加は下部土壌層での水銀の吸着破過に起因しており、水銀濃度が顕著に増加し始める期間は下部土壌層の厚さと土壌の最大水銀吸着量に大きく依存する。このシミュレーションでは土壌の最大水銀吸着量を砂程度と小さく見積もっているが、それでも土壌厚さを 2.0 m 以上確保すると地中処分完了から 10 年ないしはそれ以上の長い期間、浸出水の水銀濃度が増加しない。10 年以上経過して浸出水モニタリングの必要性が疑問視され得ないほど時間が経過した後で浸出水の水銀濃度が増加するため、モニタリングを実施するのであれば長いインターバル（5 年や 10 年ごと、など）で長期間実施する必要があることを示唆している。

なお、100 年間の累積水銀排出量に着目した場合、層状埋立の深さに関わらず水銀排出量はほぼ同程度であった。水銀種の排出割合も酸化水銀が約 83%、メチル水銀が約 17% でほとんどを占めており、層状埋立の深さに影響を受けていない。上部土壌層の厚さが小さい、すなわち層状埋立の深さが浅いほど金属水銀として排出される割合が増加する傾向にあるが、金属水銀としての排出量は全体の 0.5% 程度であり無視できる変動である。

これよりまとめると、水銀固化物を層状埋立する場合、その深さによって累積水銀排出量は大きな影響を受けない。深さを 1.0 m 以上確保すれば埋立地地表付近での水銀濃度（液相）や水銀吸着量（固相）を 10 桁以上のオーダーで低減できる。下部土壌層の厚さを厚くした場合、浸出水の水銀濃度が増加する期間を長期化できる。浸出水のモニタリングによって水銀溶出を検知することを重視すれば下部土壌層の厚さは小さい方が好ましく、長期間の水銀封じ込めの観点では厚さが大きい方が望ましい。

f. 降雨条件が水銀排出量に与える影響評価

降雨条件（降雨時間および降雨強度）によって埋立地に浸透する水分量が大きく異なり、それが埋立地からの水銀排出量に大きな影響を与えていると予想される。東京での 1880 年～2015 年までの 135 年間における月ごとの総降水量および 0.0 mm 以上の降水日数データから 1 日平均降水強度を求めた。その分布は対数正規分布が最適分布であった。また、年間降水日数は正規分布に従った。なお、135 年間での平均値は 1 日平均降水強度が 7.87 mm/d、年間降水日数が 186.3 日である。分布化させた 1 日平均降水強度および年間降水日数は再離散化し、離散化させた値を頻度によって重み付けした。そして水銀挙動モデルによって埋立地からの水銀排出量を計算した。

最も頻度が高い降水条件（1 日平均降水強度が 6.64 mm/d、年間降水日数が 186.3 d/yr）における埋立地内での土壌および水相での水銀濃度分布を図 52 に示す。埋立終了後から始めの 10 年間は、水銀層からの水銀溶出に伴い、固相および液相の無機水銀濃度、メチル水銀濃度は時間の経過とともに各深さにおいて指数的に増加していく。ただし 10 年以降は平衡状態に近くなり、各深さので水銀濃度の増加は緩やかになる。100 年後の埋立地からの水銀排出量は、酸化水銀が 20.5 g-Hg/yr、メチル水銀が 4.14 g-Hg/yr、金属水銀が 0.068 g-Hg/yr と推定された。次に年間降水量が 2,500 mm/yr までの無機水銀、メチル水銀および金属水銀の年間排出量を図 53 に示す。年間降水

量が同程度の場合でも、降水強度が大きく年間降水日数が小さい場合や、降水強度が小さいものの年間降水日数が大きくなる場合がある。しかし降水強度や年間降水日数に関わらず、水銀排出量は年間降水量にほぼ比例して増加する結果となった。埋立地内での水銀挙動は複雑であるものの平衡状態に近くなる状況では（例えば 100 年経過時）、水銀排出量は年間降水量に単純に比例するとして良く、簡易な水銀排出量推定が可能であることを示唆している。

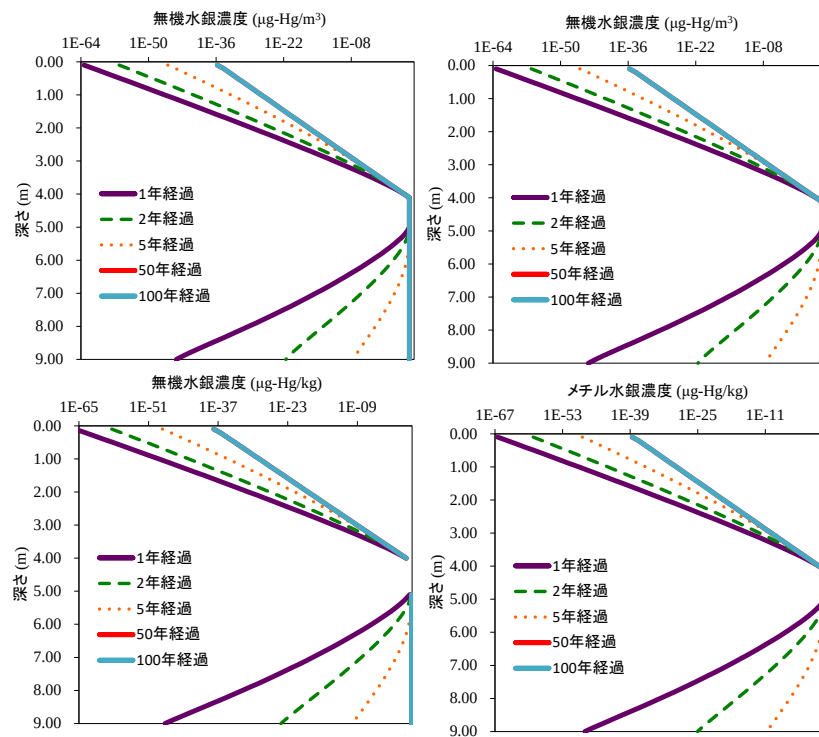


図 52 埋立地内での水銀濃度分布（左上：水相での無機水銀、右上：水相でのメチル水銀、左下：固相での無機水銀、右下：固相でのメチル水銀）

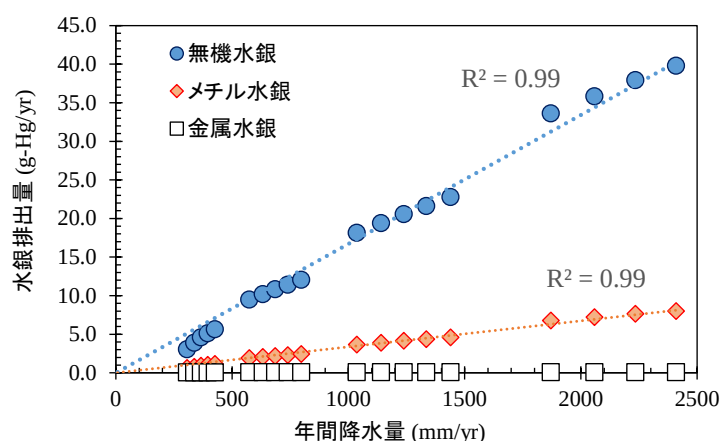


図 53 年間降水量に対する水銀排出量（100 年経過時）

2) 廃棄物処分場の地中水環境評価と長期管理

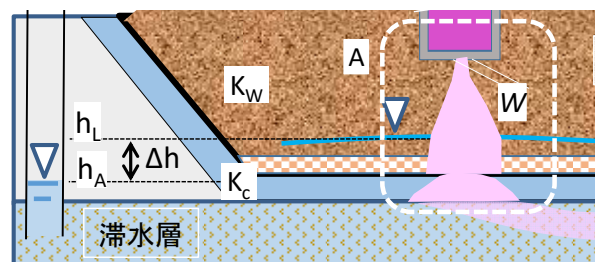
a. シミュレーション：条件と結果

i. 領域 A：固化体処分エリアからの流出と処分場内への移流・拡散

硫化水銀固化体処分施設は、コンクリート構造で遮断型処分施設に近いと考えると、ここから水銀が流出する可能性は低いですが、長期の劣化、或いは施設の建設時の施工不良等により、内部の固化体から溶出した水銀が廃棄物内に流するリスクを想定する必要がある。しかし、図 54 に挙げた条件、特にコンクリート容器からの流出条件を定量的に予測することは難しい。ここでは、流出域を幅（W）1m の正方形と仮定し、その面が濃度一定（ $C_0=\text{const}$ ）の境界条件とその面から一定速度（ $L_v=\text{const}$ ）の水銀が流出する境界条件を改定した。なお、ここで用いた L_v 、 C_0 は図 54 に示してあるが、図中の注 1 に説明する通り、 C_0 は L_v で 1 年間単位体積（ 1m^3 ）の廃棄物に注入された場合の濃度であり、環境基準、排出基準に比べると数オーダー大きい。したがって、ここでは絶対値について議論するのではなく、ここでは、処分場内水位に関係する内外の水頭差（ Δh ）等の主たるパラメータの影響について考察する。なお、このシミュレーションは、間隙が液体で満たされた飽和状態を仮定しており、想定している物性（透水係数、含水率、分子拡散係数等）も飽和状態の土質材料の典型的なものを用いている。地下水以浅の不飽和領域については、これらの値はかなり仮定したものより小さくなる。

図 55 に、ここで行った 4 ケースのシミュレーションの、条件とプリュームの移動状況を示す。処分場内外の水位差 Δh が小さく抑えられている場合は、移流速度は小さく、W で定義したペクレ数（ P_L ）も 0.15 と非常に小さく、下方と側方のプリュームの移動速度にあまり差がなく、溶存水銀の移動は主として分子拡散によって生じていることが確認できる。一方、処分場内の水位が上昇した場合に想定される Δh の大きな条件では、移流の効果により、下方への移動速度が増加する。図 56 は、粘土ライナー上面位置での破過曲線であるが、これからも処分場内水位の影響が確認できる。廃棄物底部に到達する時間がかかなり短くなる。また、流出域境界条件の差を示した図 56(b) から、年間 1g の水銀の流出量は境界濃度を排出基準の 600 倍とした濃度一定の排出域 1m^2 からの流出と比べて、10 倍以上大きくなることが確認できる。

図 57 は、流出開始から 100 年後の粘土ライナー下面の濃度分布である。これからも



- 幾何条件:
流出端からライナー上面までの距離: 3.0m、
ライナー厚さ: 1.0m
- 流出境界条件:
流出幅: $W=1\text{m} \times 1\text{m}$
条件1) 濃度一定: $C_0=3.0\text{mg/L}$ ^[*1]
条件2) 流出量速度一定: $L_v=1\text{gr/yr}$ ^[*1]
- 移流条件:
ライナー透水係数: $K_c=10^{-8}\text{m/s}$
廃棄物透水係数: $K_w=10^{-5}\text{m/s}$
処分場内外水位: $\Delta h=0.05 \sim 5\text{m}$
- 分散条件:
分子拡散係数: $D_m=10^{-10}\text{m}^2/\text{s}$
分散長: $\alpha_L=1.0\text{m}, \alpha_T/\alpha_L=0.1$ (廃棄物)
- 材料条件:
間隙率: $n=0.67$ (ライナー), $n=0.33$ (廃棄物)
- 吸着条件:
吸着ゼロ ^[*2]
- その他
排水層は、廃棄物と同じ条件
ジオメンブレンは無視して、一次元鉛直流れを仮定 ^[*3]

[注]

*1): 条件1の濃度は、条件2の速度で汚染物が 1m^3 の廃棄物の中に蓄えられたとした場合に相当、溶出試験で確認されたような環境基準、排出基準濃度に比べて、6000-600倍大きな値

*2, *3): 実際は吸着、メンブレンの遮水効果もあり、最も安全側の仮定

図 54 領域 A に関するシミュレーションの条件

流出境界の条件の差が確認できる。また、解析で仮定したような一次元の流れ場において、 $W=1\text{m}$ で定義したペクレ数 15 程度であれば、拡散の幅は流出端からの距離（4m）と同程度となっている。

