

Environment Research and Technology Development Fund

環境研究総合推進費 終了研究成果報告書

5RF-2003 小規模金採掘による水銀汚染評価と
その包括的リスク評価手法の構築
(JPMEERF20205R03)

令和2年度～令和4年度

Mercury Pollution and Its Comprehensive Risk Analysis in ASGM Site

〈研究代表機関〉
富山県立大学

○図表番号の付番方法について

「Ⅰ. 成果の概要」の図表番号は「0. 通し番号」としております。なお、「Ⅱ. 成果の詳細」にて使用した図表を転用する場合には、転用元と同じ番号を付番しております。

「Ⅱ. 成果の詳細」の図表番号は「サブテーマ番号. 通し番号」としております。なお、異なるサブテーマから図表を転用する場合は、転用元と同じ図表番号としております。

令和5年5月

目次

I. 成果の概要	・・・・・・・・・・	1
1. はじめに（研究背景等）		
2. 研究開発目的		
3. 研究目標		
4. 研究開発内容		
5. 研究成果		
5-1. 成果の概要		
5-2. 環境政策等への貢献		
5-3. 研究目標の達成状況		
6. 研究成果の発表状況		
6-1. 査読付き論文		
6-2. 知的財産権		
6-3. その他発表件数		
7. 国際共同研究等の状況		
8. 研究者略歴		
II. 成果の詳細		
II-1 小規模金採掘による水銀汚染評価とその包括的リスク評価手法の構築 （富山県立大学）	・・・・・・・・・・	14
要旨		
1. 研究開発目的		
2. 研究目標		
3. 研究開発内容		
4. 結果及び考察		
5. 研究目標の達成状況		
6. 引用文献		
III. 研究成果の発表状況の詳細	・・・・・・・・・・	30
IV. 英文Abstract	・・・・・・・・・・	32

I. 成果の概要

課題名 5RF-2003 小規模金採掘による水銀汚染評価とその包括的リスク評価手法の構築

課題代表者名 中澤 暦 (公立大学法人富山県立大学工学部 環境・社会基盤工学科 講師)

重点課題 主：【重点課題⑮】化学物質等の包括的なリスク評価・管理の推進に係る研究

副：【重点課題⑯】水俣条約の有効性評価のための水銀の長距離動態・ばく露メカニズムの解明

行政要請研究テーマ (行政ニーズ) 非該当

研究実施期間 令和2年度～令和4年度

研究経費

15,530千円 (合計額)

(各年度の内訳：令和2年度：5,378千円、令和3年度：5,076千円、令和4年度：5,076千円)

研究体制

他のサブテーマはない。

研究協力機関

研究協力機関はない。

本研究のキーワード 小規模金採掘、水銀パッシブサンプラー、大気中水銀、ヒト健康リスク評価、水銀の吸入曝露、

1. はじめに (研究背景等)

水銀はごく微量でも生物やヒトへの影響が現れる。我が国で1956年に公式に確認された水俣病はメチル水銀を含む排水により引き起こされた環境破壊であり、甚大なヒト健康影響をもたらした¹⁾。今日においても水銀は世界中で使用されており、その管理は依然重要な課題である。

ヒト健康に関する観点から、リスクに関する議論がなされてきており²⁾⁻⁶⁾、サプライチェーンを通じた水銀の管理と環境中での動態の解明は喫緊の課題となっている。世界的な水銀規制への関心とともに、2017年8月には水銀に関する水俣条約が発効された。水俣条約は水銀の産出、使用、廃棄段階とライフサイクルの全段階での規制のみならず、資金・技術支援も含む。

水銀は自然由来、人為由来の放出源から陸域、海域、大気等の環境媒体に放出される。大気中水銀放出発生源としては、火山、バイオマス燃焼、化石燃料燃焼、人力小規模金採掘 (Artisanal Small-scale Gold Mining: ASGM) 活動などが挙げられる。なかでも、水銀放出発生源として最大であるASGM活動 (全体の37%) はその殆どが発展途上国で行われており、アジア地域が50%を占める⁷⁾。条約締結後はその実施への努力がされる一方、ASGM活動は従事者の生活・貧困問題と結びつき、家族単位など小規模かつ秘密裏に行われ違法な場合も多い。そのため条約実施には時間を要すると予想される。実際、ASGM活動が盛んなインドネシアでは政府が水銀使用を禁止しても依然として水銀を用いて操業し、そのため健康被害も見られる。

