

(41) 回収水銀の保管容器用保護材に求められる拡散係数の水銀摂取モデルによる評価

高橋 史武^{1*}・高取 佑²・島岡 隆行¹

¹九州大学大学院 工学研究院 環境都市部門 (〒819-0395 福岡県福岡市西区元岡744)

²九州大学大学院 工学府 都市環境システム工学専攻 (〒819-0395 福岡県福岡市西区元岡744)

* E-mail: f-takahashi@doc.kyushu-u.ac.jp

水銀の国際的規制に伴い、将来的には回収水銀の長期保管が社会的に求められる。本研究では保管器の保護材保護材にどの程度の拡散係数が求められるか水銀摂取モデルをもとに検討した。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、すなわち保管容器が地下水中に曝露され、水銀が保管容器から地下水へ溶出し、輸送過程で物理、化学、生物学的反応および生物濃縮を経て最終的に人間への曝露に至るシナリオを想定し、モデルを構築した。モデルの感度解析により、湖沼(海湾)での淡水(海水)一底質間の分配係数(メチル水銀)、生物濃縮係数などが水銀摂取量に大きな影響を与えた。健康リスクを10000年以上許容範囲内に抑えるためには、セメントやペントナイトでは不十分である可能性が示唆された。

Key Words : Mercury, Reposition, Transportation, Intake risk, Model calculation

1. 背景

近年、水銀が地球規模で拡散・移動し、生物濃縮に伴って看過できない健康リスクを引き起こすことが懸念されつつある。国連環境計画 (UNEP) では2003年よりMercury program^[1]をスタートさせ、水銀の国際的な管理・規制に向けて取り組み始めている。水銀の管理・使用規制を国際的に進めたとき、使用後に回収された水銀を環境安全な方法で長期保管していく必要が生じる。Mercury program^[1]ではこれを水銀対策の優先分野の一つとしており、欧米の行政レベルではすでにこの問題について意識されはじめている。例えばアメリカ合衆国では、2002年9月に水銀温度計の段階的廃止、EPAへ水銀回収プログラムへの予算措置などを命じる法案 (Mercury reduction act of 2002, S. 351) が上院で可決されている。EUでは2005年1月に欧州委員会 EU mercury strategy (欧州水銀戦略) が採択されており、その中のaction 5 (2011年までに欧州からの水銀輸出の禁止) やaction 9 (塩素アルカリ工業からの回収水銀の保管) を実施するための法案 (COM(2006) 636final) が欧州委員会より提案された状況にある。

アメリカでの未使用ないしは回収水銀の保管例^[2]を挙

げると、国防総省がインディアナ州ニューハーベン (New Haven)、オハイオ州ワーレン (Warren)、ニュージャージー州ソマービル (Somerville) の3カ所で約4436トンの余剰水銀 (ゼロ価の金属水銀) を保管している。エネルギー省では4.5トンの水銀汚染廃棄物や145トンの回収水銀を保管している。また、テネシー州オークリッジ (Oak ridge) の中性子源研究センターでは中性子源として23トンの水銀を保管している。クロロアルカリプラントや水銀回収プログラムを通じて回収される水銀を合わせると、将来的には現状の約3倍となる15000トン程度の水銀を回収、保管する必要があると見込まれている。水銀保管に用いられている容器は76ポンドフラスコ (内容積3L程度、34キログラムに相当) か1トンコンテナである。76ポンドフラスコは鋳鉄かステンレススチール製であり、金属水銀を封入したフラスコをドラム缶内に梱包して保管している。すでに50年程度の保管実績があるが、長期保管とは見なされていない。スウェーデン環境保護局でも本研究同様に回収水銀の長期保管方法について検討を行っており、地中保管を候補としている^[3]。1000年以上の環境安全な保管を目標に、放射性廃棄物の高深度埋設保管が水銀の長期保管でも参考モデルになるとしている。ただし、回収水銀に対しても放射性廃棄物と同様に保管技

表-1 水銀による腐食事例^[4, 5]

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

術の開発に多額の資金を投じる必要があるかは疑問視している。回収水銀の長期保管に許容される社会的コストを考慮した場合、安価かつ環境安全な手法・技術が求められている。

水銀の長期保管で考慮しなければならないことは、アマルガム化による保管容器の腐食とそれに伴う環境中への水銀放出である。不純物として混入していた水銀による腐食事例を表-1に示す^[4, 5]。例えば液化石油ガス中に0.032 mg/Nm³以上の金属水銀が含まれている場合、室温式ベーパーライザー装置内で水銀濃縮、水銀粒の析出が生じ、アルミニウム合金の腐食を経てガス漏洩事故へつながることが報告されている^[6]。特に水分やNaCl、Na₂SO₄が水銀と共存する条件で腐食がより進行しやすい。放射性廃棄物の場合、長期保管時に伴うリスク評価では放射線による発熱やそれに伴う保管容器(ドラム缶)の腐食を考慮し、保管容器に時限的な耐久性を設定している。回収水銀についても保管容器のアマルガム化による内部腐食が最終的に必ず生じるものと想定し、低コストかつ環境安全な手法で保管容器から環境中への水銀漏出を防止する必要がある。最もシンプルな手法は放射性廃棄物同様に、水銀保管容器をさらに保護材(ペントナイト、セメントなど)で遮蔽することである。この保護材は保管容器内部からの腐食による水銀漏出を防ぎ、かつ、地下水などの外部要因による保管容器の腐食を防ぐものである。回収水銀を保管容器に封入し、さらに保護材で容器を遮

