

Environment Research and Technology Development Fund

環境研究総合推進費 終了研究成果報告書

水銀を利用する環境とその周辺における水銀ばく露測定システムの開発
(5-1704)

平成29年度～令和元年度

Development of Measuring System on Mercury Exposure
in the Contaminated Site and Its Surrounding Area

〈研究代表機関〉

国立研究開発法人産業技術総合研究所

〈研究分担機関〉

環境省国立水俣病総合研究センター

国立大学法人鹿児島大学

国立大学法人東北大学

令和2年5月

I. 成果の概要	・・・・・・・・・・	1
1. はじめに（研究背景等）		
2. 研究開発目的		
3. 研究開発の方法		
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 水銀計測システム開発に関する研究 （国立研究開発法人産業技術総合研究所） 要旨	・・・・・・・・・・	13
1. はじめに		
2. 研究開発目的		
3. 研究開発方法		
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 作業環境等における水銀蒸気の個人ばく露モニターの開発と評価 （環境省国立水俣病総合研究センター） 要旨	・・・・・・・・・・	30
1. はじめに		
2. 研究開発目的		
3. 研究開発方法		
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 小規模金製錬活動地域における住民の水銀蒸気ばく露評価 （国立大学法人鹿児島大学） 要旨	・・・・・・・・・・	50
1. はじめに		
2. 研究開発目的		
3. 研究開発方法		
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 対象地域におけるばく露環境モデリング 64

(国立大学法人東北大学)

要旨

- 1. はじめに
- 2. 研究開発目的
- 3. 研究開発方法
- 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 77

I. 成果の概要

課題名 5-1704 水銀を利用する環境とその周辺における水銀ばく露測定システムの開発

課題代表者名 野田 和俊 (国立研究開発法人産業技術総合研究所 エネルギー・環境領域
環境管理研究部門 環境計測技術研究グループ 主任研究員)

研究実施期間 平成29～令和元年度

研究経費（累計額） 72,059千円

(平成29年度：24,927千円、平成30年度：23,250千円、令和元年度：23,882千円)

本研究のキーワード 水銀、水晶振動子、ガスセンサ、環境計測、個人ばく露測定

研究体制

- (1) 水銀計測システム開発に関する研究（国立研究開発法人産業技術総合研究所）
- (2) 作業環境等における水銀蒸気の個人ばく露モニターの開発と評価（環境省国立水俣病総合研究センター）
- (3) 小規模金製錬活動地域における住民の水銀蒸気ばく露評価（国立大学法人鹿児島大学）
- (4) 対象地域におけるばく露環境モデリング（国立大学法人東北大学）

1. はじめに（研究背景等）

2013年に国連環境計画（UNEP）で国際的な水銀管理の必要性から「水銀に関する水俣条約」外交会議が熊本県で開催された。その中で、水銀の使用・排出の削減や廃棄物管理などが求められ、2017年8月に本条約が発効した。地球規模での水銀汚染を防止するためには、批准各国が、特に日本が率先して各種提言や対策などを行う必要がある。国内では、2015年春に大気汚染防止法の一部改正が行われ、石炭火力発電所や廃棄物焼却設備などの5種類の産業の発生源に対して水銀排出量の削減が求められた。これらの産業においては、水銀を除去するための設備や監視モニタリングが行われている。世界の排出源別と地域では、東南アジア、南米などの途上国や新興国での非常に小規模な金採掘（ASGM: Artisanal and small-scale gold mining、スモールマイニング）において世界の大気排出量の約4割弱の割合であり、この対策が喫緊の課題となっている。ASGMにおける金を得る作業としては、粉碎した状態の僅かな金が含まれる鉱物に水銀を直接使用し、水銀と金をアマルガム化して固定化させたものを、バーナーなどによって加熱処理を行い水銀のみを大気中に揮発させ、残った金塊を得る手法が利用されている。この作業によって、大気中に水銀が拡散することによる大気汚染やASGM従事者の個人ばく露問題だけでなく、この作業を行なっている地域では河川水も利用しているため、僅かな水銀が流出して周辺の土壌や水質（海洋を含む）を汚染する危惧がある。ASGMでは無機水銀を使用しているが、土壌や河川に流出した無機水銀は微生物の代謝によってメチル水銀へと形態変化が起これ、食物連鎖によって水銀が蓄積された魚類などを通じて再び人体を汚染するという悪循環になることも考えられ、大きなリスクとなっている。このような背景と法律の改正、条約の発効などが契機となり、いつでもどこでも誰でも容易に現場において水銀濃度測定可能な検知手法を新たに研究・開発することが求められている。

2. 研究開発目的

水銀計測システム開発に関する研究では、測定システムについて、小型で安価な水晶振動子の各種特性、検知パラメータの解明を中心に、現場環境を考慮して研究を進める。センサデバイスとして使用する水晶振動子は、その電極表面に物質が吸着すると周波数が減少し、周波数の減少量と吸着物質の質

量との比例関係を利用している。これから、水銀と金電極がナノレベルで反応した際に生じる極微量な質量変化を周波数減少量として測定し、水銀濃度に変換する技術を確立する。素子としては、リード型およびSMD型の活用、基本周波数としては、20MHz、30MHz素子の活用を中心に検討を行う。さらに、200pg/Hz以上の高感度検知可能な素子を中心に、吸着特性と検知特性を明らかにする。最終的には、 $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ （WHO作業環境基準値）を測定可能で重さ100g以下の個人ばく露測定システムの開発を行う。

このシステムを生体への影響評価に活用するため、実験動物にセンサデバイスを取り付け、既知濃度の水銀蒸気をばく露させて、生体に蓄積した水銀のばく露量評価とともにセンサデバイスの実環境使用評価も併せて実施する。これから、個人ばく露用として開発するシステムの活用も検討する。特に、実験動物の生体組織（脳、肝臓、血液、尿など）の総水銀濃度を測定し、生体への水銀蓄積量との関係を明らかにする。

ASGM現場など作業環境調査では、試作する個人ばく露モニターを装着してもらい、作業や日常生活の動作、呼吸などが検知センサに与える影響を調べ、周辺大気中の水銀濃度を従来法で測定し比較検討する。ASGMが行われている国外の作業現場の環境調査として、インドネシア、ブラジルでの実施を目的としている。また、金製錬の行われていない地域でも同様のデータを取得し比較検討する。作業過程などを記録して製錬工程や作業者の状況、大気中水銀濃度の関係性を整理し、適切な使用方法を明らかにする。

対象地域におけるばく露データから得られた内容をもとに、人体のみならず、土壌などからのフラックス、特に河川などへの影響に関して環境モデリングを行い、周辺地域への影響を評価する。ここでは、インドネシアでのASGM地域と、国内での水銀処理施設周辺のモデル化を検討する。一方で、モデルで使用する地理情報システム等を活用することにより、効率的なモニタリングを支援する。

この結果を踏まえ、水銀ばく露量の低減策を提案し、その効果を調べるとともに、水銀ばく露量を可能な限り少なくする方法を提言書としてまとめる。

3. 研究開発の方法

（1）水銀計測システム開発に関する研究

$1\mu\text{g}/\text{m}^3$ （WHO作業環境基準値）を測定可能で100g以下のシステム開発を目的に、水晶振動子の金電極と金属水銀との表面反応メカニズムの評価を行った。初めにセンサとして利用する水晶振動子の金電極と大気中の金属水銀とのナノレベルの表面反応メカニズムの評価について、水晶振動子の金電極と水銀とのアマルガム反応による表明状態の確認と水銀吸着量との関係など、SEM（走査型電子顕微鏡）や実体型顕微鏡、XPS（X線光電子分光法）による確認を行った。

温度や圧力の影響など、現場で問題なく使用するための測定精度や安定性など総合的な検知特性を明らかにするため、検知感度および精度に関して任意の水銀濃度による周波数変化を求めた。その際に、温度や湿度、流速、測定時間などのパラメータの条件を変えながら特性評価を行った。また、水晶振動子の基本発振周波数や形状、特に従来素子と異なる小型高感度タイプの表面実装型素子（SMD）の適応化の検討や、測定用ガスセルや容器などシステムに関わるパラメータについても検討を行った。

このように、 $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ （WHO作業環境基準値）の検量線を含む検知特性を明らかにし、湿度や干渉ガスなどの影響と対策を検討した。

得られたデータをもとに計測システムの実用化の検討を行うことを目的に、現場で使用できるシステムを構築し、国内外の実際の現場において測定を実施し評価を行い、実用化についての検討を行った。

（2）作業環境等における水銀蒸気の個人ばく露モニターの開発と評価

作業環境における水銀蒸気のリアルタイム濃度モニター（個人ばく露モニター）としての水晶振動子センサ（QCM-Hgセンサ）の有効性を確認するため、ばく露評価方法を検討した。実験動物にセンサを取り付け、金属水銀ばく露量とセンサ出力値およびセンサ電極表面の水銀付着量の関係を検討した。ま

た、実験動物の生体組織の総水銀濃度を測定し、生体への水銀蓄積量との関係についても検討した。さらに、金採掘・金取引現場でのフィールド測定を実施した。この実験動物としてラットを用いた実験では、ラットの背中にQCM-Hgセンサを取り付け、一定濃度の金属水銀蒸気を一定時間ばく露してセンサの振動数変動量及びセンサの金電極表面の水銀付着量との関係を調べた。また、これらのセンサ特性が実際の生体への水銀蓄積量に反映されるかを明らかにするため、ばく露終了後のラットを解剖して生体組織（脳、肝臓、腎臓、血液、尿など）を採取し、それらの総水銀濃度を測定することでセンサ特性との相関関係を調べた。

実際の作業環境下での利用方法についての検討では、ASGM現場等の作業従事者や周辺住民に個人ばく露モニターを装着してもらい、作業や日常生活の動作、呼吸などがセンサに与える影響を調べ、実際の利用にあたっての問題点を抽出し改善を検討した。ここでは、ASGMによる水銀使用量が多く、かつカウンターパート研究機関が存在するブラジルの金採掘・金取引の現場を測定地域として選定し、QCM-Hgセンサと従来法である原子吸光分析計による気中水銀濃度の同時並行測定を実施した。得られたデータを解析し、QCM-Hgセンサのリアルタイムモニターとしての有効性及び運用方法等を検討した。また、ばく露環境モデリングへの基礎データとして現場における大気、水、土壤中の総水銀濃度を測定した。さらに、カウンターパート機関による金取引所の従業員を対象とした健康調査で得られた毛髪、血液、尿中の総水銀濃度データと本研究で得た金取引所の気中水銀濃度データを解析し、従業員の水銀ばく露によるリスクを低減する方策について、水銀の使用に関する提言書を検討した。

（３）小規模金製錬活動地域における住民の水銀蒸気ばく露評価

水銀蒸気の個人ばく露モニターとして開発する水晶振動子式センサの信頼性評価のデータを蓄積するため、ASGM活動地域での住民の水銀蒸気ばく露評価として、実際の現場（インドネシア・クワンタン川）の河川域での測定を実施した。ここでは、実際の周辺大気中の水銀濃度の測定を行い、水、堆積物、土壌、着生植物、魚試料などの収集も行い、ASGM活動によって放出された水銀の影響について現地調査を行った。さらに、付近の金製錬の行われていない地域との比較検討も行った。調査地域での活動状況として、例えば、活発な採掘活動として河川での川底から鉱石を採取するための、いかだの係留の確認や、川沿いの市街地にある金アマルガムをバーナーで加熱して金を回収する金製錬作業場（Gold Shop）などで測定を実施した。

個人ばく露用センサの信頼性評価を行い、必要に応じて改良法を検討するためのデータを提供するため、金製錬作業場における大気中水銀濃度に対して、QCM-Hgセンサを作動させると同時に、作業環境測定として可搬型の吸光式水銀測定器による測定も実施し、応答性を比較した。大気中水銀の捕集では、水銀捕集管（金をコーティングした多孔質捕集剤）を、定流量ポンプで吸引（0.5L/min、または1.0L/minで20～30分間周辺大気を吸引）した。大気中水銀の指標として、地上から約1～2mの高さに着生しているシマオオタニワタリ（*Asplenium nidus complex*: *A. nidus*）を採取し、測定試料とした。このような両測定方式が合理的な範囲で調和的ではないことが分かれば、その原因を追及し、装置の改良もしくは使用方法の改善を行うこととした。

クワンタン河川域での測定調査では、pH及び電気伝導度については現場測定を行い、溶存態の総水銀量についてはフィルターによる懸濁物質中の総水銀の分析を行うことによって評価した。このほか、底質の採取（河川底質をすくい取る）、土壌採取（表層数cmを採取）、さらに堆積層が確認される場所では、層ごとに採取を行った。これらの試料の総水銀濃度は後日、加熱気化冷原子吸光光度法で測定した。

魚の試料については、(1)釣り人から分けてもらう、(2)漁師から購入、(3)養殖場で購入するなどにより入手し、凍結乾燥後総水銀濃度及びメチル水銀濃度の測定に用いた。総水銀濃度は、加熱気化冷原子吸光光度法で、メチル水銀濃度は、化学発光検出によるHPLC法で測定し、各種検討を行った。

これらのデータは、個人ばく露用センサのガイドライン作成を目的に、ASGM地域での製錬工程や作業者の状況、検知センサの測定値、大気中の水銀濃度の関係性を整理し、適切な個人ばく露センサ使用方法などについて検討した。

(4) 対象地域におけるばく露環境モデリング

対象地域における水銀のばく露シナリオを設定し、人へのばく露に関する種々のパラメータや地域特有の環境条件などを明らかにするため、2、3の対象地域を選定して地理的、地質的な特徴を調査するとともに、地理情報システムの解析に基づいてセンサの配置や測定手法を含めた人へのばく露に関するパラメータを導出する。また、水銀に特化したばく露評価システムを作成して、対象地域におけるばく露モデリングの基礎を固める。

対象地域における水銀のばく露シナリオに関して、大気や河川などを通じたばく露のパラメータや地域特有の環境システムの特徴を明らかにする。検討したばく露モデリングに基づき、対象の周辺地域における気象条件、地質条件および生態系などの特徴を現地調査するとともに、河川底質、土壌からのフラックスによる水銀のばく露に関する環境モデリングを確立する。また、ばく露評価システムを大気や河川を考慮したバージョンに改良して、対象地域におけるばく露モデリングを可能にする。ここでは、ASGM地域における金ショップやその周辺環境での住民の吸入による水銀のばく露シナリオを設定し、作業現場や自然環境中で発生する水銀の土壌フラックスによるばく露に関する種々のパラメータ（温度、気圧など）や地域特有の環境条件（地質、土質など）などを明らかにする。このほか、日本国内で水銀の土壌フラックスの測定を行い、土壌から大気へ移動する水銀のパラメータについても検討する。

さらに、対象・周辺地域における水銀のばく露シナリオと環境モデリングに基づき、水銀測定システムや個人ばく露モニターの効果的な配置や適用可能性、技術の有用性を明らかにする。これまでに検討したばく露環境モデリングに基づき、対象地域における労働環境および周辺の大気、河川、土壌などを考慮した環境経路のばく露の全体像を明らかにし、実際に現場で適用する水銀測定システムおよび個人ばく露モニターの設置仕様や環境モニタリングの指針を提示する。

4. 結果及び考察

(1) 水銀計測システム開発に関する研究

はじめに、水晶振動子の金電極と水銀との表面反応メカニズムについて検討を行った。あらかじめ金電極にごく僅かな有機物を付着させ、その有無による水銀ガスばく露後の水晶振動子の金電極の周波数変化を検討した。その結果、有機物が電極表面に存在する水晶振動子は、それがない素子と比較して周波数変化が明らかに小さいことが示されたことから、電極の金と水銀との表面反応（アマルガム）が主であることを明らかにした。

次に、一定濃度の気化した水銀と金電極との最大変化量を評価した。実験条件に依存するものの、一定レベルの周波数変化が示された。さらに、この応答曲線は、一般的なガスセンサが示す応答特性と同様であることも分かった。つまり、一定濃度、一定時間の条件下において飽和点があり、それ以上ほとんど変化しないことが示された。このように水銀ガス濃度によって水晶振動子の金電極との反応（アマルガム）を明らかにしたので、次に水晶振動子の金電極に水銀が吸着した際の水銀吸着量を求めた。その結果、使用した水銀量から換算して水晶振動子の金電極には約11～13%の水銀がアマルガムを形成し吸着していたことが分かった。そこで、超高分解能である電界放射型走査型電子顕微鏡（FE-SEM）によって電極表面の観察を行った結果、水銀の有無による表面状態の違いが示された。このように、研究目的で示した水晶振動子金電極と金属水銀との表面反応など、その特性と評価を行い、概ね目標を達成した。

続いて、大気中の水銀濃度を測定する目的から、高感度検知について検討した。今回測定に利用したQCM測定法では、一般的に基本発振周波数が大きいほど高感度になることが知られている。ただし、基本発振周波数が大きくなるほど信号が不安定になりやすく、ノイズなどの影響も受けやすくなることが知られている。これらも含めて総合的に検討し、20MHz、30MHzの水晶振動子の利用を検討した（必要に応じて使い分ける）。さらに、一般的なリード型の素子の他、表面実装型（SMD：Surface Mount Device）の素子も利用することとした。SMD素子は、非常に小さく取り扱いにくいため、小型の基板に

取り付けた構造とし、簡単に脱着可能な部品として測定機器で利用しやすくした。初めに、気相中の水銀ガスに対する応答特性の評価として、水銀を含まない人工空気等ガスを水晶振動子が取り付けられた試験用ガスセル内に一定流量で流し、その際の周波数変化を確認した。この場合、基本的には金電極とベースとなる空気との反応はないため、周波数変化は生じない。次に、任意の濃度に調整した水銀ガスに切り替え、水銀濃度に応じて水晶振動子が周波数変化する様子（応答特性）を水晶振動子マイクロバランス測定器（QCM）で測定した。本測定メカニズムでは、水銀と金との反応は常温域では不可逆反応であるため、水銀ガスから再び人工空気等ガスに切り替えた場合、QCMでの周波数変化は通常止まる

（変化しない）現象となる。得られた応答特性データを各種演算処理して評価を行った。その結果、素子の種類や測定構成に関わりなく、水銀による基本的な検知変化（応答特性）は、測定時間と共に直線的に周波数変化が増加する傾向が示された。これらの結果を基に各水銀濃度における周波数変化量から検量線を求めた。その結果、WHOの作業環境基準である $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ （約0.12ppb程度）の測定の可能性（システム構成による）が分かり、本システムの有効性が示された。このように、従来素子と異なる小型高感度タイプの表面実装型素子（SMD）の適応化を検討し、本システムで有効活用可能であることを明らかにすると共に、高感度検知可能であることが示された。本システムは、本研究で検出到達濃度としているWHO作業環境基準濃度である $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ の検量線を含む検知特性を有していることから、目標を達成した。

これらの結果に基づいて、個人ばく露測定システムの構成を検討した。大気中の空気を吸引するための市販の小型サンプリングポンプを使用し、周波数変化を測定する機器として円盤型のロガー（水晶振動子が取り付けられ、駆動用電池使用）を円筒状の容器内に収納し、この容器内に一定流量で測定対象空気を流し込み、その際の周波数変化をロガー内のメモリに記録する構成である。つまり、このような一定時間、一定流量の条件下での水銀濃度と反応時間、周波数変化量との関係を求めた。実験終了後にこのロガーからデータを回収して解析と評価を行った。測定条件の一例として、250ml/minの吸引流量において、測定時間10分間とした場合、 $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ の水銀ガス濃度での周波数変化として約10Hzであった。これらの結果から、作業空間の水銀濃度が $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度であっても本システムを使用して十分測定可能であることを明らかにした。

本測定システムの特長は、水銀を含まない基準ガス（ゼロガス）と任意の水銀を含んだガスとの周波数変化量の差を導き、検量線から大気中の水銀濃度に換算する手法である。そのため、ASGMの地域等の現場環境では周辺の水銀濃度が一般的な場所よりも高いことが考えられ、水銀を含まない基準ガス（ゼロガス）を容易に利用できない可能性がある。そこで、このような現場環境下でも容易にゼロガスを作成する方法として、金捕集管（微粒子に金がコーティングされている）を使用することを見いだした。つまり、最初に金捕集管を通して測定場所の大気を吸引すると、捕集管を通過した空気にはほぼ水銀が含まれていない（捕集管内の金と水銀が反応して吸着）ため、その空気をゼロガスとして使用するものである。その後は、従来と同じ測定工程として、このゼロガスの空気でベースラインの信号を得て、その後金捕集管を通さず通常の大気に切り替え、未知の水銀濃度に応じた周波数変化量から水銀濃度に変換する。

QCMによる測定では湿度の影響を受けるほか、PM2.5のような浮遊物質（SPM）による影響も考えられる。市販の可搬型水銀測定器の場合、外気導入口に孔径 $0.2\mu\text{m}$ のメンブレンフィルター（ADVANTEC、DISMIC-25AS）を使用している。そこで、QCMによる測定システムでも同様にガス導入口側にフィルターを接続してその影響を検討した。その結果、今回使用したメンブレンフィルターの有無で約30%の周波数変化量（フィルター有は変化量が小さくなる）の違いが示された。それ以外の違いは確認できなかった。これから、フィルターを使用することによってSPM等の影響は低減できるが、水銀濃度による周波数変化も約3割程度小さくなることから、フィルター使用による検量線も必要である。

水銀ガス以外の他ガスの影響（選択性）について検討した。今回の測定システムでは、測定時間を10分程度として検量線を求めている。今回のシステムを用いて、ppmレベルのエタノールやアセトンなど揮発性有機化合物（VOC）による影響を検討した結果、ほとんど影響がないことが分かった。金電極に対する硫黄系物質の吸着について懸念があるため、硫黄系標準ガスを使用した実験を行った。硫黄系

ガスの代表として、硫化水素 (H_2S , 10ppm) を用いた応答特性 (周波数変化) を確認した結果、周波数変化量はゼロであった。これから、この程度の H_2S ガスによる影響はないことが分かった。このように、湿度や干渉ガスの影響を評価し対応可能であることを明らかにした。また、現場測定において問題なく使用するための測定精度や安定性など総合的な検知特性を評価し、概ね目標を達成した。

今までの実験室内での結果をもとに、実際に水銀を取り扱う作業現場における水銀濃度測定の試験を実施した。一つは、廃電池や廃蛍光灯などの廃棄物処理に伴う水銀を回収、濃縮している場所である。基本的には人体に直接水銀がばく露するような作業現場ではないものの、作業員は間接的に水銀が入った容器を操作する作業工程があるため、その工程での水銀に対する個人ばく露測定を実施した。試作した QCM-Hg センサによる個人ばく露測定システムのほか、市販の可搬型水銀濃度測定器、公定法として広く利用されている金捕集管を利用した濃度測定 (当日は試料採取、後日施設で分析) も利用した。各測定方法による水銀濃度の相違はあるものの、極端な違いではなく、同様な傾向が示された。各測定方法による水銀濃度の相違として考えられる原因は、それぞれ近い場所ながら全く同じ箇所ではないことが要因の1つと考えられる (QCM測定器は人体装着、他の測定機器は容器近傍)。なお、日本における作業環境中の指針値は $25\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、この値よりも十分低い濃度を各測定器が示した。

次に、東南アジアにおける、小石程度の大きさのアマルガム状態のものをバーナーによって水銀を気化させ金を得る金製錬作業場 (Gold Shop) の作業現場での測定も行った。この現場においても QCM 測定法の他、可搬型の測定器などによる並行測定も行った。データのバラツキはあるが、同様な結果が示された。ただし、国内とは異なり、かなり濃い水銀濃度であることが分かった。

このほか、ブラジル地域での小規模金採掘現場における測定も行った。今回試作した測定システムは基本的には PC を使用し、測定器としてのロガーの設定と測定データの回収を行うシステムである。そのため、PC は必須であるが、必ずしも現場に PC があるとは限らない。そこで、世界的に普及しているスマートフォン (スマホ) を利用したシステムの試験を行った。スマホの利用は、単純に PC の代わりとして利用するもので、ロガーの設定とデータ回収に使用する。このほか、ロガーを取り付けている際にリアルタイムで周波数変化を確認することも可能である。この現場においてもほぼ全員がスマホを持参していることから、スマホを利用できるシステムの意義は大きいと考える。設定画面の言語も、日本語の他、英語、ポルトガル語表記を可能としたものを試作した。この現場においても QCM 測定法のほか、可搬型の測定器などによる並行測定も行った。データのバラツキはあるが、同様な結果が示された。小皿状態にしたアマルガムの母材を加熱炉に入れて粗金状態にするが、この加熱炉付近の水銀ガス濃度は高い値が示された。しかし、その周辺の濃度は、ほとんど開放状態の現場であったことから必ずしも高い値ではないことも分かった。

このように、現場試験を通じて試作開発した QCM による個人ばく露測定システムについて、実験室レベルおよび実際の作業現場等で使用した際の課題を明らかにし、実用化に対する検討の結果、基本的な有効性が分かり、概ね目標を達成した。

(2) 作業環境等における水銀蒸気の個人ばく露モニターの開発と評価

動物実験による水銀蒸気ばく露に対する水晶振動子式水銀測定器 (QCM-Hg センサ) の有効性を確認するため、水銀蒸気濃度モニター付ばく露チャンバーシステムを作製した。はじめに、予備的な実験として QCM-Hg センサの適用範囲を確認するため、数百 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の水銀蒸気濃度で QCM-Hg センサの振動数変動を調べた。その結果、振動数変動の傾きの直線性が数十分しか保持されず、2時間以上水銀蒸気を導入し続けた場合の振動数変動量は極めて小さくなることがわかった。これは過剰な水銀蒸気によるセンサの飽和状態を示唆するものであり、設定する水銀濃度を低くする必要があることが分かった。そこで、平均水銀濃度が $20\mu\text{g}/\text{m}^3$ となるように調整し、QCM-Hg センサを背中に取り付けたラットをチャンバー内に入れてばく露実験を行った。ラットへの水銀蒸気のばく露時間は1時間とし、ばく露終了後1時間、3時間、24時間経過したときのラットをそれぞれ解剖し、鼻粘膜、嗅球、肺、肝臓等の生体組織を採取した。それら臓器中の総水銀濃度を測定した結果、肝臓、腎臓、鼻粘膜、嗅球、肺における濃度にはばく露後1時間経過したときにコントロールとの有意差が認められた。しかしながら、ばく露後3時間及び24

時間経過したときには既にコントロールと同程度の濃度となっていた。実験動物を用いた水銀蒸気ばく露実験はこれまで様々な目的により数多く実施されてきた。今回の実験と同様の比較的低濃度の水銀蒸気によるばく露実験ではばく露期間を数日から数週間に設定するものがほとんどであり、1時間程度ばく露した後の臓器内の水銀濃度変動を追跡した実験は皆無である。今回の実験により、低濃度かつ短時間のばく露では、体内に取り込まれた水銀は速やかに代謝され、体外へ排出されていることが明らかになった。また、臓器中の総水銀濃度とQCM-Hgセンサの振動数変動量及び金電極素子部への水銀付着量との関係性を調べた結果、ばく露終了後1時間経過したときの臓器中総水銀濃度とQCM-Hgの振動数変動量とは相関性がみられなかったが、素子部への水銀付着量とは良い相関が得られた。そのため、ばく露後に素子部への水銀付着量を計測すれば、水銀蒸気ばく露の生体影響を評価できると考えられる。QCM-Hgセンサの振動数は相対湿度の影響を受けて変動しているため、ラットの呼吸等に起因する水蒸気が素子に付着することにより、振動数変動量に正の誤差が生じている可能性がある。そこで、ラットの背中に大気吸引チューブを取り付け、除湿をしながら大気を吸引してQCM-Hgセンサによる測定を行うアクティブ方式により同様のばく露実験を行った。設定濃度及びばく露時間は前回の実験と同程度であるが、ばく露直後からの臓器中水銀濃度の変動を詳細に把握するため、解剖はばく露終了直後、30分後、1時間経過したときに実施した。結果として、アクティブ方式にすることにより臓器中総水銀濃度とQCM-Hgセンサの振動数変動量及び素子部への水銀付着量とは良い正の相関を示した。そのため、 $10\sim 20\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下の水銀蒸気濃度環境であれば、除湿をすることでQCM-Hgセンサの振動数変動量から生体内に取り込まれた水銀量を的確に把握することが可能であり、個人ばく露モニターとして有効的に利用できることが分かった。このように、実験動物にQCM-Hgセンサを取り付け、金属水銀ばく露量とセンサ出力値およびセンサ電極表面の水銀付着量の関係を明らかにし、QCM-Hgセンサの測定結果から実験動物の生体の水銀蓄積量についても評価できることから、概ね目標を達成した。

一方、以前に測定実績のあるブラジル国ベレン（Belem）市近郊のASGM現場とブラジル国のアマゾン河流域に位置するイタイツバ（Itaituba）市内のゴールドショップにおいてQCM-Hgセンサによるリアルタイム測定及び作業従事者への個人ばく露量測定を行った。なお、ブラジル国でのこれらの現地調査には国際水銀ラボの赤木洋勝研究所長とブラジル国ベレン市にあるエバンドロシャガス研究所

（Institute Evandro Chagas）の全面的な協力を得て行われた。はじめに、ASGM現場では作業内容により大幅に気中水銀濃度が変動し、金アマルガムを焼いて水銀を揮発させ金を取り出す作業時には原子吸光式の可搬型測定装置の上限値である $9,990\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えるときもあった。このときにはQCM-Hgセンサの振動数変動量も数十秒で飽和状態に達した。また、この作業から数時間後の周辺の大気中の水銀濃度も $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上が示され、高い濃度レベルが維持されていることも分かった。次に、ゴールドショップにおける現地測定では、店内の気中水銀濃度は数～数十 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ のレベルであった。これは、市の条例により店内にドラフトの設置が義務付けられており、作業中の空気は室外に排出されるよう換気が行われているため、比較的低い濃度で維持されていることが考えられる。しかし、金採掘者から買い取った水銀と金のアマルガムを焼いて水銀を除去し、純度の高い金を得る作業時には店内の気中水銀濃度が急激に上昇した。このときにはQCM-Hgセンサによる振動数変動量の傾きも大きくなり、気中水銀濃度の変動と良く対応していた。得られたデータから、QCM-Hgセンサの振動数変動量の傾きを何分間の計測データとして算出すればよいかを検討した。得られたデータから、1分間のデータでは周波数変化の傾きが波を打った変動が多く、3分間以上では実際の濃度変動との間のタイムラグが大きくなることから、2分程度のデータを使用して傾きを計算するのが最も適していることが分かった。エバンドロシャガス研究所によるゴールドショップ従業員の毛髪、血液、尿の総水銀測定結果と店内の気中水銀濃度との関係も検討し、気中水銀濃度を $5\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度以下に管理しておけば、ヒトの代謝等により体内への水銀蓄積が起こりにくい可能性があることも分かった。ヒトへの水銀ばく露量の低減方法として活性炭入りマスクの効果を検証したが、市販のマスクや実際にブラジルのASGM現場で使用されているマスクには水銀蒸気を吸着除去する能力がほとんどないことが分かった。水銀蒸気を吸着する活性炭には特殊な材質と処理が施されており高価であるため、現地での入手は困難であると思われる。そのため、現状ではドラフト等による室内空気の定期的な換気が最も対応しやすく、かつ効果的であると考えられる。これらの処置によ

る気中水銀濃度の適切な管理に比較的安価で簡便に水銀濃度をモニターできるQCM-Hgセンサを活用していくべきである。これから、ASGM現場等の作業従事者や周辺住民に対する個人ばく露測定システムによる試験によって、実際の使用に関する問題点を明らかにして改善の方向性が示され、概ね目標を達成した。また、作業工程と個人への水銀ばく露量との関連性について、マスクなど水銀ばく露防止策の効果を検討し、水銀ばく露量を可能な限り少なくする方法を示したことから、概ね目標を達成した。ただし、作業や日常生活の動作、呼吸などがセンサに与える影響についてのデータは必ずしも十分ではなかったことから提言書の形では示さなかったが、ASGM等現場データから水銀使用およびばく露の削減に関する取りまとめとして行った。

(3) 小規模金製錬活動地域における住民の水銀蒸気ばく露評価

実際の作業場等を中心に、各種測定を実施した。金製錬作業場（Gold Shop）において、QCM-Hgセンサ、市販の可搬型測定器（日本インスツルメンツ製EMP-2）を設置して測定を行った結果、焼きだし作業を行っている間、大気中水銀濃度は、十秒程度の間でも $100\mu\text{g m}^{-3}$ から $600\mu\text{g m}^{-3}$ の幅で激しい上下変動を繰り返しながら上昇し、EMP-2の測定上限である $1000\mu\text{g m}^{-3}$ に到達し、再び低下した。同時に作動させたQCM-Hgセンサの測定値は、 $270\mu\text{g m}^{-3}$ と $240\mu\text{g m}^{-3}$ となり作業所内の雰囲気をよく反映していた。時間毎に大気中の水銀濃度の測定値が激しく変動したが、濃度の大きく異なる気塊がEMP-2の吸引口付近を移動したことが考えられ、少しでも異なる場所の大気は全く異なる水銀濃度であることが考えられる。作業所において、個人ばく露を適切に評価するには、作業者の動きに合わせ作業者の呼吸する大気にできるだけ近い大気中の水銀濃度を評価できる装置が必要となることが改めて示された。このように、個人ばく露モニターとして開発した水晶振動子式センサの信頼性評価のデータを蓄積するため、ASGM金製錬活動地域におけるセンサによる測定を行い、同時に周辺大気中の水銀濃度も測定した。これによって、改良を検討するためのデータから、大気中の水銀濃度との整合性を検討した。さらに、製錬工程、作業者の状況や大気中の水銀濃度との関係性を整理し、適切な使用方法などが示され、概ね目標を達成した。得られたデータは、合理的な範囲で調和されていることが分かった。これから、個人ばく露用センサのマニュアル作成に必要なデータは得られたが、一部でセンサの使用状況を詳細に記録できなかった事例などについての課題もあった。

河川水中の水銀濃度は、飲料水のWHOの水質基準（ $1\mu\text{g L}^{-1}$ ）を超えなかったが、作業が行われているクアンタン川支流では、底質や懸濁態中の水銀濃度は有意に高くなっていた。河川沿いで測定された大気中の水銀濃度が高くなる地点があり、その周辺に金製錬作業場（Gold Shop）が存在する可能性も示唆された。魚試料は26個体中2個体が 1.0mg kg^{-1} （乾燥重量ベース）を超えていた。この試料中の総水銀量のうちメチル水銀が80%以上を占めており、この2個体は日本の海産魚類に対する暫定規制値総水銀濃度 0.4mg kg^{-1} 、メチル水銀濃度 0.3mg kg^{-1} を超過していると考えられる。魚試料全体でも、メチル水銀の含有率は $75\pm 15\%$ とメチル水銀が優勢だった。ASGM活動によって放出される水銀が環境中でメチル化され生態系を通じて濃縮されていると考えられる。クアンタン川沿いで採取された着生植物 *A. nidus* 中の総水銀濃度には大きな変動は見られず、 $54.9\pm 49.0\text{ng/g}$ であったが、金製錬作業場1の庭で2017年に採取されたものは $2030\pm 655\text{ ng g}^{-1}$ 、金製錬作業場2、3の周辺に生息していたものは $858\pm 158\text{ ng g}^{-1}$ と、明らかに作業場付近で採取されたものが高濃度の水銀を含んでいた。大気中水銀濃度、*A. nidus* 中の水銀濃度ともに、河川沿いに比べ作業場周辺では2桁ほど高い値が示されており、*A. nidus* 中の水銀濃度が大気中の水銀濃度を反映していることが考えられる。このような結果から、作業場から排出された水銀が、周辺生態系へも影響を及ぼしていることが示された。さらに、金製錬作業場3の作業所の窓の外壁に着生していた *A. nidus* 中の総水銀濃度は、 341mg kg^{-1} であった。このような結果から、ほぼ直接水銀蒸気にさらされていると考えられ、この状態を人に置き換えて考えると極めて深刻な水銀ばく露状況であることが改めて確認された。このように、金製錬の行われている地域と行われていない地域での各種データ取得から比較・検討を行い、概ね目標を達成した。

