

環境リスクを踏まえた回収水銀の長期保管材に求められる拡散係数に関する検討

九州大学 学生会員 ○高取 佑 正会員 高橋 史武 島岡 隆行

1. 背景

近年世界的な環境中の水銀汚染を危惧する声を受け、国際的に水銀の使用量を削減しようとする動きが活発化している。国連環境計画 (UNEP) は水銀の使用量削減を目指した法律を定めるよう各国に呼びかけており、アメリカや EU では水銀の輸出禁止に加えて回収水銀の安全保管に関する法案を制定する等、その動きは顕著である。回収水銀を長期保管するにあたり、ステンレスなどの金属材料を保管材として用いた場合はアマルガム化による腐食が生じる。よって保管材にはセメントやベントナイトなどの非金属系材料を金属材料と併せて用いることが必要である。本研究は、環境リスクの観点からこれらの保管材に求められる性能を導き出そうとするものである。

2. 目的

本研究では、水銀の長期保管による環境リスクが最も大きくなる状況、すなわち水銀の保管容器が地下水中に曝露される状況を想定する。そして、保管材中を水銀が拡散移動することで保管容器から地下水へと溶出するに至り、メチル化や生物濃縮を受けて最終的に人間への曝露に至るシナリオモデルとする。そして水銀の長期保管による環境リスクを評価した上で、これをもとに保管材に求められる性能（許容拡散係数）を明らかにすることが本研究の目的である。具体的には①保管材中の水銀の拡散移動、②各環境媒体（地下水、淡水(海水)、底質）でのメチル化及び脱メチル化反応、③メチル水銀と無機水銀の環境媒体への分配、④メチル水銀の生物濃縮、⑤魚介類の摂取による水銀曝露について各過程をモデル化し(図 1)、環境リスクが顕在化するまでの時間を求める。そして、これをもとに保管材に許容され得る拡散係数を評価する。

3. モデルの構築及び結果の考察

3.1 想定する水銀の溶出・形態変化・分配・濃縮・摂取モデル

図 1 に示したシナリオでの各過程について説明する。

(1) 保管材中での拡散移動

保管材への地下水浸透による移流は考慮せず、拡散のみ考慮した。保管材厚さは 20cm とした。

(2) 無機水銀及びメチル水銀の土壌・底質への吸着

土壌への水銀吸着容量が不明であること、土壌への水銀吸着もそれが長期間続けば最終的に吸着破過に至ることをふまえ、無機水銀及びメチル水銀の土壌への吸着を本研究では考慮しないこととした。

(3) 水銀のメチル化及び脱メチル化反応

水銀のメチル化及び脱メチル化反応は主に微生物活動によって進行し、一次反応とした場合での各反応の速度定数が報告されている^[1-3]。底質中でのメチル化速度係数 (K_m) は $0.001 \sim 0.13 [\text{day}^{-1}]$ の間であり、本研究では報告値の幾何平均より地下水での係数を $0.0066 [\text{day}^{-1}]$ 、淡水(海水)での係数を $0.033 [\text{day}^{-1}]$ とした(表 1)。また、脱メチル化速度係数 (K_{dm}) は $0.0004 \sim 0.53$ の範囲にあり、同様に幾何平均から地下水での係数を $0.033 [\text{day}^{-1}]$ 、淡水(海水)での係数を $0.042 [\text{day}^{-1}]$ とした(表 2)。

(4) 底質・淡水(海水)への分配

地下水を通じて湖沼や海へ到達した水銀は一部が底質へと沈降し、底質中でメチル化及び脱メチル化反応を受ける。また、底質中の水銀の一部は淡水(海水)へ再び溶出し、淡水(海水)中の水銀の一部は底質へ沈降する。これらの再溶出、沈降挙動は概ね分配係数に支配されると想定してモデル化した。表 3 に主な報告値を示す。地下水を通じて湖沼(海)へ流入した無機水銀、メチル水銀の一部が底質へ沈降する場合の分配係数を報告値の幾何平均より $39808, 19952 [-]$ とし、底質中の水銀が再溶出ないしは淡水(海水)中の水銀が底質へ沈降する場合の分配係数を無機水銀で $125075 [-]$ 、メチル水銀で $5908 [-]$ とした。