蔽した上で地下保管することを想定したとき、保護材にはどの程度の性能(見かけの拡散係数)があれば十分と言えるか、合理的判断に基づいた知見は報告されていない。

地層処分された放射性廃棄物から放射性ヨウ素(¹²⁹I)が地下水から表流水へ輸送され、生物濃縮を経て人体へ摂取されるモデルをKeith Reidら(1993)^[6]は報告している。本研究ではこれを参考に、回収水銀の長期保管において最も健康・環境リスクが大きくなる状況、すなわち保管容器が地下水に曝露し、水銀が環境中へ放出され、最終的に人体へ摂取されるシナリオを想定する。そして、シナリオに沿った水銀挙動・摂取モデルを構築する。モデルシミュレーションをもとに健康リスクの観点から保護材にはどの程度の(見かけの)拡散係数が求められるか明らかにすることが本研究の目的である。具体的には、水銀摂取量が許容耐用摂取量を下回るために保護材に最低限必要とされる拡散係数を求め、候補となる保護材の拡散係数と比較する。そして、候補となる保護材が十分な性能を有しているか評価する。

2. 水銀の拡散・輸送・曝露モデル

(1) モデルの概略

本研究では水銀の環境放出、輸送および曝露に至るシナリオを以下のように想定する。概略を図-1に示す。

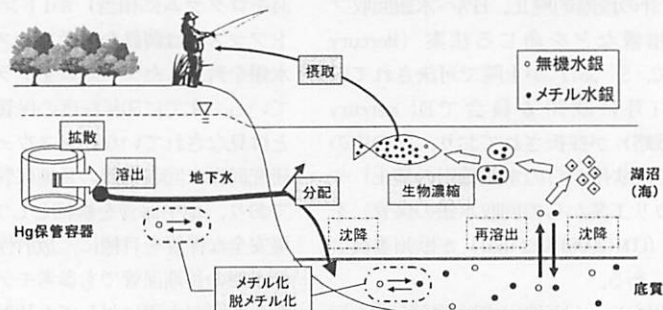


図-1 水銀の溶出・拡散・形態変化・分配・曝露モデル

- ・保管容器中の水銀はHgSとする。保管容器の内部腐食により、HgSと保護材が接触している状況にある。
- ・保管容器内では、移動性(水溶性)の水銀濃度をHgSの溶解度 (1.25×10^2 g-HgS/m³) と等しいとする。
- ・保護材中の拡散移動を経て、地下水へ水銀が溶出する。保護材への地下水浸透による移流拡散は無視できるものとする。地下水量に対して十分に大きな表面積を有する保管容器から水銀が溶出しているケースを想定し、地下水へ溶出する際の希釈効果は無視できるとした。
- ・地下水は土壌中を移動後、閉鎖的な水域(湖沼ないしは海湾)へ到達する。
- ・地下水および湖沼(海湾)中では水銀のメチル化反応および脱メチル化反応が生じる。
- ・無機水銀及びメチル水銀は地下水移動中に土壌へ、湖沼(海湾)到達後は底質へ吸着(沈降)する。そして一部は再び地下水や淡水(海水)中へ溶出する。
- ・水溶性のメチル水銀は湖沼(海湾)中で生物濃縮を経て、魚介類中へ蓄積する。
- ・人体への水銀曝露は、魚介類の摂取による経路のみを考慮する。
- ・水銀曝露による健康リスクは、許容耐用摂取量との比較でもって評価する。

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

(2) 保護材中の拡散移動

a) 水銀の拡散移動

保護材中への地下水の浸透およびそれに伴う移流の影響については無視できると仮定した。よって水銀イオンの拡散移動はFickの法則に従い、単純な拡散方程式(式-1)で説明できるものとした。水銀の拡散は様々な要因(保護材への水銀イオンの吸着挙動など)に影響を受けると考えられるが、見かけの拡散係数は一定とした。

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

ここで、C は保護材中での水銀濃度 [mol/m³]、D は保管材中での水銀の見かけの拡散係数 [m²/s]、t は時間 [s]、x は保護材中の内壁からの距離 [m] を表している。初期条件として、内壁からの距離がゼロ以外の点はすべて水銀濃度をゼロとした。境界条件として、内壁からの距離がゼロにおける水銀濃度を常時 1.25×10^2 [g-HgS/m³] (HgSの溶解度)、無限遠方における水銀濃度を常時ゼロとした。セメント、砂、およびベントナイト(砂混合)中での見かけの拡散係数についてSvenssonら(2006)^[7]が表-2の示す値を報告している。これらの材料では拡散係数は概ね $1.0 \times 10^{-14} \sim 1.0 \times 10^{-12}$ [m²/s] の範囲となっているため、本研究では保護材の拡散係数を $1.0 \times 10^{-15} \sim 1.0 \times 10^{-12}$ [m²/s] の範囲で検討することとした。ただし、後述するモデルの感度解析においては拡散係数を 1.0×10^{-14} [m²/s] と設定した。

b) 保護材の厚さ

保管容器から環境中への水銀放出を防ぐには保護材の厚さが大きいほど有利であるが、その分水銀保管に要する体積も大きくなる。水銀の放出防止と一定体積に保管できる水銀量の兼ね合いから、適切な保護材厚さを検討することが必要である。本研究では保護材厚さを2～15 [cm]の範囲で検討することとした。ただし、後述するモデルの感度解析においては保護材厚さを10 cmと設定した。

c) 水銀の拡散挙動

拡散係数を 1.0×10^{-14} [m²/s] とし、100～4000年経過したときの保護材中の水銀濃度を図-2に示す。水銀の拡散係数が 1.0×10^{-14} [m²/s] となる保護材を厚さ10 cmとなるよう使用した場合、約2000年間は水銀の溶出をほぼゼロに抑えることが出来るが、その後は徐々に保護材を通過した水銀が地下水へ溶出することを示唆している。