(4) 対象地域におけるばく露環境モデリング

水銀センサの配置や測定手法を含めた人へのばく露に関するパラメータを導出するために、ここでは土壌フラックスの測定を実施した。土壌から大気への移動する水銀についてフラックスチャンバー法を用いて測定することで土壌から大気への移動に関するパラメータについて検討を行った。フラックスチャンバー法により一般環境と森林で水銀の土壌フラックスを測定した。フラックスチャンバー法とは、土壌の表面を底面が開いている箱（チャンバー）で覆い、発生する水銀を観測し、水銀発生量を求める方法である。両土壌中の水銀全含有量は、それぞれ一般環境で0.09mg/kg、0.54mg/kgであった。一般環境と比較して森林の水銀全含有量は、5倍程度存在することが示された。フラックスチャンバー法を用いた水銀濃度は、一般環境で0.06～0.1g/m²・hとなり、森林で0.12～0.42 g/m²・hであった。フラックスチャンバーを用いない水銀濃度は、一般環境で0.22～0.3g/m²・hとなり、森林で0.18～0.42g/m²・hであった。平均値を比較すると、フラックスチャンバー法を用いた水銀濃度では、一般環境よりも森林の方が2.5倍程度高い値となるが、フラックスチャンバー法を用いない水銀濃度は、ほぼ同様な値となった。また、両地点の土壌フラックスの水銀濃度の変動は、一般環境では変化が小さく、森林では一日ごとの変動が大きくなることが示された。

次に、得られた土壌の水銀フラックスの知見を参考に、リスク評価の対象サイトとして、高濃度の水銀が存在する2つの作業環境（作業環境A、作業環境B）の各種のデータを用いて、水銀の健康リスクを算定した。ここで実施する水銀ばく露によるリスク評価では、最もリスクの高い地点を評価するために土壌中の総水銀濃度が最大の地点を計算に用いた。このように、対象地域における水銀のばく露シナリオを設定し、人へのばく露に関する種々のパラメータや地域特有の環境条件などを明らかにするとともに、2、3の対象地域を選定して地理的、地質的な特徴を調査し、地理情報システムの解析に基づいてセンサの配置や測定手法を含めた人へのばく露に関するパラメータを導出した。さらに、大気や河川などを通じたばく露のパラメータや地域特有の環境システムの特徴も明らかにした。また、河川底質、土壌からのフラックスによる水銀のばく露に関する環境モデリングも確立した。水銀に特化したばく露評価システムを作成して、対象地域におけるばく露モデリングの基礎を固めることができたため、概ね目標を達成した。

水銀全含有量と推定大気中の水銀濃度は、地質的な影響のない場所の土壌フラックス中の水銀濃度と比較して大きな違いは示されなかった。また、土壌または堆積物中の水銀含有量と推定大気中の水銀濃度は、線形の関係性を有していることが分かった。これは、地域などの環境条件が異なる場合、土壌からの大気への水銀フラックスについては土壌の影響が大きく寄与している可能性が考えられる。これから、対象・周辺地域における水銀のばく露シナリオと環境モデリングに基づき、対象地域における労働環境および周辺の大気、河川、土壌などを考慮した環境経由のばく露の全体像を明らかにし、実際に現場で適用する水銀測定システムなどを示すことが可能であり、概ね目標を達成した。このほか、水銀測定システムや個人ばく露モニターの効果的な配置や適用可能性、技術の有用性を明らかにするためのモデリングは可能であるが、実際に現場で適用する水銀測定システムおよび個人ばく露モニターの設置仕様や環境モニタリングの指針については十分な対応とはならなかった。

5. 本研究により得られた主な成果

(1) 科学的意義

現在実用化されている大気中における水銀測定手法とは異なる検知メカニズムであることから、本研究を実施し検知特性などを解明することに科学的な意義がある。特に、一般的な材料としての水銀－金アマルガム化とは異なる、金表面でのマイクロ・ナノレベルでの反応についての文献は見当たらず、科学的意義はあると考える。このような反応メカニズムは、水銀検知に限らず、他の測定対象ガスに対しての有効性も考えられる。このように、小型の高感度センサによって容易に現場での測定が可能になった意義は大きく、得られたデータを現場環境の評価や環境モデリングなど、幅広く利用・応用が可能となる面もあり、その波及効果は大きいことが考えられる。

(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>

現場環境下において、簡便で高感度検知可能な計測システムの開発は、作業員の個人ばく露測定だけではなく、従来の作業現場における状況の把握などの測定にも応用可能である。特に、水銀を使用した製品が廃棄される場合、水銀管理の基本的な考え方として、廃棄物の回収、運搬、加工、保管など様々な工程があり、作業環境指針を遵守するのはもちろんであるが、万が一、周辺地域などへの漏洩などを早期に検知・確認する際にも活用可能である。そのような環境への配慮など、安全・安心な社会システムとする行政の施策への反映や必要な情報としての環境測定にも活用が見込まれる。さらに、国際的な面では、開発した個人ばく露測定システムによって、今まで明らかにされていなかった小規模金採掘現場の状況や作業員の健康状態の把握などが可能となり、UNEPへのデータ提供等も考えられる。このように、国内外で活用できるシステムであると見込まれる。

6. 研究成果の主な発表状況

(1) 主な誌上発表

<査読付き論文>

- 1) K. Noda, H. Aizawa and K. Marumoto: Proceedings of 2019 ISOCS/IEEE International Symposium on Olfaction and Electronic Nose (ISOEN)., 2019.5, CHARACTERISTICS OF A SIMPLE DETECTION LOGGING SYSTEM FOR MERCURY USING QUARTZ CRYSTAL MICROBALANCE.
- 2) K. Noda, H. Aizawa and K. Marumoto: Sensors and Materials, Vol.32, No.6, Basic Detection Characteristics of a Quartz Crystal Microbalance-Based Method for Determination of Mercury.
- 3) 木下陽仁、中村謙吾、駒井武、児玉谷仁、富安卓滋、丸本幸治、愛澤秀信、野田和俊：Proceedings of the 29th Symposium on Geo-Environments and Geo-Technics.、2019.11、小規模金採掘における多媒体間の物質移動を考慮した水銀の曝露評価

(2) 主な口頭発表（学会等）

- 1) 野田和俊、愛澤秀信、丸本幸治、丸本倍美、富安卓滋、児玉谷仁、駒井武、中村謙吾、資源・素材&EARTH 2017（札幌）、2017年9月、水晶振動子を利用した作業環境個人ばく露測定システムの検知特性
- 2) 野田和俊、愛澤秀信、丸本幸治、丸本倍美、富安卓滋、児玉谷仁、駒井武、中村謙吾、第34回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム（広島）、2017年10月、小規模金採掘地域での水銀使用作業環境個人ばく露測定システムの開発
- 3) 木下陽仁、中村謙吾、駒井武、平成30年度資源・素材学会東北支部春季大会、2018年5月、土壌からの水銀フラックスの経気道暴露によるリスク評価
- 4) 野田和俊、愛澤秀信、丸本幸治、丸本倍美、富安卓滋、児玉谷仁、駒井武、中村謙吾、資源・素材2018（福岡）、2018年9月、小規模金採掘現場における水銀の個人ばく露の現状と課題
- 5) 丸本幸治、丸本倍美、赤木洋勝、環境科学会2018年会（東京）、2018年9月、ブラジル国金鉱山における環境中水銀の動態調査
- 6) 野田和俊、富安卓滋、児玉谷仁、丸本幸治、愛澤秀信、丸本倍美、駒井武、中村謙吾、第35回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム（札幌）、2018年10月、水晶振動子式水銀測定法における小規模金採掘現場での個人ばく露測定の現状と課題
- 7) 木下陽仁、中村謙吾、駒井武、第11回資源・素材学会東北支部若手の会、2018年10月、水銀の土壌

フラックス観測に基づく曝露モデリング及びリスク低減

8) Takeshi Komai, International Symposium on Mercury Waste Management (Thailand), 2018/11, On-site Monitoring and Risk Management of Mercury.

9) 野田和俊、丸本幸治、富安卓滋、児玉谷仁、駒井武、中村謙吾、丸本倍美、愛澤秀信、第28回環境地質学シンポジウム、2018年12月、水晶振動子による小規模金採掘現場での水銀測定

10) 野田和俊、愛澤秀信、丸本幸治、丸本倍美、富安卓滋、児玉谷仁、駒井武、中村謙吾、資源・素材 2019 (京都)、2019年9月、水銀個人ばく露測定システムの高感度化とその応用

11) 丸本幸治、野田和俊、Joao Paulo, Marcelo de Oliveira Lima, Iracina Maura de Jesus、丸本倍美、赤木洋勝、14th International Conference on Mercury as a Global Pollutant (ICMGP 2019) (ポーランド)、2019年9月、Availability of a simple and small mercury measuring device, QCM-Hg for mercury measurement in an artisanal and small gold mining area and gold dealing shop

12) 富安卓滋、児玉谷仁、Andrio David、野田和俊、14th International Conference on Mercury as a Global Pollutant (ICMGP 2019) (ポーランド)、2019年9月、THE DISTRIBUTION OF MERCURY DISCHARGED BY ASGM ACTIVITY ALONG THE RIAU RIVER, RIAU, SUMATRA, INDONESIA

13) 丸本倍美、丸本幸治、野田和俊、赤木洋勝、環境科学会2019年会 (名古屋)、2019年9月、水晶振動子マイクロバランス法を用いた気中水銀測定装置の開発

14) 丸本倍美、丸本幸治、野田和俊、環境科学会2019年会 (名古屋)、2019年9月、ラットを用いた水銀蒸気個人曝露モニターの有効性の検討

15) 野田和俊、愛澤秀信、丸本幸治、富安卓滋、駒井武、丸本倍美、児玉谷仁、中村謙吾、第36回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム (浜松)、2019年11月、水晶振動子を利用した個人ばく露用高感度ロガーの検知特性

16) 木下陽仁、中村謙吾、駒井武、児玉谷仁、富安卓滋、丸本幸治、愛澤秀信、野田和俊、第29回環境地質学シンポジウム (東京都)、2019年11月、小規模金採掘における多媒体間の物質移動を考慮した水銀の曝露評価

17) Kengo Nakamura, Takeshi Komai, Deammonification and Environmental Technology and Management (Thailand), 2019/12, Base study on generation of natural derived mercury flux from soil

18) 野田和俊、愛澤秀信、丸本幸治、富安卓滋、駒井武、電気学会ケミカルセンサ／バイオ・マイクロシステム合同研究会 (小金井)、2020年3月、水晶振動子を利用した水銀測定法でのブラジルにおける小規模金採掘現場の個人ばく露測定の現状と課題

○「国民との科学・技術対話」の実施

1) 愛澤秀信、野田和俊、産総研 つくばセンター (つくば市)、2018年7月21日、微量の水銀を見つけることができる高感度なセンサ技術 (2018年 産総研一般公開内で実施)

2) 丸本幸治、丸本倍美、国立水俣病総合研究センター (水俣市)、2018年7月28日、水晶振動子センサを用いた環境測定と環境総合研究推進費による研究紹介 (2018年 国水研一般公開内で実施)

3) 野田和俊、愛澤秀信、産総研 九州センター (鳥栖市)、2018年8月4日、わずかな水銀を見つけることができる高感度なセンサ技術 (2018年 産総研一般公開内で実施)

4) 野田和俊、愛澤秀信、産総研 九州センター (鳥栖市)、2019年6月29日、わずかな水銀を見つけることができる高感度なセンサ技術 (2019年 産総研九州センター一般公開内で実施)

5) 愛澤秀信、野田和俊、産総研 つくばセンター (つくば市)、2019年7月20日、微量の水銀を見つけることができる高感度なセンサ技術 (2019年 産総研一般公開内で実施)

7. 研究者略歴

研究代表者

野田 和俊

放送大学教養学部卒業、博士（工学）（北海道大学）、
国立研究開発法人産業技術総合研究所 環境管理研究部門 主任研究員

研究分担者

1) 愛澤 秀信

筑波大学農学研究科博士課程修了、博士（農学）、
国立研究開発法人産業技術総合研究所 環境管理研究部門 主任研究員

2) 丸本 幸治

広島大学大学院生物圏科学研究科修士課程修了、博士（理学）（鹿児島大学）、
国立水俣病総合研究センター 環境・保健研究部 環境化学研究室長

3) 丸本 倍美

北海道大学大学院獣医学研究科博士課程修了、博士（獣医学）、
国立水俣病総合研究センター 基礎研究部 主任研究員

4) 富安 卓滋

鹿児島大学理工学研究科修了、博士（理学）、
鹿児島大学学術研究院 理工学域理学系 教授

5) 児玉谷 仁

神戸大学総合人間科学研究科修了、博士（学術）、
鹿児島大学学術研究院 理工学域理学系 助教

6) 駒井 武

東北大学工学部卒業、工学博士、
国立大学法人東北大学大学院 環境科学研究科 教授

7) 中村 謙吾

京都大学都大学院工学研究科修了、博士（工学）、
国立大学法人東北大学大学院 環境科学研究科 助教

II. 成果の詳細

II-1 水銀計測システム開発に関する研究

国立研究開発法人産業技術総合研究所

エネルギー・環境領域 環境管理研究部門 環境計測技術研究グループ 野田 和俊

エネルギー・環境領域 環境管理研究部門 環境計測技術研究グループ 愛澤 秀信

平成29(開始年度)～令和元年度研究経費(累計額)：30,741千円(研究経費は間接経費を含む)
(平成29年度：10,715千円、平成30年度：9,874千円、令和元年度：10,153千円)

[要旨]

1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (WHO作業環境基準値)を測定可能で、100g以下のシステム開発を目的に研究を実施した。水晶振動子金電極と金属水銀との表面反応メカニズムについては、表面での反応条件、反応量、反応状態などを明らかにした。温度や圧力の影響など、現場で問題なく使用するための測定精度や安定性など総合的な検知特性を明らかにするための各種実験を行い、この測定システムの条件下では干渉ガス等の影響は受けにくいものの、湿度などの影響についてはフィルターなどの使用により対応可能であることを明らかにした。水晶振動子の基本発振周波数や形状、特に従来素子と異なる小型高感度タイプの表面実装型素子(SMD)の適応化の検討や、測定用ガスセルなどシステムに関わるパラメータを明らかにした。一定条件における水銀濃度と検知素子としての水晶振動子の発振周波数変化量には相関関係が示され、検量線を求めることができることを明らかにした。これらの研究結果から、現場測定で使用可能な個人ばく露測定システムの試作化を行った。この検量線を用いて現場などで測定した周波数変化量から、水銀ガス濃度に変換した値と公定法や市販の機器との測定結果を比較し、相関関係が示された。実際の水銀を扱う環境での試験も行い、良好な結果が得られた。これらの結果から、本測定システムはWHOが作業環境基準として示している1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の測定が可能であることを明らかにした。

[キーワード]

水銀、水晶振動子、ガスセンサ、環境計測、個人ばく露測定

1. はじめに

「水銀に関する水俣条約」外交会議の中で、水銀の使用・排出の削減や廃棄物管理などが求められ、2017年8月に本条約が発効した。国内では、2015年春に大気汚染防止法の一部改正が行われ、石炭火力発電所や廃棄物焼却設備などの5種類の産業の発生源に対して削減が求められた。これらの産業においては、水銀を除去するための設備や監視モニタリングが行われている。世界の排出源別と地域では、東南アジア、南米などの途上国や新興国での非常に小規模な金採掘(ASGM: Artisanal and small-scale gold mining、スモールマイニング)において世界の大气排出量の約4割弱程度の割合であり、この対策が喫緊の課題となっている。ASGMにおける金を得る作業の中で、水銀と金をアマルガム化させ固定化したものをバーナーなどによって加熱処理を行い、この作業によって空气中に気化した水銀による大気汚染や作業員への個人ばく露問題が生じている。このような背景と法律の改正、条約の発効などが契機となり、いつでもどこでも誰でも容易に現場において水銀濃度測定可能な検知手法を新たに研究・開発することが求められている。

2. 研究開発目的

誰にでも容易に活用でき、小型・高感度で大気中の水銀濃度を測定可能な機器を開発することを目的としている。さらにASGMなどの作業現場における個人ばく露測定システムの開発も行い、大気中に放

出される水銀の削減に貢献する目的でも研究を実施した。

国連環境計画で「水銀に関する水俣条約」が制定され、水銀の使用・排出の削減や廃棄物管理などが求められ、2017年8月に本条約が発効した。特に、大気排出に関しては主に南米、東南アジア地域などの新興・途上国などで行われている小規模金採掘作業からの水銀排出が世界の約4割程度であり、その対策が喫緊の課題となっている。このような背景から、周辺地域での大気汚染問題とこの作業を行う方の個人ばく露による健康影響の懸念がある。現状では、個人に取り付け、容易に現場環境下で利用可能な高感度の測定機器やシステムがないため、これらのデータがほとんど無い状況である。人が持ち運べる可搬型の測定機器はあるものの、人に対して装着できる程度の大きさの機器ではない。

このようなことから、いつでもどこでも誰にでも取り扱いが容易な大気中の水銀濃度を測定可能な、個人ばく露測定システムが要望されている。

この問題を解決するため、新たに小型デバイスとしての水晶振動子を活用したオンサイトでの測定システムの開発を実施した。ここでは、WHOの作業環境の基準として考えられている $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度の低濃度を測定可能とした、 100g 以下のシステムを開発することを目的として研究開発を行った。

3. 研究開発方法

$1\mu\text{g}/\text{m}^3$ （WHO作業環境基準値）を測定可能で 100g 以下のシステム開発を目的に、水晶振動子の金電極と金属水銀との表面反応メカニズムの評価を行った。初めにセンサとして利用する水晶振動子の金電極と大気中の金属水銀とのナノレベルの表面反応メカニズムの評価について、水晶振動子の金電極と水銀とのアマルガム反応による表明状態の確認と水銀吸着量との関係など、SEM（走査型電子顕微鏡）や実体型顕微鏡、XPS（X線光電子分光法）による確認を行った。

温度や圧力の影響など、現場で問題なく使用するための測定精度や安定性など総合的な検知特性を明らかにするため、検知感度および精度に関して任意の水銀濃度による周波数変化を求めた。その際に、温度や湿度、流速、測定時間などのパラメータの条件を変えながら特性評価を行った。また、水晶振動子の基本発振周波数や形状、特に従来素子と異なる小型高感度タイプの表面実装型素子（SMD）の適応化の検討や、測定用ガスセル、容器などシステムに関わるパラメータについても検討を行った。

このように、 $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ （WHO作業環境基準値）の検量線を含む検知特性を明らかにし、湿度や干渉ガスなどの影響と対策を検討した。

得られたデータをもとに計測システムの実用化の検討を行うことを目的に、現場で使用できるシステムを構築し、国内外の実際の現場において測定を実施し評価を行い、実用化についての検討を行った。

4. 結果及び考察

はじめに、水晶振動子を利用した気相中のガス検知について説明する。一般的に水晶振動子は、透明の円盤状の水晶板の中央部の表・裏の両面に同じ形状の電極があり、この二つの電極で水晶板を挟むような形で構成されている。ここで、電気回路を接続して一定の周波数信号を得る。その際に、水晶板の厚さによって基本発振周波数が決まり、水晶板が薄くなるほど高い周波数となる。検知原理は、測定対象ガスが電極面に吸着すると、吸着する前と比較して僅かながら重くなる現象、つまり質量変化（ ΔM ）が生じるとともに吸着によって電極の厚さ（吸着した物質の厚みが加わる）も同様に変化する。その結果として、電極全体の膜厚が変化し、一定の周波数で発振している水晶振動子の基本周波数が減少する（ $-\Delta f$ ）現象が生じる。この周波数変化は検知対象ガス吸着質量（膜厚）変化と相関関係が成り立つ¹⁾。この検知原理式¹⁾から、周波数変化を求めることによって、測定対象ガス濃度を換算することが可能となる²⁾。このような吸着質量（膜厚）変化を検知して測定する水晶振動子を利用した水晶微小天秤法（QCM: Quartz Crystal Microbalance）を、今回気相中の水銀ガス測定に応用して実用化を検討した。

最初に、水晶振動子の電極と水銀との表面反応メカニズムについて検討を行った。あらかじめ金電極にごく僅かな有機物を付着（薄膜）させ、水銀ガスがその薄膜の有無によって水晶振動子の金電極の

周波数変化の違いを評価した。その結果、電極表面に薄膜がある水晶振動子は、それが無い素子と比較して周波数変化が明らかに小さいことが示されたことから、電極の金と水銀との表面反応（アマルガム）が主であることを明らかにした（図4.1.1）。

次に、水晶振動子の電極材料（金属）の違いによる検知特性を検討した。使用した電極材料としては、金電極のほか、銀、銅、白金、アルミニウム、ニッケル、モリブデン、チタンなどである。実験の結果、任意の水銀濃度によって大きく周波数変化が生じた電極としては、金、銀などで、モリブデンやニッケルなどはほとんど変化しなかった。この結果と各種専門書³⁾などの水銀と各金属との化学反応特性などから、金電極を利用するのが望ましいことが分かった。各種専門書³⁾から、水銀は金のほか、銀や銅、アルミニウムとも容易に反応（合金化。アマルガム）するものの、これらの金属は空気中に放置すると表面に酸化膜が形成され、それによって水銀と反応しにくくなる。アルミニウムは水銀と反応しやすい金属であるにも関わらず、今回の実験ではほとんど変化しなかった。この結果からも金電極の利用が望ましいことが分かった。

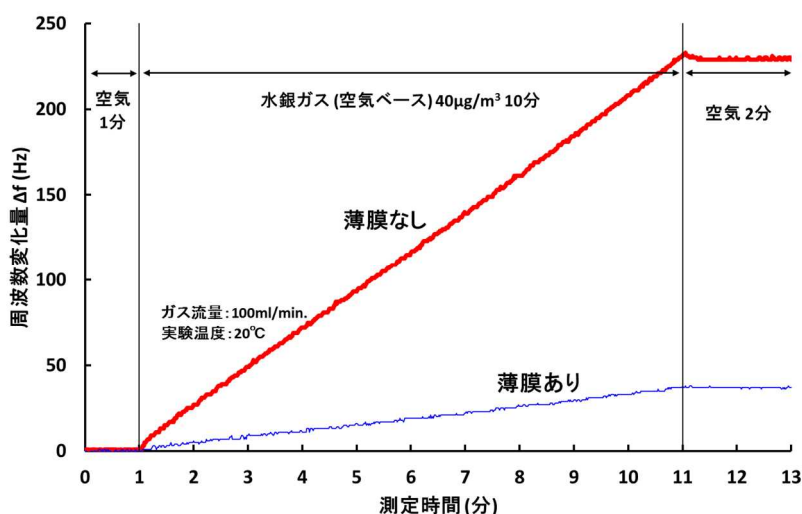
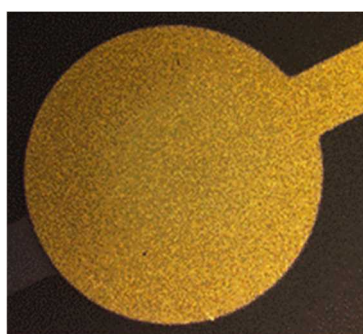
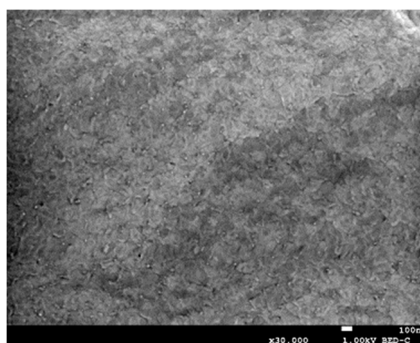


図4.1.1 水晶振動子金電極表面状態の違いによる周波数変化の違いの一例

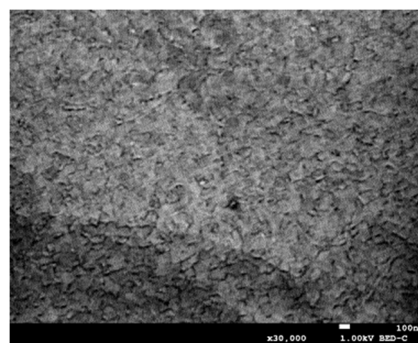


デジタルマイクロスコープ
キーエンス製VHX-500
1000倍

図4.1.2 金電極表面の一例



(a) 20MHz金電極 水銀不使用



(b) 20MHz金電極 水銀10000μg/m³

FE-SEM
JEOL製JSM-7200F
30000倍

図4.1.3 金電極表面の一例

このように水銀ガスによって水晶振動子の金電極との反応（アマルガム）を明らかにしたので、次に水晶振動子の金電極に水銀が吸着した際の水銀吸着量などの基本特性を評価した。まず、X線光電子分光分析装置（XPS：PHI5000 Versa Probe、ULVAC PHI）で水晶振動子の電極表面の分析を行った。X線源はモノクロAl-K α 線（1486.6eV）を使用し、サーベイスキャン測定の場合は、X線径100μm、出力25W、15kV、Pass energy 117.4eV、Energy step 1.0eV、Time/Step 20msとした。水晶振動子金電極表面のサ

ーベイスキャンによる存在元素濃度の一例は次の通りである。

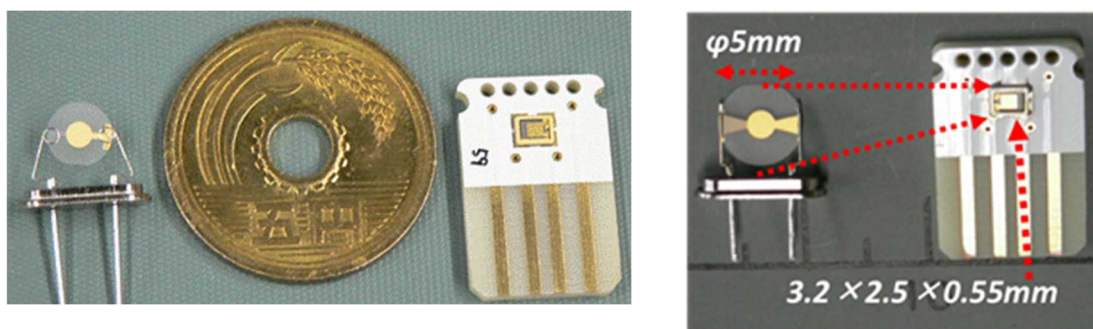
Cl_{1s} : 70.23 (atom%)
 O_{1s} : 0 (atom%)
 Hg_{4f7/2} : 29.77 (atom%)

この検出値は、水晶素子を構成する元素であるAu、Siを除去して算出した。その結果、水銀が吸着した電極表面は、水銀吸着量が多く検出された結果が示された。

次に、デジタルマイクロスコプ（キーエンス製VHX-500）によって表面の実像を観察した。その一例を図4.1.2に示す。この程度の倍率では、水銀の有無について表面状態の差は確認できなかった。そこで、超高分解能である電界放射型走査型電子顕微鏡（FE-SEM、日本電子製JSM-7200F）によって電極表面の状況を確認した。その一例を図4.1.3に示す。図に示す通り、水銀の有無による表面状態の違いが示された。

これらの結果から、実際的水晶振動子の金電極に水銀が吸着した際の水銀吸着量を検討した。ここでは、任意の水銀ガスが吸着した水晶振動子（φ5mm・リード型）の金電極のみを水銀量を測定する原子吸光分析装置を使用して分析した。その結果、使用した水銀量から換算して約11～13%の水銀が水晶振動子の金電極に吸着（アマルガム）していたことが分かった。

このように、研究目的で示した水晶振動子金電極と金属水銀との表面反応など、その特性と評価を行い、概ね目標を達成した。



いずれも左側：リード型20MHz素子 右側：表面実装型（SMD）30MHz素子
 (a) 5円硬貨との比較 (b) 素子の実寸

図4.1.4 水晶振動子の一例

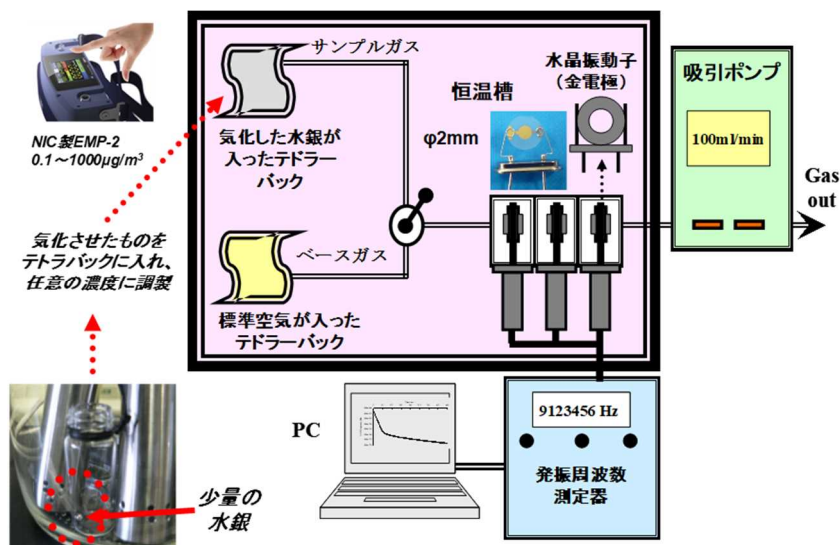


図4.1.5 実験構成の一例

大気中の水銀濃度を測定する目的から、高感度検知について検討した。今回測定に利用したQCM測定法では、一般的に基本発振周波数の値が大きいくほど高感度になることが知られている。ただし、基本発振周波数の値が大きくなると、ベースの水晶板の厚みが薄くなり、振動や圧力などによって信号が不安定になりやすく、ノイズなどの影響も受けやすくなることが知られている²⁾。これらも含めて総合的に検討した結果、20MHz、30MHzの水晶振動子の利用を検討した（必要に応じて使い分ける）。さらに、一般的なリード型の素子の他、表面実装型（SMD：Surface Mount Device）の素子も利用することとした。SMD素子については、非常に小さく取り扱いにくいことから、容易に機器等に脱着可能な構造として、小型の基板に取り付け、測定に利用しやすくした（図4.1.4）。

水銀ガスに対する水晶振動子の検知特性を評価するため、一定条件下で統一した測定系を利用して試験を行った。検知特性評価としては、温度、湿度、流量（流速）、測定時間などのパラメータを変えながら、任意の水銀濃度による周波数変化量を求める方法で行った。ここでの測定系の基本構成を図4.1.5に示す。温度特性評価も行う必要から、測定系については一定の温度保持可能な恒温槽内に設置して実験を行う構成とした。ただし、温度依存性がないような試験については、恒温槽の運転は行わなかった。気相中の水銀ガスに対する応答特性の評価から、ベースガス（水銀を含まない）は人工空気（ N_2+O_2 ）や窒素（ N_2 ）ガスを利用した。実験に使用した水銀ガスは、気化瓶に微量（数mg程度）の金属水銀を入れ、ここにベースガスを流して任意の一定流量で水銀を気化させた。この水銀を含むガスをデドラーバックに任意の量を捕集して標準試験ガスとして使用した。実験上の基準となる水銀ガスの濃度測定に関しては、日本インスツルメンツ（NIC）製測定器EMP-2を使用した。これから、ここでの検知感度と検量線に関する特性では、このEMP-2の測定値とQCMの周波数変化量との相関関係を確認した。

初めに、気相中の水銀ガスに対する応答特性の評価として、水銀を含まない人工空気等ガスを水晶振動子に取り付けられた試験用ガスセル内に一定流量で流し、その際の周波数変化を確認した。この場合、基本的には金電極とベースとなる空気との反応はないため、周波数変化は生じない。次に、任意の濃度に調整した水銀ガスに切り替え、水銀濃度に応じて水晶振動子の周波数が変化の様子（応答特性）を測定した。本測定メカニズムでは、水銀と金との反応は常温域では不可逆反応であるため、水銀ガスから再び人工空気等ガスに切り替えた場合、QCM測定器の周波数変化は通常止まる（変化しない）現象となる。得られた応答特性データを各種演算処理して評価を行った。このような構成によって、得られた応答特性の一例を図4.1.6に示す。その結果、水銀による基本的な検知変化（応答特性）は、測定時間と共に一定の割合で直線的に周波数変化する傾向が示された。

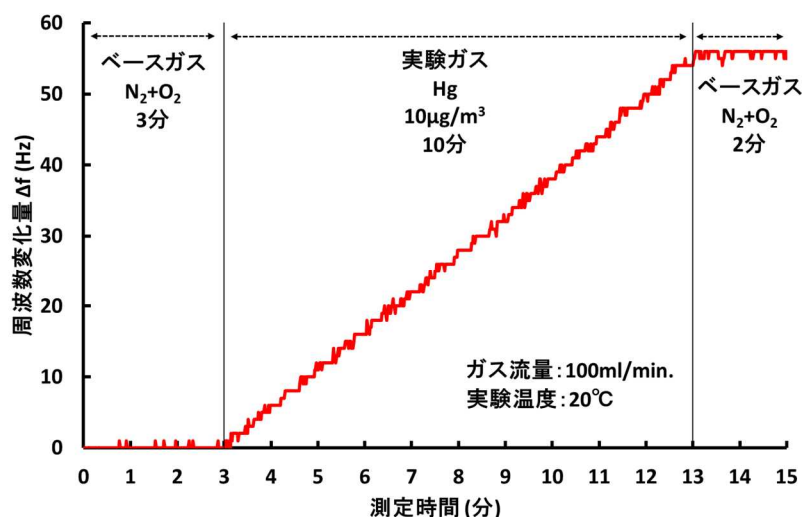


図4.1.6 応答特性の一例

温度特性については、今回の試験系では概ね0～40℃の範囲では大きな温度依存性は示されなかった。さらに、このような表面反応を利用した測定法であることから、吸引流量を増やすことによって、水晶振動子の金電極と気相中の水銀ガスの反応が増加するので、それに伴う周波数変化は大きくなるこ

とが分かった。同様に、測定時間が長いほどそれに伴う周波数変化は大きくなることも分かった。

本研究目標として、WHOの作業環境の基準として示されている $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ を達成するためには、できるだけ高感度測定可能なシステムとしなければならない。測定時間（測定流量）を長くすることによって周波数変化を大きくすることができ結果的に高感度計測は可能となるが、結果を得るまでの時間も長くなるため、ある程度短時間で結果を得るシステムが望ましい。

そこで、任意の水銀濃度に対する最大周波数変化（ Δf ）を求めた。その結果、水銀濃度の大小によって周波数変化量も比例することが分かった。このような実験結果から、この10分間の周波数変化量（ Δf ）を使用して検量線を求めた（図4.1.7）。

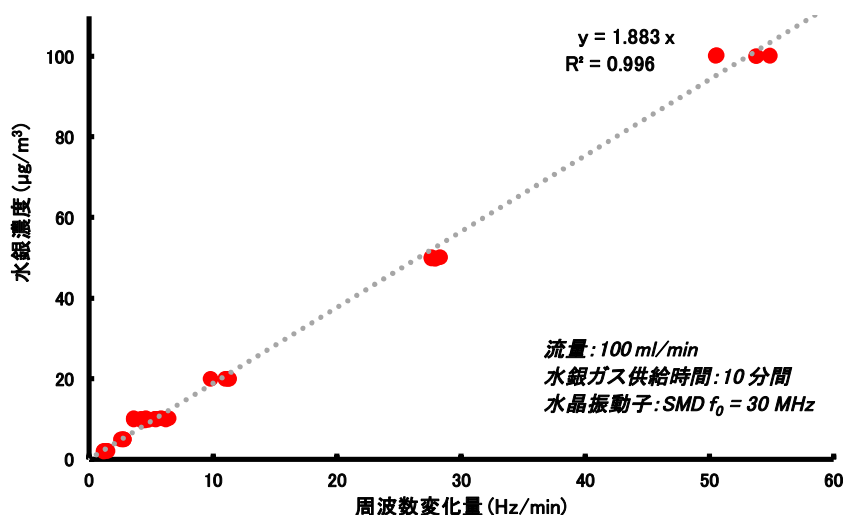


図4.1.7 水銀ガスに対する検量線の一例

この条件における検量線の近似式は下記の通りである。

$$y = 1.883x \quad (1)$$

y: 水銀ガス濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

x: 周波数変化量 (Hz/min)

