

Environment Research and Technology Development Fund

環境研究総合推進費補助金 総合研究報告書

水銀廃棄物の環境上適正な長期的管理のための埋立処分基準の提案

(3K153004)

平成 27 年度～平成 29 年度

Proposal of Disposal Standard for
Long-term Environmentally-Sound Management of Mercury Waste

国立環境研究所 石垣 智基

平成 30 年 5 月

目 次

I. 成果の概要	・ ・ ・ ・ ・ 1
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	
II- 1 水銀廃棄物の長期的に環境安全な最終処分に資する設計・維持管理に関する情報整理 ・ ・ ・ 1 5 [要旨]	
1. はじめに	
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成果	
6. 国際共同研究等の状況	
7. 研究成果の発表状況	
8. 引用文献	
II- 2 水銀廃棄物の長期環境安全性を確保する中間処理方法の評価に関する検討 ・ ・ ・ ・ ・ 2 2 [要旨]	
1. はじめに	
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成果	
6. 国際共同研究等の状況	
7. 研究成果の発表状況	
8. 引用文献	

II－3 中間処理物からの水銀の放出・移動性に影響を与える埋立地環境に関する検討 [要旨]	・ ・ ・ ・ ・ 3 8
1. はじめに	
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成果	
6. 国際共同研究等の状況	
7. 研究成果の発表状況	
8. 引用文献	
II－4 埋立地内における水銀化合物の化学・生物学的変換機構の解明 [要旨]	・ ・ ・ ・ ・ 4 8
1. はじめに	
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成果	
6. 国際共同研究等の状況	
7. 研究成果の発表状況	
8. 引用文献	
II－5 長期的な安全管理のためのシミュレーションモデルによる評価 [要旨]	・ ・ ・ ・ ・ 6 2
1. はじめに	
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成果	
6. 国際共同研究等の状況	
7. 研究成果の発表状況	
8. 引用文献	

II—6 水銀廃棄物の長期環境安全性の確保を可能にする最終処分方法に関する提言 7 8
[要旨]

1. はじめに

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成果

6. 国際共同研究等の状況

7. 研究成果の発表状況

8. 引用文献

III. 英文 Abstract 8 5

I. 成果の概要

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 27 年度～平成 29 年度）

所管 環境省 及び 独立行政法人 環境再生保全機構

研究課題名 水銀廃棄物の環境上適正な長期的管理のための埋立処分基準の提案

課題番号 3K153004

研究代表者名 石垣 智基（国立環境研究所）

国庫補助金 75,194,000 円（うち平成 29 年度：24,527,000 円）

研究期間 平成 27 年 4 月 1 日～平成 30 年 3 月 31 日

本研究のキーワード 水銀，最終処分，環境上適正な管理，硫化・固型化物，メチル化，長期低フラックス型埋立

研究分担者 肴倉 宏史（国立環境研究所）
山田 正人（国立環境研究所）
遠藤 和人（国立環境研究所）
石森 洋行（国立環境研究所）
清 和成（北里大学）
井上 大介（大阪大学）

1. はじめに（研究背景等）

水銀に関する水俣条約の採択を受けて、我が国でも水銀を含む廃棄物の適正な管理方法を確保する必要性に迫られている。特に、条約の発効により水銀の用途が大幅に制限されることで、これまで有価物として取引されてきた金属水銀や、水銀回収の対象となっていた水銀含有物が、余剰となり行き場を失うことが懸念されている。こうした潜在的な水銀廃棄物が環境汚染源とならないよう、安全で適正な長期管理方法について早急に検討する必要がある。我が国ではこれまでに、既存の廃棄物管理の枠組みの中での適正な水銀廃棄物の管理方法の構築を、中央環境審議会および環境省において検討してきている。その中には、廃金属水銀の特別管理産業廃棄物としての指定と処理基準の策定、水銀を含む産業廃棄物の「水銀含有廃棄物」としての取り扱い等多岐にわたる。特に環境放出時の健康影響リスクが高いと考えられる廃金属水銀については安定化・固型化による移動性の低下と、最終処分による長期的な管理を指向した検討が集中的に進められている。一方で、高濃度(数%程度)で水銀を含む廃棄物については、通常の有害廃棄物と同様に溶出試験結果に基づいて遮断型または管理型処分場に投棄されることになる。このように、含有濃度や処理方法が異なる水銀含有廃棄物の最終処分にあたっては、埋立前において確実に移動性を低減させる処理方法とその検査・確認手法の確認、埋立時において処理物からの環境放出を促進させないような埋設条件の設定、埋立後において長期間にわたって環境中への放出を抑制するための工法と検査体制の確立が求められる。

2. 研究開発目的

本研究では、多様な排出源・性状が想定される水銀廃棄物（廃金属水銀、高濃度で水銀を含む廃棄物、およびその処理物を含む）について、安全な長期処分方法に関する技術上の検討を実施し、長期的な環境安全性を担保するための最終処分基準を確立する。

3. 研究方法

（1）水銀廃棄物の長期的に環境安全な最終処分に資する設計・維持管理に関する情報整理

廃棄物処理への焼却等の中間処理の導入が進んできた現在、埋め立てられる廃棄物是不活性な無機物と主に比較的高い濃度の重金属類を含む塩類となり、埋立地にとって生活環境からの遮断の機能が重要となった。水俣条約により廃棄水銀が、また原発事故により放射性セシウムの適正な埋立処分が求められており、遮断をもたらす技術とそれを評価する方法の確立が差し迫った課題である。特に水銀は分解や減衰による消失をすることがなく、鉱物化による不動化には地質学的な時間を要するため、例えば数百年以上の長期間の生活環境からの遮断は埋立地の構造や管理だけでは不可能である。地圏を含めた環境で許容される移動量（環境への放出フラックス）を設定し、長期に渡りそれを維持できるような埋立技術の再編が必要となる。そのような最終処分場を「長期低環境フラックス型埋立」と定義した。長期低環境フラックス型埋立は、未来永劫完全な封じ込めではなく、環境への汚染物質の移行を前提とするため、先にその概念を採用していた放射性廃棄物埋設施設の安全審査の考え方を取り入れることは重要である。ここでは、低レベル放射性廃棄物の埋設処分の考え方を参照し、最終処分場の長期的な安全性を評価するために設定すべき、管理期間内ならびに管理期間終了以降のシナリオについて議論した。

（2）水銀廃棄物の長期環境安全性を確保する中間処理方法の評価に関する検討

安定化・固型化物の固体内部拡散等による水銀の溶出メカニズムを確認するために浸漬・全量置換のシリアルバッチ試験を実施し、単位面積当たりの水銀の溶出速度(以下、溶出フラックス)を定量した。また、安定化・固型化物から揮発する水銀ガスを評価するために、揮発フラックスを定量した。現在得られている知見

においては、水銀を純度 99.9%以上に精製した上で、黒色硫化水銀化により水銀を安定化し、さらに改質硫黄（硫黄ポリマー）により固型化する方法が規定されているが、研究開始時点では複数の固型化方法の候補があり、また現在も新たな固型化方法の開発が妨げられているわけではない。以上の観点から、改質硫黄以外の固型化方法として水銀の溶出抑制に効果があることが報告されている低アルカリセメントを用いた固型化についても検証を行った。金属水銀 (Hg 99.9%)を硫化(黒色硫化水銀)した後、表 1 に示す 4 種類の固化剤を用いて固型化したものを供試体として用いた。

表 1 対象試料の概要

供試体	主要結合材	材料混合比(%)				重量 (g)	水銀含有量 (g-Hg/kg)
		結合材	水分	黒色硫化 水銀	減水剤		
SP	改質硫黄（硫黄ポリマー）	50	0	50	0	1509	430
CA	低アルカリセメント（A 社）	40	20	40	0	1202	340
CB	低アルカリセメント（B 社）	40	20	40	0	1145	340
CB+	低アルカリセメント（B 社）	40.8	18.3	40.8	0.2	1147	350

埋立地における水銀廃棄物の長期的な安全性を評価するための動態予測をする上で、固相（水銀廃棄物または土壌）、液相、気相の 3 相間の溶出、揮発、吸着等のパラメータを整理する必要がある。既往の知見が充分得られていない、非平衡時の気液表面からの溶解性水銀の揮発特性、ならびに平衡時・非平衡時のガス状水銀の土壌吸着特性について、実験的にパラメータを導出した。

（３）中間処理物からの水銀の放出・移動性に影響を与える埋立地環境に関する検討

金属水銀の安定化・固型化処理物について、長期的な埋立処分を想定した模擬埋立カラム実験を昨年度から継続して行い、水銀の可溶化、ガス化および移動性について、化学的形態の変化を検討した（図 1）。試験対象とした試料は上記表 1 と同様である。設定条件としては、固型化物とその他の廃棄物を混合させない単独埋立とし、7.8cm 角の立方体試料の周囲を真砂土で充填した。埋立地ガスの混入を想定し二酸化炭素 40% および硫化水素 20ppmv の混合ガスでカラムを通気した。また降雨は完全排除せず、不飽和浸透流れで埋立層を通過するようカラム上部より 4.5 mm/d で散水を行った。水分供給により過度に酸化条件となることを抑制するため、イオン交換水に L-システイン塩酸塩を還元剤として添加し、窒素バブリングした上で散水に供した。カラム下部より排出される浸出水

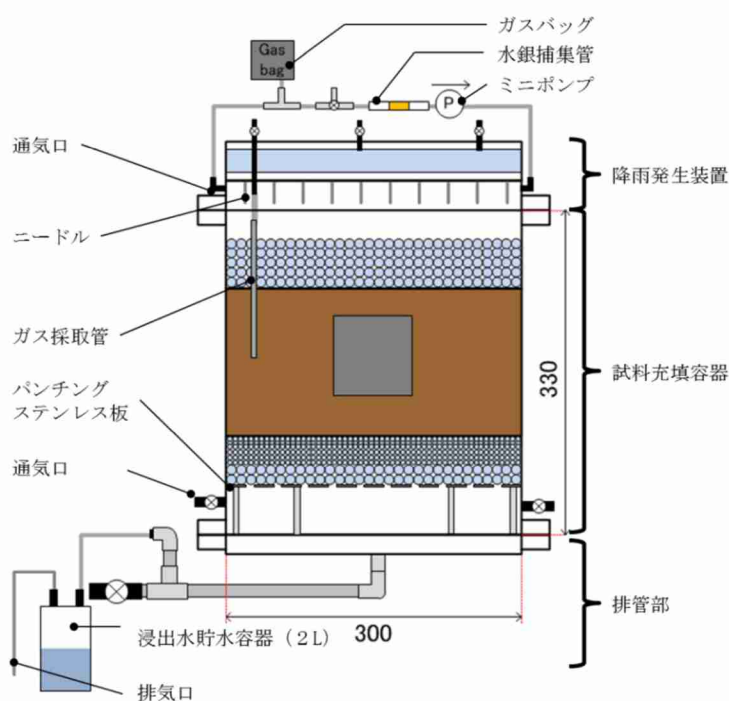


図 1 試験に用いたカラムの概要

は定期的に採水し、発生量、一般水質項目、水銀濃度（加熱気化法）、およびその他イオン類濃度（イオンク

ロマトグラフ法)を測定した。排出ガス成分については上部通気口より採取の上ガスクロマトグラフ法により、またガス状水銀についてはカラム上部に設置したアマルガム捕集管を用いて加熱気化法にて測定した。

改質硫黄固型化物については、埋立層内に存在する硫黄酸化細菌により、結合材である硫黄ポリマー部が断裂され、内部の硫化水銀が放出されることが懸念されることから、改質硫黄固型化物の微生物による劣化に関する検討を実施した。改質硫黄固型化物を硫黄酸化細菌株、*Thiobacillus thiooxidans* NBRC 13701 株および *Thiobacillus thiooxidans* NBRC 13724 株とともに培養した上で、培養液中に溶存する硫酸イオン濃度および水銀濃度の変化を評価した。

(4) 埋立地内における水銀化合物の化学・生物学的変換機構の解明

水銀メチル化に関与する *hgcAB* 遺伝子解析ツールを用いて、過去に水銀を含有する廃棄物を埋設していた二種類の実埋立地試料ならびに上記 3. (3) に記載の模擬埋立実験で得られた試料における *hgcAB* 遺伝子の検出を行った。各試料から以下の方法で微生物 DNA を抽出・精製した。実処分場試料①では、ISOIL Large for Beads ver.2 (ニッポン・ジーン) を用いて微生物 DNA を抽出し、MagExtractor-PCR&Gel Clean up- (東洋紡) を用いて精製した。実処分場②およびカラム実験試料では、ISOIL for Beads Beating (ニッポン・ジーン) を用いて微生物 DNA を抽出し、MagExtractor-PCR&Gel Clean up-を用いて精製した。各試料より回収した微生物 DNA からの *hgcAB* 遺伝子の検出は PCR 法によって行った。

PCR において陽性反応が得られた実処分場試料①、②に対して、以下の追加の検討を行った。実処分場試料①に関しては、PCR 増幅産物を回収し、DynaExpress TA PCR cloning kit, pTAC-1 (バイオダイナミクス研究所) を用いてクローニングした。PCR 増幅産物を挿入したプラスミド pTAC-1 は、大腸菌 DH5α に導入し、培養した後、FastGene Plasmid Mini キット (日本ジェネティクス) を用いて抽出し塩基配列を解読した。実処分場試料②に関しては、most probable number-PCR 法 (MPN-PCR 法) により、*hgcAB* 遺伝子濃度を求めた。超純水を用いて試料を 10 倍ずつ段階希釈し、各希釈段階につき 3 連で PCR を実施した。MPN 表を参照し、PCR の結果から元の試料中における *hgcAB* 遺伝子濃度を決定した。

(5) 長期的な安全管理のためのシミュレーションモデルによる評価

水銀汚染廃棄物等の埋立処分を想定し、流動場、還元雰囲気、物質移動を考慮した水銀の長期的な挙動を予測するためのシミュレーションモデルの開発を行った。廃金属水銀の硫化・固型化物からの溶出・揮発挙動とそれに伴う水銀の化学的な形態変化における pH、塩化物イオン、溶存有機物、HS⁻濃度、HgOH⁺濃度の影響については、地球化学モデルである pHREEQC を用いたモデル化と計算を試みた。廃金属水銀の固型化物を処分した場合の、水銀動態を予測するための基礎方程式は以下の通りである。

$$\frac{\partial(\rho_w \theta_w)}{\partial p_w} \cdot \frac{\partial p_w}{\partial t} = \nabla \cdot \left(-\rho_w \frac{k_{rw} K}{\eta_w} (\nabla p_w + \rho_w g \nabla z) \right)$$

$$\frac{\partial(c_w \theta_w)}{\partial t} + \nabla \cdot (-(D_w + \theta_w D_e) \nabla c_w + u_w c_w) = \theta_w K_H (H c_w - c_g) - \rho_d \frac{\partial S^w}{\partial t} + R_w$$

$$\frac{\partial(c_g \theta_g)}{\partial t} + \nabla \cdot (-(D_g + \theta_g D_e) \nabla c_g) = \theta_g K_H (c_g - H c_w) - \rho_d \frac{\partial S^g}{\partial t} + R_g$$

ここに、 ρ_w : 水の密度 (kg/m³)、 θ_w : 体積含水率 (-)、 p_w : 間隙水圧 (Pa)、 t : 時間 (s)、 k_{rw} : 比透水係数 (-)、 K : 固有透過度 (m²)、 η_w : 水の粘性係数 (Pa·s)、 g : 重力加速度 (m/s²)、 z : 距離 (m)、 c_w : 液相中の水銀濃度 (mg/m³)、 D_w : 液相中の分散係数 (m²/s)、 D_e : 有効拡散係数 (m²/s)、 u_w : ダルシー流速 (m/s)、 K_H : 物質移動係数 (1/s)、 H : 無次元ヘンリー定数 (-)、 ρ_d : 土の乾燥密度 (kg/m³)、 K_d : 分配係数 (m³/kg)、

S^w : 液相水銀の土壌吸着量 (mg/kg)、 R_w : 液相水銀の吸込湧出項 (mg/m³・s)、 c_g : 気相中の水銀濃度 (ng/m³)、 θ_g : 体積気相率 (-)、 D_g : 気相中の分散係数 (m²/s)、 S^g : 気相中水銀の土壌吸着量 (ng/kg)、 R_g : 液相中水銀の吸込湧出項 (mg/m³・s) を表す。また、得られたモデルの有用性について、3. (3) に記載した模擬埋立実験の結果を用いて一次元での解析により評価するとともに、埋立地環境を想定した水銀動態に関して長期予測シミュレーションにより検証した。

(6) 水銀廃棄物の長期環境安全性の確保を可能にする最終処分方法に関する提言

下記4. (1) から (5) で示された研究成果を踏まえて、廃棄物最終処分場の安全性評価におけるシナリオ設定を試みた。低レベル放射性廃棄物の埋設施設の概念と安全性評価を参照し、廃棄物最終処分の現行の課題や対象とする廃棄物の特性を加味した上で、廃棄物最終処分場への合理的な適用について検討した。また、有害重金属等を埋め立てる最終処分場における長期的な封じ込め機能や長期低環境フラックス型埋立のあり方について、科学・学術面および行政・実務面からの討議を行う目的で有識者会合を開催し、提言をとりまとめた。

4. 結果及び考察

(1) 水銀廃棄物の長期的に環境安全な最終処分に資する設計・維持管理に関する情報整理

廃金属水銀の最終処分に関する現行の法制度について整理した。廃金属水銀の硫化・固型化物を管理型最終処分場に処分する場合には、環境上適正な管理が可能となるよう分散埋立の禁止、混合埋立の禁止、流出防止措置、雨水浸入防止措置等の追加的措置を講じることが定められていることを示した。

低レベル放射性廃棄物の埋設施設の考え方を参照した上で、重金属等を含む廃棄物の最終処分にあたって長期的な環境安全性を確保するためには、対象物を自然環境および生活環境から隔離・封じ込めするだけでなく、物質の環境放出を前提とした上で許容可能なレベルにまで移動遅延・抑制することが重要であることを示した。このような管理方針を志向した「長期低環境フラックス型埋立」を提唱し、その確立のための課題として、(1) 天然バリアの機能を評価すること、(2) 立地に依存する事故の誘引となる事項を検討すること、(3) 浸出水処理施設等の機能不全時の対応を設定すること、(4) 事故時の復旧までの時系列における安全性を評価すること、(5) 管理期間の目安を設定すること、(6) 管理終了期間後の安全性を評価して施設構造に反映させること、が挙げられた。

(2) 水銀廃棄物の長期環境安全性を確保する中間処理方法の評価に関する検討

廃金属水銀の埋立前処理において規定されている硫化・固型化物からの水銀放出挙動について、管理型処分環境下において想定される環境要因に関する要素試験を実施した。複数の固型化方法を検証し移動パラメータを取得した結果、溶出および揮発フラックスは改質硫黄固型化物が最も低く、封じ込め性能が高いことが示された (表2)。またその放出機作としては固体内部から表面への内部拡散に支配されており、緩やかではあるものの、水銀の放出が継続する可能性が推測された。埋立地環境内での水銀の主要な移動挙動と考えられる、溶存態水銀の気液界面を通じた移動、ガス状水銀の固相 (土壌粒子) への吸着および間隙水への溶解についても物質移動パラメータを取得し、下記3. (5) における最終処分環境下における長期的な安全性評価に供した。土壌粒子のうち、最も吸着速度が高いのはベントナイトであり、次いで真砂土、以下ゼオライト、カオリナイト等の順で低くなることが示された。

最終処分にあたっての処分基準を満たすことを確認する試験方法について、現状の 13 号溶出試験について、揮発による損失の影響は小さく、測定値の過小評価の観点からは問題がないことが確認され、試験方法としての妥当性が確認された。

表 2 安定化・固型化物の溶出・揮発パラメータ

K：初期溶出（揮発）フラックス、a：溶出（揮発）メカニズムを表す指数

		溶出						揮発		
		10℃	25℃	40℃	pH=2	pH=7	pH=12	10℃	25℃	40℃
改質硫黄	K	319	570	253	918	570	6,540	16.7	53.7	37.1
	a	0.51	0.80	0.64	1.11	0.80	0.38	0.57	0.74	0.68
低アルカリ セメント A	K	3990	3810	2140	9940	3810	82300	5.91	74.9	185
	a	0.62	0.86	0.46	0.71	0.86	0.75	0.49	0.90	1.02
低アルカリ セメント B	K	111000	89000	89900	186000	89000	18600	81.5	458	413
	a	0.74	0.83	0.84	2.54	0.83	0.67	0.75	0.81	1.09
低セメント B +減水剤	K	28700	69200	52700	103000	69200	12200	43.7	322	340
	a	0.62	0.88	0.61	2.97	0.88	0.65	0.75	0.85	0.46

（３）中間処理物からの水銀の放出・移動性に影響を与える埋立地環境に関する検討

廃金属水銀の硫化・固型化物の最終処分条件下における挙動を把握することを目的として、埋立模擬実験による実証的検証を行った。改質硫黄固型化物から放出された水銀の含有量に対する割合は 0.00057%であり、最も高い封じ込め性能を示したほか、水銀排出量はガス、浸出水経由ともに最も少ないことが示された（図 2）。一方で、ガスとして排出される水銀量は浸出水に含まれて排出される水銀量と比べて、十分無視できる程少ないとはいえなかった。溶存態として存在している水銀化合物の大部分は塩化水銀または塩化物イオン結合態として存在していることが示唆された。すなわち固型化物表面もしくは内部から移行した硫化水銀は速やかに形態変化し溶存性が高まる（水 100 ml の溶解度：硫化水銀：1.25 x 10⁻⁵ g；塩化水銀：7.4 g）ことが推測された。固型化物外へ移行した水銀の大半は固型化物近傍 1cm 以内に存在しており、真砂土による移動遅延効果が大きいことが示された。真砂土への吸着によって移動は抑制されており、一部は水分を介して移動するが、ガスとして移動する割合も一定量存在することが明らかにされた。不飽和の埋立環境下においては、溶存態水銀が速やかに排出されず、一部がガス態となり充填材に吸着され、その他は気相へ排出されているメカニズムが推測された。充填材を用いた硫化・固型化物の単独埋立と水分の浸透制御は、水銀化合物の移動遅延・抑制に一定の効果があることが示されたが、一方で水分の浸透制御は固型化物や充填材料により持ち込まれる各種イオン類の高濃度化にもつながること、ならびにガス状水銀としての移動および放出可能性が無視できないこと、など長期的な維持管理において水銀の環境放出量そのものの抑制を念頭に置いた検討をするべきであることも指摘された。

単独埋立の区画内に生息する可能性がある硫黄酸化細菌は、改質硫黄固型化物を劣化させる能力を有していることが示された（図 3）。ただし、内部に包含されていた水銀化合物について溶存態としての放出は確認されておらず、化学的形態の変化によって不溶化もしくはガス化している可能性が考えられた。改質硫黄の劣化に伴う固型化物からの水銀化合物の放出を抑制する上では、微生物の生育そのものを抑制することが求められ、そうした観点からも水分の浸透防止対策が有効であることが示唆された。

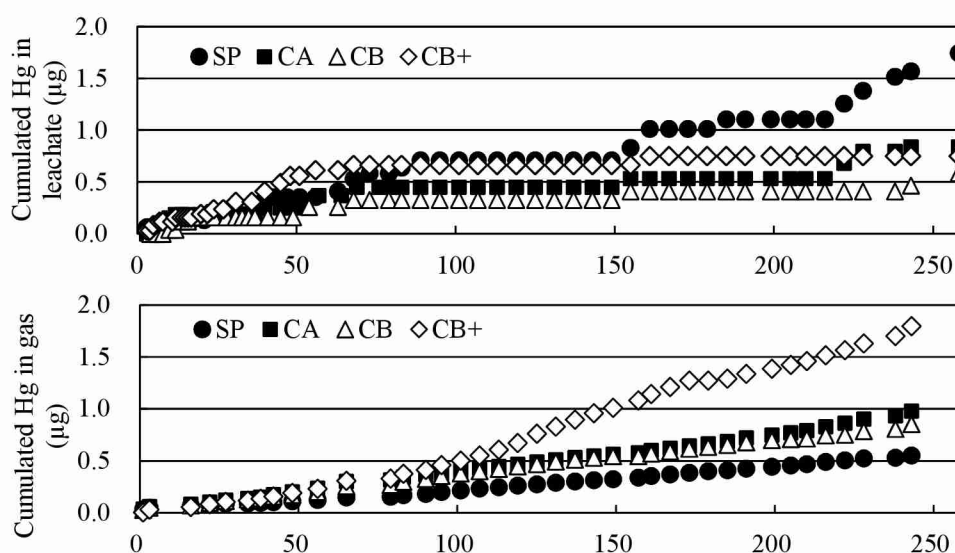


図 2 固型化物から系外へ排出された水銀の累積量

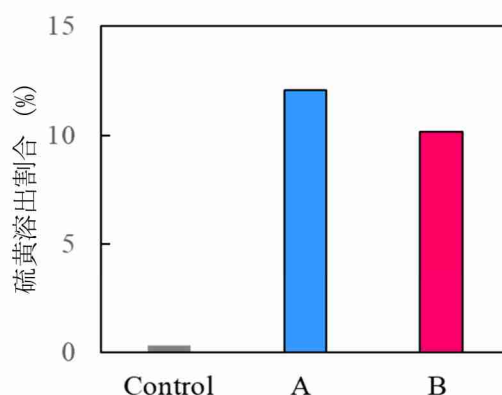


図 3 硫黄酸化細菌による改質硫黄水銀固型化物の劣化試験における硫黄溶出割合

Control:無生物対照系、A: *Thiobacillus thiooxidans* NBRC 13701 株、B: *Thiobacillus thiooxidans* NBRC 13724 株

（４）埋立地内における水銀化合物の化学・生物学的変換機構の解明

水銀メチル化に関与する遺伝子（*hgcAB* 遺伝子）を標的とした定量・多様性解析ツールを開発し、上記 4.（３）で実施された模擬埋立実験試料および実処分場内試料を対象とした解析を行った。過去に水銀を含有する廃棄物が埋設された処分場においては *hgcAB* 遺伝子が検出され（図 4）、その存在量は最大で 2.8×10^4 コピー/g に上った。*hgcAB* 遺伝子濃度と、試料の水銀含有濃度との間に有意な関係性は認められなかった。実処分場試料より分離された硫酸還元菌 24 コロニーのうち 6 コロニーから *hgcAB* 遺伝子が検出され、硫酸還元雰囲気においては水銀メチル化に関与する細菌が一定量存在することが示唆された。これは、有機物を含有する廃棄物と水銀廃棄物が混合して埋め立てられた過去の実処分場試料から *hgcAB* 遺伝子が検出された結果とも矛盾しない。一方で、過去に水銀が埋設されていない実処分場で採種された試料や、上記 3.（３）

で実施された廃金属水銀の安定化・固型化物の単独埋立を模擬したカラム実験試料からは同遺伝子は検出されなかった。真砂土による単独埋立や水分浸透防止に伴う、水銀の移動性の抑制ないし単独埋立に伴う貧弱な土壤細菌叢の構成等が、水銀メチル化の抑制に寄与していることが推測された。

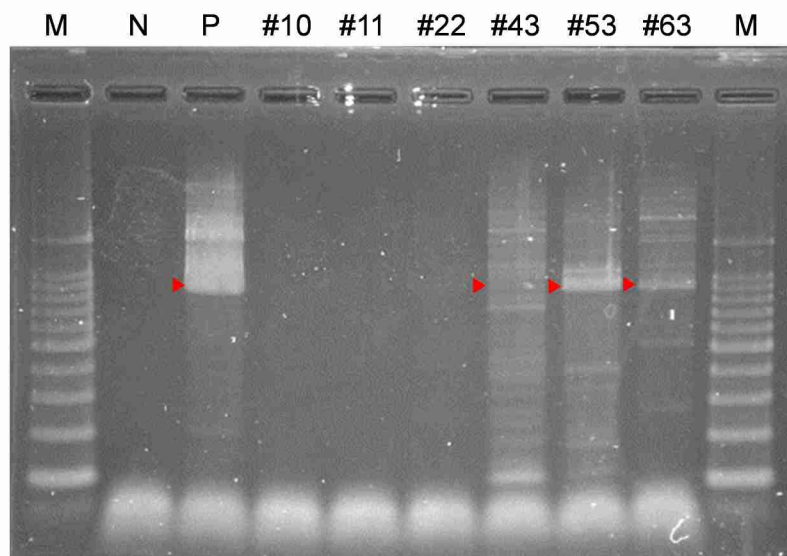


図4 実処分場試料における *hgcAB* 遺伝子検出結果（矢印が目的の増幅産物）
 レーン M：100bp DNA ラダー、レーン N：ネガティブコントロール、
 レーン P：ポジティブコントロール、レーン #10、#11、#22、#43、#53、#63：試料

（5）長期的な安全管理のためのシミュレーションモデルによる評価

廃金属水銀の埋立処分時の安全管理を確実なものとするため、固型化物埋立処分時における水銀の長期的な挙動について COMSOL Multiphysics を用いてシミュレーションモデルを構築し、予測計算を実施した。廃金属水銀や廃水銀汚染廃棄物（汚泥等を含む）からの溶出や揮発挙動の表現については、上記4.（2）で得られた物質移動パラメータを用いた。廃金属水銀等の埋立処分においては、固型化処理に加えて、上部隔離層（キャッピング）、土壤吸着層を追加的に設置する措置が求められているが、これら追加措置が水銀の移動抑制に及ぼす効果は高いことが解析結果より明らかとなった（図5）。上部隔離層は、浸出水中の水銀濃度を高めるが、水銀フラックス量を減少させることが可能である。また土壤吸着層は、処分場ガス中と浸出水中の水銀濃度を低減し、水銀フラックス量も低下させる機能があり、非常に有効な措置といえる。以上の結果から、現行の最終処分に関する規定の有効性および妥当性が科学的な見地から検証された。

一方で、検討や解析を行う過程において、シミュレーションモデルについてはいくつか改善の余地が残されていることも明らかにされた。室内一次元カラム試験の再現計算の結果から、バッチ試験によって求めた物質移動パラメータ（固型化物からの溶出や揮発速度、土壤吸着層への吸着挙動）を流れ場のあるカラムや実埋立処分場に適用する妥当性については懸念が残された。また、微量であっても硫化水素ガスが溶出促進に及ぼす影響を無視できない可能性も示唆された。さらに、pHREEQC を用いた地球化学モデルによる水銀形態の計算結果より、埋立環境のようなアルカリ性環境、嫌気的環境が水銀形態に及ぼす影響も大きいことがわかった。塩化物イオンの存在が水銀形態に及ぼす影響も大きく、場合によっては水銀が陰イオンとして存在して土壤への吸着能を著しく低下させる可能性があることも示された。

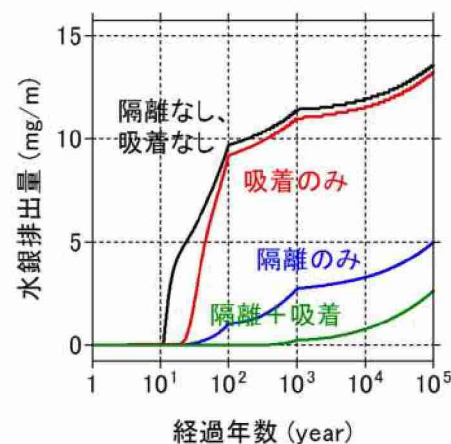


図5 固型化物からの累積排出量の経時変化

以上の結果から、廃金属水銀等の埋立処分においては、追加的措置である上部隔離層と土壌吸着層は有効であるが、水銀動態の詳細については地球化学的な挙動を評価する必要がある、動態評価するためのパラメータ取得方法についても検討の余地があることが明らかにされた。

（６）水銀廃棄物の長期環境安全性の確保を可能にする最終処分方法に関する提言

水銀等の重金属を含有する廃棄物の最終処分において、長期間にわたって環境許容量以下に移動量を抑制可能であることを評価するために必要なシナリオ設定を行った。管理期間内ならびに管理期間終了以降における、有害物質等の洗い出しや不動化の程度、地圏（天然バリア）の移動抑制の機能、想定される施設構造の劣化を加味した上で、「自然過程シナリオ」においては、現行の土地利用踏襲を想定した地下水移行の基本シナリオ、地表付近の埋設や水分浸透抑制時に懸念されるガス移行シナリオ、浸透した雨水の集排水設備を経由した河川等表面水への移行に関する湛水シナリオ、豪雨・排水不全時等の湛水シナリオ、また「人為事象シナリオ」においては、跡地利用用途の多様性を考慮した土地利用シナリオ、跡地利用時のガスによる火災・爆発による飛散シナリオなどを設定するべきであると考えられた。水銀等の有害物質を含む最終処分のあり方に関する提言をまとめた。「長期低フラックス型埋立」では、処分場もしくは埋立区画から直接的に気圏および水圏に有害物質を放出させず、地圏（天然バリア）内に留めることが必須であり、それを可能にするための、自然環境から隔離された立地が最低限の要件として示された。その上で、粘土ライナーなどを用いて地盤に近い構造で流体のフラックスを制御する措置を講じつつ、埋立物をあらかじめ鉱物に近い化学形態で転換し、有害重金属類の移動性を減ずることが求められる。雨水等の侵入で発生する移動フラックスについて、長期的に想定される最大値においても、生物圏へと移動フラックスが到達しないレベルに制御可能な地圏（天然バリア）の移動遅延機能が必要であり、その評価に基づいて施設の位置と埋立物の処理の方法にフィードバックさせる必要性が示された。

５．本研究により得られた主な成果

（１）科学的意義

- ・廃金属水銀の硫化・固型化物の処分時における水銀の長期的な挙動について数理シミュレーションモデルが構築された。また、同固型化物からの溶出・揮発特性について明らかにし、気液相間移動やガス状水銀の土壌吸着等、長期的な水銀動態を推定するためのパラメータセットを導出した。これらの組み合わせにより現実的かつ実用的な予測解析が実施可能となった点はきわめて有意義な成果であるといえる。地球化学モデルによる解析から、アルカリ性環境、嫌気的環境の他、塩化物イオンの存在が水銀形態に及ぼす影響も大きく、場合によっては水銀が陰イオンとして存在して土壌への吸着能を著しく低下させる可能性があることも示された。多成分のイオン共存下における水銀化合物の動態に関する分野における知見のアウトプットとして、学術的な価値が高いものと考えられる。

- ・廃金属水銀の硫化・固型化物について、最終処分環境下での実質的な封じ込め性能と、埋立工法による移動遅延性能を実証的に明らかにされた。これは長期的な環境安全性の確保を可能にする最終処分場構造および維持管理手法を検討する上で実用上きわめて有益な知見が提供されたと評価できる。またモデル解析の結果からも、水分浸透防止層は浸出水中の水銀濃度を高めるが、水銀フラックス量を減少させることが可能であり、単独埋立時の充填層は処分場ガス中と浸出水中の水銀濃度を低減し、水銀フラックス量も低下させる機能が示され、いずれも非常に有効な措置であると評価された。現行制度において、廃金属水銀の管理型最終処分場への処分における追加的措置として規定されている単独埋立および水分浸透制御が、水銀化合物の

移動遅延に効果的であることを実証したことは、行政施策の科学的検証と知見の提供と言う点で重要な成果であると考えられる。

- ・生物学的な水銀メチル化に関与する遺伝子解析ツールが確立された。これは水銀の長期的な安全性を評価する上で欠かせない新規性・有用性ともにきわめて意義深い成果である。*hgcAB* 遺伝子は国内の実処分場に普遍的には存在しておらず、一部の処理場や場所に特異的に存在することが明らかにされた。処分場に存在する硫酸還元菌の一部は *hgcAB* 遺伝子を保有しており、水銀のメチル化に関与する可能性のあることも明らかにした。これらはいずれもこれまでに報告例がほとんどなく、新規性の高い知見であると評価される。