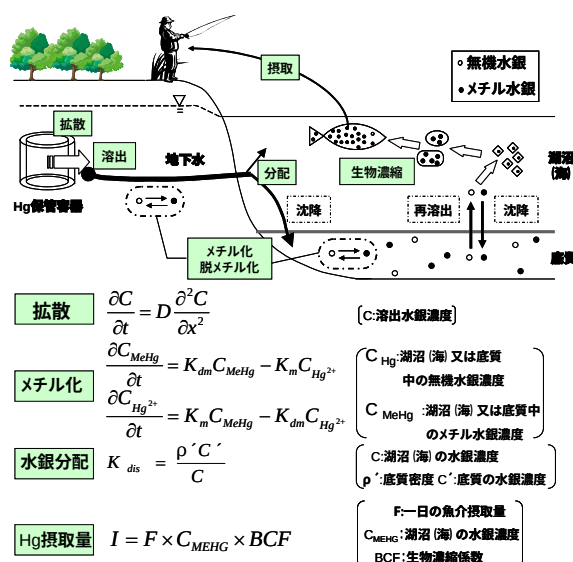


図 1 水銀の溶出・形態変化・分配・濃縮・摂取モデル

表 1 メチル化速度係数

文献	メチル化速度係数[day ⁻¹]	備考
[1]	(0.0002~0.004) ± (0.0004~0.00)	海水域の底質中
	(0.0004~0.002) ± (0.0006~0.002)	淡水域の底質中
	0.02 ± 0.02	淡水域の底質中
[2]	0.0025~0.027	海水域の底質中
[3]	0.0055~0.012	淡水域の底質中
	0.034~0.13	淡水域の底質中
	0.0009	土壌中
本研究	0.0066	淡水域の底質中
	0.0033	海水域の底質中

表 2 脱メチル化速度係数

文献	脱メチル化速度係数[day ⁻¹]	備考
[1]	(0.07~0.54) ± (0.08~0.31)	海水域の底質中
	(0.02~0.05) ± (0.006~0.06)	淡水域の底質中
	0.12 ± 0.06	淡水域の底質中
[2]	0.000000132~0.00345	海水域の底質中
[3]	0.09~0.53	淡水域の底質中
	0.0004~0.17	淡水域の底質中
	0.097	土壌中
本研究	0.033	淡水域の底質中
	0.042	海水域の底質中

(5)生物濃縮

メチル水銀はその強い残留性から、生態系食物連鎖を通して生物濃縮を受ける。表 4 に生物濃縮係数の主な報告値を示す。本研究では報告値の幾何平均より 50691[-]とした。

(6)水銀の曝露及びリスク評価

保管容器まわりを通過する地下水の流速について、報告されている地下水流速のなかでは遅い流速である状況を想定し、 $1.0 \times 10^{-6} [\text{m/d}]$ [16]とした。湖沼(海)への地下水流入の状況については、地下水流入断面積 $1.0 [\text{m}^2]$ に対して 10km 四方 ($1.0 \times 10^8 \text{m}^2$) の湖沼(海)が対応するケースを想定した。そこでの魚介類を日本人の一日あたり平均魚介類摂取量である 96g 摂取するとして水銀の摂取量を求め、耐用摂取量との比較を行った。WHO による耐用摂取量は $1.6 [\mu\text{g/kg/week}]$ であり、摂取量が耐用摂取量を超過するまでの時間をモデルにより求めた。以下、超過するまでの時間をリスク顕在化時間と呼ぶこととする。

3.2 モデルの感度解析

拡散係数を $1.0 \times 10^{-14} [\text{m}^2/\text{s}]$ としたとき、リスク顕在化時間は 1411 年と計算された。ここで、表 1~4 で示した各パラメータを 0.1~10 倍の範囲で変化させ、リスク顕在化時間がどの程度変化するか検討した(表 5)。①湖沼(海)でのメチル水銀の沈降・再溶出における分配係数、②底質中でのメチル化速度係数及び③脱メチル化速度係数、④生物濃縮係数が強い影響を持ち、これらの値を変化させたときにリスク顕在化時間は 200~800 年程度変化した。一方、他のパラメータでは 1~7 年程度変化しただけであった。分配係数(①)が小さい、メチル化速度係数(②)が大きい、脱メチル化速度係数(③)が小さい、生物濃縮係数(④)が大きいほどリスク顕在化時間が短くなる傾向を示す。よって環境リスクを踏まえて回収水銀の保管材に求められる拡散係数を評価するにあたっては、特にこれらのパラメータについて保管現場及び水銀曝露水域での状況に応じた値を用いることが重要である。とりわけ生物濃縮係数(④)は大きな桁幅の範囲で報告されており、地域や環境条件ごとに様々な値を有することを考慮する必要がある。

3.3 保管材の拡散係数とリスク顕在化時間

水銀の保管材としてはセメントやベントナイト等が候補に挙げられ、拡散係数はセメントで $1.0 \times 10^{-14} [\text{m}^2/\text{s}]$ 、ベントナイトで $4.0 \times 10^{-13} [\text{m}^2/\text{s}]$ と報告されている [17]。そこで、保管材の拡散係数を $1.0 \times 10^{-12} \sim 1.0 \times 10^{-15} [\text{m}^2/\text{s}]$ の範囲に想定したとき、保管容器からの水銀溶出によるリスク顕在化時間を上記のモデルにて計算した(図 2)。拡散係数が $1.0 \times 10^{-14} [\text{m}^2/\text{s}]$ 以上では約 1400 年以内にリスクが顕在化し、少なくとも 10000 年以上リスクを抑制するには拡散係数を $1.0 \times 10^{-15} [\text{m}^2/\text{s}]$ 以下とする必要がある。上記のセメントやベントナイトだけでは保管材として不十分な可能性が示唆され、適切な保管材厚さの確保やより小さな拡散係数を有する保管材等を検討せねばならない。