この実験条件での水銀ガス濃度域では、周波数変化量と水銀濃度との間に比例関係が示された。つまり、この検量線を利用して周波数変化から水銀濃度に換算可能である。例えば、この検量線から $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ の水銀濃度を検知した場合、約5Hzの周波数変化（測定時間10分後の値）が示される。

同様に、流量との関係を実験した（図4.1.8）。周波数変化（ Δf ）と流量との関係では、流量の増加に伴って周波数変化も増加することが示された。しかし、250ml/min以上ではその変化率が低下した結果が示された。その原因について検討を行った。今回の実験の測定系では、ガスセルの出口パイプの内径は2mmである。流量100ml/minの場合、パイプ出口の流速は約0.5m/secとなる。流量が250ml/minの場合は、パイプ出口の流速が約1.3m/sec、500ml/minでは約2.6m/secと換算される。これから、今回の素子を使用した場合、水銀と水晶素子の金電極とのアマルガム反応において、金電極に触れる水銀ガスの流速が、金電極に接触した水銀とのアマルガム反応速度以上になると、反応に追いつかず脱着する水銀が多くなるため、周波数変化の変化率が下がることが考えられる。

このような基本検知特性を確認し、小規模金採掘現場（ASGM）およびその周辺施設等における実用的な検知システムを開発すること目標として、小型、軽量で測定データを内蔵メモリに記録するロガータイプの機器（小型ロガー）を使用したシステム化を検討した。大気中の水銀測定において、水銀ガスのみではなく、大気中の温度や湿度、気圧の測定も不可欠である。これは、水晶振動子自身が多少なり

とも環境変化の影響を受けるためである。そこで、このロガーにはこれらのセンサも同一基板上に配置して一体型した機器として試作を行った。これから、水銀による周波数変化と環境変化を同時に測定できることから、環境の影響を除いたデータを得やすい特長がある。この試作した機器の主な仕様を表4.1.1に示す。また、試作した容器、ポンプなどのシステムの一部を図4.1.9に示す。

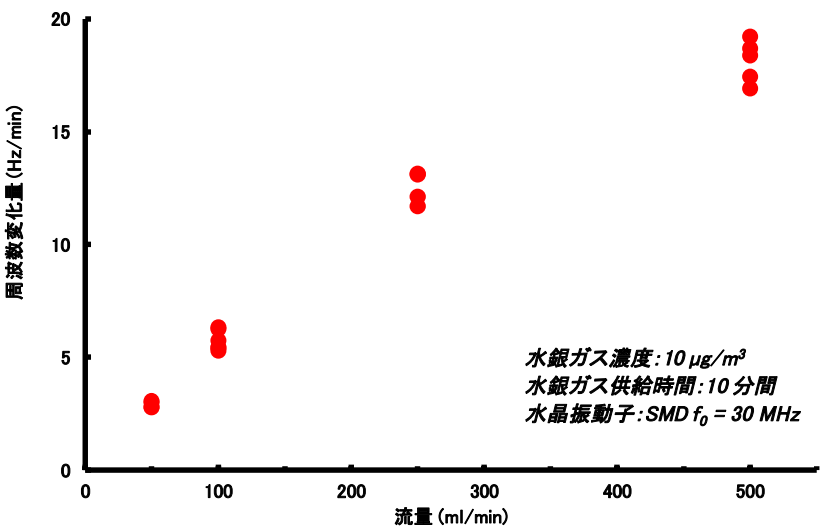
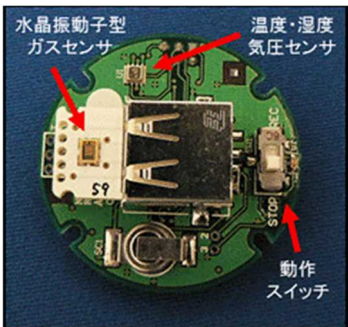


図4.1.8 測定流量の違いに対する周波数変化量の関係の一例

表4.1.1 試作したロガーの主な仕様

QCM	: 6～30MHz（リード・SMD型）
温度	: -40～123℃
湿度	: 0～100%RH
気圧	: 300～1100hPa
内部メモリ容量	: 16000データ
動作電圧	: 2.5 ～ 12V
寸法	: φ 35mm × 7mm、6g



(a) ロガー本体



(b) 専用容器に設置する構成例



(c) ポンプも含めた全体構成例

図4.1.9 試作した個人ばく露測定システムの一部

この検知手法では、測定部分（ガスセル、ガス導入口、流量など）の違いにより、同じ水銀濃度であっても周波数変化量が異なることから、この個人ばく露測定システムで得られた測定周波数変化量から水銀濃度に換算するための検量線はそれぞれのシステム用として求める必要がある。そこで、図4.1.5同様の構成で検量線を求める実験を行った（図4.1.10）。試験方法等は同様であるが、異なる点

として、

- ・測定器としての小型ロガーとその駆動用電池（CR2型リチウム電池）が取り付けられた筒状の容器内に一定流量で試験ガスを流した。
- ・容器内のガス入口（水晶振動子の直上）と測定用の水晶振動子（電極）の位置、高さの関係。
- ・その際に、ロガーに取り付けられた温度、湿度、気圧の各データも同じタイミングで測定、記録。
- ・測定データは本体内のメモリに記録され、実験終了後にデータを回収して、その後解析等処理。

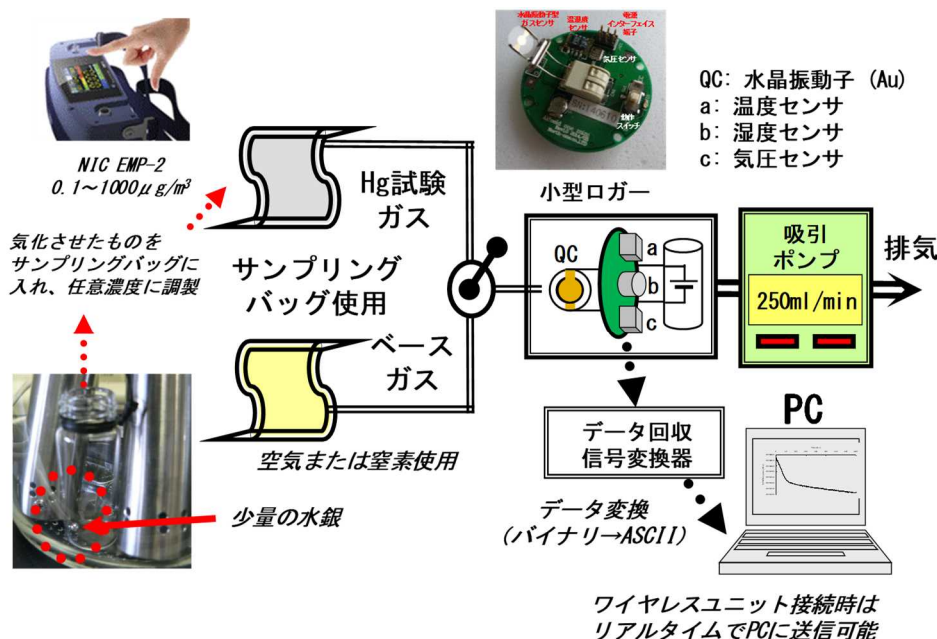


図4.1.10 試作した個人ばく露測定システムを使用した実験構成の一例

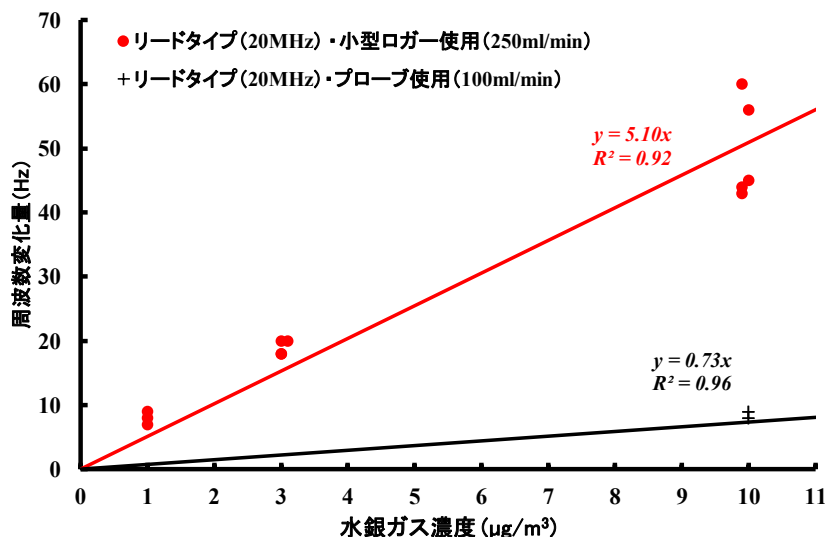


図4.1.11 試作した個人ばく露測定システムを使用した水銀ガスに対する検量線の一例

試作した個人ばく露測定システムを使用した検量線を図4.1.11に示す。個人ばく露測定システムの構成上、大気中の空気を吸引する必要があり、小型ポンプを身体に装着しなければならない。ここでは、市販の小型サンプリングポンプを使用し、その機器の仕様から250ml/minの吸引量で実験を行った。測定時間（反応時間）は、過去のデータとの対比を検討して10分間とした。水銀ガス濃度は、～10μg/m³の範囲について示す。図に示すように、水銀濃度変化に対する周波数変化量は正の相関関係が示された。例えば、1μg/m³（=1000ng/m³、約0.12ppb程度）での周波数変化は約10Hzであり、この値を元に換算すると、100ng/Hzとなる。この検量線から、WHOの作業環境の基準として示されている1μg/m³

(約0.12ppb程度)の測定の可能性が示され、本システムの有効性が分かった。

このように、従来素子と異なる小型高感度タイプの表面実装型素子 (SMD) の適応化を検討し、本システムで有効活用可能であることを明らかにすると共に、高感度検知可能であることが示された。本システムは、本研究で検出到達濃度としているWHO作業環境基準濃度である $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ の検量線を含む検知特性を有していることから、目標を達成した。



図4.1.12 金捕集管を利用した基準ガス（ゼロガス）吸引の一例

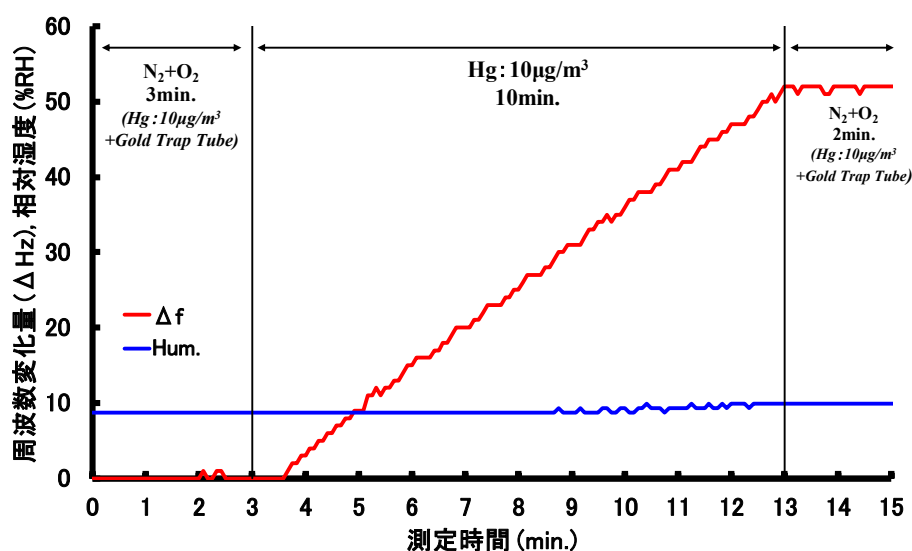


図4.1.13 金捕集管を利用した水銀検知応答特性の一例

これらの実験結果から、試作したシステムの有効性が示されたが、本システムは水銀を含まない基準ガス（ゼロガス）と任意の水銀を含んだガスとの周波数変化量の差を導き、検量線を利用して換算し、大気中の水銀濃度を想定する手法である。通常、環境の室内や実験室など、一般大気中のようにほとんど水銀を含まないゼロガスを容易に得られる環境では問題はないものの、ASGMを行っている地域等の現場環境では、一般大気環境よりも高い水銀濃度の可能性がある。このような環境ではゼロガスとして周辺の大気をそのまま使うと、本測定システムで得られた結果について誤差が大きくなる可能性が考えられる。そこで、現場環境下において容易にゼロガスを作成する方法を検討した。活性炭など吸着剤を通してゼロガスとする手法は安価かつ容易であるが、大気中の水分も吸着される。活性炭を利用した場合、ゼロガスと水銀が含まれていると考えられる大気ガスとの間で湿度の差が生じる。QCM法は湿度の影響を受けるため、水銀濃度を精度良く測定するためには湿度の差が生じるこの方法では課題がある。ところで、大気中の水銀を測定する公定法の一つとして、金捕集管を用いた方法がある。ガス検知管や活性炭などの吸着管同様、ガラス管の中に微粒子状物質が充填されており、この微粒子の表面に金がコーティングされている。つまり、大気中に含まれている水銀ガスは、この金捕集管を通過する際に金とのアマルガム反応で固定化される。固定化された水銀を含んだ金捕集管は、分析室などに持ち帰り加熱（約 500°C 以上）すると水銀が脱着し、その水銀ガスを原子吸光分析機器などで分析するものである。金捕集管は基本的に水銀以外のガスはほとんど吸着せず、特に水分（湿度）も吸着しない特性である。この特性を利用して、初めに金捕集管を通した大気をゼロガスとして使用しベースラインを得て、

その後金捕集管を通さない通常の大気に切り替え、その大気に含まれている未知の水銀濃度に応じた周波数変化量を求めて水銀濃度を得る手法を考案した（図4.1.12）。その場合、湿度の変化はほとんど無いため、周波数変化量の差が事実上水銀ガス濃度として扱うことができる。

本手法の有効性を確認するため、任意の水銀濃度ガスが入ったサンプルバッグを用い、ゼロガス側には金捕集管を接続し、このテトラバックからガスを吸引してベースラインを求め、その後、金捕集管が接続されていない方に切り替え、任意の水銀濃度に対する周波数変化量を求めた。この実験では、 $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ の水銀ガスを約10分間吸引（流量：250ml/min）し、リード型20MHz素子、ロガーを使用したシステムで確認を行った結果、従来の検知システム同様の周波数変化量であった（図4.1.13）。これから、金捕集管を利用した方法によってゼロガスを求める有効性が確認でき、現場測定での活用の可能性が示された。

QCM法では湿度同様に、PM2.5のような浮遊物質（SPM：suspended particulate matter）による影響も考えられる。可搬型水銀測定器のEMP-2（日本インスツルメンツ（株）製）では、メンブレンフィルター（例：ADVANTEC製DISMIC-25AS、PORE SIZE:0.2 μm ）を使用していることから、同様に実験システムのガス導入口側にこのフィルターを接続してその影響を検討した。その結果、今回使用したメンブレンフィルターの有無で約30%程度の周波数変化量（フィルター有は変化量が小さくなる）の違いが示された。なお、それ以外の基本特性はほぼ同様であった。これから、フィルター使用によってSPM等の影響は低減できるが、フィルターに水銀が吸着したと考えられ、周波数変化も約3割程度小さくなることから、あらかじめフィルター使用による検量線を求める必要がある。なお、SPMがほとんど気にならない環境下における低濃度水銀測定の場合、短時間であれば電極上へのSPM吸着は僅かと考えられるため、フィルターも不要な場合が考えられる。

水銀ガス以外の他ガスの影響（選択性）についても検討した。今回の測定システムでは、測定時間を10分程度として検量線を求めている。今回のシステムを用いて、ppmレベルのエタノールやアセトンなどVOCによる影響を検討した結果、ほとんど影響がないことが分かった。金電極に対する硫黄系物質の吸着について懸念があるため、硫黄系標準ガスを使用した実験を行った。硫黄系ガスの代表として、硫化水素（ H_2S 、10ppm）を用いた応答特性（周波数変化）を確認した結果、周波数変化量はゼロであった。これから、この程度の H_2S ガスによる影響はないことが分かった。

このように、湿度や干渉ガスの影響を評価し対応可能であることを明らかにした。また、現場測定において問題なく使用するための測定精度や安定性など総合的な検知特性を評価し、概ね目標を達成した。

今回試作した個人ばく露測定システムの実験室内での有効性が明らかとなったため、これらの結果を踏まえて、水銀を取り扱う実際の作業現場での水銀濃度測定の試験を国内外で実施した。



図4.1.14 国内における作業現場測定の一例

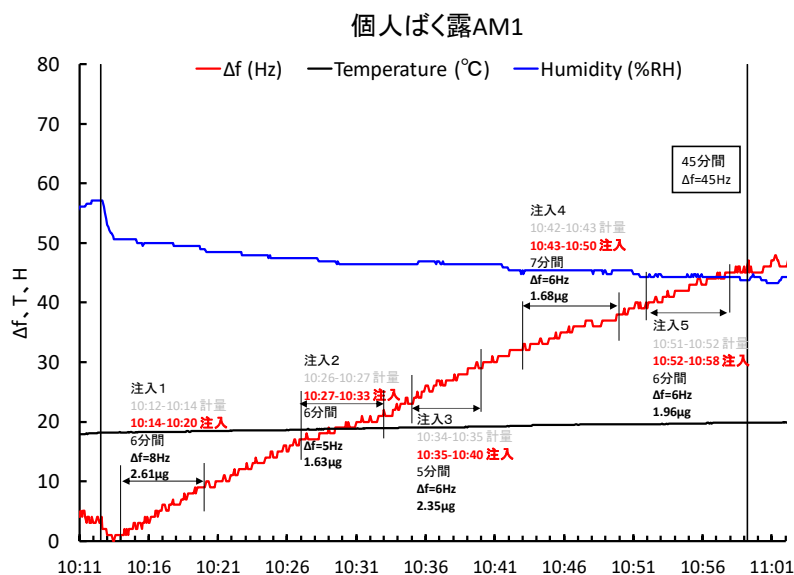


図4.1.15 QCMによる測定結果の一例

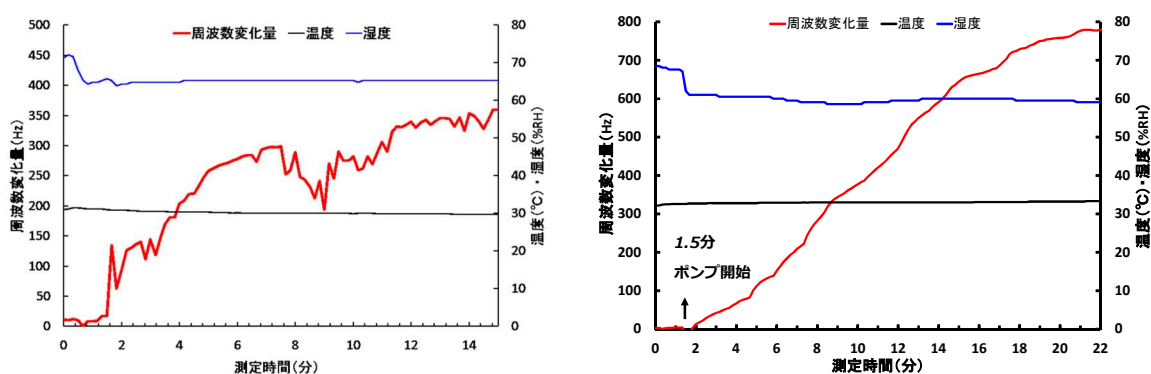


図4.1.16 インドネシア金製錬作業場内QCM測定結果の一例



図4.1.17 金・水銀アマルガムを樹脂で包んでいる例

国内においては、廃電池や廃蛍光灯などの廃棄物処理に伴う水銀を回収、濃縮している事業所での試験を実施した。これらの作業において、水銀が人体に対して直接ばく露するような作業工程はない現場である。廃棄物処理工程、ならびに回収された水銀を専用の鉄製容器に入れる作業工程があるため、その工程内の作業環境測定試験を行った。測定当日は、試作した測定システム（基本構成は図4.1.9と同様構成）のほか、持ち運びができる可搬型のEMP-2、公定法として広く利用されている金捕集管を利用した濃度測定（当日は試料採取、後日研究室等での分析）である。測定した状況の一例を図4.1.14に示し、測定結果の一例を図4.1.15に示す。今回のQCM測定では、水晶振動子金電極と水銀の反応量（アマルガム）を実験後に分析して確認する都合から、リード型の基本周波数20MHzの水晶振動子を使用し

た。測定時の吸引流量は250ml/minで実施した。現場において複数回測定を行い、その結果、概ね約1.6～3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度の範囲の濃度として換算された。同時時間帯における各測定器の測定結果は、可搬型のEMP-2で約4.5～7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度、金捕集管による分析結果では約5～12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度であった。各測定方法による水銀濃度の相違としては、それぞれ設置場所が異なることが大きな要因の1つと考えられる（QCMは人体装着、他の測定機器はその近傍に設置した形で測定）。これから、各測定方法による水銀濃度の相違はあるものの、極端な違いではなく、同様な傾向が示された。なお、日本における作業環境中の指針値は25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、試作した個人ばく露測定システムの換算値と比較すると約1/10程度、その他の測定器による測定値でも1/2以下の水銀濃度が示された。

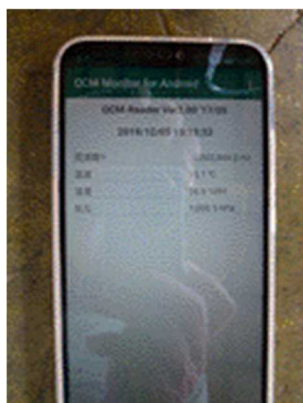
次に、海外での測定試験としては、インドネシア共和国で水銀汚染が指摘されている現場環境で実施した。大気中の水銀測定では、今回のQCM法による測定システムのほか、可搬型のEMP-2と金捕集管による濃度測定（当日は試料採取、後日研究室等での分析）も必要に応じて実施した。クアantan川流域周辺の金製錬作業場（Gold Shop）での測定結果の一例を図4.1.16に示す。測定例(a)では、QCM測定時の凸凹の変化が示されているが約35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度と算出（読取り換算）した。作業場所は通気が必ずしも良くなく、常時高い水銀濃度の可能性が考えられる。異なる場所での銅板上のアマルガムの焼きだし作業（測定例(b)）では実験室同様直線的に変化した結果が示された。(a)の作業を観察すると高い水銀濃度を予想したが、QCM測定時の換算値は、予想よりも低いと考えられる値が示された。その原因について検討した。一つは、測定の準備段階で水晶振動子素子を開封した場所の周辺空気が、一般的な環境と比較して高い水銀濃度であったことが考えられる。次に、金製錬作業場（Gold Shop）に持ち込まれているアマルガムは柔らかいため、ラップ等（図4.1.17）によって包まれていた。製錬作業では、このラップに包まれた状態のまま、バーナーで加熱していたため、ラップの高分子材料も一緒に気化して水銀と共に水晶振動子の電極に接触して固定化された可能性があると考ええる。この対策として、現場測定においてはフィルターなどを入気部に取り付け、これらの影響を減らす対策を検討する必要がある。

このほか、ブラジル地域での小規模金採掘現場における測定も行った。今回試作した測定システムは、測定器としてのロガーの各種設定と測定データの回収にPCを使用するシステムである。これから、PCは必須であるが、使用現場にPCが必ずあるとは限らない。そこで、PCと同様、世界的に普及しているスマートフォン（スマホ）を利用したシステムの検討を進めた。スマホの利用は、単純にPCの代わりとして利用するもので、ロガーの設定とデータ回収に使用する。このほか、ロガーを取り付けている際にリアルタイムで周波数変化を確認することも可能である。この現場においてもほぼ全員がスマホを持参していたことから、スマホを利用できるシステムの利便性は高い。国内外での使用から、設定画面の言語についても、日本語の他、英語、ポルトガル語表記を可能なシステムとした（図4.1.18）。

今回、測定した現場は、ブラジル連邦共和国マラニャン州北部地域（南緯1～2度付近）で行われているASGM作業地域で行った。現地測定周辺の作業状況の一例を図4.1.19に示す。



(a) 測定ロガー設定スマホ画面の一例



(b) 個人ばく露測定システム（スマホ）
使用法説明会例（ブラジル）

図4.1.18 個人ばく露測定ロガー設定スマホ画面の一例



(a) ASGM地下鉱山内部



(b) 地下の鉱石を地上に運び出す



(c) 鉱石の一部に金が見える



(d) 鉱石粉碎後に水と共に流す



(e) 水銀付着銅板の上を流れる



(f) 金・水銀アマルガムの部分を取り取る



(g) 削り取った銅板上に再度水銀を付着させる



(h) 削り取ったアマルガムだけを整える



(i) アマルガムの一次荒焼き (水銀を飛ばす)



(j) 一次荒焼き後の状態



(k) アマルガムを二次荒焼き (さらに水銀を飛ばす)



(l) 二次荒焼き後の状態

図4. 1. 19 ブラジルにおけるASGM現場および作業工程の一例

水銀を使用する場所は、金を僅かに含んだ鉱石（図4.1.19（c））を粉碎し、水と共に銅板が敷かれたすべり台状の上を通過させる構造で、この銅板（1枚約30×50cm程度が10枚程度）に水銀を1枚につき数滴垂らして固定化させていた。終日この作業を行った後、夕刻この表面を手作業で削りだし（図4.1.19（f））、それを集めてガスコンロで加熱・荒焼き（図4.1.19（i））しながら水銀を気化除去して金を取り出すのが一連の作業（図4.1.19（j））となっていた。



(a) 実測構成



(b) 加熱器（不使用）付近の測定

図4.1.20 ブラジルにおけるQCM法によるASGM現場測定の一例

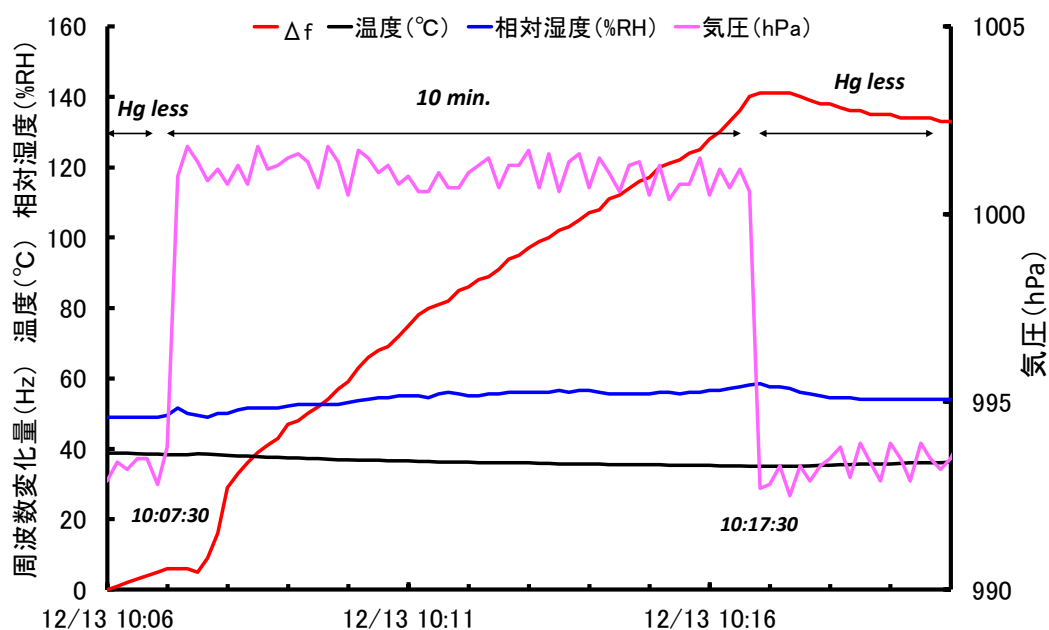


図4.1.21 ブラジル・ASGM作業場内QCM測定結果の一例

現場測定において、QCM測定では図4.1.20に示す構成で行い、さらに可搬型測定器（EMP-2）と金捕集管による測定（後日分析）も実施した。その作業状態でのQCM測定器によるデータの一例を図4.1.21に示す。得られた周波数変化量から約 $28\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度と換算され、他の測定機器と比較しても相関が示された。粉碎した鉱石を流している作業現場は基本的に囲いのない開放された野外であるため、今回の測定状況では極端に高い値は示されなかった。荒焼きしている作業部分では、高濃度の水銀ばく露の可能性が高いと考える。

このように、現場試験を通じて試作開発したQCMによる個人ばく露測定システムについて、実験室レベルおよび実際の作業現場等で使用した際の課題を明らかにし、実用化に対する検討の結果、基本的な有効性が分かり、概ね目標を達成した。

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

現在実用化されている大気中における水銀測定手法とは異なる検知メカニズムであることから、本研究を実施し検知特性などを解明することに科学的な意義がある。特に、一般的な材料としての水銀－金アマルガム化とは異なる、金表面でのマイクロ・ナノレベルでの反応についての文献は見当たらず、科学的意義はあると考える。このような反応メカニズムは、水銀検知に限らず、他の測定対象ガスに対しての有効性も考えられる。さらに、小型のセンサデバイスを利用することによって、従来応用ができなかった動物実験への適応の可能性を見いだした。また、分析装置などを用いた測定しかできなかった分野でもあったことから、小型の高感度センサによって容易に現場での測定が可能になった意義は大きいことが考えられる。

(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>

現場環境下において、簡便で高感度検知可能な計測システムの開発は、作業員の個人ばく露測定だけではなく、従来の作業現場における状況の把握などの測定にも応用可能である。特に、水銀を使用した製品が廃棄される場合、水銀管理の基本的な考え方として、廃棄物の回収、運搬、加工、保管など様々な工程があり、作業環境指針を遵守するのはもちろんであるが、万が一、周辺地域などへの漏洩などを早期に検知・確認する際にも活用可能である。そのような環境への配慮など安全・安心な社会システムとする行政の施策のほか、必要な情報としての環境測定にも活用が見込まれる。さらに、国際的な面では、開発した個人ばく露測定システムによって、今まで明らかにされていなかったASGM現場の状況や作業員の健康状態の把握などが可能となり、UNEPへのデータ提供等も考えられる。このように、国内外で利用できるシステムと見込まれる。

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）>

- 1) K. Noda, H. Aizawa and K. Marumoto: Proceedings of 2019 ISOCS/IEEE International Symposium on Olfaction and Electronic Nose (ISOEN)., 2019.5, CHARACTERISTICS OF A SIMPLE DETECTION LOGGING SYSTEM FOR MERCURY USING QUARTZ CRYSTAL MICROBALANCE.
- 2) K. Noda, H. Aizawa and K. Marumoto: Sensors and Materials, Vol.32, No.6, Basic Detection Characteristics of a Quartz Crystal Microbalance-Based Method for Determination of Mercury.