- ・分解や自然減衰を期待できない水銀等重金属類を含む廃棄物を、合理的に環境安全な方法で長期的に管理するためのアイデアとして、環境において許容可能な移動量を維持する最終処分（長期低環境フラックス型埋立）という新たな概念を提唱した。これは、環境安全な廃棄物最終処分の枠組みや埋立技術の再編に向けた科学のおよび技術的な知見を提供し、短中期的な議論を誘引するという点で意義深いものと認められる。長期間にわたって環境許容量以下に移動量を抑制可能であることを評価するためのシナリオが提案された。ここで検討が必要とされた事項の多くはこれまで廃棄物最終処分場の安全管理において欠落していた視点でもあり、同時に監視手法や観測情報が不足している項目でもあり、今後科学的な知見および実用的な情報が集積されていくことが期待される。いずれも、水銀をはじめとする有害重金属類の新しい最終処分方法の概念とその評価方法の提案を通じて、廃棄物処理分野における新たな技術研究課題を示すものであるといえる。

（２）環境政策への貢献

＜行政が既に活用した成果＞

- ・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において、改質硫黄固型化物の長期的な封じ込め性能に関する検討結果を紹介および意見陳述し、廃棄物処理法政省令改正（平成 29 年 10 月施行）における廃水銀等の処分基準の策定に貢献した（固型化の方法として改質硫黄による固型化、が記載）
- ・環境省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、廃金属水銀の安定化・固型化物からのガス状水銀の揮発および気相への移動について報告し、環境省が平成 29 年 6 月に発出した水銀廃棄物ガイドラインにおいて最終処分時の留意事項としてガス状水銀のモニタリングについて記載された。また、単独埋立における充填材による移動遅延性能について意見陳述し、同ガイドラインにおいて最終処分の方法として混合埋立の禁止および充填材料の選定について記載された（p31-36）。
- ・環境省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、改質硫黄固型化物の硫黄酸化細菌による劣化について報告・意見陳述し、同検討会資料ならびに報告書の作成に活用された。

＜行政が活用することが見込まれる成果＞

- ・廃金属水銀の安定化・固型化物の処分基準を検討する上で、現行の溶出試験方法において揮発分を著しく過小評価している可能性は少ない、という点で試験方法の合理性・妥当性を示すことが可能である。
- ・本研究において確立した *hgcAB* 遺伝子解析ツールは、処分場内における水銀メチル化ポテンシャルの把握に留まらず、これは既存の埋立地の安全確認や対策の検討材料として、新規処分場の立地時のコミュニケーションツールとしても活用可能である。処分場における水銀メチル化を抑制するための具体的な対策の一つとして、硫酸還元活性の抑制方策の実施が提案される。

実証試験および数値計算の結果から、水分浸透防止や単独埋立工法が、移動遅延に効果的であることが、科学的な根拠をもって示されたことは、現行の処分方法（廃金属水銀の硫化・固型化物の管理型最終処分場への処分に係る追加措置）の妥当性を主張する上で活用可能な成果である。

・水銀の最終処分にかかる長期的な環境安全性を評価可能な数値シミュレーションモデルならびに埋立地内の環境条件、廃水銀処理物に特化した反応・移動のパラメータセットを活用することで、現行の行政施策の妥当性に留まらず、将来的な技術導入や制度改正に伴う、環境安全性の向上や水銀に係る健康リスクの削減についても定量的に評価可能となると考えられる。

・人為的構造物による有害物質の隔離および封じ込め性能を過度に期待するのではなく、天然バリアとしての地圏を含めた環境で許容される移動量（環境への放出フラックス）の制御を志向した最終処分方法の概念は、水銀を始めとする有害重金属類の安全管理、ひいては遮断型最終処分場のあり方に関する制度構築に資するものであると考えられる。災害・事故や人工構造物の劣化や破壊がありうるものとして維持管理・安全対策を検討するために設定されたシナリオは、現行制度において規定されている水銀廃棄物の最終処分にあたっての環境安全性評価や、将来的に必要となる施設構造の修復・回復作業等の維持管理の必要時期、頻度、コストを算定する際にも有益な情報として活用されるものとして期待される。

6. 研究成果の主な発表状況

（１）主な誌上発表

<査読付論文>

特に記載すべき事項はない

<その他誌上発表（査読なし）>

- 1) 石垣智基 (2015) 水銀廃棄物の最終処分に関する国内外の動向, いんだすと, 30,17-21
- 2) 肴倉宏史 (2015) 再生セッコウを農業用土壌改良資材として有効活用するためのガイドライン作成の取り組み. *Journal of the Society of INORGANIC MATERIALS, JAPAN*, 22 (379), 389-394
- 3) 山田正人 (2016) 焼却残渣埋立の長期的な環境安全性の確保に向けて. *都市清掃*, 69 (333), 404-408
- 4) 石垣智基 (2016) 水銀廃棄物の環境上適正な最終処分について, *廃棄物資源循環学会誌*, 27(6):404-411
- 5) 石垣智基 (2018) 水銀廃棄物の長期的に環境安全な最終処分のための方策について, *都市清掃*, 71(341) 2-6

（２）主な口頭発表（学会等）

- 1) 佐藤昌宏, 石垣智基, 遠藤和人, 山田 正人, 大迫 政浩, 岡 かおる (2015) 廃金属水銀の安定化・固型化による水銀放出抑制の評価, 第 26 回廃棄物資源循環学会研究発表会
- 2) 永山宗一郎, 金井郁弥, 肴倉宏史, 遠藤和人, 大迫政浩, 香村一夫 (2015) 廃棄物埋立層に賦存する安定 Cs の挙動. 第 26 回廃棄物資源循環学会研究発表会, 同予稿集, 535-536
- 3) Fong C.L., Sakanakura H., Takahashi F. (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. The 26th Annual Conference of JSMCWM, Abstracts, 615-616
- 4) Ishigaki Tomonori, Sato Masahiro, Yamada Masato, Oka Kaoru (2016) Experimental studies on long-term behavior of Mercury containing-waste under monofill condition, 3rd 3RINCS
- 5) Yamada M., Endo K. (2016) Containment Structure for Waste Landfill: An Overview. The 9th International Landfill Research Symposium, Abstracts, 113
- 6) Endo K., Ishimori H., Sato M., Yamada M. (2016) Transition of Waste Solidification for Landfilling in Japan. The 9th Intercontinental Landfill Research Symposium, Abstracts, 116-117
- 7) Masahiro Sato, Tomonori Ishigaki, Kazuto Endo, Masato Yamada, Masahiro Osako, Ryo Hasegawa (2016)

Experimental study of long-term behavior of stabilized and solidified mercury under monofill condition, 9th
Intercontinental Landfill Research Symposium

- 8) Ishimori H., Endo K., Ishigaki T., Yamada M. (2016) Barrier Performance of Geomembrane Liners for Inorganic and Organic Chemical Substances included in Landfill. The 9th Intercontinental Landfill Research Symposium, Abstracts, 114-115
- 9) 鈴木隆央、石森洋行、肴倉宏史、長谷川亮、石垣智基 (2016) 廃棄物埋立地等における水銀動態-揮発速度及び吸着係数に関する室内試験, 平成 28 年度廃棄物資源循環学会関東支部講演会・研究発表会
- 10) 肴倉宏史 (2016) 新しい地盤環境管理と基準の社会実装に向けて, 第 29 回環境工学連合講演会
- 11) 保高徹生, 井本由香利, 黒澤暁彦, 染矢雅之, 東野和雄, 肴倉宏史 (2016) バッチ溶出試験の課題と対応 (1) 振とう条件が濁度と重金属濃度に与える影響について, 第 22 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会, 同予稿集, 209-212
- 12) 染矢雅之, 東野和雄, 保高徹生, 井本由香利, 肴倉宏史 (2016) バッチ溶出試験の課題と対応 (2) 遠心分離とフィルター種が濁度と重金属濃度に与える影響について, 第 22 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会, 同予稿集, 360-363
- 13) 藤川拓朗, 堀睦, 佐藤研一, 肴倉宏史, 保高徹生 (2016) 上向流カラム通水試験の通水速度及び解砕粒径が溶出挙動に与える影響, 第 22 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会, 40-44
- 14) 長谷川亮, 石森洋行, 肴倉宏史, 鈴木隆央, 石垣智基 (2016) 金属水銀安定化・固型化物からの水銀の挙動に関する研究, 第 27 回廃棄物資源循環学会研究発表会
- 15) 田中宏和, 中村大充, 大家清紀, 石垣智基, 遠藤和人, 山田正人, 香村一夫 (2016) 管理型最終処分場ボーリングコア中の塩類に関する考察, 第27回廃棄物資源循環学会研究発表会, 同予稿集, 407-408
- 16) Ishigaki T., Sato M., Yamada M., Oka K. (2016) Long-term Behavior of Solidified Spent Metal Mercury under Monofill Condition. The 27th Annual Conference of JSMCWM, Abstracts, 553-554
- 17) Ishimori H., Hasegawa R., Endo K., Sakanakura H., Ishigaki T. (2016) Evaluating Containment Performance for Stabilized and Solidified Waste Metal Mercury. The 9th International Conference on Combustion, Incineration/Pyrolysis, Emission and Climate Change (9th i-CIPEC), Abstracts, 9
- 18) Sei K., Tachihara K., Inoue D., Ishigaki T. (2016) Detection of the mercury methylation-related gene hgcAB in the core samples from the waste landfill sites in Japan. 9th International Conference on Combustion, Incineration/Pyrolysis, Emission and Climate change
- 19) Ishigaki T., Sato M., Endo K., Yamada M. (2016) Emission Control Landfilling for Mercury Containing-Waste under Monofill Condition. 9th International Conference on Combustion, Incineration/Pyrolysis, Emission and Climate change
- 20) Ishimori H., Hasegawa R., Sakanakura H., Endo K., Ishigaki T. (2016) Leaching and Volatilizing Behaviors in Stabilized and Solidified Waste Metal Mercury. The 9th Asia-Pacific Landfill Symposium, Proceedings of the 9th Asian Pacific Landfill Symposium
- 21) 鈴木隆央, 石森洋行, 肴倉宏史, 遠藤和人, 石垣智基, 長谷川亮 (2017) ガス状水銀の気相 - 土壌分配係数の導出と含水比との関係, 第 28 回廃棄物資源循環学会研究発表会
- 22) Tanaka H., Ishigaki T., Endo K., Yamada M., Kamura K. (2015) Dissolution of Inorganic Ions by Leachate Quality of an Industrial Waste Landfill. 2nd Symposium of Asian Regional Branch of International Waste Working Group, Abstracts, 470-479
- 23) Sato M., Ishigaki T., Endo K., Yamada M., Osako M. (2016) Experimental Study of long-term behavior of stabilized

and solidified mercury under monofill condition, 5th International Conference on Industrial and Hazardous Waste Management

- 24) 田中宏和, 中村大充, 石垣智基, 遠藤和人, 山田正人, 香村一夫 (2017) 管理型最終処分場における塩化物イオンとフッ化物イオンの溶出特性比較. 第38回全国都市清掃研究・事例発表会, 講演論文集, 272-274
- 25) 山田正人, 石垣智基 (2017) 最終処分場の長期安全性を評価するためのシナリオについて. 第 38 回全国都市清掃研究・事例発表会, 講演論文集, 233-235
- 26) 石垣智基, 石森洋行, 遠藤和人, 山田正人, 佐藤昌宏 (2017) 廃金属水銀の長期的環境安全な処分方法に関する検討. 第38回全国都市清掃研究・事例発表会, 講演論文集, 397-398
- 27) 尾形有香, 石垣智基, 遠藤和人, 山田正人 (2017) 硫黄酸化細菌が廃水銀等の安定化・固型化物の安定性に及ぼす影響の評価, 第 28 回 廃棄物資源循環学会 研究発表会
- 28) 田中宏和, 中村大充, 大家清紀, 石垣智基, 遠藤和人, 山田正人, 香村一夫 (2017) 管理型最終処分場における半金属の溶出特性. 第 28 回廃棄物資源循環学会研究発表会, -, 439-440
- 29) Yamada M., Ishigaki T. (2017) Aftercare method by semi-aerobic concept. Sardinia 2017: 16th International Waste Management and Landfill Symposium, -
- 30) Ishigaki T., Sato M., Suzuki T., Sakanakura H., Ishimori H., Endo K., Ogata Y., Yamada M. (2018) Appropriate management of waste consisting of Mercury with stabilization and solidification in landfills, 6th International Conference on Industrial and Hazardous Waste Management

7. 研究者略歴

研究代表者：石垣智基

大阪大学大学院修了、博士（工学）、龍谷大学准教授、現在、国立環境研究所資源循環・廃棄物研究センター国際廃棄物管理技術研究室主任研究員

研究分担者：

1) 肴倉宏史

北海道大学大学院修了、博士（工学）、秋田工業高等専門学校助教授、現在、国立環境研究所資源循環・廃棄物研究センター循環利用適正処理処分技術研究室室長

2) 石森洋行

立命館大学大学院修了、博士（工学）、立命館大学講師、現在、国立環境研究所福島支部汚染廃棄物管理研究室研究員

3) 山田正人

京都大学大学院修了、工学博士、国立公衆衛生院主任研究員、現在、国立環境研究所資源循環・廃棄物研究センター国際廃棄物管理技術研究室室長

4) 清和成

大阪大学大学院修了、博士（工学）、山梨大学助手、現在、北里大学医療衛生学部教授

5) 井上大介

大阪大学大学院修了、博士（工学）、北里大学医療衛生学部准教授、現在、大阪大学准教授

6) 遠藤和人

京都大学大学院修了、博士（工学）、現在、国立環境研究所福島支部汚染廃棄物管理研究室室長

研究協力者：

1) 佐藤昌宏

北海道大学大学院修了、博士（工学）、国立環境研究所特別研究員、現在、北海道大学工学部助教

2) 長谷川亮

現在、国立環境研究所共同研究員

3) 鈴木隆央

現在、国立環境研究所准特別研究員

4) 尾形有香

現在、国立環境研究所研究員

Ⅱ．成果の詳細

Ⅱ－ 1 水銀廃棄物の長期的に環境安全な最終処分に資する設計・維持管理に関する情報整理

[要旨]

低レベル放射性廃棄物の埋設施設の考え方を参照した上で、重金属等を含む廃棄物を自然環境および生活環境から隔離・封じ込めするだけではなく、移動遅延・抑制を志向した「長期低環境フラックス型埋立」の確立のための課題として、(1) 天然バリアの機能を評価すること、(2) 立地に依存する事故の誘引となる事項を検討すること、(3) 浸出水処理施設等の機能不全時の対応を設定すること、(4) 事故時の復旧までの時系列における安全性を評価すること、(5) 管理期間の目安を設定すること、(6) 管理終了期間後の安全性を評価して施設構造に反映させること、が挙げられた。

1. はじめに

これまで廃棄物の埋立処分が環境保全上適正であることは、有機物含量と重金属類等の有害物質の溶出性の制限、埋立地内での管理期間における廃棄物の分解や洗い出しによる消失ならびにそれに伴う不動化による安定化と、遮水工ならびに保有水・浸出水管理による周辺環境からの遮断により担保されるものと考えられてきた。これは埋め立てられる廃棄物には主に比較的高い濃度の有機物と低濃度の重金属類等が含まれるという前提に立ったものである。しかし、廃棄物処理への焼却等の中間処理の導入が進んできた現在、埋め立てられる廃棄物は不活性な無機物と主に比較的高い濃度の重金属類を含む塩類となり、安定化よりも生活環境からの遮断の機能が重要となった。水俣条約により廃棄水銀が、また原発事故により放射性セシウムの適正な埋立処分が求められるようになり、封じ込め機能をもたらず技術とそれを評価する方法の確立が差し迫った課題となっている。

特に重金属類は、有機物や放射性物質のように分解や減衰による消失をすることがなく、鉱物化による不動化には地質学的な時間を要するため、例えば数百年以上の長期間の生活環境からの遮断は埋立地の構造や管理だけでは不可能である。すなわち、地圏を含めた環境において許容される移動量（環境への放出フラックス）を設定し、長期にわたりそれを維持できるような埋立技術の再編が必要となる。本研究ではそのような最終処分場を「長期低環境フラックス型埋立」と定義した。長期低環境フラックス型埋立は、未来永劫完全な封じ込めではなく、環境への汚染物質の移行を前提とするため、先にその概念を採用していた放射性廃棄物の埋設施設の安全審査の考え方を取り入れることは重要である。

2. 研究開発目的

高濃度で水銀を含有し、環境安全性の確保の観点から厳重な管理が求められる廃金属水銀について、最終処分の方法に関する現行の法制度について整理した。特に、廃金属水銀を中間処理した上で、管理型最終処分場に埋め立てする場合の上乗せ基準について詳述した。その上で、従来から多重防御の観点で封じ込め機能を議論してきた低レベル放射性廃棄物の埋設の考え方を参照し、重金属類を比較的高濃度で含む廃棄物の長期低環境フラックス型埋立を確立するための課題を示すことを目的とした。

3. 研究開発方法

数百年以上の長期間にわたり、完全な自然環境および生活環境からの隔離や封じ込めではなく、環境への汚染物質の移行を前提としてその移動遅延や抑制のための構造や維持管理の枠組みを構築してきた放射性廃棄物の埋設施設の安全審査の考え方の中でも、低レベル放射性廃棄物の埋設処分の考え方を参照し、最終処

分場の長期的な安全性を評価するために設定すべき、管理期間内ならびに管理期間終了以降のシナリオについて議論した。

4. 結果及び考察

(1) 廃金属水銀の最終処分に関する現行の法制度

廃金属水銀のうち、特別管理産業廃棄物である廃水銀等については、水銀回収施設で回収された水銀が廃棄物となったもの、製品の製造や保守の一環で保有していた水銀が廃棄物となったもの、水銀槽式の灯台回転装置や水銀ボロシメータで使用されていた水銀が廃棄物となったもの、試験検査機関等より排出される廃試薬等がその例として挙げられる。また、特別管理一般廃棄物である廃水銀については、一般廃棄物由来の水銀使用製品廃棄物から回収された水銀が該当する。

これらの最終処分にあたっては、あらかじめ水銀純度を 99.9%以上に精製した上で、硫化・固型化処理を行うことが、廃棄物処理法施行令の改正により義務づけられた。硫化・固型化処理の有効性と必要性については、バーゼル条約水銀廃棄物の環境上適正な管理のための技術指針¹⁾においてすでに示されている。硫化水銀は水銀化合物の中では、熱力学的に安定で揮散・溶出などの移動性が低いことから、硫化水銀態への化学的な変換(硫化)により、環境放出やヒトへの曝露ポテンシャルの低減が可能となると考えられる。また、金属水銀中の不純物の存在は硫化水銀への転換効率に影響することから、一定純度まで精製した上で硫化を行うことが求められる。なお、硫化水銀は水にほとんど不溶であるが、アルカリ溶液下においては過剰の硫黄イオンとともに二硫化水銀イオンとなって溶解すること²⁾が知られている。硫化処理の際の、硫黄と水銀の混合比に関する規定(モル比で 1.05 以上 1.1 以下)は、この知見を踏まえて過不足なく硫化水銀化させるための条件として設定されたものである。

硫化水銀をさらに固型化することで、水分との接触やイオン化可能性を低下させ、環境中での封じ込め性能を高めることが可能である。固型化の方法としては、通常の水硬性セメントを結合材とした場合にはアルカリ成分により十分な封じ込め性能を発揮できない一方で、熱可塑性の硫黄ポリマーによる封じ込めの有効性が国際的には広く認知されてきた^{3,4)}。この方法は、硫化水銀の形態で硫黄のポリマーマトリクス中に導入された水銀の溶出性の低さに加えて、固型化物自体の物理的な強度および水分浸透の低さの点で長期的に安定という利点を有する。我が国においても同様の方法が採用され、改質硫黄(粉末硫黄と添加剤を混合・溶解し高分子化したもの)を結合材として、硫化水銀と重量比 1:1 で混合した上で固型化することが規定されている。また、その一軸圧縮強度や寸法については、環境庁告示 5 号⁵⁾の基準に準じて規定されている。

廃金属水銀の硫化・固型化が適切に実施されたことは、硫化・固型化物の 13 号溶出試験⁶⁾(水銀 0.005 mg/l 以下)およびヘッドスペース試験(10-40℃空気雰囲気下および 70℃窒素雰囲気下において水銀 0.001 mg/m³ 以下)により、作製者が確認することとされている⁷⁾。その上で、最終処分にあたっては既存の処分基準に加えて、水面埋立処分が禁止されているほか、埋立判定基準を満たして管理型最終処分場に処分する場合には、環境上適正な管理が可能となるよう追加的措置を講じること、が求められている。なお、埋立判定基準を満たさない場合には、遮断型最終処分場に処分することとなる。特別管理一般廃棄物である廃水銀の硫化・固型化物についても同様の基準に従うこととされている。ここでいう、追加的措置の内容としては、(1)分散埋立の禁止、(2)混合埋立の禁止、(3)流出防止措置、(4)雨水浸入防止措置が挙げられている。分散埋立の禁止とは、主に管理上の観点から埋設場所が分散しないよう一定の区画に埋立てることを指している。混合埋立の禁止とは、硫化・固型化物がその他の廃棄物と混合しないよう区分して埋設することを指している。なおこれらの条件を適切に整備できる場合、処分箇所は必ずしも一箇所にとめる必要はなく、ひとつの最終処分場において複数箇所に処分することも可能である。流出防止措置とは、埋設した硫化・固型化物そのもの

が移動し、その他の埋設廃棄物と混合する状態になることや、埋設場所が不明となることがないよう、土壌等による物理的な仕切りを設置することを指す。雨水浸入防止措置とは、埋設した硫化・固型化物と水分が接触しないよう埋設方法や構造物の設置を行うことを指す。これには、埋立位置の検討（滞水しやすい構造物付近や内部貯留水面と接触しない位置、大きな沈下が想定されない位置、管理のしやすい表層付近、等）、区画の構造の検討（防水加工を施したコンクリート壁による仕切り、区画内部の粒状ベントナイトによる充填）、埋設方法の検討（埋設時の屋根等の覆蓋設置）等が含まれる。

（２）低レベル放射性廃棄物埋設施設における封じ込め機能の考え方と廃棄物最終処分場との差異

１）低レベル放射性廃棄物の埋設処分と安全評価

放射性廃棄物は、その放射能レベルが時間の経過に伴って減衰して安全上問題のないレベル以下になるまでの間、生活環境から安全に「隔離」することが基本であり、隔離の方法と期間は、人工の構造物等の健全性または人間による管理に最終的には依存しないことを前提として考えなければならず、処分方法に対応した安全評価を行い、これに基づいた安全管理を行う必要がある⁸⁾とされている。処分の方法（第二種廃棄物埋設施設）には、コンクリートや金属など安定な性質の廃棄物のうち極低レベル放射性廃棄物について、浅地中に素掘りの溝であるトレンチを作り、そこに廃棄体を定置することにより埋設処分を行う「浅地中トレンチ処分」、廃液や可燃物等を焼却した焼却灰等をセメントなどでドラム缶に固化したものや、配管やフィルターなど固体状の廃棄物を、浅地中にコンクリートピットなどの人工構造物を設置して放射性廃棄物を埋設する「浅地中ピット処分」、原子炉の廃止措置に伴って発生する、低レベルの範疇ではあるが放射能が比較的高い廃棄物を、一般的な土地利用や地下利用に対して十分な余裕をもった深度（地下 50～100m）に、コンクリートでトンネル型やサイロ型の構造物を作り埋設する「余裕深度処分」がある⁹⁾。

２）基本概念（用語）

低レベル放射性廃棄物の埋設施設構造には、廃棄物を固型化し、容器に封入した「廃棄体」と、地下水や雨水の侵入を防止し、放射性核種を保持して外部への放出を抑制するための構造物と低透水層の「人工バリア」、その周囲の地質環境として人工バリアの性能を保ち、放射性核種を生物圏から隔離する「天然バリア」から構成されるマルチバリア¹⁰⁾が設けられる。一方で、廃棄物最終処分場では遮水機能の評価が遮水工と地盤に二分化されており、また、これらの遮水機能のみに評価の焦点が当てられており。水の移動以外の物質の移行抑制機能は十分議論されていない。廃棄物最終処分場の遮水工における物質の浸透・移動現象についての報告¹¹⁾もあることから、環境放出の制御の観点からは、追加的な検討が必要な事項であると考えられる。

また、低レベル放射性廃棄物の埋設施設では段階管理という概念が取り入れられている。人工バリアによって放射性核種の人工バリア外への漏出を防止し、所要の監視によって漏出がないことを確認する「第１段階」、人工バリア及び天然バリアによって放射性核種の生活環境への影響を防止し、所要の監視によって安全であることを確認する「第２段階」、主に天然バリアによって放射性核種の生活環境への影響を防止するが、廃棄体等の放射能濃度が相当に低減しているため、主として廃棄体を掘り出すなど人間の特定行為を禁止あるいは制約する措置で対処する「第３段階」、処分された廃棄体は、もはや放射性物質として拘束することを考慮せず、バリアによる放射性核種の閉じ込めを前提とせず、かつ、特定行為の禁止等の措置を必要としない「第４段階」の段階管理⁸⁾を行う。なお、放射能レベルが低い焼却灰等が埋設されるピット処分においては、第１段階においては、人工バリアを移行抑制機能と想定しその監視が行われ、第２段階においては、人工バリアと天然バリアを移行抑制機能として想定しその監視が行われ、第３段階においては、天然バリアを移行抑制機能として想定し巡視点検などを行う設定とされている。一方で、廃棄物最終処分場においては、廃

止後の土地改変時以外の管理体制、あるいは遮水工が機能しなくなった以降の期間の環境安全性については、法的には言及がなく、全く考慮されていないのが現状である。

3) 基本的な立地条件

低レベル放射性廃棄物の埋設施設の立地条件としては、埋設施設の敷地及びその周辺における自然災害や地盤安定性、気象や水象などの自然環境、ならびに工場、土地利用、および天然資源等の社会環境における事象を考慮して、安全確保に支障がないことを確認する¹⁰⁾ 旨が規定されている。大きな事故の誘因となる事象が起こらず、その影響が拡大する事象も少ないことが重要な概念である。廃棄物最終処分場の管理において、事故の影響拡大防止については、事故時の地下水汚染の拡大リスクという文脈で考慮されている事項と相似するが、大きな事故の誘引となる事象の設定については欠落しており、検討すべき重要な課題であると考えられる。

4) 基本的安全対策

低レベル放射性廃棄物の埋設施設では、設計時において埋設物の閉じ込め、移行抑制、ならびに離隔等の考慮事項が挙げられている。閉じ込めが一定期間であること、周囲環境からの遮断ではなく移行抑制であることが廃棄物最終処分場との大きな違いである。

また、低レベル放射性廃棄物の埋設施設では期間内（ピット処分においては第1期間内）の安全対策として、地震また地震以外の自然現象の発生を想定した設計上の考慮、および電源喪失による附属施設の機能喪失への対策等が求められている。一方で、廃棄物最終処分場においては、自然災害の発生に対応した施設設計については構造基準等で考慮されているが、附属施設の機能喪失についての規定はなく、恒常的な維持管理を前提としているという点で、環境安全性の確保に関する脆弱性が懸念される。

(3) 維持管理期間内に係る安全性評価

廃棄物の最終処分場においては、平常時におけるモニタリングによる安全性評価は為されているが、事故時における安全性評価において、事故の発見からの復旧過程までの時系列における評価が不十分であると考えられる。

1) 管理期間の終了

低レベル放射性廃棄物の埋設施設では（放射エネルギーの多いコバルト-60 やセシウム-137 等の）放射能の減衰を予測できるため、ピット処分では 300～ 400 年という有意な管理期間の目安が示されている。一方で、廃棄物最終処分場では、浸出水、埋立地ガス、ならびに地中温度という外形的な監視で維持管理の停止、すなわち廃止が決定される。埋立物の質に応じた管理期間の設定という点では合理的であるが、管理期間が長期に及んだ場合、管理主体が不在となるリスクがある。

2) 管理期間終了以後における安全評価

低レベル放射性廃棄物の埋設処分においては、管理期間終了後に生ずる事象として基本シナリオ、変動シナリオ、稀頻度事象シナリオ、人為事象シナリオを設定し、それぞれについて被曝線量の目安を設定して安全性を評価し、施設設計等に反映させる。埋設処分事業に対しては管理期間内ならびに管理期間終了以降に想定される事象について、シナリオを用いた安全評価がなされる。

基本シナリオとは、管理期間内では平常時ならびに事故時について、また管理期間終了以降には、自然過程について、発生の可能性が高い地下水、ガス移行ならびに土地利用（居住や掘削）行為を想定した上で安

全性評価を行うものである。変動シナリオとは、基本シナリオに基づき、発生の可能性は低いが重要な変動要因を考慮した上で安全性評価を行うものである。また、稀頻度事象シナリオにおいては、火山や地震等の発生を想定した安全性評価を、さらに人為事象シナリオでは、掘削などの人為的行為を想定した上で安全性評価を行う。自然過程については、管理期間内では一般公衆に対する線量基準 1 mSv/y 、管理期間終了後以降では一般公衆に対する線量めやす値を基本シナリオで $10 \text{ } \mu\text{Sv/y}$ 、変動シナリオでは $300 \text{ } \mu\text{Sv/y}$ などに設定して、施設の構造や管理が十分であることを確認する。なお、操業終了後の管理（保全）期間としては余裕深度処分やピット処分で約 300～400 年、トレンチ処分で約 50 年を想定している⁸⁾。一方で、廃棄物最終処分場においては、廃止後の安全性評価は実施されておらず、また、廃止後に事業実施者以外が関与できる対応についても、区域指定と人為事象シナリオに相当すると考えられる土地改変時以外は設定されていない。

以上の点を加味すると、重金属等を含む廃棄物に対する封じ込めではなく移動抑制を志向した長期低環境フラックス型埋立の確立のための課題として、（１）天然バリアの機能を評価すること、（２）立地に依存する事故の誘引となる事項を検討すること、（３）浸出水処理施設等の機能不全時の対応を設定すること、（４）事故時の復旧までの時系列における安全性を評価すること、（５）管理期間の目安を設定すること、（６）管理終了期間後の安全性を評価して施設構造に反映させること、等の点が挙げられる。

5. 本研究により得られた成果

（１）科学的意義

低レベル放射性廃棄物の埋設における、長期的な環境安全性確保のための考え方を参照し、有害物質を含む廃棄物に関する現行の安全管理・最終処分方法の課題を抽出した。一方で、放射性廃棄物のような自然減衰や、有機性物質のような分解による減衰が期待できない重金属類を含む廃棄物を、合理的に環境安全な方法で長期的に管理するためのアイデアとして、環境において許容可能な移動量を維持する最終処分（長期低環境フラックス型埋立）という新たな概念を提唱した。本研究の成果は、単に概念を提唱するだけに留まらず、環境安全な廃棄物最終処分の枠組みや埋立技術の再編に向けた科学的および技術的な知見を提供し、短中期的な議論を誘引するという点で意義深いものと認められる。

（２）環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

本研究では、低レベル放射性廃棄物の埋設施設における長期的かつ環境安全な管理方法の枠組みを参照した上で、有害物質を含む廃棄物の最終処分方法の再編に資する情報が整理された。人為的構造物による有害物質の隔離および封じ込め性能を過度に期待するのではなく、環境中への移行を前提とした上で、その移動遅延と抑制を志向する最終処分方法の概念は、水銀を始めとする有害重金属類の安全管理、ひいては遮断型最終処分場のあり方に関する制度構築に資するものであると考えられる。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文(査読あり)>

特に記載すべき事項はない。

<査読付論文に準ずる成果発表>

特に記載すべき事項はない。

<その他誌上発表(査読なし)>

- 1) 石垣智基 (2015) 水銀廃棄物の最終処分に関する国内外の動向, いんだすと, 30,17-21
- 2) 山田正人 (2016) 焼却残渣埋立の長期的な環境安全性の確保に向けて. 都市清掃, 69 (333), 404-408

(2) 口頭発表(学会等)

- 1) Yamada M., Endo K. (2016) Containment Structure for Waste Landfill: An Overview. The 9th International Landfill Research Symposium, Abstracts, 113
- 2) Endo K., Ishimori H., Sato M., Yamada M. (2016) Transition of Waste Solidification for Landfilling in Japan. The 9th Intercontinental Landfill Research Symposium, Abstracts, 116-117

(3) 知的財産権

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) 第36回 廃棄物処理施設技術管理者中央研究集会「水銀廃棄物の処理・処分と適正な管理」(2015年6月19日)、処理事業者・実務者・技術者等の聴講者約100名)の講演会にて成果紹介
- 2) 国立環境研究所夏の大公開—環境博士が君を待っている(2016年7月23日:来訪者約3,000名)にて研究成果のポスター紹介

(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

特に記載すべき事項はない。

8. 引用文献

- 1) Small Intersessional Working Group on the Development of Technical Guidelines on the ESM of Mercury Waste, Technical guidelines for the environmentally sound management of wastes consisting of elemental mercury and wastes containing or contaminated with mercury, <http://www.basel.int/Portals/4/download.aspx?d=UNEP-CHW-GUID-PUB-Mercury.English.pdf>, (参照 2017-12-03) (2011)
- 2) Svensson M., Düker A., Allard B., Formation of cinnabar—estimation of favourable conditions in a proposed Swedish repository, Journal of Hazardous Materials B136, 830–836 (2006)

- 3) Lin, S.L., Lai J.S., Chian E.S.K., Modifications of sulfur polymer cement (SPC) stabilization and solidification (S/S) process, Waste Management, 15, 441-447 (1995)
- 4) U.S. Environmental Protection Agency, Stabilization /solidification processes for mixed waste, EPA 402-R-96-014 (1996)
- 5) 環境庁告示 5 号, 金属等を含む廃棄物の固型化に関する基準 (1977)
- 6) 環境庁告示 13 号, 産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法 (1973)
- 7) 環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部(2017) 水銀廃棄物ガイドライン, https://www.env.go.jp/recycle/waste/mercury-disposal/h2906_guide1.pdf
- 8) 原子力安全委員会 (1985) 低レベル放射性固体廃棄物の陸上処分の安全規制に関する基本的考え方について, 昭和 60 年 10 月 24 日
- 9) 新堀雄一 (2011) 第 6 章放射性廃棄物の処分, 長崎晋也・中山真一 共編「放射性廃棄物の工学」, 122-138, オーム社, 東京
- 10) 原子力安全委員会 放射性廃棄物・廃止措置専門部会 (2010) 第二種廃棄物埋設の事業に関する安全審査の基本的考え方, 平成 22 年 8 月 5 日
- 11) 石森洋行, 遠藤和人, 中川美加子, 石垣智基, 山田正人 (2017)有機化合物に対する塩化ビニル系遮水シート of 遮蔽性能とその支配因子について, ジオシンセティックス論文集, 32:81-88 (2017)

II-2 水銀廃棄物の長期環境安全性を確保する中間処理方法の評価

[要旨]

廃金属水銀の埋立前処理において規定されている硫化・固型化物からの水銀放出挙動について、管理型処分環境下において想定される環境要因に関する要素試験を実施した。複数の固型化方法を検証し移動パラメータを取得した結果、溶出および揮発フラックスは改質硫黄固型化物が最も低く、封じ込め性能が高いことが示された。またその放出機作として固体内部における内部拡散に支配されている可能性が推測された。埋立地環境内での水銀の主要な移動挙動と考えられる、溶存態水銀の気液界面を通じた移動、ガス状水銀の固相（土壌粒子）への吸着および間隙水への溶解についてもパラメータを取得し、最終処分環境下における長期的な安全性評価（II-5）に供した。また、最終処分にあたっての処分基準を満たすことを確認する試験方法についても妥当性を確認した。

1. はじめに

水俣条約の発効により水銀の用途が大幅に制限され、これまで資源価値の高かった金属水銀や、水銀抽出されていた水銀含有物が、余剰となり行き場を失うことが懸念されている。こうした潜在的な水銀廃棄物が環境汚染源とならないよう、安全で適正な長期管理方法について早急に検討する必要がある。水銀を含む廃棄物の長期的かつ安全な管理にあたっては、最終処分される前に適切な中間処理を経た上で、移動性の抑制と封じ込め性能を確保することが求められる。そのためには、現在提案されている水銀廃棄物の安定化・固型化方法について、最終処分条件下における長期的な環境安全性を評価するとともに、気相・液相・固相間の相転移や移動等の挙動に関する知見を集積することが求められる。