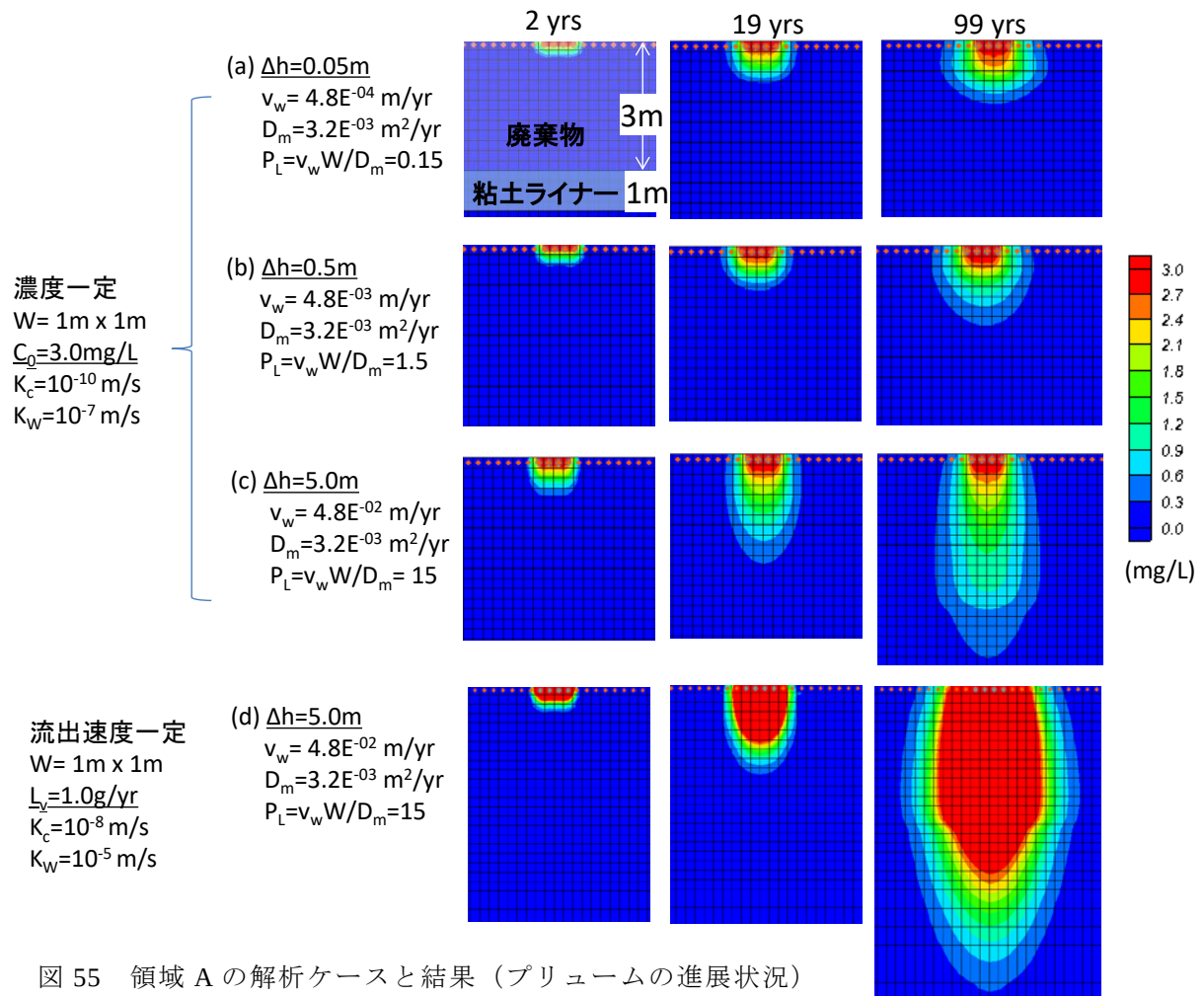


図 55 領域 A の解析ケースと結果（プルームの進展状況）

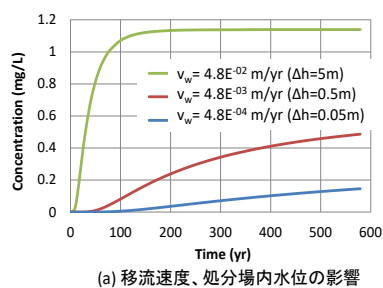


図 56 ライナー上面の濃度変化

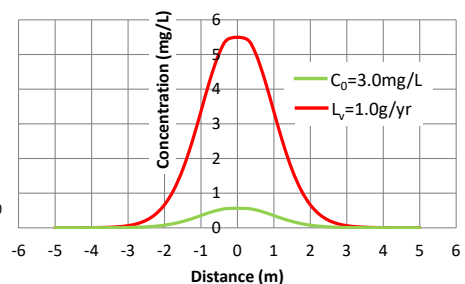
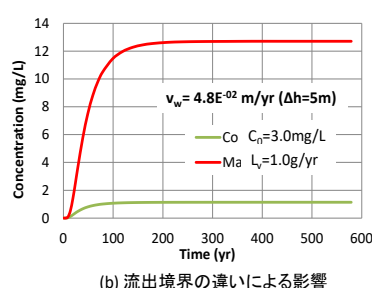


図 57 ライナー下面の濃度分布

以上の領域 A における解析結果より、処分後の管理上において以下のことが提案できる。

※1) 処分場内の水位は万一の水銀の保管施設からの流出において、処分場下方への移動に大きく影響し、水位を低く保つことが下方への移動を抑制するために極めて有効である。管理型処分

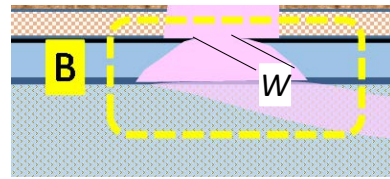
場において廃棄物を安定化させるための管理期間においては、浸出水位は重要な管理項目であるが、浸出水処理を終えた後も、処分場内の水位のモニタリングとその制御は長期間の管理項目となりうる。

※2) 排水施設の継続使用が可能で、それを用いた浸出水の面的なモニタリングができれば、水銀保管施設からの流出位置の推測は可能である。

ii. 領域 B: 遮水構造(粘土ライナーとジメンブレン)内の水銀の移動

保管容器から水銀が流出し、それが下部排水層に長期間滞留すると移流・拡散によって処分場外部へ流出し、滞水層に至り、結果として地下水汚染を引き起こすことになる。この流出を防止するものが処分場廃棄物層下部に設けられる遮水構造である。現在用いられている遮水構造は、廃掃法で規定されている最低要件(ジオメンブレンと粘土ライナーの組み合わせが一般的)と比べるとはるかに高度なものであり、漏水検知システム、2重遮水層等が一般的になっている。したがって、これらの施設が機能すれば、処分場施設外の地下水環境への影響は無視でき、水銀の流出は防止できると考えられる。しかし、長期間にわたる検知システムの利用は難しく、またメンブレンの遮水性の長期にわたる保持については確認がとれていない。したがって、メンブレンの弱部から粘土ライナーを通して水銀が移流・拡散する可能性も想定する必要がある。この状況下における移流・拡散メカニズムの影響因子は図 12 に示す通り、流出部のサイズ(W)以外は、ほぼ粘土ライナーの特性となる。特に、水銀の場合、高い吸着特性を有するため、通常の移流・拡散条件のもとでは、吸着係数(線形吸着を仮定した分配係数: K_d)が支配条件となり、ここでは K_d を主たるパラメータとして、粘土材料の物性⁵⁵⁾としては図 58 に示すものを用いて解析を行った。

図 59 に領域 B の解析で得られたプルームの進展状況を示す。仮定した 4 種類の K_d に対して、それぞれ異なる時間でのコンターを示しているが、いずれもプルームが下部の透水層に達し、水平方向に汚染物質が移流・拡散し始めた初期のものである。また、漏出部直下 ($x=0$) の粘土ライナー中央 ($z=-0.5\text{m}$) ライナー直下 ($z=-1.4\text{m}$) 部と流出域から離れた 2 地点の ($x=25\text{m}$ 、 50m で $z=-15\text{m}$) の破過曲線を図 60 にそれぞれ示す。ここで仮定した R_d は水銀の粘土鉱物への吸着としては一般的な値⁵⁶⁾であり、吸着により汚染物質の進展が大きく遅れることが分かる。なお、図 59 には K_d と粘土の物性から求まる遅延係数 R_d も示してある。図 60 から確認できるが、吸着は溶解汚染物質の移動を遅らせるが、ここで仮定するような継続的に汚染物質が流出するような境界条件では最終値(平衡後の濃度)は、吸着の有無で差はない。



- 幾何条件:
ライナー厚さ: 1.0m
- 流出境界条件:
流出幅: $W=1\text{m} \times 1\text{m}$
濃度一定: $C_0=1.0\text{mg/L}$
- 移流条件:
ライナー透水係数: $K_c=10^{-10}\text{m/s}$
滞水層透水係数: $K_s=2 \times 10^{-4}\text{m/s}$
処分場内外水位: $\Delta h=0.25\text{m}$
滞水層水平方向動水勾配: $i_s=1.25 \times 10^{-3}$
- 分散条件:
分子拡散係数: $D_m=6.0 \times 10^{-10}\text{m}^2/\text{s}$
分散長: $\alpha_L=1.0\text{m}$, $\alpha_T/\alpha_L=0.1$ (滞水層)
- 材料条件:
間隙率: $n=0.67$ (ライナー), $n=0.33$ (滞水層)
ライナー密度: $\rho=15.9\text{g/cm}^3$
- 吸着条件:
分配係数: $K_d=0, 1, 10, 100\text{L/kg}$ (ライナー)
 $K_d=0$ (滞水層)
- 主たる目的:
粘土ライナー吸着による遅延の影響の確認

図 58 領域 B に関する
シミュレーション

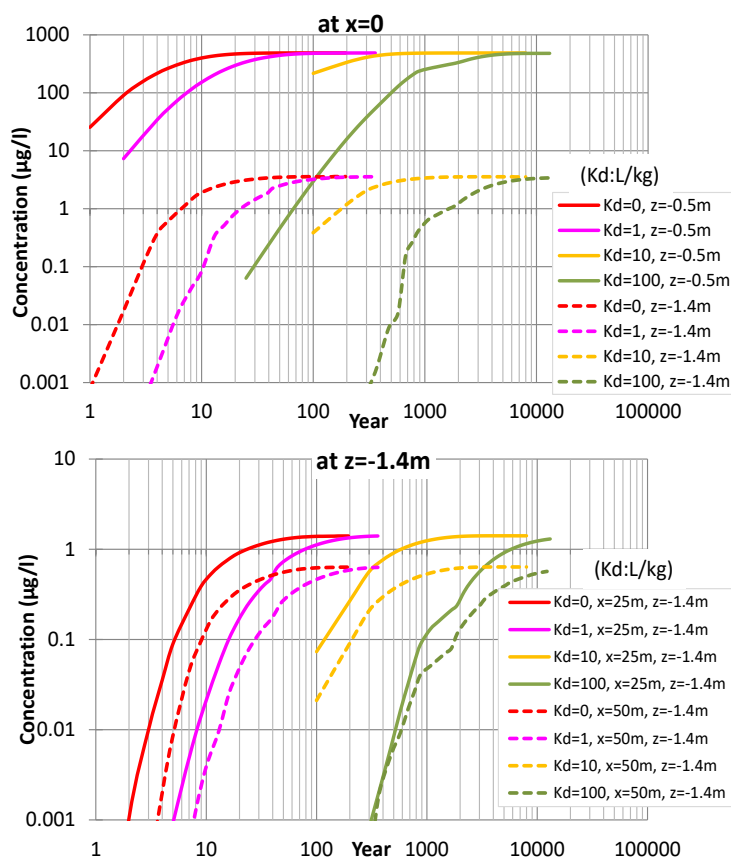
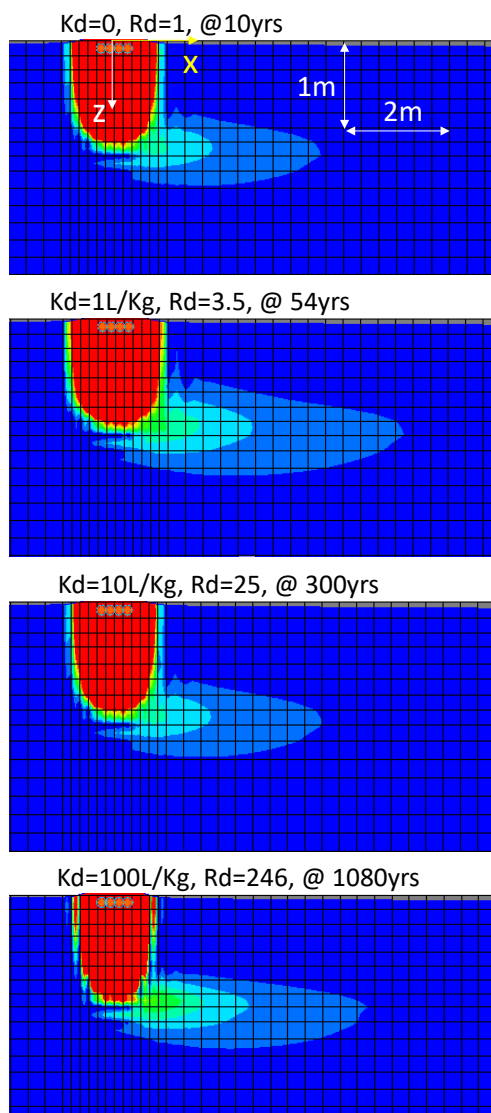