<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) 野田和俊、愛澤秀信、丸本幸治、丸本倍美、富安卓滋、児玉谷仁、駒井武、中村謙吾、資源・素材 & EARTH 2017（札幌）、2017年9月、水晶振動子を利用した作業環境個人ばく露測定システムの検知特性
- 2) 野田和俊、愛澤秀信、丸本幸治、丸本倍美、富安卓滋、児玉谷仁、駒井武、中村謙吾、第34回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム（広島）、2017年10月、小規模金採掘地域での水銀使用作業環境個人ばく露測定システムの開発
- 3) 野田和俊、愛澤秀信、丸本幸治、丸本倍美、富安卓滋、児玉谷仁、駒井武、中村謙吾、資源・素材 2018（福岡）、2018年9月、小規模金採掘現場における水銀の個人ばく露の現状と課題
- 4) 野田和俊、富安卓滋、児玉谷仁、丸本幸治、愛澤秀信、丸本倍美、駒井武、中村謙吾、第35回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム（札幌）、2018年10月、水晶振動子式水銀測定法における小規模金採掘現場での個人ばく露測定の現状と課題
- 5) 野田和俊、丸本幸治、富安卓滋、児玉谷仁、駒井武、中村謙吾、丸本倍美、愛澤秀信、第28回環境地質学シンポジウム、2018年12月、水晶振動子による小規模金採掘現場での水銀測定
- 6) 野田和俊、愛澤秀信、丸本幸治、丸本倍美、富安卓滋、児玉谷仁、駒井武、中村謙吾、資源・素材 2019（京都）、2019年9月、水銀個人ばく露測定システムの高感度化とその応用
- 7) 野田和俊、愛澤秀信、丸本幸治、富安卓滋、駒井武、丸本倍美、児玉谷仁、中村謙吾、第36回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム（浜松）、2019年11月、水晶振動子を利用した個人ばく露用高感度ロガーの検知特性
- 8) 野田和俊、愛澤秀信、丸本幸治、富安卓滋、駒井武、電気学会ケミカルセンサ／バイオ・マイクロシステム合同研究会（小金井）、2020年3月、水晶振動子を利用した水銀測定法でのブラジルにおける小規模金採掘現場の個人ばく露測定の現状と課題

(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) 愛澤秀信、野田和俊、産総研 つくばセンター（つくば市）、2018年7月21日、微量の水銀を見つめることができる高感度なセンサ技術（2018年 産総研一般公開内で実施）
- 2) 野田和俊、愛澤秀信、産総研 九州センター（鳥栖市）、2018年8月4日、わずかな水銀を見つめることができる高感度なセンサ技術（2018年 産総研九州センター一般公開内で実施）
- 3) 野田和俊、愛澤秀信、産総研 九州センター（鳥栖市）、2019年6月29日、わずかな水銀を見つめることができる高感度なセンサ技術（2019年 産総研九州センター一般公開内で実施）
- 4) 愛澤秀信、野田和俊、産総研 つくばセンター（つくば市）、2019年7月20日、微量の水銀を見つめることができる高感度なセンサ技術（2019年 産総研一般公開内で実施）

(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

優秀ポスター賞：第34回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウムでの発表（2017）
 タイトル名：小規模金採掘地域での水銀使用作業環境個人ばく露測定システムの開発

8. 引用文献

- 1) G. Sauerbrey : “Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung”, Z. Phys., Vol. 155 pp. 206-222 (1959)
- 2) 野田和俊、愛澤秀信：水晶振動子を利用したセンサデバイス、電気学会論文誌E、Vol.135、No. 8、pp. 292-298 (2015)
- 3) (株) 岩波書店：理化学事典第5版 (1998 年)

Ⅱ－２ 作業環境等における水銀蒸気の個人ばく露モニターの開発と評価

環境省国立水俣病総合研究センター 環境・保健研究部 環境化学研究室 丸本 幸治
環境省国立水俣病総合研究センター 基礎研究部 毒性病態研究室 丸本 倍美

平成29年度～令和元年度研究経費（累計額）：12,130千円（研究経費は間接経費を含む）
（平成29年度：3,940千円、平成30年度：3,990千円、令和元年度：4,200千円）

〔要旨〕

人力による小規模金採掘（ASGM：Artisanal and Small Scale Gold Mining）は、世界70か国以上において1,000万人以上の労働者が従事しているとされる。ASGMでは水銀アマルガム法を用いるため、水銀蒸気の労働者への健康影響が懸念されており、大気中の水銀濃度のモニタリングや労働者へのばく露量の把握なども実施されていない。そこで、安価で容易に大気中の水銀濃度をモニタリングする方法として水晶振動子マイクロバランス（QCM：Quartz Crystal Microbalance）を利用した簡易測定装置（QCM-Hgセンサ）の開発を進めている。本プロジェクトにおいて、WHOが規定する作業環境基準である $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度の濃度レベルにおけるQCM-Hgセンサの有効性の検討がなされてきているが、実際のASGM現場での運用に関する情報は不足しており、個人ばく露モニターとしての有効性についても明らかでない。

本研究では、QCM-Hgセンサのリアルタイム濃度モニター及び個人ばく露モニターとしての有効性について、実験動物を用いた水銀蒸気ばく露実験とブラジル連邦共和国のASGM現場、さらにフィールドとしてのゴールドショップでの検討を行った。

実験動物にQCM-Hgセンサを取り付け、金属水銀ばく露量とセンサ出力値およびセンサ電極表面の水銀付着量の関係を明らかにした。また、実験動物の生体組織の総水銀濃度を測定し、生体への水銀蓄積量との関係も明らかにした。ラットにパッシブ方式とアクティブ方式のQCM-Hgセンサを取り付けて実施した水銀蒸気ばく露実験では、ばく露によりラットの各臓器中の総水銀濃度とQCM-Hgセンサの振動数変動量及び金電極素子への水銀付着量との間に関連性が見られ、QCM-Hgセンサにより生体への水銀蒸気ばく露を把握できることが分かった。しかし、振動数はラットの動きや周辺及び呼吸による相対湿度の変化でも変動していることが分かり、実際には除湿等の対策が重要であることも明らかとなった。

実際の作業環境下での利用方法の検討では、ASGM現場等の作業従事者や周辺住民に個人ばく露モニターを装着、作業や日常生活の動作、呼吸などがQCM-Hgセンサに与える影響を調べ、実際の利用にあたっての問題点を抽出し改善を検討した。一例として、ブラジル国のASGM現場では作業内容によって約 $9,990\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上の気中水銀濃度を検出した。このとき、QCM-Hgセンサは1分以内に1,000Hzの急激な変動を示し、その後振動数の変動が見られないプラトーの状態となった。これは極めて高濃度の水銀蒸気にQCM-Hgセンサがさらされたときの反応として確認された。ゴールドショップで実施した現場測定では、QCM-Hgセンサと従来法との相互比較により、2分程度のデータから算出した振動数変動量の傾きと実際の水銀濃度との間に極めて強い相関関係があることを見出した。これから、当該時刻より2分前の振動数データを用いて傾きを連続的に計算し、関係式に代入して濃度変換することで連続的に大気中の水銀濃度をモニターできることが分かった。さらに、ゴールドショップでの店内の大気中の水銀濃度と従業員の毛髪、血液、尿の総水銀濃度のデータから、大気中の水銀濃度が概ね $5\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下であれば、水銀蒸気に伴う体内への水銀蓄積は起こりにくいことも分かった。以上の結果から、本研究によりQCM-Hgセンサのリアルタイム濃度モニター及び個人ばく露モニターとしての有効性が示され、実用化に向けた問題点等も抽出した。また、カウンターパート機関の全面的な協力により現地作業員のバイオモニタリングの結果も得られ、科学的根拠に基づいた遵守すべき作業環境中水銀濃度に関する情報も得られた。

〔キーワード〕

水銀、水晶振動子、小規模金精錬、作業環境モニタリング、生体ばく露

1. はじめに

国際的な水銀管理の必要性から「水銀に関する水俣条約」が発効され、締結国に対して水銀の使用・排出の削減や廃棄物管理などが求められた¹⁾。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、「大気汚染防止法の一部を改正する法律」をはじめとする関連法令等が公布され、平成30年4月1日から水銀大気排出規制が開始された²⁾。2015年度の水銀大気排出インベントリーによれば、日本国内における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³⁾。一方、世界の排出源別と地域では、東南アジア、南米などの途上国や新興国での人力によるASGMが世界の大気排出量の約4割弱程度の割合を占め、この対策が喫緊の課題となっている⁴⁾。現在、世界70か国以上において合法もしくは非合法にASGMが行われており、その現場では1,000万人以上の労働者が従事しているとされる⁵⁾。世界各地にあるASGMでは、金を含有する鉱石を砕いて水銀と混合し合金（アマルガム）を作り、そのアマルガムを加熱して水銀を蒸発させて金を精錬する方法を用いることが多い³⁾。このアマルガム法は安価で金を精錬できることからアジアや南米などの途上国で広く用いられ、精錬する際に発生する水銀蒸気の影響について問題となっている⁴⁾。労働者の作業環境における水銀濃度の把握や、自身への水銀ばく露量の把握が必要不可欠であるが、水銀濃度測定装置が高価であること、測定方法が容易ではないことから、実際の作業現場における水銀濃度の把握やそれを基にした労働者の作業環境の改善にはつながっていない。とりわけ、WHO欧州事務局のガイドライン値⁶⁾である作業環境基準 $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ の水銀濃度を安価に容易に測定する方法はなく、原子吸光法などの煩雑で高価な方法に頼る状況である。

大気中の水銀濃度を安価で容易にモニタリングするため、野田らにおいて水晶振動子マイクロバランス（QCM）法を利用した大気中の水銀測定用の簡易測定システム（QCM-Hgセンサ）の開発が進められている⁷⁾。このQCM-Hgセンサの検知原理は、水晶振動子の金電極表面に水銀蒸気が吸着してアマルガム化し、そのときの吸着質量の変化を周波数の変化に変換するもので、従来から多くのガスセンサ⁸⁻¹⁰⁾などの研究に利用されている。特に、このシステムは非常に小型のため、作業従事者の健康管理のための個人ばく露モニターへの応用も期待されている。現在のところ、WHOが推奨する作業環境基準の $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度での利用を目的とした高感度化などの検討を行っている。そこで、実際の作業環境下における連続モニタリングに主眼においた検討、さらに実際の生体への水銀ばく露量とQCM-Hgセンサの測定値との関係性の確認、個人ばく露モニターとしての有用性を明らかにする必要がある。

本研究では、これらの課題を実験動物による水銀蒸気ばく露実験とブラジル連邦共和国（以下ブラジル）におけるフィールドでの検討によって明らかにするものである。とりわけ、ラット等の様々な実験動物においては、これまでに水銀蒸気ばく露実験が行われているが、これらの実験は数千～数万 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の高濃度でかつ、短時間のばく露条件のものが多く、生体に明白な悪影響をもたらすことが知られている。そこで、実際の作業環境濃度に近く、生体への症状がほとんど具現化しない数十～数百 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の低濃度レベルでの影響に関する知見は少ないため¹¹⁾、低濃度レベルでばく露された場合の生体への水銀の供給と代謝等による排泄とのバランスに関する理解も遅れており、対応が必要である。

2. 研究開発目的

誰にでも容易に活用できる高感度のQCM-Hgセンサの開発において、同センサと生体への水銀蓄積量との関係を明らかにすることを第一の目的とする。その際、水銀蒸気の個人ばく露モニターとしてのQCM-Hgセンサの有用性を確認し、作業環境下での利用方法やばく露評価方法を確認する。第二に、海外（ブラジル）の金採掘現場や金取引店（ゴールドショップ）における水銀蒸気の汚染状況を把握するためのQCM-Hgセンサの利用方法を検討し、作業工程と水銀ばく露量も関連性を明らかにすることを目的とする。さらに、ブラジルのカウンターパートであるエバンドロシャーガス研究所の水銀分析ラボの水銀分析能力向上を支援しながら、現地において作業従事者等の毛髪や尿などの水銀分析も実施し、その実態を明らかにする。これらの情報をもとに、作業従事者への水銀ばく露量を可能な限り低減する作業工程の見直しや、ばく露防止策等を提案する。

3. 研究開発方法

作業環境における水銀蒸気のリアルタイム濃度モニター（個人ばく露モニター）としての水晶振動子センサ（QCM-Hgセンサ）の有効性を確認するため、ばく露評価方法を検討した。実験動物にセンサを取り付け、金属水銀ばく露量とセンサ出力値およびセンサ電極表面の水銀付着量の関係を検討した。動物実験による水銀蒸気ばく露に対する生体内水銀蓄積量とQCM-Hgセンサの特性との関係を調べるため、はじめに水銀蒸気濃度モニター付ばく露チャンバーシステムを作製し（図3.2.1）、その動作確認を実施した。同システムでは、金属水銀粒を内包した水銀蒸気発生装置を通気して一定量の水銀蒸気をチャンバー内に送り込み、出口のモニターにより水銀蒸気濃度を計測する。水銀蒸気濃度のモニターには日本インスツルメンツ株式会社（NIC）製の原子吸光方式水銀連続測定装置であるEMP-2もしくはEMP-2Hiを使用した。濃度が400～700 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の水銀蒸気をチャンバー内に導入し、ラットを入れずに予備実験を行った結果、数百 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ レベルの高い水銀蒸気濃度では数分間でセンサの振動数の傾きが緩やかになり、2時間以上水銀蒸気を導入し続けた場合の振動数変動量は極めて小さくなることが分かった。水銀蒸気ばく露後のQCM-Hgセンサの素子部分への水銀付着量を加熱気化－冷原子吸光分析計（MA2000；NIC）により調べた結果、濃度やばく露時間に関係なく、ある一定量で付着量が同程度になっていることから、この現象はQCM-Hgセンサへの水銀吸着量の飽和状態に起因していることが示唆された。そこで、水銀蒸気の平均ばく露濃度が20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ となるように調整し、QCM-Hgセンサを背中に取り付けたラットをチャンバー内に入れてばく露実験を行った。水銀蒸気のばく露時間は1時間とし、ばく露中のQCM-Hgセンサの振動数変動量を測定した。また、温度、湿度、気圧も同時に測定した。これらの測定値はデータロガーに記録され、その記録間隔は10秒である。ばく露終了後に素子を回収し、MA2000により測定した。さらに、ばく露後1時間、3時間、24時間経過したときのラットを解剖し、鼻粘膜、嗅球、肺、肝臓等の生体組織を採取して分析まで-30℃以下で冷凍保存した。臓器中の総水銀濃度は環境省水銀分析マニュアル¹²⁾に従い、酸による湿式分解を行って溶液化した後、還元気化－冷原子吸光分析計（HG201；三双製作所）により測定した。そして、臓器中の総水銀濃度とQCM-Hgセンサの振動数変動量及び素子部への水銀付着量との関係性を調べた。

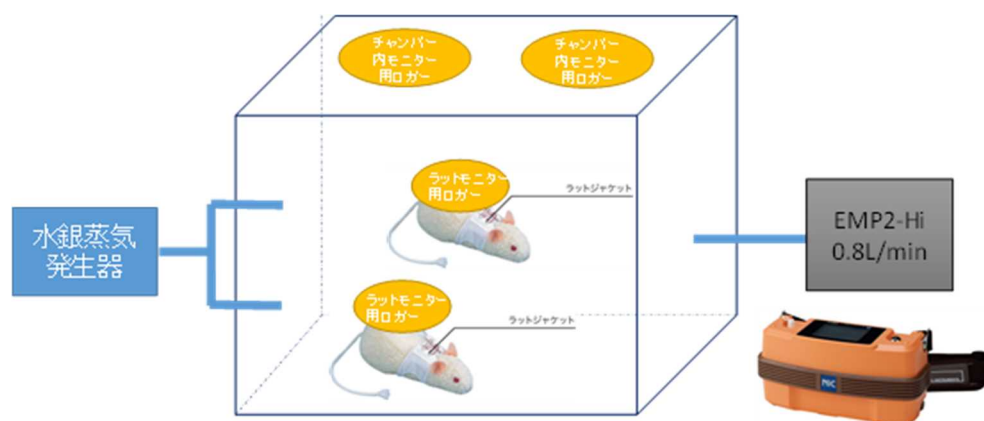


図3.2.1 実験動物を用いた水銀蒸気ばく露チャンバーシステムの概略図

これらのばく露実験によりラットの呼吸等で発生する水蒸気がQCM-Hgセンサで得られる振動数変動に影響することが分かった。このことはラットにQCM-Hgセンサを取り付けるパッシブ方式では水銀蒸気のための振動数変動を得るのは困難であることを示唆している。そこで、ラットの背中に大気吸引チューブを取り付け、ポンプで吸引しながらQCM-Hgセンサの振動数変動を測定するアクティブ方式への変更を行い、QCM-Hgセンサの上流側に氷冷による除湿管を導入して再びばく露実験を行った。ばく露時間は前回と同様であり、ばく露終了直後と、30分及び1時間経過したときのラットを解剖し、臓器中の総水銀濃度を測定した。

実際の作業環境下での利用方法についての検討では、ASGM現場等の作業従事者や周辺住民に個人ばく露モニターを装着してもらい、作業や日常生活の動作、呼吸などがセンサに与える影響を調べ、実際

の利用にあたっての問題点を抽出し改善を検討した。ここでは、実際の作業環境でのQCM-Hgセンサの使用方法についても検討するため、ブラジルの金鉱山（カショエイラ・デ・ピリア）において水銀を使用する作業時にQCM-HgセンサとEMP-2Hi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、本プロジェクトのモデリングの基礎データを提供するため、作業後に周辺の土壌や水を採取した。図3.2.2に金採掘・精錬場の概略図とサンプリング地点を示した。土壌試料中の水銀濃度はブラジルのカウンターパート機関であるエバンドロシャージャス研究所（Institute Evandro Chagas, IEC）内の水銀分析ラボにて計測した。同研究所にて金アマルガム捕集法でサンプリングした大気試料の水銀分析も実施できるように捕集管加熱システムの導入を行い、現地で使用されている原子吸光分析計（HG201）に接続して水銀分析を行った。また、一部の捕集管は日本に持ち帰り、加熱気化－冷原子吸光分析計（MA2000）にて分析を行った。滞在期間の制約によりIECのラボにおいて水試料の分析ができなかったため、試料を日本に持ち帰り、水銀分析を行った。ろ過後のろ液中の水銀濃度（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－原子吸光法により測定した。また、ろ過後のフィルター試料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¹²⁾とEPA method 1630 draft version¹³⁾の検出方法を組み合わせた高感度ハイブリッド分析法¹⁴⁾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。

ブラジルでは、金の取引所として有名なアマゾン川流域のパラ州イタイツバ市内のゴールドショップにおけるQCM-Hgセンサの使用方法等についても検討した。市内に55店舗あるゴールドショップのうち14店舗でQCM-Hgセンサと可搬型大気中水銀モニター（EMP2-Gold+; NIC）による気中水銀濃度の測定評価を行った。そのうち5店舗は2018年と2019年に2回現地調査を実施した。この現地測定でも、カウンターパート機関であるIECの協力のもとに実施した。それぞれの店における観測時間は1～2時間程度であり、最長5時間の観測を実施させていただいた店もある。これらのゴールドショップでは、金採掘者（現地ではガリンペイロと呼ばれている）が水銀を使用して得た金-水銀アマルガムを彼らから買い取り、精製して純金とした後、それを売却する。ガリンペイロが持ち込む金-水銀アマルガムには水銀が10%以上含有されており、それにホウ砂を加えてバーナーで加熱することで水銀を除去し、純度の高い金を得ている（図3.2.3）。1回の取引量は数g～数kgであり、加熱精製によりゴールドショップ内にはかなりの量の水銀蒸気が飛散する。従業員の水銀による健康リスク低減のため、ゴールドショップの営業には市の環境局の認可が必要であり、認可を得るためにはドラフト等の水銀除去・回収装置の設置が義務付けられている。しかしながら、従業員の作業をみていると、金-水銀アマルガムを加熱精製しているときにのみドラフトを稼働させており、加熱後直ちに稼働を停止しているため、店内への水銀蒸気の飛散は防止しきれていない。聞き取り調査において何らかの身体的な症状を訴える従業員はいなかったが、水銀蒸気ばく露による汚染が継続的に起こっていることは容易に想像される。そこで、IECでは2019年7月に21店舗のゴールドショップと5店舗の貴金属加工店の従業員（水銀蒸気ばく露群）、並びにコントロール群として一般人の健康調査を行い、合計122名の被験者（男性88名、女性34名）の毛髪、血液、尿を採取した。試料は冷蔵保存してIECの水銀分析ラボに持ち帰った後、環境省水銀分析マニュアル¹²⁾に準じて、各試料を硝酸－過塩素酸－硫酸を用いて湿式加熱分解し、還元気化－冷原子吸光分析計（HG201）により総水銀濃度を定量した。また、得られた生体試料のデータを本研究で測定した店内の気中水銀濃度と比較し、その関係性を調べると共に、ゴールドショップ従業員の健康管理に関する留意点も検討した。具体的には、ドラフトの稼働時間を長くすることや活性炭マスク等の防護具の着用などを検討した。市販されている活性炭マスク及びブラジルの金採掘現場で実際に使用されていた活性炭マスクを直径25mmの円形に切り取ってテフロン製のフィルターホルダー（PFA-25; ADVANTEC社製）に入れ、図3.2.1のチャンバーシステムのチャンバーの代わりにフィルターホルダーを導入した。そして、活性炭マスクを導入したホルダーのラインに水銀蒸気をマスフローコントローラ付のポンプで送り込み、そのときの水銀濃度の変動を調べた。その際、バイパスラインとして水銀蒸気吸着能力のないガラス繊維フィルター（GF-75; ADVANTEC社製）を内包したホルダーも設置し、圧損によるライン間の大気

通気量の差をできる限り小さくするように配慮した。ヒトは1回の呼吸で0.5Lの空気交換を行い、1分間に10～20回程度呼吸をすることから、マスクを介して外気を体内に取り込むときの空気量は5～10L/min程度であると推察される。市販マスクの実際の面積は120cm²(縦8cm×幅15cm)程度であるが、実際に通気する範囲は限られており、個人差もある。そこで、実際の呼吸による単位面積当たりの通気量と水銀濃度測定に適したサンプルガス吸引量を考慮してマスク等への通気量は2L/minとした。バイパスラインに15分間通気した後、活性炭ラインに切り替えて10分間の通気を行い、水銀濃度が安定したときの5分間のデータを用いてそれぞれのラインでの平均濃度を計算し、その差から活性炭マスクによる除去効率を求めた。

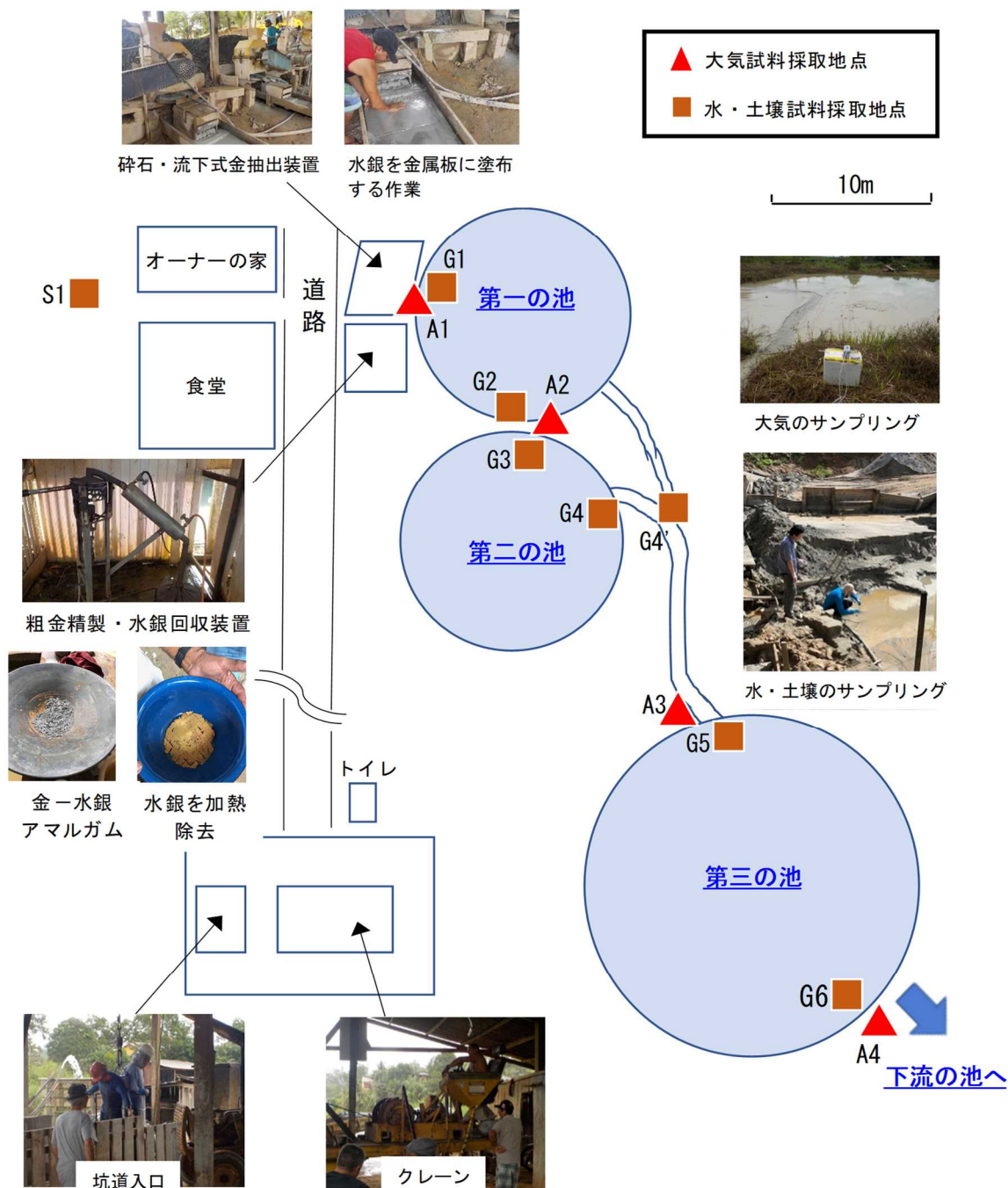
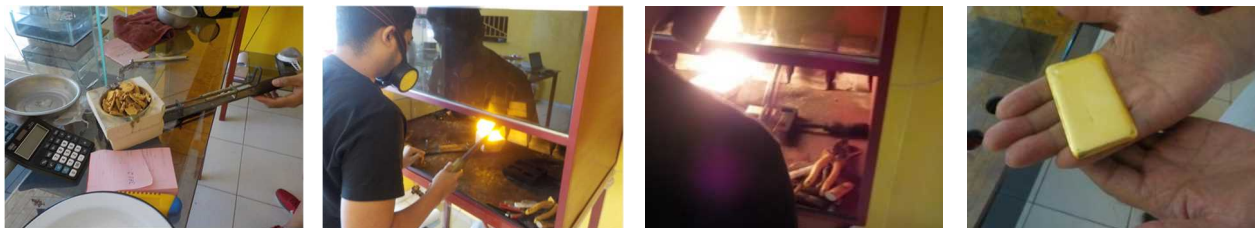


図3.2.2 ブラジル金採掘・精錬場の見取り図と大気、水、土壌試料のサンプリング地点



粗金（水銀含）採掘者 ドラフト内でアセチレン 精製した金を型に流し込む 冷却後、純金板となる
（ガリンペイロ）から購入 バーナーにて水銀を加熱

図3.2.3 ゴールドショップ内における金－水銀アマルガムの加熱精製

4. 結果及び考察

4. 1 実験動物を用いたQCM-Hgセンサの計測値と生体内水銀濃度との関係

図4.2.1に平均水銀蒸気濃度 $20\mu\text{g}/\text{m}^3$ で1時間ばく露したラットの臓器中総水銀濃度の経時変化を示した。図のように、肝臓、腎臓、肺などの臓器においてばく露後1時間が経過したときの濃度がコントロールに比べて有意に増加していたが、3時間及び24時間経過したときには既にコントロールと同程度にまで濃度が減少していた。実験動物を用いた水銀蒸気ばく露実験は様々な目的でこれまでも多く実施されている¹⁵⁾¹⁶⁾。しかしながら、今回行った実験のような低濃度ばく露では数日～数週間の長期間に亘るものがほとんどである。今回の低濃度による1時間程度のばく露実験では、体内に取り込まれた水銀は速やかに代謝され、体外へと排出されることが示唆された。特に興味深い点としては、他の臓器と同様に脳内の水銀濃度の減少が挙げられる。金属水銀は一旦、脳血管関門を通過してしまうと、酸化により速やかに無機水銀へと変換され、脳内に蓄積し、容易には排泄されないと言われている¹⁷⁾。しかしながら、本実験では、脳内に一旦取り込まれた水銀がばく露後3時間経過したときにはほぼコントロールと同程度にまで減少しているという新しい知見が得られた（図4.2.1）。このことは、非常に低い水銀濃度で短期間のばく露であれば、脳血管関門を通過したとしても、生体の無機水銀を金属水銀に変換する何らかのメカニズムにより速やかに脳内から排泄される、もしくは脳血管関門を通過した金属水銀が酸化されることなく、金属水銀のまま再び脳血管関門を通過して、血液循環へ戻っていくことが推測される。脳内への水銀の蓄積は脳内における排泄メカニズムの許容量をオーバーした時にだけ起こり得ることが考えられる。ラットの背中に取り付け付けたQCM-Hgセンサの金電極素子に吸着した水銀量とばく露後1時間経過したときに検索した臓器中の総水銀濃度との間には正の相関があり、素子への吸着量はラット体内に取り込まれた水銀量を反映していることが示された。一方で、QCM-Hgセンサの振動数変動量（ Δf 値）と臓器中の総水銀濃度との間には、相関性がみられなかった。チャンバー内に設置したQCM-Hgセンサの Δf 値は、ラットに装着したQCM-Hgの Δf 値より大きな値を示しており、チャンバー内に設置したQCM-Hgセンサの湿度の値は、ラットに装着したセンサユニットよりも高い値を示した。両者の金電極素子への水銀付着量には差は見られなかったことから、振動数の増加は湿度の影響を受けていることが考えられる。この実験では、いわゆるパッシブ方式によりQCM-Hgセンサを使用したため、湿度、つまり空気中の水蒸気の水素素子電極への付着による重量変化の影響が大きくなる。そこで、ラットの背中に大気吸引チューブを取り付け、除湿をしながら大気を吸引してQCM-Hgセンサによる測定を行うアクティブ方式のシステムを構築し、前回と同様の実験を行った。なお、除湿の方法にはソーダライムカラムと氷冷の両方を検討したが、氷冷の方がより効果的であったため、氷冷を採用した。ばく露濃度及び時間は前回の実験と同程度とし、ばく露直後と30分後及び1時間後にラットを解剖し、種々の臓器を採材した。その結果、脾臓及び心臓、肺などの臓器中の総水銀濃度と、QCM-Hgセンサの Δf 値及び金電極素子への水銀付着量それぞれとの間に、有意な正の相関が得られた（図4.2.2）。特に脾臓、肺では高い相関が得られたが、無機水銀中毒において標的臓器となる腎臓においては、 Δf 値や素子への水銀付着量との相関はともにみられなかった。ラットの餌の中には蛋白供給源として魚粉が含まれており、その魚粉に

含まれるメチル水銀を恒常的に摂取することにより、ラットの体内、特に腎臓にはコントロールにおいても水銀の蓄積がみられる。コントロール群の腎臓において、水銀の蓄積量にはばらつきがあることから、今回のような低濃度で短期間のばく露においては、このばらつきの影響を大きく受けることが予想される。しかしながら、QCM-Hgセンサの Δf 値及び素子への付着量は、いくつかの臓器における総水銀濃度と正の相関があることから、体内に取り込まれた水銀量をよく反映していると考えられる。

以上の結果から、水銀蒸気濃度が数十 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下の環境であれば、除湿を行うアクティブ方式を採用することによりQCM-Hgセンサを個人ばく露モニターとして有効的に利用できることが示唆された。

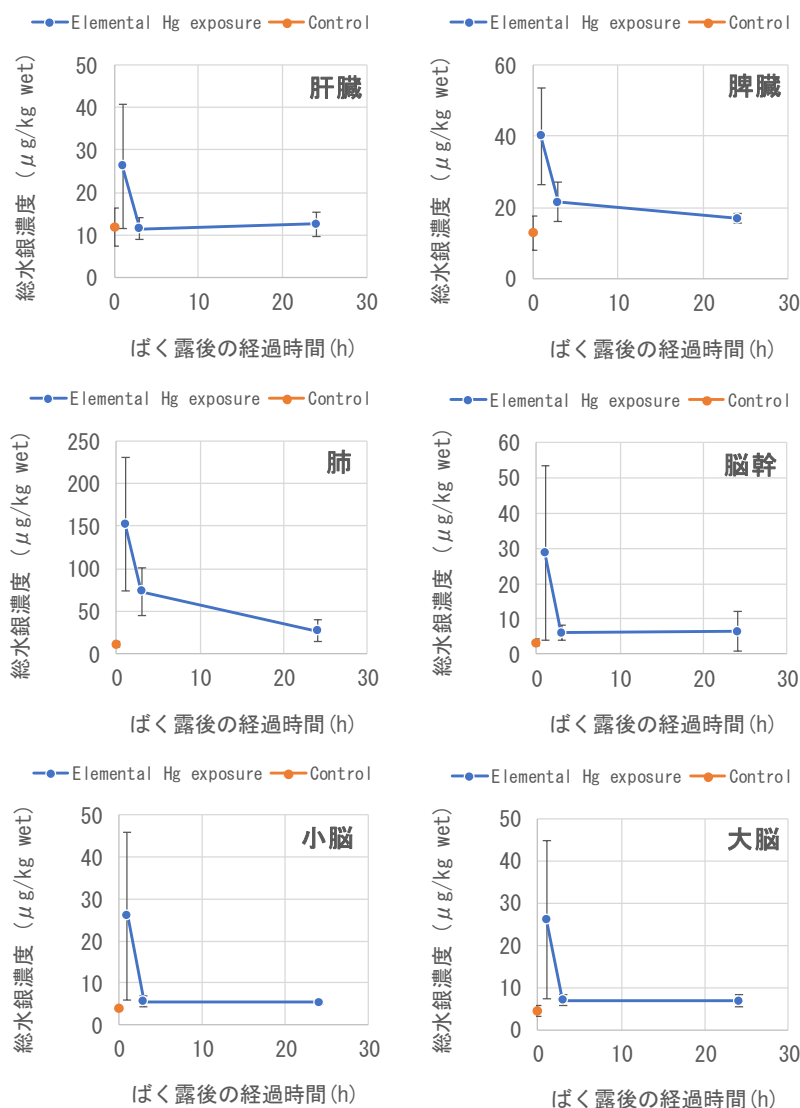


図4.2.1 水銀蒸気ばく露後の臓器中の総水銀濃度の経時変動（水銀蒸気平均濃度 $20\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）

このように、実験動物にセンサを取り付け、金属水銀ばく露量とセンサ出力値およびセンサ電極表面の水銀付着量の関係を明らかにし、センサの測定結果から実験動物の生体の水銀蓄積量についても評価できることから、概ね目標を達成した。

作業場が点在しており、調査・測定した作業現場で放出された水銀の拡散により周辺の大気中の水銀濃度が高くなっているかは判定することはできなかった。一方、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が、人工貯水池の水の粒子態及び溶存態の水銀濃度は、水銀を使用する作業現場に最も近い貯水池（第一の池、図3.2.2参照）で高かった。しかし、第一の池の出口の水銀濃度は、入口の水銀濃度の30分の1程度であり、大部分は第一の池内に沈殿しているものと考えられる。なお、第一の池の入口の底質の総水銀濃度が低い、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。第二の池は、排水を貯めた後に砂で埋められた状態だったため、水の採取ができなかったが、第一の池の水はわずかながら作業現場から最も遠い第三の池に直接流入しており、その途中と第三の池の水の中の水銀濃度を計測したところ、第一の池の水銀濃度よりも低くなっていた。排水を貯める池の水については溶存態メチル水銀も測定した。その結果、溶存態メチル水銀濃度は 1ng/L以下であり、溶存態水銀に占める割合も1%以下であった。ただし、図4.2.4に示したように溶存態水銀に占める溶存態メチル水銀の割合は、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上昇していることが分かった。これから、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は、メチル水銀濃度が高いことが報告されており¹⁸⁾¹⁹⁾、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。

表4.2.1 ブラジル金採掘・精錬作業中における大気中の水銀濃度

試料採取日	採取時間	採取場所	気中水銀濃度	作業内容
			$\mu\text{g}/\text{m}^3$	
2018/2/21	14:09 - 14:14	食堂	0.13	金を含む岩石を細かく砕いて水といっしょに金属水銀を塗布した金属板の上に流し、アマルガムとして金を保持させる作業
	14:15 - 14:20	A1	5.2	
	14:22 - 14:27	A1	3.5	
2018/2/24	11:02 - 11:07	A1	31.6	金属板を加熱した後に金属板上の金と水銀のアマルガムを削り出してボール状の皿に集める作業を実施した後約2～3時間経過
	10:54 - 10:59	A2	12.6	
	10:45 - 10:50	A3	14.1	
	10:37 - 10:42	A4	14.6	

表4.2.2 ブラジル金採掘現場における水、土壌中の水銀濃度

試料採取地点		緯度	経度	土質	土壌・底質中 総水銀濃度	排水用貯水池における水中水銀濃度		
						粒子態水銀	溶存態水銀	溶存態メチル 水銀
				ppm (D. W.)		ng/L	ng/L	ng/L
S1	食堂の裏庭			土壌	1.3			
G1	第一池入口	1° 46′ 11.72″ S	46° 32′ 36.08″ W	砂	0.9	32200	3840.0	0.650
G2	第一池出口			泥	8.7	1540	116.0	0.083
G3	第二池入口			砂	0.3			
G4	第二池出口			砂	0.3			
G4'	第一池と第三池の間	1° 46′ 12.98″ S	46° 32′ 35.74″ W	泥	8.5	4030	36.9	0.070
G5	第三池入口	1° 46′ 14.52″ S	46° 32′ 35.36″ W	泥	8.4	50	8.9	0.012
G6	第三池出口	1° 46′ 15.80″ S	46° 32′ 35.24″ W	泥	4.6	577	12.0	0.054

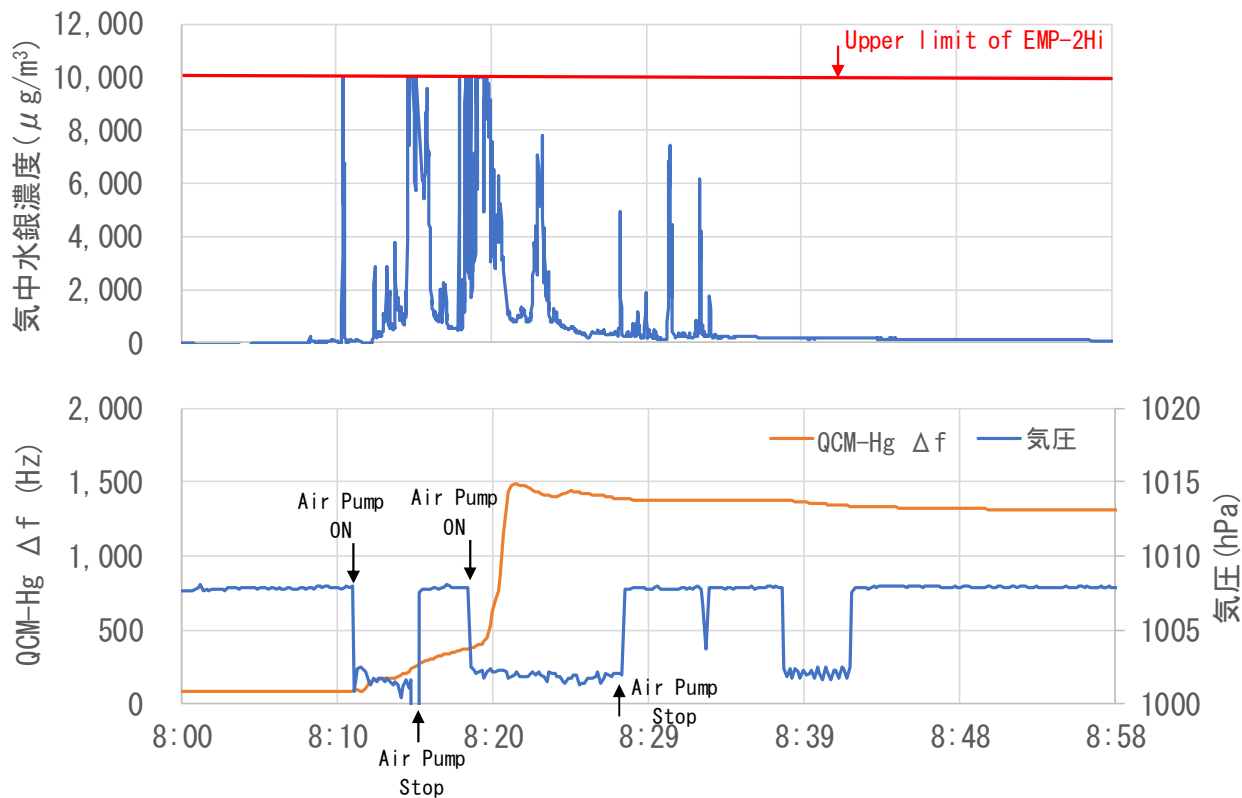


図4.2.3 水銀—金アマルガム付着金属板の加熱処理作業時の気中水銀濃度（上図）とQCM-Hgセンサの Δf 値及び気圧（下図）の変動

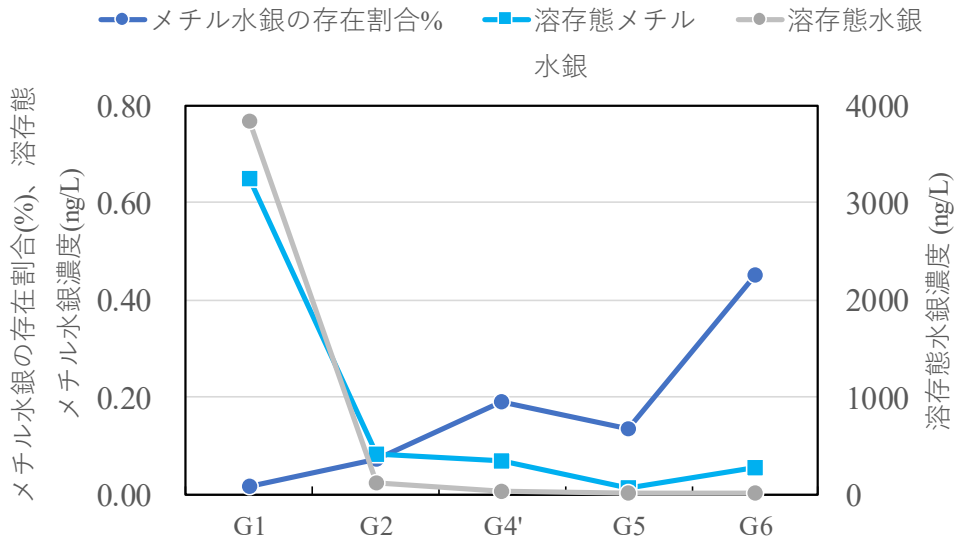


図4.2.4 金採掘現場の人口貯水池における溶存態水銀及び溶存態メチル水銀の濃度及びメチル水銀の存在割合(%)の変動

4. 3 ブラジル国ゴールドショップにおける大気中の水銀濃度測定へのQCM-Hgセンサの適用

図4.2.5に、あるゴールドショップ内での、大気中の水銀濃度とQCM-Hgセンサの Δf 値の経時変化を示す。ここで、図中の Δf 値はアクティブ方式のQCM-Hgセンサから得られたものであり、大気吸引口に除湿のためのソーダ石灰管及び孔径0.45 μm のフィルターを取り付けて測定を行った。また、測定の前後で大気吸引口に金アマルガム捕集管を取り付け、水銀を除去した空気を数分間測定して Δf 値がほぼ0