(3) 土壌への吸着・再溶出

a) 水銀の移流

保護材中を拡散移動して地下水へ溶出した水銀は土壌へ吸着するとともに、吸着した水銀の一部は地下水へ再溶出する。これらは無機水銀およびメチル水銀の両者において生じる物理的現象であるが、メチル水銀の物理パラメータ(物質移動係数、吸着平衡定数、飽和吸着量)に関する知見は報告されていない。よって、本研究では無

表-2 セメント、ベントナイト(砂混合)および砂における水銀の見かけの拡散係数^[7]

	Hg ⁰ [m ² /s]	Hg ²⁺ [m ² /s]
セメント	$1.0 (\pm 0.5) \times 10^{-14}$	$0.6 (\pm 0.2) \times 10^{-14} \sim 1.0 (\pm 0.7) \times 10^{-14}$
ベントナイト(砂混合)	$4.0 (\pm 2.5) \times 10^{-13} \sim 6.0 (\pm 0.0) \times 10^{-13}$	$3.0 (\pm 1.0) \times 10^{-13} \sim 5.0 (\pm 0.0) \times 10^{-13}$
砂	$5.0 (\pm 2.0) \times 10^{-13} \sim 3.0 (\pm 0.0) \times 10^{-12}$	$4.0 (\pm 0.5) \times 10^{-13}$

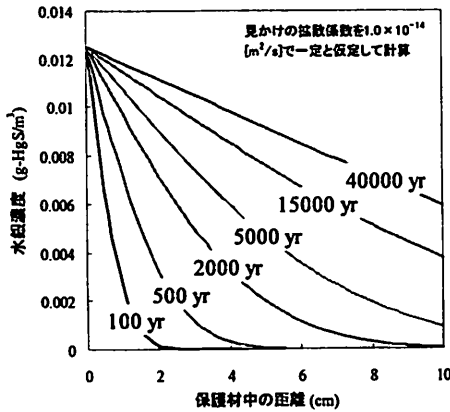


図-2 保護材中の各距離における水銀濃度

機水銀のみを考慮するものとする。地下水流速と比較して同方向での拡散速度は無視できるとしたとき、水銀の物質挙動（移流および吸着）は式-2で示す移流方程式で示される。

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

ここで、 u は地下水の浸透流速 [m/s]、 ρ は土壌密度 [kg/m³]、 C は無機水銀濃度 [mg-Hg/m³]、 q は土壌中の水銀吸着量 [mg-Hg/kg]、地下水流れは z 軸方向に沿って流れており、 t は経過時間 [s]を示す。地下水の浸透流速は $1.0 \times 10^{-10} \sim 1.3 \times 10^{-4}$ [m/s]の範囲で報告されている^[8-11]ことから、地下水の浸透流速を 1.0×10^{-6} [m/s]とした。このとき、地下水・土壌表面間での水銀吸着挙動が常時、平衡状態として仮定することが妥当か判断できる知見が得られなかった。よって、地下水・土壌表面間での水銀吸着挙動は境膜モデルで説明することとした。地下水・土壌表面間で境膜が形成され、地下水から境膜ないし境膜から地下水への水銀移動は濃度拡散に支配された非平衡状態にあるとする。これより地下水・境膜間の水銀移動は式-3で示される。

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

ここで、 K は物質移動係数 [m/s]、 A は単位質量あたりの土壌表面積 [m²/kg]、 C は地下水中的の水銀濃度 [mg-Hg/m³]、 C_s は土壌表面近傍での水銀濃度 [mg-Hg/m³]、 t は経過時間 [s]である。物質移動係数と土壌表面積の積である KA [m²/(s·kg)]は、水銀の吸着実験から求めた 3.6×10^{-6} [m²/(s·kg)]を用いた。吸着実験の詳細は次項にて述べる。

b) 水銀の吸着

土壌表面・境膜間の水銀挙動は吸着平衡が成立してい

るとし、式-4に示すLangmuir型の吸着等温式で説明されたとした。

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

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

(4) 水銀の吸着実験

a) 吸着平衡実験

水銀の吸着平衡実験から、Langmuir型の吸着等温式における飽和吸着量と吸着定数を求めた。回収水銀の保管容器が埋設される地中周囲の土壌は無機物主体であると考え、砂を用いて吸着実験を行った。砂は電気伝導度が46 μ S/cmまで落ちるように良く洗浄してから、吸着実験に供した。プラスチック容器(容積250ml)に砂を10 g、第二塩化水銀溶液(0.01, 0.08, 0.4, 2, 10, 50 mg/L)を100 ml加え(固液比=10)、200 rpmで12時間振とうさせた。振とう後、上澄み液の水銀濃度を還元気化-金アマルガム濃集法で分析した。平衡濃度と吸着量の関係を図-3に示す。実験結果はLangmuir型の吸着等温式で良く説明でき、回帰分析から飽和吸着量は207 [mg-Hg/kg]、平衡定数は 3.68×10^{-5} [m³/mg-Hg]と求められた。

b) カラム通水実験(吸着破過実験)