水銀曝露によるヒト健康影響が問題となるのは、水銀を含む食品等を口から摂取する①経口曝露と、水

銀蒸気を吸入する②吸入曝露である⁸⁾。水銀によるヒトへの健康被害を議論する際には、この経口曝露および吸入曝露の両方の曝露経路を考慮しなければならない。

ASGMに由来する環境媒体中水銀濃度のうち、水系、土壌、生物、食物等については知見の集積がある。したがって、これらの環境媒体中水銀濃度から曝露量を推定することで、水銀の経口曝露によるリスク評価が可能でありリスク評価についての研究例も多く報告されている。一方、吸入曝露の評価を行う際に必要となる、大気中水銀濃度に関する知見は不足している。

大気中水銀を観測する手法は、一定量の大气を吸引することで大気中水銀濃度を観測するアクティブサンプラー法と大気に曝露させるパッシブサンプラー法がある。アクティブサンプラー法を用いた観測は、わが国でも公的機関が定期的の実施しているが、回数、地点ともに限られる。富山県内の場合、観測頻度は1~2か月に1回であり、観測地点は6地点である（一般環境区分として2地点、固定発生源周辺区分では4地点）。さらに、連続的な大気中水銀の観測を行う場合はアクティブサンプラー法のうち、商用電源が必要な水銀モニターを設置することが多い。これらの手法は多くの場合、商用電源供給が必須であることに加えコスト面で課題がある。そのため、代表地点で観測はできても、複数地点の同時観測は難しく、大気中水銀濃度の水平分布に関する知見は少ない。

このような状況から、大気中水銀濃度の観測例は限られるばかりか、平面分布の観測例は限定的である。そのため吸入由来曝露とヒト健康リスクの議論は立ち遅れているのが現状である。しかしASGM活動場での大気中水銀濃度はWHOの大気中水銀のヒトへの吸入曝露の基準である 1000 ng/m³⁹⁾ を大きく超過することが分かっており、ASGM活動地域での大気中水銀濃度の観測とその知見の蓄積、ヒト健康リスクの評価手法に関する研究は喫緊の課題である。高濃度の大气中水銀の曝露により、急性影響として肺炎¹⁰⁾、慢性影響としては手指の震え、記憶障害⁸⁾が報告されている。

この課題を解決する一つの方法としてパッシブサンプラー法がある。パッシブサンプラー法は電源供給が不要であり、環境大気中にサンプラーを設置して大気を曝露させることで大気中水銀の観測が可能である。アクティブサンプラー法と比較して時間分解能は劣る場合もあるが、同時に複数か所の大気中水銀濃度を観測できる利点がある。

これまでの研究代表者らのグループは、大気中水銀のパッシブサンプラー法の開発を行い、大気中水銀の観測方法を検討してきた。さらに現場観測により得られた大気中水銀濃度の結果から水銀を吸入することに由来するヒト健康リスクについて研究してきた⁵⁻⁶⁾。その結果、粉碎した鉱石と水と水銀を混合して金の抽出を行っている精錬場は当然のこと、その家族が暮らす場所、さらには市街地においても水銀のヒト健康リスクの懸念が明らかになってきた。