に近いことを確認した。図から、アマルガムを焼いているときに大気中の水銀濃度が急激に上昇し、それと同時にQCM-Hgセンサの Δf 値の傾きも大きくなっていることが分かった。このように、 Δf 値の傾きから大気中の水銀濃度への換算が可能であることが示唆される。得られたデータをもとに、QCM-Hgセンサの Δf 値の傾きの時間データから、大気中の水銀濃度の換算が最適かを検討した。つまり、当該時間から1分、2分、3分、5分前まで遡ったデータを使用して、その傾きを連続的に求めることを考案した。その結果、図4.2.6に示したように、1分間のデータでは傾きが波を打った動きとなっており、3分以上では実際の水銀濃度変動との間のタイムラグが大きくなることが分かった。これから、2～3分程度のデータを使用して、傾きを計算するのが最も適していることが分かった。図4.2.7には2～3分間のデータを使用して求めた Δf 値の傾きと、実際の大気濃度との関係を調べた結果である。両者の値の間には極めて強い正の相関関係があり($r=0.944\sim0.988$, $P<0.001$)、その傾きは概ね $Y(\Delta f\text{の傾き})=0.20\sim0.23X$ (大気中水銀濃度)であった。この係数は、本プロジェクトにおける金属水銀標準ガスの測定で得られた検量線の傾きに極めて近かった。以上のことから、大気中の水銀濃度が数～数十 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度の作業環境であれば、QCM-Hgセンサの Δf 値の傾きを連続的に計算することでリアルタイムモニターとしての使用可能であることが明らかとなった。ここで、今回の測定調査は、ブラジルの乾季に行ったものであり、湿度が50%RH程度と比較的乾燥した条件下で得られた結果である。そこで、湿度の高い雨季に再度現地に赴き、前年度と同様の測定調査を実施することとした。しかし、我々が行った期間(2019年11月)は季節的には雨季であったが、そのときだけ乾季に戻ったような気候であり、気温や相対湿度も前年度(2018年10月)と比べてあまり変化がなかった。そのため、前年度の測定調査の追試という状況となったが、QCM-Hgセンサの二重測定や3～5時間の長時間測定を行うことで、精度の確認と個人ばく露モニターとしての適用条件の検討などを行った。

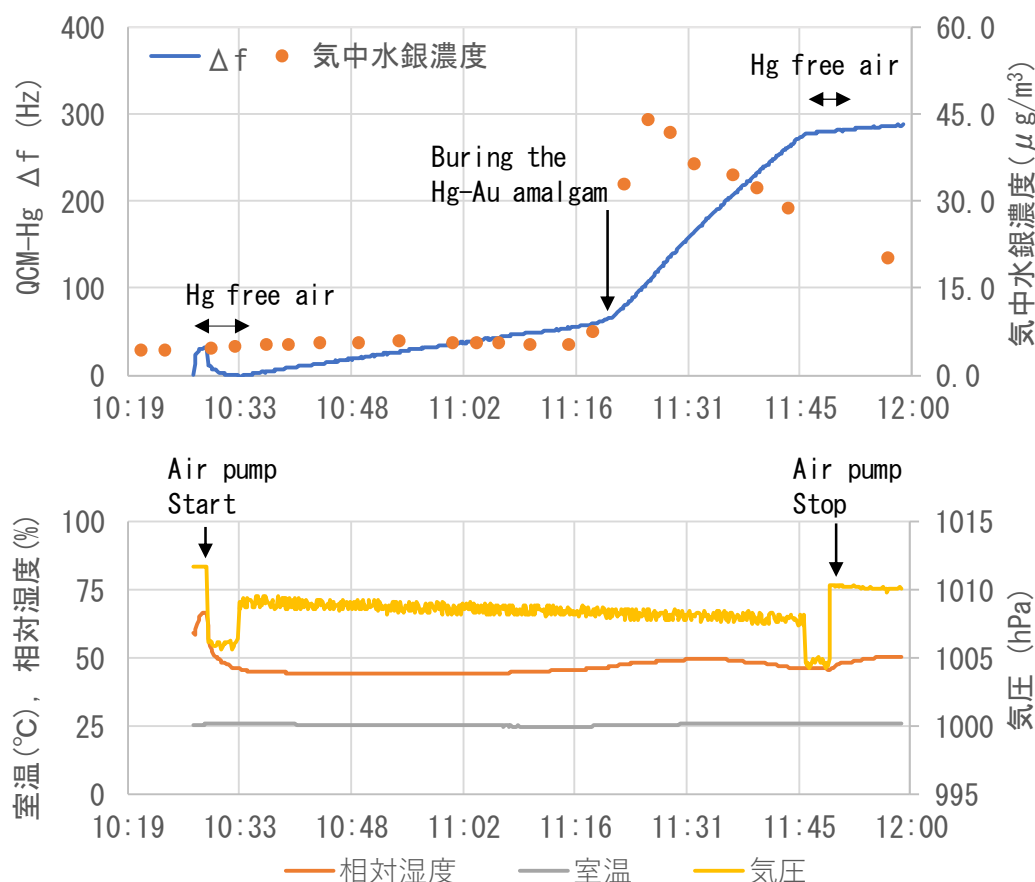


図4.2.5 ゴールドショップ店内におけるQCM-Hgセンサの Δf 値及び大気中の水銀濃度の変動(上図)の一例
(下図は同時に観測した室温、相対湿度、気圧の変動)

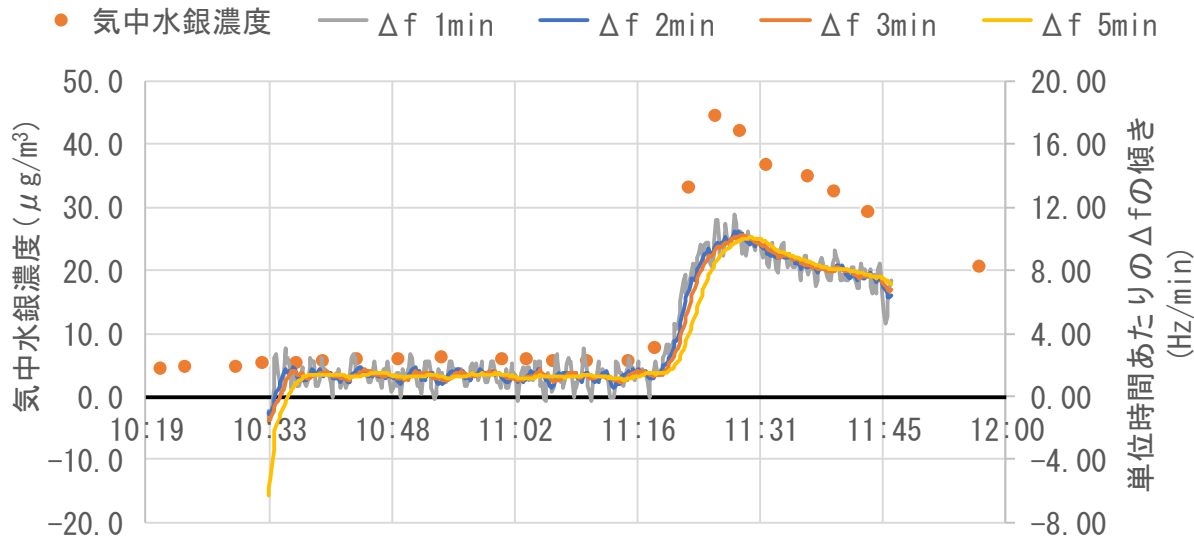


図4.2.6 QCM-Hgセンサの Δf の傾き (Hz/min) と大気中の水銀濃度の変動
(傾きは当該時間から1分、2分、3分、5分遡った時間までのデータを使用して算出)

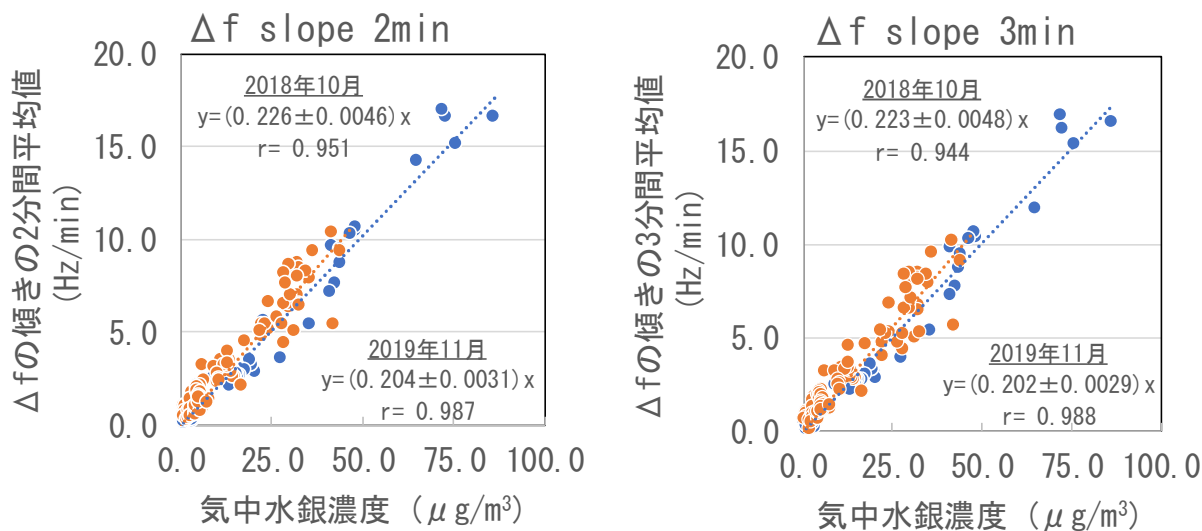


図4.2.7 QCM-Hgセンサの Δf の傾き (Hz/min) と大気中の水銀濃度の相関関係
オレンジ：2018年10月調査、青：2019年11月調査
(左図は2min毎のデータ、右図は3min毎のデータから計算)

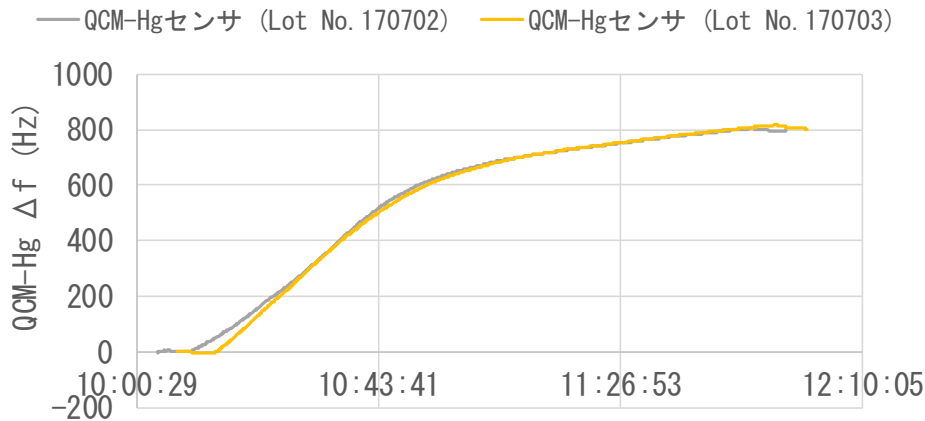


図4.2.8 QCM-Hgセンサによる大気中の水銀の二重測定結果

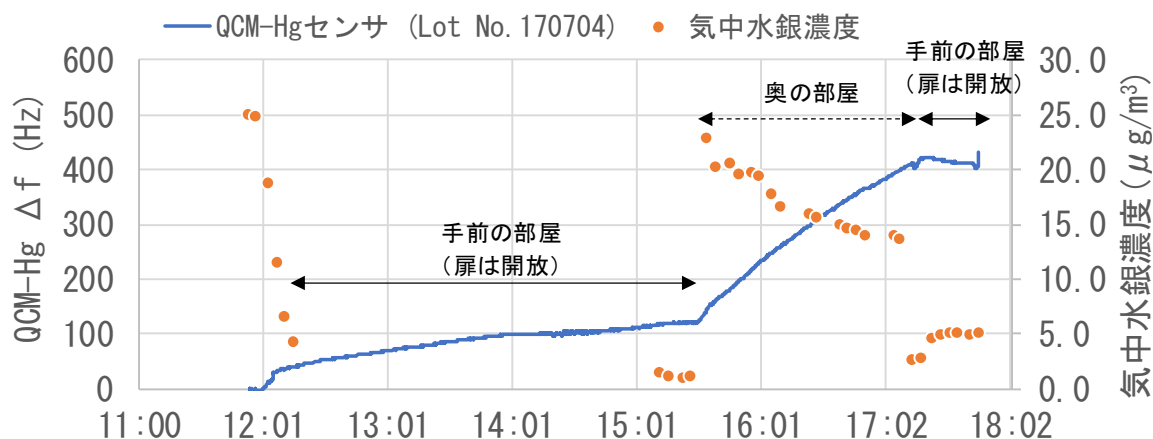


図4.2.9 QCM-Hgセンサによる大気中の水銀の長時間（約5時間）の測定結果

図4.2.8に示すように、2つのQCM-Hgセンサを使用した二重測定では極めて良好な結果が得られた。この測定を行った店では、大気中の水銀濃度が比較的高く、 $100\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えることもあり、測定開始から約30分後には Δf 値の傾きの直線性がなくなり、飽和状態となった。一方、数 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ レベルの店内では5時間に亘る測定でも飽和することなく、さらに大気中の水銀濃度の異なる部屋に移動しても、その部屋の水銀濃度に応じた Δf 値の変動が観察できた（図4.2.9）。図4.2.7に示しているように、昨年度と同様に2～3分間の振動数の傾きを連続的に計算することで、その傾きから従来法での大気中の水銀濃度測定値との相関性が極めて高いことが確認できた。図より、その係数は昨年度に得た値とほぼ同程度であり、昨年度と比べてバラツキが抑えられていた。本プロジェクトでの試験により、QCM-Hgセンサの Δf 値において、金電極素子と大気吸引管出口との距離などの細かい条件が影響することが分かっており、2019年の現地での測定では、その条件に注意して実施したことが要因の一つと考えられる。今後の実用化に向けた取り組みとしては、より厳格に様々な条件を固定化もしくはパラメータ化し、使用方法に関するマニュアルを作成することが重要と考える。また、アクティブ方式によるQCM-Hgセンサを使用する場合、大気吸引チューブや除湿システム、ポンプ等の付属品が必要である。そのため、これらをいかにコンパクトに設計し、作業員の作業に支障をきたさないように配置するかも重要である。とりわけ除湿システムは、少なくとも1日の作業時間である8時間は除湿機能を維持するものが望ましく、その開発もQCM-Hgセンサの実用化には必要不可欠であると考えられる。

2019年の現地測定では、イタイツーバ市内の滞在ホテルにおいて一般大気中のガス状水銀濃度の計測も行った。その結果、大気中の水銀濃度は $0.004\sim 0.010\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、バックグラウンド濃度²⁰⁾である $0.0010\sim 0.0015\mu\text{g}/\text{m}^3$ よりも高かった。ただし、ゴールドショップ店内の大気中の水銀濃度と比較すると1,000分の1程度であり、周辺環境への拡散は極めて限定的であることが示唆される。

4.4 ブラジル国ゴールドショップの作業従事者等を対象とした水銀に係わる健康影響調査

イタイツーバ市内のゴールドショップ及び宝石加工店の従業員（水銀蒸気ばく露群）、およびコントロール群における各生体試料中の総水銀濃度を、表4.2.3に示す。水銀蒸気ばく露群とコントロール群の毛髪中総水銀濃度の平均値（±標準偏差）は、それぞれ $2.51\pm 1.84\mu\text{g}/\text{g}$ 、 $2.50\pm 2.41\mu\text{g}/\text{g}$ であり、ほとんど差が見られなかった。また、性別による差もなかった。過去の報告から、水銀蒸気ばく露されている金採掘者やゴールドショップ店員の毛髪中の総水銀濃度は、比較的高いことが知られている^{21) 22)}。その水銀濃度は $100\mu\text{g}/\text{g}$ 以上に達することもあるが、これらの人々の毛髪中の水銀の大部分は、外部からの無機水銀の吸着によるものと解釈されることが多い²²⁾。しかし、洗髪することにより、吸着した水銀はある程度取り除かれることが予想される。本研究では、市内に居住している人々を対象としているため、アマゾン奥地の野外で金採掘に従事する人々よりは洗髪する機会も多いと推察され、両者

の差はほとんど見られなかったものとする。一方、血液中及び尿中の総水銀濃度の平均値は、水銀蒸気ばく露群の方がコントロール群よりもそれぞれ1.42倍、11.7倍と高くなり、とりわけ尿中の水銀濃度が高いことが分かった。また、血液中の総水銀濃度には性差は見られなかったが、尿中の総水銀濃度は女性に比べて男性の方が低かった。水銀蒸気ばく露群の60名中8名の尿中の水銀濃度は、金属水銀蒸気ばく露による軽い中毒症状を発症する基準値である $30\mu\text{g/g creatinine}^{11)}$ を超過していた。

図4.2.10に、水銀蒸気ばく露群とコントロール群それぞれにおける毛髪中の総水銀濃度と血液中の総水銀濃度の関係を示す。両者とも有意な正の相関関係があるが、コントロール群における相関性が極めて高かった ($r=0.906$, $P<0.001$, $N=58$)。また、その濃度比 (毛髪:血液) は $239\pm 14:1$ であり、これまで一般人を対象として得られているメチル水銀の濃度比 $250:1^{23)}$ に極めて近似していた。本研究では、総水銀のみを分析しており、メチル水銀のデータがあれば明確になるが得られた結果から、コントロール群における毛髪中と血液中の総水銀は魚食を介したメチル水銀のばく露に伴う水銀蓄積であることが容易に判断される。水銀蒸気ばく露群における両者の比は $59\pm 12:1$ であり、コントロール群や一般人の集団に比べて、血液中の総水銀濃度が高い方にシフトしている。

図4.2.11に、水銀蒸気ばく露群とコントロール群それぞれにおける血液中の総水銀濃度と尿中の総水銀濃度の関係を示す。どちらの群でも両者の間には正の相関関係が示されている。ここで、尿中の総水銀濃度が $30\mu\text{g/g creatinine}$ 以上の人を高濃度グループとすると、血液中の総水銀濃度も高くなり、両者の値は極めて高い正の相関関係が示された ($r=0.954$, $P<0.01$, $N=8$)。水銀蒸気ばく露群として検体の採取を行った店のいくつかは、「4.3」の測定調査と同一店であり、時期は異なるが店内の大気中の水銀濃度の測定を実施していた。

図4.2.12に、各店の従業員の尿中の水銀濃度の平均値と大気中の水銀濃度の平均値との関係を示す。データ数が少なく、データのばらつきも大きい、図より大気中の水銀濃度が極めて高い店において、従業員の尿中の水銀濃度が高いことが明らかであった。これらの店では、金の取引量も多く、セキュリティ上から入り口のドアを締め切っており、換気状態が悪い。そのため、金アマルガムを精製するときに放出される水銀が店内に停滞しやすく、高い大気中の水銀濃度が常態化していることが考えられる。従業員の尿や血液に含まれる水銀濃度が高いことは、店内の大気中の水銀を吸入することによって体内に水銀が蓄積されていることを示唆している。体内に蓄積された水銀は、おそらく無機水銀化合物であり、水銀蒸気の主成分である金属水銀がカタラーゼの作用により酸化されたものと考えられる²⁴⁾²⁵⁾。この化合物は、メチル水銀に比べて毒性は強くないが、高濃度に蓄積した場合は中枢神経系や腎臓に障害を起こす可能性があり¹¹⁾²³⁾、注意が必要である。一方、大気中の水銀濃度が $5\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下の場合、血液中及び尿中の水銀濃度は、コントロール群の平均値とほぼ同程度に抑えられていることも分かった。ヒトや動物の体内に吸収された水銀は無機水銀となり、血液循環により全身に送られるが、代謝により汗や尿、糞便によって体外に排泄される。また、無機水銀化合物は、還元されて再び金属水銀蒸気となり、呼気により排出される。アルコールを適度に摂取すると、カタラーゼによる金属水銀の酸化作用が抑制され、呼気として排出する割合が増えることも報告されている²⁶⁾。本研究で尿中の総水銀濃度に性差がみられたのは、男女間のアルコール摂取量の差が一因の可能性もあるが、嗜好品の聞き取り調査は実施していないため、詳細は明らかではない。いずれにしても大気中の水銀濃度が $5\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下の場合、体内に供給される水銀と、代謝により排出される水銀とのバランスが保たれているため、水銀蒸気の吸入に起因する体内蓄積は起こりにくいと考えられる。このことは、本研究において実験動物への水銀蒸気ばく露実験を行ったときに臓器中の総水銀濃度が時間の経過とともに素早く低下することと整合している。WHO欧州事務局では、作業環境における大気中の水銀濃度のガイドライン値を $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ としている⁶⁾。この値は、代謝能力等の個体差を考慮すれば、本研究の結果からも極めて妥当な値であるとする。すなわち、この水銀濃度を遵守すれば、健康への悪影響を最小限に抑えて持続的に水銀を使用する作業に従事できると推察される。ある店において、金の加熱精製処理をした直後にドラフトを停止させていたのを、処理後5～10分程度の間、ドラフトの稼働を継続するように依頼したところ、店内の大気中の水銀濃度は $40\mu\text{g}/\text{m}^3$ から $20\mu\text{g}/\text{m}^3$ まで低下した。これから、ドラフトの適切な運用は、効果が大きいと考えられるが、より詳細な検討が必要である。大気中の水銀濃度が高い店では、ドラフトを常

時稼働させる、定期的に入口や出口のドアを開放して換気するなどの対策を講じることによって、大気中の水銀濃度を高くても $5\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下に維持するように務めるべきである。その際に、安価かつ手軽に大気中の水銀濃度をモニターできるQCM-Hgセンサの運用が可能であれば、極めて有効と考える。ただし、ドラフトの使用等による外気への水銀排出が多くなれば、一般大気への水銀汚染、並びにそれが地表に降下したときの土壌及び河川、魚介類等への汚染の拡がりとなることも考慮しなければならない。そのため、これらの環境媒体における水銀濃度を、常時監視もしくは定期的なモニタリング体制として整備する必要があると考える。

表4.2.3 ゴールドショップと宝石加工店の従業員（水銀蒸気ばく露群）と一般住民（コントロール群）の生体試料中の総水銀濃度

	毛髪中の総水銀濃度 ($\mu\text{g}/\text{g}$)				血液中の総水銀濃度 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)				尿中の総水銀濃度 ($\mu\text{g}/\text{g Creatinine}$)			
	N	平均値	± 標準偏差	最大値	N	平均値	± 標準偏差	最大値	N	平均値	± 標準偏差	最大値
水銀蒸気ばく露群												
すべて	59	2.51	± 1.84	7.28	60	0.017	± 0.017	0.071	60	26	± 5.5	285
女性	10	2.41	± 2.09	6.07	10	0.017	± 0.021	0.071	10	39	± 8.7	285
男性	49	2.53	± 1.81	7.28	50	0.017	± 0.016	0.060	48	25	± 4.8	192
コントロール群												
すべて	58	2.50	± 2.41	11.8	62	0.012	± 0.009	0.042	62	2.2	± 2.8	19
女性	23	2.42	± 2.23	8.69	24	0.013	± 0.009	0.041	23	2.8	± 3.8	19
男性	35	2.55	± 2.55	11.8	38	0.012	± 0.009	0.042	37	2.0	± 2.0	10

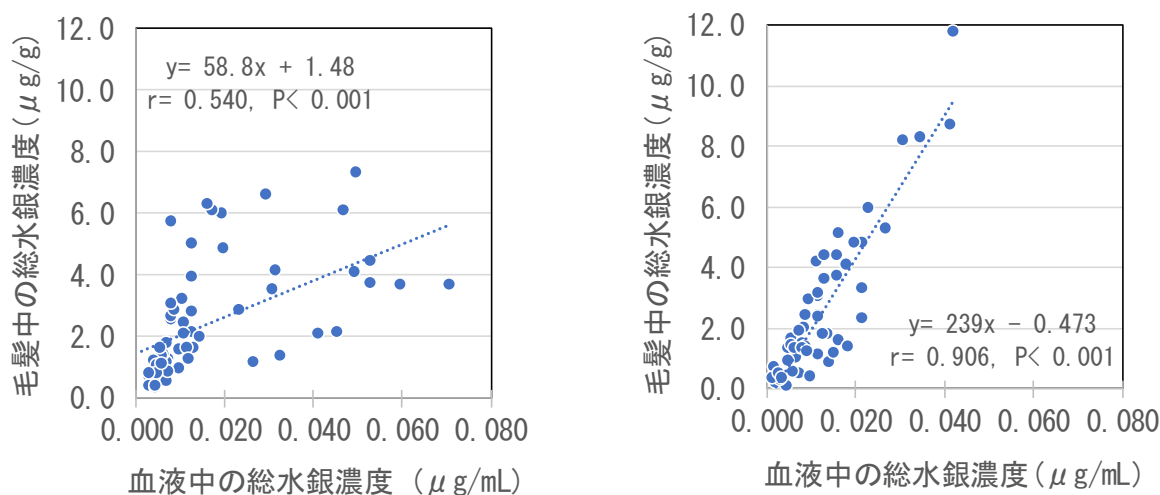


図4.2.10 水銀蒸気ばく露群（左図）とコントロール群（右図）における毛髪中の総水銀濃度と血液中の総水銀濃度の相関関係

次に、個人ばく露量を低減する方法として、本研究では活性炭マスクの使用による効果を検証した。図4.2.13及び表4.2.4に示すように、市販の活性炭マスクやブラジルの金採掘現場で実際に使用されている活性炭マスクには水銀蒸気を吸着する能力がほとんどないことが分かった。さらに、その除去効率、やや厚手の活性炭マスク（B社）を除いて15%程度以下であった。ところで、水銀ガス除去用に硫黄を担持した活性炭カラムについても試験したところ、その除去効率はほぼ100%であり、実験システムは正常に機能していることが分かった。活性炭により水銀蒸気を容易に吸着させるためには、硫黄や

ヨウ素などを担持させる特殊な処理をしたものが使用されている。また、特殊な活性炭を使用したマスクは現在のところ、水銀蒸気専用のカートリッジを取り付けた高価な防毒マスクに限られている。このような高価なマスクは、金採掘現場やゴールドショップの作業員が手軽に入手しやすいものでなく、健康管理のために導入することは現時点では困難であると思われる。今後、安価かつ手軽に水銀のばく露量を低減する新たな防護具の開発が望まれる。また、もし防護具が流通したとして、水銀蒸気を吸着させた活性炭等の吸着材の適切な廃棄方法についても考慮していく必要がある。

これから、ASGM現場等の作業従事者や周辺住民に対する個人ばく露測定システムによる試験によって、実際の使用に関する問題点を明らかにして改善の方向性が示され、概ね目標を達成した。また、作業工程と個人への水銀ばく露量との関連性について、マスクなど水銀ばく露防止策の効果を検討し、水銀ばく露量を可能な限り少なくする方法を示したことから、概ね目標を達成した。ただし、作業や日常生活の動作、呼吸などがセンサに与える影響についてのデータは必ずしも十分ではなかったことから提言書の形では示さなかったが、ASGM等現場データから水銀使用およびばく露の削減に関する取りまとめとして行った。

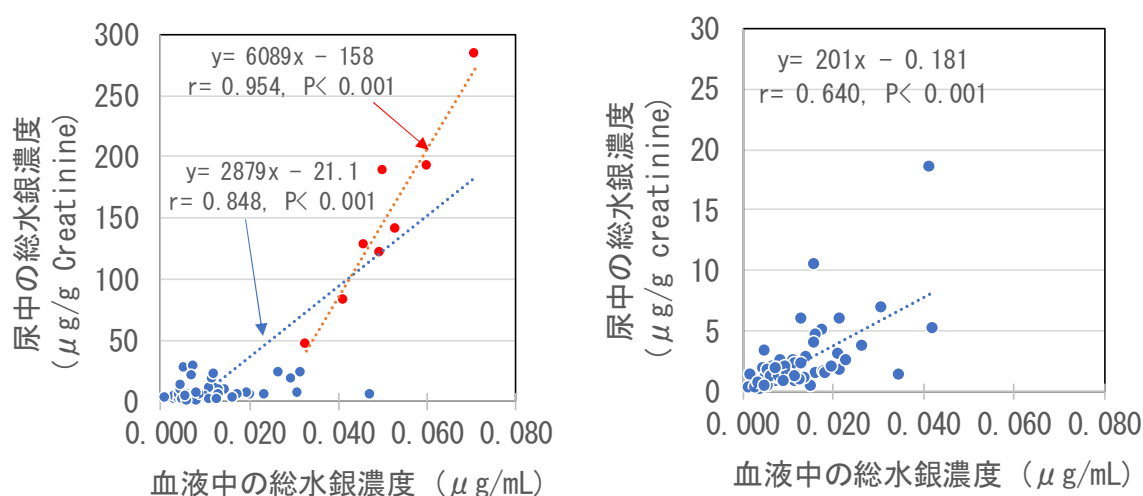


図4.2.11 水銀蒸気ばく露群（左図）とコントロール群（右図）における尿中の総水銀濃度と血液中の総水銀濃度の相関関係
(左図の赤点は尿中水銀濃度 $30 \mu\text{g/g Creatinine}$ 以上の高濃度グループを表す)

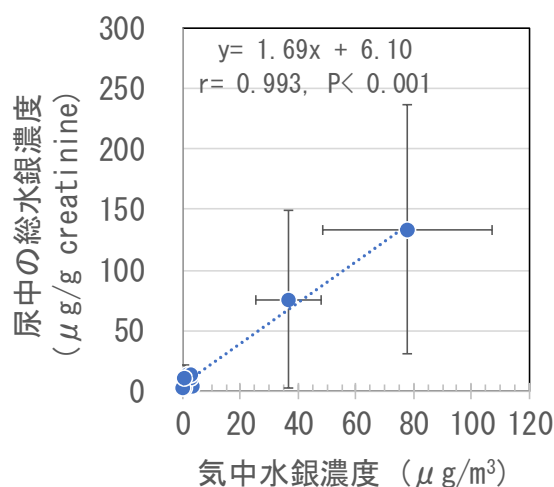


図4.2.12 水銀蒸気ばく露群である従業員の店別の尿中の水銀濃度平均値（±標準偏差）と大気中の水銀濃度平均値（±標準偏差）との相関関係

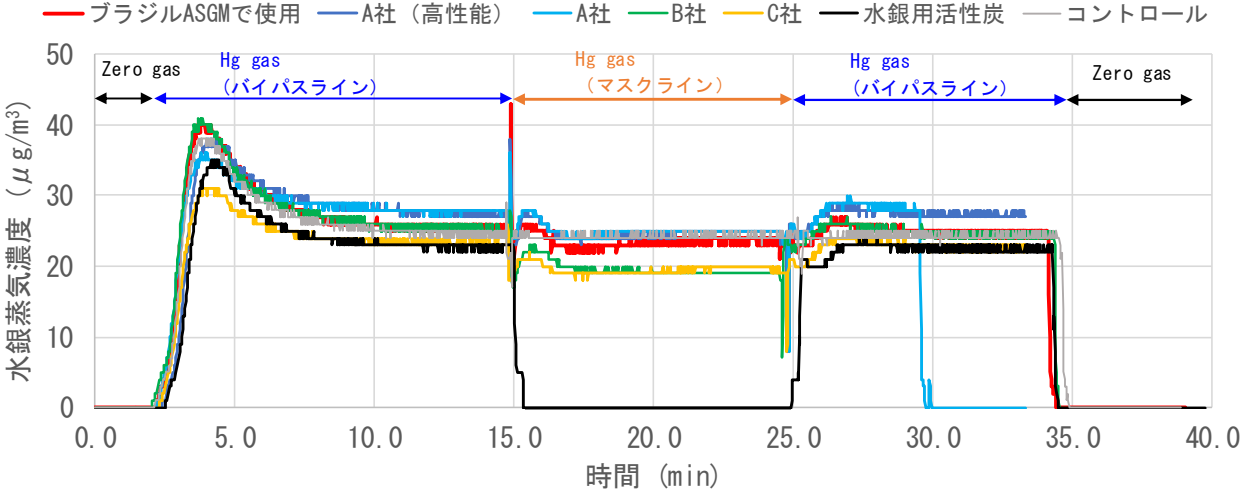


図 4.2.13 活性炭マスク等への水銀蒸気ばく露実験の結果

表4.2.4 活性炭マスク等の水銀蒸気に対する除去効率

マスク等	通気前5分間の 平均水銀濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	通気中5分間の 平均水銀濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	除去率 (%)
コントロール(Glass fiber filter)	24.7	24.2	2.2
ブラジルASGMで使用	25.5	23.6	7.5
A社(高性能)	27.7	24.9	10.1
A社	27.9	25.0	10.6
B社	25.5	19.0	25.4
C社	23.3	19.7	15.3
水銀蒸気用活性炭カラム	22.9	0.0	100.0