図 60 粘土ライナー部の濃度変化に与える
分配係数の影響

図 59 領域 B の解析ケースと結果:
プルームの進展状況

この領域 B での仮定、特に流出域の境界条件は、領域 A の挙動に依存し、さらに、領域 A、領域 B の計算でも多くの仮定（不確実性）が含まれている。結果として、シミュレーションで得られる結果、すなわち汚染の程度（範囲、濃度）、その時期には大きな差があり、特に、濃度と時間は数オーダーの範囲で変化する。適切な処分、管理がなされた場合、最も可能性が高い状況としては汚染が起こらないことが考えられる。或いは万が一流出が生じたとしても、焼却灰、粘土ライナー層での吸着等の効果により、数百年、数千年という時間スケールでの流出となる可能性が高い。このような長期間におよぶ現象を直接的なモニタリングで継続的に行うことは合理的とはいえず、水銀汚染の可能性とその予測、検証の確度を上げるための現地調査、間接的なモニタリングが必要であると考えられる。すなわち、遮水構造の不具合箇所を吸着・遅延がないトレーサー物質（例えば、廃棄物浸出水に多く含まれる塩素イオン）を定期的に周辺の複数のモニタリング井戸で観測し、その結果から漏出部を同定する手法も考えられる。タイ・ノントブリ県の処分場の調査で、処分場わきのモニタリング井戸から周辺井戸よりも高い塩素が検出されているが、

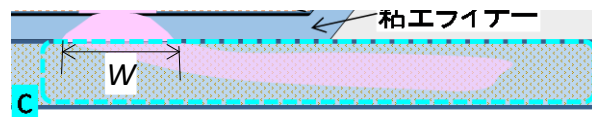
そのほかの重金属類には差がなく、吸着の有無による差とトレーサーとしての塩素イオンの可能性を示唆する結果を得ている。実際の処分場所、或いは候補地が選定されたら、地質・地下水条件の詳細な調査は信頼のおける地下水モデル構築のために必要不可欠である。また、流出箇所同定の予測精度を上げるために、放射性同位元素（ ^{131}I など）を用いたトレーサー試験を行うことも考えられる。

iii. 領域 C：滞水層での水銀の移動

前述の通り、水銀が滞水層に流出する時期、その濃度、流出範囲を予測することは簡単ではない。しかし、処分場から水銀が流出し、滞水層に流入した場合、汚染プルームの形状、移動速度、即ち、汚染域の範囲、濃度分布に最も影響する条件として、流出速度（ L_v ）に加えて、流出域サイズ（ W ）と滞水層地下水の流速（ v_s ）があげられる。ここでは、特に、濃度の変化、進展範囲に注目して、 W と流速（ v_s ）をパラメータとして解析を行った。

図 61 に示す通り流出域の範囲として、 $1\text{m} \times 1\text{m}$ 、 $4\text{m} \times 4\text{m}$ 、 $10\text{m} \times 10\text{m}$ の 3 種類、滞水層の移流速度は、水平方向導水勾配 0.001 の下で、滞水層の透水係数 K_s を 1.0×10^{-3} 、 1.0×10^{-4} 、 $1.0 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ の 3 種類で行った。この条件での v_s はそれぞれ 100 、 10 、 1 m/yr である。なお、滞水層への流出量速度 L_v は 1 g/yr を仮定しているが、領域 A の解析からも分かるように、定常状態になった時点においてもかなり大きな負荷であり、解析で得られる濃度は実際に流出起きた場合のものよりオーダーで大きいといえる。

図 62 は、3 種類の W について、 $K_s = 10^{-4} \text{ m/s}$ の流速下 30 年後の濃度のコンターを示したものである。同じ L_v であるため、 W が大きいと流水域近傍で濃度に大きな差があるが、下流に行くに従いその差が小さくなる。流出域近傍で明確な差があったプルーム幅も下流に行くに従い、小さくなる。この傾向は流れ方向、流れの横断方向、深さ方向の濃度分部（図 63）で確認でき、下流 50m 付近では特にピーク濃度に差があるが、 100m 付近ではその差はほとんどなくなる。図 64 は、 $W = 1\text{m} \times 1\text{m}$ のケースの下流 $x = 50\text{m}$ 、 100m 、 200m 地点の破過曲線を示したものである。これより汚染物質の到達時間は流速に比例して、濃度は流速に半比例することが確認でき、 $L_v = 1\text{g/yr}$ とかなり大きな負荷でも流速が早いと希釈の効果で環境基準を満足している。



- 幾何条件:
滞水層厚さ: 30m
計算領域: 地下水流れ方向: 500m 、
地下水流れ直角方向: 300m
- 流出境界条件:
流出幅: $W = 1\text{m} \times 1\text{m}$, $4\text{m} \times 4\text{m}$, $10\text{m} \times 10\text{m}$
流出速度: $L_v = 1.0\text{g/yr}$ ^[*1]
- 移流条件:
滞水層透水係数: $K_s = 1.0 \times 10^{-3} \text{ m/s}$, $1.0 \times 10^{-4} \text{ m/s}$, $1.0 \times 10^{-5} \text{ m/s}$
滞水層水平方向動水勾配: $i_s = 1.0 \times 10^{-3}$
- 分散条件:
滞水層分子拡散係数: $D_m = 6.0 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$
滞水層分散長: $\alpha_L = 1.0\text{m}$, $\alpha_T/\alpha_L = 0.1$
- 材料条件:
滞水層間隙率: $n = 0.33$
- 吸着条件:
吸着ゼロ $K_d = 0$
- 主たる目的:
流出域のサイズと滞水層流速が汚染プルームにあてはまる影響の確認

[注]

- *1): 条件1の濃度は、条件2の速度で汚染物が 1m^3 の廃棄物の中に蓄えられたとした場合に相当、溶出試験で確認されたような環境基準、排出基準濃度に比べて、 $6000 \sim 600$ 倍大きな値
- *2,*3): 実際は吸着、メンブレンの遮水効果もあり、最も安全側の仮定

図 61 領域 C に関するシミュレーションの条件

漏出の発見は、低い濃度で汚染が拡大する前に行うことが望ましい。図 65 は $x=50\text{m}$ の地点で濃度のピークがおおよそ $0.1\text{ }\mu\text{g/L}$ となった時点の横断方向の濃度分布を 3 種類の K_s について示したのである。流速の違いにより、この濃度になる時間に大きな差はあるが、分布形状には大きな差がない。いずれのケースも汚染プルームのセンターライから 4 m くらい離れると濃度は $0.02\text{ }\mu\text{g/L}$ となる。流出がある点から起きることを想定すると $1\text{m} \times 1\text{m}$ が最も現実的な流出域サイズである。したがって、モニタリング井戸の設定間隔としては、この横断方向の変化を考慮する必要がある。ただ、処分場下流域全域に等間隔（例えばこのケースならば 10m ）でモニタリング井戸を設置するのではなく、ii.で指摘したように、実際の流出の危険性が増す処分場閉鎖後

にトレーサー物質の解析を行い、流出の可能性のある弱部をあらかじめ同定し、そこからの流線付近を中心にモニタリング井を設置することが合理的モニタリング方法であると考えられる。

b. 水銀廃棄物の地中処分時におけるリスク評価の課題と合理的管理方法についての提言

本項では、管理型処分場に安定化、固化した余剰水銀を鉄筋コンクリート函体に埋めたものを処分することを想定し、そこから水銀が溶出、廃棄物中の間隙水を通して溶存水銀として流出するメカニズムを3領域（領域A：廃棄物から処分場底部までに移流・拡散、領域B：粘土ライナー内の移流・拡散、領域C：滞水層内での移流・拡散）について検討した。その結果、以下のような結論を得た。

- ・処分場内の水位は、万一の水銀の保管施設からの流出において、処分場下方への移動に大きく影響し、水位を低く保つことが下方への移動を抑制するために極めて有効である。管理型処分場において廃棄物を安定化させるための管理期間においては、浸出水水位は重要な管理項目であるが、浸出水処理を終えた後も、処分場内の水位のモニタリングとその制御は長期間の管理項目