地下水・境膜間の水銀の物質移動係数を求めるため、カラム通水実験を行った。カラム通水実験から得られる吸着破過曲線から物質移動係数を求めた(正確には物質移動係数と砂の単位質量あたりの表面積の積を求めた)。アクリル製カラム(内径4 cm、長さ50cm)を用意し、電気伝導度が46 μ S/cmまで落ちるように良く洗浄した砂を充填密度が1.7~1.85 g/cm³となるように所定量充填した。

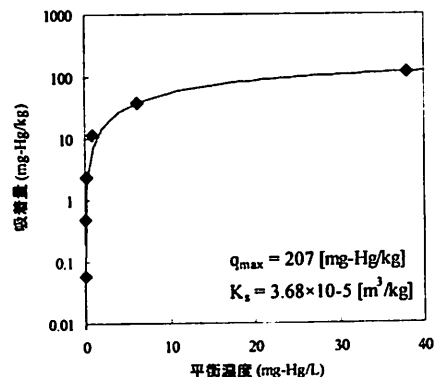


図-3 平衡濃度と水銀吸着量

このときの砂層厚さは23.5cmである。カラム上部のデッドスペースにはガラスビーズを充填し、デッドスペース内で攪拌が生じることを防いだ(図-4)。塩化水銀溶液(0.005, 0.5, 30, 50 mg/L)を微量定量ポンプで流量が13 ml/minとなるようにカラムに導入した。カラムを通過した水銀溶液を3分間隔で採取し、水銀濃度を還元気化-金アマルガム濃集法で分析した。50 mg/Lの塩化水銀溶液を通水させた場合の吸着破過曲線を図-5に示す。この結果をもとに回帰分析を行い、物質移動係数と砂の単位質量あたりの表面積の積(式-3の $K \cdot A$ に相当)として $3.6 \times 10^{-5} [\text{m}^3/(\text{s} \cdot \text{kg})]$ を得た。

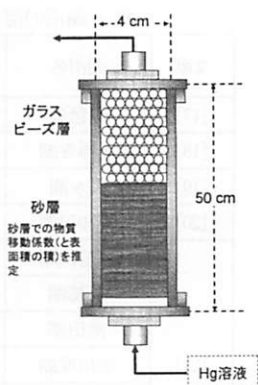


図-4 カラム通水試験のカラム装置

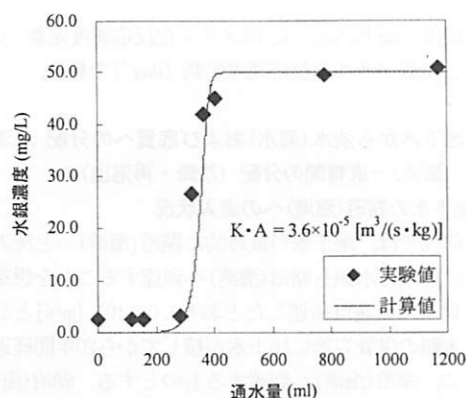


図-5 砂充填カラムにおける無機水銀の吸着破過曲線

(5) 地下水・湖沼(海湾)中でのメチル化および脱メチル化反応

地下水・湖沼(海湾)中において、無機水銀はメチル化細菌によるメチル化によってメチル水銀へ変化すると共に、メチル水銀は脱メチル化細菌によって無機水銀へ脱メチル化される。メチル化反応および脱メチル化反応はpHや硫酸、硫酸濃度など様々な環境因子に影響を受けるため^[12, 13]、メチル化および脱メチル化反応の速度式は様々なパラメータを用いて説明されると考えられる。ただし、本研究ではメチル化反応および脱メチル化反応ともに一次反応であると仮定し、メチル化および脱メチル化反応をシミュレートすることとした。表-3に既往の研究^[14-16]におけるメチル化および脱メチル化反応を一次反応とした場合での総括反応速度定数を示す。メチル化反応の総括反応速度定数では $2.0 \times 10^{-4} \sim 1.3 \times 10^{-1} [\text{day}^{-1}]$ 、脱メチル化反応での総括反応速度定数では $1.32 \times 10^{-7} \sim$

$1.2 \times 10^{-1} [\text{day}^{-1}]$ と非常に幅広い範囲で値が報告されている。本研究では、地下水の移動中および湖沼(海湾)の底質中にてメチル化および脱メチル化反応が進行すると仮定する。地下水移動中でのメチル化および脱メチル化反応の総括反応速度定数については、淡水域の底質中を対象とした既往の報告値の幾何平均を用い、湖沼(海湾)の底質中におけるメチル化および脱メチル化反応の総括反応速度定数は海水域の底質中を対象とした既往の報告値の幾何平均を用いることとした。これより、地下水移動中でのメチル化反応の総括反応速度定数を $6.6 \times 10^{-3} [\text{day}^{-1}]$ 、脱メチル化反応の速度定数を $3.3 \times 10^{-2} [\text{day}^{-1}]$ とした。また、湖沼(海湾)の底質中でのメチル化反応の総括反応速度定数を $3.3 \times 10^{-3} [\text{day}^{-1}]$ 、脱メチル化反応の速度定数を $4.2 \times 10^{-2} [\text{day}^{-1}]$ とした。地下水移動中および湖沼(海湾)の底質中でのメチル化反応は式-5より、脱メチル化反応は式-6で説明される。