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

これまでの金属水銀蒸気のばく露実験は、生体組織に何らかの病理学的所見がみられる濃度レベル(mg/m^3 オーダー以上)での知見が多く、 $100\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下の低濃度でばく露したときの生体組織への水銀蓄積を捉える研究はほとんどなかった。そのため、本研究で実施したラットへのばく露実験の結果は、ある程度低濃度で短期間の水銀蒸気のばく露であるならば、取り込まれた水銀は代謝により素早く排出され、ばく露されていない状態とほぼ変わらない状態に戻ることが分かった。また、ブラジル国での現地調査の結果から、大気中の水銀濃度が $5\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下であれば、尿中及び血液中の水銀濃度が低く抑えられ、体内への水銀蓄積が起りにくい可能性があることが分かった。

(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＞

気中水銀濃度が $5\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下であれば、尿中及び血液中の水銀濃度が低く抑えられることが明らかになった。個体感受性を考慮して、WHO欧州事務局のガイドライン値である $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ を基準に作業環境濃度を維持すれば、水銀蒸気によるヒトへの健康リスクを概ね回避できることが本研究の結果から明らかとなった。作業環境中の水銀濃度 $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ を安価かつ簡便にモニタリングするには、QCM-Hgセンサの活用が極めて有効であり、本研究によってその有用性に関する科学的な裏付けを得たことも大きな意義がある。QCM-Hgセンサの実用化にはまだ検討しなければならない事項は多いが、これを用いたモニタリング法が普及すれば、世界の小規模金採掘関連で働く従業員及び今後運用が予想される水銀含有廃棄物処理等に従事する人々の健康管理において強力なツールとなると思われる。それを日本が率先して推奨し、必要に応じて機材提供等の支援を行うことで国際的な水銀管理のリーダーシップを取れるようになると考えられる。

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）＞

- 1) 丸本幸治：ぶんせき、2017年第11号、549-550（2017）、水銀に関する水俣条約と気中水銀の簡易測定技術

(2) 口頭発表（学会等）

- 1) 丸本幸治、丸本倍美、赤木洋勝、環境科学会2018年会（東京）、2018年9月、ブラジル国金鉱山における環境中水銀の動態調査
- 2) 丸本幸治、野田和俊、Joao Paulo、Marcelo de Oliveira Lima、Iracina Maura de Jesus、丸本倍美、赤木洋勝、14th International Conference on Mercury as a Global Pollutant (ICMGP 2019)（ポーランド）、2019年9月、Availability of a simple and small mercury measuring device, QCM-Hg for mercury measurement in an artisanal and small gold mining area and gold dealing shop
- 3) 丸本倍美、丸本幸治、野田和俊、赤木洋勝、環境科学会2019年会（名古屋）、2019年9月、水晶振動子マイクロバランス法を用いた気中水銀測定装置の開発
- 4) 丸本倍美、丸本幸治、野田和俊、環境科学会2019年会（名古屋）、2019年9月、ラットを用いた水銀蒸気個人曝露モニターの有効性の検討

(3) 出願特許

特に記載すべき事項はない。

(4) 「国民との科学・技術対話」の実施

丸本幸治、丸本倍美、国立水俣病総合研究センター（水俣市）、2018年7月28日、水晶振動子センサを用いた環境測定と環境総合研究推進費による研究紹介（2018年 国水研一般公開内で実施）

(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) UNEP: UNEP Chemicals Branch (2017), Minamata convention on mercury.
<http://www.mercuryconvention.org/Portals/11/documents/Booklets/COP1%20version/Minamata-Convention-booklet-eng-full.pdf> (accessed 2019-4-23)
- 2) 環境省：環水大大発第 1609264 号 (2016)
 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> (accessed 2019-4-23)
- 3) 環境省：水銀大気排出インベントリー (2015 年度対象) (2015)
<http://www.env.go.jp/air/suigin/2015inventory.pdf> (accessed 2019-4-23)
- 4) UNEP: UNEP Chemicals Branch (2018), Global Mercury Assessment 2018.
- 5) L. J. Esdaile, J. M. Chalker: Chem. Eur. J., 24, 6905-6913 (2018), The mercury problem in artisanal and small-scale gold mining.
- 6) WHO: World Health Organization Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark (2000)
 WHO air quality guidelines for Europe, 2nd edition, Chapter 6.9 Mercury.
- 7) 野田和俊、丸本幸治、愛澤秀信、谷田幸次、渡辺朋亮：第 33 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム 24pm3-D-7 (2016)、水俣条約に対応するオンサイト水銀検知システム。
- 8) M. Matsuguchi, Y. Kadowaki, K. Noda, R. Nakagawa: Sens. Actua. B: Chem., 120, 2, 462-466 (2007), HCl gas monitoring based on a QCM using morpholine-functional styrene-co-chloromethylstyrene copolymer coatings.
- 9) K. Noda, H. Aizawa, S. Kurosawa: Sens. Mater. 20, 4, 179-189 (2008), Characteristics of a simple monitoring system for trichloroethylene using a hybrid quartz crystal microbalance.
- 10) 野田和俊、愛澤秀信：電気学会論文誌 E, 135, 292-298 (2015)、水晶振動子を利用したセンサデバイス。
- 11) WHO: World Health Organization (1991), International Programme on Chemical Safety (IPCS) Environmental Criteria 118: Inorganic Mercury.
- 12) 環境省：「水銀分析マニュアル」策定会議 (2004)、水銀分析マニュアル
- 13) U. S. EPA: U. S. Environmental Protection Agency, EPA-821-R-01-020 (2001), Method 1630 Methyl mercury in water by distillation, aqueous ethylation, purge and trap, and CVAFS.
- 14) M. Logar, M. Horvat, H. Akagi, B. Pihlar: Anal. Bioanal. Chem., 374, 1015-1021 (2002), Simultaneous determination of inorganic mercury and methylmercury compounds in natural waters.
- 15) M. Yoshida, M. Satoh, A. Yasutake, A. Shimada, Y. Sumi, C. Tohyama: Toxicology, 139, 1-2, 129-36 (1999), Distribution and retention of mercury in metallothionein-null mice after exposure to mercury vapor.
- 16) M. Yoshida, C. Watanabe, M. Kishimoto, A. Yasutake, M. Satoh, M. Sawada, Y. Akama: Toxicol Lett., 161, 3, 210-218 (2006), Behavioral changes in metallothionein-null mice after the cessation of long-term, low-level exposure to mercury vapor.
- 17) WHO: World Health Organization, Geneva (1976), Environmental Criteria 1: Mercury, 131 pp.

- 18) O. Malm, F.J.P. Branches, H. Akagi, M.B. Castro, W.C. Pfeiffer, M. Harada, W.R. Bastos, H. Kato: *Sci. Tot. Environ.*, 175, 141-150 (1995), Mercury and methylmercury in fish and human hair from the Tapajós river basin, Brazil.
- 19) J.R. Ikingura, H. Akagi: *Sci. Tot. Environ.*, 191, 1-2, 59-68 (1996), Monitoring of fish and human exposure to mercury due to gold mining in the Lake Victoria goldfields, Tanzania.
- 20) F. Sprovieri, N. Pirrone, M. Bencardino, F. D'Amorel, F. Carbone, S. Cinnirella, V. Mannarino, M. Landis, R. Ebinghaus, A. Weigelt, E.-G. Brunkes, C. Labuschagne, L. Martin, J. Munthe, I. Wangberg, P. Artaxo, F. Morais, H. Barbosa, J. Brito, W. Cairns, C. Barbante, M. Dieguez, P.E. Garcia, A. Dommergue, H. Angot, O. Magand, H. Skov, M. Horvat, J. Kotnik, K.A. Read, L.M. Neves, B.M. Gawlik, F. Sena, N. Mashyanov, V. Obolkin, D. Wip, X.B. Feng, H. Zhang, X. Fu, R. Ramachandran, D. Cossa, J. Knoery, N. Maruszczak, M. Nerentorp, C. Norstrom: *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 11915-11935 (2016), Atmospheric mercury concentrations observed at ground-based monitoring sites globally distributed in the framework of the GMOS network.
- 21) H. Akagi, O. Malm, F.J.P. Branches, Y. Kinjo, Y. Kashima, J.R.D. Guimaraes, R.B. Oliveria, K. Haraguchi, W.C. Pfeiffer, Y. Takizawa, H. Kato: *Water, Air, Soil Pollut.*, 80, 85-94 (1995), Human exposure to mercury due to goldmining in the Tapajos river basin, Amazon, Brazil: Speciation of mercury in human hair, blood and urine.
- 22) H. Akagi, O. Malm, Y. Kinjo, M. Harada, F.J.P. Branches, W.C. Pfeiffer, H. Kato: *Sci. Tot. Environ.*, 175, 2, 85-95 (1995), Methylmercury pollution in the Amazon, Brazil.
- 23) WHO: World Health Organization (1990), International Programme on Chemical Safety (IPCS) Environmental Criteria 101: Methylmercury.
- 24) S. Halbach, T.W. Clarkson: *Biochem. Biophys. Acta*, 523, 2, 522-531 (1978), Enzymatic oxidation of mercury vapors by erythrocytes.
- 25) L. Magos, S. Halbach, T.W. Clarkson: *Biochem. Pharmacol.*, 27, 1373-1377 (1978), Role of catalase in the oxidation of mercury vapor.
- 26) J.D. Dunn, T.W. Clarkson, L. Magos: *Science*, 213, 1123-1125 (1981), Ethanol reveals novel mercury detoxification step in tissues.

Ⅱ－３ 小規模金製錬活動地域における住民の水銀蒸気ばく露評価

国立大学法人鹿児島大学学術研究院 理工学域理学系 富安 卓滋
国立大学法人鹿児島大学学術研究院 理工学域理学系 児玉谷 仁

平成29年度～令和元年度研究経費（累計額）：13,809千円（研究経費は間接経費を含む）
（平成29年度：4,813千円、平成30年度：4,446千円、令和元年度：4,550千円）

【要旨】

水銀蒸気の個人ばく露モニターとして開発する水晶振動子式センサの信頼性評価を行うためのデータを蓄積するための実験を実施した。金製錬（ASGM）活動地域におけるセンサによる検知試験を実施した。また、同時に既存分析法との並行測定も行い、実際の周辺大気中の水銀濃度を測定するなどを実施した。加えて、ASGM周辺における大気、土壌、河川水、底質、着生植物および魚など環境試料中の水銀濃度について測定調査を行い、金製錬による水銀汚染の広がりを確認した。

【キーワード】

水銀、小規模金採掘活動、ガスセンサ、環境計測、環境試料

1. はじめに

水銀は常温で液体である唯一の金属であり、様々な金属を溶解しアマルガムを生成する。また、常温で液体である水銀は沸点も低く、約400℃に加熱すると容易に気化する。この性質を利用し、発展途上国における小規模金採掘活動（ASGM）金採掘活動においては、粉碎した鉱石に金属水銀を加えて攪拌し、金アマルガムとして金を抽出したのち、アマルガムを加熱して水銀を蒸気として除くことで金を手に入れている。アマルガムの加熱時には、ほとんどの場合、水銀の回収システムなどは設置されていないため、作業員本人はもちろんのこと、周辺住民も高濃度の水銀蒸気にばく露されることになる。また、大気拡散した水銀は、酸化されて地表へ沈降するとバクテリアなどの働きによって、一部はメチル水銀へと変化する。メチル水銀は、最も毒性の高い水銀化合物の一つであり、食物連鎖を通じて生物濃縮されることが知られており、周辺生態系へも大きな影響を及ぼす可能性がある。すなわち、ASGM活動によって大気へと放出される水銀の挙動を適切に把握することは、作業員、周辺住民の健康被害を抑制するために必要になるとともに、その周辺環境への影響評価のためにも必要である。

本プロジェクトでは、小型で持ち運び可能な個人ばく露評価のための水晶振動子水銀センサ（QCM-Hgセンサ）の開発を目指すものである。ここでは、実際のASGM活動地域において、従来法による大気中水銀濃度測定を行い、開発される個人ばく露モニターの信頼性評価用データを蓄積すること、さらに作業小屋やその周辺における水銀濃度測定を実施し、ASGM活動によって放出された水銀の拡散や化学形変化を追跡し、環境影響を評価することを目的として研究を進めた。

2. 研究開発目的

水銀を利用する環境とその周辺における水銀ばく露を適切に把握するための個人ばく露モニター（QCM-Hgセンサ）の開発にあたり、ASGM地域において、水銀を用いる作業小屋及びその周辺における水銀濃度測定を実施し、作業や日常生活の動作、呼吸などが検知センサに与える影響を調べ、周辺大気中の水銀濃度を従来法で測定し比較検討した。また、QCM-Hgセンサの信頼性評価のためのデータを蓄積し、ASGM活動によって放出された水銀の拡散や化学形変化を追跡し、環境影響を評価することを目的とした。

さらに、金製錬の行われていない地域でも同様のデータを取得し比較検討し、作業過程などを記録して製錬工程や作業員の状況、大気中水銀濃度の関係性を整理し、適切な使用方法を明らかにすることを目的とした。

3. 研究開発方法

水銀蒸気の個人ばく露モニターとして開発する水晶振動子式センサの信頼性評価のデータを蓄積するため、ASGM活動地域での住民の水銀蒸気ばく露評価として、実際の現場（インドネシア共和国リアウ州クアンタン県クワンタン川およびブラジル連邦共和国）の河川域での測定を実施した。ここでは、実際の周辺大気中の水銀濃度の測定を行い、水、堆積物、土壌、着生植物、魚試料などの収集も行い、ASGM活動によって放出された水銀の影響について現地調査を行った。さらに、付近の金製錬の行われていない地域との比較検討も行った。調査地域での活動状況、例えば河川での川底から鉱石を採取するためにいかだが係留・活発な採掘活動の確認を行い、さらに川沿いの市街地にある金アマルガムをバーナーで加熱して金を回収する金製錬作業場（Gold Shop）などで測定を実施した。

3. 1 インドネシア共和国リアウ州クアンタン県での調査・測定

現地の測定調査場所は、スマトラ島の中央部に位置するリアウ州クアンタン県で、図3.3.1に示す。

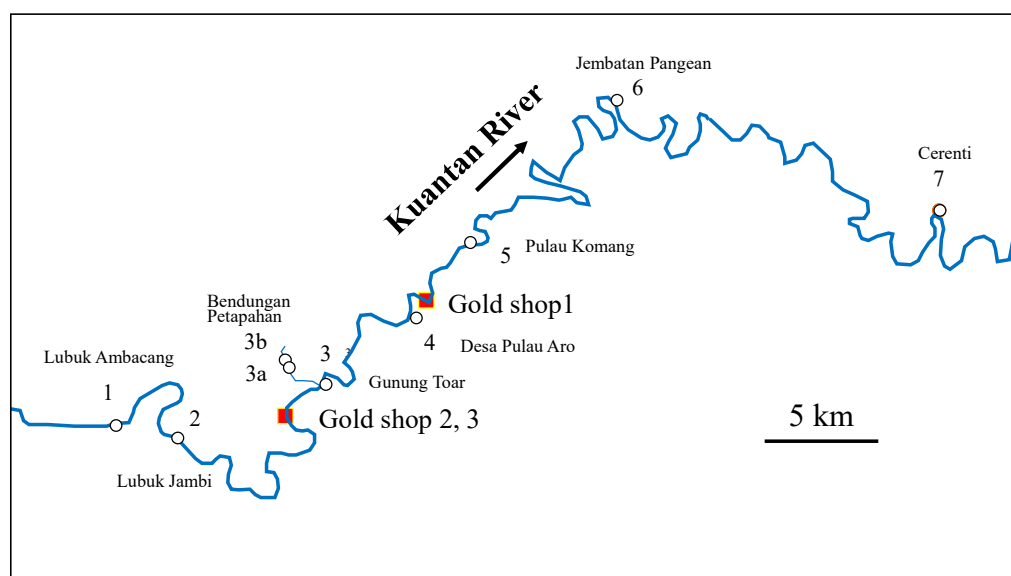


図3.3.1 インドネシア・リアウ州クアンタン県現場調査地点

2017年4月27日から5月1日に訪問し、クアンタン県環境局との連携を確認するとともに、リアウ大学研究者との打ち合わせを行った。また、クアンタンにあるゴールドショップの状況など視察し、クアンタン川における予備的な現場測定を実施した。それを踏まえて、2017年9月19日から9月23日及び2018年10月25日-10月30日に同所を訪問し、ゴールドショップにおける大気中水銀濃度に対して、QCM-Hgセンサを作動させると同時に、可搬型測定装置(EMP-2, NIC)における測定を実施し、QCM-Hgセンサとの応答性を比較した。また、クアンタン川沿いにおける、大気、土壌、底質、河川水、着生植物、魚を採取し、水銀の拡散状況について分析調査を行った。クアンタン川では、ASGMとしての採掘用のいかだを至る所で確認することができた（図3.3.2）。

ゴールドショップでは、マイナー達がどこかでアマルガムとしたものを店に持参し、それを店の作業者がバーナーで加熱し、金を取り出す作業を行っていた。本プロジェクトでは、3軒のゴールドショップを訪問する機会を得ることができた。

ゴールドショップ1における、一連の作業の流れを図3.3.3に示す。(1)は、持ち込まれた金アマルガムで、ラップのようなものに包まれていた。そのアマルガムは包まれた状態のまま、磁性皿に入れられ、ガスコンロで焼かれていた。この時、作業者は水銀蒸気を避けるためか、部屋から出ていった。(2)は、ガスコンロから磁性皿を取り上げ、アマルガムをさらにバーナーで強熱しているところである。(3)は、この作業中の計測の状況を示している。作業者の背中側にある扉の上にQCM-Hgセンサー式を入れた箱とEMP-2を並べて置き、測定を行なった。(4)は、回収された金を示す。



図3.3.2 採掘用いかだ



図3.3.3 作業場(Gold shop 1)における作業場および作業状況の一例

図3.3.4は、ゴールドショップ2の状況を示している。ここでは、作業中の写真を撮ることを許可されなかった。(1)は店の玄関で、(2)は店内入口のロビー、(3)はそのロビー奥にある作業場である。ヒュームフードがあり、スイッチを入れるとファンも回っていることが確認された。その排気用の管は、(4)に示すように裏の部屋を通り外へつながっているが、吸引力が弱く、風の強い時には風が逆流して入ってくるような状況であった。実際、作業が行われていない時でも、玄関先での大気中の水銀濃度は、 $13\sim 130\mu\text{g m}^{-3}$ 、ロビーでは $236\mu\text{g m}^{-3}$ 、作業場では $450\mu\text{g m}^{-3}$ が示され、作業場からの水銀蒸気が、適切に排気されず、むしろ玄関へと流れていることが示唆された。

図3.3.5は、Gold shop 3 の写真を示している。(1)(2)は、店の奥にある作業場の写真であり、同時に二人が作業できる体制となっていた（作業中の写真撮影の許可は得られなかった）。(1)の奥は、棧だけでガラスなどは入っていない。排気装置などはなかったが、換気について考えているようであった。作業が行われていないときでも、作業室内の大気中水銀濃度は、 $30\sim 50\text{mg m}^{-3}$ あり、店のすぐ外では、 $70\sim 100\text{mg m}^{-3}$ となっていた。外気が窓から吹き込むことで、玄関へと水銀を含む空気が流れてい

る可能性がある。QCM-Hgセンサは、(3)に示すように、玄関を入ってすぐの土間の隅の台の上に2台設置し、EMP-2の測定値と比較を行なった。



図3.3.4 作業所（Gold shop 2）周辺及び内部状況の一例



図3.3.5 作業所（Gold shop 3）周辺及び内部状況の一例

図3.3.1に示した各地点において試料採取を行った。河川水は、最初に現地でpH及び電気伝導度を測定した。水銀測定用の試料は、テフロンボトルに直接採水し宿舎に持ち帰って、できるだけ速やかに孔径0.45mmのメンブレンフィルターを用いて吸引ろ過を行い、ろ過水は溶存態水銀総水銀の分析に、フィルターは懸濁物質中の総水銀の分析に用いた。溶存態水銀の分析では、試料水にBrCl溶液を加えて紫外線照射を行い、全ての水銀化合物を水銀イオンへと酸化分解した後、塩化スズ(II)を還元剤として用いる還元気化冷原子蛍光度法により測定した。測定装置には、日本インスツルメンツ社製RA-3FGを用いた。懸濁物質の測定は、フィルターを1～2晩風乾したのち秤量し、50mLメスフラスコに入れ、純水1mL、硝酸一過塩素酸(1:1, v/v)混合溶液を2mL、硫酸5mLを加えて230℃のホットプレート上で20分間加熱分解し、冷却後、純水を用いて定容して検液とした。還元剤として、塩化スズ(II)を用いる還元気化冷原子吸光光度法により、測定した。測定装置には、三双製作所製HG3500測定装置を用いた。また、未使用のフィルターを秤量して、懸濁物質の測定に用いたフィルターとの差を求め、それを懸濁物質の重さとして、固体中水銀濃度(mg/kg)の算出に用い、体積を用いて懸濁態水銀濃度(ng/L)を算出した。

底質は、スコップで河川底質をすくい取り、チャック付ポリ袋に入れ、土壌は、表層数cmをスコップでチャック付きポリ袋に入れ研究室に持ち帰った。また、堆積層が確認されるところでは、層ごとにスコップで採取した。持ち帰った試料は、凍結乾燥した後、磁性ボートに精秤し、日本インスツルメンツ社製MA-3000を用いて、加熱気化冷原子吸光光度法により総水銀濃度を測定した。

大気については、金をコーティングした多孔質捕集剤を石英管に充填した水銀捕集管を、定流量ポンプ(SHIBATA)に接続して、0.5L/minもしくは1.0L/minで20～30分間周辺大気を吸引し、大気中水銀を捕集した。捕集管を密閉して日本へ持ち帰り、日本インスツルメンツ社製WA-5Aにて測定した。得られた水銀量と吸引時間から求めた体積により、大気中水銀濃度を算出した。

着生植物については、地上から約1～2mの高さに着生しているシマオオタニワタリ (*Asplenium nidus* complex : *A. nidus*)を採取した。長さを測定したのち、表面を水で洗ってキムワイプでよく拭き取り、虫食いなどのない部位を切り取った。約40℃で数日間乾燥させたのち、粉碎して測定試料とした。試料は、土壌、底質と同様にMA3000を用いて加熱気化冷原子吸光光度法にて測定した。

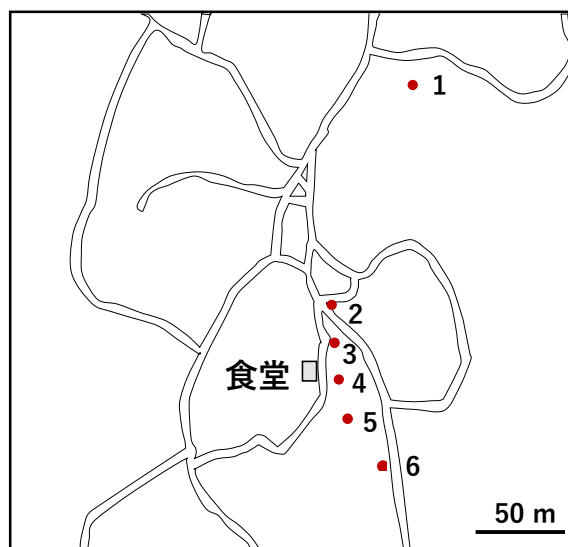
魚の試料については、釣り人から分けてもらう、または漁師から購入や養殖場で購入するなどにより入手した。筋肉部を切り取り、チャック付きポリ袋に入れて実験室に持ち帰り、凍結乾燥後総水銀濃度及びメチル水銀濃度の測定に用いた。総水銀濃度は、MA-3000を用いた加熱気化冷原子吸光光度法で、メチル水銀濃度は、化学発光検出によるHPLC法で測定した¹⁾²⁾。

3. 2 ブラジル連邦共和国ASGM作業地域での調査・測定

2019年12月に、ブラジル・ベレンから約120～150km離れた地域にある鉱山地域2箇所を訪問し、現地での測定調査を実施した。一つは、水銀を用いた金精錬を行なっている作業所があり、さらに敷地内に地下約100m付近に坑道を保有している。ここで採掘された鉱石は、砕かれ粉末にされたのち、金属板に水銀を塗布した斜面を水とともに流されている。斜面を流れ下る際に、鉱石中の金は水銀にアマルガムとしてトラップされることになる。金属板上に生成した金アマルガムは、鉄製のヘラで掻き落とされ、集められたアマルガムは、鉄製のレトルト内でガスバーナーにより加熱される。この際、加熱された水銀は気化して除かれ、レトルト内には、金が析出する。その金を取り出し、再度バーナーの炎で直接加熱して金を精製する。別の場所は、大規模なシアンを用いた金の精錬を行なっている鉱業所であり、横12m×縦25m×深さ5m程の穴をほり、ビニールシートを敷いて、そこに砕いた鉱石を入れたプールが並んで設置されており、そこにシアンを含む水を入れ循環させ、金を溶出させて回収するシステムが稼働していた。図3.3.6は、水銀を用いた金精錬を行なっている作業所周辺の試料採取地点を示している。

大気試料の測定は、作業所(図3.3.6 地点3)と道路を挟んだ場所にある食堂兼休憩所横のベンチで実施した。水銀捕集管を接続した定流量ポンプを設置し、捕集、測定を行った。沈殿池底質試料は、スコップを用いてキャップ付きプラスチック容器に採取した。土壌試料は、スコップで穴を掘り、表層から2cmごとに表層から10cm 深さまで、チャック付きポリ袋に採取した。これらの試料は、40℃で3日間

乾燥させた後、測定に用いた。水試料は、各沈殿池及びシアンを用いた抽出プールで、テフロンボトルに直接採取した。また、カスタンヤウ市街にある滞在したホテルの水もテフロンボトルに採取した。これらの水試料は、pH及び電気伝導度を測定するとともに、できる限り速やかにメンブレンフィルターを用いた吸引ろ過を行い、総水銀濃度の測定に用いた。植物試料として、沈殿池1、2、3（図3.3.6 地点3, 4, 5）のほとりに立つマンゴーの木を、地上1.5m～2mの高さで3枚ずつ採取した。また、エバンドロシャーガス研究所の庭にあるマンゴーの木からも同様に採取した。採取された葉は、流水で良く洗い、ワイパーで拭ったのち、40℃の乾燥機で3日間乾燥させて粉碎し、土壌試料と同様に測定を行った。



地点1（民家の裏林）土壌試料採取 地点2（民家の庭）土壌試料採取
 地点3（作業所及び沈殿池1、水銀使用場所） 地点4, 5, 6（沈殿池2, 3, 4のほとり）
 図3.3.6 ブラジル・水銀を用いた金精錬場所での試料採取の位置

4. 結果及び考察

4. 1 インドネシア共和国リアウ州クアンタン県の様況

はじめに、Gold ShopにおけるEMP-2とQCM-Hgセンサの応答性について検討した。2017年9月にGold Shop1で行った測定の結果を図4.3.1に示している。バーナーによるアマルガムの加熱が始まったときから、大気中水銀濃度の急激な上昇が確認され、装置の上限値である1000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ に到達し、約3分間over rangeを記録した。その加熱終了後に測定値は低下し始めたが、大気中の水銀濃度が元の値まで下がるのには、そこから約20分程度かかった。このような結果から、長時間水銀蒸気が通常レベルを超えて存在することが示された。作業所につながる隣の部屋は、仕切りなどは特になく、家族の居間となっており、健康影響が懸念される状況にあった。QCM-Hgセンサの応答を見ると、加熱後急激に水銀濃度が上昇するのに対応して、周波数の急激な低下が確認された。そのまま低下し続けることが考えられたが、上昇に転じる動きであった。その原因について検討し、不明確ではあるものの、持ち込まれたアマルガムはフィルムに包まれており、そのフィルムごと加熱されていたことから、加熱によって気化した有機成分が、QCM-Hgセンサの水銀の吸着やセンサの応答性になんらかの影響を及ぼしたことも考えられる。

図4.3.2は、2018年10月の現地調査において、Gold Shop3の入り口ロビーでの測定結果を示している。この時、2台のQCM-Hgセンサを並行して作動させたが、まずQCM-HgセンサBを作動させ、約7分後にAを作動させた。いずれも、2017年9月に見られた低下の後の上昇は見られず、作動直後から測定周波数は低下し、やがてほぼ一定の値を示したことから、測定中に特段の妨害を受けずに、装置が応答したと考えている。QCM-Hgセンサの測定データから大気中水銀濃度を求めた結果を、図4.3.3に示す。ここでは、EMP-2でリアルタイム測定した値を対応する時間の中で平均した結果も図中に記した。EMP-2の平均値129 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ に対して、QCM-HgセンサBは268 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と換算され、かなりかけ離れた値であった。EMP-2では、開始2

～3分ごろに急激な上昇を示してスケールオーバーとなっており、実際の水銀濃度が読み取れていない。このような影響から、EMP-2の値は実際にはもう少し大きな値が示されたと考えられる。また、大気中の水銀濃度は、かなり不均一になることが分かっている。例えば、EMP-2の20時3分ごろの測定値を見ると、 $100\mu\text{g m}^{-3}$ から $600\mu\text{g m}^{-3}$ へと急激に上昇し、その後再び、 $100\mu\text{g m}^{-3}$ へと急激に下降している。これは水銀濃度の大きく異なる気塊が、EMP-2の吸引口付近を移動したと考察される。つまり、少しでも異なる場所の大気は、全く異なる水銀濃度を示すことが考えられる。そのように考えると、Bのそれぞれの測定値である $129\mu\text{g m}^{-3}$ と $268\mu\text{g m}^{-3}$ 、そしてAの $373\mu\text{g m}^{-3}$ と $237\mu\text{g m}^{-3}$ と示された測定値は、オーダーとしてはほぼ一致していると考えられる。

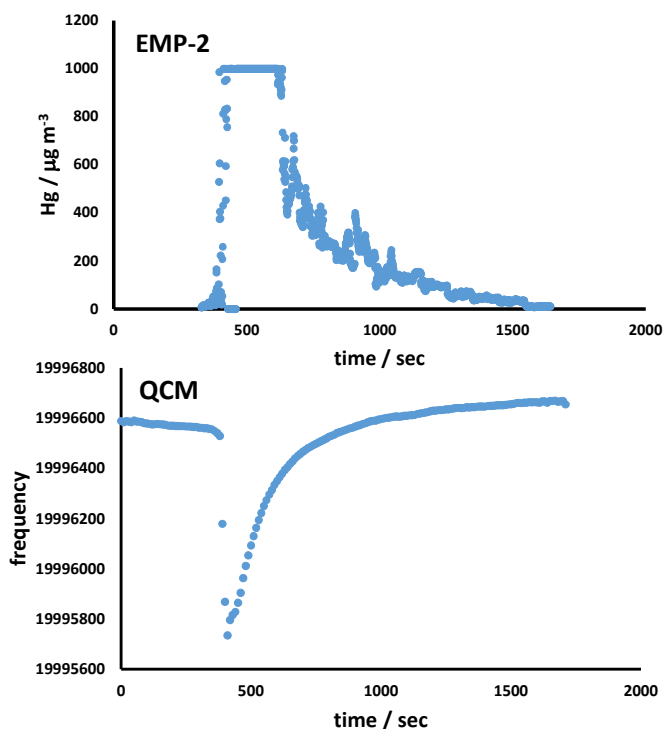


図4.3.1 2017年9月Gold shop1におけるEMP-2測定器による大気中の水銀濃度変化(上)とQCM-Hgセンサ応答(下)

このように、個人ばく露モニターとして開発した水晶振動子式センサの信頼性評価のデータを蓄積するため、ASGM金製錬活動地域におけるセンサによる測定を行い、同時に周辺大気中の水銀濃度も測定した。これによって、改良を検討するためのデータから、大気中の水銀濃度との整合性を検討した。さらに、製錬工程、作業者の状況や大気中の水銀濃度との関係性を整理し、適切な使用方法などが示され、概ね目標を達成した。得られたデータは、合理的な範囲で調和されていることが分かった。これから、個人ばく露用センサのマニュアル作成に必要なデータは得られたが、一部でセンサの使用状況を詳細に記録できなかった事例などについての課題もあった。

図4.3.4は、2017年5月、9月及び2018年10月に採取したクアンタン川の水銀濃度変動を示す。図中(1)と(2)はそれぞれ溶存態総水銀と粒子状水銀の変動を示しており、両者の合計(3)は、河川を輸送されている水銀の総濃度と解釈できる。溶存態総水銀濃度は、 $10.3 \pm 14.1\text{ng L}^{-1}$ 、粒子状水銀濃度は、 $30.7 \pm 21.0\text{ng L}^{-1}$ 、総水銀濃度は $41.1 \pm 27.3\text{ng L}^{-1}$ であり、河川水中では粒子に吸着して流れる水銀が主要であることが示された。3a、3bはクアンタン川の支流であり、3bでは、いかだを利用した採掘が行われていた。パンニングの道具も保持しており、時々、水銀を用いてアマルガムとして金を回収しているとの話を聞くことができた。3aはダムのようになっていて上流からの水が水路に導かれている。コンクリートの堰が作られていることから、上流からの粒子が底質として堆積していた。これらの地点では、溶存態水銀は必ずしも他の地点に比べて高いとは言えなかったが、3、3a、3bの懸濁粒子中の水銀濃度の平均値は $208 \pm 69\text{ng g}^{-1}$ であり、底質中の水銀平均値は $133 \pm 77\text{ng g}^{-1}$ となっており、他の地点の平均値と比較し

て、それぞれ $155 \pm 57 \text{ ng g}^{-1}$ 、 $63 \pm 25 \text{ ng g}^{-1}$ と優位に高いことが示された（懸濁粒子中の水銀； $p < 0.05$ 、底質中の水銀； $p < 0.01$ ）。

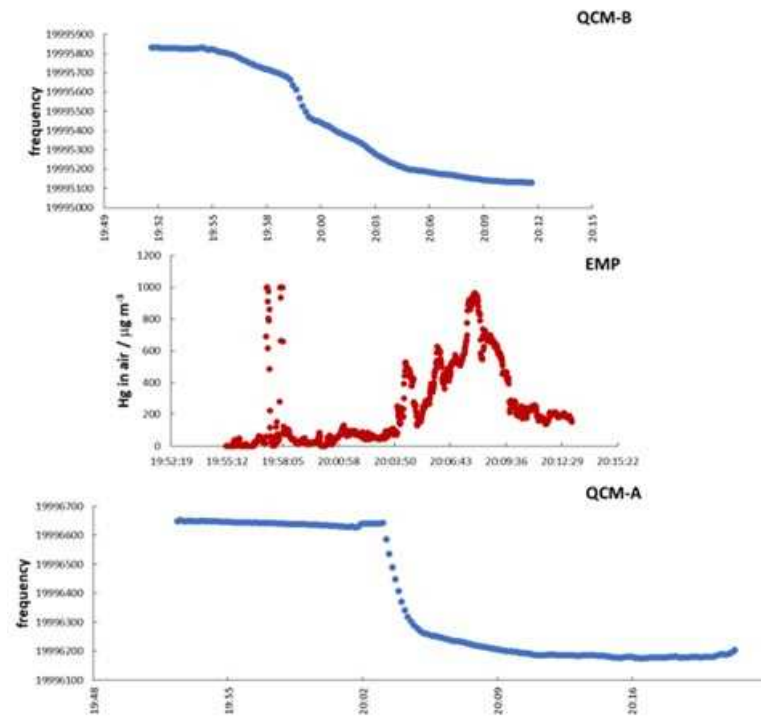


図4.3.2 2018年10月Gold Shop3におけるEMP-2測定器による大気中の水銀濃度変化(中)と2台のQCM-Hgセンサ応答(上)、(下)

