J. Jpn. Soc. Soil Phys.
土壌の物理性
No. 156, p.29 ～ 39 (2024)



# 水銀による環境汚染の現状と課題
## ― 零細・小規模金採掘現場での環境中水銀調査事例 ―

丸本幸治 [1]

# Current status and problems of mercury pollution in natural environments
## — Survey on environmental mercury in a working place of artisanal and small-scale gold mining area —

Kohji MARUMOTO[1]

## 1. はじめに

水銀は，その特異な電子配置により，金属元素の中で唯一常温・常圧で液体として存在し，その化合物も特異な性質を持つため，古くからヒトの生活に有用な金属として重宝されてきた．例えば，朱色の顔料や防腐剤，殺菌剤として利用され，はるか昔には不老長寿の薬として服用されていたこともある．また，奈良の大仏への金メッキにも使用されており，その水銀使用量は 20,947 両（293 kg）と見積もられている（金の使用量は 4,187 両（58.6 kg））．数理モデルによって計算された建造時の作業環境における気中水銀濃度は最大 8,000 $\mu$g m$^{-3}$ と推定されており（金原, 2020），この濃度は水銀蒸気の作用最小濃度（Lowest Observed Adverse Effect Level, 以下 LOAEL）である 20 $\mu$g m$^{-3}$ 程度（WHO, 1991; 中央環境審議会, 2003）の約 400 倍である．ただし，LOAEL は労働時間 1 日 8 時間，週 5 日で 1 年間曝露されたときを想定した基準であり，曝露時間（作業時間）についてのデータが無いため，単純に比較することはできない．

このように一般的に広く利用されてきた水銀であるが，水銀化合物の一つであるメチル水銀は水俣病に代表される健康被害の原因物質としてその毒性が広く認識されるようになった．1963 年に熊本大学研究班が当時起こっていた水俣病の原因物質がメチル水銀化合物であると発表し，1968 年に厚労省が水俣病の原因はチッソ水俣工場の排水中の有機水銀であることを政府統一見解として認めた．また，1971 年にはイラクにおいてカビの発生防止のためにメチル水銀で処理された種まき用小麦からパンを作り，それを摂食したことで水俣病と同様の症状を示す患者が多く発生した．イラク政府の発表では入院患者 6,530 人で，そのうち 459 人が死亡している（若月, 1974）．このような状況により，日本では 1973 年 ～ 1974 年にかけて消毒剤や農薬，化粧品への水銀の使用が禁止された．1974 年まではイネのイモチ病への特効薬として酢酸フェニル水銀が使用されていたが，それも禁止となった．なお，1952 年から 1974 年の 22 年間に全国の農用地に散布された水銀量は約 2,400 トンであると推計されている（中川ら,1991）．

水俣病の裁判は続いていたが，農薬等への水銀使用禁止措置により，その後日本では水銀の環境放出についてそれほど深刻な対策を施すということはなかった．一方，世界的には同時期に水銀の測定方法が進展したこともあり，次第に魚類をはじめとする食品中にメチル水銀が含まれること（Westöö, 1968），湖や養魚池で採取された底質において無機水銀のメチル化が起こることが報告されたこと（Jensen and Jerbelöv, 1969）などで，社会的にも水銀による環境汚染について多大な関心が集まるようになった．また，1992 年にブラジルのリオ・デ・ジャネイロで開催された国連環境開発会議（地球サミット）においてアマゾン川流域の金採掘活動で使用される金属水銀による環境汚染が表面化することとなり（赤木, 1995），このような環境汚染は他の国々でも発生していることも報告された（Jerbelöv and Ramel, 1994）．北米やヨーロッパでも湖や河川などの淡水魚の水銀汚染が次々と報告された（Grieb et al., 1990; Lindqvist et al.,1991）．また，人間活動が行われている地域から遠く離れた清浄と思われてきた地域でも魚への水銀汚染が報告され，その要因として大気を経由した水銀の輸送と沈着が考えられるとして多くの研究が行われた（U.S. EPRI, 1994; 1996; U.S. EPA, 1997）．これらの研究結果をまとめて 2002 年に公表された国連環境計画（United Nations Environment Programme，以下 UNEP）の報告書「世界水銀アセスメント（Global Mercury Assessment Report）以下，GMA Report」（UNEP, 2002）を契機とし，UNEP 主導で水銀

[1]National Institute for Minamata Disease 4058-18 Hama, Minamata, Kumamoto 867-0008, Japan. Corresponding author. 丸本幸治, 国立水俣病総合研究センター
2023 年 12 月 8 日受稿　2024 年 1 月 23 日受理

による地球規模の環境汚染と健康被害を防止するための国際的な取組が本格的に動き始めることとなった．そして，2013 年に行われた外交会議を経て，2017 年に「水銀に関する水俣条約（Minamata Convention on Mercury），以下，水俣条約」が発効している（UNEP, 2017）．2023 年 12 月 1 日現在，147 の国と地域が加盟しており，128 の国と地域が署名している（UNEP, 2023a）．日本国内では，水俣条約の的確かつ円滑な実施を確保するため，「水銀による環境の汚染の防止に関する法律」の制定や「大気汚染防止法の一部を改正する法律」（平成 27 年法律第 41 号）など関連法令等が公布され，これを担保として 2016 年 2 月 2 日に水俣条約を批准している．また，2018 年（平成 30 年）4 月 1 日から水銀の大気排出規制が開始されている（環境省, 2018）．2015 年度の水銀の大気排出インベントリーによると，日本国内の人間活動による大気中への水銀排出は約 16 トンであり，セメント製造施設，廃棄物焼却施設，石炭火力発電所等が主たる排出源となっている（環境省, 2016）．一方，GMA report は 2013 年と 2018 年に公表されており，最新の GMA report（UNEP, 2018）によると，世界の人間活動から大気へ排出される水銀量は 2,220（2,000 – 2,820）トンであり，その 4 割弱を東南アジア，南米などの途上国や新興国での零細 · 小規模金採掘（Artisanal and Small Scale Gold Mining, 以下 ASGM）が占めている．また，ASGM による水域や陸域への水銀放出量は，かなりの不確実性があるとしながらも約 1,200 トンと推計されており，この量は他の放出源すべてを合わせた排出量の約 2 倍である．そのため，ASGM における水銀排出抑制対策が喫緊の課題となっている．