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

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

ここで、 C_{MeHg} はメチル水銀濃度 [mg-Hg/kg]、 $C_{\text{Hg}^{2+}}$ は無機

表-3 メチル化および脱メチル化反応の総括反応速度定数

文献	メチル化速度係数 [day ⁻¹]		脱メチル化速度係数 [day ⁻¹]		環境
[14]	0.0002-0.004	±0.0004-0.006	0.07-0.54	±0.08-0.31	海水域の底質中
	0.0004-0.002	±0.0006-0.002	0.02-0.05	±0.006-0.06	淡水域の底質中
	0.02	±0.02	0.12	±0.06	淡水域の底質中
[15]	0.0025-0.027		0.000000132-0.003151		海水域の底質中
[16]	0.0055-0.012		0.09-0.53		淡水域の底質中
	0.034-0.13		0.0004-0.17		淡水域の底質中
	0.0009		0.097		土壌中
本研究	0.0066		0.033		淡水域の底質中
	0.0033		0.042		海水域の底質中

水銀濃度 [mg-Hg/kg], k_a はメチル化反応速度定数 [day⁻¹], k_{da} は脱メチル化反応速度定数 [day⁻¹]である。

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

a) 地下水の湖沼(海湾)への流入状況

本研究では、地下水が最終的に湖沼(海湾)へと流入し、それに伴って水銀も湖沼(海湾)へ到達することを想定する。地下水流速は前述したとおり 1.0×10^{-6} [m/s]とし、回収水銀の保管容器に地下水が接してから20年間経過した後、湖沼(海湾)へ到達するものとする。湖沼(海湾)の大きさについては、地下水の流入断面積1 m²あたりに対して湖沼(海湾)の体積が 1.0×10^9 m³(深さ10 m、一辺10 kmの直方体体積に相当)とした。

b) 湖沼(海湾)からの流出状況

湖沼(海湾)の水利学的滞留時間は、日本の主要湖沼での値(表-4) [17-20]を参考にその幾何平均値である3.95年とした。湖沼(海湾)から淡水(海水)の流出に伴って水銀が流出するとした。なお、底質については流出はほとんど無視できると想定した。

c) 地下水流入時の淡水(海水)－底質への分配 / 湖沼(海湾)における淡水(海水)－底質間の分配 (沈降・再溶出)

地下水を経由して湖沼(海湾)へ流入した水銀(無機水銀とメチル水銀)は、淡水(海水)へ溶解するか、底質へ沈降する。本研究では、地下水流入時の淡水(海水)および底質への水銀の移行は分配係数に意的に支配されるとした。また、湖沼(海湾)において淡水(海水)に溶解している水銀の一部は底質へ沈降するとともに、底質中の

表-4 湖沼の滞留時間と湖水量

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

水銀の一部は淡水(海水)中へ再溶解する。これらの沈降・再溶解(＝湖沼(海湾)の底質-水間での分配)についても分配係数に支配されるとした。すなわち、このモデルでは分配係数が常に等しくなるよう底質への沈降ないしは底質からの再溶出が生じるとしている。分配係数は式-7に示したとおりである。

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

ここで K_{ds} は分配係数[-], ρ' は底質の密度[kg/m³], ρ は地下水または淡水(海水)の密度[kg/m³], C' は底質中の水銀濃度[mg-Hg/kg], C は地下水または淡水(海水)の水銀濃度[mg-Hg/kg]である。既往の研究では水-オクタノール間の分配係数^[22]から水-底質間^[23, 24], 水-浮遊粒子間の分配係数^[25]が報告されている。それらを表-5に示す。本研究ではこれらの報告値^[22-25]の幾何平均を用

表-5 水銀の分配係数

	値	単位	分配対象	水銀種	モデルでの対象
[22]	2.541	[-]	水-オクタノール	メチル水銀	-
	0.610	[-]	水-オクタノール	無機水銀	-
[23]	5700-990000	[L/kg]	水-水底堆積物	無機水銀	湖沼(海湾)の水-底質間の分配
	650-110000	[L/kg]	水-水底堆積物	メチル水銀	湖沼(海湾)の水-底質間の分配
[24]	346737	[L/kg]	水-水底堆積物	全水銀	湖沼(海湾)の水-底質間の分配
	2884	[L/kg]	水-水底堆積物	メチル水銀	湖沼(海湾)の水-底質間の分配
[25]	1995-794328	[L/kg]	水-粒子状水銀	全水銀	地下水流入時の分配
	794.3-501187	[L/kg]	水-粒子状水銀	メチル水銀	地下水流入時の分配
[26]	316-10000	[L/kg]	-	-	-
本研究	39808	[-]	淡水(海水)-底質	地下水流入の無機水銀	
	19952	[-]		地下水流入のメチル水銀	
	125075	[-]		底質(湖沼(海湾))の無機水銀	
	5908	[-]		底質(湖沼(海湾))のメチル水銀	

い、地下水から淡水(海水)と底質へ無機水銀およびメチル水銀が移行する際の分配係数をそれぞれ39808 [-], 19952 [-]とする。また、湖沼(海湾)での淡水(海水) - 底質間の無機水銀およびメチル水銀の分配係数をそれぞれ125075 [-], 5908 [-]とする。なお、幾何平均の計算時において、分配係数の単位が[L/kg]の場合は水密度を1.0 [kg/L]として無次元単位へ換算を行った。