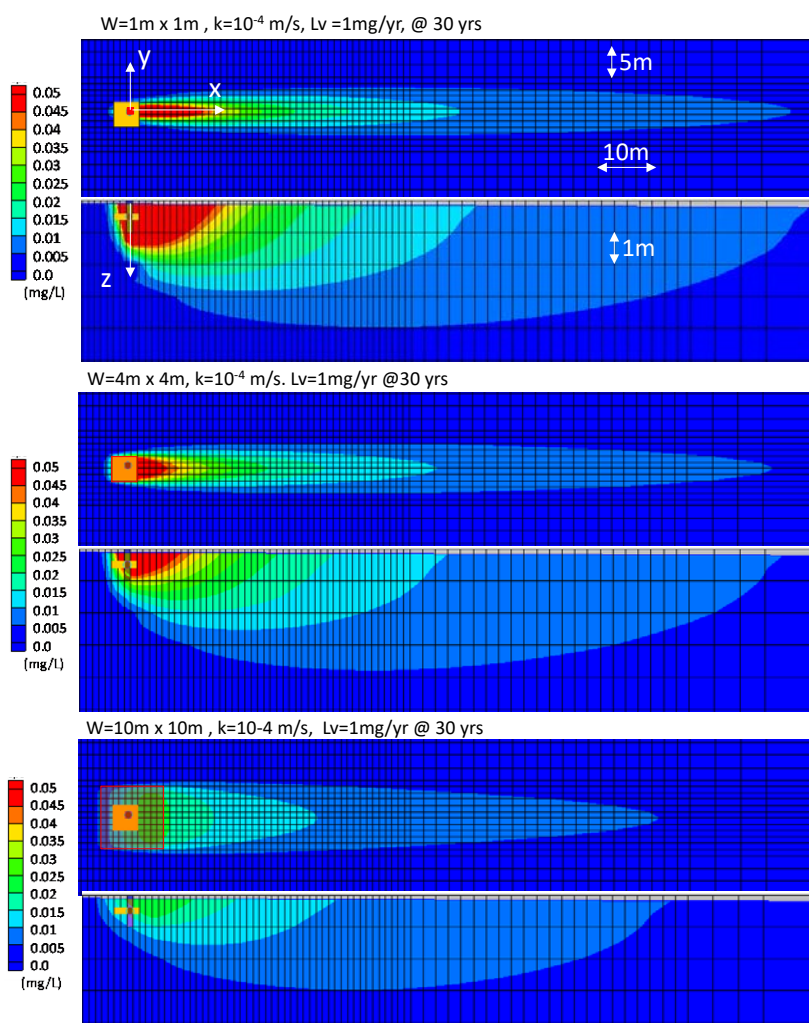


図 62 領域 C の解析ケースと結果:流水域が異なる条件でのプルーム進展状況

となりうる。また、排水施設の継続使用が可能で、それを用いた浸出水の面的なモニタリングができれば、水銀保管施設からの流出位置の推測が可能である。

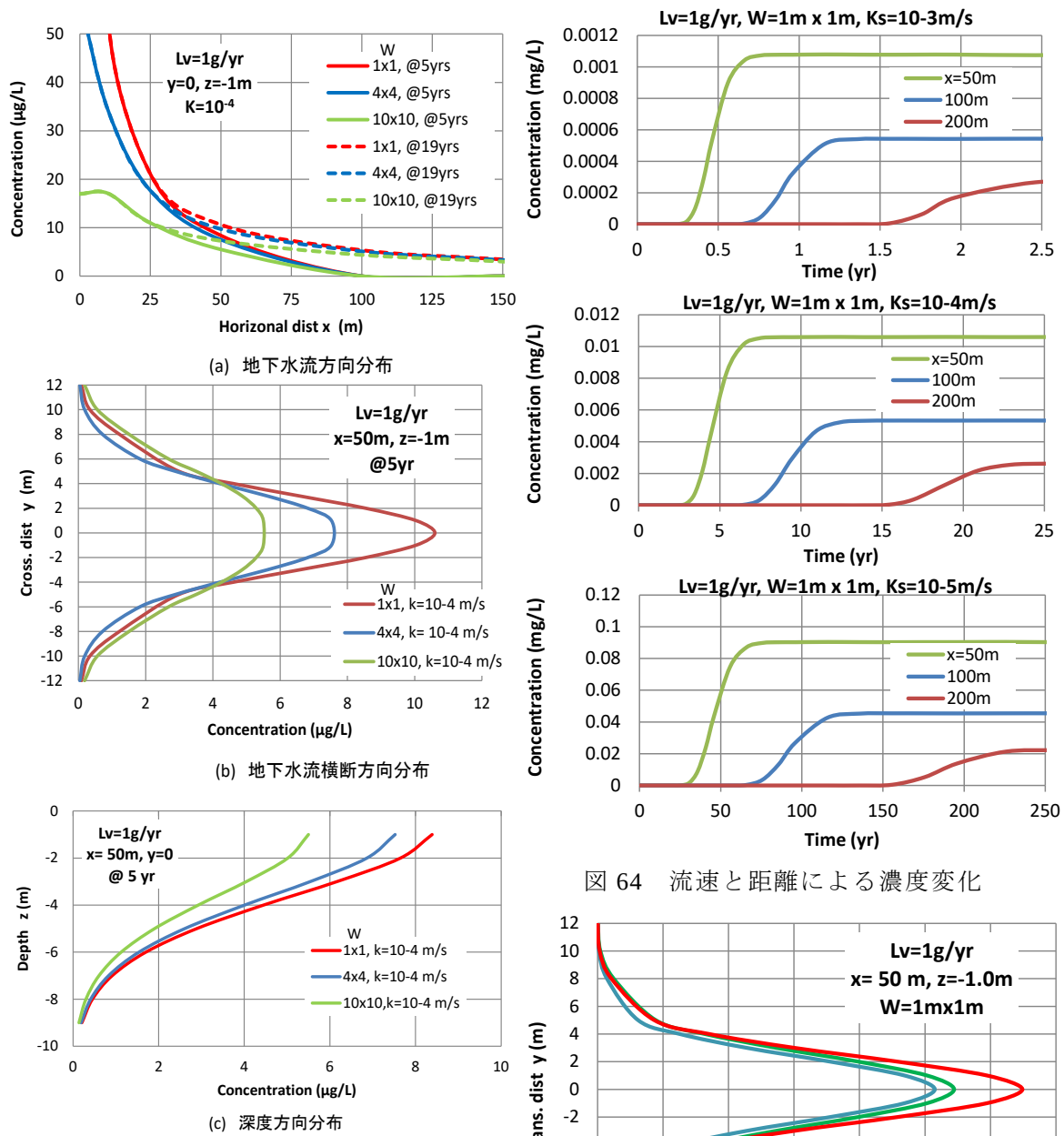


図 63 濃度分布に与える
流出域サイズの影響

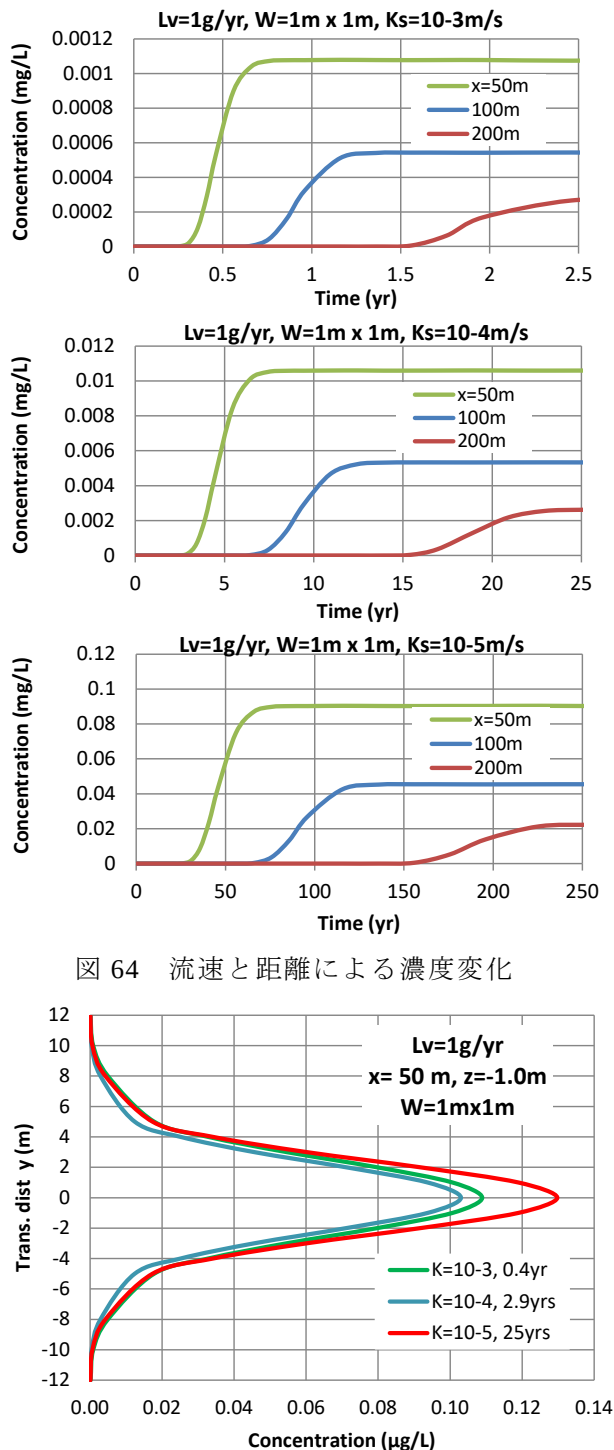


図 65 流速が濃度分布形状に与える影響

・領域 A、領域 B の挙動予測の解析では多くの仮定（不確実性）が含まれている。結果として、シミュレーションで得られる結果、すなわち汚染の程度（範囲、濃度）、その時期には大きな差があり、特に、濃度と時間は数オーダーの範囲で変化する。適切な処分、管理がなされた場合、最

も可能性が高い状況としては汚染が起こらないことが考えられるが、万一、流出が生じたとしても、焼却灰、粘土ライナー層での吸着等の効果により、数百年、数千年という時間スケールでの流出となる可能性が高い。このような長期間におよぶ現象を直接的なモニタリングで継続的に行うことは合理的とはいえず、水銀汚染の可能性とその予測、検証の確度を上げるための現地調査、間接的なモニタリングが必要であると考えられる。すなわち、遮水構造の不具合箇所を吸着・遅延がないトレーサー物質（例えば、廃棄物浸出水に多く含まれる塩素イオン）を定期的に周辺の複数のモニタリング井戸で観測し、その結果から漏出の可能性が高い箇所を同定する手法が考えられる。加えて、実際の処分場所、或いは候補地が選定されたら、地質・地下水条件の詳細な調査は信頼のおける地下水モデル構築のために必要不可欠である。流出場所の同定のための予測精度を上げるために、放射性同位元素等を用いたトレーサー試験を行うことも考えられる。

・同じ、流出量速度では、滞水層の汚染物質の移動速度、濃度はほぼ滞水層の移流速度によって決まり、汚染物質の到達時間は流速に比例し、濃度は流速に半比例する。ただし、同じ地点での濃度分布には速度による大きな差はなく、流出域のサイズが 1m の場合、解析の条件では汚染プルームのセンターラインから 4m くらい離れると濃度はピーク値の 1/5 程度となった。モニタリング井戸の設定間隔としては、この横断方向の変化を考慮する必要があるが、処分場下流域全域に等間隔でモニタリング井戸を設置するのではなく、上記の通り実際の流出の危険性が増す閉鎖後にトレーサー物質の解析を行い、流出の可能性のある弱部をあらかじめ同定し、そこからの流線付近を中心にモニタリング井を設置することが合理的モニタリング方法であると考えられる。

3) 水銀廃棄物の地中処分時におけるリスク評価

埋立地から水銀が 1 g/yr 流出し、地下水、表流水および大気を経由して湖沼に最終的に到達するとする。なお、湖沼の広さは 500 m×500 m、深さ 10 m、湖沼の底質は厚さ 10 cm とする。水銀は酸化水銀もしくはメチル水銀として湖沼へ流入し、その一部は底質へ沈着する。本研究では水銀流入が 10,000 年間継続されると想定し、水銀摂取量を評価した。水銀が魚介類に濃縮される場合においてもそれは魚介類が生存可能な濃度に留まるものであるが(それ以上に蓄積されると、魚介類が生存できなくなる)、本研究のモデルについてはそれを考慮していない。よって、水銀摂取量が高く計算されるケースについては、水銀摂取量を過大評価している可能性があることをここに注記する。モデルで用いるパラメータについて報告値の最適分布を評価したところ、メチル化速度係数がワイブル分布、脱メチル化速度係数がワイブル分布と γ 分布、湖沼水と底質間の酸化水銀およびメチル水銀の分配係数および生物濃縮係数が対数正規分布であると評価された。10～14 点で再離散化し、各パラメータ値の全組み合わせにおいて水銀摂取量を計算した。なお、再離散化にあたって、報告されているパラメータ値の最小値よりも概ね 1 桁小さい値、最大値よりも概ね 2 桁大きな値を再離散化時の最小値、最大値にしている。よって、本研究では既存の報告値よりもさらに広範な範囲を想定して、パラメータ値の変動を考慮していることとなる。

計算された 10,000 年後の水銀摂取量について、頻度分布と累積頻度分布を図 66 に示す。頻度分布において複数のピークが現れているが、これは再離散化によるものである。再離散化をより細かな区分で行えば、ピーク間隔は小さくなり、より連続的な分布形状となる。

推定された水銀摂取量は $1.96 \times 10^{-18} \sim 56.3$ g-Hg/week と非常に幅広く、平均値で 0.488 g-Hg/week、中央値で 7.43×10^{-5} g-Hg/week、10～90 パーセンタイル値で $2.27 \times 10^{-7} \sim 1.64 \times 10^{-2}$ g-Hg/week であった。平均値と中央値の乖離が極めて大きく、これは水銀摂取量が極めて大きくなる極端な条件に影響されている。各パラメータの値は環境に依存して変化するものであるが、仮に等しい確率で値を取りえると想定した場合、10,000 年後の水銀摂取量が耐用摂取量 (1.04×10^{-4} g-Hg/week (体重 65 kg を想定)) を超過する確率を評価することが可能である。本研究の条件では、51.7%の確率で水銀摂取量は耐用摂取量を超えると評価された。また、水銀摂取量は 80%の確率で $2.27 \times 10^{-7} \sim 1.64 \times 10^{-2}$ g-Hg/week の範囲に収まると評価された。