2. 研究開発目的

水銀を含む廃棄物の安定化・固型化物の埋立処分を想定した長期的な安定性の評価を実施する。安定化・固型化物からの水銀放出（溶出および揮発）挙動について、最終処分環境下において想定される環境要因に関する要素試験を実施し、埋立物としての安全性を評価するとともに、移動を数理的に表現するためのパラメータを取得する。具体的には、II-1 で示された現行の法制度の上で規定されている、廃金属水銀の安定化・固型化物の管理型最終処分場への埋設に際しての追加的措置（上乘せ基準）を念頭に置き、単独埋立区画における充填材、表層の覆蓋および雨水浸透防止措置に用いられる素材や施工条件に対する水銀の吸着挙動、ならびに水分の浸透を制限された最終処分条件下で想定される気液間の水銀移動挙動を明らかにし、長期的な水銀環境放出の抑制に資する埋立方法の検討材料として提供する。これらのことを加味した上で、埋立処分基準に反映可能な検定方法の検討を行う。

3. 研究開発方法

（1）安定化・固型化物からの水銀溶出・揮発挙動の解明

安定化・固型化物の固体内部拡散等による水銀の溶出メカニズムを確認するために浸漬・全量置換のシリアルバッチ試験を実施し、単位面積当たりの水銀の溶出速度（以下、溶出フラックス）を定量した。また、安定化・固型化物から揮発する水銀ガスを評価するために、揮発フラックスを定量した。

現在得られている知見においては、水銀を純度 99.9%以上に精製した上で、黒色硫化水銀化により水銀を安定化し、さらに改質硫黄（硫黄ポリマー）により固型化したものは溶出試験の結果が 0.005 mg/L を下回ることが確認されている¹⁾。現時点では、前処理方法として改質硫黄を用いた固型化が規定されているが、研究開始時点では複数の固型化方法の候補があり、また現在も新たな固型化方法の開発が妨げられているわけ

ではない。以上の観点から、改質硫黄以外の固型化方法として水銀の溶出抑制に効果があることが報告されている低アルカリセメントを用いた固型化²⁾についても検証を行った。金属水銀 (Hg 99.9%)を硫化(黒色硫化水銀)した後、表 1 に示す 4 種類の固化剤を用いて固型化したものを供試体として用いた。

表 1 対象試料の概要

供試体	主要結合材	材料混合比(%)				重量 (g)	水銀含有量 (g-Hg/kg)
		結合材	水分	黒色硫化 水銀	減水剤		
SP	改質硫黄 (硫黄ポリマー)	50	0	50	0	1509	430
CA	低アルカリセメント (A 社)	40	20	40	0	1202	340
CB	低アルカリセメント (B 社)	40	20	40	0	1145	340
CB+	低アルカリセメント (B 社)	40.8	18.3	40.8	0.2	1147	350

1) シリアルバッチ試験による溶出フラックスに関する検討

供試体はダイヤモンドカッターソーを用いて 1 辺 2cm の立方体にカットし、予め穴をあけ蓋にフッ素樹脂製の紐を通し 200 mL の容積を持つバイアル瓶に吊るし、84 mL の溶媒に浸漬させた。溶媒は pH2 に硫酸を用いて調整した液(以下、pH=2)、純水(以下、pH=7)、pH12 に NaOH を用いて調整した液(以下、pH=12)の 3 条件で試験を実施した。さらに、純水での試験条件では、温度条件を 10℃、25℃、40℃の 3 条件でも試験を実施した。浸漬した溶媒は、試験開始後から 1 日後、2 日後、4 日後、8 日後、16 日後、32 日後、64 日後の 7 回全量置換し、その溶媒中の水銀量を測定した。図 1 に試験の概念図、図 2 に実際の試験の様子を示す。

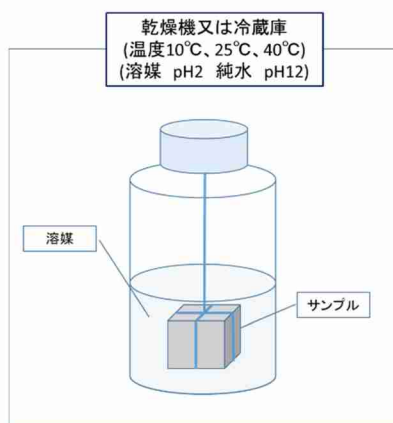


図 1 シリアルバッチ試験概念図



図 2 試験の様子

2) ガス発生試験による揮発フラックスに関する検討

供試体はシリアルバッチ試験と同じ 1 辺 2 cm の立方体を用い、500 mL の容積を持つ二口ねじ口瓶に入れた。供試体を入れた二口ねじ口瓶は、水銀捕集材を通過させた水銀フリーの空気 (以下、水銀フリーの空気) で満たし、二口にシリコンチューブを着けピンチコックで閉じ、ねじ口瓶を密閉した。試験は、温度条件を 10℃、25℃、40℃の 3 条件で実施した。発生ガスの採取は、入り口側から水銀フリーの空気を 500 mL/min の流量に調節後 10 分間流し、出口側に設置した金アマルガムを担持させた水銀捕集材に吸着させて行い、試験開始後から 1 日後、2 日後、4 日後、8 日後、16 日後、32 日後、64 日後の 7 回実施し、水銀捕集材で捕集した水銀量を測定した。図 3 に試験の概念図、図 4 に実際の試験の様子を示す。

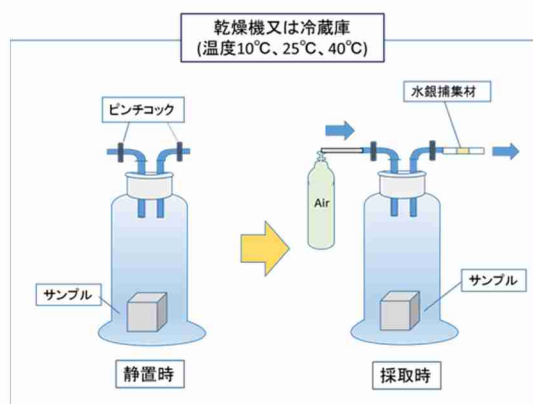


図3 ガス発生試験概念図



図4 試験の様子

(2) 長期的な水銀動態を推定するためのパラメータ導出

1) 気液表面における液状水銀の気液相間移動量に関する検討

純水及び水酸化ナトリウム溶液を用いて、塩化水銀(II)溶液(水銀標準液)の希釈とpH調整を行い、100 mLを二口ねじ口瓶に入れた。二口に装着したシリコンチューブを通して、金アマルガムの水銀捕集管を通した水銀フリーの純空気で容器内を満たし、チューブをピンチコックで密封し、25°Cの恒温室に静置した。密封から8日後まで一定時間おきに、二口の方のチューブから水銀フリーの純空気を500 mL/minの流量で10分間流し、もう一方のチューブに装着した水銀捕集管に揮発した水銀を回収した。水銀捕集量の測定結果から水銀揮発量を算出し、また気液表面の断面積と揮発時間から揮発フラックスを算出した。なお、希釈及びpH調整により、溶液の調製段階で揮発していたことが予想されたため、試験終了後に溶液中の水銀濃度を測定して累積揮発量と合算することで、実験開始時の水銀濃度を推定した。表2に試験条件、図5に試験方法の概念図をそれぞれ示す。

表2 試験条件

pH	開始時の水銀濃度(推定)	回収時間
7	2.0、3.0 µg/L	0.5、1、2、4、6時間後、 1、2、4、8日後
10	0.5、2.5 µg/L	

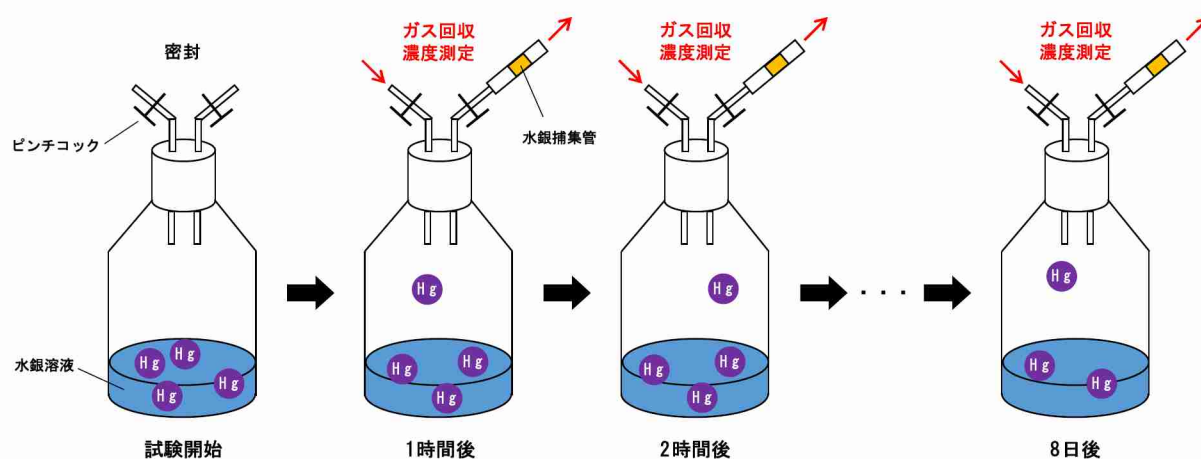


図5 試験概念図

次に、実験結果から水銀の揮発速度を表わす物質移動係数を求めた。質量保存則より、

$$V_w \frac{dC_w}{dt} = -ak(H_e C_w - C_g) \quad (1) \quad V_w C_w + V_g C_g = V_w C_{w,0} \quad (2)$$

が成り立つ。ここで、 V_w ：液状水銀の体積（= 100 mL）、 V_g ：気相の体積（= 504.5 mL）、 C_w ：液状水銀の濃度（ng/mL）、 C_g ：ガス状水銀の濃度（ng/mL）、 a ：ねじ口瓶の断面積（= $7.24 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ ）、 k ：物質移動係数（m/s）、 H_e ：無次元ヘンリー定数（= 0.43）、 $C_{w,0}$ ：液状水銀の初期濃度（ng/mL）である。式(1)と式(2)の連立方程式を解き液状水銀濃度の解析解を求めると

$$\frac{C_w(t)}{C_{w,0}} = \frac{1 + BH_e \exp\{-A(BH_e + 1)t/B\}}{1 + BH_e} \quad (3)$$

となり、 $A = ak/V_w$ 、 $B = V_g/V_w$ で与えられる。揮発試験時間 Δt で得られる平均揮発フラックスは

$$F_{ave}(t + \Delta t) = C_w(t)BH_e \frac{V_w}{a} \frac{1 - \exp\{-A(BH_e + 1)\Delta t/B\}}{(1 + BH_e)\Delta t} \quad (4)$$

と計算される。揮発フラックスの実測値にフィッティングすることで物質移動係数 k を求めた。

2) ガス状水銀における気相と土壌の分配係数に関する検討

ガラス製バイアル瓶（容積 65 mL）に乾燥させた真砂土 0.5 g を入れ、ブチルゴム栓とプラスチック製の蓋により密封した。このとき一部の容器については、一定量の純水を加えて含水比を 10%、20%、30% に調整した。これとは別に、3 mL の純水を加えることで容器内の真砂土が完全に浸漬させた条件と、純水 0.1 mL または 1 mL のみを入れた条件も用意した。ガスタイトシリンジを用いて、一定量の水銀飽和ガス（25℃のとき 19.852 ng/mL）を容器内に注入した。注入量は 1.75 mL から 25 mL の間で設定し、注入後は 25℃で静置した。事前に注入量と同量の空気を容器内から抜いておき、ガス状水銀の注入による内圧上昇を防いだ。ガス状水銀の注入直後に、容器内の空気を 1 mL 採取して水銀濃度を測定し、これを初期の気相中水銀濃度（初期濃度）とした。ガス状水銀の注入から 16 日後を平衡時間に設定し、同様に気相を採取及び測定した結果を、平衡時の気相中水銀濃度（平衡濃度）とした。また、非平衡時（時間依存）の吸着量を検証するために、平衡時の試験とは別の実験系を用意し、試験開始から 16 日後まで一定時間おきに採取及び測定し、気相中水銀濃度の変化を記録した。図 6 に平衡モデル、図 7 に非平衡モデル試験の概念図を示す。

また、上記の平衡モデルあるいは非平衡モデルの試験とは別の試験系において、ベントナイトの吸着能力を検証した。使用した容器や手順は非平衡モデル試験とほぼ同じであるが、フッ素樹脂加工されたゴム栓を使用した。そのため下記のブチルゴム栓を用いた条件でのモデルフィッティングを適用できないため、パラメータ等の導出は行わず、定性的な検証とした。試料は乾燥させたカルシウム型ベントナイト（ベングルブライト 11K、ホーゲン社製、以下、Ca ベントナイト）0.1 g、ナトリウム型ベントナイト（スーパークレイ、ホーゲン社製、以下、Na ベントナイト）0.05 g とし、比較対象として真砂土 0.1 g を用いた。なお、予備試験において 2 mm 以下の真砂土を使用したところ、気相中水銀濃度を検出できず、土壌へのガス状水銀の吸着には土壌表面積が影響することが想定された。そのため、本試験では 0.5 mm 以下をカットした「0.5 mm 以上 2 mm 以下」とした真砂土を使用した。ベントナイトを用いた吸着試験では、Ca ベントナイト及び Na ベントナイトともに微粉末状である。比較に用いた真砂土は 0.5 mm 以上 1 mm 以下に調製した。

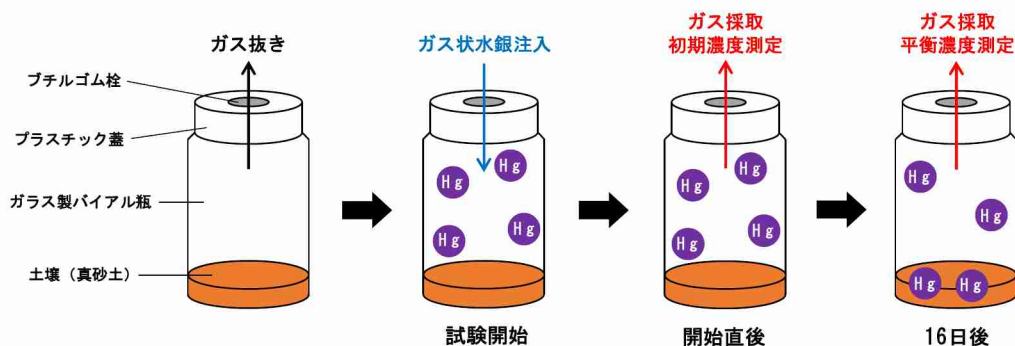


図6 ガス状水銀の土壌吸着量を求めるための試験方法（平衡モデル）

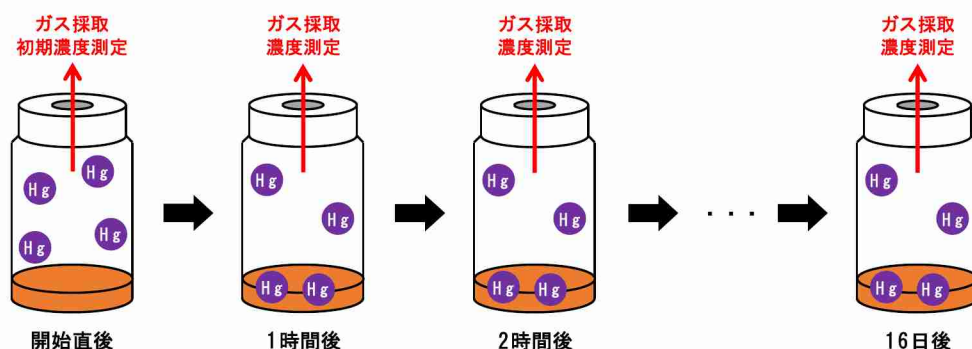


図7 ガス状水銀の土壌吸着速度を求めるための試験方法（非平衡モデル）

a) 分配係数の求め方

予備試験により、ガス状水銀は容器自体にも吸着していることが確認されたため、真砂土を入れない空容器でブランク試験を行い、式(5)を用いて容器吸着量を算出した。容器吸着量は気相中水銀濃度に依存するため、式(6)のようにモデル化することで容器吸着定数を求めることができる。

$$M_p = (C_0 - C_e)V \quad (5)$$

$$M_p = K_p C_e \quad (6)$$

M_p ：容器吸着量（ng）、 C_0 ：初期濃度（ng/mL）、 C_e ：平衡濃度（ng/mL）、 V ：容器体積（mL）、 K_p ：容器吸着定数（mL）を表わす。平衡時の気相と土壌の分配係数は、式(9)に示すように、平衡濃度と土壌質量あたりの吸着量の関係から求めることができる。

土壌吸着量は、式(8)に示す容器への吸着を含めた水銀収支式から求められ、これを式(7)に代入することで式(9)となる。式(9)を用いることで、試験で得られた初期濃度と平衡濃度及び容器吸着定数から、気相と土壌の分配係数を推定することができる。

$$\frac{M_s}{m} = K_d C_e \quad (7)$$

$$C_0 V = K_p C_e + M_s + C_e V \quad (8)$$

$$\frac{C_0 V - C_e V - K_p C_e}{m} = K_d C_e \quad (9)$$

M_s ：土壌吸着量（ng）、 m ：土壌量（g）、 K_d ：気相と土壌の分配係数（mL/g）を表わす。

b) 平衡速度定数の求め方

図7に示す土壌吸着速度を求める試験においても、同様に、容器自体へのガス状水銀の吸着があるため、その吸着速度を平衡速度定数として求めた。ブランク試験における水銀の保存則は

$$V_g \frac{dC_g}{dt} = -\alpha(K_p C_g - S^*) \quad (10)$$

$$\frac{dS^*}{dt} = \alpha(K_p C_g - S^*) \quad (11)$$

として表わされ、ここで、 α ：容器への水銀吸着平衡速度定数（1/s）、および S^* ：容器への水銀吸着量（ng）を表わす。式(10)と式(11)からなる連立方程式の解析解は、

$$\frac{C_g(t)}{C_{g,0}} = \frac{(K_p/V_g)\exp\{-\alpha(K_p/V_g + 1)t\} + 1}{K_p/V_g + 1} \quad (12)$$

$$\frac{S^*(t)}{K_p C_{g,0}} = \frac{\exp\{-\alpha(K_p/V_g + 1)t\} - 1}{K_p/V_g + 1} \quad (13)$$

となる。式(12)をブランク試験の結果にフィッティングし、非線形最小二乗法に従いパラメータ K_p と α を求めた。非線形最小二乗法の計算には **Kyplot ver 5.0** を用いた。

次に、土壌を入れた状態でのバイアル瓶内での質量保存則を考えると、

$$V_g \frac{dC_g}{dt} = -\alpha(K_p C_g - S^*) - \beta(\overline{K_d} C_g - S) \quad (24)$$

$$\frac{dS}{dt} = \beta(\overline{K_d} C_g - S) \quad (15)$$

であり、ここで、 β ：土壌への水銀吸着平衡速度定数（1/s）、 S ：土壌への水銀吸着量（ng）であり、 $\overline{K_d} = m_s K_d$ の関係がある。式(11)、式(14)、および式(15)の連立方程式の解析解は、

$$\begin{aligned} \frac{C_g(t)}{C_{g,0}} = & \frac{V_g}{K_d + K_p + V_g} + C_1 \exp\left\{-\frac{\alpha(K_p + V_g) + \beta(K_d + V_g) - \gamma}{2V_g} t\right\} \\ & + C_2 \exp\left\{-\frac{\alpha(K_p + V_g) + \beta(K_d + V_g) + \gamma}{2V_g} t\right\} \end{aligned} \quad (16a)$$

$$C_1 = \frac{(K_d - K_p)(\alpha - \beta)V_g - (K_d + K_p)(K_d\beta - K_p\alpha) + \gamma(K_d + K_p)}{2\gamma(K_d + K_p + V_g)} \quad (16b)$$

$$C_2 = \frac{-(K_d - K_p)(\alpha - \beta)V_g + (K_d + K_p)(K_d\beta - K_p\alpha) + \gamma(K_d + K_p)}{2\gamma(K_d + K_p + V_g)} \quad (16c)$$

$$\gamma = \sqrt{(\alpha - \beta)^2 V_g^2 - 2(\alpha - \beta)(K_d\beta - K_p\alpha) + (K_d\beta + K_p\alpha)^2} \quad (16d)$$

となる。実験期間中のバイアル瓶内のガス状水銀を式(16a)にフィッティングし、非線形最小二乗法により分配係数 K_d と β を求めた。非線形最小二乗法の計算には **Microsoft EXCEL** を用いた。

（３）安定化・固型化物の試験検査法の検討

廃水銀の安定化・固型化物の埋立処分に係る判定基準は、昭和 48 年環境庁告示 13 号溶出試験（以下、13 号溶出試験とする）において水銀又はその化合物の測定結果が 0.005 mg/L 以下であることとされている。13 号溶出試験において溶出操作に用いる容器の容積は溶媒の体積の概ね 2 倍とされており、溶出操作中に溶液中の水銀が揮発した場合は、ろ液中の水銀濃度を過小評価する可能性がある。そこで、ゴム栓付きのガラス製バイアル瓶を用いて、13 号溶出試験に従い溶出操作を行った後の容器内の気相中水銀濃度と液相中水銀濃度を測定することで、揮発分が測定結果に与える影響を検証した。用いたバイアル瓶の容積は 65 mL であるため、13 号溶出試験の液固比に合わせて試料を 2.5 g、溶媒（純水）を 25 mL とし、本来よりも試料量が少なく測定結果のばらつきが予想されたため、試料の粒径を 0.5～1.0 mm に調整した。溶出操作の振とう条件は、常温・常圧条件において 200 rpm で 6 時間とした。6 時間後に容器内のガスを採取して水銀濃度を測定し、その後、に開封して溶媒を採取した。溶媒の懸濁は見られなかったために遠心分離は行わず、0.45 μm のシリンジフィルターを用いてろ過を行い、ろ液中の水銀濃度を測定した。本試験（以下、揮発検証試験とする）の概念図を図 8 に示す。なお、試験に使用した試料は（１）の改質硫黄固型化物と同じである。

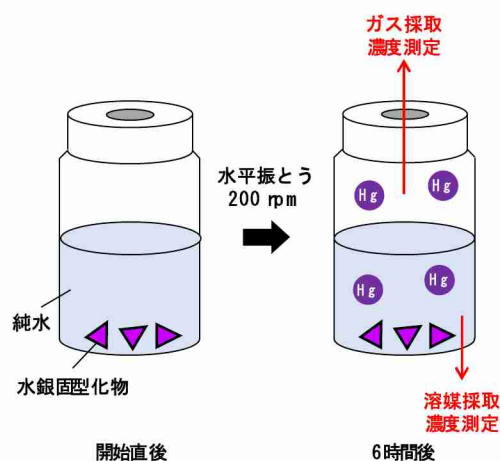


図 8 揮発検証試験 概念図

また、安定化・固型化物の水銀純度、ジシクロペンタジエン（以下、DCPD とする）等の重合剤の種類やその割合、改質硫黄の混合割合等の作製条件によって、水銀の溶出性が変化するかを検証するために、8 種の安定化・固型化物を対象に 13 号溶出試験を行った。表 3 に試料一覧を示す。なお、前述の試験で扱ってきた安定化・固型化物は No.1 に該当する

表 3 13 号溶出試験 試料一覧

No.	水銀純度	重合剤種類	重合剤割合	改質硫黄の混合割合 S : HgS
1	99.9%	DCPD	5%	1 : 1
2	99.999%	DCPD	5%	1 : 1
3	99.9%	DCPD	2%	1 : 1
4	99.9%	DCPD	1%	1 : 1
5	99.9%	スチレンモノマー	5%	1 : 1
6	99.9%	ビニルトルエン	5%	1 : 1
7	99.9%	DCPD	5%	0.9 : 1
8	99.9%	DCPD	5%	0.7 : 1

4. 結果及び考察

（1）安定化・固型化物からの水銀溶出・揮発挙動の解明

1) 溶出フラックスに関する検討（シリアルバッチ試験）

供試体からの温度条件ごとの水銀の溶出フラックス($\text{ng}/\text{m}^2/\text{day}$)についてデータを取得し、平均溶出時間(day)との関係を整理した(図 9)。溶出フラックスは、改質硫黄<低アルカリ A<低アルカリ B（≒低アルカリ B+減水剤）であり、それぞれの供試体で 1 オーダーのフラックスの違いがあったが、温度依存性は見られなかった。また、試験結果はばらつきが見られるものの、長期的にはフラックスの低下傾向が見られており、溶出メカニズムは固体内拡散の影響が大きいと推測された。

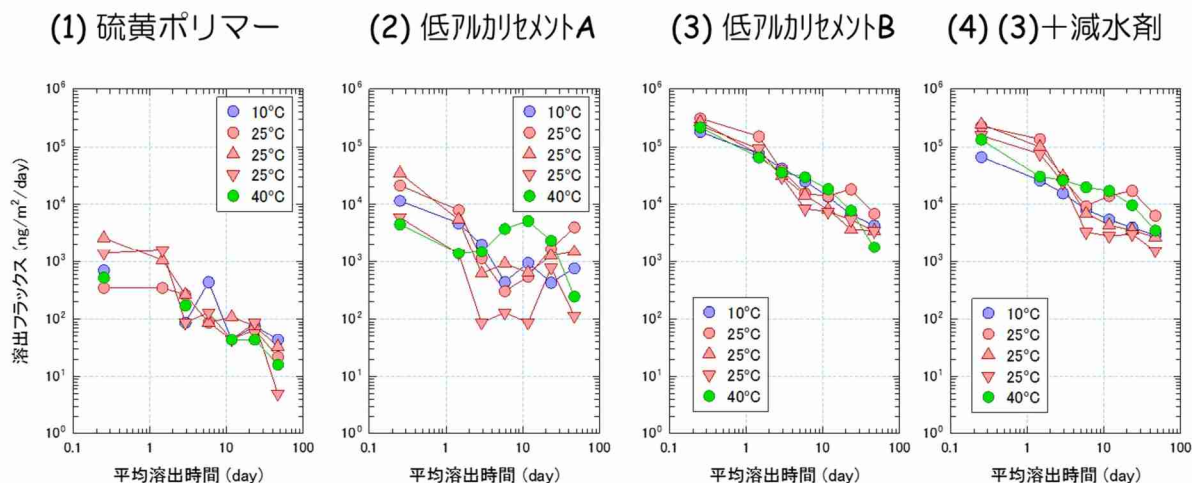


図9 安定化・固型化物からの水銀溶出フラックス（温度依存性）

供試体からの pH 条件ごとの水銀の溶出フラックス($\text{ng}/\text{m}^2/\text{day}$)についてデータを取得し、平均溶出時間(day)との関係を整理した(図 10)。硫黄ポリマーは、酸性～中性において水銀はほとんど溶出しておらず（定量下限値未満）安定していた。一方、アルカリ性ではフラックスが増加した。また、低アルカリセメント B では、処分場安定化(中性化)に伴い溶出フラックスが増加する可能性が示唆された。一方、改質硫黄は中性化に伴いフラックスは減少し、中性化が安全側に寄与すると推測された。

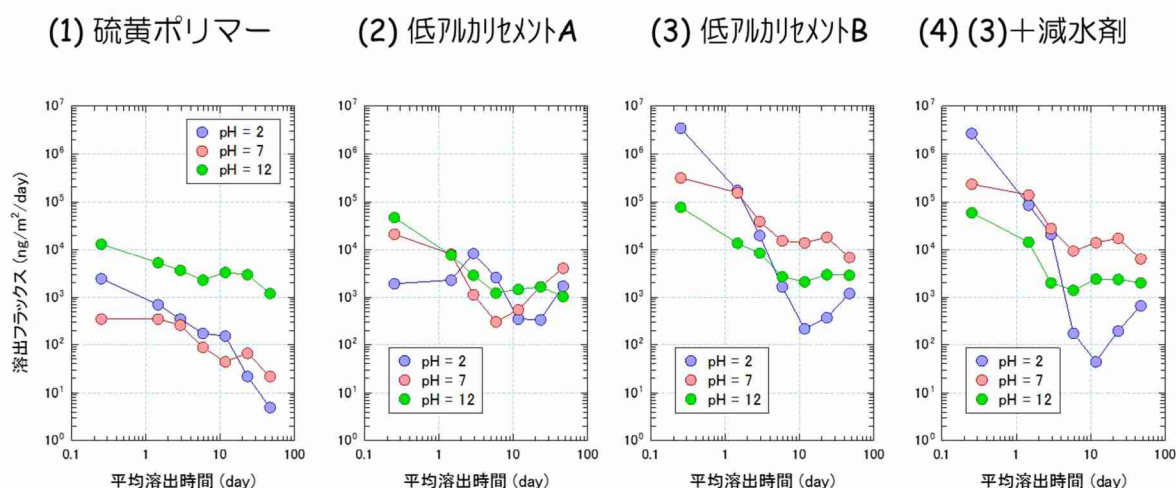


図10 安定化・固型化物からの水銀溶出フラックス（pH 依存性）

2) ガス発生フラックスに関する検討（ガス発生試験）

供試体からの温度条件ごとの水銀の揮発フラックス($\text{ng}/\text{m}^2/\text{day}$)についてデータを取得し、平均溶出時間(day)との関係を整理した(図 11)。温度が高いと揮発フラックスは増加し、特に 25°C 以上では 10°C 時の 10 倍の揮発速度であった。ただし、改質硫黄（硫黄ポリマー）固型化物は揮発フラックスが最も低く、温度依存性は見られなかった。また、長期的にはフラックスの低下傾向が見られており、揮発メカニズムは固体内拡散の影響が大きいと推測された。

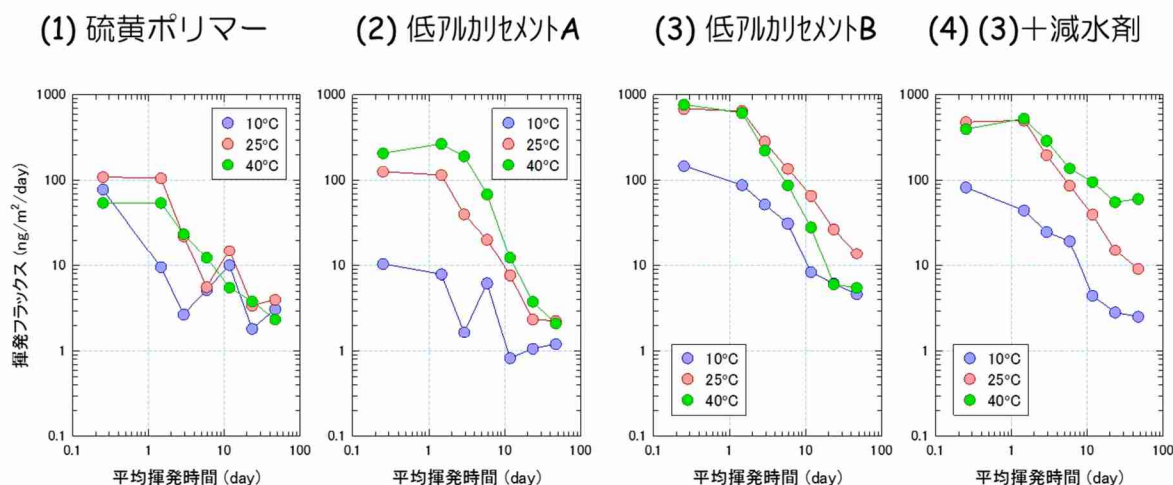


図 11 安定化・固型化物からの水銀揮発フラックス（温度依存性）

3) 安定化・固型化物の溶出・揮発パラメータの導出

安定化・固型化物のシリアルバッチ試験及びガス発生試験で得られた結果を式(17)にフィッティングさせ、溶出速度及び揮発速度のモデル式を算出した。これらの結果（中でも改質硫黄固型化物の結果）は、埋立地内でのシミュレーションモデルにおけるパラメータとして提供した。表 4 にパラメーター一覧を示す。

$$j = Kt^{-a} \quad (17)$$

j : 溶出（揮発）フラックス（ $\text{ng/m}^2/\text{day}$ ）、 K : 初期溶出（揮発）フラックス、 t : 平均溶出（揮発）時間（day）、 a : 溶出（揮発）メカニズムを表す指数をそれぞれ表す。

表 4 安定化・固型化物の溶出・揮発パラメータ

		溶出						揮発		
		10°C	25°C	40°C	pH=2	pH=7	pH=12	10°C	25°C	40°C
改質硫黄	K	319	570	253	918	570	6,540	16.7	53.7	37.1
	a	0.51	0.80	0.64	1.11	0.80	0.38	0.57	0.74	0.68
低アルカリセメントA	K	3990	3810	2140	9940	3810	82300	5.91	74.9	185
	a	0.62	0.86	0.46	0.71	0.86	0.75	0.49	0.90	1.02
低アルカリセメントB	K	111000	89000	89900	186000	89000	18600	81.5	458	413
	a	0.74	0.83	0.84	2.54	0.83	0.67	0.75	0.81	1.09
低セメントB + 減水剤	K	28700	69200	52700	103000	69200	12200	43.7	322	340
	a	0.62	0.88	0.61	2.97	0.88	0.65	0.75	0.85	0.46

(2) 長期的な水銀動態を推定するためのパラメータ導出

1) 気液表面における液状水銀の気液相間移動量に関する検討

図 12 に累積揮発量及び揮発フラックスの結果を示す。pH が中性に近い、あるいは溶液中の水銀濃度が大きいほど、液状水銀の揮発量は大きかった。揮発フラックスは、pH7 のときは一定となり、pH10 のときは一貫して下がり続けていた。これらのことから、液状水銀の揮発には、pH 及び液相中濃度の影響を受けることが明らかになった。安定化・固型化物の溶出試験においても、水銀溶出量が pH に影響されることが明らかにされており、液相を介する挙動を考慮する上で、液相の pH が重要な要素となるだろう。なお、いずれの

条件でも最終的に揮発量及び揮発フラックスがゼロになったが、溶液中の水銀は枯渇しておらず、この原因を検証する必要がある。また、溶液調製時の揮発を防ぐような試験方法の検討も必要である。

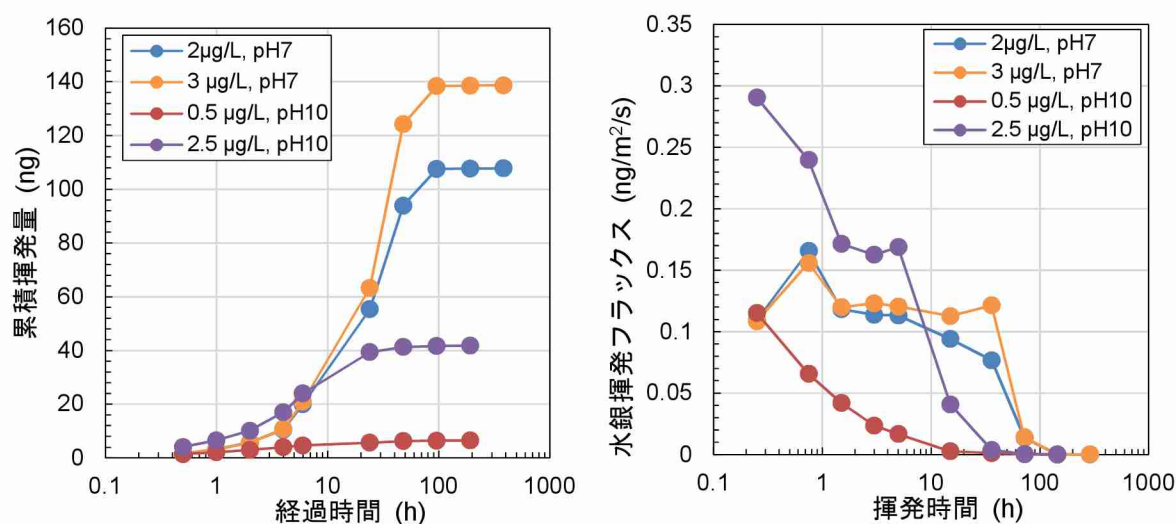


図 12 累積揮発量及び揮発フラックス

図 13 に測定した揮発フラックスを、式(4)に示す計算モデルにフィッティングした結果を示す。計算モデルに入力した液状水銀の初期濃度には、図中の凡例に示した値を用いるのではなく、実験の初期水銀濃度から最終の水銀濃度を減じた揮発量を、モデルに入力する初期濃度として与えた。得られた物質移動係数を表 5 に示す。液状水銀の揮発速度は、中性域よりもアルカリ性域の方が約 10 倍速いことが示された。