金（きん）は，金属水銀を用いることで鉱石から容易かつ安価に抽出することができる．これは常温で液体である金属水銀が金や銀をはじめ他の金属を溶解して合金（アマルガム）を形成する性質を利用している．世界 70 か国以上において合法もしくは非合法に金属水銀を使用した ASGM が行われており，年間 1,000 トン以上の水銀が大気，土壌，水などの環境媒体に放出されていると推定されている（Veiga et al., 2006; Swain et al., 2007）．主にアジア，アフリカ，ラテンアメリカで，500 万人の女性と子どもを含む約 1,000 万 ～ 1,900 万人の労働者が ASGM に従事しているが（Esdaile and Chalker, 2018），重労働と水銀蒸気による健康リスクを伴っている．また，環境中に排出された金属水銀が二価の水銀化合物となり，その後生物への毒性が最も強いメチル水銀に変換され，ASGM 周辺河川に生息する魚介類に蓄積していることも報告されている（Nevado et al., 2010; Pinto et al., 2019）．労働者の作業環境における水銀濃度の把握や，労働者自身への水銀ばく露量の把握が必要不可欠であり，環境中に排出された後の水銀の動態と，魚そしてヒトへの蓄積に関する知見も必要である．しかしながら，これらの情報は決して充分であるとは言えない．その理由として，ASGM がいわゆる僻地と言われる場所に点在しており，場所の特定すら困難であること，たとえ調査ができても現場で水銀濃度を測定できる装置が高価であることが挙げられる．

本報では，水銀の健康影響と水俣条約の発効に伴う現在の水銀規制の動向について概説すると共に，著者らが実際の ASGM 現場や水銀―金アマルガムを取引するゴールドショップにおける大気，水，土壌の水銀濃度を計測した結果についても報告する．

## 2. 水銀による健康影響

水銀及びその化合物は，金属水銀，二価水銀化合物，及び有機水銀化合物（メチル水銀 $CH_3Hg^+$ など） に大別される．金属水銀は常温で液体の唯一の金属であり，その一部は気液平衡により蒸気となっている．また，水に溶けにくい性質を持つ．一方，二価水銀化合物とメチル水銀は常温で固体であるが，メチル水銀は，結合する配位子によって性質が異なっており，メチル基がもう一つ結合するジメチル水銀（$(CH_3)_2Hg$）とアルキル基が結合する化合物は揮発しやすくなる．また，塩化物が結合した塩化メチル水銀（$CH_3HgCl$）は脂溶性であり，システインやグルタチオンなどのアミノ酸と結合した場合は水溶性となる．このように，その化学形態や結合する配位子によって性質が異なるため，生体内での動態や毒性も異なってくる．このことは，一般的にあまり認識されていない事実であると感じることが多い．

金属水銀の消化吸収率は低く，体温計や血圧計に使われている金属水銀を誤飲しても急性毒性が現れることはまずない．しかしながら，金属水銀を加熱したときに発生する水銀蒸気を高濃度かつ急激に吸入した場合は急性間質性肺炎を引き起こす場合がある．また，肺から吸入された水銀蒸気は脳へ到達して中枢神経症状を引き起こす（WHO, 1991）．さらに，体内で酸化されて二価水銀化合物となり腎臓に蓄積して腎毒性も引き起こす（WHO, 1991）．二価水銀化合物は，金属水銀と同様に消化管からの吸収率が数パーセントと低いが，多量に摂取すると消化管や腎臓に障害が起こり死に至ることもある．

一方，メチル水銀（$CH_3Hg^+$ ）は，高い消化管吸収率と脳や胎児への移行が特徴的であり，それは，メチル水銀がシステインと結合してアミノ酸の一つであるメチオニンと構造的に似た形になるため，アミノ酸の輸送系を通じて容易に体内を吸収 · 移動するためと考えられている（WHO, 1990）．消化管から吸収されたメチル水銀は，アミノ酸と勘違いされて本来中枢神経系を毒物から守る血液脳関門をも通過し，脳に移行する．そして，脳神経細胞に影響を及ぼし，高濃度で曝露された場合は死に至ることもある．また，有害物質をブロックして胎児を防護する胎盤もアミノ酸と誤認して通過してしまうため，胎児期にメチル水銀の影響による障害を受ける．ヒトの体内に吸収されたメチル水銀は肝臓等で無機化され，大便や尿によって排泄されており，メチル水銀の生物学的

半減期は平均で約 2 か月といわれている（WHO, 1990）．しかしながら，メチル水銀を高濃度に含む魚介類の継続的な摂取等により長期間曝露されると，メチル水銀が体内に蓄積し，中毒症である水俣病を発症する．その主要臨床症状は，四肢末端の感覚障害，小脳性運動失調，求心性視野狭窄，中枢性眼球運動障害，中枢性聴力障害，中枢性平衡機能障害など多岐にわたる（坂本, 2008）．発症すると，メチル水銀による曝露がなくなっても症状は継続し，リハビリ等によって機能が回復することはあるが，現在のところ根本的な治療の方法は見つかっていない．

## 3. 水銀に関する水俣条約

2002 年に UNEP から最初の GMA Report が公表された後，より詳細に，かつ項目毎に報告書が次々と公表された．2006 年には水銀の需要と供給と国際的な取引に関する報告書「Summary of supply, trade and demand information on mercury」（UNEP, 2006）が，2008 年には大気中水銀の動態についてまとめた「Technical background report to the global atmospheric mercury assessment」（AMAP/UNEP, 2008）が公表され，これらの科学的知見を背景とした国際的な水銀対策に関する議論も深まってきた．そして，2009 年 2 月の第 25 回 UNEP 管理理事会において水銀によるリスク削減のための法的拘束力のある文書（条約）を制定することが決定され，そのための具体的な条約交渉が政府間交渉委員会（Intergovernmental Negotiating Committee，以下 INC）により 2010 年から開始された．INC による計 5 回の会合を経て，2013 年 10 月に熊本市および水俣市で開催された外交会議が行われ，2017 年 8 月 16 日の水俣条約の発効に至っている．

水銀及び水銀化合物による人の健康被害と環境汚染を防止するための国際的取組として採択された水俣条約は，全 35 条と 5 つの附属書（A ～ E）で構成されている（UNEP, 2023b）．水俣条約の概要は Table 1 のとおりであり，締約国に対して水銀の採掘，輸出入，使用，環境への放出，廃棄物処理など，水銀及び水銀化合物のライフサイクル全般にわたる包括的な規制を求めている．