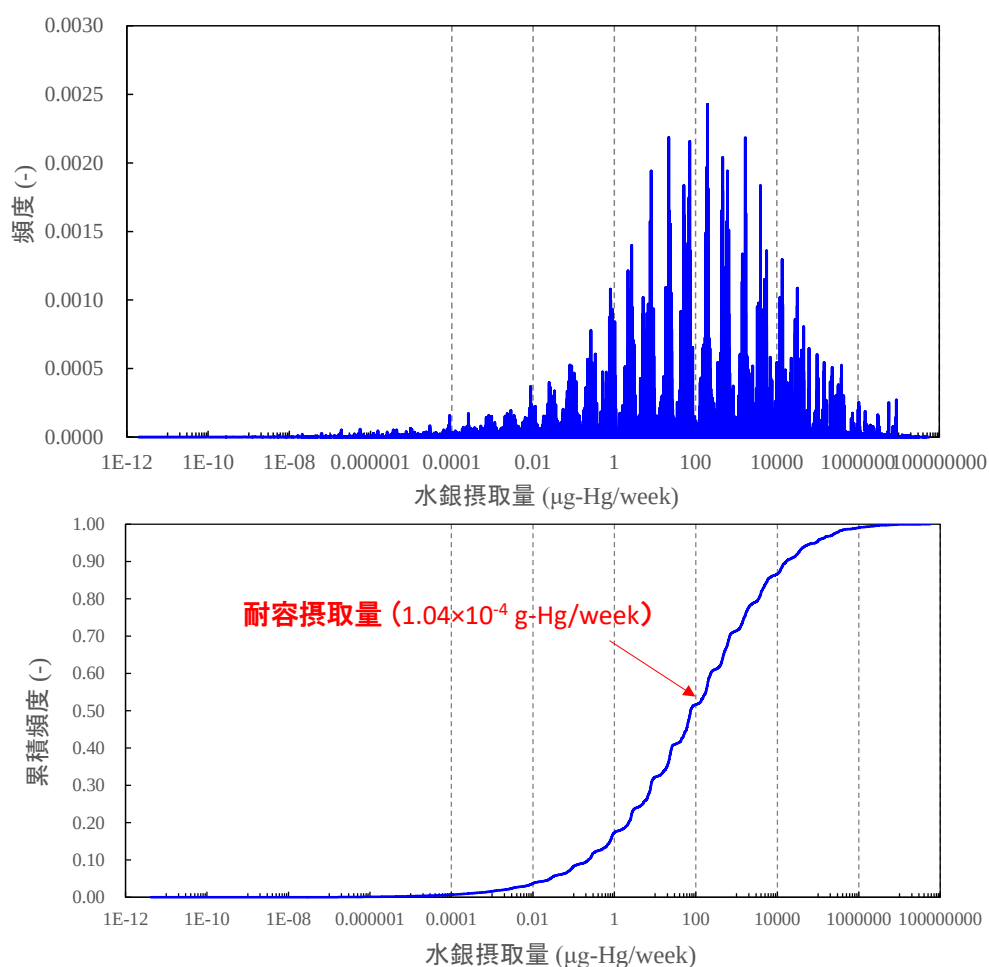


図 66 水銀の環境動態モデルによって推定された水銀摂取量分布

水銀環境動態モデルを用いて推定される水銀摂取量は、モデルパラメータの代表値について妥当性の評価が難しく、それ故にシミュレーション結果の信頼性を評価することが困難であった。シナリオを想定してシナリオごとに水銀摂取量を推定することが一般的であるが、最も妥当なシナリオを評価することが新たな課題として残る。水銀廃棄物（水銀固化物）の地中処分によって将来的な水銀摂取量が耐容摂取量を超過する、すなわち環境リスクが無視できるものであるか無視できないものがあるかが最も市民ニーズ、環境行政ニーズが高い学術的知見である。本手法はパ

ラメータ値の不確実性を統計分布化によって克服し、環境リスクが無視できないケースを確率でもって評価可能であることを示した。

研究期間の時間的制約から、本研究では埋立地からの水銀排出量が 1 g/yr のケースにおいてのみ、環境リスクが無視できない確率を推定した。埋立地からの水銀排出量分布を環境動態モデルでもって推定可能であり、この分布を用いて水銀摂取量を計算することができる。この場合、地形的、地理的条件（埋立地や湖沼の広さ、深さ）以外の前提条件は無い状況において、環境リスクを確率で評価可能である。

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

水俣条約を受けて余剰水銀の発生が見込まれるが、余剰水銀の安定化・固化手法に関する研究の蓄積は世界的にみても少なく、貴重である。本研究においては、より安定な硫化水銀を生成させるための条件として、水銀純度の影響を明らかにし、かつ、その不純物の影響を調べた。水銀純度は99.9%以上が必要で、不純物としては鉄、セレン以外は望ましくないことがわかった。単体の場合は金属間化合物を形成するか否かで分類できることを明らかにした。無機系固化体については普通ポルトランドセメント及び低アルカリセメントの適用性を明らかにした。セメント系は有害廃棄物の固定化に広く使われており、溶出のみがアルカリ性との関係で論じられてきたが、気化水銀への影響があることを示したことは水銀のセメント中での不安定化への新たな知見である。また、微生物試験については確立までには至っていないが、硫化安定化物に関する長期評価手法の一つとしての提案は、より多面的な評価になり、硫化水銀固化体処分の安全性を高めるとともに、他の重金属硫化物等への水平展開も考えられうる。

模擬処分場セルを使つての実験は、これまで乾電池の埋立実験における水銀挙動に関する研究はあったが、硫化水銀及び硫化水銀固化体の挙動についての研究はなく、新たな科学的知見を提供し、より長期に安全に処分できる要件を見出しており、意義がある。3種類の水銀廃棄物の埋立実験と気化水銀の基礎実験結果から、水銀廃棄物の管理型処分場への埋立処分を想定すると、下記の3つのことが実用的かつ科学的知見として得られた。①水銀廃棄物は黒色硫化水銀のセメント固化物として「埋立処分可能」である。②水銀廃棄物中の水銀流出を抑制するには「燃え殻単独」廃棄物中に埋立てるのが効果的である。③水銀廃棄物は準好気性埋立構造を堅持した管理型処分場で、埋立廃棄物層の中層域から上層域のエリアに置くのが適切である。この模擬処分場セルでの水銀挙動は、環境動態モデルにより実験結果を精度良く再現できたことから、今後、この結果に基づき挙動を予測できる意味でも科学的意義は大きい。

実処分場での水銀の挙動に関して、埋立ガスに関する研究はあるが、廃棄物層自体に注目した微生物とメチル化に関する調査研究はなく、新しい知見が得られた。埋立処分場における水銀の挙動に寄与し得る微生物遺伝子を調査した結果、メチル化及び水銀の還元は生じやすいが、脱メチル化は生じにくいことがわかった。総水銀に対するメチル水銀の割合が土壌に比べやや高いのはこのことも影響している可能性があった。また、全体として、焼却残渣を主に埋め立てている処分場ではDNA抽出量が少なく、微生物が生育しにくいことが示唆され、処分要件の一つとして抽出された。廃棄物層のコアサンプルの溶出試験において水銀は溶出しなかった。このことが放射光を用いたX線吸収端近傍構造分析により明らかになり、水銀が硫化物として安定していることが証明された。

廃棄物処分場の地下水環境評価と長期管理においては、埋立地の構成別に水銀の水理学的挙動を数値解析し、その結果をもとに合理的なモニタリング井戸の設置条件について知見を得ることができ、長期的な安定処分のためのモニタリングの科学的根拠が得られた。水銀廃棄物の地中処分時におけるリスク評価については、水銀の環境リスク評価におけるモデルパラメータの不確実性を統計分布推定によって克服し、環境リスクを確率でもって分かりやすく評価することができた。

（２）環境政策への貢献

水俣条約に対応して、水銀廃棄物対策に係る廃棄物処理法施行令・施行規則等の一部改正が平成 27 年度に実施された。廃水銀等が特別管理廃棄物に指定され、その処理基準が強化された。本研究は、本基準に対して直接的な科学的根拠を提示することが一つの役割である。以下の知見は環境省が作成中の水銀廃棄物ガイドラインの内容に直接的に貢献する。

余剰水銀の安定化技術及び評価については、硫化するために必要な水銀純度に関する値（＞99.9%）を提示し、不純物が問題である根拠を示している。また、不純物の試験から金属水銀の硫化装置に用いられるべき材料についても言及している。パイロットスケールレベルの実験を行い、スケールアップ性の確認を行い、小規模の事業所での処理の実現性を示している。硫化水銀固化体については低アルカリセメント固化体であれば処分は可能であるが、すべての指標を満足するものは得られず、更なる検討が必要であった。このことは環境省が先行して決めた硫黄ポリマー固化体の優位性を示すものであり、間接的にその選択を支持している。また、固化体の長期安定性評価は、硫黄酸化細菌による微生物評価試験を提案・実施した。本件研究での手法はより簡易であり、環境省が別途委託事業で実施している手法と比較、検討していくことで、新たな試験方法として期待される。

模擬処分場セルを用いての実験は、作成された硫化水銀及び硫化水銀固化体の実環境での評価を行っているものであり、その成果から硫化水銀を地中処分する際の要件（滞水のない上層部での埋立、硫化水銀と他廃棄物の混埋立の禁止や固化体もしくは層状としての埋立の推奨、処分方式（準好気性、嫌気性）の選択、燃え殻の評価など）を提案している。また、実処分場での水銀挙動調査においては、微生物環境の評価により焼却残渣中心の埋立処分場の方が望ましいことを傍証している。飛灰等の水銀汚染物の通常安定化処分についても経年後も溶出が認められないことを明らかにするとともに、放射光分析からも硫化物として安定化していることを明らかにした。このことは、通常処分方法の安全性の確認としての価値は大きい。一方で、ボーリング孔のガス中水銀が潜在的な一つの大気水銀発生源であることを明らかにした。今後、埋立処分場のガス抜き管での調査事例の収集や実態調査を行い、水銀排出インベントリーとしての計上も考慮する必要がある。本件は環境省大気環境行政への貢献がある。

廃棄物処分場の地下水環境評価と長期管理においては、硫化水銀固化体エリアから溶存水銀として流出するメカニズムを 3 つ分けてシミュレーションすることにより、浸出水水位が重要管理項目であることを明らかにし、事前の調査、間接的なモニタリングが重要であることを示している。これらの考え方は、今後の硫化水銀固化体処分施設の設置において直接的に貢献する内容で、水銀廃棄物ガイドラインにも記載が加えられると考えられる。国民は処分場から水銀が流出した場合にどの程度リスクがあるかに関心があると思われるが、本研究で開発している環境動態モデルでは、リスクの有無とその信頼性を単純に確率でもって、直感的に評価できるようにしており、環境政策のスムーズな立案と政策への国民理解を大きく助けるものである。

＜行政が既に活用した成果＞

行政推薦課題であるため、これまでの経過及び成果を環境省幹部に説明するとともに、環境省の中央環境審議会循環型社会部会水銀廃棄物適正処理検討専門委員会や水銀廃棄物の環境上適正な管理に関する検討会において、水銀純度に関する要件や埋立処分条件等について、本研究成果を報告し、議論を行うことでガイドラインの作成に貢献した。

<行政が活用することが見込まれる成果>

バーゼル条約のテクニカルガイドラインや UNEP の水銀廃棄物パートナーシッププログラムにおけるグッドプラクティス集、あるいは、水俣条約の締約国会議における requirement（要件）において、本研究成果が活用されることが見込まれる。

6. 国際共同研究等の状況

本研究を広く知らせるため、9th International Conference on Incineration/Pyrolysis Emission and Climate Change の Pre conference workshop として、本推進費（3K143002 と 3K153004）が主催して「Challenges in Mercury Waste Treatment/Disposal」を京都リサーチパークで 2016 年 9 月 20 日に実施した。推進費の研究メンバー以外では、海外から、中国清華大学 Wang Shuxiao 教授、韓国延世大学 Yong-Chil Seo 教授、ドイツ原子炉安全協会の Thomas Brasser 博士を招聘し、また国内からは UNEP 本多俊一博士、環境省 高橋一彰水銀対策推進室長、エックス都市研究所岡かおる氏を招いて水銀問題の今後について議論した。

7. 研究成果の発表状況

（1）誌上発表

<論文（査読あり）>

- 1) Habuer, N. Yoshimoto, M. Takaoka, T. Fujimori, K. Oshita, N. Sakai and S. A. Syed Abd Kdir: *Atmospheric Pollution Research*, 7, 5, 799-807 (2016) “Substance flow analysis of mercury in Malaysia”
- 2) 袖野玲子、高岡昌輝：廃棄物資源循環学会論文誌、審査中「水俣条約による日本の水銀マテリアルフローへの影響と将来推計」
- 3) 袖野玲子、高岡昌輝：土木学会論文集、審査中「水俣条約後の水銀需給に基づく世界と日本の余剰水銀の将来予測」