(7) 淡水(海水)中のメチル水銀の生物濃縮

湖沼(海湾)の淡水(海水)中のメチル水銀は生物濃縮を受け、高次捕食者である魚介類に蓄積されるとする。無機水銀については生物濃縮を考慮しない。メチル水銀がどの程度生物濃縮を受けるかを示す生物濃縮係数は3162～12589254 [-]の範囲で報告されており、非常に大きな違いがある^[27-30]。それらを表-6に示す。本研究では既往の報告値の幾何平均である50691 [-]を用いることとする。淡水(海水)中のメチル水銀濃度に生物濃縮係数を乗じて、魚介類中の水銀濃度とする(式-8)。

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

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

(8) 水銀摂取(曝露)

水銀曝露は、魚介類の摂取による経路のみを考慮する。日本人の一日あたりの魚介類摂取量(96 [g/day])^[30]に魚介類中の水銀濃度を乗じ、一日あたりの水銀摂取量とする。こうして求めた水銀摂取量(式-9)による1週間換算量[μg/week]とWHOによる耐用摂取量(1.6 [μg-Hg/kg-weight/week])を比較し、水銀摂取量が耐用摂取量を超えた場合、水銀による健康リスクが無視できないと判断する。耐用摂取量の計算にあたっては日本人の平均体重である65 kgを用いることとした。

$$I_{MeHg} = M \cdot D_{MeHg} \cdot 7$$

表-6 水銀の生物濃縮係数

文献	生物濃縮係数 [-]	水銀種
[27]	4000-85000	-
[28]	20000-50000	メチル水銀
[29]	6395-35000	メチル水銀
[30]	3162-12589254	メチル水銀
[31]	416869-2951209	メチル水銀
[32]	10000-70000	無機水銀
[33]	28184-117490	メチル水銀
[34]	10000-22000	メチル水銀
本研究	50691	メチル水銀

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

3. モデルの感度解析

前章で詳述した水銀曝露モデルにおいて、どのパラメータが水銀摂取に伴う健康リスクに大きく影響を及ぼすか検討するため、感度解析を行った。具体的には、水銀摂取量が耐用摂取量を超えるまでの時間をリスク顕在化時間と定義し、モデル中のパラメータを変化させることでリスク顕在化時間がどの程度変化するか検討した。検討対象のパラメータは、地下水中でのメチル化反応速度定数および脱メチル化反応速度定数、湖沼(海湾)の底質におけるメチル化反応速度定数および脱メチル化反応速度定数、地下水から湖沼(海湾)へ流入時の淡水(海水) - 底質間の分配係数(無機水銀とメチル水銀)、湖沼(海湾)における淡水(海水) - 底質間の分配係数(無機水銀とメチル水銀)、滞留時間、そして生物濃縮係数である。各パラメータについて表-7に示す値を初期値とし、値を1/10から10倍まで変化させてリスク顕在化時間を求めた。各パラメータを変化させた場合のリスク顕在化時間も表-7に併せて示す。

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

の環境に適した値を用いてモデルシミュレーションを行わねばならない。特に、リスク顕在化時間に大きな影響を与える湖沼(海湾)の底質でのメチル化反応速度定数と脱メチル化反応速度定数、湖沼(海湾)における淡水(海)・底質間の分配係数(メチル水銀)および生物濃縮係数については、現場に適した値を用いる必要があることを示唆している。

4. モデルシミュレーションによる保護材の拡散係数の検討

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

本稿ではリスク顕在化時間をもとに保護材に求められる性能(拡散係数)を評価したが、水銀は基本的に不滅であるため、永続的にリスクが顕在化しない状態が望ましい。よって、水銀のマテリアルバランスに着目し、湖沼(海湾)への水銀流入量が流出量以下となる状況を目標として保護材の性能を評価していくことが、モデルの拡張(水銀の揮発・輸送経路や複数の水銀摂取経路)と併せた今後の課題である。地下保管には空間的制約がかかるため、水銀保管量を多く確保するためには保護材の厚さを無制限に大きくは確保は出来ない。よって、より小さな拡散係数を有する材料を検討することや、拡散係数を小さくさせる加工技術の検討なども求められる。

表-7 水銀曝露モデルの感度解析結果

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

5. 結論

水銀保管容器の保護材にどの程度の拡散係数が求められるか検討した。長期保管に伴って最も健康・環境リスクが大きくなる状況、すなわち保管容器が地下水に曝露し、水銀が地下水に溶出して最終的に人体へ摂取される