2. 研究開発目的

そこで本研究ではASGM地域の大气中水銀の簡易観測に着目する。これまでに開発した大気中水銀のパッシブサンプラー法の改良を行い、簡便で調査場所にとらわれず大気中水銀濃度を明らかにする装置の開発と実環境での実装を行う。さらに、観測した大気中水銀濃度から包括的なヒト健康リスク評価を行う方法を構築することを目的とする。すなわち、**本研究では、ASGM地域での大気中水銀の簡易観測手法およびヒトへの直接曝露量評価の開発を中心に据える。その上で吸入由来曝露によるヒト健康リスク評価を統計的な解析手法を用いて包括的に行う方法を確立する。**本研究結果の活用により、ASGM由来水銀の大气への排出量の不確実性の減少に貢献するデータが得られる。水俣条約でASGMが存在すると判断される締約国は、国家行動計画を策定・実施する等の政策が求められる。我が国では、ASGM活動は行われていない。しかし、途上国におけるモニタリング能力の向上に資する活動を実施している。大気中水銀に関しては、2017年より途上国の水銀モニタリングを担当する実務者に対して一般大気水銀モニタリング手法の研修を実施している¹¹⁾。本研究で開発する大気中水銀パッシブサンプラーをこの枠組みに取り入れることも可能であり、これらの国で水銀汚染状況を把握するのに役立つ。加えて、確度の高いリスク評価の枠組みの構築により、地元意思決定者にリスク評価の結果を提示しやすいし、水俣病経験国として水銀汚染対策やヒト健康対策に貢献できる。

水銀に関する水俣条約では、2023年までに「水銀及び水銀化合物の人為的な排出及び放出から人の健康及び環境を保護する」目的に対して1回目の条約への有効性の評価を実施することとされている。本研究はこれまで立ち遅れてきた大気中水銀の評価法を構築しており、今後、水俣条約の有効性の評価に資する知見を収集することが可能である。

3. 研究目標

全体目標	<p>①途上国（ASGMを行っている）において簡易に、調査サイトに左右されない大気中水銀の観測手法を確立する。</p> <p>②ASGM由来による水銀リスク評価の枠組みを構築し、その曝露量を推定する。枠組みは、曝露量と有害性を用いて行うリスク評価方法（Hazard Quotient（ハザード比））を用いるが、特に吸入由来曝露（大気）の精度の高い曝露量推定を行い、リスクスクリーニング評価手法を確立する。</p>
サブテーマ1	小規模金採掘による水銀汚染評価とその包括的リスク評価手法の構築
サブテーマリーダー/所属機関	中澤 暦／富山県立大学
目標	<p>①環境媒体中水銀濃度の観測・分析法の開発</p> <p>水銀の専門家でなくとも確実に試料採取が可能な簡易観測法として、國木ら、2009（推進費B-1008）を参考に水銀パッシブサンプラー（電源不要、室内外大気に半日～1日程度曝露させるだけ）の精度の向上を図り、水銀モニターやアクティブサンプラーの値と比較して15%以内に収める。これにより大気中水銀濃度の平面的広がりが容易に高精度の観測が可能となる。さらに時間分解能を上げるためにモバイル型の水銀計（EMP3 Gold+）を用いて現場観測する方法を確立する。気象データと観測で得た水銀濃度を統合し、ASGM地域におけるその大気拡散の現状把握と予測を行う。</p> <p>②ASGM由来水銀リスク評価のための枠組みの構築および曝露量の推定</p> <p>リスク評価には、モンテカルロシミュレーションを用いた確率論的解析手法を取り入れて枠組みを構築する。さらに統計学的見地から精度の高い解析に必要な観測データを獲得するための調査デザインの枠組みを確立する。</p> <p>曝露量の推定には媒体中の濃度と媒体別の摂取量の推定が重要である。吸入由来曝露量の推定のため、①で開発・改良したパッシブサンプラー、モバイル型の水銀計（EMP3 Gold+）で観測した大気中水銀濃度、本研究で開発するバッジ式パッシブサンプラーで観測した個人曝露量の測定結果を使用する。さらに、現地住民の生活実態調査、ASGMにおいていくつかある金抽出・精錬方式などをパラメータとした曝露量の推定モデルを作成する。以上より得られた推定曝露量より住民集団のリスクを推定する。</p> <p>この手法を大気中水銀に由来するリスクスクリーニング評価の“プロトタイプモデル”として完成させ、ASGMの盛んな国や地域に普及させることを目指す。</p>

4. 研究開発内容

大気への水銀放出発生源としてASGM活動（全体の37%）はその殆どが発展途上国で行われている。2017年8月水銀に関する水俣条約が発効し条約実施への努力がされる一方、ASGM活動は従事者の生活・