<その他誌上発表（査読なし）>

- 1) 高岡昌輝編：水銀に関する水俣条約と最新対策・技術、シーエムシー出版(2014)
「巻頭言（執筆担当：高岡昌輝）」
- 2) 高岡昌輝編：水銀に関する水俣条約と最新対策・技術、シーエムシー出版(2014)
「第 22 章環境上適正な水銀廃棄物の管理について、（執筆担当：高岡昌輝）」
- 3) 高岡昌輝編：水銀に関する水俣条約と最新対策・技術、シーエムシー出版(2014)
「第 24 章 遊星ボールミルを用いたメカノケミカル合成による余剰水銀の安定化手法（執筆担当：高岡昌輝、福田尚倫）」
- 4) 高岡昌輝編：水銀に関する水俣条約と最新対策・技術、シーエムシー出版(2014)
「第 25 章 水銀の回収・保管・処分におけるリスク評価（執筆担当：高橋史武）」
- 5) 高岡昌輝：産廃振興財団 news、22、76、8-11（2014）「水銀廃棄物の適正管理について」
- 6) 高岡昌輝：JEFMA、63、3-5（2015）「都市ごみ焼却処理施設より発生する水銀の排出抑制対策」
- 7) 高岡昌輝：日産振センター情報、2015.4 春号、12-15（2015）「第 1 回水俣条約への経緯、連載

講義：水銀に関する水俣条約と水銀廃棄物の処理・処分（管理）」

- 8) 高岡昌輝：生活と環境、60、5、31-37（2015）「水銀の循環利用における今後の適正管理について」
- 9) 高岡昌輝：日廃振センター情報、2015.7夏号、12-15（2015）「第2回水銀のマテリアルフローと水銀廃棄物の現状、連載講義：水銀に関する水俣条約と水銀廃棄物の処理・処分（管理）」
- 10) 高岡昌輝：日廃振センター情報、2015.10秋号、12-15（2015）「第3回廃金属水銀等の適正処理・処分・管理、連載講義：水銀に関する水俣条約と水銀廃棄物の処理・処分（管理）」
- 11) 高岡昌輝：Endocrine disrupter news letter、環境ホルモン学会、18、3、6-7（2015）「水銀廃棄物の処理・処分・管理に関する研究」
- 12) 高岡昌輝：日廃振センター情報、2016.1冬号、12-15（2015）「第4回廃棄物焼却施設からの水銀排出、連載講義：水銀に関する水俣条約と水銀廃棄物の処理・処分（管理）」
- 13) Fukuda N., Takaoka M. : SPring-8 Research Frontiers2015, 102-103. (2016) “Mercury sulfide formation process under mechanochemical reaction using a planetary ball mill”
- 14) 高岡昌輝：ボイラー研究、400、4-9（2016）「水銀に関する水俣条約と大気排出規制」
- 15) 石垣智基・柳瀬龍二：廃棄物資源循環学会誌、27、6、404-411（2016）「水銀廃棄物の環境上適正な最終処分について」
- 16) 高岡昌輝：廃棄物資源循環学会誌、27、6、412-421（2016）「水俣条約を踏まえた水銀大気排出規制」

（２）口頭発表（学会等）

- 1) H. Takahashi, Y. C. Seo and F. Takahashi: Proceedings of Korea-Japan Special Symposium: 18th Korea-Japan Joint International Session, Korea Society of Waste Management, 140-142, Busan, 14th May. (2014) “Mercury distribution of disaster wastes generated by the great East Japan earthquake”
- 2) F. Takahashi and S. Kohiyama : Proceedings of Korea-Japan Special Symposium: 18th Korea-Japan Joint International Session, Korea Society of Waste Management, 137-139, 14th May. (2014) “Environmental risk of mercury disposal in a landfill site under three climate scenarios”
- 3) 高橋博明, 高橋史武, Seo Yong-Chil: 廃棄物資源循環学会 春の研究発表会, 川崎市産業振興会館, 5月29日. (2014) 「東日本大震災の震災廃棄物処理における水銀排出インベントリー（概算評価）」
- 4) 高橋博明, 徐容七, 高橋史武: 廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集, Vol.25, 119-120、広島工業大学, 9月15-17日 (2014) 「東日本大震災の震災廃棄物処理における水銀排出インベントリー」
- 5) 高橋史武, 小桧山早帆: 廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集, Vol.25, 545-546、広島工業大学, 9月15-17日 (2014) 「埋立地での水銀保管の環境リスク評価モデルのパラメータ評価（その２）」
- 6) 高岡昌輝：水銀の処理処分・技術の現状、排出規制動向から水銀除去処理・回収・排水処理・リサイクル技術、(株)技術情報セミナー、東京(2014)「余剰水銀処理・処分における今後の課題」
- 7) H. Takahashi, Y. C. Seo and F. Takahashi : Proceedings of 2014 CHINA-JAPAN-KOREA Joint

- Symposium on Solid Wastes Technologies and Energy Conversion, 32-33, Dalian, 20-21st Oct. (2014) Mercury emission inventory of disaster waste management after the Great East Japan Earthquake
- 8) D. Hamaguchi, M. Takaoka, K. Oshita, T. Mizuno and T. Fujimori: *8th International Conference/Exhibition on Combustion, Incineration/Pyrolysis, Emission and Climate Change*, Hangzhou, China, 15-18 Oct (2014) “Stabilization of Metal Mercury by Tumbling Mill Method with Sulfur and Heating Treatment”
 - 9) 高岡昌輝：環境システム計測制御学会誌、29、2-3、3-7 (2014) 「水俣条約批准に向けた対応と課題」
 - 10) 高岡昌輝：水銀廃棄物セミナー、全国産業廃棄物連合会、東京、大阪 (2015) 「水銀廃棄物の処理について~その課題とポイント~、水銀廃棄物の規制の行方と産業廃棄物処理業者の今後の対応~」
 - 11) 柳瀬龍二、川瀬敬三、松藤康司、高岡昌輝、高橋史武：第36回全国都市清掃研究・事例発表会講演論文集、249-251 (2015) 「水銀廃棄物固化体の埋立処分に伴う水銀の挙動に関する研究」
 - 12) M. Takaoka: *The 14th SWPI*, , 23-24 February, Tokyo, Japan (2015) “Appropriate Management of the Cyclical Use of Hazardous Metals such as Mercury”
 - 13) C. Fong and F. Takahashi : *Proceedings of the 2nd 3R International Scientific Conference on Material Cycles and Waste Management "3RINCS2015"*, 591-595, Daejeon, 21-23rd May. (2015) “Understanding the trend of municipal solid waste incineration ash treatment with regards to metallic/ionic content”
 - 14) 高岡昌輝：第28回環境工学連合講演会講演論文集、72-75 (2015) 「水銀の環境上適正な管理について」
 - 15) D. Hamaguchi, M. Takaoka, K. Oshita, T. Mizuno and T. Fujimori : *Proceedings of the 12th International Conference on Mercury as Global Pollutant "ICMGP2015"*, 275, Jeju, 14-19th Jun. (2015) “Stabilization of Metal Mercury using Tumbling Mill Method with Sulfur and Heating Treatment”
 - 16) C. Fong, H. Sakanakura and F. Takahashi : *Proceedings of the 12th International Conference on Mercury as Global Pollutant "ICMGP2015"*, 290, Jeju, 14-19th Jun. (2015) “Immobilization of mercury in municipal waste incineration (MSWI) fly ash by chelation”
 - 17) F. Takahashi, H. Takahashi and Y. C. Seo : *Proceedings of the 12th International Conference on Mercury as Global Pollutant "ICMGP2015"*, 275, Jeju, 14-19th Jun. (2015) “Mercury emission to the environment through disaster wastes management after the Great East Japan Earthquake”
 - 18) ハボル、高岡昌輝：環境衛生工学研究、29、3、27-30 (2015) 「アジア圏における金属水銀及び水銀含有製品の輸出入とマテリアルフローに関する研究」
 - 19) F. Takahashi : *Proceedings of 6th China-Japan Joint Conference on Material Recycling and Solid Waste Management*, 39-42, Qingdao, 7-8th Aug. (2015) “Robust evaluation of environmental risk of mercury landfill disposal considering large uncertainties of model parameters for mercury environmental fate simulation”

- 20) 高岡昌輝：日本鉱業協会第21回環境・安全担当者会議、東京、9月2日(2015)「水銀に関する水俣条約に関連した動向について」
- 21) C. Fong, H. Sakanakura and F. Takahashi：廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集, Vol.26, 615-616. 九州大学, 9月2-4日 (2015) “Mercury Immobilization By Chelate-complexation for MSWI Fly Ash: Its Dependency on Chelate/Mercury Ratio, Chelate Storage Time, and Effect of Co-existing Ions”
- 22) 高橋史武：廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集, Vol.26, 439-440、九州大学, 9月2-4日 (2015) 「回収水銀の埋立処分における環境リスク評価（その1）：モデルパラメータの不確実性を考慮した水銀環境動態シミュレーション」
- 23) J. Yang, A. Sano, R. Yanase and M. Takaoka：廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集, Vol.26, 609-610九州大学, 9月2-4日 (2015) “Depth characteristic of mercury in a landfill site of Japan”
- 24) C. Fong, H. Sakanakura and F. Takahashi： *Proceedings of 2015 Korea-China-Japan Joint Symposium on Solid Wastes Technologies and Energy Conversion*, 44, Wonju, 16-17th Oct. (2015) “Mercury immobilization for municipal waste incineration (MSWI) fly ash by chelate treatment”
- 25) F. Takahashi： *Proceedings of 2015 Korea-China-Japan Joint Symposium on Solid Wastes Technologies and Energy Conversion*, 39, Wonju, 16-17th Oct. (2015) “Hg exposure estimate considering model parameter distributions for a Hg landfill disposal scenario”
- 26) M. Takaoka, A. Sano, K. Shiota and D. Hamaguchi: *Pacificchem 2015*, Honolulu, USA (2015) “Mercury species in activated carbon with added potassium sulfide or calcium chloride”
- 27) 川瀬敬三、柳瀬龍二、松藤康司、高岡昌輝、高橋史武：第37回全国都市清掃研究・事例発表会講演論文集, 276-278 (2016) 「水銀廃棄物固化体の埋立処分に伴う水銀の挙動に関する研究（その2）」
- 28) C. Fong, H. Sakanakura and F. Takahashi：廃棄物資源循環学会 関東支部研究発表会, 明星大学, 3月4日. (2016) “Mercury immobilization for municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash by chelate treatment”
- 29) C. Fong, H. Sakanakura and F. Takahashi： *Proceedings of the 3rd 3R International Scientific Conference on Material Cycles and Waste Management "3RINCS2016"*, 539-542, Hanoi, Mar.9-11. (2016) “Mercury immobilization by chelate-complexation for MSWI fly ash: its dependency on chelate/mercury ratio, chelate/mercury storage time & temperature and effect of co-existing ions”
- 30) R. Soden and M. Takaoka: *Proceedings of the 3rd 3R International Scientific Conference on Material Cycles and Waste Management "3RINCS2016"*, 275-278, Hanoi, Mar.9-11. (2016) “Outlook for Future Material Flows of Mercury in Japan in context of the Minamata Convention on Mercury”
- 31) 高岡昌輝：素材プロセッシング第69委員会第1分科会（非鉄製錬関連技術）[第57回] 研究会、千葉、5月13日（2016）「水銀廃棄物の処理・処分の今後の課題」
- 32) 高岡昌輝：土壌汚染対策コンソーシアム第42回汚染対策普及啓発セミナー、大阪、5月18日(2016) 「水俣条約に向けた国内動向について」
- 33) F. Takahashi： *Proceedings of 9th Intercontinental Landfill Research Symposium "ICLRS2016"*, 159-160, Noboribetsu, 13-15th Jun. (2016) “Uncertainty of environmental risk of Hg landfill

disposal: The impact of uncertainties of biogeochemical model parameters on Hg exposure estimates”