ASGM については第 7 条と附属書 C に記載されており，自国内に ASGM を有する締約国は水銀及び水銀化合物の使用及び環境への排出を削減し，可能な限り排除すること，締約国が協力して ASGM での水銀の使用拡大を防止すること，水銀を使用しない代替法の開発を促進すること，教育やアウトリーチを行うことなどが明記されている．

## 4. 金採掘現場における水銀利用の現状

### 4.1 水銀を使用した金鉱石からの金の抽出作業工程

Fig. 1 に水銀を使用した金採掘の現場の写真を示した．はじめに地中から金を含む鉱石（主要な鉱物は石英）を掘り出し（Fig. 1 写真 a），それを機械もしくは人力で細かく粉砕する（作業工程①；Fig. 1 写真 b）．なお，川底に金鉱脈があり，土砂を川底からポンプで吸い上げて砂金を得る場合もある．次に，表面に金属水銀を塗布した金属版を器械の樋に並べ（Fig. 1 写真 c），細かく粉砕した金鉱石と水を混ぜて金属版の上に流すと，重たい金は沈んで金属版の水銀と金―水銀アマルガムを形成し，金属版に付着する（作業工程②；Fig. 1 写真 d と e）．これを繰り返すことにより金属版に金が蓄積する．そして，金属版をバーナーで炙って表面の金―水銀アマルガムが浮いてきたところを削り取り（作業工程③；Fig. 1 写真 g と h），金属片をボールに集める（Fig. 1 写真 i）．この金―水銀アマルガムをさらに高温で加熱して水銀のみを揮発させ（作業工程④；写真 j），イエローケーキもしくは Processed amalgam といわれる水銀含有量を数 % まで下げた粗金を得る（Fig. 1 写真 k）．これをゴールドショップに持ち込んで取引する．なお，写真 j の加熱炉には水銀蒸気を回収するための装置も付いており，回収した水銀は再利用される．ゴールドショップでは金採掘労働者が持ち込んだ Processed amalgam をさらに加熱して精製し，比重計で比重を測定して純金であることを確認し，その量に応じて労働者に対価を支払うことが行われている．近年では，金採掘現場の金―水銀アマルガムを加熱する場所に，レトルトと呼ばれる簡易な水銀回収装置が置かれており，ゴールドショップでも店内にドラフトが置かれ，その排出口にレトルトと原理的には同じ水銀回収装置が置かれている．作業者への水銀蒸気曝露を低減するのが目的というよりは回収した水銀を再利用するためという意味合いが強いように思われる．そのため，回収装置の水銀回収率は 100 % ではなく，周辺の大気中の水銀濃度は清浄な一般大気濃度に比べてはるかに高い．

次節より，著者らが実際の金採掘の現場やゴールドショップで実施した調査の結果について紹介する．

### 4.2 ブラジル国の金鉱山（カショエイラ · デ · ピリア）における環境中水銀の調査

Fig. 2 に調査地点の概略図を示す．調査地点は Fig. 1 の写真で示したものであり，ブラジル国の北東部（南緯 1°46’，西経 46°32’）に位置する．この現場周辺にもいくつも金採掘場があり，まさしく金鉱山の町を形成している．現地調査は 2018 年 2 月の雨季に実施した．調査では水銀を使用する作業時に気中水銀モニター（EMP-2Hi；日本インスツルメンツ社製）による現場測定を実施した．また，従来法である金アマルガム捕集法を用いた気中水銀のサンプリングも行った．さらに，作業工程③と④の作業の後に周辺の土壌や水を採取した．土壌試料中の水銀濃度はブラジル国のカウンターパート機関であるエバンドロシャーガス研究所（Institute Evandro Chargas，以下 IEC）内の水銀分析ラボにおいて，環境省（2004）の水銀分析マニュアルに従って溶液化した後，冷原子吸光分析計（HG201；三双製作所製）を用いて計測した．水試料はろ過を行い，ろ過後のろ液中の水銀濃

**Table 1**　水俣条約の条文とそれぞれの条文の概要.

| 条　文 | 内　容 | 概　要 | 附属書 |
|---|---|---|---|
| 前　文 | | 水銀のリスクの再認識，水俣病の教訓など. | |
| 第 1 条 | 目的 | 水銀及び水銀化合物の人為的な排出からヒトの健康及び環境を保護する. | |
| 第 2 条 | 語句の定義 | 使用する語句の定義．ASGM や BAT/BEP: 利用可能な最良の技術（Best available techniques）/ 環境のための最良の慣行（Best environmental practices）など. | |
| 第 3 条 | 供給と貿易 | 鉱山から採掘した水銀の輸出禁止と将来的な採掘の根絶．適正保管又は特定用途に供する場合を除いて輸出の原則禁止. | |
| 第 4 条 | 水銀添加製品 | 電池やスイッチ · リレーなどについて，2020 年までに，蛍光灯の一部と溶融圧力計，ロケット推進剤などについては 2025 年までに製造，輸出，輸入を原則禁止（附属書A）．歯科用アマルガムについて，使用を削減. | 附属書 A |
| 第 5 条 | 製造工程 | 塩素アルカリ製造，アセトアルデヒド製造，塩化ビニル製造での水銀使用を段階的に削減し，禁止する．また，上記の製造工程及びポリウレタン工業での水銀フリー工程に関する調査，開発. | 附属書 B |
| 第 6 条 | 適用除外 | 附属書 A 及び B に掲げる禁止期限の適用除外の登録．国民保護及び軍事使用に必須の製品，研究，機器の校正，標準物質として使用する目的の製品，伝統的 · 宗教的慣習において使用される製品などは条約の適用対象外. | 附属書 A と B |
| 第 7 条 | 零細 · 小規模金採掘 | 零細 · 小規模金採掘における水銀使用量の削減とその実行に向けた国家行動計画を附属書 C に従って作成し，事務局へ提出．水銀を使用しない代替法に関する研究の推進など. | 附属書 C |
| 第 8 条 | 大気への排出 | 特定の放出源（石炭火力発電所，産業用石炭燃焼ボイラー，非鉄金属製造施設，廃棄物焼却施設，セメントクリンカー製造設備）からの大気排出を規制し，可能なら削減．新規の放出源については，条約発効後 5 年以内に BAT/BEP の利用を義務づける．既存施設については条約発効後 10 年以内に，(a）排出削減のための定量的な目標の設定，(b）排出限度値の設定，(c）BAT/BEP の利用，(d）水銀排出規制にも効果のある複数の汚染物質の規制戦略，(e）放出量削減のための代替的措置のうち 1 つ以上を実施する．各締約国での条約発効後 5 年以内に排出インベントリーの作成. | 附属書 D |
| 第 9 条 | 水，土壌への放出 | 他の条項で対処されていない放出源が対象となり，条約発効後 3 年以内に放出源を特定する．新規 · 既存施設ともに第 8 条と同様の（b）～（e）の措置のうち 1 つ以上を実施する．各締約国での条約発効後 5 年以内に放出インベントリーを作成. | |
| 第 10 条 | 暫定的保管 | 締約国会議（COP）で作成されるガイドラインに従って環境上適正に実施. | |
| 第 11 条 | 水銀廃棄物 | 締約国会議（COP）が水銀廃棄物の判断基準となる水銀含有量を決定する．バーゼル条約に基づくガイドラインを考慮し，また COP が定める必須条件に従い，環境上適正に管理．廃棄物からの水銀回収およびリサイクルは限定的．バーゼル条約締約国では適正処分を目的とする場合を除き，国境を越えた廃棄物の移動を禁止. | |
| 第 12 条 | 汚染区域 | 水銀により汚染された場所の特定と調査，健康及び環境リスク評価，環境上適正な方法によるリスク削減. | |
| 第 13 条 ～22 条 | 運用 | 財政支援，技術支援，健康面の配慮，情報交換，情報公開，教育と啓発，研究 · 開発とモニタリング，国内実施計画の策定，報告，有効性評価など | |
| 第 23 条 ～35 条 | その他 | 締約国会議，事務局の役割，紛争 · 意見の相違の調停と和解，条文もしくは附属書の改正，条約の発効要件など. | 附属書 E |