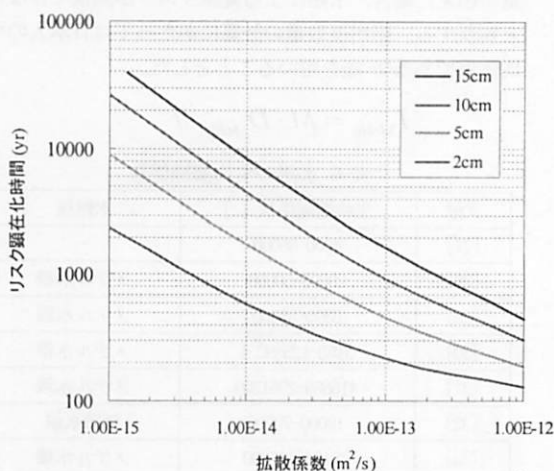


図-6 保護材の拡散係数とリスク顕在化時間

るシナリオにもとづいた水銀の拡散・輸送・曝露モデルを構築した。水銀摂取量が耐用摂取量を超えるまでの時間（＝リスク顕在化時間）に着目してモデルの感度解析を行ったところ、湖沼（海湾）の底質でのメチル化反応速度定数と脱メチル化反応速度定数、湖沼（海湾）での淡水（海水）-底質間の分配係数（メチル水銀）および生物濃縮係数がリスク顕在化時間に大きな影響を及ぼした。湖沼（海湾）の底質でのメチル化反応速度定数や生物濃縮係数が大きく、湖沼（海湾）の底質での脱メチル化反応速度定数や淡水（海水）-底質間の分配係数（メチル水銀）が小さくなるほどリスク顕在化時間は短縮化される傾向を示した。これらのパラメータに対してはその環境に特有の値を正確に用いることが重要である。

仮に回収水銀の環境放出に伴う健康リスクを10000年以上許容範囲内にとどめることを求めるならば、保護材厚さを15 cm以上とし、かつ拡散係数を 9.0×10^{-15} [m²/s]以下とする必要がある。よってセメントやベントナイト（砂混合）では保管容器の保護材として不十分な可能性がありえる。今後は水銀のマテリアルバランスに着目した場合での保護材の性能評価を行い、より適した保護材やその加工技術の検討が求められる。

謝辞：本研究は環境省循環型社会形成推進科学研究費補助金(K2147)の助成を受けて行われた。ここに深く謝意を表す。

参考文献

- 1) UNEP: Global Mercury Assessment (2002); UNEP News Release 2005/14 (2005)
- 2) US Defense National Stockpile Center: Mercury Management Environmental Impact, Presentation material of EPA Breaking the Mercury Cycle: Conference on Mercury retirement, Boston, May 1-3 (2002)
- 3) Naturårdsverket: A safe Mercury Repository –A translation of the Official Report SOU 2001:58, report 8105 (2003)
- 4) M. H. Brown, W. W. Binger, R. H. Brown: Mercury And Its Compounds - A Corrosion Hazard, *Corrosion*, Vol.8(5), 155-164 (1952)
- 5) ガス保安検査株式会社, IGS report, No. 13-10 (2002)
- 6) J. A. Keith Reid, B. J. Corbett: Stochastic sensitivity analysis of the biosphere model for Canadian nuclear fuel waste management, *Waste Management*, Vol.13, pp.181-194 (1993)
- 7) M. Svensson, B. Allard: Diffusion Tests of Mercury Through Concrete, Bentonite-enhanced sand and sand, *Journal of Hazardous Materials*, Vol.142, 463-467 (2007)
- 8) 山本博, 吉川省子, 吉田正則, 石原暁: 土器川扇状地における湧水利用の変化, *日本土壌肥科学雑誌* Vol.79(5), 478-486 (2008)
- 9) 戸井田克, 田中真弓, 杉本映湖, 菱谷智幸, 西垣誠, 大江俊昭, 佐藤光吉, 小舞正文: 孔内3次元流向・流速測定における計測区間内の地下水流動状況評価について, *地下水学会誌*, Vol.49(4), 309-326 (2007)
- 10) 大谷具幸, 石川敬康, 小嶋智, 内田洋平: 濃尾平野を例とした地下水流速の推定-その地中熱利用導入への適用-, *日本地熱学会誌* Vol.29(4), 203-210 (2007)
- 11) 大沼章子: 愛知県における環境水中のトリチウム濃度および地下水年代と流速推定, *水利/科学*, Vol.42(3), 68-87 (1998)
- 12) M. R. Winfrey, J. W. M. Rudd: Environmental factors affecting the formation of methylmercury in low pH lakes, *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol.9(7), 853-869 (1990)
- 13) J. M. Benoit, C. C. Gilmour, A. Heyes, R. P. Mason, C. L. Miller: Geochemical and Biological Controls over Methylmercury Production and Degradation in Aquatic Ecosystems, *ACS Symposium Series*, No.835, 262-297 (2003)
- 14) A. Drott, L. Lambertsson, E. Björn, U. Skyllberg: Do potential methylation rates reflect accumulated methyl mercury in contaminated sediments?, *Environmental Science & Technology*, Vol.42(1), 153-158 (2008)
- 15) A. Heyes, R. P. Mason, E. H. Kim, E. Sunderland: Mercury methylation in estuaries: Insights from using measuring rates using stable mercury isotopes, *Marine Chemistry*, Vol.102(1-2), 134-147 (2006)
- 16) J. E. Gray, M. E. Hines, P. L. Higuera, I. Adatto, B. K. Lasorsa: Mercury speciation and microbial transformations in mine wastes, stream sediments, and surface waters at the Almaden Mining District, Spain, *Environmental Science & Technology*, Vol.38(16), 4285-4292 (2004)
- 17) 永礼英明, 藤井滋穂, 宗宮功: 琵琶湖における窒素の水中内存在量と循環過程, *水環境学会誌* Vol.26(10), pp.663-669 (2003)
- 18) 相崎守弘, 村岡浩二, 平田健正, 福島武彦, 岩田敏, 海老瀬潜一, 大坪国順, 大槻晃: 中ぜん寺湖における栄養塩収支, *国立公害研究所研究報告*, Vol.69, pp.99-112 (1984)
- 19) 国土交通省関東地方整備局 浦河川事務所: 霞ヶ浦, pp.44 (2005)
- 20) 吉田毅, 荒閑治: 十和田湖における鉱山廃水、下水道処理による水質の将来予測, 青森県環境保健センター研究報告, Vol.13, pp.32-46 (2003)
- 21) 財団法人国際湖沼環境委員会(ILEC): 世界湖沼データベース (2002) <http://www.ilec.or.jp/database/database.html>
- 22) S. Halbach: The octanol/water distribution of mercury compounds, *Archives of Toxicology*, Vol.57(2), 139-141 (1985)
- 23) B. F. Lyon, C. J. Maxwell: Calculation of soil-water and benthic sediment partition coefficients for mercury, *Chemosphere*, Vol.35(4), 791-808 (1997)
- 24) C. R. Hammerschmidt, W. F. Fitzgerald, P. H. Balcom, P. T. Visscher: Organic matter and sulfide inhibit methylmercury production in sediments of New York/New Jersey Harbor, *Marine Chemistry*, Vol.109(1-2), 165-182 (2008)