貧困問題と結びつき、家族単位など小規模かつ秘密裏に行われ違法な場合も多く、条約実施に時間がかかると予想される。ASGM活動に由来する環境媒体中水銀濃度のうち、水系、土壌、生物、食物等については知見の集積があり、水銀の経口曝露によるリスク評価の報告はある。しかし、観測上の制約から大気中水銀濃度についての平面分布の観測例は限定的であり、吸入由来曝露評価を行ったものは少ない⁵⁻⁶⁾。本研究では、大気中水銀の簡易観測手法およびヒトへの直接曝露量評価の開発を中心に据え、吸入由来曝露によるヒト健康リスク評価を統計的な解析手法を用いて包括的に行う方法を確立する。具体的には次の①～③について検討を行う。

① 大気中水銀の簡易観測手法の確立 本研究ではASGM地域（高濃度域、数万～数十万 ng/m^3 ）やその周辺地区（バックグラウンド濃度 $\sim 1,000 \text{ ng}/\text{m}^3$ ）で見られる広範囲な濃度帯で目立たず、どこにでも設置でき、分析は専用の機器が必要としても誰でも野外観測可能な手法を構築する。

② 水銀の吸入由来曝露量の推定法の確立 リスク評価には暴露濃度と無影響濃度（参照濃度）の比から推定する方法（Hazard Quotient, ハザード比）を用いる。参照濃度については現在までの科学的知見（USEPA, IRIS等）を利用する。ここでは、対象とする住民集団の曝露量を如何に推定するかに焦点を当てて研究を進める。発生源からの大気中水銀濃度の広域的な水平分布に関する知見の収集を行う。また、質問紙とインタビュー調査により行動パターンなど生活実態を把握する。

③ 水銀の吸入由来曝露のリスクスクリーニング評価手法の確立 観測した環境大気とヒト曝露量のデータ、質問紙とインタビュー調査から得た結果と確率論的な解析手法を用いてヒト健康リスク評価を行う。最終的には世界のASGMの調査サイトに適用できるような、包括的にASGM由来のリスクをスクリーニング評価するフレームワークを構築する。

5. 研究成果

5-1. 成果の概要

① 大気中水銀の簡易観測手法の確立

本研究ではASGM活動地域（高濃度域）やその周辺地区（バックグラウンド濃度 $\sim 1,000 \text{ ng}/\text{m}^3$ ）で見られる広範囲な濃度帯で目立たずどこにでも設置でき、分析は専用の機器が必要としても誰でも野外観測可能な手法を構築するために、パッシブサンプラーの開発を進めた。また、当初の計画には記載していないが、バックグラウンドレベルの大気中水銀濃度の観測への適用を目標とした野外実装も併せて実施した。

(1) パッシブサンプラーの開発

研究代表者らのグループはこれまでに水銀が金とアマルガムを作りやすい性質を利用してその開発を行ってきた。すなわち、 $\phi 15 \text{ mm}$ 石英繊維ろ紙に 30 nm 厚の金を蒸着させた石英繊維ろ紙（水銀パッシブろ紙）をテフロン製の容器に格納し、環境大気中に一定期間曝露させる仕組みである。これを用いて、大気中水銀の観測および、大気中水銀の吸入由来曝露に関するリスク評価を行ってきた⁵⁻⁶⁾¹²⁻¹⁴⁾。これまで開発した方法では、曝露期間における水銀パッシブろ紙への水銀の吸着量を観測可能であるが、吸着量から大気中濃度に換算することが不可能であった。そこでこれまで、一定量の大气を吸引することで大気中水銀濃度を観測するアクティブサンプラー法と大気に曝露させるだけのパッシブサンプラー法を並行して測定し、両者の関係から大気中濃度を推定し

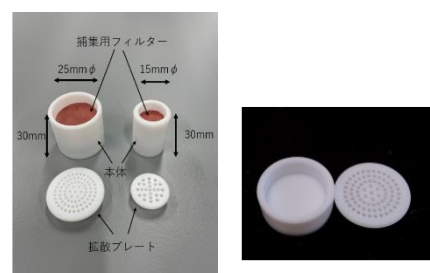


図0.1 作成したパッシブサンプラー
左： $\phi 25 \text{ mm}$ 、右： $\phi 15 \text{ mm}$ のサンプ
ラー および個人曝露用サンプラー