**Fig. 1** 水銀アマルガム法による金鉱石からの金の抽出作業工程.

度（溶存態水銀濃度）を環境省水銀分析マニュアルに従い，ジチゾン抽出－酸分解－冷原子吸光法により測定した．また，ろ過したフィルター試料（ADVANTEC 社製 0.45 $\mu$m ニトロセルロース）も環境省水銀分析マニュアルに従って酸分解して溶液化した後，粒子態水銀濃度を冷原子吸光分析計で測定した．さらに，水試料中の溶存態メチル水銀濃度も環境省水銀分析マニュアルのメチル水銀抽出法と EPA method 1630 draft version（U.S. EPA, 2001）の検出方法を組み合わせた高感度ハイブリッド分析法（Marumoto and Matsuyama, 2014）により測定した．なお，これらの分析法は極めて高感度であるため，試料を適宜希釈して分析を実施した．

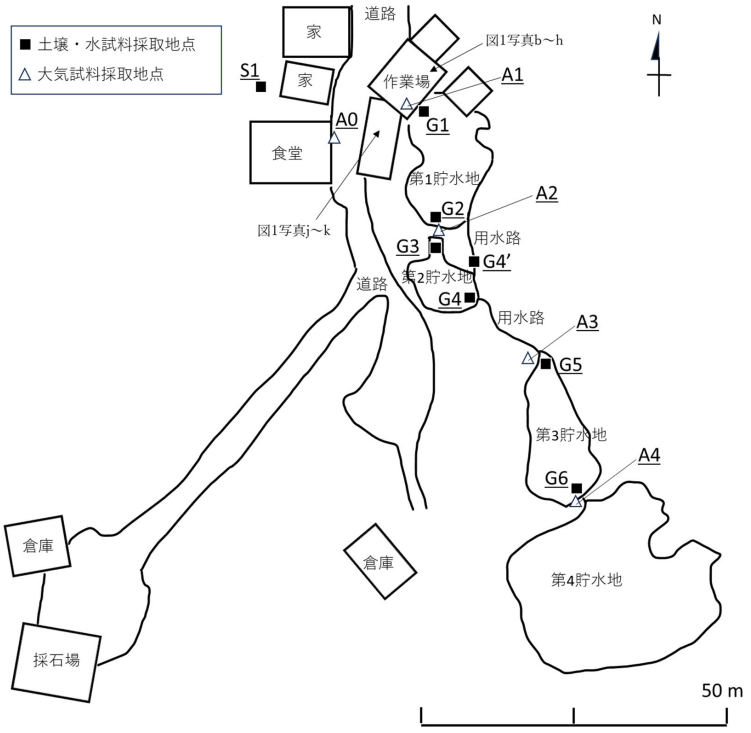



**Fig. 2**　ASGM サイトにおける水銀調査地点の概略図.

**Table 2**　ASGM 現場における金鉱石からの金の抽出・精製作業時の気中水銀濃度.

| 試料採取日 | 採取時間<br>（現地時間） | 採取地点 | 気中水銀濃度<br>$\mu$g m$^{-3}$ | 作業内容 |
|---|---|---|---|---|
| 2021 年 2 月 21 日 | 14:09 – 14:14 | 食堂 （A0） | 0.13 | 作業工程①② |
| | 14:15 – 14:20 | A1 | 5.2 | |
| | 14:22 – 14:27 | A1 | 3.5 | |
| 2021 年 2 月 24 日 | 11:02 - 11:07 | A1 | 31.6 | 作業工程③④の作業から 2 ～ 3 時間後 |
| | 10:54 – 10:59 | A2 | 12.6 | |
| | 10:45 – 10:50 | A3 | 14.1 | |
| | 10:37 – 10:42 | A4 | 14.6 | |

Table 2 に作業中の気中水銀濃度を示した．4.1 の作業工程①と②の作業時の現場周辺の大気中水銀濃度は屋外にもかかわらず数 $\mu$g m$^{-3}$ であり，一般大気中水銀濃度の約 1,000 倍以上であった．しかしながら，その作業現場から 10 m 程度しか離れていない食堂付近での水銀濃度は 30 ～ 40 分の 1 の濃度であった．そして，週に 1 ～ 2 回の頻度で実施される作業工程③と④の作業時の気中水銀濃度を EMP-2Hi により測定したところ，測定器の検出上限の 9,990 $\mu$g m$^{-3}$ を超える極めて高い濃度が観測されることもあった（Fig. 3）．作業後の大気中水銀濃度は作業から 2 時間程度経過した後も 30 $\mu$g m$^{-3}$ であり，作業場から数百 m 離れた地点でも 10 $\mu$g m$^{-3}$ を超えていた．なお，この金採掘現場の周辺にも金―水銀アマルガムを加熱処理する作業場が点在しており，調査し