- 34) 高岡昌輝：廃棄物資源循環学会関西支部第12回廃棄物法制度に関するセミナー、大阪、6月17日(2016)「水俣条約を踏まえた水銀規制について」
- 35) 高岡昌輝：第31回環境計量技術事例発表会、兵庫県計量協会、兵庫、7月1日(2016)「水銀に関する水俣条約への国内対応について」
- 36) 袖野玲子、高岡昌輝：環境衛生工学研究、30(3)、27-30（2016）「水俣条約を踏まえた国内水銀使用製品からの水銀回収予測」
- 37) R. Soden and M. Takaoka: *ISA Asia –Pacific Conference 2016*, Hong Kong (2016) “Challenges on Environmentally Sound Management of Mercury in Japan and Asia under Minamata Convention on Mercury”
- 38) M. Takaoka: *9th International Conference on Combustion, Incineration/Pyrolysis, Emission and Climate Change, Pre-conference workshop on “Challenges in Mercury Waste Treatment/Disposal”*, September 20, Kyoto (2016) “Treatment of Waste Consisting of Mercury and Waste Contaminated with Mercury in Japan”
- 39) S. F. Aminuddin, A. Sano, Y. Matsumoto and M. Takaoka: *Proceedings of the 9th International Conference on Combustion, Incineration/Pyrolysis and Emission Control "9th i-CIPEC 2016"*, Kyoto, 20-23rd Sep. (2016) “Immobilization of Mercury at High Concentration Mercury in Treated Non-ferrous Metal Sludge”
- 40) K. Kawase, O. Hirata, R. Yanase, Y. Matsufuji, F. Takahashi and M. Takaoka : *Proceedings of the 9th International Conference on Combustion, Incineration/Pyrolysis and Emission Control "9th i-CIPEC 2016"*, Kyoto, 20-23rd Sep. (2016) “Dissolution Behavior of the Landfilled Mercury Sulfide”
- 41) S. Nakamura, A. Sano, Y. Choi, T. Kawaguchi and M. Takaoka: *Proceedings of the 9th International Conference on Combustion, Incineration/Pyrolysis and Emission Control "9th i-CIPEC 2016"*, Kyoto, 20-23rd Sep. (2016) “Sulfide Processing of Waste Elemental Mercury Using a Large Planetary Ball Mill”
- 42) J. Yang, A. Sano, A. Matsuyama and M. Takaoka: *Proceedings of the 9th International Conference on Combustion, Incineration/Pyrolysis and Emission Control "9th i-CIPEC 2016"*, Kyoto, 20-23rd Sep. (2016) “The Distribution of Mercury in Two Landfill Sites in Japan”
- 43) F. Takahashi : *Proceedings of the 9th International Conference on Combustion, Incineration/Pyrolysis and Emission Control "9th i-CIPEC 2016"* , Kyoto, 20-23rd Sep. (2016) “Mercury final disposal in a landfill site: The impact of precipitation condition on mercury emission from a landfill body”
- 44) R. Soden and M. Takaoka: *Proceedings of the 9th International Conference on Combustion, Incineration/Pyrolysis and Emission Control "9th i-CIPEC 2016"* , Kyoto, 20-23rd Sep. (2016) “Estimation of Future Emissions of Mercury in Japan under the Minamata Convention”
- 45) 中村俊太、佐野 彰、Choi Yeonuk、川口大生、高岡昌輝：廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集、27、481-482、和歌山大学、9月27-29日（2016）「遊星ミルを用いた廃金属水銀の硫化処理における運転条件の検討」

- 46) 袖野玲子、高岡昌輝：廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集、Vol. 27、483-484、和歌山大学、9月27-29日（2016）「水俣条約を踏まえた水銀需給の動向と余剰水銀の発生予測」
- 47) 高橋史武：廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集、Vol.27、491-492、和歌山大学、9月27-29日（2016）「回収水銀の埋立処分における環境リスク評価(その2)：降水条件の変化による埋立地からの水銀排出量の検討」
- 48) 袖野玲子、高岡昌輝：環境経済・政策学会2016年大会報告要旨集、38-39（2016）「水俣条約を踏まえた日本の水銀管理政策の効果」
- 49) F. Takahashi：Proceedings of 2016 JAPAN-KOREA-CHINA Joint Symposium on Energy and Environment, 70, Hatsushima, 27-29th Oct. (2016) “The impact of soil layer thickness on mercury emission from a mercury final disposal landfill site”
- 50) 高岡昌輝：日本産業機械工業会、東京、11月2日（2016）「排ガス中の水銀排出規制の動向」
- 51) 川瀬敬三、柳瀬龍二、松藤康司、高岡昌輝、高橋史武：第38回全国都市清掃研究・事例発表会、VI-130、388-390（2017）「水銀廃棄物固化体の埋立処分に伴う水銀の挙動に関する研究（その3）」
- 52) 柳瀬龍二、川瀬敬三、松藤康司、高岡昌輝、高橋史武：第38回全国都市清掃研究・事例発表会、VI-129、391-393（2017）「埋立廃棄物の違いによる黒色硫化水銀の流出特性」
- 53) 高岡昌輝：廃棄物資源循環学会第3回企画セミナー「水俣条約に対応した国内の水銀廃棄物対策と今後の課題」、川崎市産業振興会館、神奈川、3月31日（2017）「水俣条約を踏まえた水銀大気排出規制」
- 54) 柳瀬龍二：廃棄物資源循環学会第3回企画セミナー「水俣条約に対応した国内の水銀廃棄物対策と今後の課題」、川崎市産業振興会館、神奈川、3月31日（2017）「水銀廃棄物の環境上適正な最終処分について」

（3）出願特許

特に記載すべき事項はない。

（4）「国民との科学・技術対話」の実施

- 1) 高岡昌輝：水銀条約シンポジウム in 高槻 2015「水銀条約をふまえた水銀廃棄物対策について」（主催：特定非営利活動法人コンシューマーズ京都（京都消団連）、2015年8月25日、高槻商工会議所 4F 大ホール、観客約 100 名）にて講演
- 2) 高岡昌輝：水銀？人類が使わないことを決めた元素、夢ナビ、
http://yumenavi.info/lecture_sp.aspx?GNKCD=g008070&OraSeq=9812362&ProId=WNA002_Sp&SerKbn=0&SearchMod=8&Page=1&Keyword=gc190、
 2016年6月28日、インテックス大阪、観客200名程度、高校生向けに授業
- 3) 9th i-CIPEC, Pre-conference workshop on “Challenges in Mercury Waste Treatment/Disposal” September 20, 2016 Kyoto, Japan を研究グループ 3K143002 として主催
- 4) 高岡昌輝：第27回 京都大学地球環境フォーラム「廃棄物を通して見る環境」（主催：京都大学大学院地球環境学堂、2017年2月4日、観客110名）にて「廃棄物の資源性と有害性」として講演

- 5) 水俣条約に対応した国内の水銀廃棄物対策と今後の課題、2017 年 3 月 31 日を研究グループ 3K143002 として主催

(5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない。

(6) その他

- 1) 優秀ポスター賞: 高橋 史武、廃棄物資源循環学会 第28回研究発表会、和歌山大学、9月27-29日 (2016) 回収水銀の埋立処分における環境リスク評価(その2): 降水条件の変化による埋立地からの水銀排出量の検討
- 2) Excellent poster award: Fong Chenglip, 2015 Korea-China-Japan Joint Symposium on Solid Wastes Technologies and Energy Conversion, Wonju, 16-17th Oct. (2015) Mercury immobilization for municipal waste incineration (MSWI) fly ash by chelate treatment

8. 引用文献

- 1) 高橋昌史, 中浦久雄, 溝入茂, 庄司匡範: 東京都環境科学研究所年報, 165-171(2004)
中防外側処分場における水銀の挙動
- 2) S.E. Lindberg, G. Southworth, E.M. Prestbo, D. Wallschlager, M.A. Bogle, J. Price J: Atmos., Environ., 39, 249-258 (2005)
Gaseous methyl- and inorganic mercury in landfill gas from landfills in Florida, Minnesota, Delaware, and California
- 3) 吉元直子, 高岡昌輝, 大下和徹, 水野忠雄: 廃棄物資源循環学会研究発表会講演集, 22, 247-247 (2011)
非鉄金属製錬からの水銀回収量の将来予測に関する研究
- 4) 浅利美鈴, 山下真貴子, 酒井伸一: 廃棄物資源循環学会研究発表会講演集, 22(0), 36-36 (2011)
家庭系有害廃棄物(製品)の保有実態把握のための家庭訪問調査
- 5) 環境省: (2013)
我が国における水銀のマテリアルフロー調査結果
- 6) 一般社団法人電池工業会: 産業構造審議会製造産業分科会化学物質政策小委員会制度構築ワーキンググループ中央環境審議会環境保健部会水銀に関する水俣条約対応検討小委員会合同会合(第2回)資料3-2(平成26年9月12日)(2014)
水銀添加製品としてのボタン電池の状況 (<http://www.env.go.jp/council/05hoken/y0512-02b.html>, 2015年12月4日閲覧)
- 7) 国立社会保障・人口問題研究所: 日本の将来推計人口(平成24年1月推計), 表1-1 (2012)
<http://www.ipss.go.jp/syoushika/tohkei/newest04/con2h.html> (2015年12月4日閲覧)
- 8) 一般社団法人日本照明工業会: 産業構造審議会製造産業分科会化学物質政策小委員会制度構築ワーキンググループ中央環境審議会環境保健部会水銀に関する水俣条約対応検討小委員会合同会合(第2回)資料3-1(平成26年9月12日)

- 水俣条約に関する報告 (<http://www.env.go.jp/council/05hoken/y0512-02b.html>, 2015 年 12 月 4 日閲覧)
- 9) 環境省: (2015)
平成 26 年度水銀廃棄物の環境上適正な管理に関する調査業務報告書 (平成 27 年 3 月) (株) エックス都市研究所
 - 10) 環境省: 中央環境審議会循環型社会部会水銀廃棄物適正処理検討専門委員会 (第 6 回) 資料 2-1 (平成 27 年 11 月 24 日) (2015)
水俣条約対応ロードマップ (廃棄物)
 - 11) 環境省: 平成 27 年度第 2 回水銀大気排出抑制対策調査検討会資料 2 (平成 28 年 1 月 25 日) (2016)
水銀大気排出実態調査の結果
 - 12) 資源エネルギー庁: (2010~2014)
総合エネルギー統計 (http://www.enecho.meti.go.jp/statistics/total_energy/results.html#headline5, 2016 年 2 月 16 日閲覧)
 - 13) 環境省: (2014)
平成 25 年度水銀廃棄物の環境上適正な管理に関する調査業務報告書 (平成 26 年 3 月) (株) エックス都市研究所
 - 14) 経済産業省: (2015)
長期エネルギー需給見通し (平成 27 年 7 月)
 - 15) 気候変動ネットワーク: (2014)
全国の石炭火力発電所一覧 (<http://sekitan.jp/data/>, 2015 年 12 月 4 日閲覧)
 - 16) 気候変動ネットワーク:
石炭火力発電所新設ウォッチ (http://sekitan.jp/plant-map/ja/v/table_ja, 2016 年 2 月 16 日閲覧)
 - 17) 環境省: 平成 27 年度第 3 回水銀大気排出抑制対策調査検討会資料 2 (平成 28 年 3 月 4 日) (2016)
水銀大気排出抑制対策について (案)
 - 18) 日本鉱業協会: (2013)
低炭素社会実行計画について (平成 25 年 3 月 1 日)
 - 19) 国家戦略室エネルギー・環境会議: (2012)
エネルギー・環境に関する選択肢 (平成 24 年 6 月 29 日), 詳細シナリオ (慎重ケース) (<http://www.env.go.jp/council/06earth/y060-111/ref02.pdf>, 2016 年 1 月 22 日閲覧)
 - 20) 国立社会保障・人口問題研究所: 日本の地域別将来推計人口 (平成 25 (2013) 年 3 月推計) (2013) (http://www.ipss.go.jp/pp-shicyoson/j/shicyoson13/2gaiyo_hyo/gaiyo.asp, 2016 年 4 月 14 日閲覧)
 - 21) 一般社団法人セメント協会:
生産高 (http://www.jcassoc.or.jp/cement/3pdf/jh2_0900.pdf, 2016 年 1 月 20 日閲覧)
 - 22) 一般社団法人セメント協会: (2013)
低炭素社会実行計画 (2013 年 1 月 17 日) (http://www.jcassoc.or.jp/cement/4pdf/jg1k_01.pdf, 2015 年 12 月 4 日閲覧)