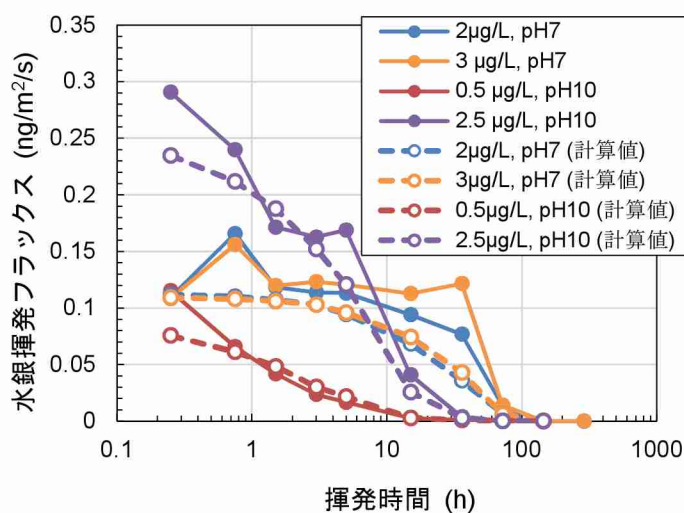


図 13 揮発フラックスの理論値へのフィッティング結果

表 5 同定した物質移動係数

	単位	値
初期濃度 2µg/L (pH = 7 条件)	m/s	0.021
初期濃度 3µg/L (pH = 7 条件)	m/s	0.016
初期濃度 0.5µg/L (pH = 10 条件)	m/s	0.26
初期濃度 2.5µg/L (pH = 10 条件)	m/s	0.12

2) ガス状水銀における気相と土壌の分配係数に関する検討

図 14 に土壌を入れずに空容器で試験した場合（ブランク試験）と純水のみで試験した場合（純水試験）の結果を示す。グラフの縦軸は水銀注入量から気相中の残存量を引いた値であり、ブランク試験の場合は容器吸着量、純水試験の場合は容器吸着量と水への溶解量の合計量を表す。ブランク試験の結果から、本試験における容器吸着定数 K_p は 235.06 mL であり、この値を土壌吸着量の算出に使用した。純水試験はブランク試験と変わらない結果だったことから、水へのガス状水銀の溶解は極めて少ないことが示された。また今回の試験条件では、ガス状水銀の気相と液相の分配係数を導出できなかった。

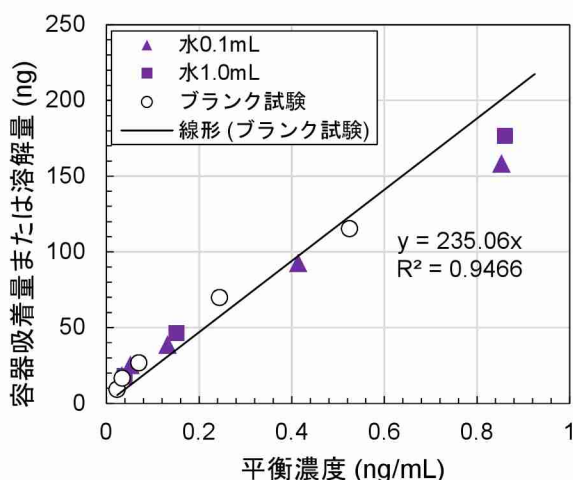


図 14 ブランク試験及び純水試験の容器吸着量または溶解量

図 15 に含水比 0%、10%、20%、30% 及び浸漬させた場合の吸着等温線を示す。ばらつきが大きい、直線の傾きが気相と土壌の分配係数である。ただし、土壌が水を含むときの分配係数は、気相と液相及び液相と土壌の関係を含む見かけの分配係数となる。含水比 0% の結果から、気相と土壌の分配係数は約 5700 mL/g であり、液状水銀の液相と土壌の分配係数 (約 30 mL/g³⁾) と比べて極めて大きい値だった。

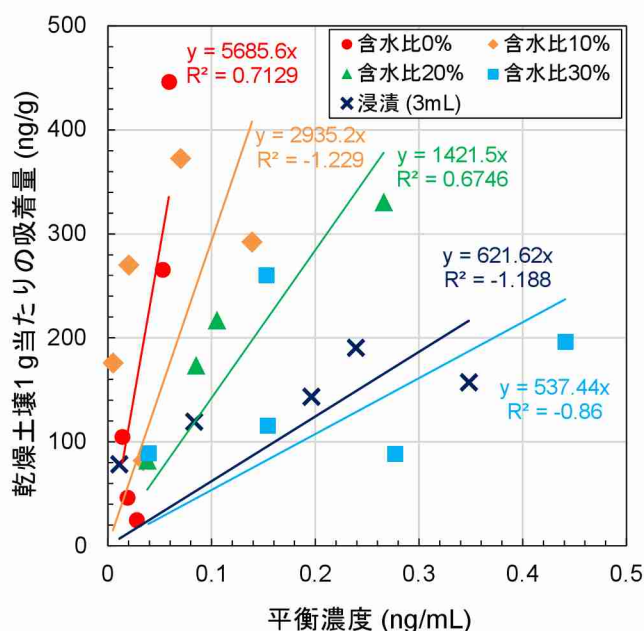


図 15 吸着等温線

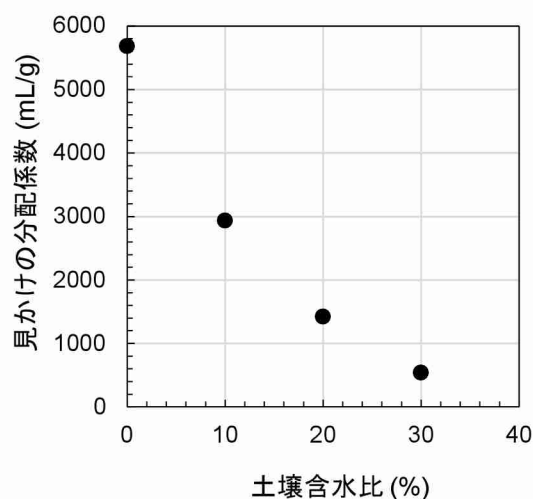


図 16 分配係数と含水比の関係

また図 16 に示すように、含水比が高いほど見かけの分配係数が小さくなる傾向が示され、含水比 30% の見かけの分配係数は含水比 0% の約 1/9 だった。含水比が高いほど水に覆われる土粒子の表面積が大きくなり、ガス状水銀が直接土壌と接する面積が小さくなること、また純水試験においてガス状水銀の気相と液相の分配係数は、気相と土壌の分配係数に比べて極めて小さいことが示唆されていることから、土粒子間の水はガス状水銀が土壌に吸着する際の抵抗になっていると思われる。また土壌を完全に浸漬させた場合は、含水比 30% と同程度の分配係数であり、水に溶解したガス状水銀は土壌へ吸着されること、見かけの分配係数は 30% で頭打ちになることが示された。

以上の結果から、土壌（真砂土）のガス状水銀の吸着能は液状水銀に対するそれに比べて極めて大きく、分配係数は約 5700 mL/g であった。しかし、気相と液相の分配係数が極めて小さいために含水比が高いほど見かけの分配係数が小さくなることも明らかとなり、埋立地の含水比がガス状水銀の動態を推測する上で重要となることが示唆された。シミュレーションモデルに用いる気相と土壌の分配係数は、安全側をとって含水比 30%（頭打ち）の場合の約 540 mL/g とするが、真砂土の自然含水比はこれよりも低いいため、実際の埋立地の環境を考慮した試験条件において検証する必要がある。また、土粒子表面積の影響について明らかにすることで、真砂土以外の土壌における分配係数を推定できる可能性がある。

図 17 と図 18 に吸着速度試験の結果を表わす。図 17 に示すように、ブランク試験として容器への水銀吸着を調べたところ、約 400 時間経過後には封入したガス状水銀の 8 割以上が容器に吸着していることが認められた。容器へのガス状水銀の吸着速度は、ガス状水銀を 2.5 mL（初期濃度 0.29 ng/mL）注入した場合の容器吸着定数 K_p は 437 mL、容器吸着平衡速度定数 α は 0.035 day^{-1} であった。一方ガス状水銀を 12.5 mL（初期濃度 1.32 ng/mL）注入した場合では K_p は 293 mL、 α は 0.037 day^{-1} であった。いずれの水銀濃度レベルでも容器への吸着特性はほぼ同じであった。

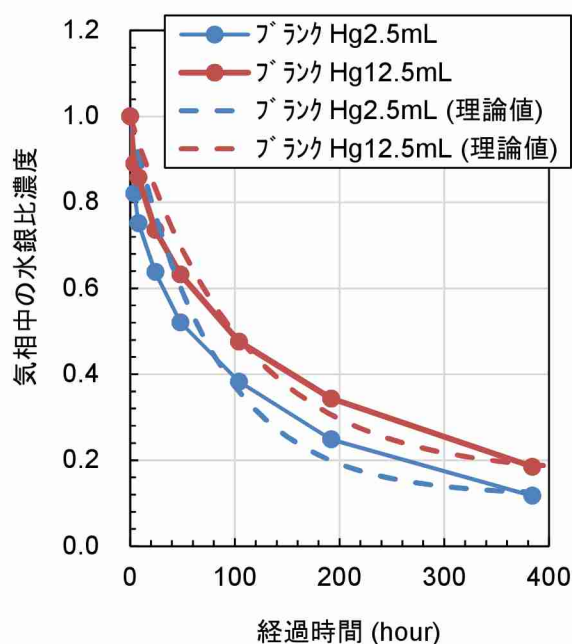


図 17 容器へのガス状水銀の吸着特性

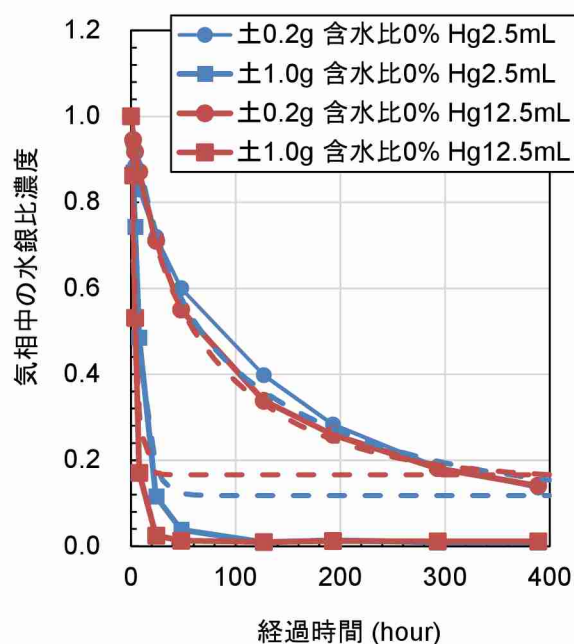


図 18 土壌へのガス状水銀の吸着特性

図 18 は容器に乾燥した真砂土を入れ吸着速度試験を行った結果である。図中の破線は式(16a)より求めた計算値である。試料量 0.2 g の場合では、計算モデルは実験結果をよく表現でき、このときの土壌の分配係数 K_d と平衡速度定数 β は表 6 に示す通りとなった。土試料の量が少ないケースでは平衡吸着速度定数は $0.31\text{--}0.78 \text{ day}^{-1}$ となり、容器に対する吸着速度に比べて 10 倍程度早いことがわかった。分配係数は 153-318 mL/g と求められたが、これは平衡吸着試験で求められた値 5,690 mL/g に比べると 1 オーダー以上低くなる結果となった。容器へのガス状水銀の吸着が著しいため、土壌に吸着できる水銀量が制限されたためだと考えられる。また土試料の量が多いケースではフィッティングが正しく行うことができず、これは封入したガス状水銀が 100 時間経過した時点で枯渇したため土壌の吸着量を把握する試験系として不適切であったためだと考えられる。

表 6 ガス状水銀の土壌吸着速度試験の結果

	分配係数 (mL/g)	平衡速度定数 (1/day)	備考
± 0.2g、含水比 0%、Hg2.5mL	318	0.313	平衡吸着試験では分配係数 K_d を 5,690 mL/g と求められた。
± 0.2g、含水比 0%、Hg12.5mL	153	0.775	
± 1.0g、含水比 0%、Hg2.5mL	(0.202)	(1390)	試験中に封入した水銀が枯渇し適切 な評価が出来ていない
± 1.0g、含水比 0%、Hg12.5mL	(0.123)	(4870)	

本研究で実施した吸着速度試験の結果からは、確定的な評価がなされたとは言えない。吸着しにくい容器を用いることや、容器の容積に対する土試料の量を少なくするなどの工夫をし再試験を行い、平衡吸着試験との妥当性を改めて検証する必要がある。このとき本研究で示した土壌吸着のモデル式は、土壌吸着速度試験における適切な試験系の設計を支援するツールとしても活用できるだろう。

図 19 にベントナイトを用いた吸着試験の結果を示す。ブランク試験よりも濃度減少が大きく、ベントナイトへのガス状水銀の吸着が確認された。吸着能力の大きさは、真砂土<Ca ベントナイト<Na ベントナイトのように見えるが、今回試料として用いた Ca ベントナイト及び Na ベントナイトは微粉末であり、粒径による影響が大きいと思われるため、一概には比較することはできず、定性的な評価であることに注意する必要がある。単純に比表面積により吸着量が決定されるのか、それとも表面構造に影響されるのか、今回の検証では明らかにできていない。上記のように真砂土では含水比の増加に伴う分配係数の低下が見られたが、ベントナイトにおいても同様の傾向が見られる可能性がある。また、一般的に Na ベントナイトは高い膨潤性を持つことから、膨潤性と分配係数の関係性についても注目する必要がある。水銀廃棄物ガイドラインでは、廃水銀等処理物は粒状ベントナイトを敷き詰めた防水仕様のコンクリートボックスに入れて埋立処分することとされている。ベントナイトにおけるガス状水銀あるいは液状水銀の吸着特性について、さらなる検証が求められる。

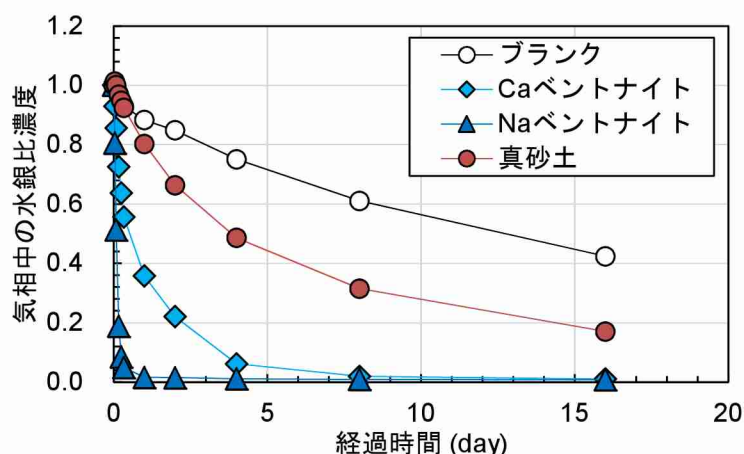


図 19 ベントナイト及び真砂土への吸着特性

(3) 安定化・固型化物の試験検査法の検討

揮発検証試験の測定結果を表 7 に示す。表中の()は定量下限値未満を表す。試験は $n=3$ で行ったが大きな差は見られず、試料の粒径を 0.5-1.0 mm に限定した効果が表れたと考えられる。容器内の容積は液相 25 mL、気相約 40 mL であり、それぞれの水銀濃度を乗じることで液相と気相中の水銀総量を算出した。さらに、揮

発が液相中水銀濃度に与える影響を検証するために、式(18)を用いて揮発寄与率を算出した。

$$Q = \frac{C_g \times V_g}{C_{aq} \times V_{aq}} \times 100 \quad (18)$$

Q：揮発寄与率(%)、 C_{aq} ：液相中水銀濃度 (ng/mL)、 V_{aq} ：溶媒量 (mL)、 C_g ：気相中水銀濃度 (ng/mL)、 V_g ：気相容積 (mL) をそれぞれ表す。なお、気相中水銀濃度は全て定量下限値以下であったが、揮発寄与率を算出するために、定量下限値を用いた。

表 7 揮発検証試験 測定結果

	液相中水銀濃度 (ng/mL)	気相中水銀濃度 (ng/mL)	揮発寄与率 (%)
n=1	4.633	(0.013)	0.45
n=2	4.540	(0.015)	0.53
n=3	5.485	(0.014)	0.41

揮発寄与率は0.4～0.5%程度であり、13号溶出試験における溶液からの揮発が測定値に与える影響は少ないことが明らかになった。また、液相中の水銀濃度が4～5 ng/mL、つまり0.004～0.005 mg/Lであり、これは判定基準値と同等の結果である。前述のように揮発検証試験に使用した試料の粒径は0.5～1.0 mmであり、13号溶出試験では0.5～5.0 mmとなっている。この粒径の差が液相中の水銀濃度に大きく影響したと思われる、実際に13号溶出試験の粒径で試験した場合は基準値より低い値であった（後述）。実際に安定化・固型化物の溶出試験を行う際には、細かい粒径の試料の混入等にも注意する必要がある。

作製条件が異なる8種の安定化・固型化物の13号溶出試験結果を表8に示す。全てにおいて埋立処分の判定基準以下であったが、No.4は他と比べてやや高い値であった。No.4は重合剤（DCPD）の割合が1%と低く、これにより水銀の保持能力が低くなり、溶液中の水銀濃度が高くなったと思われる。13号溶出試験では判定基準未満となったが、長期的にはさらに水銀の溶出性が高くなる可能性もあり、また硫黄酸化細菌等の影響を受けやすくなることも考えられるため、より詳細な検証が必要である。また、(1)で行ったようにpH等の影響についての検証も求められる。

表 8 13号溶出試験結果

No.	1	2	3	4	5	6	7	8
液相中濃度 (ng/mL)	0.038	0.028	0.045	0.235	0.025	0.023	0.018	0.035

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

水銀安定化・固型化物からの溶出・揮発特性について明らかにし、また、気液表面における液状水銀の気液相間移動量やガス状水銀における気相と土壌の分配係数に関して検討を行うことで、長期的な水銀動態を推定するためのパラメータを導出した。これらにより、処分場内での水銀動態のシミュレーションモデルの精度向上を見込める。また、これらのパラメータ導出方法は、吸着速度試験等における適切な試験系の設計を支援するツールとして、他の有害物質においても活用されることが期待される。現状の安定化・固型化物の試験検査法である13号溶出試験について、揮発損失による測定値の過小評価の観点からの、科学的な妥当性が示された。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

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において、改質硫黄固型化物の長期的な封じ込め性能の高さに関する検討結果を紹介および意見陳述し、廃棄物処理法政省令改正（平成 29 年 10 月 1 日施行）における廃水銀等の処分基準の策定に貢献した（固型化の方法として改質硫黄による固型化、が記載）。

環境省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、廃金属水銀の安定化・固型化物からのガス状水銀の揮発性能について報告し、環境省が平成 29 年 6 月に発出した水銀廃棄物ガイドラインにおいて最終処分時の留意事項としてガス状水銀のモニタリングについて記載された（p31-35）。

<行政が活用することが見込まれる成果>

廃金属水銀の安定化・固型化物の適正な作製方法の検討において、本研究で得られた物質移動に関するパラメータを活用して評価することが可能である。また、廃金属水銀の安定化・固型化物の処分基準を検討する上で、少なくとも現行の溶出試験方法において揮発分を著しく過小評価している可能性は少ない、という点で試験方法の合理性を示すことが可能となる。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

7. 研究成果の発表状況

（1）誌上発表

<論文（査読あり）>

特に記載すべき事項はない。

<査読付論文に準ずる成果発表>

特に記載すべき事項はない。

<その他誌上発表（査読なし）>

1) 肴倉宏史 (2015) 再生セッコウを農業用土壌改良資材として有効活用するためのガイドライン作成の取り組み. Journal of the Society of INORGANIC MATERIALS, JAPAN, 22 (379), 389-394

（2）口頭発表（学会等）

- 1) Fong C.L., Sakanakura H., Takahashi F. (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. The 26th Annual Conference of JSMCWM, Abstracts, 615-616
- 2) 鈴木隆央、石森洋行、肴倉宏史、長谷川亮、石垣智基 (2016) 廃棄物埋立地等における水銀動態- 揮発速度及び吸着係数に関する室内試験, 平成 28 年度廃棄物資源循環学会関東支部講演会・研究発表会
- 3) 肴倉宏史 (2016) 新しい地盤環境管理と基準の社会実装に向けて. 第 29 回環境工学連合講演会
- 3) 保高徹生, 井本由香利, 黒澤暁彦, 染矢雅之, 東野和雄, 肴倉宏史 (2016) バッチ溶出試験の課題と対応
（1）振とう条件が濁度と重金属濃度に与える影響について. 第 22 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会, 同予稿集, 209-212

- 5) 染矢雅之, 東野和雄, 保高徹生, 井本由香利, 肴倉宏史 (2016) バッチ溶出試験の課題と対応 (2) 遠心分離とフィルター種が濁度と重金属濃度に与える影響について, 第 22 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会, 同予稿集, 360-363
- 6) 藤川拓朗, 堀睦, 佐藤研一, 肴倉宏史, 保高徹生 (2016) 上向流カラム通水試験の通水速度及び解砕粒径が溶出挙動に与える影響, 第 22 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会, 同予稿集, 40-44
- 7) 長谷川亮, 石森洋行, 肴倉宏史, 鈴木隆央, 石垣智基 (2016) 金属水銀安定化・固型化物からの水銀の挙動に関する研究, 第 27 回廃棄物資源循環学会研究発表会
- 8) Ishimori H., Hasegawa R., Endo K., Sakanakura H., Ishigaki T. (2016) Evaluating Containment Performance for Stabilized and Solidified Waste Metal Mercury. The 9th International Conference on Combustion, Incineration/Pyrolysis, Emission and Climate Change (9th i-CIPEC), Abstracts, 9
- 9) Ishimori H., Hasegawa R., Sakanakura H., Endo K., Ishigaki T. (2016) Leaching and Volatilizing Behaviors in Stabilized and Solidified Waste Metal Mercury. The 9th Asia-Pacific Landfill Symposium, Proceedings of the 9th Asian Pacific Landfill Symposium
- 10) 鈴木隆央, 石森洋行, 肴倉宏史, 遠藤和人, 石垣智基, 長谷川亮 (2017) ガス状水銀の気相・土壌分配係数の導出と含水比との関係, 第 28 回廃棄物資源循環学会研究発表会

(3) 知的財産権

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

特に記載すべき事項はない。

(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

特に記載すべき事項はない。

8. 引用文献

- 1) 環境省(2012)平成 24 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
- 2) 環境省(2013)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
- 3) 水谷聡 (2011) 水銀化合物と飛灰の pH 依存性溶出特性と土壌への吸着挙動, 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, 平成 22 年度循環型社会形成科学研究費補助金総合研究報告書.

Ⅱ- 3 中間処理物からの水銀の放出・移動性に影響を与える埋立地環境に関する検討

[要旨]

廃金属水銀の安定化・固型化物の最終処分条件下における挙動を把握することを目的として、埋立模擬実験による実証的検証を行った。改質硫黄固型化物から放出された水銀の含有量に対する割合は 0.00057%であり、最も高い封じ込め性能を示した。ガスとして排出される水銀量は浸出水に含まれて排出される水銀量と比べて、十分無視できる程少ないとはいえなかった。溶存態として存在している水銀化合物の大部分は塩化水銀または塩化物イオン結合態として存在していることが示唆された。すなわち固型化物表面もしくは内部から移行した硫化水銀は速やかに形態変化し溶存性が高まることが推測された。固型化物外へ移行した水銀の大半は固型化物近傍 1 cm に存在しており、真砂土による移動遅延効果が大きいことが示された。真砂土への吸着によって移動は抑制されており、一部は水分を介して移動するが、ガスとして移動する割合も一定量存在することが明らかにされた。不飽和の埋立環境下においては、溶存態水銀が速やかに排出されず、一部がガス態となり充填材に吸着され、その他は気相へ排出されているメカニズムが推測された。単独埋立の区画内に生息する可能性がある硫黄酸化細菌は、改質硫黄固型化物を劣化させる能力を有していることが示された。改質硫黄の劣化に伴う固型化物からの水銀化合物の放出を抑制する上では、微生物の生育そのものを抑制することが求められ、そうした観点からも水分の浸透防止対策が有効であることが示唆された。

1. はじめに

水銀を含む廃棄物の最終処分にあたっては、水銀の移動を抑制し環境中への放出を抑制するための多重バリアが必要になる。特に、廃金属水銀の埋立前処理方法としては、Ⅱ-2 で検討されたような安定化・固型化方法が規定されているほか、最終処分基準についても規定されている(Ⅱ-1 参照)が、処分環境下における水銀化合物の長期的な封じ込め性能、安定性、および埋立工法の選定による移動遅延性能については、実証的な検証が必要である。

2. 研究開発目的

廃金属水銀の安定化・固型化物の管理型処分場の隔離壁内における単独埋立（他の廃棄物と混合しない）を想定し、処分環境下において水銀の放出挙動に影響を与える因子とその機構について明らかにする。100 年程度の埋立処分を想定した長期的な模擬埋立実験を実施し、水銀の可溶化、ガス化および移動性について、化学的形態の変化も考慮した上で検討した。なお、混合埋立条件では、多様なイオン類の共存下において安定化・固型化物からの水銀の放出・移動が促進されることが報告されているため、実用的な観点から本研究では対象外とした。単独埋立環境下において起こりうる微生物反応による、安定化・固型化物の劣化挙動および水銀放出に関して検証し、水銀封じ込め性能を長期的に維持するための処分環境の管理方法について検討した。

3. 研究開発方法

(1) 安定化・固型化物からの水銀溶出・揮発挙動の解明

金属水銀の安定化・固型化処理物について、長期的な埋立処分を想定した模擬埋立カラム実験を行い、水銀の可溶化、ガス化および移動性について、化学的形態の変化を検討した（図 1）。試験対象として、金属水銀と硫黄を反応させて作製した黒色硫化水銀と各種の結合材を混合して成型した、結合材の種類と配合量が異なる 4 種類の固型化物を Ⅱ-2 と同様に調製し、試験に供した。具体的には、結合材として改質硫黄(SP)、低アルカリセメント A(CA)、低アルカリセメント B(CB)を用いた試料、および CB に減水剤を用いて水の配

硫化水銀が放出されることが懸念される。硫黄酸化細菌は、硫黄や硫黄化合物をエネルギー源、二酸化炭素を炭素源として増殖可能な独立栄養細菌であり、土壌や水域等の一般環境中において広く存在している。これは電子伝達および増殖に際して有機化合物を必要としないため、単独埋立環境下においても生育が可能な細菌の一種である。また、硫黄酸化細菌による硫黄ポリマーの断裂による黒色硫化水銀の一次的な放出だけでなく、その過程で生成される硫酸イオンによる、水銀の溶解および移動促進も懸念されている¹⁾。以上のことから、改質硫黄固型化物の微生物による劣化に関する検討を実施した。破碎された(粒形 0.5 - 5 mm) 改質硫黄水銀固型化物 (以下、固型化物) を対象とし、硫黄酸化細菌を添加した系と硫黄酸化細菌を添加しない無生物対照系 (Control) を構築し、培養試験を実施した。硫黄酸化細菌株としては、*Thiobacillus thiooxidans* NBRC 13701 株および *Thiobacillus thiooxidans* NBRC 13724 株をそれぞれ実験系 A および B として供した。乾熱滅菌を施した 500 ml 容三角フラスコに 100 ml の 224 培地 (表 2) を加え、0.1 g の元素態硫黄を添加した後、実験系 A および B には、各硫黄酸化細菌の前培養液を 2.5 ml (2.5%) 植種し、綿栓をした。これら実験系を 30 °C、100 rpm の条件下で振盪培養を行った。硫黄酸化細菌の増殖が確認された後 (7 日後)、破碎された固型化物 2.0 g を各実験系に加え、30 °C、100 rpm の条件下で振盪培養した。試験期間中、経時的に培養液を採取し、pH、硫酸イオン濃度および水銀濃度を測定した。pH は pH メーターを用いて測定し、硫酸イオン濃度はイオンクロマトグラフを用いて分析した。水銀濃度は、加熱気化法を用いて測定した。

固型化物からの硫黄の溶出割合 (%) は、下記の計算式により算出した。

$$\frac{S_{\text{final}} - S_{\text{initial}}}{S_{\text{solid}}} \times 100$$

S_{final} : 実験終了時における溶液中の硫黄 (mol) [溶液中の硫酸イオン濃度より算出]

S_{initial} : 実験開始時における溶液中の硫黄 (mol)

[Ctrl 系 : 溶液中の硫酸イオン濃度より算出]

[実験系 A, B: 培地成分および前培養時に加えた元素態硫黄の和より算出。前培養時に含まれる元素態硫黄が硫黄酸化細菌により全て硫酸に変換されたと仮定]

S_{solid} : 固型化物中に含まれる硫黄 (mol)

表 2 硫黄酸化細菌生育用 224 培地

	濃度 (g L ⁻¹)
(NH ₄) ₂ SO ₄	2.0
KNO ₃	3.0
KH ₂ PO ₄	3.0
MgCl ₂ · 6H ₂ O	5.0 × 10 ⁻¹
CaCl ₂ · 2H ₂ O	2.5 × 10 ⁻¹
FeSO ₄ · 7H ₂ O	1.0 × 10 ⁻²
Na ₂ S ₂ O ₃ · 5H ₂ O	5.0
Na ₂ MoO ₄ · 2H ₂ O	3.0 × 10 ⁻⁴
Yeast extract	1.0 × 10 ⁻¹
Sulfur (powder)	1.0
pH 4.0 – 4.6	

4. 結果及び考察

(1) 中間処理物からの水銀の放出・移動性に影響を与える埋立地環境に関する検討

通算でのカラム試験期間は 258 日、積算散水量はカラムごとに多少差があるが 72.6-75.9 L (1027-1074 mm) となった。これは通常の最終覆土における内部浸透量で 2.6-2.7 年、難透水性覆土を設置した場合の 51-54 年程度に相当する浸透量である。カラム底部から排出される浸透水中の水質概要を表 3 に示す。浸透水中の硫酸イオンおよびカルシウムイオン濃度は実験期間を通じて上昇傾向がみられた。これは低アルカリセメント試料において顕著であったことから、由来はセメント材料成分の溶出であると考えられたが、他にも黑色硫化水銀の生成時に未反応で残留した硫黄、および黑色硫化水銀が中性の酸化雰囲気下で電離したことで生成した硫化物イオンに起因する可能性も考えられる。イオン類の共存は固型化物の長期安定性に大きく影響する。特に水分浸透を制御する条件下においては、各種イオン類濃度が高濃度化する恐れがあることから、その制御および水銀挙動に与える影響について留意する必要がある。

浸出水およびガスとして系外に排出された累積水銀量を図 2 に、固型化物中水銀あたりの移動水銀量を表 4 に示す。改質硫黄固型化物 SP から移行する水銀割合は 5,664 ng/g (0.00057%)と最も少なかったが、それ以外の固型化物から移行した水銀も、充填土壌の吸着による移動遅延効果により、系外へ移行する量は同程度に抑制されていた。また、ガスとして排出される水銀量は浸出水に含まれて排出される水銀量と比べて、十分無視できる程少ないとはいえなかった。溶存水銀形態には、pH、電位、塩化物イオン濃度、ならびに硫化物イオン濃度等が影響を及ぼすことが報告されている^{1,2)}。本研究で観測されたレベルでのイオン共存下における黑色硫化水銀の熱力学的解析からは、大部分が塩化水銀または塩化物イオン結合態として存在していることが示唆された(図 3)。すなわち固型化物表面もしくは内部から移行した硫化水銀は速やかに形態変化し溶存性が高まる(水 100 ml の溶解度: 硫化水銀: 1.25×10^{-5} g; 塩化水銀: 7.4 g)と考えられる。

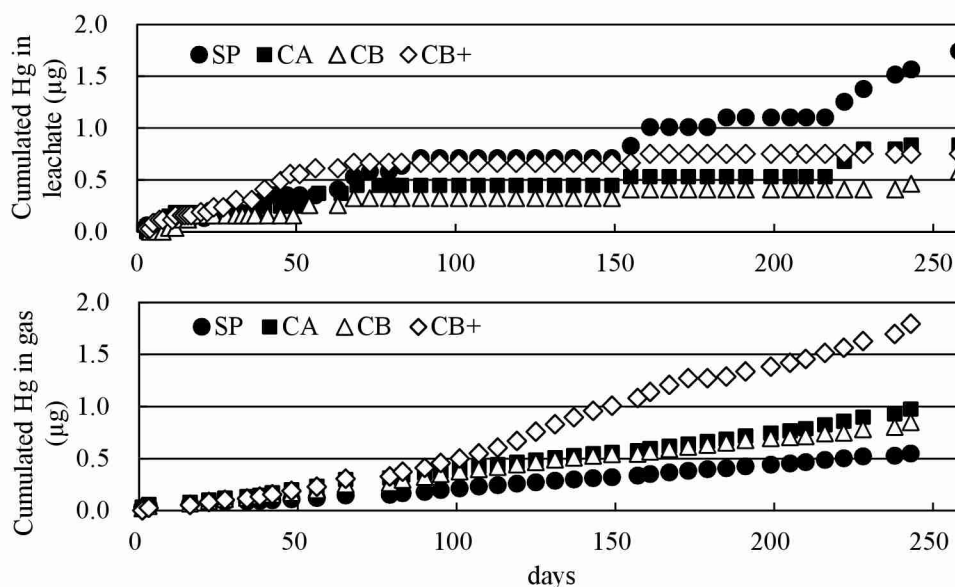


図 2 固型化物から系外へ排出された水銀の累積量

実験終了後にカラム内に充填されていた真砂土を回収し、水銀分布を評価したところ、固型化物外へ移行した水銀の 64%が固型化物近傍 1 cm 以内に存在しており、真砂土による移動遅延効果が大きいことが示された。またその他の 25.7%は固型化物の側部より水平方向に存在しており、それより下部に存在しているのが 9.3%、上部に存在しているのが 0.28%であった。固型化物の直上および直下にはそれぞれ 0.15%および 0.58%

しか存在しておらず、真砂土への吸着によって移動は抑制されており、一部は水分を介して移動するが、ガスとして移動する割合も一定量存在することが示された。不飽和の埋立環境下においては、溶存態水銀が速やかに排出されず、一部がガス態となり充填材に吸着され、その他は気相へ排出されているメカニズムが推測された。

表 3 埋立地カラムより排出される浸透水水質の概要

	Cl ⁻ [mg/L]			SO ₄ ²⁻ [mg/L]			Ca ²⁺ [mg/L]			K ⁺ [mg/L]		
	Min	Max	Ave	Min	Max	Ave	Min	Max	Ave	Min	Max	Ave
SP	11	54	15	31	194	62	11	71	20	1.8	4.5	2.2
CA	7.8	15	13	33	182	133	30	66	53	0.80	1.2	1.0
CB	7.8	13	12	25	106	63	14	28	26	0.91	1.5	1.1
CB+	9.3	13	12	41	129	56	13	35	23	1.0	2.0	1.3
	Mg ²⁺ [mg/L]			Na ⁺ [mg/L]			pH			EC [mS m ⁻¹]		
	Min	Max	Ave	Min	Max	Ave	Min	Max	Ave	Min	Max	Ave
SP	4.1	26	7.3	11	59	21	5.6	6.5	6.1	17	85	28
CA	4.9	19	9.8	10	23	14	5.6	6.7	6.2	27	51	42
CB	4.6	11	8.1	12	20	16	5.6	6.7	6.2	20	34	29
CB+	4.4	15	7.4	12	26	16	5.5	7.3	6.2	19	42	27