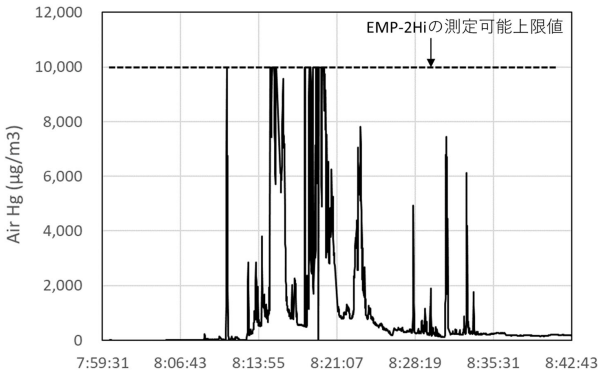



**Fig. 3**　作業工程③④（Fig. 1 参照）のときの気中水銀濃度の変動．図中の点線は水銀モニター EMP-2Hi の測定可能上限値を表している．

**Table 3** ASGM 現場における土壌中及び貯水池の水中の水銀濃度.

| 試料採取地点 | 緯度 | 経度 | 土質 | 土壌・底質中総水銀濃度（$\mu$g g$^{-1}$ dry weight） | 排水用貯水池における水中水銀濃度（ng L$^{-1}$） | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | 粒子態水銀 | 溶存態水銀 | 溶存態メチル水銀 |
| S1 | | | 土壌 | 1.3 | | | |
| G1 | 1°46’ 11.72″ S | 46°32’ 36.08″ W | 砂 | 0.9 | 32200 | 3840.0 | 0.650 |
| G2 | | | 底質（泥） | 8.7 | 1540 | 116.0 | 0.083 |
| G3 | | | 砂 | 0.3 | | | |
| G4 | | | 砂 | 0.3 | | | |
| G4’ | 1°46’ 12.98″ S | 46°32’ 35.74″ W | 底質（泥） | 8.5 | 4030 | 36.9 | 0.070 |
| G5 | 1°46’ 14.52″ S | 46°32’ 35.36″ W | 底質（泥） | 8.4 | 50 | 8.9 | 0.012 |
| G6 | 1°46’ 15.80″ S | 46°32’ 35.24″ W | 底質（泥） | 4.6 | 577 | 12.0 | 0.054 |

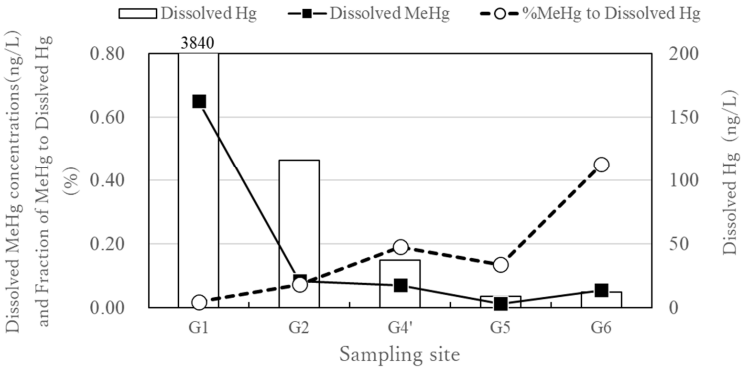



**Fig. 4** 金採掘現場の人口貯水池における溶存態水銀濃度（棒グラフ）及び溶存態メチル水銀濃度（■），並びに溶存態水銀に対する溶存態メチル水銀の存在割合 %（◯）の変動.

た作業現場で放出された水銀の拡散により周辺の気中水銀濃度が高くなっているのか，それとも他の現場からの移流によってこの程度の濃度になっているのかは判断できなかった.

Table 3 に土壌及び底質の総水銀を分析した結果を示した．土壌，底質中の総水銀濃度は 0.3 ～ 8.5 $\mu$g g$^{-1}$ dry weight であり，砂や鉱石の粒が多い場所で濃度が低く，貯水地内の底質の濃度が高かった．底質の水銀濃度は他の金採掘現場付近の河川堆積物中の濃度（Moreno-Brush et al., 2020）に比べて 10 倍程度高かった．一方，バックグラウンド地点として採取した現場近くの家の裏庭（S1 地点）の土壌中の水銀濃度も 1.3 $\mu$g g$^{-1}$ 程度と一般的な土壌（中川ら, 1991）に比べて 10 倍程度高かった．周辺の大気中水銀が高濃度であるため，大気から表層土壌への水銀沈着量が多いことが予想される.

作業現場からの排水は 3 つの人工貯水池に一定期間貯めた後に近くの河川に放流されている．それらの人工貯水池の水中の水銀濃度を測定した結果も Table 3 に示した．水銀を使用する作業現場に最も近い貯水池（第 1 貯水池，Fig. 2 の G1 地点）における粒子態及び溶存態の水銀濃度はそれぞれ 32,200 ng L$^{-1}$ と 3,840 ng L$^{-1}$ であり，溶存態に比べて粒子態の濃度が 10 倍程度高かった．しかしながら，第 1 貯水池における出口（Fig. 2 の G2 地点）の濃度は入口の濃度の約 30 分の 1 となっており，大部分は粒子態水銀のままでこの貯水池内に沈殿しているものと考えられる．なお，第 1 貯水池の入口（G1 地点）の底質の総水銀濃度は出口の G2 地点の濃度よりも低かったが，岩を細かく砕く器械の直下の泥であり，試料に粗い岩の粒子が多く含まれていたためであると推察される．第 2 貯水池は排水を貯めた後に砂で埋められた状態であったため，水の採取ができなかった．しかし，第 1 貯水池の水はわずかながら第 3 貯水池に直接流入しており，その途中と第 3 貯水地の水試料を採取し，それらの水銀濃度を計測したところ，第 1 貯水池の出口の濃度よりも低くなっていた．なお，G1 地点や G2 地点から離れた貯水地であっても粒子態水銀濃度は溶存態水銀濃度の 10 倍程度高いままであった.