ていた。また、φ15 mm の水銀パッシブろ紙は、ASGM地域のような、高濃度の大気中水銀環境下では短期間でも十分な吸着量を得られるが、水銀パッシブろ紙の面積の制約から、低濃度域では十分な吸着量を得られず、観測が不得手であった。そこで、本研究ではφ 25 mm 水銀パッシブろ紙と本体を新たに作成した（図0.1）。以上を踏まえ、本研究ではパッシブサンプラー単体で大気中水銀濃度を換算可能とするため、沈着速度（Sampling rate（SR））を求めることを目標に室内曝露試験を行った。

（2）沈着速度（Sampling rate（SR））の推定

SRの推定にはMcLagan et al.¹⁵⁾を参考にした。すなわち、

$$SR = \frac{m}{Ct} \quad (1)$$

を用いて 式(1)を

$$C = \frac{m}{SR \times t} \quad (2)$$

式（2）に変形した。研究代表者らが室内曝露試験を行って得たSR値を式（2）に代入し、C を求めた。ここで、SR は Sampling rate (m^3/day)、m はパッシブサンプラーで得られた水銀量 (ng)、C は観測期間にアクティブサンプラーで測定した平均水銀濃度 (ng/m^3)、t は曝露日数 (day) である。

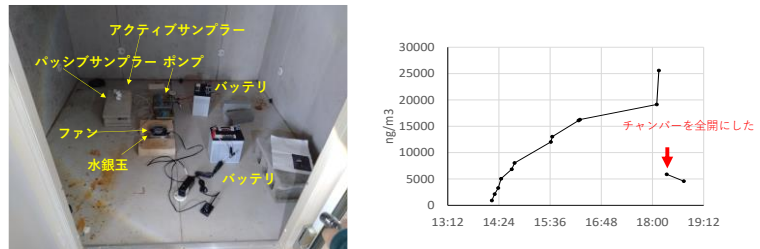


図0.2 水銀曝露試験の様子（左）および、チャンバー内大気中水銀濃度の変動例（右）

（3）室内曝露試験

室内曝露試験（図0.2（左））では、1.7 m × 1.7 m × 2.5 m の恒温室をチャンバーとして用いた。このチャンバー内でインドネシアのASGM活動地域で観測される大気中水銀濃度帯（数万～数十万 ng/m^3 ）を再現した（図0.2（右））。なお、北半球の水銀発生源のない地域の濃度（バックグラウンド濃度）は 1.5 ~ 1.7 ng/m^3 である。チャンバー内の大気中水銀をパッシブサンプラーに曝露させ、低濃度から高濃度域までの大気中水銀濃度環境下におけるデータを収集した。チャンバー内の曝露時間内における大気中水銀濃度はアクティブサンプラーで計測した。

以上の曝露試験結果より、SR値は、φ 15 mm と φ 25 mm のパッシブろ紙でそれぞれ、SR値は、 $\blacksquare \pm 0.004$ 、 $\blacksquare \pm 0.008 \text{ m}^3/\text{day}$ と推定できた。

(4) 過去の野外観測例との比較

これまで、パッシブサンプラー法で得た水銀吸着量の値を用いて大気中水銀濃度を求める換算式が完成していなかった。そのため一定量の大气を吸引することで大気中水銀濃度を観測するアクティブサンプラー法と大気に曝露するパッシブサンプラー法を並行して測定し、両者の関係から、パッシブサンプラー法で得た水銀吸着量を大気中水銀濃度に換算していた。今回 (3) で推定したSR値について、これまでの野外観測の結果を検証し、野外実装に向けての問題点の検討を行った。曝露日数が1日程度である場合、大気中水銀濃度が高濃度域の場合は野外実装の可能性が示されたが、低濃度域でのSR値の適用にはさらなる検討が必要であることが示された (図1.3)。詳細は「II. 成果の詳細」に示す。