- 23) 一般社団法人日本鉄鋼連盟: (2016)
日本鉄鋼連盟の「低炭素社会実行計画」(2020年目標)(2016年1月26日報告)
- 24) 日本エネルギー経済研究所: (2015)
アジア世界経済エネルギーアウトLOOK 2015
- 25) 環境省: 水銀廃棄物に関する環境上適正な管理に関する検討会, 水銀の回収・処分に関する
ワーキンググループ (2014)
水銀廃棄物の環境上適正な管理に関する検討報告書
- 26) N. Fukuda, M. Takaoka, K. Oshita, T. Mizuno: *J. Hazard Mater.*, 276, 433-441 (2014)
Stabilizing conditions of metal mercury in mercury sulfurization using a planetary ball mill
- 27) 中村祐太, 高岡昌輝, 塩田憲司, 大下和徹, 藤森崇: 第27回廃棄物資源循環学会研究発表会,
479-480 (2016)
ジオポリマーによるごみ焼却飛灰中ストロンチウムの不溶化处理
- 28) BiPRO (2010). Requirements for facilities and acceptance criteria for the disposal of metallic
mercury. http://ec.europa.eu/environment/chemicals/mercury/pdf/bipro_study20100416.pdf
- 29) R. Perez and A. Matin: *Journal of Bacteriology*, 142(2), 633-638 (1980)
Growth of *Thiobacillus novellus* on mixed substrates (mixotrophic growth)
- 30) 環境省: (2004)
水銀分析マニュアル
- 31) 高岡昌輝, 中塚大輔, 武田信生, 藤原健史: 廃棄物学会論文誌, 11(6), 333-342 (2000)
ごみ焼却飛灰中元素の定量に関する蛍光X線分析法の適用性
- 32) K.M. Ritalahti, B.K. Amos, Y. Sung, Q. Wu, S.S. Koenigsberg, F.E. Löffler: *Applied and
Environmental Microbiology*, 72(4), 2765-2774 (2006)
Quantitative PCR targeting 16S rRNA and reductive dehalogenase genes simultaneously monitors
multiple *Dehalococcoides* strains
- 33) Y-R. Liua, R-Q. Yub, Y-M. Zhenga, J-Z. He: *Applied and environmental microbiology*, 80(9),
2874-2879 (2014)
Analysis of the microbial community structure by monitoring an Hg methylation gene (*hgcA*) in
paddy soils along an Hg gradient
- 34) A. Sotero-Martins, M.S. de Jesus, M. Lacerda, J.C. Moreira, A.L.L. Filgueiras, P.R.G. Barrocas:
Brazilian Journal of Microbiology, 39(2), 307-310 (2008)
A conservative region of the mercuric reductase gene (*merA*) as a molecular marker of bacterial
mercury resistance
- 35) C.A. Liebert, J. Wireman, T. Smith, A.O. Summers: *Applied and Environmental Microbiology*, 63(3),
1066-1076 (1997)
Phylogeny of mercury resistance (*mer*) operons of gram-negative bacteria isolated from the fecal
flora of primates
- 36) 環境省水・大気環境局大気環境課: (2011)
有害大気汚染物質測定方法マニュアル/排出ガス中の指定物質の測定方法マニュアル
- 37) ASTM International, Pennsylvania, USA (2002)

- ASTM D6784-02: Standard Test Method for Elemental, Oxidized, Particle bound, and Total Hg in Flue Gas Generated from Coal-fired Stationary Sources (Ontario-Hydro Method)
- 38) T. Watanabe, Y. Kusaka, Y. Yamada: Proceeding of 12th International Conference on Mercury as a Global Pollutant, June 14-19, Jeju, Korea (2015)
Dual Gold Amalgamation System for Gaseous Matrices
- 39) 国内大手水銀回収業者ヒアリング結果 (2016 年 3 月 23 日)
- 40) 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 (2009)
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)
- 41) 高岡昌輝, 貴田晶子, 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 (2010)
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)
- 42) 斎藤平吉, 米澤敏明 (1957)
鉾山読本、第 5 巻、第 28 集浮遊選鉾理論 (上)、技術書院
- 43) 経済産業省、原子力安全・保安院、高圧ガス保安協会 (2002)
水銀影響調査委員会報告書の概要
- 44) 実用水の処理・活用大辞典編集委員会編, 967-970 (2011)
実用水の処理・活用大辞典、産業調査会
- 45) 川瀬敬三, 柳瀬龍二, 松藤康司, 高岡昌輝, 高橋史武: 第 37 回全国都市清掃研究・事例発表会講演論文集, 1, 276-278 (2016)
水銀廃棄物固化体の埋立処分に伴う水銀の挙動に関する研究 (その 2)
- 46) M. Takaoka: J. Mater. Cycles Waste Manage., 17(4), 665-672 (2015)
Mercury and mercury –containing waste management in Japan
- 47) 柳瀬龍二: 福岡大学博士論文 (2005)
廃棄物埋立地内における使用済み乾電池中の水銀挙動に関する研究
- 48) H.G. van Faassen: Plant. Soil, 44, 505-509 (1975)
Methylation of Mercury Compounds in Soil, Sediment and Sewage Sludge Samples
- 49) 中川良三: 地球環境, 13, 245-252 (2008)
環境土壌中の残留水銀の形態および動態
- 50) H.J. Lee, S.E. Jeong, P.J. Kim, E.L. Madsen, C.O. Jeon: Frontiers in microbiology, 6, 639 (2015)
High resolution depth distribution of Bacteria, Archaea, methanotrophs, and methanogens in the bulk and rhizosphere soils of a flooded rice paddy
- 51) 環境展望台、2014 年度有害大気汚染物質調査結果
(http://tenbou.nies.go.jp/gis/monitor/?map_mode=monitoring_map&field=4, 2017 年 5 月 9 日閲覧)
- 52) 高橋昌史, 中浦久雄, 溝入茂, 庄司匡範: 東京都環境科学研究所年報, 165-171 (2004)
中防外側処分場における水銀の挙動
- 53) S.E. Lindberg, G. Southworth, E.M. Prestbo, D. Wallschlager, M.A. Bogle, J. Price: Atmos., Environ., 39, 249-258 (2005)

Gaseous methyl- and inorganic mercury in landfill gas from landfills in Florida, Minnesota, Delaware, and California

- 54) 後藤重義: 日本土壤肥料学雑誌, 53(6), 550-558 (1982)

土壤環境と水銀

- 55) C.D. Shackelford: Transportation Research Record, 1219, 169-182 (1989)

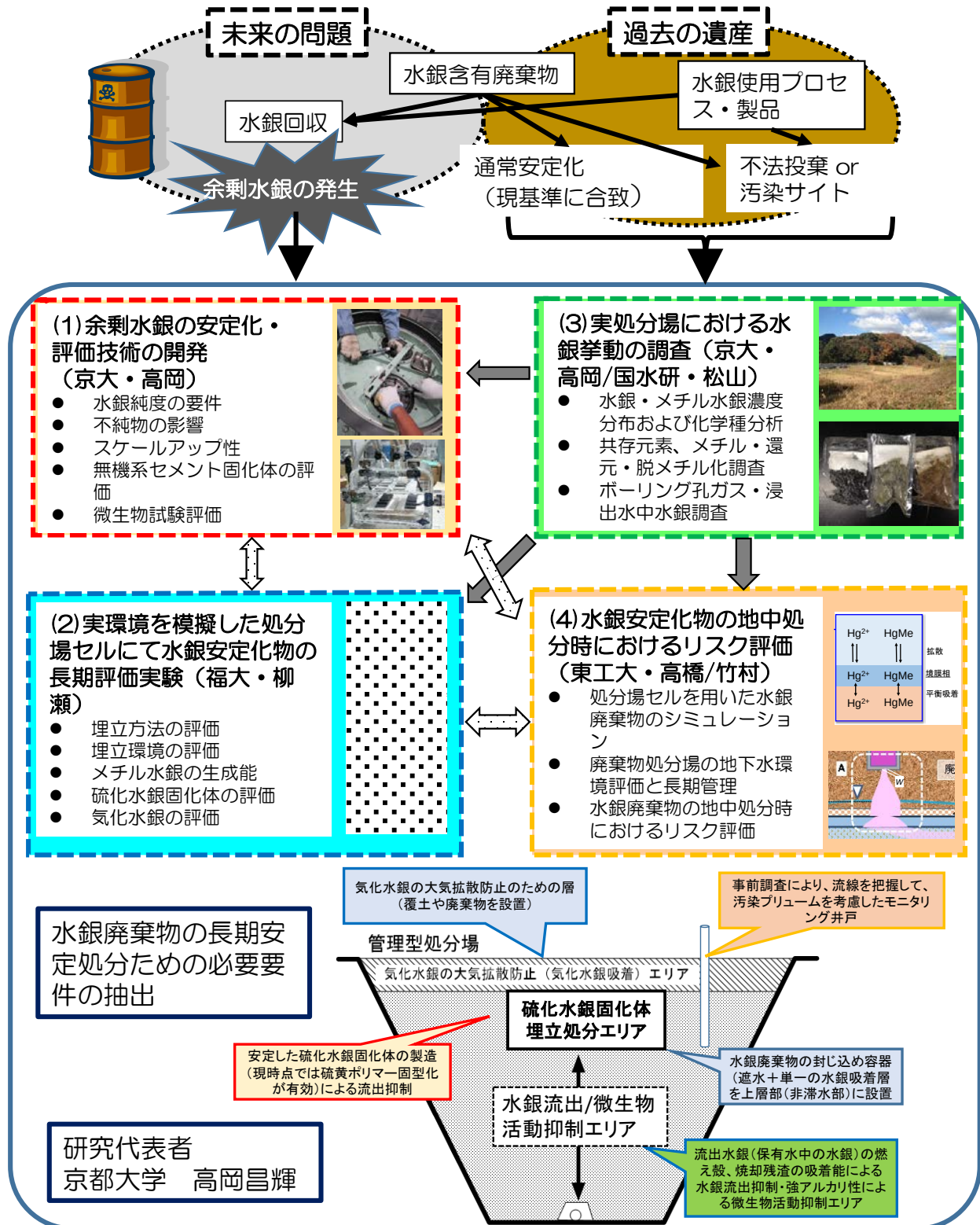
Diffusion of Contaminant through waste containment barriers

- 56) 地盤工学会 (2002)

土壤・地下水汚染の調査・予測・対策

[研究概要図]

3K143002 水銀廃棄物の安定処分技術及び評価に関する研究



[英文概要]

Study on Assessment and Technology for Safe Disposal of Mercury Waste

Principal Investigator: Masaki TAKAOKA

Institution: Graduate School of Global Environmental Studies,
Kyoto University
C Kluster, Kyotodaigakukatsura, Nishikyo-ku,
Kyoto-city, Kyoto, 615-8540, JAPAN
Tel: +81-75-383-3335 / Fax: +81-75-383-3338
E-mail: takaoka.masaki.4w@kyoto-u.ac.jp

Cooperated by: Fukuoka University, Tokyo Institute of Technology, National Institute
for Minamata Disease

[Abstract]

Key Words: Mercury, Stabilization, Long term and safe disposal, Environment of
landfill, Evaluation, Disposal requirement, Risk, Methyl mercury

In near future, use of mercury will be extremely limited in response to the adoption of the Minamata Convention on Mercury. Surplus mercury should be treated as hazardous waste. Therefore it is necessary to manage the mercury waste in environmental sound manners. In Japan, there are no waste salt mines, which are considered to be primary disposal sites in EU, which obliges us to dispose of the mercury waste in artificial structure. The purpose of this study is to provide basic scientific information to appropriate management policy of mercury for long term and safe disposal in order to prevent environmental pollution and health damage by mercury disposal.

We investigate the following research themes considering multiple protections: development of mercury stabilization technology and evaluation of stabilized product; evaluation of mercury behavior from the stabilized product using model landfill cells; field survey on mercury behavior in real landfill sites and risk evaluation of mercury exposure in a specific landfill site for stabilized product using computer simulations.

As a mercury stabilization technology, planetary ball milling method was used. To produce stable mercury sulfide, mercury of high purity with >99.9% was required. Among impurity, Iron and Selenium powder did not affect the quality of the product. Leaching test methods No. 46 and No.13, Tank leaching test, head space test, compression test and microbial test with *Thiobacillus* were applied to evaluate various cement solidified materials with mercury sulfide of a compounding ratio of 60%.

According to results of mercury behavior from the stabilized product using model landfill cells, it was required to dispose of the stabilized product in the middle to upper area in a semi-aerobic landfill site with incineration residue. The mercury behavior was simulated using an environmental dynamic model.

In field survey on mercury behavior in real landfill sites, mercury and methyl mercury concentration in depth direction was measured and qPCR for *hgcA* (mercury methylation), *merA* (mercury reduction) and *merB* (mercury demethylation) genes were

conducted. As a result, bacterial cannot live and breed in a semi-aerobic landfill site with incineration residue. Methylation and reduction process of mercury was likely to happen but de-methylation process was hard to happen in the landfill sites.

Mercury release from the stabilized product in a landfill site was calculated using numerical analysis to obtain feasible monitoring condition. Finally, a model using statistical distribution was applied to improve uncertainty of parameters and to evaluate environmental risk of mercury exposure.