Table 3 及び Fig. 4 に示したように，貯水地の水については溶存態メチル水銀濃度も測定した．その結果，溶存態メチル水銀濃度はどの採取点でも 1 ng L$^{-1}$ 以下であり，溶存態水銀に占める割合も 1 % 以下であった．しかし，溶存態水銀に対する溶存態メチル水銀の割合は，

**Table 4** ゴールドショップ及び一般家庭における室内の気中水銀濃度.

| 店 ID, 一般家庭 ID | 分類 | 調査時期 | 備考 | 気中水銀濃度（$\mu$g m$^{-3}$） | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | 平均値 | 標準偏差 | 最小値 | 最大値 |
| GS02 | *1 | 2018 年 10 月 | ドア開 | 1.56 | 0.90 | 0.94 | 3.87 |
| GS03 | *1 | 2018 年 10 月 | ドア開 | 3.13 | 2.14 | 0.80 | 9.04 |
| GS06 | *1 | 2018 年 10 月 | ドア閉 | 36.83 | 11.17 | 17.24 | 56.33 |
| GS08 | *1 | 2018 年 10 月 | ドア閉 | 2.97 | 0.47 | 2.33 | 3.57 |
| GS12 | *1 | 2018 年 10 月 | ドア閉，前室 | 7.25 | 7.67 | 1.01 | 24.89 |
| | *1 | 2018 年 10 月 | ドア閉，後室 | 17.07 | 2.92 | 13.56 | 22.86 |
| GS-N01 | *1 | 2019 年 12 月 | ドア閉 | 3.37 | 0.61 | 2.44 | 4.26 |
| GS-N02 | *1 | 2019 年 12 月 | ドア閉，前室 | 0.53 | 0.037 | 0.49 | 0.60 |
| | | 2019 年 12 月 | ドア閉，後室 | 0.88 | 0.042 | 0.84 | 0.95 |
| GS-N03 | *1 | 2019 年 12 月 | ドア閉 | 77.72 | 29.46 | 14.71 | 124.89 |
| GS-N04 | *1 | 2019 年 12 月 | ドア開，前室 | 0.19 | 0.015 | 0.18 | 0.22 |
| | *1 | 2019 年 12 月 | ドア開，後室 | 0.17 | 0.010 | 0.16 | 0.18 |
| CH-01 | *2 | 2018 年 10 月 | 窓ガラスなし | 0.0034 | | | |
| CH-02 | *2 | 2018 年 10 月 | | 0.0052 | | | |
| CH-03 | *2 | 2018 年 10 月 | 窓ガラスなし | 0.0053 | | | |
| CH-04 | *2 | 2018 年 10 月 | | 0.0022 | | | |
| CH-05 | *2 | 2018 年 10 月 | | 0.0030 | | | |
| CH-06 | *2 | 2018 年 10 月 | ゴールドショップの近く | 0.0921 | | | |
| CH-07 | *2 | 2018 年 10 月 | ゴールドショップの近く | 0.1104 | | | |
| CH-08 | *2 | 2018 年 10 月 | 窓ガラスなし | 0.0045 | | | |
| CH-09 | *2 | 2018 年 10 月 | | 0.0032 | | | |

*1 ゴールドショップ店内，*2 一般家庭

水銀を使用する作業現場からの距離が遠くなるにつれて徐々に上昇していることがわかった．このことは，作業現場から環境中に放出された金属水銀がわずかながらメチル化している，もしくは水中ではメチル水銀の方が無機水銀より輸送されやすい可能性を示唆するものである．金採掘現場周辺の河川やその下流域に生息する魚においてはメチル水銀濃度が高いことが報告されており（Malm et al., 1995; Ikingura and Akagi, 1996），本研究の結果はその要因の一つを捉える重要な知見であると考えられる．

### 4.3 ブラジル国のゴールドショップでの作業環境中水銀濃度の調査

Table 4 にブラジル国イタイツーバ市内のゴールドショップと一般家庭の室内で測定した気中水銀濃度を示した．調査を実施したイタイツーバ市は，ブラジル・アマゾン川流域でも特に金採掘が活発に行われているアマゾン川支流のタパジョス川中流域に位置するため（Akagi and Naganuma, 2000），Processed amalgam の一大取引地となっている．測定は，ゴールドショップ内では金アマルガム方式気中水銀連続モニター（EMP-2 Gold+；日本インスツルメンツ社製）を使用し，一般家庭では環境省（2011）の有害大気汚染物質マニュアルに準じて吸引ポンプにより 0.75 L min$^{-1}$ で 40 分間大気を金アマルガム捕集管に通気し，気中水銀を捕集した．捕集管は日本の実験室に持ち帰った後，冷原子吸光分析計（MA2000: RH-MA；日本インスツルメンツ社製）により水銀を分析した．

ゴールドショップ内における気中水銀濃度は 0.01 ～ 125 $\mu$g m$^{-3}$ であり，店によって濃度が大きく異なっていた．当然ながら，店のドアを開けたまま営業しているところの気中水銀濃度が低い傾向にある．防犯上の理由で店内に警備員を雇い，店のドアを施錠し，顔見知りの客（金採掘労働者）が来たときだけドアを開けるような店（Table 4 の GS06 と GS-N03 など）は室内の気中水銀濃度が高く，LOAEL である 20 $\mu$g m$^{-3}$ を超えている店もあった．また，多くの店で気中水銀濃度の平均値が WHO 欧州事務局のガイドライン値（WHO, 2000）である作業環境基準 1 $\mu$g m$^{-3}$ を超えていた．しかしながら，これらの濃度は他の地域での過去の調査結果（Drake et al., 2001; Cordy et al., 2011; Moody et al., 2020）に比べると 1 ～ 2 桁程度低いレベルである．イタイツーバ市では市の条例によりゴールドショップの営業許可を得るために店内にドラフト設備を設置することが義務づけられており，このことが大きな効果を上げていると思われる．ただし，ドラフトを使用していても Processed amalgam を加熱処理しているときには室内の気中水銀濃度は上昇した．また，従業員のドラフトの使用方法を見ていると，加熱処理するときだけの極めて短時間しかドラフトを稼働させていないため，濃度がなかなか下がらず，取引数が多いと店内の濃度が高いまま維持された．このことか

ら，作業後数十分はドラフトを稼働させたままにしておくか，可能なら常に稼働させておくように指導はしてみたが，ドラフトの稼働音がうるさいため，すぐに電源をオフにしてしまうことが多かった．なお，ヒアリングのみではあるが，従業員たちに水銀蒸気による自覚症状等は出ていないことは確認した．