表 4 固型化物中の水銀量あたりの移行水銀量

			SP	CA	CB	CB+
系外 排出	ガス	ng/g	0.85	2.4	2.2	4.5
	浸出水	ng/g	2.7	2.1	1.5	1.9
充填材吸着量		ng/g	5,660	122,000	39,200	55,900
固型化物からの移行量合計		ng/g	5,664	122,003	39,204	55,906

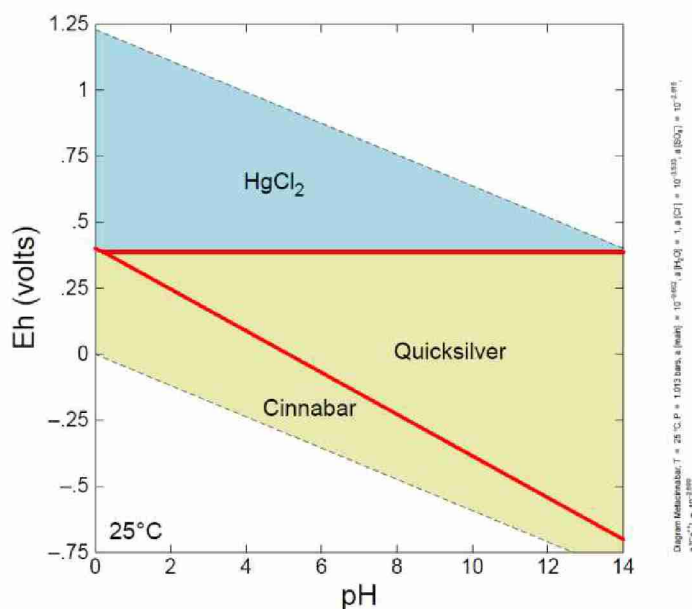


図 3 カラム中水銀の化学的形態に関する Eh-pH 線図

(2) 硫黄酸化細菌を用いた改質硫黄水銀固形化物の劣化に関する評価

硫黄酸化細菌の培養中における溶液中の硫酸イオン濃度を図 4 に示す。硫黄酸化細菌を添加した実験系 A、B において、培養開始 5 日目より硫酸イオン濃度の増加が確認された。硫黄酸化細菌の増殖が確認された 7 日目においては、添加した元素態硫黄分の大半が硫酸イオンへと変換され、実験系 A および B において、硫酸イオン濃度は、それぞれ 6.3×10^3 、 $6.0 \times 10^3 \text{ mg L}^{-1}$ まで増加し、pH は 2 以下となった。固形化物添加後、培養開始 7 - 9 日目においては、硫酸イオン濃度の増加は見られなかったが、10 日目以降、硫酸イオン濃度の上昇が確認され、12 日目においては、実験系 A および B において、それぞれ、 1.1×10^4 、 $1.0 \times 10^4 \text{ mg L}^{-1}$ に達した。一方、無生物対照系においては、硫酸イオン濃度の有意な増加は確認されなかった。固型化物からの硫黄の溶出割合を算出した結果 (図 5)、無生物対照系では、0.3 % であるのに対して、実験系 A は 12 %、実験系 B は 10 % と算出された。硫黄酸化細菌によって、固形化物からの硫黄の可溶化が進行し、固形化物の劣化が促進されることが示された。

培養試験中における溶液中の水銀濃度を図 6 に示す。実験系 A および B における、溶存態水銀の検出濃度は微量で、 $17 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ 以下であった。一方、無生物対照系における溶存態水銀濃度は、固形化物添加後より増加し、固形化物添加後 4 日目 (培養開始 11 日目) において極大値である $420 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ を示した。硫黄酸化細菌の添加により、固型化物中の硫黄の可溶化が進行したにも関わらず、検出された溶存態水銀濃度はむしろ低くなった原因として、異なる雰囲気下における水銀化合物の溶解性の変化が考えられる。試験期間中の無生

物対照系の液中の pH は 4.4 - 4.7 であったのに対して、実験系 A、B では硫黄酸化反応により pH は 2.0 以下となった。水銀化合物の溶解性は pH に依存し、硫化水銀は酸性条件下において溶解度が低下することが知られている。本試験においては、硫黄酸化細菌によって、固型化物中のポリマー状硫黄が低分子化・溶解したと考えられるが、低い pH により硫化水銀自体の溶解が抑制され、溶存態水銀の検出濃度が低くなった可能性が考えられる。別の可能性としては、固型化物から放出された水銀化合物がガス化したため、溶存態としての水銀存在量が減少したことが考えられる。たとえば Rodriguez ら³⁾ は硫黄酸化細菌が硫化水銀より水銀を溶出させた後、水銀の揮発を促進する現象を報告している。

以上の結果から、硫黄酸化細菌による固型化物からの硫黄の可溶化が明らかとなった一方で、内部に包含されていた水銀がどのような消長を示しているかを確認するには至らなかった。溶存態の水銀としては確認されなかったことから、不溶態の硫化水銀として存在しているか、もしくはガス化し揮発している可能性が考えられる。いずれの場合においても、硫黄酸化細菌による影響を受けて、水銀化合物の環境中への移動性が高まっていることは否定できない。硫黄酸化細菌の影響による固型化物からの水銀化合物放出を抑制するためには、水銀放出のリスクレベルに合わせ、固型化物表面の被覆加工や埋立区画内の環境制御等に関する検討が望まれる。特に、合理的な方法で微生物の生育そのものを抑制するという観点からは、現行の管理方法として規定されている水分の浸透防止対策が有効であると考えられる。

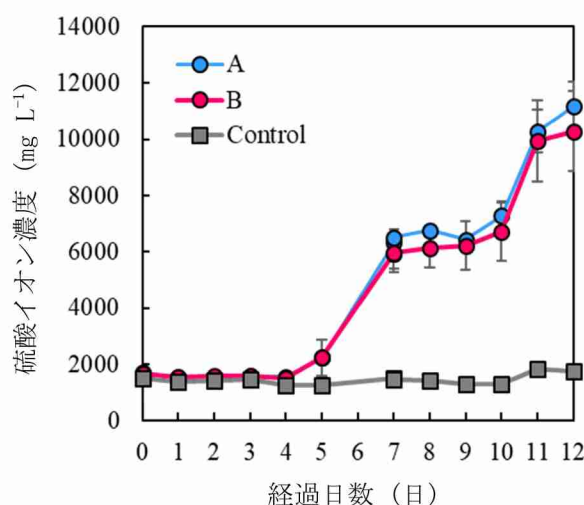


図 4 硫黄酸化細菌による改質硫黄水銀固型化物の劣化試験における溶液中の硫酸イオン濃度
A: 実験系 A、B: 実験系 B、Control: 無生物対照系、

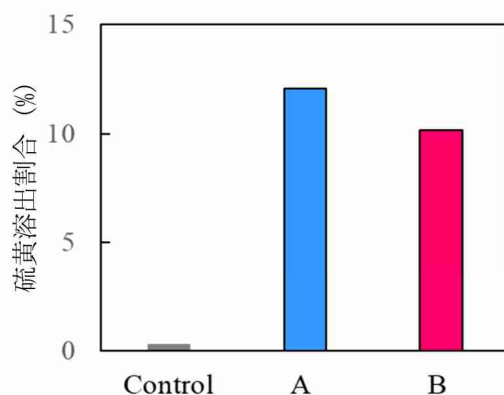


図 5 硫黄酸化細菌による改質硫黄水銀固型化物の劣化試験における硫黄溶出割合

Control:無生物対照系、A: 実験系 A、B: 実験系 B

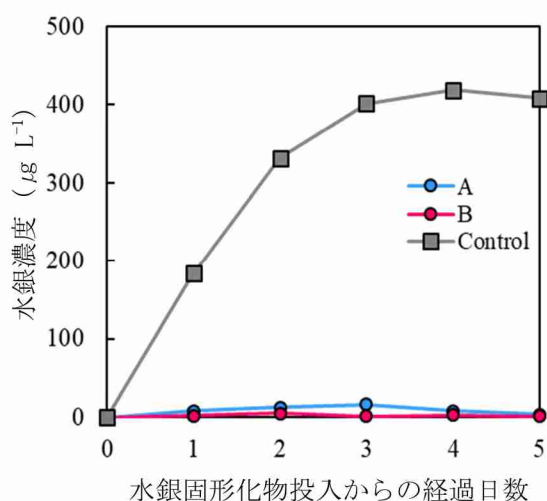


図6 硫黄酸化細菌による改質硫黄水銀固型化物の劣化試験における溶液中の水銀濃度

A: 実験系 A、B: 実験系 B、Control:無生物対照系

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

水銀含有廃棄物の環境上適正な管理の枠組みを構築する上で、長期的に環境安全な最終処分方法の確立は欠くことができない。廃金属水銀の硫化・固型化物について、溶出試験や揮発試験による安全性の確認に加えて、最終処分環境下におかれた場合に示す実質的な封じ込め性能と、埋立工法による移動遅延性能を実証的に明らかにされたことは、長期的な環境安全性の確保を可能にする最終処分場構造および維持管理手法を検討する上で実用上きわめて有益な知見が提供されたと評価できる。また現行制度において、廃金属水銀の管理型最終処分場への処分における追加的措置として規定されている単独埋立および水分浸透制御が、水銀化合物の移動遅延に効果的であることを実証したことは、行政施策に対する科学的知見の提供と言う点で重要な成果であると考えられる。

一方で、水分の浸透制御は固型化物や充填材料により持ち込まれる各種イオン類の高濃度化にもつながること、ならびにガス状水銀としての移動および放出可能性が無視できないこと、など長期的な維持管理において水銀の環境放出量そのものの抑制を念頭に置いた検討するべきであることも指摘された。最終処分場の管理に留まらずグローバルな水銀放出量の削減という水俣条約の理念を踏まえて対応することが肝要であると考えられる。

硫黄酸化細菌による改質硫黄固型化物の劣化に関してはいくつかの既報があるが、内部に包含されていた水銀が溶存態として検出されなかったと言う結果は、類を見ないものであり、学術的には解明すべき価値の高い事項であると考えられる。現段階では水銀の消長は不明であるものの、仮説としてあげられた不溶化もしくはガス化のいずれにおいても、埋立地内において放出された水銀の動態を把握し、安全対策を検討する上では無視することのできないメカニズムであると考えられる。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

環境省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、廃金属水銀の安定化・固型化物からのガス状水銀の揮発および気相への移動について報告し、環境省が平成 29 年 6 月に発出した水銀廃棄物ガイドラインにおいて最終処分時の留意事項としてガス状水銀のモニタリングについて記載。また、単独埋立における充填材による移動遅延性能について意見陳述し、同ガイドラインにおいて最終処分の方法として混合埋立の禁止および充填材料の選定について記載（p31-36）。

環境省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、改質硫黄固型化物の硫黄酸化細菌による劣化について報告・意見陳述し、同検討会資料ならびに報告書の作成に活用された。

<行政が活用することが見込まれる成果>

特に記載すべき事項はない。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文（査読あり）>

特に記載すべき事項はない。

<査読付論文に準ずる成果発表>

特に記載すべき事項はない。

<その他誌上発表（査読なし）>

- 1) 石垣智基 (2016)水銀廃棄物の環境上適正な最終処分について,廃棄物資源循環学会誌, 27(6):404-411
- 2) 石垣智基 (2018)水銀廃棄物の長期的に環境安全な最終処分のための方策について, 都市清掃, 71(341) 2-6

(2) 口頭発表（学会等）

- 1) 佐藤昌宏, 石垣智基, 遠藤和人, 山田 正人, 大迫 政浩, 岡 かおる (2015) 廃金属水銀の安定化・固型化による水銀放出抑制の評価, 第 26 回廃棄物資源循環学会研究発表会
- 2) Tanaka H., Ishigaki T., Endo K., Yamada M., Kamura K. (2015) Dissolution of Inorganic Ions by Leachate Quality of an Industrial Waste Landfill. 2nd Symposium of Asian Regional Branch of International Waste Working Group, Abstracts, 470-479
- 3) Ishigaki Tomonori, Sato Masahiro, Yamada Masato, Oka Kaoru (2016) Experimental studies on long-term behavior of Mercury containing-waste under monofill condition, 3rd 3RINCs
- 4) Masahiro Sato, Tomonori Ishigaki, Kazuto Endo, Masato Yamada, Masahiro Osako, Ryo Hasegawa (2016) Experimental study of long-term behavior of stabilized and solidified mercury under monofill condition, 9th Intercontinental Landfill Research Symposium
- 5) 田中宏和, 中村大充, 大家清紀, 石垣智基, 遠藤和人, 山田正人, 香村一夫 (2016) 管理型最終処分場ボーリングコア中の塩類に関する考察. 第27回廃棄物資源循環学会研究発表会, 同予稿集, 407-408
- 6) Ishigaki T., Sato M., Yamada M., Oka K. (2016) Long-term Behavior of Solidified Spent Metal Mercury under

Monofill Condition. The 27th Annual Conference of JSMCWM, Abstracts, 553-554

- 7) Sato M., Ishigaki T., Endo K., Yamada M., Osako M. (2016) Experimental Study of long-term behavior of stabilized and solidified mercury under monofill condition, 5th International Conference on Industrial and Hazardous Waste Management
- 8) Ishigaki T., Sato M., Endo K., Yamada M. (2016) Emission Control Landfilling for Mercury Containing-Waste under Monofill Condition. 9th International Conference on Combustion, Incineration/Pyrolysis, Emission and Climate change
- 9) 田中宏和, 中村大充, 石垣智基, 遠藤和人, 山田正人, 香村一夫 (2017) 管理型最終処分場における塩化物イオンとフッ化物イオンの溶出特性比較. 第38回全国都市清掃研究・事例発表会, 講演論文集, 272-274
- 10) 石垣智基, 石森洋行, 遠藤和人, 山田正人, 佐藤昌宏 (2017) 廃金属水銀の長期的環境安全な処分方法に関する検討. 第38回全国都市清掃研究・事例発表会, 講演論文集, 397-398
- 11) 尾形有香, 石垣智基, 遠藤和人, 山田正人 (2017) 硫黄酸化細菌が廃水銀等の安定化・固型化物の安定性に及ぼす影響の評価, 第28回廃棄物資源循環学会 研究発表会
- 12) 田中宏和, 中村大充, 大家清紀, 石垣智基, 遠藤和人, 山田正人, 香村一夫 (2017) 管理型最終処分場における半金属の溶出特性. 第28回廃棄物資源循環学会研究発表会, -, 439-440
- 13) Ishigaki T., Sato M., Suzuki T., Sakanakura H., Ishimori H., Endo K., Ogata Y., Yamada M. (2018) Appropriate management of waste consisting of Mercury with stabilization and solidification in landfills, 6th International Conference on Industrial and Hazardous Waste Management

(3) 知的財産権

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) 国際公開ワークショップ「Workshop on Challenges in Mercury Waste Treatment/Disposal」の共催(2016年9月20日、京都リサーチパーク、参加者：政策担当者・一般等70名)ならびに研究成果の紹介「Final Disposal of Mercury Consisting Waste in Japan」
- 2) 廃棄物資源循環学会セミナー「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」(2017年3月31日、川崎市産業振興会館、聴講者：実務者・政策担当者・学生等約100名)において、研究成果の紹介「水銀廃棄物の環境上適正な最終処分について」
- 3) 国立環境研究所夏の大公開—来てみて触ってエコチャレンジ！(2017年7月22日：来訪者約5,500名)にて研究成果のポスター紹介

(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

特に記載すべき事項はない。

8. 引用文献

- 1) Pecora, W. T. (1970) Mercury in The Environment: A compilation of papers on the abundance, distribution, and testing of mercury in rocks, soils, waters, plants, and the atmosphere, Geological Survey Professional Paper 713, United States Department of the Interior.
- 2) Gavis, J., and Ferguson, J. F. (1972) The cycling of mercury through the environment, Water Research, 6, 989-1008
- 3) Vázquez-Rodríguez AI, Hansel CM, Zhang T, Lamborg CH, Santelli CM, Webb SM, Brooks SC (2015) Microbial- and thiosulfate-mediated dissolution of mercury sulfide minerals and transformation to gaseous mercury , Front Microbiol, vol. 6, 596

Ⅱ- 4 埋立地内における水銀化合物の化学・生物学的変換機構の解明

[要旨]

水銀メチル化に関与する遺伝子を標的とした定量・多様性解析ツールを開発し、Ⅱ-3 で実施されたカラム実験試料および実処分場内試料を対象とした解析を行った。過去に水銀を含有する廃棄物が埋設された処分場においては標的遺伝子が検出され、その存在量は最大で 2.8×10^4 コピー/g に上った。標的遺伝子濃度と、試料の水銀含有濃度との間に有意な関係性は認められなかった。実処分場試料より分離された硫酸還元菌 24 コロニーのうち 6 コロニーから *hgcAB* 遺伝子が検出され、硫酸還元雰囲気においては水銀メチル化に関与する細菌が一定量存在することが示唆された。一方で、過去に水銀が埋設されていない試料や Ⅱ-3 のカラム実験試料からは同遺伝子は検出されず、水銀の移動性の抑制ないし単独埋立に伴う貧弱な土壌細菌叢の構成等が、水銀メチル化の抑制に寄与していることが推測された。

1. はじめに

水銀廃棄物を長期的かつ安全に最終処分する上では、埋設した水銀化合物が環境中に放出させないための十分な方策を実施することが重要であるが、同時に水銀化合物の化学的形態の変換による移動性・有害性の増加についても十分配慮する必要がある。特に、有機態水銀の一種であるメチル水銀への変換は、環境安全性の観点から極めて憂慮されるべき事態であり、安全性確保のための追加的対策の実施や埋立工法の見直し等の多岐にわたる影響が懸念される。一方で、Ⅱ-3 で検証されたような単独埋立条件下においては、水銀化合物、特に硫化水銀のメチル態変換の可能性については、知見が乏しいのが現状である。

2. 研究開発目的

廃棄物最終処分場内における水銀のメチル化反応の検出を目的として、メチル水銀の生成に至る特徴的な反応もしくは中間生成物をターゲットにした分子生物学的ツールを開発し、現場実証的に検討する。処分場内の環境条件および雰囲気下における硫化水銀およびその他水銀化合物の化学的形態の変換の機作について検討し、移動性の高い元素態ならびに有害性の高い有機態の水銀に至る変換経路を明らかにする。埋立地内における水銀メチル化反応ポテンシャルおよびメチル態水銀の生成メカニズムを踏まえて、その抑制につながる環境条件の制御条件と埋立地の維持管理手法を提案する。

3. 研究開発方法

(1) 環境中における水銀化合物の変換機構に関する文献調査

埋立地ならびに自然環境中において生じる可能性のある水銀化合物の化学・生物学的変換、ならびに元素態の水銀からメチル水銀への生物学的変換に関与する遺伝子に関する既往研究の調査を行うことにより、最新の科学的知見について情報を収集した。

(2) 水銀メチル化ポテンシャルの評価・挙動解析ツールの開発

元素態の水銀からメチル水銀への生物学的変換に関与する遺伝子（水銀メチル化遺伝子 *hgcAB*）を特異的に検出する方法（PCR 法）および多様性解析法を確立するため、まず、文献調査により、これまでに開発された PCR 法について情報収集を行い、有用性について検討を行った。ここで有用であると考えられた PCR 法を対象として、多様性解析のための実験系の開発を試みた。すなわち、水銀メチル化遺伝子を保有していることが知られている菌株の中から、*Methanocella palundicola* NBRC 101707、*Methanomethylovorans hollandica* NBRC 107637、*Methanospirillum hungatei* NBRC 100397、*Desulfosporosinus acidiphilus* JCM 16185 を試験菌株と

して選定し、有用であると考えられた PCR プライマーを用い、これらの菌株の *hgcAB* 遺伝子の増幅に適した PCR 条件について検討した。

(3) 開発したツールを用いた埋立地内における水銀メチル化挙動の解析

検討 2) において確立した水銀メチル化ポテンシャル評価・解析ツールを用いて、ST3 で実施されたカラムリアクター実験で得られた試料、ならびに複数の実処分場において採取された試料(下記)における *hgcAB* 遺伝子の検出を行った。

- ・ カラムリアクター試料: 72 試料
- ・ 実処分場試料①: 14 試料(表 1)
- ・ 実処分場試料②: 6 試料(表 2)

hgcAB 遺伝子を検出するため、各試料から以下の方法で微生物 DNA を抽出・精製した。実処分場試料①においては、ISOIL Large for Beads ver.2 (ニッポン・ジーン) を用いて微生物 DNA を抽出し、MagExtractor-PCR&Gel Clean up- (東洋紡) を用い、抽出した DNA の精製を行った。他方、実処分場試料②およびカラムリアクター試料においては、ISOIL for Beads Beating (ニッポン・ジーン) を用いて微生物 DNA を抽出した後、MagExtractor-PCR&Gel Clean up-を用いて精製した。

各試料から抽出・精製した微生物 DNA からの *hgcAB* 遺伝子の検出は PCR 法によって行った。PCR は、T100 サーマルサイクラー (バイオ・ラッド) を用い、検討 2) において決定した温度プロファイルによって実行した。

また、*hgcAB* 遺伝子の PCR 検出において陽性反応が得られた実処分場試料①、②に対しては、以下の追加の検討を行った。

実処分場試料①に関しては、PCR 増幅産物を回収し、DynaExpress TA PCR cloning kit, pTAC-1 (パイオダイナミクス研究所) を用いてクローニングを行った。PCR 増幅産物を挿入したプラスミド pTAC-1 は、大腸菌 DH5α に導入し、培養した後、FastGene Plasmid Mini キット (日本ジェネティクス) を用いて抽出し、マクロジェン・ジャパンに委託して挿入された PCR 増幅産物の塩基配列を解読した。

実処分場試料②に関しては、最確値(most probable number)-PCR 法 (MPN-PCR 法) により、*hgcAB* 遺伝子濃度を確立的に算出した。すなわち、試料より抽出・精製した微生物 DNA を超純水で 10 倍ずつ段階希釈し、各希釈段階につき 3 連で PCR を実施した。これにより得られた 3 段階の希釈列の各々における陽性反応数から、MPN 表を参照して、元の試料中における *hgcAB* 遺伝子濃度を決定した。

また、後述の通り、硫酸還元菌の中に *hgcAB* 遺伝子を保有するものが存在していることが知られている。そこで、実際の処分場に存在する硫酸還元菌における *hgcAB* 遺伝子の保有状況について調査を行った。試料には、硫化水素が高濃度で発生していることが明らかになっている不適正最終処分場より採取した試料を使用した。硫酸還元菌は、JIS K 0350-60-10“工業用水中の硫酸還元菌試験方法”付属書 1 (規定) 改良 ISA 寒天培地による定量方法に準じて検出・分離を行った。嫌気チャンバー内において、30℃で 4~5 日間培養し、検出された硫酸還元菌を計数した。また、検出された硫酸還元菌を寒天培地ごとくり抜いて、DNeasy PowerSoil Kit (キアゲン) を用いて、QIAcube (キアゲン) によって微生物 DNA を抽出し、検討 2) において確立した水銀メチル化ポテンシャル評価・解析ツールを用いて *hgcAB* 遺伝子の保有を確認した。

表 1 実処分場試料①

試料	処分場	深度 (m)	Hg 濃度	注記 (埋立物)
No. 71	H	-4.5	51.16	金属
No. 74	Y2	-6.0	<LOD	灰
No. 81		-6.7	7	鉄鋼系スラグ
No. 88		-5.5	<LOD	灰
No. 90		-5.7	2	灰
No. 91		-5.2	1	灰
No. 99		-4.0	5	—
No. 104		-4.1	1	固化灰
No. 107	Y4	-0.8	4	鋳物砂
No. 108		-0.9	12	鋳物砂
No. 110		-0.6	<LOD	—
No. 111		-1.2	8	スラグ
No. 112		-1.4	12	鋳物砂
No. 113		-1.6	2	混廃

<LOD : 検出下限値未満、□ : 不明

表 2 実処分場試料②

試料	サイト	深度 (m)	総水銀濃度 (ng-Hg/g-soil)
#10	Site B-No. 4	9-10	102±20
#11	Site B-No. 5	0-1	4,445±799
#22	Site B-No. 6	1-2	503±130
#43	Site A-No. 1	7-8	18,612±935
#53	Site A-No. 2	7-8	143±37
#63	Site A-No. 3	7-8	440±24

4. 結果及び考察

(1) 環境中における水銀化合物の変換機構に関する文献調査

まず、環境中における水銀の動態と、その動態に対する生物学的要因および非生物的（化学的）要因の関与について文献調査を行った。人為活動によって環境中に放出された水銀は、図 1 に示すように地球科学的循環を行うことが知られている^{1,2)}。すなわち、環境中に放出された無機態の水銀は、無酸素条件下において真正細菌および古細菌による生物学的作用によってメチル水銀に変換される。ここで生成したメチル水銀は、その後、食物連鎖によって水生動物に蓄積し、またその水生動物を摂取した人間への毒性につながることになる。また、図 1 には示されていないものの、非生物的（化学的）に水銀のメチル化が生じる可能性もある。Celo ら（2006）³⁾は、それぞれの反応が生じ得る程度は環境条件に依存するものの、水環境中において、水銀がメチル化コバルトやメチル化スズによって化学的にメチル化され得ることを報告している。

また、特に処分場における水銀のメチル化について調査を行った。嫌気及び準好気条件の処分場における安定化過程で生じる水銀メチル化の支配要因の調査を行った Chai ら（2015）⁴⁾は、以下のことを明らかにしている（図 2）。

- ・ 有機物の多い安定化初期段階では、酸化還元電位と pH による影響が大きく（いずれも低い場合が水銀メチル化にとって好適）、特に参加還元電位が水銀メチル化の支配要因になっている。
- ・ 有機物（全有機性炭素；TOC）は、中性 pH 域においては、モノメチル水銀濃度と負の相関を有し、有機物濃度が高い場合には無機水銀の生物利用性が低下する。一方、有機物濃度が低下すると、水銀メチル化の支配的要因になる。
- ・ 硫酸イオン濃度は、20mg/L が硫酸還元菌による水銀メチル化に最適であり、それ以上になると硫酸還元

菌によって硫酸から硫化水素が生成して硫化水銀として沈殿することにより、水銀の生物利用性が低下する。ただし、硫酸イオン濃度の影響力は TOC に比べると小さい。

- ・ 塩化物イオン濃度は、水銀メチル化とは関連しない。

次に、微生物による水銀メチル化機構について調査を行った。その結果、微生物による水銀メチル化には、コリノイド依存型メチル基転移酵素である HgcA と、2[4Fe-4S]フェレドキシンである HgcB の 2 つの酵素が必須であり（図 3）、HgcA がメチル基を水銀に転移させ、HgcB が HgcA を還元するための電子供与体であることが明らかになった（図 1）²⁾。また、水銀メチル化に関与する 2 つの酵素をコードする *hgcAB* 遺伝子とその保有微生物の多様性について調査を行ったところ、70 株の微生物において *hgcAB* 遺伝子の保有が確認されており、その保有微生物は、*Deltaproteobacteria*（硫酸還元菌、鉄還元菌、共生菌）、*Firmicutes*（硫酸還元菌、脱塩素化菌）、*Euryarchaeota*（メタン生成菌）に属し、系統分類学的に多様な微生物で構成されている（図 4）^{2,5)}。これらの微生物は、いずれも嫌気度の強い環境下に生息している真正細菌および古細菌であり、埋立処分場での生息も知られている。このことから、埋立処分場における水銀メチル化にもこれらの微生物群が関与する可能性があると考えられる。また、これまでに知られている *hgcAB* 遺伝子保有微生物の中では硫酸還元菌や鉄還元菌を含む *Deltaproteobacteria* の割合が多く^{2,5)}、また、*Deltaproteobacteria* は他に比べて水銀メチル化能力も高いことが確認されていることから（図 5）⁵⁾、環境中における水銀の生物学的メチル化に対して大きく寄与しているものと考えられる。

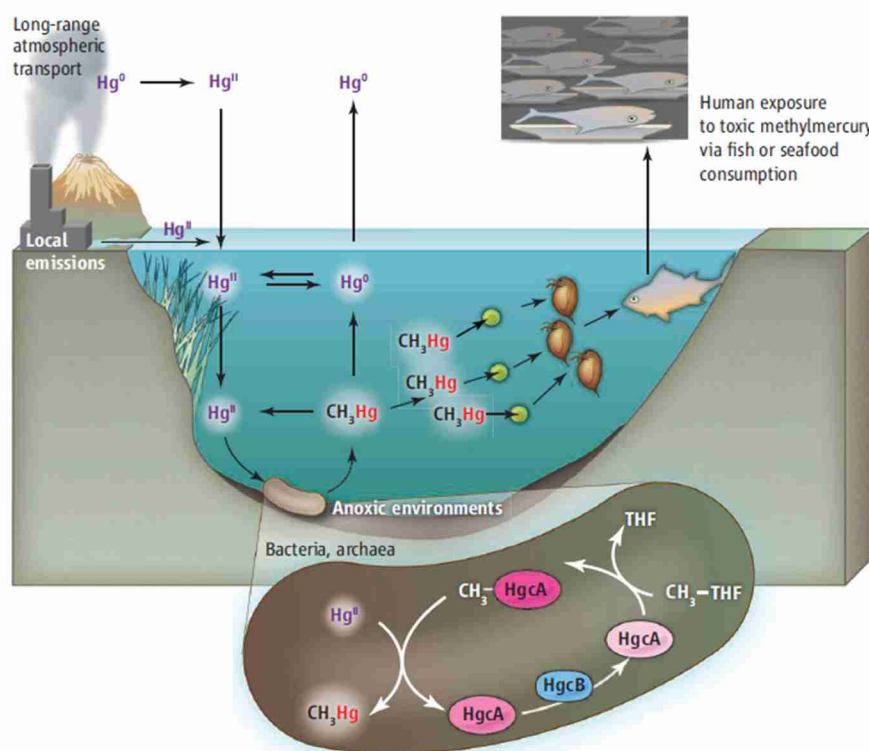


図 1 水銀の地球科学的循環と生物学的作用による水銀メチル化機構¹⁾

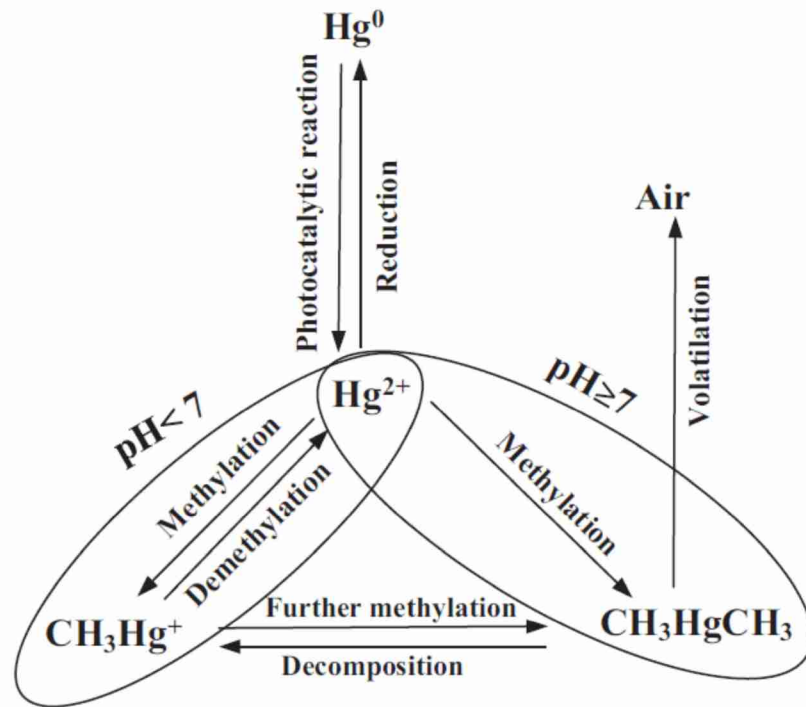


図2 水銀種間における変換反応⁴⁾

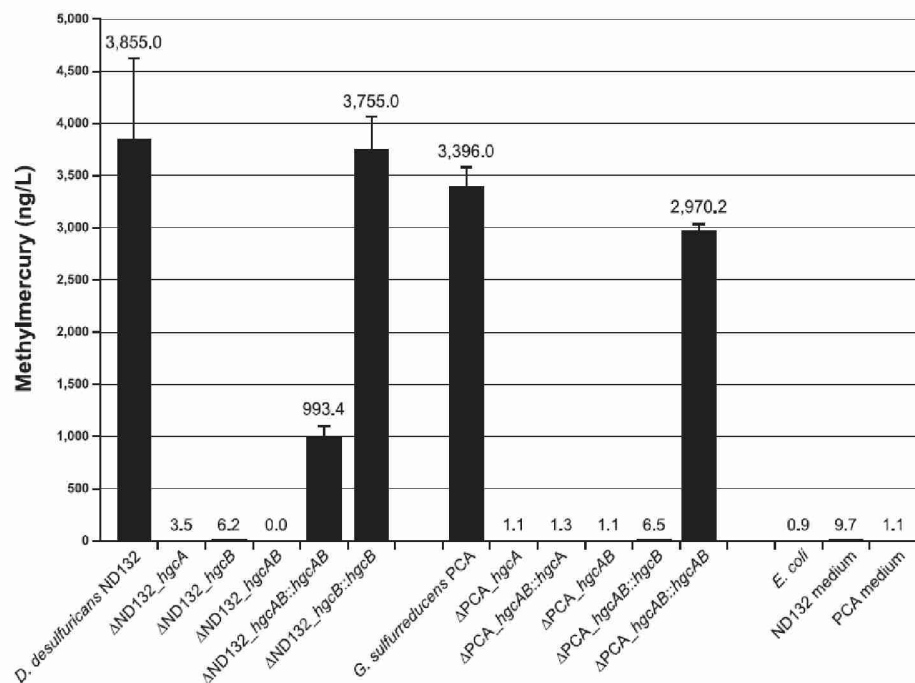


図3 *Desulfovibrio desulfuricans* ND132 および *Geobacter sulfurreducens* PCA における *hgcA* 遺伝子、*hgcB* 遺伝子、*hgcAB* 遺伝子の欠失と水銀メチル化との関係²⁾

(2) 水銀メチル化ポテンシャルの評価・挙動解析ツールの開発

上記(1)で明らかにした生物学的な水銀メチル化に関与する *hgcAB* 遺伝子の多様性を解析するための分子生物学的ツールを開発するため、関連する情報を調査した。その結果、これまでに複数の微生物が保有する *hgcAB* 遺伝子を検出するための PCR プライマーが2種類設計されていることが確認された(表3)。*Schaefer* ら⁶⁾が *hgcA* 遺伝子を標的遺伝子として設計した PCR プライマーは、PCR プライマー内に縮重塩基が比較的に少ないことが特徴である。しかし、PCR プライマーの設計に使用した塩基配列の種類が少なく、また、水銀メチル化遺伝子を保有する微生物のうち *Chloroflexi* の *hgcA* 遺伝子は PCR プライマー設計に用いられていない。さらに、全体的にミスマッチ配列が多く、特に *Deltaproteobacteria* 以外でミスマッチ配列が多い。これらの問題点から、本 PCR プライマーは水銀メチル化に関与する多様な微生物種の *hgcAB* 遺伝子を検出する本研究の目的には合致しないものと判断された。一方、*Bae* ら⁷⁾によって設計された PCR プライマーは、*hgcA* 遺伝子と *hgcB* 遺伝子の両方が標的となっている。本 PCR プライマーでは、合計 53 種の *hgcAB* 遺伝子が設計の基になっており、対象と上記(1)で説明した水銀メチル化に関与する多様な系統分類が網羅されている。また、一つ目の PCR プライマーよりも縮重塩基が多く含まれており、その結果として、既知の水銀メチル化遺伝子におけるミスマッチ配列は少なくなっていることが特徴である。処分場において水銀メチル化に関与している微生物群は現時点では全く知見がなく不明であるため、本研究における水銀メチル化微生物(遺伝子)の多様性を解析するツールとしては、*Bae* らの PCR プライマーが適切であると考えられた。