- 25) R. P. Mason, K. A. Sullivan: Mercury and methylmercury transport through an urban watershed, *Water Research*, Vol.32(2), 321-330 (1998)
- 26) K. R. Rolfhus, H. E. Sakamoto, L. B. Cleckner, R. W. Stoor, C. L. Babiarz, H. Manolopoulos, J. P. Hurley, R. C. Back: Distribution and Fluxes of Total and Methylmercury in Lake Superior, *Environmental Science & Technology*, Vol.37(5), 865-872 (2003)
- 27) USEPA: Ambient water quality criteria for mercury-1984, Washington, DC, PB-85-227452 (1985)
- 28) H. Hintelmann, R. Ebinghaus, R. D. Wilken: Accumulation of mercury (II) and methylmercury by microbial biofilms, *Water Research*, Vol.27(2), 237-242 (1993)
- 29) C. A. F. M. Romijn, R. Luttik, J. H. Canton: Presentation of a General Algorithm to Include Effect Assessment on Secondary Poisoning in the Derivation of Environmental Quality Criteria. 2. Terrestrial Food Chains, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Vol.27(2), 107-127 (1994)
- 30) R. C. Back, C. J. Watras: Mercury in zooplankton of northern Wisconsin lakes: taxonomic and site-specific trends, *Water, Air, and Soil Pollution*, Vol.80(1/4), 931-938 (1995)
- 31) C. Amanda et al.: Methyl mercury bioaccumulation in long-finned eels, *Anguilla dieffenbachii*, from three rivers in Otago, *The Science of the Total Environment*, Vol.262, 37-47 (2000)
- 32) J.P. Coelho, M. Rosa, E. Pereira, A. Duarte, M.A. Pardal: Pattern and annual rates of *Scrobicularia plana* mercury bioaccumulation in a human induced mercury gradient (Ria de Aveiro, Portugal), *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, Vol.69(3-4), 629-635 (2006)
- 33) W. Baeyens, M. Leermakers, N. Brion, M. de Gier, M. Elskens, L. Goeyens, T. Papina, A. Saprykin, J. Noyen: Bioconcentration and Biomagnification of Mercury and Methylmercury in North Sea and Scheldt Estuary Fish, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, Vol.45(4), 498-508 (2003)
- 34) J. R. Ikingura, H. Akagi: Methylmercury production and distribution in aquatic systems, *The Science of the Total Environment*, Vol.234(1), 109-118 (1999)
- 35) 環境省中央環境審議会水環境部会ダイオキシン類環境基準専門委員会: ダイオキシン類対策特別措置法に基づく水質の汚濁のうち水底の底質の汚染に係る環境基準の設定等について(答申), 別添資料, 26 (2001)
<http://www.env.go.jp/council/toshin/t093-h1403/t2062.6b-4.pdf>
- 36) Atomic Energy Control Board: Regulatory objectives, requirements and guidelines for the disposal of radioactive waste-Long term aspects, Atomic Energy Control Board Regulatory Document, AECB-R-104 (1984)

(2009. 5. 22 受付)

Diffusion coefficient of a protective layer for recovered mercury repository vessel evaluated based on a mercury transportation model

Fumitake TAKAHASHI¹, Tasuku TAKATORI² and Takayuki SHIMAOKA¹

¹Faculty of Urban and Environmental Engineering, Graduate School of Engineering, Kyushu University

²Dept. of Urban and Environmental Engineering, Graduate School of Engineering, Kyushu University

For underground repository of recovered mercury, a protective layer of repository vessel is important for environmentally safe reposition because the vessel should be corroded by groundwater from the outside and mercury-amalgam formation from the inside. Diffusion coefficient of a protective layer was evaluated based on a mercury transportation model. This model included leaching from a protective layer, chemical conversion, sorption, and desorption during the transportation, bioaccumulation, and mercury intake via fish foods. Sensitivity analysis for this model showed that methylation/demethylation rate coefficient for the sediment, distribution constant of methylmercury between water and the sediment, bioaccumulation factor were significant. Environmental risk was calculated to be larger when larger methylation rate coefficient, smaller demethylation rate coefficient, smaller distribution constant, and larger bioaccumulation factor were considered. If negligible risk should be insured during more than 10,000 years repository, model calculation suggested that cement and bentonite material might be insufficient as a protective layer of mercury repository vessel.