一方，同市内の一般家庭における濃度はゴールドショッの近くの民家を除いて 0.0022 ～ 0.0053 $\mu$g m$^{-3}$ の濃度であり，清浄な一般環境の濃度よりはやや高いが，健康影響に関しては問題ないレベルであった．ゴールドショップが近くにある民家での気中水銀濃度が 0.1 $\mu$g m$^{-3}$ 程度と高く，他の民家の 20 ～ 50 倍程度の濃度であった．風向き等によっては濃度変動も大きいことが予想されるため，非意図的な水銀蒸気曝露を受けていることは想像に難しくない．ゴールドショップやその周辺の一般家庭における室内の気中水銀濃度は大きく変動していることが予想されるため，従業員や一般市民の水銀蒸気の曝露量をある程度の確度をもって評価することは極めて困難である．適切な評価をしていくためにはデータが必要であり，安価で使いやすく，ある程度の時間分解能を有する気中水銀濃度モニターを開発していくことも喫緊の課題といえる．著者らは現在のところ小型の水晶振動子式気中水銀測定器の開発を進めており，実用化に向けての取り組みも実施している（Marumoto et al., 2020）．

## 5. おわりに

水俣病が 1956 年に公式確認され，1968 年にその原因物質がメチル水銀であることが判明してすでに半世紀以上が経過している．日本では水俣病はもう終わった話だという印象があるが，まだ苦しんでいる患者さんやそのご家族がおり，現在も係争中の裁判もある．そのため，過去の環境問題であるとはとても言えない状況にある．水俣病やイラクでのメチル水銀中毒で多くの方が亡くなっているにもかかわらず，水銀の使用は依然として続いている．とりわけ発展途上国での ASGM での使用は，近年の金の価格高騰によって活発化している（Yoshimura et al., 2021）．ASGM 等での使用や石炭燃焼，ごみ焼却等の燃焼によって放出される金属水銀は，ガス態として大気中を広域的に輸送され，放出源から遠く離れた地域にも影響を与えるため，国際的な規制が必要となり，水銀に関する水俣条約が 2017 年に発効している．現在，その最初の有効性評価に向けて議論が行われているところである．水俣条約が発効して 5 年以上が経過しているが，特に ASGM での水銀使用への対策は遅れている．現場周辺の作業員やその周辺住民の健康被害も報告されており，喫緊の課題である．水俣病が起こった日本として，水銀による健康被害を未然に防止するために，途上国への支援を行い，水銀を使用している人々の環境リテラシーの向上に向けた取り組みが必要である．

## 謝辞

ブラジル国における ASGM 関連の水銀の環境調査等でお世話になりましたエバンドロシャーガス研究所のイラシナ氏，マルセロ環境部長及びスタッフの皆様，並びに故 · 赤木洋勝博士とポルトガル語通訳の百合澤氏に厚く御礼申し上げます．また，調査機材の準備や水銀分析でお手伝いいただきました国立水俣病総合研究センターの久保亜希子氏，橋本二美可氏，鬼塚重美氏，森本 茜氏に感謝いたします．本報に記載した調査結果は，環境研究総合推進費（5-1704，JPMEERF20175004）の助成を受けて得たものであり，ここに記して謝意を表します．

## 引用文献

赤木洋勝 (1995): 世界的視野でみた水銀汚染 — アマゾン河流域を中心に —. Biomedical Research on Trace Elements, 6(1): 1–11.

Akagi, H. and Naganuma, A. (2000): Human exposure to Mercury and the accumulation of methylmercury that is associated with gold mining in the Amazon Basin, Brazil. J. Health Sci., 46(5): 323–328.

AMAP/UNEP (2008): Technical background report to the global atmospheric mercury assessment. Arctic Monitoring and Assessment Programme/UNEP Chemicals Branch.

中央環境審議会 (2003): 今後の有害大気汚染物質対策のあり方について（第七次答申）別添 2–3 水銀に係る健康リスク評価について. https://www.env.go.jp/council/toshin/t07-h1503/mat_02-3.pdf.（2023 年 12 月 1 日）

Cordy, P., Veiga, M.M., Salih, I., Al-Saadi, S., Console, S., Garcia, O., Mesa, L.A., Velásquez-López, P.C. and Roeser, M. (2011): Mercury contamination from artisanal gold mining in Antioquia, Colombia: the world's highest per capita mercury pollution. Sci. Tot. Environ., 410–411: 154–160.

Drake, P.L., Rojas, M., Reh., C.M., Mueller, C.A. and Jenkins, F.M. (2001): Occupational exposure to airborne mercury during gold mining operation near El Callao, Venezuela. Int. Archives Occupa. and Environ. Health, 74: 206–212.

Esdaile, L.J. and Chalker, J.M. (2018): The mercury problem in artisanal and small-scale gold mining. Chemistry - A Euro. J., 24: 6905–6913.

Grieb, T.M., Driscoll, C.T. and Gloss, S.P. (1990): Factors affecting mercury accumulation in fish in the Upper Michigan Peninsula. Environ. Toxi. and Chem., 9: 919–930.

Ikingura, J.R. and Akagi, H. (1996): Monitoring of fish and human exposure to mercury due to gold mining in the Lake Victoria goldfields, Tanzania. Sci. Tot. Environ., 191, 1–2: 59–68.

金原清之 (2020): 東大寺大仏の金メッキに伴う水銀中毒の可

能性（リスクアセスメント手法による検討）. 労働科学, 95 (5–6): 150–162.

環境省 (2004): 水銀分析マニュアル. http://nimd.env.go.jp/kenkyu/docs/mercury_analysis_manual(j).pdf. （2023 年 11 月 30 日）

環境省 水・大気環境局 大気環境課 (2011): 有害大気汚染物質測定法マニュアル. 第 5 部 第 2 章 大気中の水銀の測定方法, pp. 255–276.

環境省 (2016): 水銀大気排出インベントリー（2015 年度対象）. http://www.env.go.jp/air/suigin/2015inventry.pdf. （2023 年 11 月 30 日）

環境省 (2018): 環水大大発第 1609264 号 大気汚染防止法の一部を改正する法律等の施行について. http://www.env.go.jp/air/suigin/0926tsuchi.pdf. （2023 年 11 月 30 日）

Jensen, S. and Jerbelöv, A. (1969): Biological methylation of mercury in aquatic organisms. Nature, 223: 753–754.

Jerbelöv, A. and Ramel, C. (1994): Mercury in the environment. Ambio, 23(2): 166.

Lindqvist O., Johansson, K., Åstrup, M., Andersson, A., Bringmark, L., Hovsenius, G., Iverfeldt, Å, Mieli, M. and Timm, B. (1991): Mercury in the Swedish environment — Recent research on causes, consequences and corrective methods. Water, Air, Soil Pollut., 55: i–261.