選定した PCR プライマーを用いて PCR 条件について検討を行った。4 種類の試験菌株を対象として PCR を行った結果、表4の条件を用いた場合にすべての試験菌株において約 900bp の増幅産物を検出することができた(図6)。しかし、予想された約 900 bp 以外にも増幅産物が検出され、PCR 条件を変更してもこれらの非特異的な増幅産物を完全に排除することは困難であった。以上のことから、*hgcAB* 遺伝子の多様性を解析する場合には、増幅された約 900 bp の増幅産物のみを切り出し、その後の解析に使用することが必要であると考えられた。また、非特異的な増幅産物が生成するため、本 PCR プライマーは real-time PCR 法による定量に使用することはできず、本プライマーを用いた PCR によって *hgcAB* 遺伝子数を定量するためには、非特異的な増幅産物の生成によって影響されない MPN-PCR 法⁸⁾を適用することが適切であると示唆された。

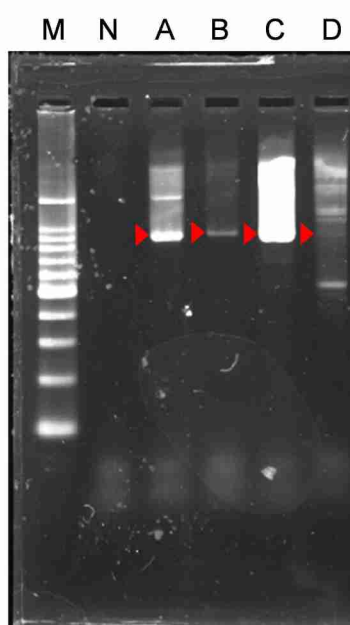
表3 *hgcAB* 遺伝子を標的とした既存の PCR プライマー

項目	<i>Schaefer</i> ら ⁶⁾	<i>Bae</i> ら ⁷⁾
標的遺伝子	<i>hgcA</i> 遺伝子	<i>hgcAB</i> 遺伝子
プライマー設計時の使用配列	<i>Deltaproteobacteria</i> : 12 <i>Firmicutes</i> : 6 <i>Chloroflexi</i> : 0 <i>Euryarchaeota</i> : 5 (合計: 23)	<i>Deltaproteobacteria</i> : 23 <i>Firmicutes</i> : 16 <i>Chloroflexi</i> : 1 <i>Euryarchaeota</i> : 10 (合計: 51)
フォワードプライマー	<i>hgcA</i> _261F (5'-CGG CAT CAA YGT CTG GTG YGC-3')	<i>hgcA</i> _F (5'-GGN RTY AAY RTN TGG TGY GC-3')
リバースプライマー	<i>hgcA</i> _912R (5'-GGT GTA GGG GGT GCA GCC SGT RWA RKT-3')	<i>hgcB</i> _R (5'-CAD GCN CCR CAY TCV ATR CA-3')
増幅断片長	~ 650bp	約 900bp
特徴	• <i>hgcA</i> 遺伝子のみを対象 • 設計に <i>Chloroflexi</i> の配列が考慮されていない • 縮重配列は少ないが、ミスマッチ配列が多い	• <i>hgcAB</i> 遺伝子を対象 • 設計時の使用配列が多い • ミスマッチ配列は少ないが、縮重配列が多い

※縮重塩基: D=A, G, T; K=G, T; N=A, C, G, T; R=A, G; S=C, G; V=A, C, G; W=A, T; Y=C, T

表 4 *hgcAB* 遺伝子の増幅に最適な PCR 条件

94℃	5 分	×1 サイクル
94℃	30 秒	
60℃ (-1℃/サイクル)	30 秒	×6 サイクル
72℃	1 分	
94℃	30 秒	
55℃	30 秒	×30 サイクル
72℃	1 分	
72℃	5 分	×1 サイクル

図 6 4 種類の試験菌株における *hgcAB* 遺伝子の PCR 増幅の検出結果(矢印が *hgcAB* 遺伝子由来の増幅産物を示している)

レーン M : 100bp DNA ラダー (タカラバイオ)、レーン N : 超純水 (ネガティブコントロール)、レーン A : *Methanocella palundicola* NBRC 101707、レーン B : *Methanomethylovorans hollandica* NBRC 107637、レーン C : *Methanospirillum hungatei* NBRC 100397、レーン D : *Desulfosporosinus acidiphilus* JCM 16185

(3) 開発したツールを用いた埋立地内における水銀メチル化挙動の解析

上記(2)で開発された *hgcAB* 遺伝子解析ツールを用いて、各種試料中における *hgcAB* 遺伝子の検出を試みた。実処分場試料①の 14 試料(表 1)における *hgcAB* 遺伝子の検出を試みた結果、No. 81 および No. 107 の 2 試料において約 900 bp の増幅産物が確認された(図 7)。一方、他の 10 試料においては、PCR による増幅産物は検出されなかった。No. 107 と同じ処理場であり、深度も近く、水銀濃度が No. 107 よりも高い No. 108 や No. 112 において増幅産物が検出されなかったことは意外であった。しかし、水銀濃度が最も高い No. 71 においても増幅産物が検出されなかったことから、*hgcAB* 遺伝子の存在は必ずしも水銀濃度と相関している訳ではない可能性が考えられた。ここで増幅産物が得られた 2 試料の内、No. 107 を対象として PCR 増幅産物のクローニングを行い、塩基配列の決定を試みた。しかし、シーケンス解析を行った 19 クローンにおいて、増幅産物を含むクローンを確認することはできず、試料中にどのような *hgcAB* 遺伝子(保有微生物)が存在しているかを明らかにすることはできなかった。

実処分場試料②の 6 試料(表 2)からの *hgcAB* 遺伝子の検出を試みた結果、#43、#53、#63 の 3 試料におい

て約 900 bp の増幅産物が確認された（図 8）。これらの試料においては非特異的な増幅産物も同時に確認されたことから、検出された約 900 bp の増幅産物が目的の増幅産物であるかの確認のため、試料から抽出した DNA を希釈して再度 PCR を行った。その結果、希釈を行うことによって非特異的な増幅産物は検出されなくなり、約 900bp の増幅産物のみが検出されるようになった（図 9）。このことから、検出された約 900 bp が目的とする増幅産物であり、#43、#53、#63 の 3 試料において *hgcAB* 遺伝子の存在することが示唆された。

そこで、MPN-PCR 法により、試料#43、#53、#63 における *hgcAB* 遺伝子濃度を求めた。その結果、#43 と #63 における *hgcAB* 遺伝子濃度は 2.8×10^2 MPN-copies/g-wet であり、#53 における *hgcAB* 遺伝子濃度はその 100 倍の 2.8×10^4 MPN-copies/g-wet であった（図 10）。図 10 には各試料における総水銀濃度も併せて示しているが、各試料における *hgcAB* 遺伝子濃度と総水銀濃度の間には明確な相関関係は見られなかった。このことから、処分場試料中における *hgcAB* 遺伝子濃度の大小は総水銀濃度とは関係していないことが示唆された。実処分場試料①においても同様のことが示唆され、その妥当性は高いものと考えられた。

II-3 で実施した埋立模擬実験 72 試料を対象として *hgcAB* 遺伝子の検出を試みた結果、いずれの試料においても *hgcAB* 遺伝子は検出されなかった。これらの結果から、本試料中には *hgcAB* 遺伝子は存在しない、あるいは、存在したとしても検出できないほどごく低濃度であることが示唆された。この要因として、真砂土充填による単独埋立に伴い、微生物叢そのもののサイズが小さく多様性に乏しいこと、特に有機物を利用する従属栄養細菌の生育が抑制されていることが挙げられ、混合埋立を回避し水分浸透を削減することで、水銀メチル化リスクの未然防止に繋がることが推測された。

不適正最終処分場の試料より分離した硫酸還元菌を対象として、*hgcAB* 保有状況を調査した。試料から硫酸還元菌の分離を試みた結果、図 11 に示しているように、硫酸還元菌を示す黒色コロニーが複数検出された。試料中における硫酸還元菌濃度は 1.0×10^3 CFU/g-wet であることが明らかとなった。ここで検出された硫酸還元菌の 24 コロニーから DNA を抽出し、*hgcAB* 遺伝子の PCR 増幅を行った。その結果、6 コロニーにおいて約 900 bp の増幅産物が検出され（図 12）、*hgcAB* 遺伝子を保有しているものと考えられた。これらの結果から、処分場試料に 1.0×10^3 CFU/g-wet 存在する硫酸還元菌のうち 25%が *hgcAB* 遺伝子を保有しており、それらが処分場における水銀のメチル化に関与する可能性のあることが示唆された。すなわち、硫酸還元雰囲気に支配されるような埋立地環境においては、水銀メチル化ポテンシャルが一定量存在する可能性が示される反面、単独埋立により有機物との混合を回避することで硫酸還元細菌の抑制ひいては水銀メチル化ポテンシャルの削減に寄与できることが示された。

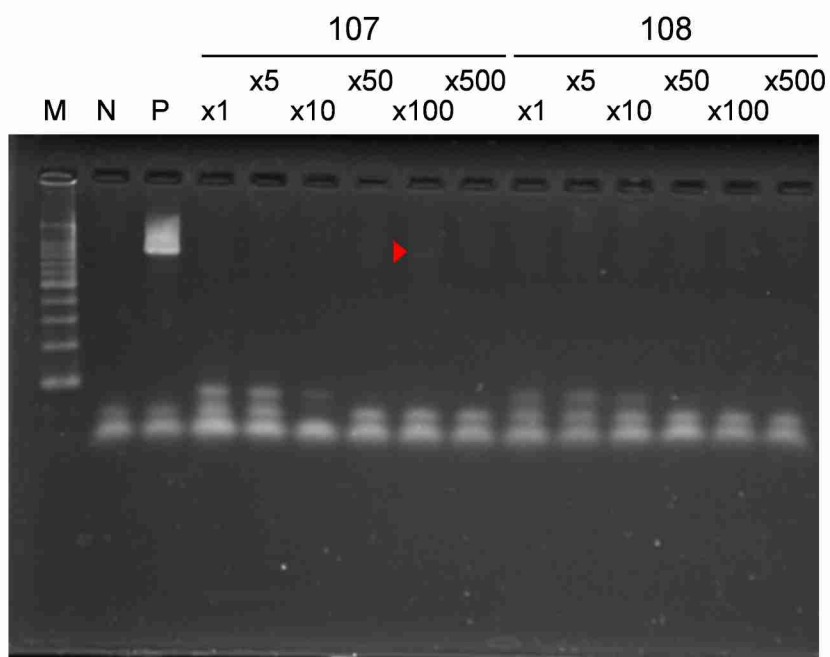


図7 実処分場試料①における *hgcAB* 遺伝子検出結果（矢印が *hgcAB* 遺伝子由来の増幅産物を示す）
 レーンM：100bp DNA ラダー、レーンN：ネガティブコントロール、レーンP：ポジティブコントロール、
 107、108：試料 No.、×1~ ×500：希釈倍率

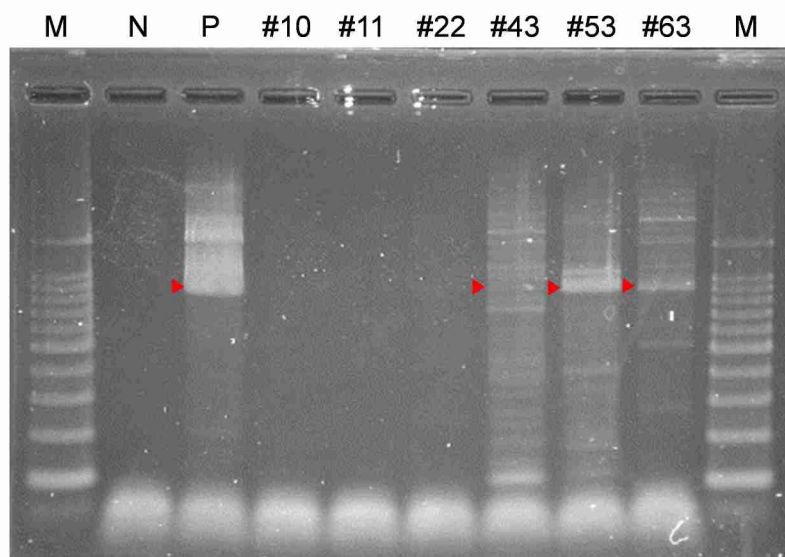


図8 実処分場試料②における *hgcAB* 遺伝子検出結果（矢印が目的の増幅産物）
 レーンM：100bp DNA ラダー、レーンN：ネガティブコントロール、
 レーンP：ポジティブコントロール、レーン#10、#11、#22、#43、#53、#63：試料

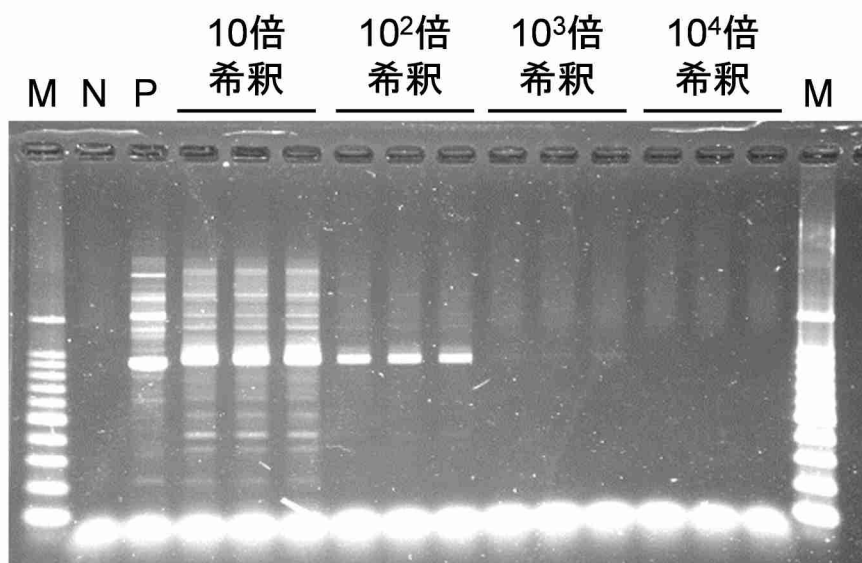


図9 実処分場試料②の試料#53の希釈試料における *hgcAB* 遺伝子の検出結果（ 10^3 倍希釈まで検出）
 レーン M：100bp DNA ラダー、レーン N：ネガティブコントロール、レーン P：ポジティブコントロール

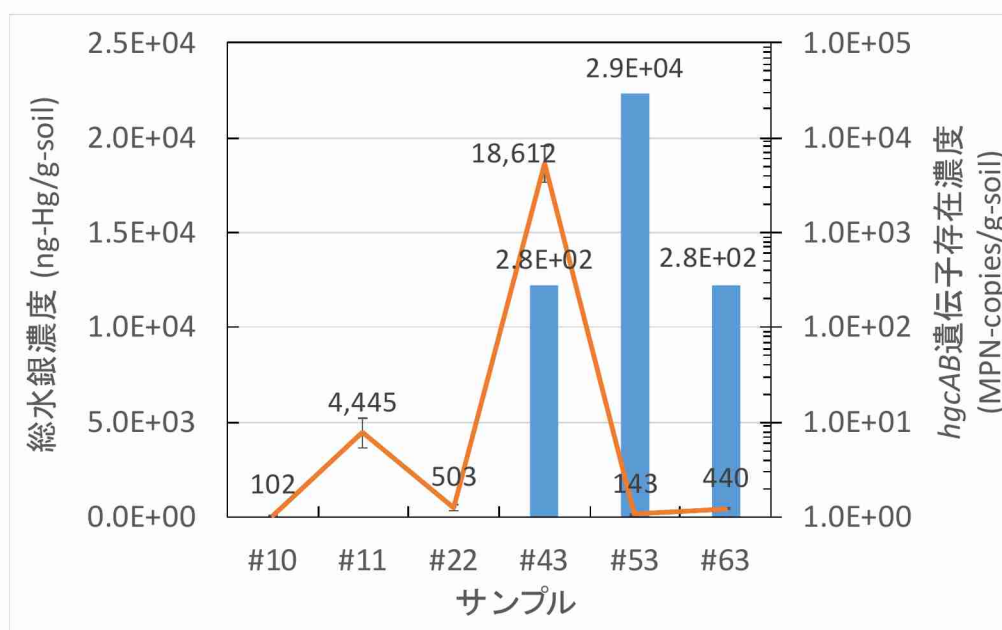


図10 実処分場試料②における MPN-PCR 法による *hgcAB* 遺伝子の定量結果および総水銀濃度



図 11 処分場試料において検出された硫酸還元菌（黒色コロニーが硫酸還元菌）

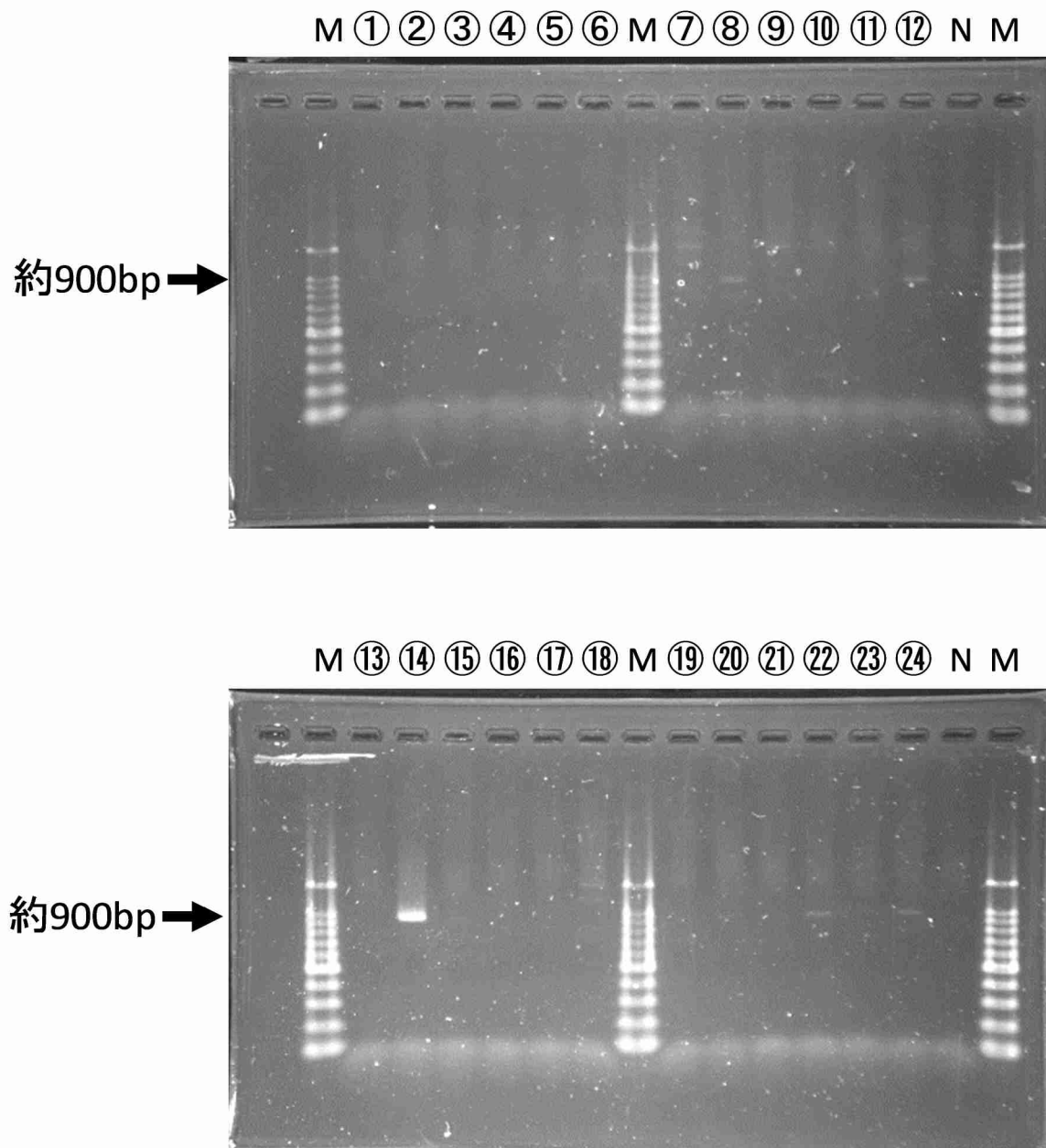


図 12 処分場試料より分離した硫酸還元菌 24 コロニーにおける *hgcAB* 遺伝子の検出結果
 レーン M : 100bp DNA ラダー、レーン N : ネガティブコントロール、レーン①～㉔ : 硫酸還元菌コロニー
 （レーン 8、12、14、15、22、24 に約 900 bp の *hgcAB* 遺伝子増幅産物が確認できる）

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

本章では、環境中における水銀の生物学的・化学的な変換、および生物学的な水銀メチル化に関与する微生物種とその酵素・遺伝子に関する国内外における最新の研究成果を整理することにより、水銀メチル化に関する現状の科学的知見を包括的に明らかにした。また、現状ではほとんど知見のない埋立地内における *hgcAB* 遺伝子の多様性の把握、ならびに水銀メチル化ポテンシャルの評価に資する *hgcAB* 遺伝子多様性解析ツールが確立された。これは、廃棄物最終処分場をはじめとする廃棄物関連試料に適用可能な方法論として提供されており、廃棄物由来の水銀のメチル化に関する知見の集積に一役買うことが期待される。また、本研究で確立した *hgcAB* 遺伝子解析ツールは、生物学的な水銀メチル化のモデル化や、水銀メチル化を抑制する制御条件の検討においても活用が期待され、今後の関連研究を後押しするものと考えられる。

hgcAB 遺伝子解析ツールを複数の処分場試料に適用することにより、*hgcAB* 遺伝子は国内の実処分場に普遍的には存在しておらず、一部の処理場や場所に特異的に存在することを明らかにするとともに、*hgcAB* 遺伝子の存在やその存在濃度が水銀汚染レベルとは必ずしも相関しないことも明らかにした。他方、処分場に存在する硫酸還元菌の一部は *hgcAB* 遺伝子を保有しており、水銀のメチル化に関与する可能性のあることも明らかにした。これらはいずれもこれまでに報告例がほとんどなく、新規性の高い知見であると評価される。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

本研究において確立した *hgcAB* 遺伝子解析ツールは、処分場内における水銀メチル化ポテンシャルの把握、ならびに水銀メチル化に関与する微生物群の挙動把握に活用することができる。具体的には、水銀廃棄物の埋立予定地において事前に本解析ツールを適用することにより、水銀メチル化が生じる可能性を知ることができ、埋立地の決定や対策の必要性の議論の参考になる知見を得ることができる。また、実際の埋立後のモニタリングへの活用により、メチル化ポテンシャルの変化を把握し、対策の必要性を検討する情報の一つとすることも可能である。さらに、本研究の結果から、処分場に存在する硫酸還元菌の一部が水銀メチル化に関与する可能性のあることが示されたことから、水銀メチル化を抑制するための処分場管理対策の一つとして、硫酸還元菌の活性を抑制する方策の必要性が提案される。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文(査読あり)>

特に記載すべき事項はない。

<査読付論文に準ずる成果発表>

特に記載すべき事項はない。

<その他誌上発表(査読なし)>

特に記載すべき事項はない。

(2) 口頭発表 (学会等)

- 1) Sei K., Tachihara K., Inoue D., Ishigaki T. (2016) Detection of the mercury methylation-related gene *hgcAB* in the core samples from the waste landfill sites in Japan. 9th International Conference on Combustion, Incineration/Pyrolysis, Emission and Climate change

8. 引用文献

- 1) Poulain A. J., BARKAY T. (2013) Cracking the mercury methylation code *Science*, vol. 339, 1280-1281
- 2) Parks J. M., A. Johs, M. Podar, R. Bridou, R. A. Hurt Jr., S. D. Smith, S. J. Tomanicek, Y. Qian, S. D. Brown, C. C. Brandt, A. V. Palumbo, J. C. Smith, J. D. Wall, D. A. Elias, L. Liang (2013) The genetic basis for bacterial mercury methylation, *Science*, vol. 339, 1332-1335
- 3) Celo V., D. R. S. Lean, S. L. Scott (2006) Abiotic methylation of mercury in the aquatic environment, *Science of the Total Environment*, vol. 368, 126-137
- 4) Chai X., Y. Hao, Z. Li, W. Zhu, W. Zhao (2015) The dependence of the methylation of mercury on the landfill stabilization process and implications for the landfill management, *Chemosphere*, vol. 119, 828-834
- 5) Gilmour C. C., M. Podar, A. L. Bullok, A. M. Graham, S. D. Brown, A. C. Somenahally, A. Johs, R. A. Hurt Jr., K. L. Bailey, D. A. Elias (2013) Mercury methylation by novel microorganisms from new environments, *Environmental Science and Technology*, vol. 47, 11810-11820
- 6) Schaefer J. K., R.-M. Kronberg, F. M. M. Morel, U. Skyllberg (2014) Detection of a key Hg methylation gene, *hgcA*, in wetland soils, *Environmental Microbiology Reports*, vol. 6, 441-447
- 7) Bae H.-S., F. E. DIERBERG, A. OGRAM (2014) Syntrophs dominate sequences associated with the mercury methylation-related gene *hgcA* in the water conservation areas of the Florida Everglade, *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 80, 6517-6526
- 8) Picard C., C. Ponsonnet, E. Paget, X. Nesme, P. Simonet (1992) Detection and enumeration of bacteria in soil by direct DNA extraction and polymerase chain reaction, *Applied and Environmental Microbiology*, 58, 2717-2722

II- 5 長期的な安全管理のためのシミュレーションモデルによる評価

[要旨]

廃金属水銀の埋立処分時の安全管理を確実なものとするため、固型化物埋立処分時における水銀の長期的な挙動について COMSOL Multiphysics を用いてシミュレーションモデルを構築し、予測計算を実施した。廃金属水銀や廃水銀汚染廃棄物（汚泥等を含む）からの溶出や揮発パラメータについては既存研究をレビューしたが、固型化物や埋立環境という特殊な条件を再現することは難しいため、II-2 を参照しシリアルバッチ溶出（揮発）試験等を通して得られた物質移動パラメータを用いた。廃金属水銀等の埋立処分においては、固型化处理に加えて、上部隔離層（キャッピング）、土壌吸着層を追加的に設置する措置が求められているが、これら追加措置が水銀の移動抑制に及ぼす効果は高いことが解析結果より明らかとなった。上部隔離層は、浸出水中の水銀濃度を高めるが、水銀フラックス量を減少させることが可能である。また、土壌吸着層は、処分場ガス中と浸出水中の水銀濃度を低減し、水銀フラックス量も低下させる機能があり、非常に有効な措置といえる。ただし、室内一次元カラム試験の再現計算結果より、バッチ試験によって求めた物質移動パラメータ（固型化物からの溶出や揮発速度、土壌吸着層への吸着挙動）を流れ場のあるカラムや実埋立処分場に適用する妥当性については懸念が残る結果となった。また、微量であっても硫化水素ガスが溶出促進に及ぼす影響を無視できない可能性も示唆された。更に、地球化学モデルによる水銀形態の計算結果より、埋立環境のようなアルカリ性環境、嫌気的環境が水銀形態に及ぼす影響も大きいことがわかった。塩化物イオンの存在が水銀形態に及ぼす影響も大きく、場合によっては水銀が陰イオンとして存在して土壌への吸着能を著しく低下させる可能性があることも示された。これより、廃金属水銀等の埋立処分においては、追加的措置である上部隔離層と土壌吸着層は有効であるが、水銀動態の詳細については地球化学的な挙動を評価する必要があり、動態評価するためのパラメータ取得方法についても検討の余地があることがわかった。

1. はじめに

水銀に関する水俣条約の採択を受けて、水銀を含む廃棄物の適正な最終処分方法に関する検討が国で進められ、健康影響リスクが高いと考えられる廃金属水銀については、安定化・固型化による移動性の低下と、入念的な封じ込め機能を付加することで長期的な水銀の移動を抑止する考え方が採用された。これまでの有害な産業廃棄物等では、あまり考慮されてこなかった揮発成分についても着目する必要性があり、かつ、固型化物からの微量溶出が及ぼす影響や、多種イオンとの反応性についても検証することが求められている。

2. 研究開発目的

安定化・固型化された廃金属水銀の最終処分について、長期的な封じ込め機能や、付加措置として実施する隔離層や吸着層の効果について数値シミュレーションによって将来予測を行い、施策の妥当性について科学的に検証する。

3. 研究開発方法

最終処分された埋立環境を想定した数値シミュレーションモデルの概念図を図 1 に示す。想定する最終処分場の場における固相は、土と廃水銀固型化物であり、土は吸着媒体、固型化物は溶出媒体として取り扱う。液相は溶質の媒体となり、溶存水銀の形態によっては気相（空気）へと揮発する。液相である含水率が小さくなれば、固相である固型化物自体からも水銀が揮発することも考えられ、揮発している気相水銀が土へと吸着する現象も想定しなければならない。本モデルを検討する上で、化学的形態変化と物質移動を分けて検討することとした。

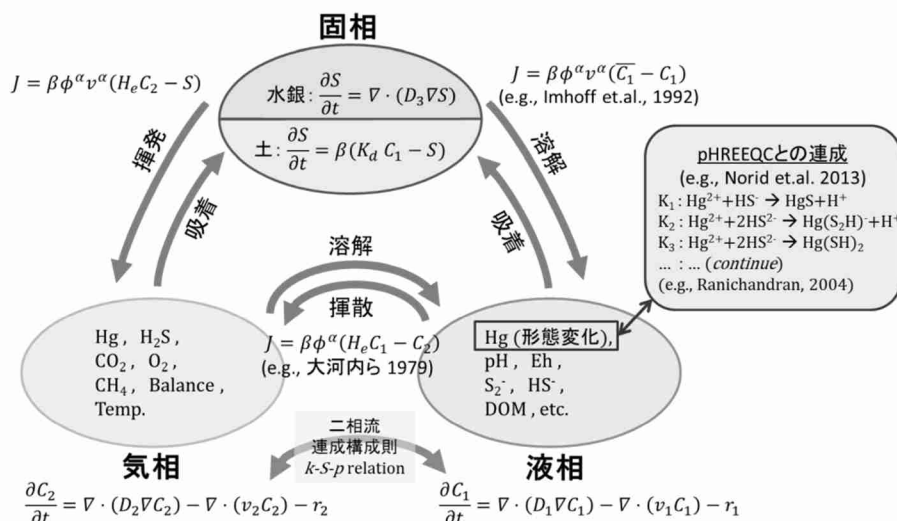


図1 埋立環境における水銀動態予測シミュレーションの概念図

(1) 水銀の化学的な形態変化

水銀は、液相の pH や塩化物イオン、溶存有機物、酸化還元電位などの影響を受けて形態が変化している。先に示した通り、埋立環境では、廃金属水銀の硫化・固型化物からの溶出・揮発を考慮することになるが、この挙動には pH、塩化物イオン、溶存有機物、HS⁻濃度、HgOH⁺濃度が影響するという報告がある¹⁻³⁾。そのため、これらの影響をモデル化する必要があることから、地球化学モデルである pHREEQC を用いた計算を試みた。Zhang and Lindberg⁴⁾や Yin ら⁵⁾は、吸脱着反応や酸化還元反応等に対して時定数で表現する手法を採用しているが、多種イオン存在下での時定数推定は容易でないことから、平衡状態を計算する pHREEQC を選定した。揮発に対しても液相の濃度、特に電気伝導度が影響すると報告⁶⁾されていることから、埋立環境下における液相濃度を把握することが基本と思われる。図中には固相から液相への揮発も考慮したが、既報⁶⁾では土壤水分が多い方が大気への揮散量が大きくなることが報告されているため、固相から大気への物質移動は固相→液相→気相の経路のみを考慮することが妥当と想定される。なお、揮発には温度の影響が大きいことが本研究課題によって実験的に示されているため、温度についても考慮が必要と考えられる。

pHREEQC による水銀形態の推定に際しては、地球科学計算ソフトである MINTEQA2 を用いた水銀含有廃棄物に関する固型化/安定化研究における研究成果⁷⁾との比較を行った。HgO の溶解度が 25℃で 51 mg/L であることから、水銀が全溶解する濃度として Hg²⁺が 40 mg/L の Hg(NO₃)₂ 溶液を想定し (つまり、Hg(NO₃)₂ + H₂O = HgO + 2HNO₃)、pH に対する水銀形態の計算を行った。pHREEQC でのデフォルトデータベースを用いると水銀化合物のデータが入っていないため、データベースには minteqv4.dat を用いた。

(2) 廃金属水銀埋立における水銀の挙動シミュレーション

先述した埋立環境を想定してシミュレーションモデルの概念図に最も近い報告は Leterme ら⁸⁾による論文である (ただし、固相として水銀原液 (NAPL: Non-Aqueous Phase Liquid) が対象のため、厳密には気液液モデル)。固相と気相間の反応は無く、固液、気液間での反応のみを考慮している点も同じである。また、固相から液相への溶出反応、液層内での Hg²⁺から揮発する Hg(0)への半減反応のみ非平衡反応であり、その他の反応は平衡反応として表現している。廃棄物処分場内は、基本的にはアルカリ性を維持すると考えられるが、数学モデルとしては全 pH 域で計算出来る物質移動を考慮することとする。

廃金属水銀の固型化物を埋立処分した場合の水銀動態を予測するための基礎方程式は以下の通りである。

$$\frac{\partial(\rho_w \theta_w)}{\partial p_w} \cdot \frac{\partial p_w}{\partial t} = \nabla \cdot \left(-\rho_w \frac{k_{rw} K}{\eta_w} (\nabla p_w + \rho_w g \nabla z) \right)$$

$$\frac{\partial(c_w \theta_w)}{\partial t} + \nabla \cdot (- (D_w + \theta_w D_e) \nabla c_w + u_w c_w) = \theta_w K_H (H c_w - c_g) - \rho_d \frac{\partial S^w}{\partial t} + R_w$$

$$\frac{\partial(c_g \theta_g)}{\partial t} + \nabla \cdot (- (D_g + \theta_g D_e) \nabla c_g) = \theta_g K_H (c_g - H c_w) - \rho_d \frac{\partial S^g}{\partial t} + R_g$$

ここに、 ρ_w ：水の密度 (kg/m^3)、 θ_w ：体積含水率 (-)、 p_w ：間隙水圧 (Pa)、 t ：時間 (s)、 k_{rw} ：比透水係数 (-)、 K ：固有透過度 (m^2)、 η_w ：水の粘性係数 ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)、 g ：重力加速度 (m/s^2)、 z ：距離 (m)、 c_w ：液相中の水銀濃度 (mg/m^3)、 D_w ：液相中の分散係数 (m^2/s)、 D_e ：有効拡散係数 (m^2/s)、 u_w ：ダルシー流速 (m/s)、 K_H ：物質移動係数 ($1/\text{s}$)、 H ：無次元ヘンリー一定数 (-)、 ρ_d ：土の乾燥密度 (kg/m^3)、 K_d ：分配係数 (m^3/kg)、 S^w ：液相水銀の土壌吸着量 (mg/kg)、 R_w ：液相水銀の吸込湧出項 ($\text{mg/m}^3\cdot\text{s}$)、 c_g ：気相中の水銀濃度 (ng/m^3)、 θ_g ：体積気相率 (-)、 D_g ：気相中の分散係数 (m^2/s)、 S^g ：気相中水銀の土壌吸着量 (ng/kg)、 R_g ：液相中水銀の吸込湧出項 ($\text{mg/m}^3\cdot\text{s}$)を表す。なお、気相に係る連続方程式を示していないが、本検討では気相は全圧一定条件として気相流れを考慮せず、気相中水銀は拡散のみで移動することとした。