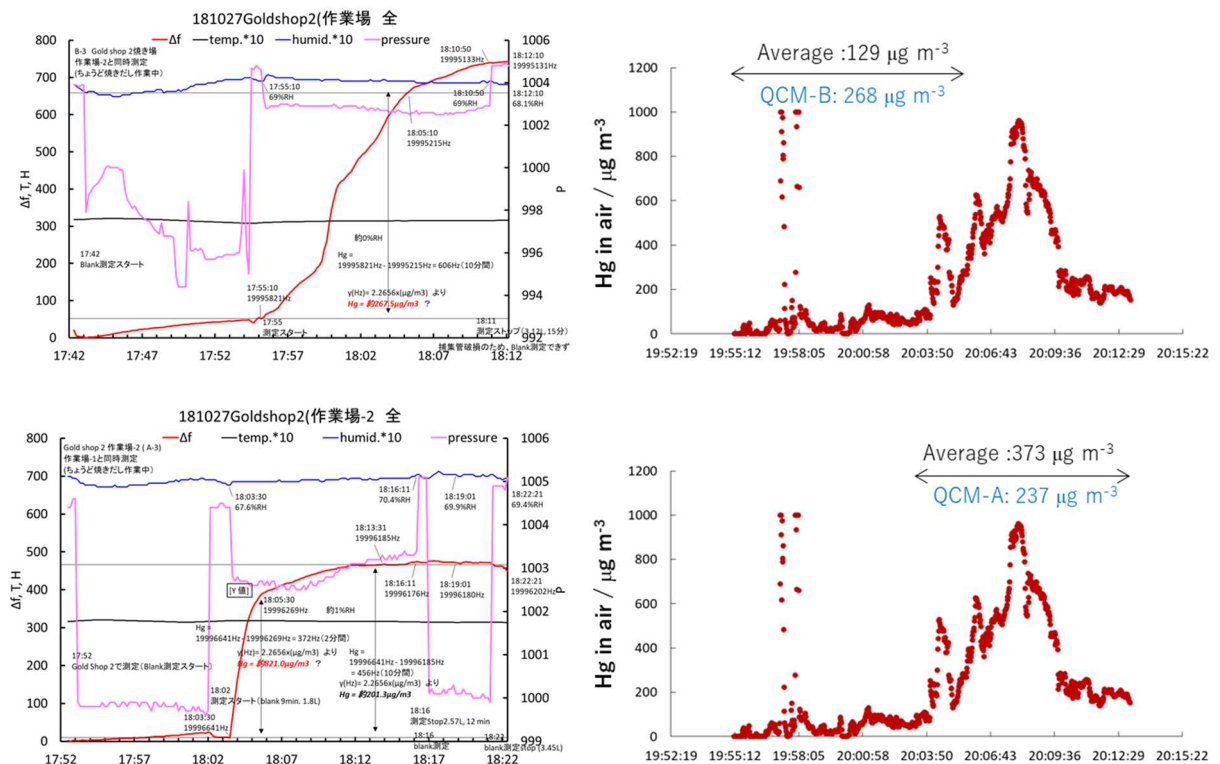


図4.3.3 2018年12月Gold Shop3におけるQCM-Hgセンサ測定値とEMP-2測定値の比較

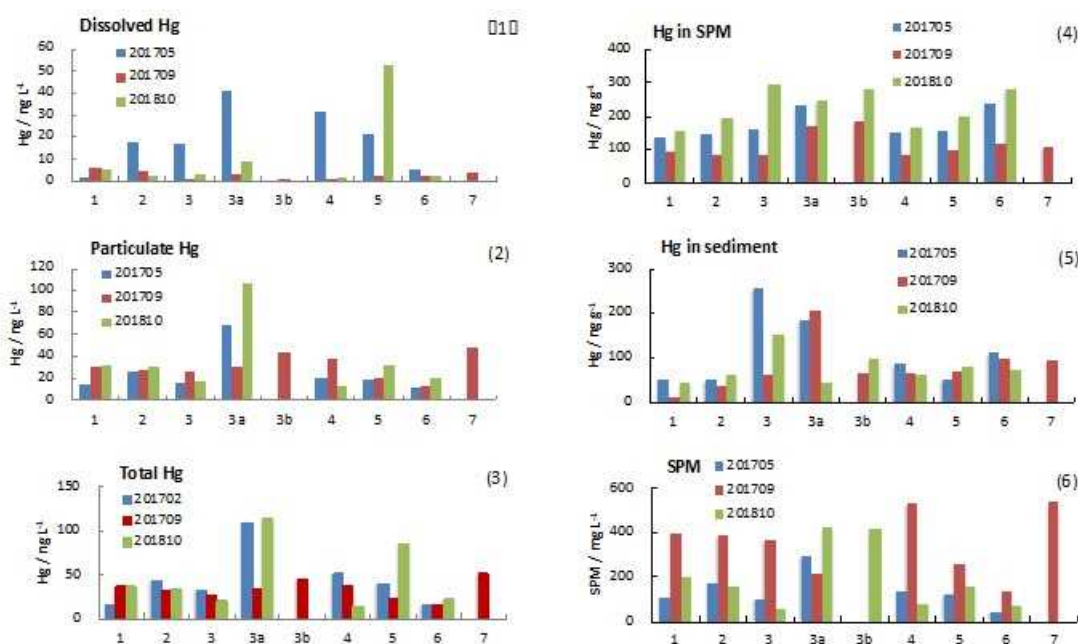


図4.3.4 クアantan川における(1) 溶存態水銀、(2) 粒子状水銀、(3) 河川水中総水銀、(4) 懸濁態中水銀、(5) 底質中水銀の濃度変動及び(6) 懸濁態粒子含有量の変動

作業者がアマルガムとして金を回収する際に、水銀によって汚染された鉱さいが支流を流下し、クアantan川まで影響を及ぼしていることが考えられる。また、(6)に懸濁態粒子含有量を示しているが、100～500mg L⁻¹と高い値が示されていた。測定に協力頂いたクアantan県環境課の職員の話では、採掘が始まる以前は、水が澄んでいて川底や、泳いでいる魚も見えていたとのことである。懸濁粒子は、河川系における水銀の輸送媒体となっているが、それ自身も濁りを生じさせ太陽光の供給を妨げることから、プランクトンの光合成活動などに大きな影響を与え、延いては河川生態系に影響を及ぼすことにもなりかねないと考えられる。

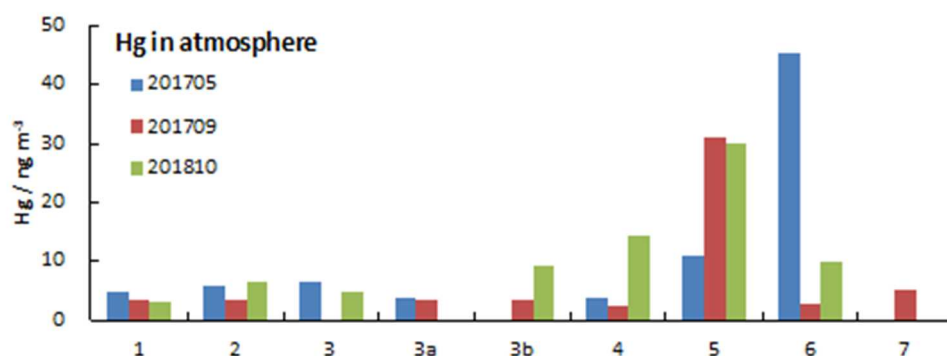


図4.3.5 クアantan川沿いの大気中水銀濃度変動

クアantan川沿いの大気中の水銀濃度分布を図4.3.5に示す。全体の平均は、 $9.7 \pm 11.2 \text{ ng m}^{-3}$ であった。上流から下流にかけて見ると、地点4、5、6において高い値が出現することが多く、この3地点の平均値 $16.7 \pm 15.2 \text{ ng m}^{-3}$ は、それ以外の地点の平均値 $4.9 \pm 1.8 \text{ ng m}^{-3}$ に比べて明らかに高かった。今回の測定で確認し訪問することのできたGold Shopは、地点3の約3km上流の市街地にGold Shop 2と3、地点4の数百m下流となるGold Shop 1だけであった。地点4における水銀濃度の上昇は、Gold Shop 1の影響の可能性はあるが、5、6において明らかな水銀濃度上昇が見られたことから、これらの地点の周辺にGold Shopが存在する可能性が考えられる。実際クアantan川の至る所で、採掘用のいかがが係留され

ていたことからすると、相当数のGold Shopがクアンタン川周辺に存在していることが考えられる。

河川沿いで採取された土壌試料中の総水銀濃度は、特に地点的な変動はなく $46 \pm 25 \text{ ng g}^{-1}$ と、地点3、3a、3bを除いた底質の平均値 $63 \pm 25 \text{ ng g}^{-1}$ とほぼ同じ程度であり、大気からの水銀の沈降などの汚染を疑わせる値ではなかった。地点5の河川敷で、成層した堆積が確認され、上層、中層、下層はそれぞれ 60 、 4 、 39 ng g^{-1} と層ごとの数値にはバラツキがあった。大水により運ばれた土砂が堆積することから、水量によっても沈降する粒子サイズには違いが出てくる。この水銀濃度の差は、水銀を用いた精錬活動の影響によるものではなく、そのような堆積環境の違いによるものと考えられる。2017年9月にGold Shop 1の作業所周辺で採取した表層土壌中水銀濃度は、 110 ng g^{-1} (6m)、 210 ng g^{-1} (10m)、 60 ng g^{-1} (14m)、 70 ng g^{-1} (20m)であった。14m及び20m地点では、河川底質や河川敷土壌と同じ程度の濃度だったが、10mまではそれらと比べて2倍から3倍と明らかに高く、作業小屋から排出された水銀の影響と考えられた。作業小屋周囲は空き地で、集落の子ども達の遊び場所になっており、子ども達の健康影響が心配されたが、2018年10月に訪問した際には、Gold Shop 1は廃業していた。

クアンタン川沿いで採取された着生植物*A. nidus*の中の総水銀濃度は、大きな変動が見られず、 $54.9 \pm 49.0 \text{ ng g}^{-1}$ であった。Gold Shop1の庭で2017年に採取されたものは、 $2030 \pm 655 \text{ ng g}^{-1}$ 、Gold Shop 2、3の周辺に生息していたもの（shopからの距離は不明）は、 $858 \pm 158 \text{ ng g}^{-1}$ と、明らかにGold Shop付近で採取されたものが高濃度の水銀を含んでいた。周辺大気と*A. nidus*の中の水銀濃度を図4.3.6に示す。この図から、類似の傾向が見られ、大気中の水銀濃度、*A. nidus*の中の水銀濃度ともに、河川沿いに比べGold shop周辺では2桁ほど高い値が示されていた。Gold Shopから排出された水銀が、周辺生態系へも影響を及ぼしていることを示す結果となった。なお、Gold Shop 3の作業所の窓の外壁に着生していた*A. nidus*の中の総水銀濃度は、 341 mg kg^{-1} にもなっていた（図4.3.6のデータには含まれていない）。ほぼ直接水銀蒸気に晒されていると思われ、人に置き換えて考えると極めて深刻な水銀ばく露を受けることが改めて確認された。

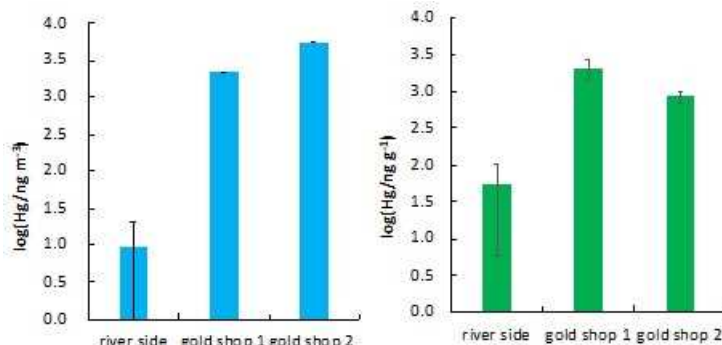


図4.3.6 大気中の水銀濃度と*A. nidus*の中の総水銀濃度

魚の試料の中の総水銀濃度とメチル水銀濃度を図4.3.7に示す。水銀濃度は、乾燥重量ベースとなっている。26個体のメチル水銀の含有率は全固体で $75 \pm 15\%$ とメチル水銀が優勢であった。特に総水銀濃度の高い26個中の2個体では、100%と82.8%とほぼ全てメチル水銀であった。今回、水分含有量を求めているが、水分含有量は30%程度と見積もると、少なくともこの2個体は、日本の海産魚類に対する暫定規制値総水銀濃度 0.4 mg kg^{-1} 、メチル水銀濃度 0.3 mg kg^{-1} を超過していることになる。また、この地域の人々は、タニシを食材として用いている。Gold Shop 1のある集落の水田で採取したタニシの中の水銀濃度は、総水銀濃度 $36.3 \pm 2.9 \text{ ng g}^{-1}$ (n=5)、メチル水銀濃度 $22.1 \pm 3.5 \text{ ng g}^{-1}$ (n=3)、メチル水銀含有率 $62.0 \pm 12.3\%$ であるが、タニシを食材として用いることが直ちに健康影響を引き起こすレベルにはないと考えられる。

このように、金製錬の行われている地域と行われていない地域での各種データ取得から比較・検討を行い、概ね目標を達成した。

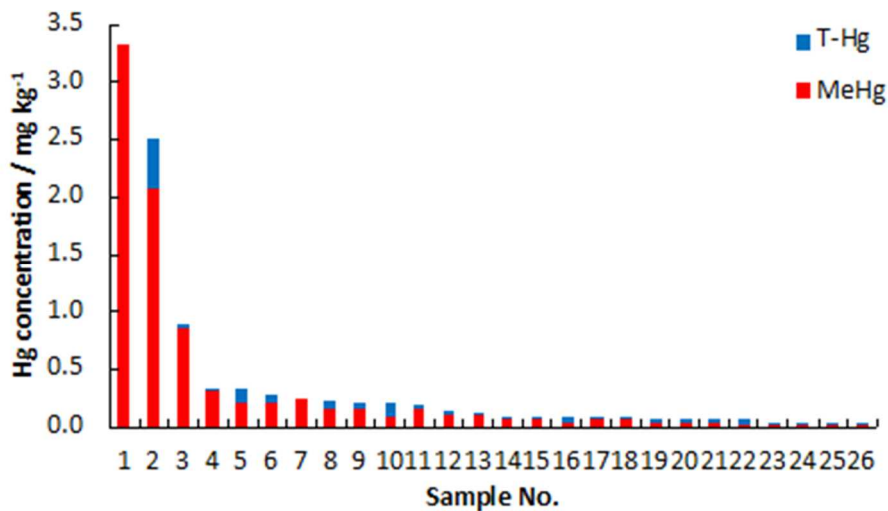


図4.3.7 魚の試料中の総水銀濃度とメチル水銀濃度

4. 2 ブラジル連邦共和国ASGM作業地域の状況

水銀を用いた金採掘を行なっている鉱業所と、市街地における大気中の水銀濃度測定結果を表4.3.1に示す。作業所における通常作業中の水銀濃度は、 $0.14\sim0.52\mu\text{g m}^{-3}$ 、焼きだし作業中には、 $13.2\mu\text{g m}^{-3}$ まで上昇した。鉱業所内で採取したマンゴーの葉の水銀濃度は、作業所から近い順に、 $3.49\pm0.31\text{ mg kg}^{-1}$ 、 $3.30\pm0.12\text{mg kg}^{-1}$ 、 $1.61\pm0.09\text{mg kg}^{-1}$ となり、エバンドロシャーガス研究所で採取されたマンゴーの葉の水銀濃度 $0.018\pm0.01\text{mg kg}^{-1}$ に比べて二桁以上高い値を示した（いずれも $n=3$ ）。

また、表層土壌中の水銀濃度は、 1.89mg kg^{-1} 、 0.93mg kg^{-1} 、と作業所に近い地点で高く、いずれの地点でも水銀濃度は、表層で最も高く、そこから深くなるにつれて低下した（図4.3.8）。周辺に拡散した水銀が植物に取り込まれ、また、沈降した水銀が土壌表層の水銀濃度を上昇させていることが明らかとなった。さらに、植物の葉に吸収された水銀は、葉が落ち葉として落下することにより、土壌へ供給される。土壌表層は、大気に放出された水銀を、湿性・乾性沈着という直接的な供給と、植物の葉を通じた間接的な供給を受けることになる。

表4.3.1 大気中の水銀濃度

location	date	time	Hg in air / $\mu\text{g m}^{-3}$	operation
Hg used ASGM	20191212	15:25-16:17	0.349	extraction using slope
Cachoeira do Piria		16:19-16:40	0.525	amalgum collection from the bord
		16:42-17:02	0.500	setting
		17:02-17:11	13.178	burning
Hg used ASGM	20191213	10:06-10:30	0.140	extraction using slope
Cachoeira do Piria		10:32-10:53	0.316	extraction using slope
City area	20191214	19:10-21:05	0.002	
Castanhal				

表4.3.2に水系の試料中の水銀濃度を示す。水銀を用いた鉱業所では、鉱さいの沈殿池1-4において採取した上澄み水の中の水銀濃度は、冷却水や洗浄水として用いられる地下水の 21ng L^{-1} に比べて、作業所に近い沈殿池1、2においてやや高い値を示したが、3、4では低下していた。あらかじめ金属板上でアマルガムを生成させ、そこから剥ぎ取るという作業工程では、金属板から水中にはほとんど水銀が移行しないことを示す結果が示された。また、沈殿池底質中の水銀濃度は平均 4.7mgkg^{-1} 、懸濁態中の水銀濃度の平均 6.6mg kg^{-1} の値は、バックグラウンドレベルよりも明らかに高い値と考えられるが、水銀を用いている作業所の鉱さいとして考えると、必ずしも高い値ではないと考える。一方で、水銀を用いずに

シアンで金を抽出する鉱業所の抽出池上澄みの水銀濃度は 1800ngL^{-1} と、水銀を用いた作業所の沈殿池上澄みよりも二桁高い値を示しており、その懸濁粒子中の水銀濃度は、 87.2mg kg^{-1} と一桁以上高い値であった。金鉱床周辺では、水銀濃度も高くなるケースが多い。また、シアンは、水銀など多くの金属と錯体を生成する。直接水銀を用いていなくても、もともと周辺土壌などに含まれている水銀を水相中に含有させた結果の可能性がある。金回収後のシアンの溶出液の処理について、情報を得ることができなかったが、適切な処理を行っていない場合は、別の新たな汚染を引き起こす可能性がある。

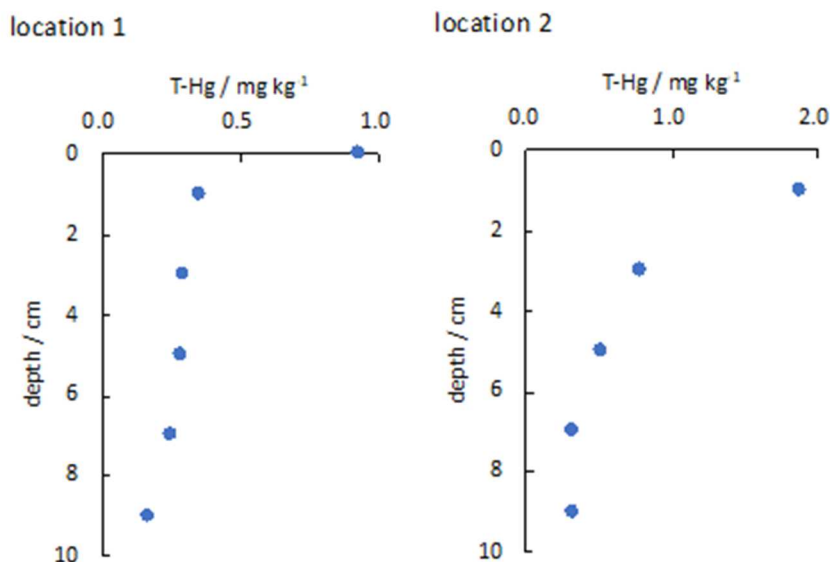


図4.3.8 土壌中の水銀濃度の鉛直変動

表4.3.2 鉱業所沈殿池等上澄み水、懸濁物質及び底質中の総水銀濃度

sample	dissolved Hg / ng L^{-1}	pH	Conductivity mS/m	particulate Hg / ng L^{-1}	Hg in SPM / mg kg^{-1}	Hg in sediment / mg kg^{-1}
Accord Hotel	715	5.42	31.0	11.4	3.55	-
ground water	21	-	-	37.5	5.51	-
pond 1	34	8.56	55.6	968.2	2.94	4.59
pond 2	43	8.67	49.7	313.1	11.02	5.06
pond 3	15	8.56	53.0	92.0	5.61	5.07
pond 4	17	8.58	43.1	1377.0	6.84	4.12
pond (CN used)	1800	10.00	98.1	976.1	87.16	-

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

現在実用化されている大気中における水銀測定手法とは異なる検知メカニズムであることから、本研究を実施し検知特性などを解明することに科学的な意義がある。さらに、ASGM地域周辺における水銀の拡散と化学系の変化を追跡し、生態系への影響評価を行った。これらは、今後の汚染対策や環境修復へ活用されうる重要なデータとなるものである。

(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＞

インドネシアのクアantan県知事及び県議会議員に対して、クアantan川における水銀分布の現状についてプレゼンテーションを行った。県知事もクアantan川の水銀汚染に対して、強い関心を持っていたことから興味を持って聞いて頂けた。現地で得られた分析結果はクアantan県へ提供しており、今後の環境行政に活用されることも期待される。

6. 国際共同研究等の状況

クアantan県における現地調査は、リアウ大学工学部講師アンドリオ博士(下記)の協力を得て行われた。また2018年10月には、リアウ大学で、環境工学科学生に対して、クアantan川の環境に及ぼすASGM活動について講義を行った。

Dr. David ANDRIO, Department of Environmental Engineering, Faculty of Engineering,
University Riau, Indonesia

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) 富安卓滋、児玉谷仁、Andrio David、野田和俊、14th International Conference on Mercury as a Global Pollutant (ICMGP 2019) (ポーランド)、2019年9月、The distribution of mercury discharged by ASGM activity along the Kuantan River, Riau Province, Sumatra, Indonesia

(3) 出願特許

特に記載すべき事項はない。

(4) 「国民との科学・技術対話」の実施

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) Hitoshi Kodamatani, Takashi Tomiyasu, "Selective determination method for measurement of methylmercury and ethylmercury in soil/sediment samples using high-performance liquid

chromatography-chemiluminescence detection coupled with simple extraction technique”, *Journal of Chromatography A*, **1228**, 155-159, 2013.

2) Hitoshi Kodamatani, Akito Matsuyama, Keiitsu Saito, Yuriko Kono, Ryo Kanzaki, Takashi Tomiyasu, “Sensitive determination method for mercury ion, methyl-, ethyl-, and phenyl-mercury in water and biological samples using high-performance liquid chromatography with chemiluminescence detection” *Analytical Sciences*, **28**(10), 959-965, 2012.

Ⅱ-4 対象地域におけるばく露環境モデリング

国立大学法人東北大学大学院 環境科学研究科 駒井 武
 国立大学法人東北大学大学院 環境科学研究科 中村謙吾

平成29年度～令和元年度研究経費（累計額）：15,379千円（研究経費は間接経費を含む）
 （平成29年度：5,460千円、平成30年度：4,940千円、令和元年度：4,979千円）

〔要旨〕

ここでは、対象地域における水銀のばく露シナリオを設定し、人へのばく露に関する種々のパラメータや地域特有の環境条件などを明らかにした。また、水銀に特化したばく露評価システムを作成して、対象地域におけるばく露モデリングの基礎を固めた。土壌の水銀フラックス発生の基礎的検討では、一般環境及び森林で明確な関係性は見られなかった。そのため、土壌の水銀フラックスモデルにおける境界条件では、境界層のフラックス、蒸散フラックス、土壌表面の拡散フラックスを個別に求め、地域特有の環境条件を考慮した水銀ばく露のリスク評価モデルを作成した。土壌起源のばく露では水銀フラックスの影響が大きいことが明らかになった。大気濃度と土壌フラックスを比較すると、土壌中の水銀の含有量が多い地点では大気濃度に対する土壌フラックスの寄与が大きいことが示された。

〔キーワード〕

ばく露、リスク評価、大気、土壌、水銀フラックス

1. はじめに

対象地域における水銀のばく露シナリオを設定し、人へのばく露に関する種々のパラメータや地域特有の環境条件などを明らかにした。2、3の対象地域を選定して地理的、地質的な特徴を評価するとともに、地理情報システムの解析に基づいてセンサの配置や測定手法を含めた人へのばく露に関するパラメータを導出した。また、水銀に特化したばく露評価システムを作成して、対象地域におけるばく露モデリングの基礎を固めた。

2. 研究開発目的

2、3の対象地域を選定して地理的、地質的な特徴を現地調査するとともに、地理情報システムの解析に基づいてセンサの配置や測定手法を含めた人へのばく露に関するパラメータを導出することを目的として実施した。また、水銀に特化したばく露評価システムを作成して、対象地域におけるばく露モデリングの基礎を固める目的で実施した。

3. 研究開発方法

対象地域における水銀のばく露シナリオを設定し、人へのばく露に関する種々のパラメータや地域特有の環境条件などを明らかにするため、2、3の対象地域を選定して地理的、地質的な特徴を調査するとともに、地理情報システムの解析に基づいてセンサの配置や測定手法を含めた人へのばく露に関するパラメータを導出する。また、水銀に特化したばく露評価システムを作成して、対象地域におけるばく露モデリングの基礎を固める。

3. 1 実環境での水銀フラックスの測定

本プロジェクトで開発している QCM-Hg センサの配置や測定手法を含めた人へのばく露に関するパラメータを導出するために、本研究では、土壌の水銀フラックスの測定を実環境で実施した。土壌から大気へ移動する水銀フラックスチャンバー法を用いて測定することにより、土壌-大気への移行に関するパラメータについて検討を行った。

土壌の水銀フラックスの測定は、一般環境及び森林を対象として行った。一般環境は、私たちの生活圏で土壌が道路や建物付近から直接大気に接している場所である。今回は、建物の基礎部分を人為的に形成した地盤の上で測定を行った。測定を行った森林は、落葉広葉樹が発達し堆積腐植層あるいは有機物層であるA0層の土壌である。

フラックスチャンバー法により水銀の土壌フラックスを測定した。フラックスチャンバー法¹⁾とは、土壌の表面を底面が開いている箱（チャンバー）で覆い、発生する水銀を観測し、水銀発生量を求める方法である。図3.4.1にフラックスチャンバー法を用いた土壌中の水銀測定方法を示す。観測に用いたチャンバーの大きさは縦600×幅600×高さ1000mm（内容量360L）である。土壌からの水銀の発生分をチャンバー内のポンプで捕集し、大気全体の水銀をチャンバー外のポンプで捕集した。捕集した水銀は、誘導結合プラズマ質量分析装置（Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS）を用いて分析を行った²⁾。同時に、土壌中の水銀全含有量の測定も実施した。

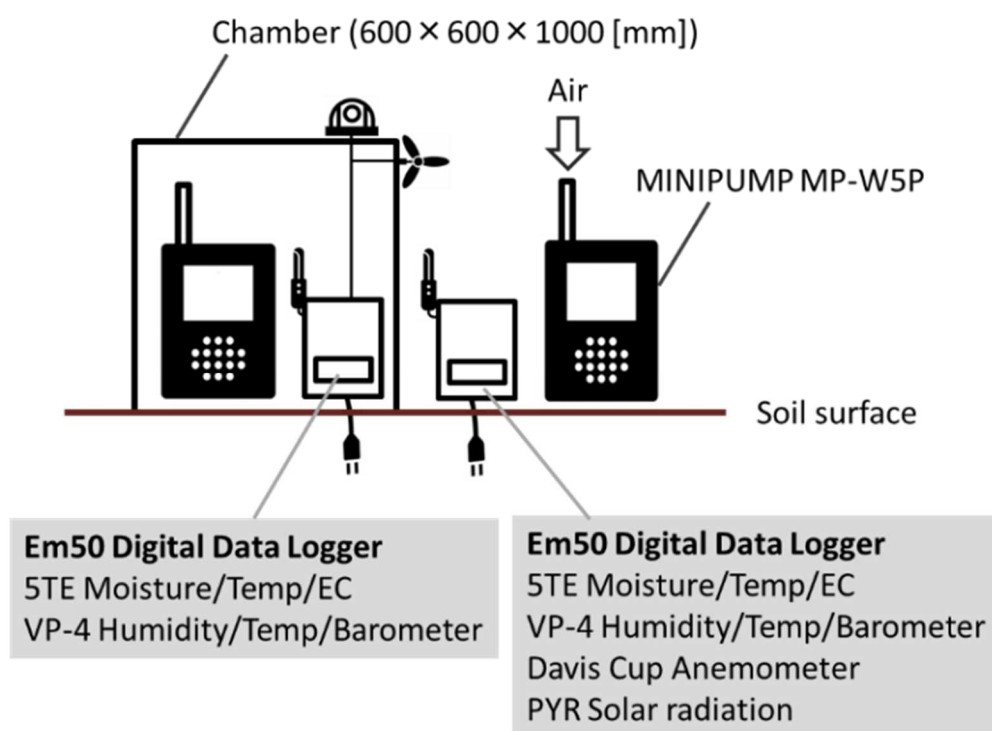


図3.4.1 フラックスチャンバー法を用いた土壌中の水銀測定

ポンプの吸引流量を 0.5L/min として 24 時間捕集した。ポンプの吸入口には捕集管が取り付けられており、この捕集管に水銀を捕集する。捕集された水銀量と吸引流量から算出した気中濃度より、24 時間の平均濃度として水銀発生量を算出した。チャンバーの体積とポンプの吸引流量より求めたチャンバー内での換気率は 0.083 回/h である。この値に対して、チャンバー外では解放状態のため、チャンバー内では水銀発生量のそのままの値、チャンバー外では水銀発生量の 2 倍の値を水銀フラックスと仮定した。

3. 2 土壌の水銀フラックスモデル

蒸気水銀の人への健康リスク評価モデルの作成にあたり、国立研究開発法人産業技術総合研究所が開発した地圏環境リスク評価システム(Geo-Environmental Risk Assessment System: GERAS)³⁾を参考にした。

リスク評価モデルの計算で用いた式を以下に示す。まず各相への水銀の分配モデルに、土壌空気、土壌間隙水、土壌固体における物質の分配を表すフガシティーモデルを採用した。本モデルではフガジテ

ィーキャパシティーという値を導入している。フガシティーキャパシティーは化学物質と土壌のパラメータにより決定され、化学物質の各相間での相平衡を表すものである⁴⁾。フガシティーキャパシティー Z_a 、 Z_w 、 Z_s はそれぞれ式(1)～(3)によって計算した。本研究では揮発性を考慮するため、重金属の式 $Z_a = 0$ ではなく揮発性有機化合物の式を用いた。

$$Z_a = \frac{1}{R \cdot T} \quad \text{式(1)}$$

$$Z_w = \frac{S}{M \cdot V_p} \quad \text{式(2)}$$

$$Z_s = \frac{K_d \cdot S_D \cdot Z_w}{V_s} \quad \text{式(3)}$$

ここで、 R : 気体定数 $8.31 \text{ [Pa} \cdot \text{m}^3/\text{mol} \cdot \text{K}]$

T : 土壌中の絶対温度[K]

S : 溶解度 $2.5 \times 10^{-4} \text{ [kg/m}^3\text{]}$

M : 分子量 200.59 [kg]

V_p : 蒸気圧 0.26 [Pa]

K_d : 土壌吸着定数 $\text{[m}^3/\text{kg}]$

S_D : 土壌乾燥密度 $\text{[kg/m}^3\text{]}$

V_s : 土壌中の固体体積分率[-]

続いて土壌中の空気、間隙水、固体における水銀の重量分率 P_a 、 P_w 、 P_s を以下の式(4)で求めた。

$$P_{a,w,s} = \frac{Z_{a,w,s} \cdot V_{a,w,s}}{Z_a \cdot V_a + Z_w \cdot V_w + Z_s \cdot V_s} \quad \text{式(4)}$$

ここで、 V_a と V_w ：それぞれ土壌中の気体と間隙水の体積分率[-]

また、 V_p 、 V_a 、 V_w は表 3.4.1 の値を使用した。土壌ガス濃度 C_{sa} [mg/L]は土壌濃度 C_s から式(5)で求めた。さらに、間隙水濃度 C_{pw} [mg/L]を以下の式(6)で算出した。

表 3.4.1 各土壌の三相分布 (固相・液相・気相)

	V_s [%]	V_w [%]	V_a [%]
Living environment	48.2	26.6	25.2
Forest	32.2	35.5	32.4

$$C_{sa} = \frac{C_s \cdot S_D \cdot P_a}{V_a} \quad \text{式(5)}$$

$$C_{pw} = \frac{C_s \cdot S_D \cdot P_w}{V_w \cdot 10^3} \quad \text{式(6)}$$

続いて、図 3.4.2 に各フラックスの関係性とフラックスの方向を示す。本研究では、土壌の水銀フラックス発生に至るまでに、3 つのフラックス (境界層フラックス、蒸散フラックス及び土壌表面の拡散フラックス) が関与していると仮定した。土壌の水銀フラックス J_0 [$\text{g/m}^2 \cdot \text{h}$]を算出した⁵⁾。 J_0 の定義式は式(7)と式(8)で表される。

$$J_2 < J_3 + J_4 \quad \text{のとき} \quad J_0 = J_2 \quad \text{式(7)}$$

$$J_3 + J_4 < J_2 \quad \text{のとき} \quad J_0 = J_3 + J_4 \quad \text{式(8)}$$

ここで、 J_2 ：境界層フラックス [$\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$]

J_3 ：蒸散フラックス [$\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$]

J_4 ：土壌表面の拡散フラックス [$\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$]

式(9)～式(13)を用いて、それぞれのフラックスの計算を行う。

$$J_2 = \frac{D_a \cdot C_{Sa}}{d_p} \quad \text{式(9)}$$

$$J_3 = \frac{C_{pw} \cdot E_v}{24} \quad \text{式(10)}$$

$$J_4 = \frac{D_u \cdot C_S \cdot S_D}{d_p} \quad \text{式(11)}$$

$$D_a = 0.036 \times \left(\frac{76}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{式(12)}$$

$$D_u = \frac{P_a \cdot D_{Sa}}{V_a} + \frac{P_w \cdot D_{Sw}}{V_w} \quad \text{式(13)}$$

ここで、 D_a ：大気拡散係数 [m^2/h]

E_v ：水蒸気フラックス 0.0001 [$\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$]

D_u ：土壌拡散係数 [m^2/h]

d_p ：汚染の平均深さ 1.25 [m]

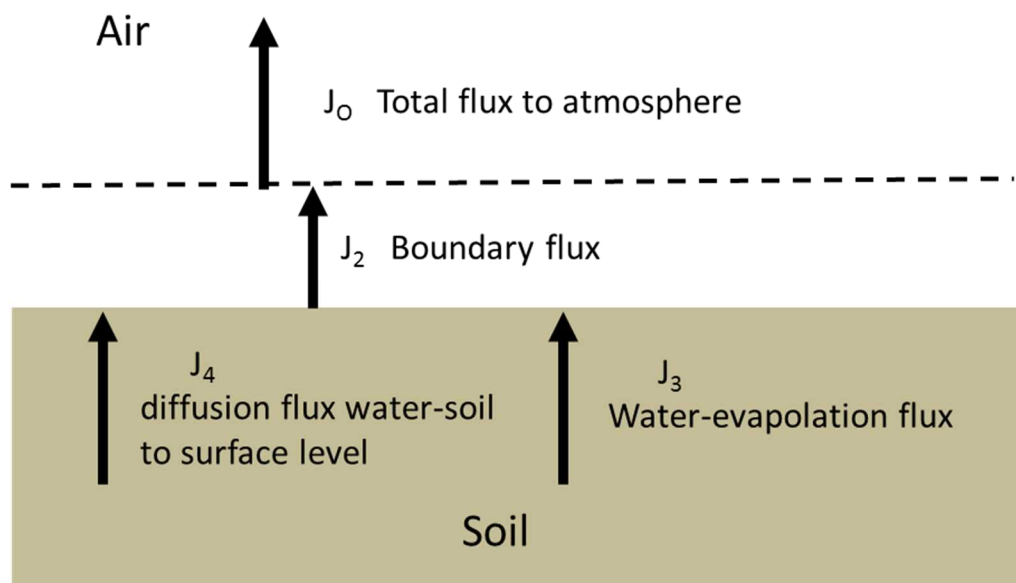


図 3. 4. 2 ラックスの関係性との方向

地表から1.5mにおける、土壌由来の大気中水銀濃度 C_a [g/m³]は式(14)で算出した。

$$C_a = \frac{J_o}{V_f} \quad \text{式(14)}$$

移動に伴う希釈に関するパラメータを算出した。 V_f は希釈の速さ [m/h]を表し、式(15)で算出した。

$$V_f = \frac{V_g \times S_Z}{L_p} \quad \text{式(15)}$$

ここで、 V_g ：風速の平均値 [m/h] →屋内での風速の平均値は0.200 [m/s]