Malm, O., Branches, F.J.P., Akagi, H., Castro, M.B., Pfeiffer, W.C., Harada, M., Bastos, W.R. and Kato, H. (1995): Mercury and methylmercury in fish and human hair from the Tapajós river basin, Brazil. Sci. Tot. Environ., 175: 141–150.

Marumoto, K. and Matsuyama, A. (2014): Mercury speciation in wet deposition samples collected from a coastal area of Minamata Bay. Atmos. Environ., 86: 220–227.

Marumoto, K., Noda, K., João P.G. Pereira, Marcelo de Oliveira Lima, Iracina M. DE Jesus, Marumoto, M. and Akagi, H. (2020): Application of the quartz crystal microbalance method for measuring mercury in the air of working environments involved to artisanal and small-scale gold mining (ASGM). Anal. Sci., 36(12): 1515–1519.

Moody, K.H., Hasan, K.M., Aljic, S., Blakeman, V.M., Hicks, L.P., Loving, D.C., Moore, M.E., Hammett, B.S., Silva-González, M., Seney, C.S. and Kiefer, A.M. (2020): Mercury emissions from Peruvian gold shops: Potential ramifications for Minamata compliance in artisanal and small-scale gold mining communities. Environ. Res., 182: 109042.

Moreno-Brush, M., McLagan, D.S. and Biester, H. (2020): Fate of mercury from artisanal and small-scale gold mining in tropical rivers: Hydrological and biogeochemical controls. A critical review. Crit. Rev. in Environ. Sci. Technol., 50(5): 437–475.

中川良三, 加藤龍夫, 朱 暁明 (1991): 水田土壌における残留農薬水銀の動態. 日本化学会誌, 5: 470–477.

Nevado J.J.B., Martín-Doimeadios R.C.R., Bernardo F.J.G., Moreno M.J., Herculano A.M., do Nascimento J.L.M. and Crepo-López M.E. (2010): Mercury in the Tapajós River basin, Brazilian Amazon: A review. Environ. Int., 36: 593-608.

Pinto L.C.M., Dorea J.G., Bernardi J.V.E. and Gomes L.F. (2019): Mapping the evolution of mercury (Hg) research in the Amazon (1991-2017): A scientometric analysis. Int. J. Environ. Res. and Pub. Health, 16: 1111, doi:10.3390/ijerph16071111.

坂本峰至 (2008): メチル水銀と健康について. 環境管理, 37: 3–8.

Swain E.B., Jakus, P.M., Rice G., Lupl F., Maxson P.A., Pacyna J.M., Penn A., Spiegel S.J. and Veiga M.M. (2007): Socioeconomic consequences of mercury use and pollution. Ambio, 36: 45–61.

UNEP (2002): Global mercury assessment report. UNEP Chemicals, Geneva, Switzerland.

UNEP (2006): Summary of supply, trade and demand information on mercury. UNEP Chemicals Branch, DTIE, requested by UNEP governing council decision 23/49 Ⅳ, Geneva.

UNEP Chemicals Branch (2017): Minamata convention on mercury. http://www.mercuryconvention.org/Portals/11/documents/Booklets/COP1%20version/Minamata-Convention-booklet-eng-full.pdf. （2023 年 11 月 30 日）

UNEP (2018): Global mercury assessment report 2018. UNEP Chemicals, Geneva, Switzerland.

UNEP (2023a): Parties and signatories. https://minamataconvention.org/en/partie. （2023 年 12 月 1 日）

UNEP (2023b): Minamata convention on mercury. TEXT AND ANNEXES – 2023 EDITION. https://minamataconvention.org/sites/default/files/documents/information_document/Minamata-Convention-booklet-Oct2023-EN.pdf. （2023 年 12 月 1 日）

U.S. EPA (1997): Mercury study report to congress Volume I: Executive summary. EPA-452/R-97-003, Office of Air Quality Planning and Standards and Office of Research and Development, United States Environmental Protection Agency.

U.S. EPA (2001): Methyl mercury in water by distillation, aqueous ethylation, purge and trap, and CVAFS. Draft. EPA-821-R-01-020.

U.S. EPRI, (1994): Mercury atmospheric processes: a synthesis report. EPRI/TR-104214 Workshop proceedings, prepared by Expert panel on mercury atmospheric processes convened March 16–18, 1994 Tampa, Florida, U.S.A.

U.S. EPRI, (1996): Mercury in the environment — a research update. EPRI/TR-107695 3081, 3508, 3297 Final Report, prepared by Electric Power Research Institute, Palo Alto,

California.
Veiga M.M., Maxson P.A. and Hylander L.D. (2006): Origin and consumption of mercury in small-scale gold mining. J. Clean. Pro., 14: 436–447.
Westöö, G. (1968): Determination of methylmercury salts in various kinds of biological materials. Acta Chem. Scan., 22: 2277–2280.
WHO (1990): International programme on chemical safety (IPCS) Environmental health criteria No.101: Methylmercury. World Health Organization. Genava.
WHO (1991): International programme on chemical safety (IPCS) Environmental health criteria No.118: Inorganic Mercury. World Health Organization. Genava.
WHO (2000): Regional office for Europe; WHO air quality guidelines for Europe, 2nd edition. Chapter 6.9 Mercury, World Health Organization. Copenhagen, Denmark.
若月俊一 (1974): メチル水銀中毒患者を診察して — イラクの種麦水銀事件 —. 農村医学, 26(2): 135–136.
Yoshimura, A., Suemasu, K. and Veiga, M.M. (2021): Estimation of mercury losses and gold production by artisanal and small-scale gold mining (ASGM). J. Sustain. Metal., 7: 1045–1059.

## 要　　旨

水銀は，金属元素の中で唯一常温・常圧で液体として存在し，その特異な性質のために，古くからヒトの生活に有用な金属として重宝されてきた．しかしながら，水銀化合物の一つであるメチル水銀は水俣病に代表される健康被害の原因物質としてその毒性が広く認識されている．また，金属水銀は常温で一部は気化するため，大気環境中へ一旦放出されると，放出源から遠く離れた場所まで輸送されてしまう．このような背景から水銀は地球規模の環境汚染物質としても認識されており，国際条約化による対策が行われている．しかしながら，現在でも人間活動による水銀の利用は止むことがなく，とりわけ金の採掘に使用される水銀の環境汚染やヒトへの健康被害が問題となっている．本報では，金採掘を中心にその水銀使用による汚染の現状と課題について概説する．