1) 一次元カラム試験結果の予測解析

廃金属水銀固型化物の埋立を模した一次元カラム試験の実験結果を数値計算によって予測可能か検証するため、図2に示す解析場を設定し、表1の解析条件で計算を行った。なお、計算には COMSOL Mutiphysics を用いた。一次元カラム試験は直径 300 mm、高さ 150 mm の円筒カラムを用い、平面上の中心の位置に約 80 mm 角の固型化物が埋め込まれ、その周囲に真砂土が充填される供試体にて実施されている。そこで、中心軸に対する対称性を利用し、解析空間は円筒カラムの 1/4 のみを対象とした。固型化物が矩形であることから、軸対称二次元モデルは使用できなかった。固型化物としては、室内バッチ試験 (II-2) によって得られた溶出・揮発フラックスが最も少ない改質硫黄 (SP) と低アルカリセメント (CB) を想定し、実験で得られた値を用いた。土壌 (真砂土) への吸着と作成には、本研究の実験で得られた非平衡吸着パラメータを用いた。Henry 型の分配係数を用いて平衡吸着を模擬していないのは、本カラム試験の通水速度が速く、吸着平衡に至る前に間隙水が流下するであろう事を想定したためである。

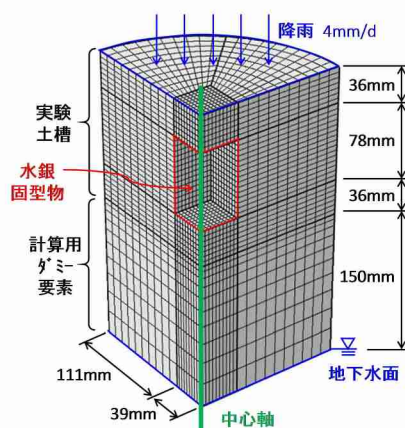


図2 一次元カラム試験を模した解析場

表1 一次元カラム試験の計算に用いたパラメータ

パラメータ	単位	値
土の間隙率	1	0.3
土の乾燥密度	kg/m ³	1,720
SP 揮発フラックス	ng/m ² /d	53.7 t ^{-0.74}
SP 溶出フラックス	ng/m ² /d	570 t ^{-0.80}
CB 揮発フラックス	ng/m ² /d	458 t ^{-0.81}
CB 溶出フラックス	ng/m ² /d	89000 t ^{-0.83}
気体 Hg 分配係数	mL/g	318
気体 Hg 平衡速度定数	1/d	0.313
液体 Hg 分配係数	mL/g	50
液体 Hg 平衡速度定数	1/d	0.313
無次元ヘンリー定数	1	0.47

2) 埋立環境を想定した将来予測シミュレーション

最終処分場における埋立環境を模した解析断面図を図3に示す。固型化物（1 m の立方体）を埋立処分した断面二次元場を想定し、固型化物から溶出または揮発する水銀が浸出水濃度や地表面への水銀ガス濃度等に対する影響について COMSOL Multiphysics を用いて解析した。固型化物は 1 m の立方体を想定し、上部の土壤吸着層は気相中の水銀吸着として、下部の土壤吸着層は液相中の水銀吸着層として設定した。また、固型化物の周囲は土壌が充填されるとしたが、安全側を考慮して吸着なしとした。なお、固型化物を処分場の最下層に設置すると浸出水集排水管に近く、万が一溶出した際に系外へと流出する可能性があるため、既存廃棄物層 1 層の上に埋め立てられることとした。さらに、最終覆土近傍に埋め立てると大気へと近く、系外へと揮散する恐れがあることから、非汚染廃棄物層が 1 層、上に埋め立てられることを想定した。

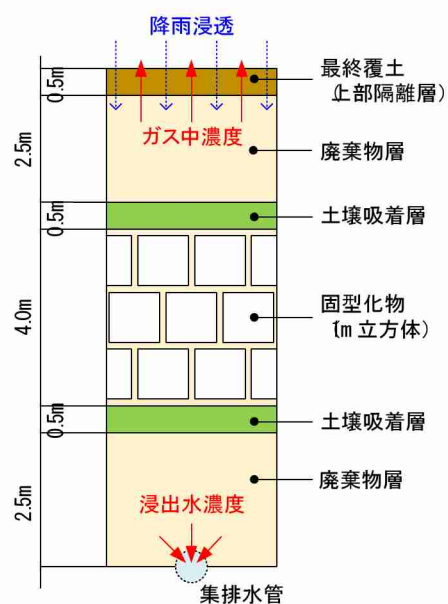


図3 埋立環境を模した解析場（断面二次元）

液相の流れ解析の境界条件を図4に示す。水位は集排水管の位置にあるとし、全域が不飽和条件となるように初期値を設定した。降雨は最終覆土上端から侵入してくることとした。なお、埋立期間中等、最初の10年間はテント等の仮設の屋根が設置され、その後に撤去される条件として初期の10年間は降雨浸入量がゼロ、10年後から年間600 mmの浸入量があるとして10000年後までの計算とした。なお、上部に隔離層として遮

水性粘土によるキャッピングを行った計算ケースでは、降雨浸透量を年間 60 mm（動水勾配=1 として透水係数 $k=3.2\times 10^{-8}$ cm/s 相当）とした。固型化物の透水係数はゼロと仮定し、固型化物の周囲の充填土壌層を保有水が通過することを想定した。

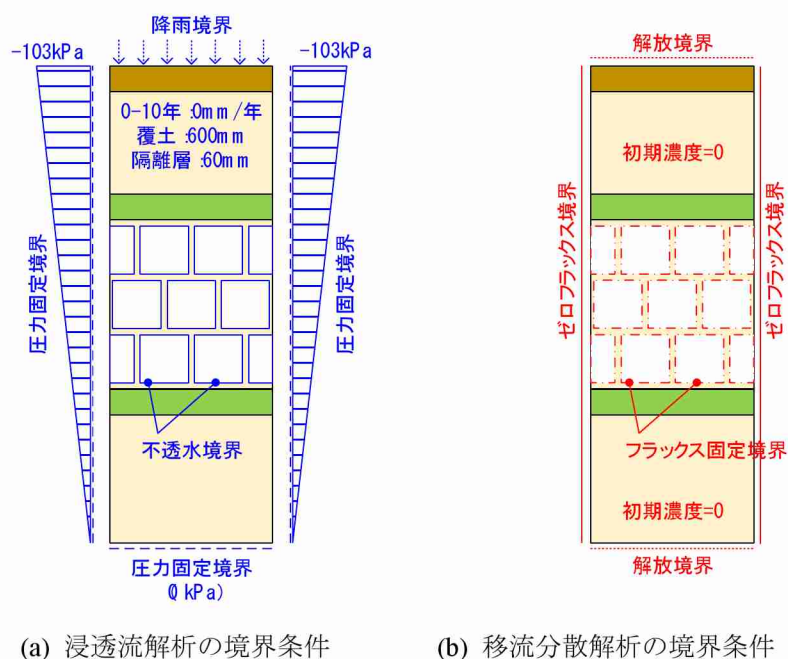


図4 将来予測シミュレーションにおける初期・境界条件

物質移動の初期条件としては、既存廃棄物層の水銀濃度はゼロとした。境界条件は、固型化物自体には保有水が浸透しないため、固型化物の周囲（表面）から溶質となる水銀が溶出するフラックス固定境界として設定した。揮発についても同様にフラックス境界とし、最終覆土上端と最下部の集排水管の位置をオープン境界として設定した。なお、解析断面の側面についてはゼロフラックス境界とした。したがって、水銀は液相、気相を介して基本的には上下方向に移動することとなる。解析のパラメータを表2に示す。本解析計算の水銀溶出速度や物質移動係数については“結果及び考察”（後述）に示すように種々の既往研究の検討があるが、埋立環境という特殊な条件を想定していることもあり、シリアルバッチ溶出試験等の分担研究から得られた実験値（溶出は $\text{pH}=7$ 、揮発は 25°C の値）を用いることとした。境界条件として与える溶出と揮発に関するパラメータを表3に示す。なお、本パラメータは次式に示すフラックスとして与えている。

$$J = K \cdot t^{-a}$$

ここに、 J ：溶出（揮発）速度（ $\text{ng}/\text{m}^2/\text{day}$ ）、 K ：初期溶出（揮発）速度（ $\text{ng}/\text{m}^2/\text{day}$ ）、 t ：時間（ day ）、 a ：溶出（揮発）パラメータである。溶出（揮発）パラメータが正であれば、時間と共に溶出（揮発）速度 J が減少していくことを表現している。

表 2 解析に用いたパラメーター

	単位	既存廃棄物	土壌
間隙率	-	0.3	0.3
固有透過度	m ²	1×10 ⁻¹²	1×10 ⁻¹²
乾燥密度	kg/m ³	1400	1800
VG パラメータ: α	1/m	2	2
VG パラメータ: n	-	1	1
縦分散長	M	3	3
横分散長	M	1	1
分配係数	mL/g	0	100
ヘンリー定数	-	0.47	

表 3 溶出と揮発に係るパラメータ

		溶出	揮発
		pH=7	25℃
低アルカリセメント B	K	89000	458
	a	0.83	0.81
改質硫黄（硫黄ポリマー）	K	570	53.7
	a	0.80	0.74

解析条件は、先述した溶出と揮発にかかるパラメータを用いるため、温度 25℃、pH = 7 の中性環境として固定した。固型化物には改質硫黄、低アルカリセメントの双方を想定し、隔離層の有無等を入れて表 4 の 4 つのケースについて計算した。

表 4 解析ケース

解析ケース	Case1	Case2	Case3	Case4
固型化物	低アルカリセメント B		改質硫黄（硫黄ポリマー）	
仮設屋根期間	10 年間			
上部隔離層の有無	なし	あり	なし	あり
吸着層の有無	ありとなしの双方で計算			

4. 結果及び考察

(1) 水銀の化学的な形態変化

地球化学計算ソフトである pHREEQC の適用性を評価するため、MINTEQA2 を用いた文献値⁷⁾との比較を行った。Hg(NO₃)₂ 溶液の pH 変化による水銀の化学形態変化の計算結果を図 5 に示す。図中の破線が文献値であり、マーカーが計算結果である。文献値と概ね同じ値となっていることがわかる。しかしながら、pHREEQC では Hg(NH₃)₂²⁺ を自動で計算することから、pH=8 以下で若干のずれが生じている。これは極めて単純な系での計算結果であるが、水銀形態の評価に pHREEQC の適用可能性が高いことが示された。本計算では、pH=4 以上であれば Hg²⁺ イオンは無くなり、水銀のほとんどが水酸化物である Hg(OH)₂ として存在することになる。HgOH⁺ イオンも酸性側のみで確認される。土壌への水銀吸着は HgOH⁺ イオンと正の相関があることが報告¹⁾されているが、この図から読み取る限り、埋立環境のようなアルカリ側での吸着は望めないことがわかる。アルカリ性環境下において水銀吸着能が低下する既報³⁾とも合致している。しかし、金属一般で考えると、陽イオンである金属イオンは pH が減少すると H⁺ の影響で吸着能も減少し、pH が上昇するとアルミナ八面体の内圏錯体形成によって表面電荷が変化して吸着能が上昇するとされている⁹⁾。内圏錯体を形成するとしても、陽イオン状態で無ければ土粒子表面へイオンが物理的に近付くことが出来ないため、還

元環境下で HgSH^+ となっている等の場合を除き、内圏錯体を形成するに至らない可能性もあると考えられる。溶存有機物のうち、特にフミン酸とフルボ酸については水銀の動態に大きく影響することが知られている。

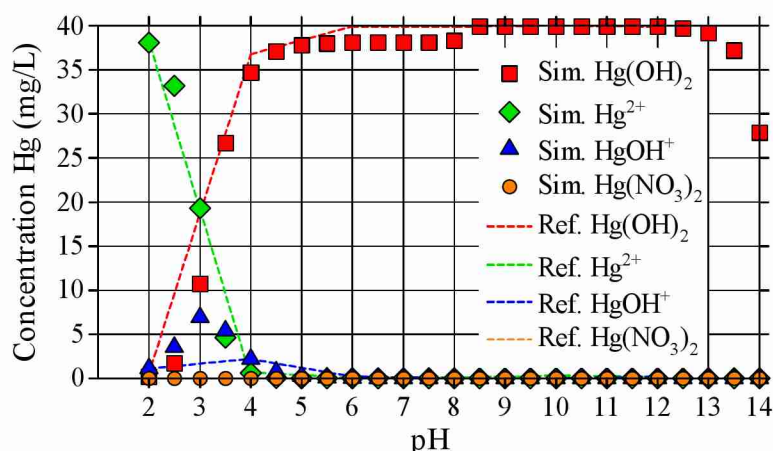


図5 pHREEQC を用いた水銀形態の pH 依存性の計算例

液相中の水銀形態には、有機物も重要であるが硫黄濃度比 (S/Hg) も重要であることが報告されており、 $\text{S}/\text{Hg}=0$ に比較して、 $\text{S}/\text{Hg}=1$ となると全溶存水銀量が 10^{-16} 倍になるとされている⁷⁾。また、共存イオンとしては塩化物イオン濃度の影響が大きいとされており、塩化物イオン濃度の上昇と共に水銀吸着能は低下する³⁾。埋立環境下を考えるとアルカリ性だけでなく、塩化物イオン濃度も高いことが容易に予測されることから、塩化物イオン濃度による水銀形態の影響を評価した。初期の水銀イオン濃度は Hg^{2+} として 4.0 mg/L 、 Ca^{2+} は 400 mg/L 、 NO_3^- は 3.0 mg/L とし、pH を 4、7、10 に固定して塩化物イオン濃度 (Cl^-) を関数として計算した。計算結果を図 6 に示す。酸性側の pH が低い場合、 HgCl_2 の形態となっている領域が大きく、中性域になると $\text{Hg}(\text{OH})_2$ が優勢になっている。pH=10 のアルカリ性域では、 HgCl_2 や HgCl_3^- の形態はほぼなくなり $\text{Hg}(\text{OH})_2$ となっている。いずれの pH 域においても塩化物イオン濃度が 1.0 mol/L よりも大きくなると水銀の存在形態は HgCl_4^{2-} となっている可能性が高く、陰イオンとして存在している。土壌への吸着能は、陰イオンよりも陽イオンの方が大きいので、アルカリ性域であったり、塩化物イオン濃度が大きくなったりすると吸着能が低下することが示唆されたといえる。また、塩化物イオン濃度が大きく、アルカリ域のみを評価対象とするのであれば、地球化学モデルと連成させず、水銀を単体の陰イオン（ポリ塩化水銀）として計算できる可能性もあるが、陰イオン態における吸着や揮発の実験結果は極めて少ない。

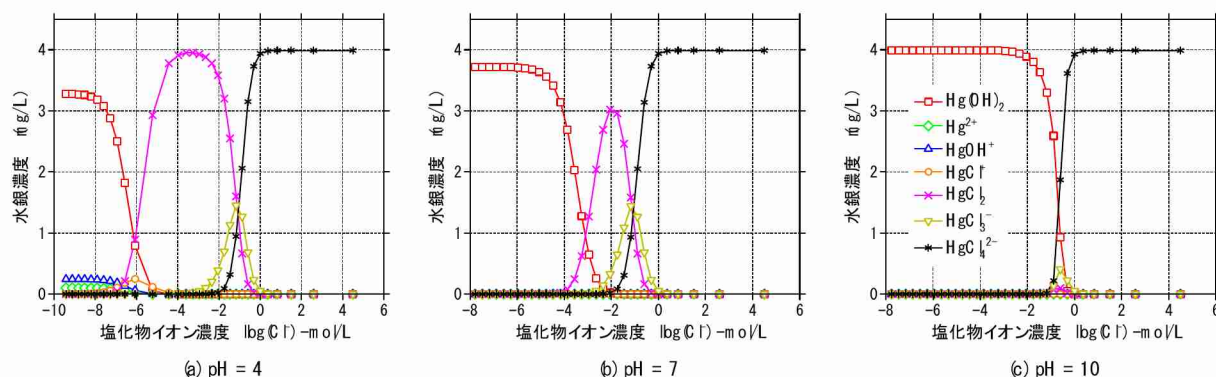


図6 塩化物イオン濃度による水銀形態の変化

(2) 廃金属水銀埋立における水銀の挙動シミュレーション

1) 一次元カラム試験結果の予測解析

II-3 で実施された模擬埋立試験の結果を用いて、一次元カラム試験の解析結果として数値モデルを検証した結果を図 7 に示す。横軸が経過時間、縦軸は浸出水（カラムの下端）ならびに大気（カラムの上端）に放出された水銀量を表している。浸出水、大気のいずれの放出量においても計算値の方が実験値よりも低い値となった。表 1 に列挙した解析パラメータが示すように SP と CB のフラックスの違いは、溶出の場合で 2 オーダー以上、揮発の場合で約 1 オーダー程度 SP の方が低くなっている。しかし実験結果では、浸出水中の累積水銀量は SP と CB の場合でほぼ同じ、地表放出された累積水銀量は SP では CB の 2.5 倍程度であり、SP と CB でオーダーの違いは認められなかった。カラム試験では埋立環境を模擬するために微量の硫化水素ガスを通気させているが、計算では硫化水素ガスと水銀との相互作用を考慮しておらず、硫化水素ガスによる固型化物からの水銀溶出の促進機構を表現出来ていないことが原因と考えられる。また、バッチ試験で求めた物質移動パラメータを比較的早い流れ場に適用すると誤差が生じることも原因と考えられる。仮に、流れ場の影響が無いとすると、硫化水素ガスが水銀溶出促進に及ぼす影響は大きく、硫化水素ガスとの相互作用を評価することが必須条件となる可能性がある。

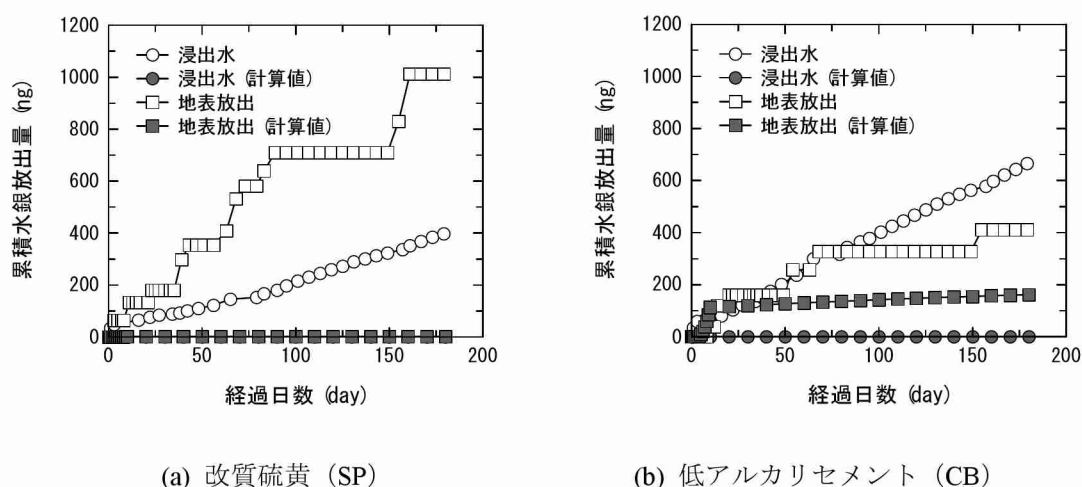
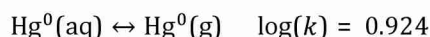
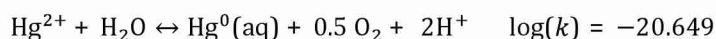


図 7 一次元カラム試験の解析結果と実験値の比較

2) 埋立地環境を想定した将来予測シミュレーション

解析結果を示す前に、最終処分場内の水銀動態モデルを考える上で必要となる物質移動パラメータについてのレビュー結果を記す。硫化水銀としては、赤色硫化水銀 (α -HgS) と黒色硫化水銀 (β -HgS) があり、好気性の河川環境における溶出速度は、それぞれ 0.47 および、 $0.17 \text{ mg(Hg) m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ とされ、硫酸イオンの溶出速度よりも 2 オーダー程度低いことが報告されている¹⁰⁾。改質硫黄による水銀の固型化物中では、全ての水銀が HgS となっており、毒性判定の溶出試験法 (TCLP: EPA Method 1311) での平均溶出濃度は $25.8 \text{ } \mu\text{g/L}$ であり、EPA の判定基準である $25 \text{ } \mu\text{g/L}$ を下回るサンプルも多い。加速溶出試験 (ALT: ASTM C-1308) の結果、その溶出挙動は拡散支配で表現することが可能で、溶出拡散係数の平均値は $7.6 \times 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{s}$ と報告されている¹¹⁾。吸着については、河川環境を模擬した好気的環境下において、赤色硫化水銀を改良した炭素電極を用いたアノードストリッピング法ボルタンメトリーの結果、 Hg^{2+} が赤色硫化水銀の固体表面に吸着する現象が確認されている¹⁰⁾。同じく好気性環境化でのカオリンと砂を用いた吸着試験では、Hg の吸着は Langmuir 型を示し、最大吸着容量 (Xm) と定数 (K) は、カオリンで 1.2 mg/g 、 0.053 L/mg 、砂で 0.11 mg/g と 0.049 L/mg

になるという報告がある。また、砂カラムにコロイド粒子（カオリン）を含む懸濁液が流れている場合、コロイドは Hg のキャリアとなる場合もあるが、移動中のコロイドに Hg が吸着することで見掛け上、遅延係数が 1 よりも大きくなる現象も確認されている¹²⁾。揮発については、硫黄ポリマーセメントによる水銀固化物 7 g 程度を用いた 250 mL 容の密閉容器での揮発試験（気固間の物質移動）の結果、気相の平均濃度が 0.6 mg/m³ となる報告がある¹⁰⁾。液相から気相への揮発は、Henry 型の平衡定数で表現される事が多く、その反応は Hg²⁺ から Hg⁰ への還元反応と、気液間平衡の下記の 2 ステップで表現されている⁸⁾。



Schlüter¹³⁾は、土からの揮発は表層付近の Hg⁰ と (CH₃)₂Hg（ジメチル水銀）が支配要因であり、バックグラウンドとしての水銀揮発速度は 0.2 μg m⁻² h⁻¹ 以下であると報告している。Leterme ら⁸⁾は、上記 2 つのステップを時定数で評価し、一次反応式の λ として 6.91 を得ている。

COMSOL Multiphysics を用いた数値解析結果のうち、図 8 と 9 に Case3 と 4 の 12 年後の計算結果を濃度コンタ断面図として示す。Case3 は降水浸透防止のための上部隔離層がないため、10 年以降の降雨浸透量は年間 600 mm である。液相中の水銀濃度をみると、下方への拡散以外にも上方へと拡散移動していることがわかる。また、Case4 のように降水浸透防止のための上部隔離層を設置して年間の降雨浸透量を 1/10 に抑制（60 mm）した結果と比較すると、上部隔離層のない Case3 の濃度計算結果の方が小さいことがわかる。また、単独埋立の充填層に相当する土壌吸着層を設置すると、濃度は約 2 オーダー程度低くなり、液相中の水銀移動を抑制するためには土壌吸着層が有効であることがわかる。一方、吸着層のないケース（図 8(c) と図 9(c)）の気相中の水銀濃度は、上部隔離層がある Case4 の濃度の方が小さくなっており、液相中の濃度とは異なる傾向が観察される。吸着層がある場合の気相中の水銀濃度は、隔離層のある Case4 の濃度の方が高いが、土壌吸着層の効果は大きく、濃度は 1~2 オーダー程度低くなっている。

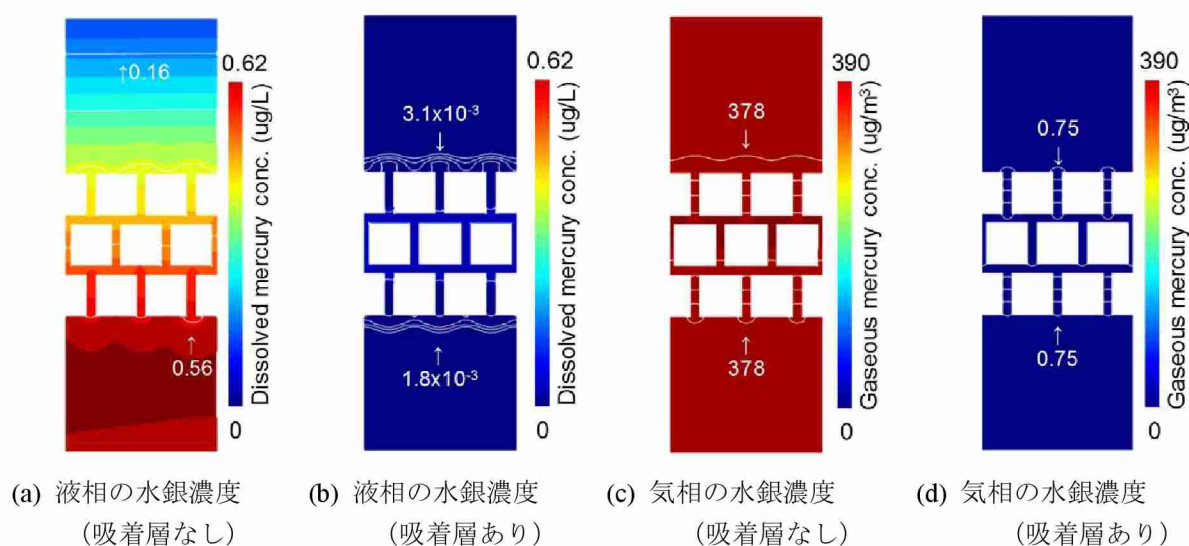


図 8 Case3（硫黄ポリマー：上部隔離層なし）の 12 年後の計算結果

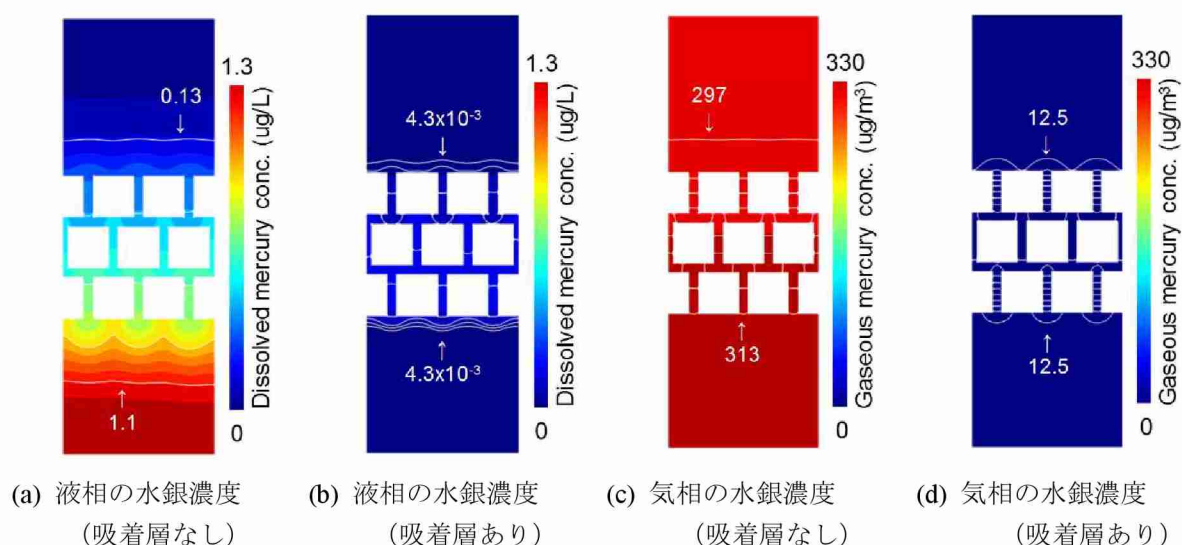


図9 Case4（硫黄ポリマー：上部隔離層あり）の12年後の計算結果

それぞれの計算ケースにおける浸出水中の水銀濃度（解析場の下端での液相濃度）と地表面に放出される水銀濃度（解析場の上端での気相濃度）について、図10から13に示す。図10の低アルカリセメントCB・上部隔離層なしの水銀濃度をみると、吸着層が無い場合、上部のテント等による上部雨水排除が終了した10年後過ぎに濃度ピークがあることがわかる。これは、初期溶出（揮発）した水銀が集排水管と地表面部まで到達しているためである。土壌吸着層を設置すると、そのピークはみられず、水銀の移動に対して効果的に機能していることが確認される。上部隔離層を設置した図11では、隔離層なしに比較すると濃度ピークの出現時期が遅れているが、明確なピークが確認され、その濃度は隔離層なしよりも大きな値となっている。また、土壌吸着層を設置した場合についても、濃度の上昇が約100～1000年後に確認される。以上より、降雨浸透防止のための上部隔離層の設置によって、濃度の出現時期は遅れるが、濃度自体は上昇する機構が示された。

改質硫黄固型化物SPの経時変化を表した図12では、低アルカリセメントCBに比較してピーク濃度は極めて小さくなっているが、ピークの出現時期は同様であり、明確にピークがあることが確認される。上部隔離層を設置した図13についても、傾向は低アルカリセメントCBの計算結果と同様であり、ピークの出現時期が遅れるものの、ピーク濃度自体は上昇することがわかる。いずれの場合においても、地表面ガスの水銀濃度は上部隔離層による効果は少なく、吸着層の有無の効果が大きい。

上部隔離層によるキャッピングは、浸出水中の水銀濃度を上昇されることが計算されたが、浸出水への水銀フラックスについて図14にCase1と2の結果を、図15にCase3と4の結果を示す。括弧内はピーク濃度である。吸着層の有無にかかわらず、上部隔離層を設置したケースの水銀フラックスが小さくなっていることが確認できる。この傾向は低アルカリセメントCBであっても改質硫黄固型化物(SP)であっても同様である。固型化物からの溶出速度は水量に依存せず時間に依存させるモデルとなっていることから、溶出される質量は上部隔離層の有無に依存していない。その結果、浸透水量の少ない上部隔離層を設置する計算ケース

（Case2と4）の浸出水中の濃度が高くなったものと考えられる。しかしながら、濃度は上昇するものの、その差は数倍程度に留まっており、浸出水量自体の10倍の差異よりも小さいことから、上部隔離層はフラックス抑制の点で有効に機能しており、その結果水銀フラックスが低下したと解釈される。

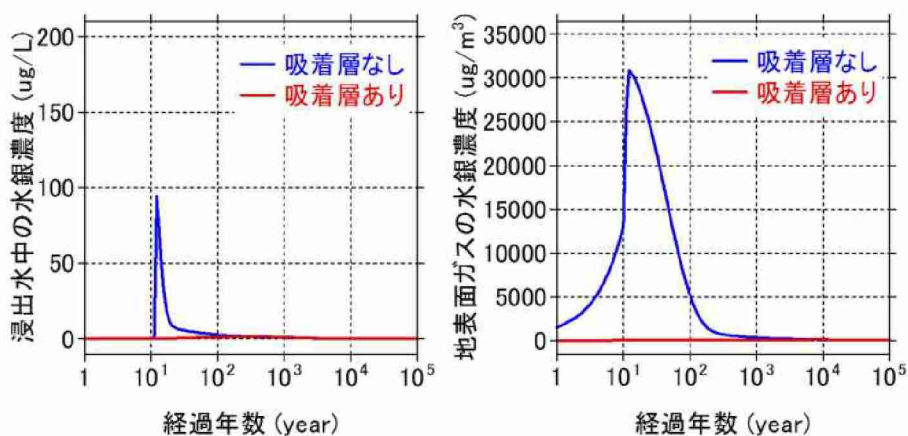


図 10 Case1 における濃度の経時変化 (低アルカリセメント B・上部隔離層なし)

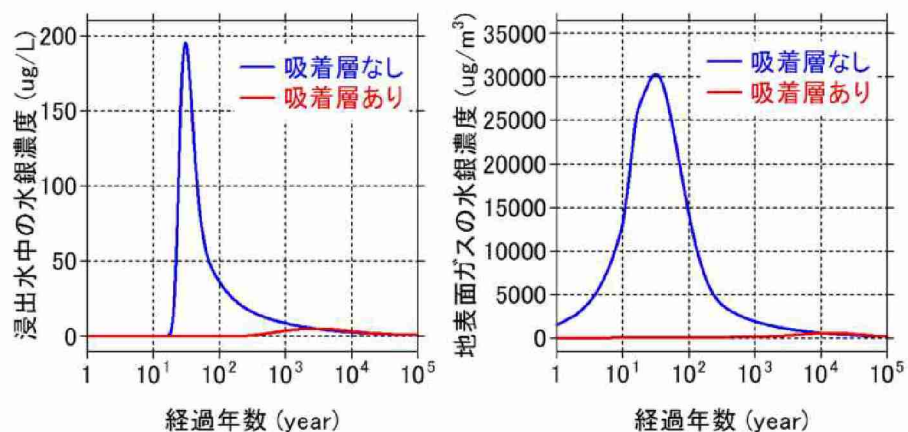


図 11 Case2 における濃度の経時変化 (低アルカリセメント B・上部隔離層あり)

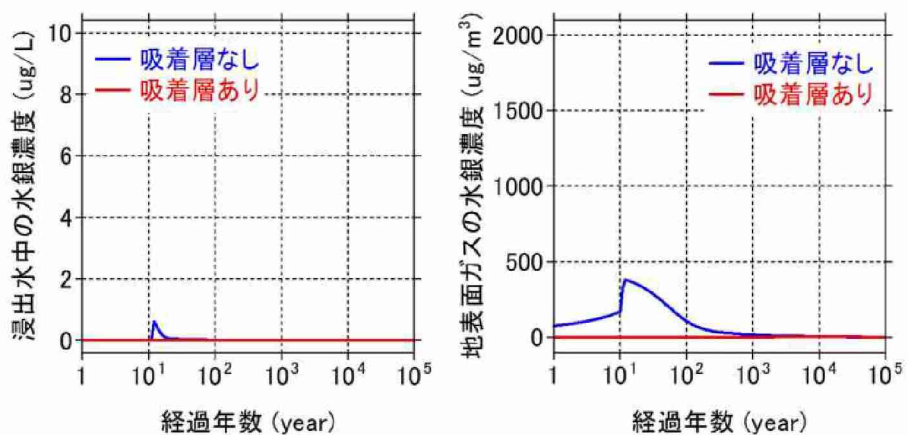


図 12 Case3 における濃度の経時変化 (硫黄ポリマー・上部隔離層なし)

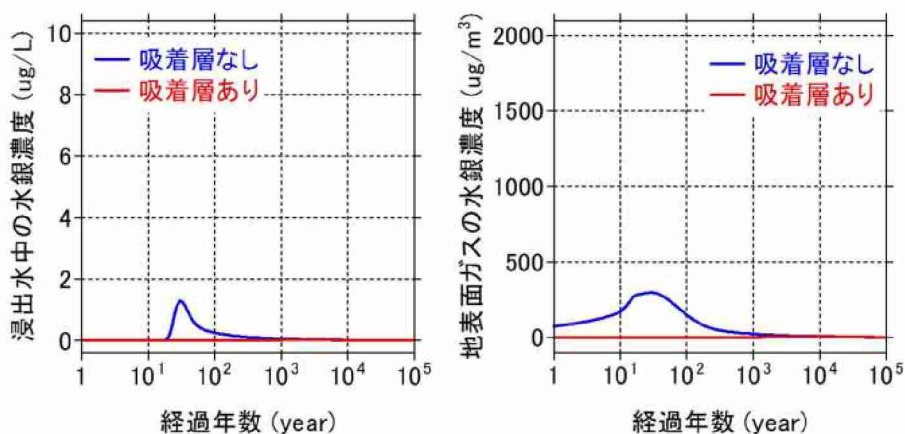


図 13 Case4 における濃度の経時変化 (硫黄ポリマー・上部隔離層あり)