S_Z ：鉛直方向のパスキル拡散係数 [m]

L_p ：汚染範囲の直径100 [m]

また、屋外での風速の平均値は以下の式(16)～(20)で算出した。

$$V_g = \frac{V_x + V'}{2} \quad \text{式(16)}$$

$$V_x = \frac{\ln\left(\frac{Z}{Z_0}\right) \times V'}{k} \quad \text{式(17)}$$

$$V' = \frac{k \times V_{10}}{\ln\left(\frac{Z_{10}}{Z_0}\right)} \quad \text{式(18)}$$

$$S_Z = \frac{C_0 \times 0.20 \times L_p^{0.76}}{W} \quad \text{式(19)}$$

$$C_0 = (10 \times Z_0)^{(0.53 \times L_p^{-0.22})} \quad \text{式(20)}$$

ここで、 V_x ：高さx [m]での風速

V' ：摩擦速度 [m/h]

Z ：人が呼吸する高さ 1.5 [m]

Z_0 ：表面の粗さ1.0 [-]

k_v ：カルマン定数0.4 [-]

C_0 ：摩擦長さの補正率 [-]

3. 3 水銀のリスク評価モデル

次に、水銀のリスク評価モデルの開発を行った。環境中に放出された化学物質は、土壌、大気、水を媒介として移動し、その一部は食物連鎖等により動植物に取り込まれる。化学物質はこれらの環境を経由して人や生態に影響を及ぼす場合がある。図 3.4.3 に、土壌起源の物質を人が摂取(以後、ばく露)する経路の概略図を示す⁶⁾。一般にリスクとは、化学物質の有害性が発現される可能性を意味し、有害性とばく露量の両方を掛け合わせたものとして表される。そのため、リスク評価では、各媒体中における化学物質の含有量(本研究では土壌中の含有量)や濃度を把握し、ばく露量を知る必要がある。含有量、濃度からばく露量を計算する上で、以下の仮定をおく必要がある。まず、各媒体の1日あたりの摂取量、続いてばく露者に関する情報である。各媒体の1日あたりの摂取量とは、大気の吸入量、水の飲用量、食物の摂食量等に加え、土壌の直接摂食量等も考慮する。ばく露者に関する情報とは、子供か大人であるかに対応して、体重や呼吸器の地上からの高さ等を考慮する。安全性の評価は、計算された総ばく露量と、物質の毒性に応じて定められる健康リスクの閾値を比較して行われる。

水銀には、金属水銀、メチル水銀などの化学形態があり、全てが揮発しやすいわけではない。本研究では、安全側に評価をするため、対象とした土壌中の水銀が蒸気水銀または金属水銀の化学形態であると仮定した⁷⁾。よって、土壌中の水銀は、全て揮発しやすい水銀種で存在しているものとして扱った。

本研究のばく露経路は、土壌の直接摂食に加え、土壌から揮発する水銀の経気道ばく露の二つとし、体内で変化しないものとした。水銀蒸気の低濃度ばく露による慢性的な影響のエンドポイントとして、神経系、腎、免疫系への影響等が考えられる。

ばく露の対象者には、一般的な子供と大人を仮定した⁸⁾。子供では、体重 $W = 15$ [kg]、一日の土壌摂

食量 $A_{ID} = 200\text{mg/day}$ 、一日の大気吸入量 $A_V = 15\text{m}^3/\text{day}$ とした。また、大人では $W = 50[\text{kg}]$ 、一日の土壌摂取量 $A_{ID} = 100\text{mg/day}$ 、一日の大気吸入量 $A_V = 6\text{m}^3/\text{day}$ としている。その対象者の生活史において、直接摂食ばく露量 E_{DI} $[\text{mg}/\text{kg} \cdot \text{day}]$ 、吸気のばく露量 E_{IV} $[\text{mg}/\text{kg} \cdot \text{day}]$ 、全ばく露量 E_T $[\text{mg}/\text{kg} \cdot \text{day}]$ は、それぞれ式(21)～(23)で計算した。

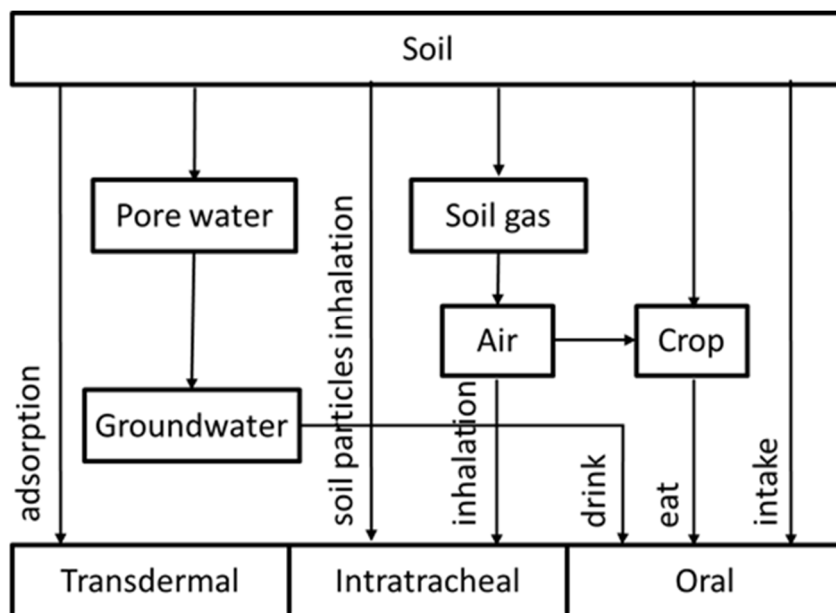


図 3.4.3 一般的な重金属類のばく露経路

$$E_{DI} = \frac{A_{ID} \cdot C_s \cdot f_a}{W} \quad \text{式(21)}$$

$$E_{IV} = \frac{A_V \cdot C_a \cdot f_a}{W} \quad \text{式(22)}$$

$$E_T = E_{DI} + E_{IV} \quad \text{式(23)}$$

本研究では、耐容一日摂取量(Tolerable Daily Intake, TDI) $[\text{mg}/\text{kg} \cdot \text{day}]$ による評価を行った。 TDI は、毎日一生涯にわたって摂取し続けても健康への有害影響がないと推定される一日あたりの摂取量である。水銀の場合一週間耐容摂取量 $PTWI=4\mu\text{g}/\text{week} \cdot \text{kg}$ より $TDI=5.7 \times 10^{-4} \mu\text{g}/\text{day} \cdot \text{kg}$ (水銀の含有量)である⁹⁾。GERASを参考にして、式(24)に示すように安全を考慮して TDI の10%をリスクの閾値とした。

$$\frac{E_T}{TDI} < 0.1 \quad \text{式(24)}$$

4. 結果及び考察

4. 1 実環境での水銀フラックスの測定

図 4.4.1 及び図 4.4.2 に、それぞれフラックスチャンバー法を用いた場合と用いない場合の水銀測定結果を示す。また、両図に土壌中の水銀全含有量も示す。両土壌中の水銀全含有量は、それぞれ一般環境で $0.09\text{mg}/\text{kg}$ 、 $0.54\text{mg}/\text{kg}$ であった。一般環境と比較して森林の水銀全含有量は、5倍程度存在することが示された。図 4.4.1 に示したフラックスチャンバー法を用いた水銀濃度は、一般環境で $0.06 \sim 0.1 \text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ となり、森林で $0.12 \sim 0.42\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ となっていた。図 4.4.2 に示したフラックスチャンバーを用いない場合の水銀濃度は、一般環境で $0.22 \sim 0.3\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ となり、森林で $0.18 \sim 0.42\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ となっていた。平均値を比較すると、フラックスチャンバー法を用いた場合の水銀濃度では、一般環境よりも森林の方が2.5倍程度となるが、フラックスチャンバーを用いない場合の水銀濃度は、ほぼ同様な値となる。また、両地点の土壌フラックスの水銀濃度の変動は、一般環境で変化が少なく、森林では一日ごとの変動が大きくなることが示された。これは、土壌フラックスの変化が温度や湿度などの外的要因に大きく

影響を受けているためであると考えられる。丸本ら¹⁰⁾の実施した森林の土壌からの水銀発生量は、温度の上昇や日照時間が大きくなると共に増加し、また、土壌含水比も水銀発生量に大きく影響することが示される。本研究で実施した森林についても同様な傾向があると考えられる。

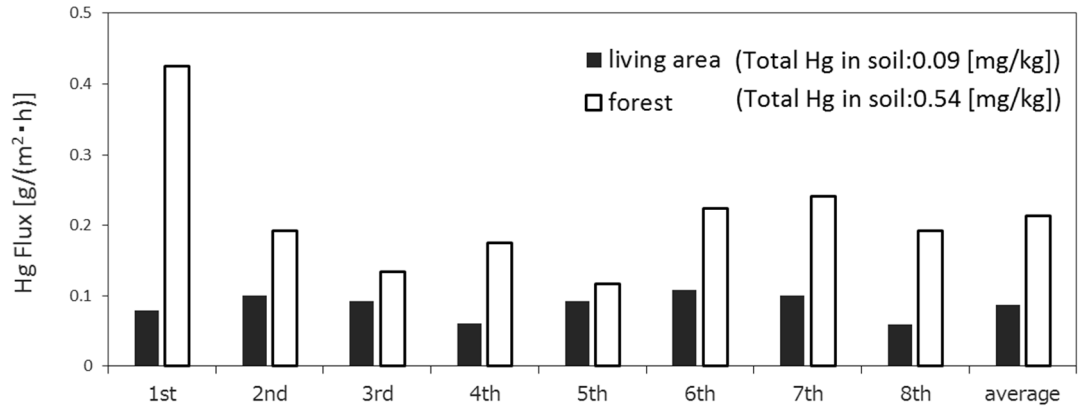


図 4. 4. 1 チャンバー内で測定した土壌フラックス水銀濃度

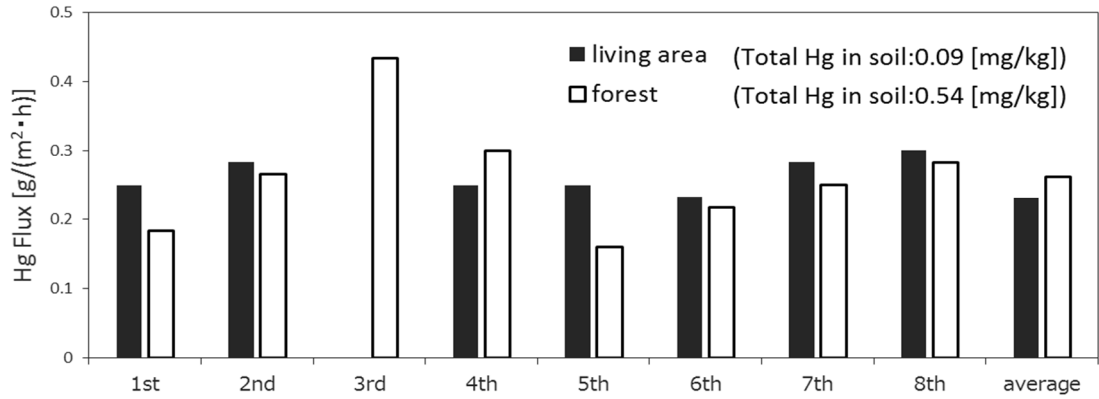


図 4. 4. 2 チャンバー外で測定した土壌フラックス水銀濃度

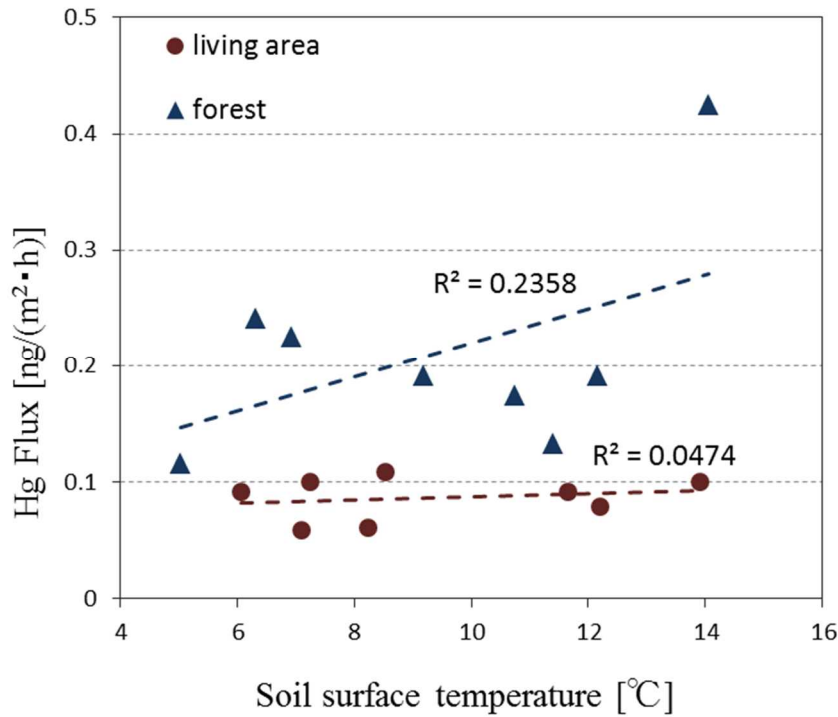


図4. 4. 3 土壌の水銀フラックスと温度影響

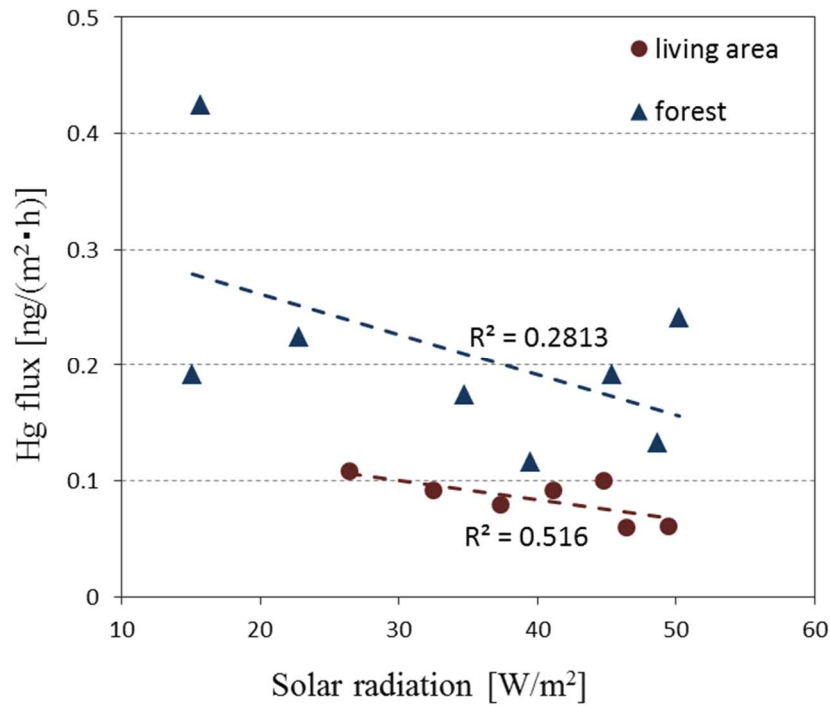


図4.4.4 土壌の水銀フラックスと日照影響

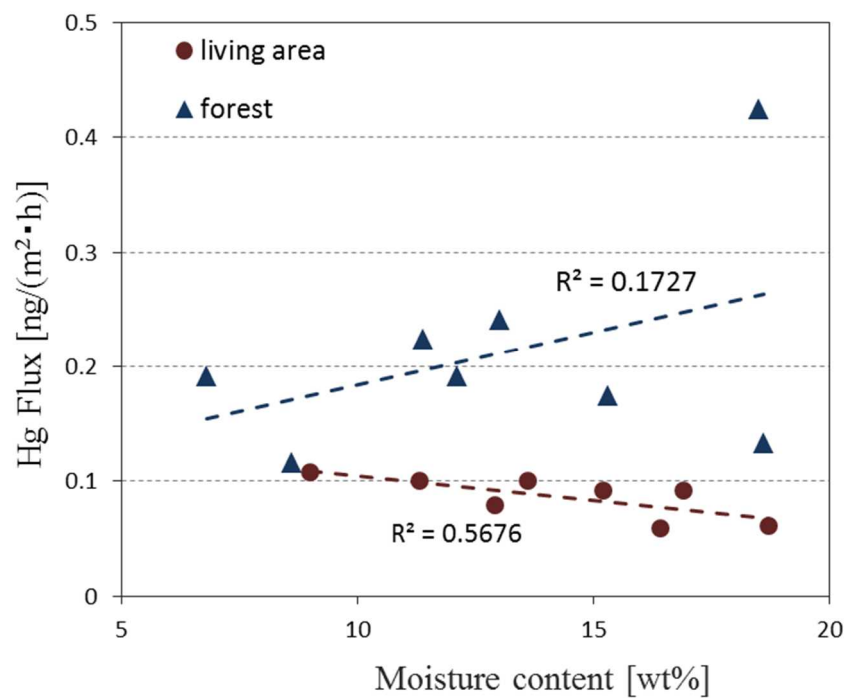


図 4.4.5 土壌の水銀フラックスと含水比影響

図 4.4.3～図 4.4.5 に一般環境及び森林における温度、日照及び含水比との関係性を示す。本研究で実施した一般環境及び森林では、土壌からの水銀フラックスとの明確な関係性は見られなかった。これは、丸本ら¹⁰⁾の実施した水銀発生量のサンプリング期間と比較してかなり短時間の測定期間であったために、温度、日照及び含水比の変化が小さかったためと考えられる。

4. 2 対象地域におけるばく露評価

リスク評価の対象サイトとして、一般環境と森林に加え高濃度の水銀が存在する2つの作業環境（作業

環境A、作業環境B)の各種のデータを用いて、水銀の健康リスクを算定した。作業環境A、作業環境Bの土壌中の総水銀濃度の分布をそれぞれ図4.4.6と図4.4.7に示す。

作業環境Aでは金鉱山が付近に存在し、水銀が金精錬の過程で利用されている。作業環境Bの付近には水銀鉱山が存在する。図4.4.6と図4.4.7に示す地点のうち、土壌中の総水銀濃度が最大の地点を計算に使用した。

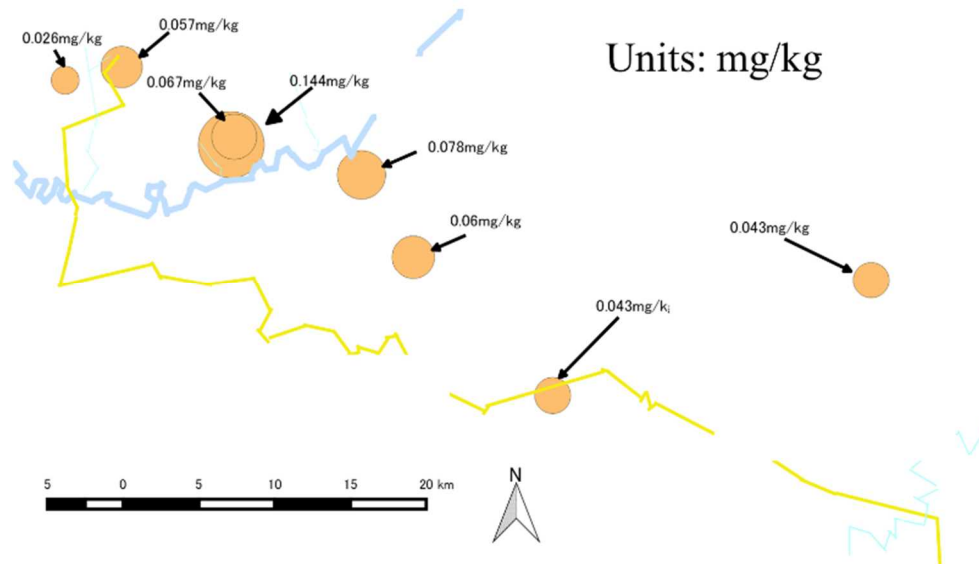


図4.4.6 作業環境A周辺の土壌中の水銀含有量

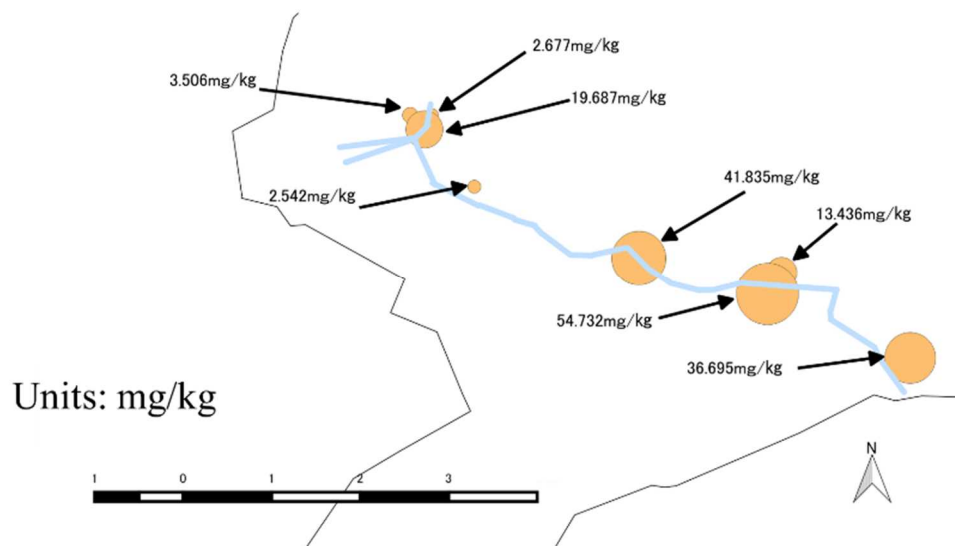


図4.4.7 作業環境B周辺の土壌中の水銀含有量

計算に用いた土壌中の総水銀濃度 C_s と、計算より算出した土壌フラックスによる空気中の濃度 C_a を表4.4.1に示す。また、 C_s と C_a より算出した各経路のばく露量と、 TDI と比較した全ばく露量を表4.4.2に示す。

表4.4.1 リスク評価に用いた土壌及び大気中の水銀濃度

	Living area	Forest	Work site A	Work site B
C_s [mg/kg]	0.09	0.54	0.144	54.7
C_a [ng/m ³]	8.7×10^{-3}	7.1×10^{-2}	1.4×10^{-2}	5.3

表4.4.2 TDIを用いた水銀ばく露によるリスク評価

	Living area	Forest	Work site A	Work site B
$E_{DI}(\text{child})$ [mg/(kg・day)]	8.4×10^{-8}	5.0×10^{-7}	1.3×10^{-7}	5.1×10^{-5}
$E_{DI}(\text{adult})$ [mg/(kg・day)]	1.3×10^{-8}	7.6×10^{-8}	2.0×10^{-8}	7.7×10^{-6}
$E_{IV}(\text{child})$ [mg/(kg・day)]	9.7×10^{-7}	8.0×10^{-6}	1.6×10^{-6}	6.0×10^{-4}
$E_{IV}(\text{adult})$ [mg/(kg・day)]	7.2×10^{-7}	5.9×10^{-6}	1.2×10^{-6}	4.4×10^{-4}
$E_T/TDI(\text{child})$	1.9×10^{-3}	1.5×10^{-2}	3.0×10^{-3}	1.1
$E_T/TDI(\text{adult})$	1.2×10^{-3}	1.0×10^{-2}	2.1×10^{-3}	0.79
$\frac{E_{IV}}{E_{DI}+E_{IV}}(\text{child})$ [%]	92	94	92	92
$\frac{E_{IV}}{E_{DI}+E_{IV}}(\text{adult})$ [%]	98	98	98	98

表4.4.2の E_T/TDI の値より、作業環境Bでは閾値である0.1に対し子供が11倍、大人が7.9倍のリスクが残ることが示された。一方、一般環境では閾値の1.2～1.9%、森林では閾値の10～15%であり、十分に低い。また、全ばく露量に占める経気道ばく露の割合 $E_{IV}/(E_{DI} + E_{IV})$ を計算すると、一般環境と作業環境A、Bでは子供が92%、大人は98%を占める。つまり、土壌起源のばく露では水銀フラックスの影響が大きいということが明らかになった。

表4.4.3に実測値（大気全体の濃度）に対して土壌フラックスが占める割合を示す。表4.4.3より、作業環境Bでは土壌フラックスが大気全体に占める割合は78%にも及ぶ。なお、他のサイトでは0.39～0.54%であった。

作業環境Bでの土壌フラックスが大気全体に占める割合が高いことから、土壌中の水銀含有量が多い地点では、大気濃度に対する土壌フラックスの影響が大きいことが確認された。つまり、土壌中に水銀が高濃度含まれる地域では、土壌からの蒸気水銀の揮発量が多い。そのため、水銀の経気道ばく露評価では土壌フラックスの影響を考慮する必要がある。

本研究では、対象地域における水銀のばく露シナリオを設定し、人へのばく露に関する種々のパラメータや地域特有の環境条件などを明らかにし、水銀に特化したばく露評価システムを作成して、対象地域におけるばく露モデリングの基礎を固める内容を実施した。

土壌の水銀フラックス測定から、水銀フラックスと日照量・土壌水分量の関係では一般環境と森林で逆の相関が分かり、一般環境と森林では水銀の発生メカニズムが異なる可能性が示唆された。メカニズムが異なる要因として考えられるのは、土壌を構成する水銀種（化学形態）の存在比や、土壌中の有機物の種類や量による違いが示唆された。

このように、対象地域における水銀のばく露シナリオを設定し、人へのばく露に関する種々のパラメータや地域特有の環境条件などを明らかにするとともに、2、3の対象地域を選定して地理的、地質

的な特徴を調査し、地理情報システムの解析に基づいてセンサの配置や測定手法を含めた人へのばく露に関するパラメータを導出した。さらに、大気や河川などを通じたばく露のパラメータや地域特有の環境システムの特徴も明らかにした。また、河川底質、土壌からのフラックスによる水銀のばく露に関する環境モデリングも確立した。水銀に特化したばく露評価システムを作成して、対象地域におけるばく露モデリングの基礎を固めることができたため、概ね目標を達成した。

表4.4.3 大気からの水銀ばく露の割合評価

	Living area	Forest	Work site A	Work site B
C_s [mg/kg]	0.09	0.54	0.144	54.7
C_a [ng/m ³]	8.7×10^{-3}	7.1×10^{-2}	1.4×10^{-2}	5.3
Measured value [ng/m ³]	1.6	1.6	3.56	6.8
Percentage of Hg flux in the total Hg concentration in the air [%]	0.54	4.4	0.39	78

次に、土壌の直接摂食と土壌から揮発する水銀の摂取を考慮した健康リスク評価モデルを開発した。リスク評価指標にはTDIを用いた。評価結果から作業環境Bでは閾値に対し子供が11倍、大人が7.9倍のリスクが残り、その他のサイトではリスクが十分に低いという結果が示された。また、全ばく露量に占める経気道ばく露の割合を見ると、一般環境と作業環境Bでは子供が92%、大人は98%を占めており、土壌起源のばく露では水銀フラックスの影響が大きいことが明らかになった。大気濃度と土壌フラックスを比較すると、土壌中の水銀の含有量が多い地点では大気濃度に対する土壌フラックスの影響が大きいことが確認された。特に、作業環境Bでは土壌フラックスが大気全体に占める割合は78%にも及ぶ。以上のように、各環境媒体におけるばく露量とその分布を可視化し、総ばく露量の推計を可能とした。吸入ばく露の観点では、土壌中の水銀濃度が高い地域では土壌フラックスによる影響が大きいということが示された。

以上の結果から、水銀の経気道ばく露評価では、土壌フラックスの影響や作業所、流域の地質的な特徴を考慮する必要があることを明らかにした。これより、ばく露センサの設置では、土壌や森林などの周辺環境の影響を考慮した上で作業個人に取り付けて、ばく露管理することが有用であると考えられる。

これから、対象・周辺地域における水銀のばく露シナリオと環境モデリングに基づき、対象地域における労働環境および周辺の大気、河川、土壌などを考慮した環境経由のばく露の全体像を明らかにし、実際に現場で適用する水銀測定システムなどを示すことが可能であり、概ね目標を達成した。このほか、水銀測定システムや個人ばく露モニターの効果的な配置や適用可能性、技術の有用性を明らかにするためのモデリングは可能であるが、実際に現場で適用する水銀測定システムおよび個人ばく露モニターの設置仕様や環境モニタリングの指針については十分な対応とはならなかった。

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

本研究では、これまで困難とされてきた水銀の吸入ばく露の評価を可能にした。また、QCM-Hgセンサなどのばく露センサを活用したばく露量の分布と総ばく露量の推計を可能にしたことの科学的な意義が大きい。特に、小規模金採掘現場やバックグラウンドとして水銀濃度が高い地域に適用可能であり、今後実施する水銀のリスク管理や排出量の削減をはかる上で重要な貢献となる。

発展途上国での小規模金採掘による水銀発生量は、地球全体の4割を占めており、作業員・地域住民の

健康影響を評価及び対策方法を早急に提案する必要がある。本研究項目では、小規模金採掘場や地質的に水銀を含む土壌や大気中の水銀濃度を測定し、人への健康影響を各媒体からの一日摂取量からヒト健康リスクを評価した。作業現場Bのような小規模金採掘作業場や金ショップのような金アマルガム法を用いる作業現場では、大気中の水銀濃度が明らかに健康影響を及ぼすものであった。しかし、土壌中の濃度分布から、排出された水銀の周辺環境への影響は少ないと考えられる。そのため、リスク的な観点から小規模金採掘作業場や金ショップにおける健康影響を低減化するためには、作業現場の通気や作業時間のマネジメントが有効となる。

（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＞

小規模金採掘におけるステークホルダーは、行政（国際的な、地域的な）・作業員・住民及び水銀の供給（トレーダー、水銀鉱山）である。よって、小規模金採掘での対策方法として重要になるのは、「国際社会の規範」と「作業員の作業現場の管理」及び「地域住民の生活の改善」である。国際的な取り組みから水銀を利用する環境の改善をしていくことで、地域的な行政レベルでの対策または、作業員及び住民の健康で安全な作業環境の管理・改善をすべきであると考えられる。

そのため、小規模金採掘による水銀の排出量および作業員へのばく露量を算定できる本研究の推計手法は、今後進める水銀の削減に向けた環境政策において重要な役割をもつと考えられる。また、ばく露センサの適正な配置や地理情報システムを活用したばく露分布の可視化についても、行政などで活用できる重要な知見と考えられる。

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）＞

1) 木下陽仁, 中村謙吾, 駒井武, 児玉谷仁, 富安卓滋, 丸本幸治, 愛澤秀信, 野田和俊, 「小規模金採掘における多媒体間の物質移動を考慮した水銀の曝露評価」 Proceedings of the 29th Symposium on Geo-Environments and Geo-Technics, pp.93-96, 2019.

＜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) 木下陽仁, 中村謙吾, 駒井武, 平成30年度資源・素材学会東北支部春季大会、2018年5月、土壌からの水銀フラックスの経気道暴露によるリスク評価
- 2) 木下陽仁, 中村謙吾, 駒井武, 第11回資源・素材学会東北支部若手の会、2018年10月、水銀の土壌フラックス観測に基づく曝露モデリング及びリスク低減
- 3) Takeshi Komai, International Symposium on Mercury Waste Management (Thailand), 2018/11, On-site Monitoring and Risk Management of Mercury.

4) 木下陽仁、中村謙吾、駒井武、児玉谷仁、富安卓滋、丸本幸治、愛澤秀信、野田和俊、第29回環境地質学シンポジウム（東京都）、2019年11月、小規模金採掘における多媒体間の物質移動を考慮した水銀の曝露評価

5) Kengo Nakamura, Takeshi Komai, Deammonification and Environmental Technology and Management (Thailand), 2019/12, Base study on generation of natural derived mercury flux from soil

(3) 出願特許

特に記載すべき事項はない。

(4) 「国民との科学・技術対話」の実施

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) U.S. EPRI, Mercury flux measurement: An inter-comparison and assessment, 1998
- 2) 環境省、有害大気汚染物質測定方法マニュアル、第6章 大気中の水銀の測定方法、2011
- 3) 川辺能成、駒井武、坂本靖英：わが国における土壌中有機化合物の曝露量推定－地圏環境システムの開発に関する研究－, Journal of MMIJ 121, 2005, pp.19-27
- 4) 環境省 内分泌攪乱化学物質問題検討会：暴露経路調査 参考資料1 フガシティーモデルについて、2003
- 5) RIVM report 711701 022, Evaluation of model concepts on human exposure, 2001
- 6) 近藤藤雅臣、動植物性食品中の水銀含有量、衛生化学、The Journal of Hygienic Chemistry 20 (2)、1974、pp. 47-66
- 7) 芳住邦雄(1991)、土壌中の蒸発性および非蒸発性水銀濃度の季節変化、日本化学会誌、1991、(5)、pp. 514-516
- 8) 環境省、平成15年度ダイオキシン類の蓄積・暴露状況及び臭素系ダイオキシン類の調査結果について、Ⅲ. 人における暴露実態評価、2005
- 9) WHO JOINT FAO/WHO EXPERT COMMITTEE ON FOOD ADDITIVES Seventy-second meeting Rome, 2010
- 10) 丸本幸治・坂田昌弘、土壌からの水銀発生量とその変動要因、地球化学39、2005、pp. 183-196

III. 英文Abstract

Development of Measuring System on Mercury Exposure in the Contaminated Site and Its Surrounding Area

Principal Investigator: Kazutoshi NODA

Institution: National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

16-1 Onogawa, Tsukuba-City, Ibaraki 305-8569, Japan

Tel: +81-29-861-8292 / Fax: +81-29-861-8308

E-mail: kazu-noda@aist.go.jp

Cooperated by: National Institute for Minamata Disease (NIMD), Kagoshima University, Tohoku University

[Abstract]

Key Words: Mercury, Quartz crystal microbalance (QCM), Gas sensor, Environmental measurement, Personal exposure monitoring

Mercury (Hg) is a toxic element of global concern. To reduce the environmental risks that it poses, a simple and rapid system is needed to detect environmental Hg. We have developed such a device, which we term QCM-Hg. It is based on a quartz crystal microbalance that utilizes the direct reaction between mercury and the gold electrode of a quartz crystal element via the phenomenon of Au-Hg amalgamation. Our experimental results show a positive relationship between Hg concentration and change in frequency. Over an extended measurement time and with a high gas flow rate, the Au-Hg amalgam reaction proceeds efficiently, leading to a significant frequency shift. It is possible to determine Hg vapor concentration on the basis of a calibration curve. This new detection system enables easy measurement of very low concentrations of Hg.

Based on the results of Hg exposure experiments using laboratory rats, the frequency shift and absorbed Hg on the Au electrode showed a good correlation with total Hg concentration in several rat organs, suggesting the potential usefulness of the QCM-Hg as a device for evaluating living organisms' exposure to Hg vapor. It is also clear, from the results of field observations in a gold mining area and gold dealing shops, that the QCM-Hg can be used as a real-time Hg monitor.

Air, water, sediment, soil, epiphytic ferns and fish were collected at ten sampling locations along a 50-km stretch of the Kuantan River in Indonesia, and the distribution of mercury released from artisanal and small-scale gold mining (ASGM) was investigated. During the process of heating gold-mercury amalgam, the mercury concentration in the atmosphere of the workplaces in gold shops rose sharply and exceeded 1 mg m⁻³. We conclude that the emitted mercury vapor disperses and contaminates the surrounding environment.

Our methodology for modeling exposure assessment at typical sites of mercury utilization was developed on the basis of experiments and monitoring of real-life conditions. To obtain the parameters and fundamental data for our assessment, we built a mercury exposure database at sites such as mercury deposits and goldmines. The results of this research can be used to evaluate the degree of exposure and Hg distribution, employing the model we have developed and the measurement data obtained using QCM equipment.