4 まとめ

将来的に回収した水銀を長期保管する必要があることから、保管材に求められる拡散係数を環境リスクの観点から評価した。水銀の溶出・化学反応・濃縮・摂取モデルを構築し、リスク顕在化時間を計算した。リスク顕在化時間を少なくとも 10000 年以上保証するには保管材の拡散係数を $1.0 \times 10^{-15} [\text{m}^2/\text{s}]$ 以下とする必要があり、セメントやベントナイトだけでは保管材として不十分である可能性が示唆された。

[参考文献]

- 1) A. Deott et al., *Environ. Sci. Technol.*, Vol.42(1), 153-158 (2008)
- 2) A. Heyes et al., *Mar. Chem.*, Vol.102,134-147(2006)
- 3) J.E. Gray et al., *Environ. Sci. Technol.*, Vol.38(16), 4285-4292 (2004)
- 4) C.R. Hammerschmidt et al., *Mar. Chem.*, Vol.109(1-2), 165-182 (2008)
- 5) R.P. Mason et al., *Water Res.*, Vol.32(2), 321-330 (1998)
- 6) B.F. Lyon et al., *Chemosphere*, Vol.35(4), 791-808 (1997)
- 7) S. Halbach, *Arch. Toxicol.*, Vol.57(2), 139-141 (1985)
- 8) R.C. Back et al., *Water Air Soil Pollut.*, Vol.80(1/4), 931-938 (1995)
- 9) C. Amanda et al., *Sci.Total Environ.*, Vol.262, 37-47 (2000)
- 10) J.R. Ikingura et al., *Sci. Total Environ.*, Vol.234(1) 109-118 (1999)
- 11) R.C. Back et al., *Water Air Soil Pollut.*, Vol.80(1/4), 931-938 (1995)
- 12) C. Amanda et al., *Sci. Total Environ.*, Vol.262, 37-47 (2000)
- 13) J.P. Coelho et al., *Coastal and Shelf Science*, Vol 69(3-4), 629-635 (2006)
- 14) W. Baeyens et al., *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, Vol.45(4), 498-508 (2003)
- 15) J.R. Ikingura et al., *Sci Total Environ.*, Vol.234(1), 109-118 (1999)
- 16) 大谷具幸 他, 日本地熱学会誌, Vol.29(4), 203-210 (2007)
- 17) M. Svensson et al., *Journal of Hazardous Materials*, Vol.142, 463-467 (2007)

表 3 分配係数

文献	分配係数[-]	備考
[4]	2884	水底堆積物-水
[5]	794.3-501187	粒子状水銀
[6]	650-110000	水底堆積物-水
[7]	2.541	オクタノール
本研究	39808	無機Hg(湖沼(海))
	19952	MeHg(湖沼(海))
	125075	無機Hg(底質)
	5908	MeHg(底質)

表 4 生物濃縮係数

文献	生物濃縮係数[-]	備考
[8]	4000-85000	-
[9]	20000-50000	水中MeHg濃度
[10]	6395-35000	水中MeHg濃度
[11]	3162-12589254	水中MeHg濃度
[12]	416869-2951209	水中MeHg濃度
[13]	10000-70000	水中MeHg濃度
[14]	28184-117490	水中MeHg濃度
[15]	10000-22000	水中MeHg濃度
本研究	50691	-

表 5 各パラメータを変化させた場合でのリスク顕在化時間

パラメータ	環境	設定値	操作倍率	リスク顕在化時間[年]
基準設定値の場合				1411
メチル化速度定数 [day ⁻¹]	地下水	0.006558	$\times 10$ $\times 0.1$	1404 1413
	淡水(海水)	0.003269	$\times 10$ $\times 0.1$	1225 2177
脱メチル化速度定数 [day ⁻¹]	地下水	0.032575	$\times 10$ $\times 0.1$	1413 1404
	淡水(海水)	0.042469	$\times 10$ $\times 0.1$	2177 1225
無機水銀分配係数 [-]	地下水からの流入	39808	$\times 10$ $\times 0.1$	1412 1412
	湖沼(海)の底質	125075	$\times 10$ $\times 0.1$	1411 1412
メチル水銀分配係数 [-]	地下水からの流入	18852	$\times 10$ $\times 0.1$	1411 1412
	湖沼(海)の底質	5908	$\times 10$ $\times 0.1$	2249 1188
生物濃縮係数 [-]	淡水(海水)	50691	$\times 10$ $\times 0.1$	1188 2249

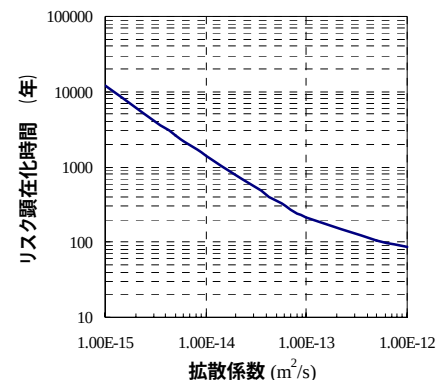


図 2 拡散係数とリスク顕在化時間