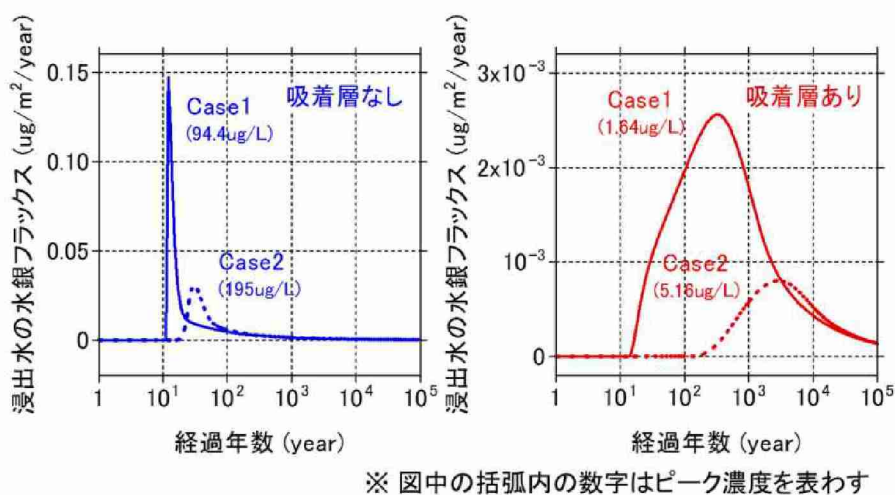


図 14 Case1 と 2 における浸出水中の水銀フラックス

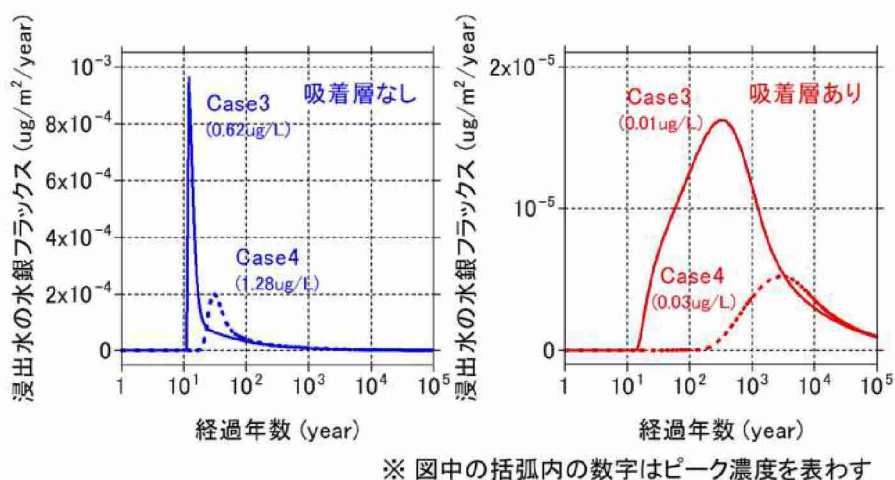


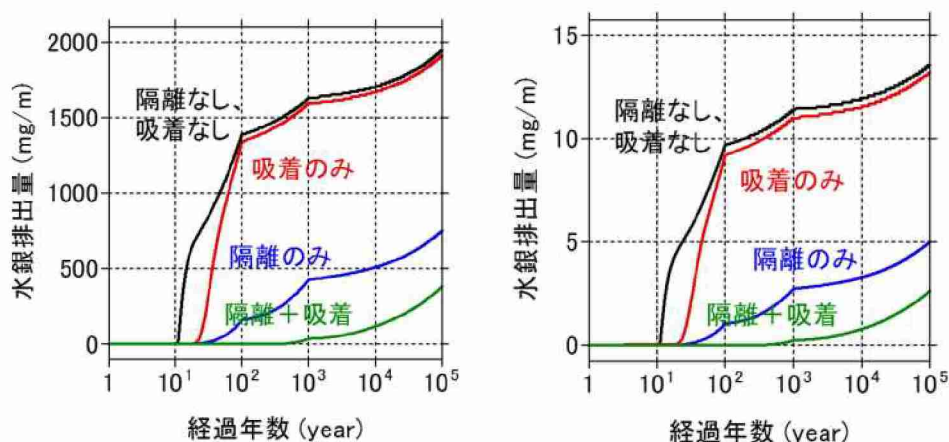
図 15 Case3 と 4 における浸出水中の水銀フラックス

解析結果より、ピーク濃度の出現時期と水銀濃度（液相と気相）について表 5 に示す。また、廃金属水銀の硫化・固型化物からの累積排出量の経時変化を図 16 に示す。改質硫黄固型化物 SP のピーク濃度は、低ア

ルカリセメント CB の約 1/100 倍であり、累積排出量についても、改質硫黄固型化物の方が 1/100 程度に抑制されている。上部隔離層（降雨浸透防止措置に相当）と土壤吸着層（単独埋立の充填層に相当）を設置することで、累積排出量をさらに 1/4 倍（低アルカリセメント CB の上部隔離層・土壤吸着層なしに比較すると 1/400 倍）まで抑制できることが数値シミュレーションより明らかとなった。

表 5 ピーク出現時期と水銀ピーク濃度の一覧

		土壤吸着層 の有無	浸出水		地表面ガス	
			出現時期 (年)	ピーク濃度 ($\mu\text{g/L}$)	出現時期 (年)	ピーク濃度 ($\mu\text{g/L}$)
低アルカリセ メント B (CB)	Case1	なし	12	94.4	12	30900
		あり	330	1.64	8710	127
	Case2	なし	30	195	32	30300
		あり	2900	5.16	13600	587
改質硫黄 (SP)	Case3	なし	12	0.62	12	380
		あり	330	0.01	12400	4.93
	Case4	なし	31	1.28	29	297
		あり	2900	0.03	12200	7.32



(a) 低アルカリセメント B

(b) 改質硫黄

図 16 固型化物からの累積排出量の経時変化

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

廃金属水銀の硫化・固型化物の処分時における水銀の長期的な挙動について COMSOL Multiphysics を用いてシミュレーションモデルが構築された。固型化物からの物質移動および放出された水銀化合物の相移動に関するパラメータは II-2 章で提供されており、より現実的かつ実用的な解析が実施可能となった点はきわめて有意義であるといえる。一方で、ガスの流れ場の影響に関する検討や、硫化水素ガスが水銀化合物の移動性に与える影響について、さらに検討の余地が示され、水銀動態に関する学術的な新規性の点でも、実用上の改善という点でも、今後の発展が期待される。

廃金属水銀等の埋立処分においては、固型化处理に加えて、上部隔離層（キャッピング）、土壌吸着層を追加的に設置する措置が求められているが、これら追加措置が水銀の移動抑制に及ぼす効果が高いことが解析結果より明らかとされた。上部隔離層は、浸出水中の水銀濃度を高めるが、水銀フラックス量を減少させることが可能である。また、土壌吸着層は、処分場ガス中と浸出水中の水銀濃度を低減し、水銀フラックス量も低下させる機能があり、非常に有効な措置といえる。いずれも、現行の最終処分に関する規定の有効性および妥当性を科学的な見地から検証した有益な成果であると評価される。

地球化学モデルによる水銀形態の計算結果より、埋立環境のようなアルカリ性環境、嫌気的環境が水銀形態に及ぼす影響も大きいことがわかった。塩化物イオンの存在が水銀形態に及ぼす影響も大きく、場合によっては水銀が陰イオンとして存在して土壌への吸着能を著しく低下させる可能性があることも示された。多成分のイオン共存下における、水銀化合物の動態の詳細については地球化学的な挙動を解析する必要性が今後の研究課題として挙げられるが、現段階においては本分野に対する知見のアウトプットとして、学術的な価値が高いものと考えられる。

（２）環境政策への貢献

＜行政が既に活用した成果＞

特に記載すべき事項はない。

＜行政が活用することが見込まれる成果＞

水銀汚染廃棄物や廃金属水銀の管理型最終処分場への埋立に係る追加措置である、上部隔離層や土壌吸着層（単独埋立の充填層）について、それぞれ一定の移動遅延効果が科学的な根拠をもって示されたことは、現行の処分方法の妥当性を主張する上で活用可能な成果である。また、上部隔離層や土壌吸着層のそれぞれに要求される物性値（透水係数：上部隔離層と分配係数：土壌吸着層）を考慮し、長期的な視野に立った廃水銀等の封じ込め戦略を行うことが可能であり、処分場の安全な運営の自己点検や、立地地域とのコミュニケーションにおいて、一つの科学的根拠として本解析結果を用いることができる。

また、本章で開発された水銀の最終処分にかかる長期的な環境安全性を評価可能な数値シミュレーションモデルならびに埋立地内の環境条件、廃水銀の安定化・固型化物に特化した反応・移動のパラメータセットを活用することで、現行の行政施策の妥当性に留まらず、将来的な技術導入や制度改正にともなう、環境安全性の向上や水銀に係る健康リスクの削減についても定量的に評価可能となると考えられる。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

7. 研究成果の発表状況

（１）誌上発表

＜論文（査読あり）＞

特に記載すべき事項はない。

＜査読付論文に準ずる成果発表＞

特に記載すべき事項はない。

<その他誌上発表（査読なし）>

特に記載すべき事項はない。

（２）口頭発表（学会等）

- 1) 永山宗一郎, 金井郁弥, 肴倉宏史, 遠藤和人, 大迫政浩, 香村一夫 (2015) 廃棄物埋立層に賦存する安定 Cs の挙動. 第 26 回廃棄物資源循環学会研究発表会, 同予稿集, 535-536
- 2) Ishimori H., Hasegawa R., Endo K., Sakanakura H., Ishigaki T. (2016) Evaluating Containment Performance for Stabilized and Solidified Waste Metal Mercury. The 9th International Conference on Combustion, Incineration/Pyrolysis, Emission and Climate Change (9th i-CIPEC), Abstracts, 9
- 3) Ishimori H., Hasegawa R., Sakanakura H., Endo K., Ishigaki T. (2016) Leaching and Volatilizing Behaviors in Stabilized and Solidified Waste Metal Mercury. The 9th Asia-Pacific Landfill Symposium, Proceedings of the 9th Asian Pacific Landfill Symposium
- 4) Ishimori H., Endo K., Ishigaki T., Yamada M. (2016) Barrier Performance of Geomembrane Liners for Inorganic and Organic Chemical Substances included in Landfill. The 9th Intercontinental Landfill Research Symposium, Abstracts, 114-115

（３）知的財産権

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

特に記載すべき事項はない。

（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

特に記載すべき事項はない。

８．引用文献

- 1) Barrow N.J., Cox V.C. (1992) The effects of pH and chloride concentration on mercury sorption, J. Soil. Sci., 43, 305-312.
- 2) Ravichandran M. (2004) Interactions between mercury and dissolved organic matter- a review, Chemosphere, 55, 319-331.
- 3) Yin Y., Allen H.E., Li Y., Huang C.P., Sanders P.F. (1996) Adsorption of Mercury(II) by soil: Effects of pH, Chloride, and organic matter, J. Environ. Qual., 25, 837-844.
- 4) Zhang H., Lindberg S.E. (1999) Processes influencing the emission of mercury from soils: A conceptual model, J. Geophy. Res., 104(D17), 21889-21896.
- 5) Yin Y., Allen H.E., Huang C.P., Sparks D.L., Sanders P.F. (1997) Kinetics of Mercury(II) adsorption and desorption on soil, Environ. Sci. Technol., 31, 496-503.

- 6) Liang P., Zhang C., Yang Y., Wang D. (2014) A simulation study of mercury release fluxes from soils in wet-dry rotation environment, *J. Environ. Sci.*, 26, 1445-1452.
- 7) Zhang J., Bishop, P.L. (2002) Stabilization/solidification (S/S) of mercury-containing wastes using reactivated carbon and Portland cement, *J. Hazardous Mat.*, B92, 199-212.
- 8) Leterme B., Blanc P., and Jacques D. (2014) A reactive transport model for mercury fate in soil—application to different anthropogenic pollution sources, *Env. Sci. Pollut. Res.*, 21, 12279-12293.
- 9) Gabriel M. and Williamson D. (2004) Principal biogeochemical factors affecting the speciation and transport of mercury through the terrestrial environment, *Env. Geoch. Health*, 26(3), 421–434.
- 10) Holley E.A., cQuillan A.J., Craw D., Kim J.P., and Sander S.G. (2007): Mercury mobilization by oxidative dissolution of cinnerbar (α -HgS) and metacinnabar (β -HgS), *Chem. Geol.*, 240, 313-325.
- 11) Fuhrmann M., Melamed D., Kalb P.D., Adams J.W., and Milian L.W. (2002): Sulfur Polymer Solidification/Stabilization of elemental mercury waste, *Waste Management*, 22, 327-333.
- 12) Yingjia Z., Lena Q.M., Bin G., Bonzongo J.C., Willie H., and Binhe G. (2012) Transport and interactions of kaolinite and mercury in saturated sand media, *J. Haz. Mat.*, 213-214, 93-99.
- 13) Schlüter K. (2000) Review: evaporation of mercury from soils. An integration and synthesis of current knowledge, *Environ. Geol.*, 39(3), 249–271.

Ⅱ- 6 水銀廃棄物の長期環境安全性の確保を可能にする最終処分方法に関する提言

[要旨]

水銀等の重金属を含有する廃棄物の最終処分において、長期間にわたって環境許容量以下に移動量を抑制可能であることを評価するために必要なシナリオ設定を行った。管理期間内ならびに管理期間終了以降における、有害物質等の洗い出しや不動態の程度、地圏（天然バリア）の移動抑制の機能、想定される施設構造の劣化を加味した上で、「自然過程シナリオ」においては、掘削、居住ならびに地下水移行の基本シナリオ、地表付近の埋設や水分浸透抑制時に懸念されるガス移行シナリオ、浸透した雨水の集排水設備を経由した河川等表面水への移行に関する湛水シナリオ、豪雨・排水不全時等の湛水シナリオ、また「人為事象シナリオ」においては、跡地利用用途の多様性を考慮した土地利用シナリオ、跡地利用時のガスによって発生する火災・爆発で生じる飛散シナリオなどを設定するべきであると考えられた。水銀等の有害物質を含む最終処分のあり方に関する提言をまとめた。「長期低フラックス型埋立」では、処分場もしくは埋立区画から直接的に気圏および水圏に有害物質を放出させず、地圏（天然バリア）内に留めることが必須であり、それを可能にするための、自然環境から隔離された立地が最低限の要件として示された。その上で、粘土ライナーなどを用いて地盤に近い構造で流体のフラックスを制御する措置を講じつつ、埋立物をあらかじめ鉱物に近い化学形態に転換し、有害重金属類の移動性を減ずることが求められる。雨水等の侵入で発生する移動フラックスについて、長期的に想定される最大値においても、生物圏へと移動フラックスが到達しないレベルに制御可能な地圏（天然バリア）の移動遅延機能が必要であり、その評価に基づいて施設の位置と埋立物の処理の方法にフィードバックさせる必要性が示された。

1. はじめに

本研究でこれまでに示した成果により、水銀廃棄物の環境安全な最終処分を達成するために、水銀化合物の化学的変換・物理的な封じ込めによる移動性の抑制、水分との接触抑制による溶出性の制限、遮水工ならびに保有水・浸出水の管理による周辺環境からの遮断等の重要性と有効性が確認された。一方で、この工法では従来の最終処分場管理のように、洗い出しによる濃度減衰を志向しておらず、埋立区画内に水銀を長期的に保存することとなる。しかし、水銀（あるいはその他の重金属類）は分解や減衰による消失がなく、鉱物化による不動態には地質学的な時間を要することから、数百年を超えるような長期間にわたって自然環境および生活環境から隔離し続けることは、人為的な構造物の劣化ならびに、管理者および管理情報の継代的な交代を考えると現実的ではない。最終処分場由来の水銀による健康リスクを低く制限する合理的な方法として、地圏を含めた自然地盤による移動遅延機能を活用し、水銀の環境中への移動量を許容量以下に維持できるような「長期低環境フラックス型埋立」の概念をⅡ-1において提唱した。

2. 研究開発目的

水銀等の重金属を含有する廃棄物の最終処分において、長期間にわたって環境許容量以下のレベルに移動抑制が可能であることを評価するためには、当該期間内に起こりうる人為的な開発行為や自然事象を想定したシナリオ設定が必要である。廃棄物最終処分場の安全性評価におけるシナリオを設定し、実際の適用・運用に向けた提案を行うとともに、水銀等の有害物質を長期的かつ環境安全に最終処分するための、技術および制度のあり方について提言することを目的とした検討を行った。

3. 研究開発方法

II-1 から II-5 で示された研究成果を踏まえて、廃棄物最終処分場の安全性評価におけるシナリオ設定を試みた。低レベル放射性廃棄物の埋設施設概念と安全性評価を参照し、廃棄物最終処分の現行の課題や対象とする廃棄物の特性を加味した上で、廃棄物最終処分場への合理的な適用について検討した。また、有害重金属等を埋め立てる最終処分場における長期的な封じ込め (Containment) 機能や長期低環境フラックス型埋立のあり方について、科学・学術面および行政・実務面からの討議を行う目的で有識者会合を開催し、提言をとりまとめた。有識者会合の出席者は、主催者（本研究課題担当者）として、石垣智基（代表：国立環境研究所）、山田正人（分担：国立環境研究所）、ならびに有識者として、東條安匡氏（最終処分場における有害物質の動態に関する専門家：北海道大学）、石井一英氏（最終処分場構造・遮断型最終処分場に関する専門家：北海道大学）、吉田英樹氏（最終処分場の遮水・隔離機能に関する専門家：室蘭工業大学）、高岡昌輝氏（水銀廃棄物管理に関する専門家：京都大学）、ならびに重松賢行氏（水銀廃棄物管理に関する行政制度担当者・本課題行政推薦課担当者：環境省）である。

4. 結果及び考察

（1）廃棄物最終処分場の安全性評価におけるシナリオ設定と実際の適用に向けて

非放射性である廃棄物の最終処分場における操業中の安全性評価は、環境影響評価の枠組みで行われる。低レベル放射性廃棄物埋設処分と廃棄物最終処分における安全性評価においては、施設の維持管理を終える時点に関する概念が最も大きな違いとして挙げられる。すなわち低レベル放射性廃棄物の埋設処分においては管理期間の終了、ならびに廃棄物最終処分においては廃止手続きに相当する時点のとらえ方に関する違いであるといえる。

放射性廃棄物の有害な特性である放射能は、時間とともに減衰することから、管理の終点を明確に定めることが可能である。一方で、廃棄物の場合は、管理期間内の有害物質の洗い出しによる低減や不働化が生じていることを、浸出水中における当該物質の濃度減少を通じて間接的に確認できるとみなしており、維持管理を停止したとしても、開発行為等によって土地の形質を改変しない限り、残留している有害物質の環境中への漏出は生じないという前提で、廃止を可能にしている。しかし、廃棄物最終処分場は、覆土および遮水工等の人工バリアのみを隔離の機能として設定しており、天然バリアである周囲地質の機能、特に土壌等との収脱着による移動遅延についてはまったく考慮に入っていない。重金属類等の有害物質を主体とする廃棄物の最終処分場における、廃止後を含めた長期的な安全性評価においては、操業中ならびに廃止後の有害物質等の洗い出しや不働化の程度と、周囲地質の移動遅延および抑制の機能を評価した上で、廃止後に想定される人為的構造物の劣化を考慮しながら、「自然過程シナリオ」ならびに「人為事象シナリオ」を設定することが肝要である。

廃棄物最終処分場の安全性評価に係るシナリオ設定において、「自然過程シナリオ」では、第一に有害物質の地下水への移行状況、ならびに土地利用方法を踏襲することが妥当である（「基本シナリオ」）と考えるが、廃棄物最終処分場で有害物質を上方に移動させる主要なメカニズムとして、ガス移動が存在することに留意する必要がある（「ガス移行シナリオ」）。特に水銀は揮発しやすく、ガス状水銀として上方に移動し、埋立地ガスに含有された形で大気放出される。これは、水分浸透を抑制する条件下において顕著であり（II-3 参照）、全球的な水銀放出量の削減という水俣条約の本来の目的を鑑みると、維持管理上も安全性評価の上でも無視できない機構であると考えられる。また、水を媒介した汚染の経路としては、雨水や地下水の浸透による地下水への移行（「基本シナリオ」）だけでなく、豪雨・排水不全時等の湛水や、遮水工上に滞留した保有水の集排水設備を通じた河川等の表面水への移行（「湛水シナリオ」）を考慮する必要がある。

「人為事象シナリオ」については、最終処分場の跡地を利用する際の、掘削等を伴う開発行為は多様であり、例えばその深度や面積に応じた「土地利用シナリオ」の設定が必要であると考えられる。また、跡地もしくはその周辺において居住用途での土地利用が行われる場合には、安全性の評価は大きく変わることになる。さらに、開発行為にあたっては、埋設された廃棄物層および遮水工を攪乱することによる有害物質の地下水や表面水への漏出リスクの増加だけではなく、滞留した埋立地ガスによる火災や爆発による飛散のリスクがあること（「飛散シナリオ」）にも留意する必要がある。

（２）水銀等の有害廃棄物を対象とした長期低環境フラックス型埋立の課題と提言

１）有識者会合の概要

有識者会合の開始にあたっては、本課題の概要について説明がなされ、会議の目的として長期的に環境安全な最終処分方法について現行の制度にとらわれず、将来的なあり方について提言するという趣旨が説明された。

続いて、高岡氏からは、平成 29 年度から開始した環境研究総合推進費の研究課題である「廃水銀処理物の長期適正管理のための地上保管対策に関する研究（3-1701）」について紹介がされた。水銀の最終処分の課題として、水銀のような有害廃棄物の地上保管後の処分は、新たな有害廃棄物処理の制度として捉え、用地選定から考える必要があること、その場合には、高レベル放射性廃棄物と同様の考え方が必要であるが、放射性廃棄物と比べて水銀廃棄物は減衰が期待できず時間が解決しないこと、等から封じ込め＋超長期のシナリオでのシミュレーションによる評価が必要であることが示された。本来的には、生物圏（いわゆる Biosphere）から離れた場所（ドイツの廃岩塩鉱など）に処分することが理想であるが、我が国の場合は該当するような安定地盤の活用は困難であり、遮断型最終処分場や管理型最終処分場を運用することになるが、その場合実質的に廃止が不可能となるため、国の関与を強める必要があることが、指摘された。

重松氏からは、水銀に関する処分方法について、国における施策の現状と課題について情報提供がされた。水銀廃棄物の長期管理における技術的な課題の例として、モニタリング等を含む適正な長期管理の方法、処分場廃止の判断基準、長期的な安定性・周囲環境への影響防止対策、ならびに水銀の特性に考慮した他の重金属類等有害物質の埋立との整合が挙げられた。

山田からは「長期低フラックス型埋立」の概念について説明があり、その確立のための技術的な課題として、天然バリアの機能（受容可能な汚染フラックス）を評価すること、管理終了期間後の時系列の封じ込め機能の変遷（破壊）と元素の固定化現象を評価して、受容可能な汚染フラックスに制御できるような固定化の方法や施設構造に反映させることが挙げられた。

吉田氏からは、我が国の廃棄物最終処分場で広く採用される人工遮水シートではなく、粘土ライナーを基本とし、地下水中の汚染物最大許容濃度を設定する欧米の封じ込め型埋立（**Containment Landfill**）の考え方が示され、それに基づいた遮水工からの漏水汚染シミュレーションについて紹介がされた。長期間にわたる遮水健全性の確認のためには、地下水における塩素イオン濃度の監視が合理的であること、および漏水汚染シミュレーションを活用して汚染が疑われる水質レベルの検討が必要であること、が提案された。また、埋立地から放出されやすい汚染物質については、施設の維持管理期間中に放出のピークがあったほうがよいこと、等が示された。

東條氏からは、最終処分場を自然界の気圏、水圏、地圏である **Final Sink**（「物質循環と環境のシンク」等と訳される、見かけ上最終的な物質の移行先のこと）へと物質が還元される過程にある一次的なシンク（**Temporary Sink**）として位置づけることの妥当性と、その機能のあり方について提議がなされた。論点としては、水銀等の有害重金属のゆるやかな環境放出を許容して自然還元する場合、重金属の含有量が高く放出

ポテンシャルが高いものについて、あらゆるシナリオで移動遅延や抑制が可能となる状態や条件に関する蓋然性、ならびに微量であっても放出を許容できない物質群の一種としての水銀化合物の管理と、その永久的な管理における地上の施設と地中の施設の合理性・安全性の比較に関する提言がなされた。水銀化合物を地中の施設を用いて管理することを想定した場合、例えば硫化物鉱石の廃鉱山は「Final Sink」と同様にみなせること、次世代への（危険性を含めた）情報共有を継続するためには、地上管理施設に優位性があること、等が提案された。

石井氏からは、将来の最終処分システムのあり方として、まず、不活性な安定物に対する非汚染放出型の埋立地と、それ以外の制御汚染放出型の埋立地という整理が必要であることが示された。その上で、最終処分場には将来再生可能な資源をストックする場所としての機能も同時に求められていることから、保管埋立から制御汚染放出への移行のスパンおよびタイミングを考える必要性についても指摘がなされた。さらに、埋立対象となる廃棄物は年々減少し、それに伴い最終処分場の超延命化が求められていることから、降水量の増加等に対応した浸出水処理施設のリニューアル、機能検査等を行う監査法人の仕組み、長期にわたり維持管理するための基金の設立などの支援体制構築が必要であることが示された。

2) 長期低環境フラックス型埋立の実現に向けた技術的提言

有識者会合における議論を通じて合意された長期低フラックス型埋立の概念、ならびに水銀等の有害重金属を含む廃棄物の長期的に環境安全な最終処分に関する提言を以下に示す。

- ・廃棄された有害重金属類については地圏における鉱物学的な安定化が「Final Sink」に相当すると考えられる。しかし、鉱物学的な安定化に至るには数千年単位の時間を要するため、それまでの期間においては有害重金属類の移動を想定する必要がある。この移動現象を緩和するとともに、生物圏（Biosphere）に達しないように制御する技術システムが、長期低フラックス型埋立の基本概念である。

- ・有害重金属類を生物圏（Biosphere）から隔離して管理（保管および処分）するためには、有害物質の移動範囲を地圏（天然バリア）の層内に留める必要がある。そのため、あらゆる自然過程シナリオおよび人為事象シナリオにおいて、施設から気圏へのガス経由での直接的な移動（放出）と、施設から水圏への表流水や地下水経由での直接的な移動（放出）は回避されなければならない。これを満たす、大気、地表ならびに地下水帯水層から隔絶された施設の立地を選定することは、環境安全性を確保する上で最低限の要件である。

- ・有害重金属類の最終処分場から地圏への移動フラックスは、あらゆる自然過程シナリオおよび人為事象シナリオにおいて、天然バリアである地圏において物質が保持され、生物圏（Biosphere）に達することがないように、制御されなければならない。物質の移動は、ガスまたは水といった流体によって生ずるが、移動フラックスの大きさは、埋立物に含まれる有害重金属類の量、埋立物からの揮発および溶出のしやすさ、流体のフラックスの大きさによって決定される。すなわち埋立物の質、埋立区画と最終処分場の位置、最終処分場の構造、および管理期間等が、移動フラックスの大きさを定める技術上の制御因子である。

- ・通常の管理型最終処分場においては、埋立物に含まれる有害重金属類濃度が小さいため、雨水等に起因する大きい流体のフラックスを許した上で、埋立区画を地表付近に設置し、遮水工、集排水設備、ならびに浸出水処理という技術を導入することで、有害重金属類の生物圏（Biosphere）への到達を制御している、と捉えることが可能である。

・埋立物に含まれる有害重金属類濃度が大きい場合において、移動フラックスを緩和する方策としては、まず、雨水等の内部浸透を防ぐとともに、埋立層内保有水の地下への漏出を防ぐ堅牢な施設構造により、流体のフラックスを遮断し、隔離することが考えられる。現在規定されている、廃金属水銀の安定化・固型化物を管理型最終処分場に処分する場合の上乗せ基準のうち、水分浸透制御と埋立区画外への浸透水漏出防止の部分はこの方策に近いと考えられる。この方法による制御は、移動フラックスが生物圏（Biosphere）に達しない地層内もしくは深度に埋立区画が設置された場合には安定した機能を発揮すると考えられるが、それ以外の場合には、施設の経年劣化や自然または人為的な事象による構造物の破壊が、維持管理によって回復可能であることが機能発揮の前提となる。すなわち、移動フラックス制御の有効性は施設構造の健全性が保全される期間内に限定されており、長期的な安全性確保の観点からは「Final Sink」ではなく保管に等しい管理と捉えられるべきである。こうした管理条件下において、有害重金属類の生物圏（Biosphere）への到達を防ぐためには、保管期間の間に埋立物からの有害重金属類の移動性（揮発および溶出）を減ずる物理化学的な変換が期待できるか、もしくはそれを促す技術が開発・導入されること、あるいは数百年以上の単位（少なくとも人間の文明が存在すると想定される将来）において維持管理（前述の、施設構造の劣化や破壊からの機能回復作業）を継続可能とするような社会制度、例えば既存の歴史的建造物保全のような枠組みを構築する必要があると考えられる。

・埋立物に含まれる有害重金属類濃度が大きい場合に、移動フラックスを緩和するもう一つの方策としては、粘土ライナーなどを用いて地盤に近い構造で流体のフラックスを制御する措置を講じつつ、埋立物をあらかじめ鉱物に近い化学形態で安定化・固型化し、有害重金属類の埋立物からの移動性（揮発と溶出のしやすさ）を減ずることである。この場合、平時ならびに自然または人為的な事象による流体の浸透に伴って、一定程度の移動フラックスが生ずるため、長期的に想定される最大フラックス時においても生物圏（Biosphere）へ移動フラックスが到達しないレベルに制御可能な地圏（天然バリア）の有害重金属類の保持機能が必要となり、その評価に基づいて施設の位置と埋立物の処理の方法にフィードバックさせる必要がある。長期低フラックス型埋立はこの安全性評価に基づいて設計される技術システムである。

5. 本研究により得られた成果

（1）科学的意義

水銀等の重金属を含有する廃棄物の最終処分において、長期間にわたって環境許容量以下に移動量を抑制可能であることを評価するために必要なシナリオが提案された。自然過程シナリオおよび人為事象シナリオにおいて、検討が必要とされた事項の多くはこれまで廃棄物最終処分場の安全管理において欠落していた視点でもあり、同時に監視手法や観測情報が不足している項目でもある。本研究の成果を通じて、長期的な安全管理に必要な評価項目として指摘された事項について、今後科学的な知見および実用的な情報が集積されていくことが期待される。また、有害物質の生物圏への移動量を許容可能な範囲に抑制するために必要な、最終処分所の立地、構造設計、埋立前処理、維持管理に関する技術的な要素とその組み合わせに関する提言は、有害物質を含む廃棄物最終処分場の今後のあり方を検討する上で活用されるべき、科学的な見地からの情報提供であると考えられる。いずれも、水銀をはじめとする有害重金属類の新しい最終処分方法の概念とその評価方法の提案を通じて、新たな廃棄物処理分野における技術研究課題を示すものであるといえる。

（2）環境政策への貢献

＜行政が既に活用した成果＞

特に記載すべき事項はない。

＜行政が活用することが見込まれる成果＞

水銀廃棄物の長期環境安全性の確保を可能にする最終処分方法について、封じ込めのみではなく天然バリアとしての地圏を含めた環境で許容される移動量（環境への放出フラックス）の制御を志向した長期低環境フラックス型埋立の確立に向け、災害・事故や人工構造物の劣化や破壊がありうるものとして維持管理・安全対策を検討するためのシナリオを提案した。具体的には、長期的な環境安全を維持するための適正な施設構造、維持管理、モニタリング、跡地利用の枠組と、それを達成するための以下の評価シナリオの設定が提案された。

- （１）現行の土地利用踏襲を想定した地下水移行の基本シナリオ、ガス移行シナリオ
- （２）浸透した雨水の集排水設備を経由した河川等表面水へ移行する湛水シナリオ
- （３）豪雨・排水不全時等の湛水シナリオ、跡地利用用途の多様性を考慮した土地利用シナリオ
- （４）跡地利用時のガスによって生じる火災・爆発に伴う飛散シナリオ

これらは、将来的な最終処分の枠組みの検討・再構築もしくは再編にあたって活用される情報であることはもちろんのこと、現行制度において規定されている水銀廃棄物の最終処分にあたっての環境安全性評価や、将来的に必要な施設構造の修復・回復作業等の維持管理の必要時期、頻度、コストを算定する際にも有益な情報として活用されるものとして期待される。

また、長期的に水銀を含む重金属類の環境移動量を抑制するための最終処分方法に関して技術的な提言がとりまとめられた。いずれの最終処分方法についても、その概念は、水銀をはじめとする有害重金属類の管理に関する制度の再構築に資するものである。水俣条約の発効により水銀および水銀廃棄物の管理体制の再構築が図られているところであるが、有害廃棄物全体についても社会歴史的背景および経済的状況を踏まえて、時代に適合した形式での最終処分のあり方が問われていることから、本研究成果を通じて提供された知見を活用した上で合理的かつ現代的な長期保管および最終処分の枠組み作りの推進が期待される。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

7. 研究成果の発表状況

（１）誌上発表

＜論文（査読あり）＞

特に記載すべき事項はない。

＜査読付論文に準ずる成果発表＞

特に記載すべき事項はない。

＜その他誌上発表（査読なし）＞

特に記載すべき事項はない。

（２）口頭発表（学会等）

- 1) 山田正人, 石垣智基 (2017) 最終処分場の長期安全性を評価するためのシナリオについて. 第 38 回全国都市清掃研究・事例発表会, 講演論文集, 233-235
- 2) Yamada M., Ishigaki T. (2017) Aftercare method by semi-aerobic concept. Sardinia 2017: 16th International Waste Management and Landfill Symposium

(3) 知的財産権

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) 有害廃棄物処理技術展シンポジウム(2017 年 10 月 19 日、科学技術館、来訪者：処理事業者・技術者・一般等 1,500 名) において、研究成果の紹介「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」

(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

特に記載すべき事項はない。

Ⅲ. 英文 Abstract

Proposal of Disposal Standard for Long-term Environmentally-Sound Management of Mercury Waste

Principal Investigator: Tomonori ISHIGAKI
 Institution: Center for Material Cycles and Waste Management Research
 National Institute for Environmental Studies
 16-2, Onogawa, Tsukuba, 305-8506 Ibaraki, Japan
 Tel: +81-29-850-2389 / Fax: +81-29-850-2016
 E-mail: ishigaki@nies.go.jp

Cooperated by: Kitasato University and Osaka University

[Abstract]

Key Words: Mercury, landfill, Environmentally Sound management, Stabilized and Solidified piece, Methylation, Long-term low flux landfills

This study elucidated the long-term behavior of mercury that was converted to mercury sulfide and solidified in sulfur polymer under the landfilled condition. Solubilization and evaporation of mercury from the solidified piece is dominated by direct solubilization and inner diffusion mechanisms. Apparent distribution coefficient was reduced by increase of soil moisture, suggesting that the presence of moisture may enhance the migration of mercury through the solubilization, desorption, and re-volatilization of dissolved mercury. Adsorption rates of mercury to bentonite and granite soil are higher than those to zeolite, silica sand, and kaolinite.

Column experiment simulating the landfilled condition revealed that the release (leaching and evaporation) of mercury from solidified piece was very little under the monofill with granite soil. Effective containment of mercury-consisting waste was achieved by the stabilization/solidification process and the monofill-type management of landfill. Granite soil could effectively delay the migration of mercury even though little mercury released from solidified piece. Most of released mercury was caught at granite layer but slowly migrated by results of combined mechanism of adsorption, desorption, and volatilization. Penetration control must be essential to minimize the mercury emission from landfills to the environment though gaseous emission should be taken into account.

It was revealed that gene coding mercury methylation (*hgcAB*) is not frequently distributed in waste landfills. *hgcAB* gene was detected from only a few samples that derived from landfills containing mercury waste. Some sulfate-reducing bacterium isolated from landfills possessed *hgcAB* gene, indicating the existence of potential of mercury methylation under reducing condition in landfills. In contrast, *hgcAB* gene was not detected from experiments of monofill of solidified piece. Reduction of heterotrophic bacterial activity must be effective to control the potential of mercury methylation in landfills.

The numerical model that can express the fluid flow with transportation and chemical reaction of mercury in landfills revealed that the penetration control increased the concentration of mercury in moisture and gas whereas the emission of mercury can be reduced. Adsorption layer is essential to attenuate the concentration peak. It delayed the migration for more than 5,000 year under the assumption of designed engineering function is not deteriorated.

Finally, the concept of “long-term low flux landfills” that satisfies acceptable level of flux to biosphere was proposed. It must be achieved by mineralogical stabilization by pretreatment and geological barrier. Scheme of evaluation of long-term environmental safety of landfills was suggested in accordance with future deterioration of artificially engineered function.