(5) パッシブサンプラーの野外実装

上述 (1) から (4) より得た結果をもとに、高濃度地域としてインドネシアASGM活動地域(20か所、2回)、低濃度地域としてそれぞれアラスカ森林域(アラスカ大学フェアバンクス校、演習林内)(17 m 鉛直タワー 10 か所)、南極昭和基地(平面30か所および10か所、2地点)、富山県射水市内(平面30か所、2回)で野外実装を実施した。また、(3)、(4)より、低濃度域での曝露期間が1日程度の場合SR値の適用に検討が必要であることが分かった。そこで高濃度地域での曝露期間は1日、低濃度地域での曝露期間を1から4週間として野外実装を行った。

高濃度地域で対象としたインドネシア中央スラウェシ州の州都パルでは、ASGM活動地域および直線距離で約10 km 圏内の地点にパッシブサンプラーを約20か所設置した。地点毎の大気中水銀濃度の特徴を捉えることができた。

インドネシアで大気中水銀濃度を観測した結果の一部を図0.3に示した。研究代表者らが2023年3月に調査を行った結果、大気中水銀濃度は $11.1 \sim 496 \text{ ng/m}^3$ の範囲で変動した(図0.3(a))。特にASGM活動現場付近で高濃度となり(496 ng/m^3)、ASGM活動地域から最も遠方となる市街地の西側の地点では $10 \sim 20 \text{ ng/m}^3$ 程度となった(図0.3(a))。高濃度水銀排出源であるASGM活動現場からの距離に応じて大気中水銀濃度が減衰する様子を捉えることができた。高濃度域での野外実装を通して、パッシブサンプラーにSR値を適用して簡易に大気中水銀濃度が把握可能であることを確認した。図0.3(b)については詳細版に詳述する。

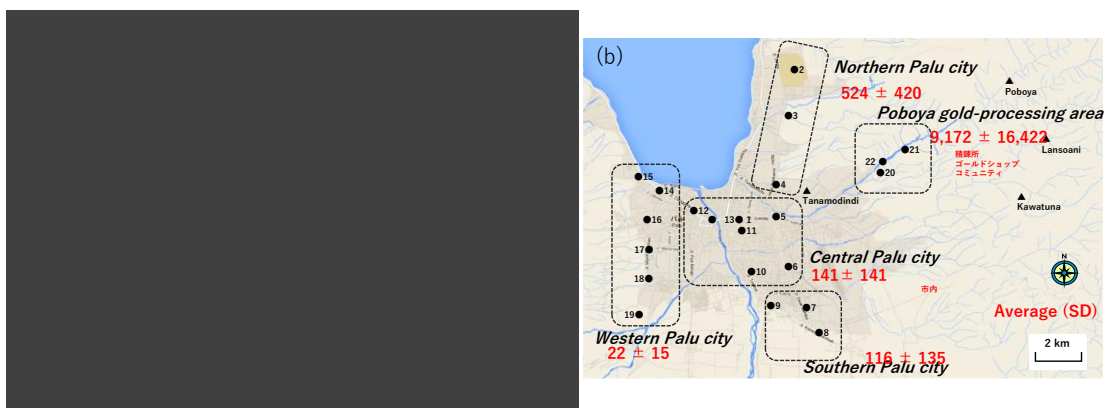


図 0.3 インドネシアパルにおける大気中水銀濃度の平面分布
(a) 2023年 (b) 2010年(エリア別平均水銀濃度を示した(図中赤字))

昭和基地内では、2021年12月に基地内約30か所にパッシブサンプラーを設置し、回収は昭和基地を離れての野外オペレーションが組まれていたため、1月下旬となった。同時に基本観測棟にアクティブサンプラー（水銀モニター（日本インスツルメンツ社製、AM-5））を用いて大気中水銀を1か月に亘り観測した。基本観測棟の水銀モニターによる大気中水銀濃度の平均±標準偏差（最小-最大）は、 1.01 ± 0.21 ($0.36-1.83$) ng/m^3 であった。これまで他国の南極基地で観測された大気中水銀濃度は、内陸部で 0.69 ± 0.35 ¹⁶⁾、沿岸 0.9 ± 0.3 ng/m^3 ¹⁸⁾である。昭和基地は南極大陸沿岸部に位置しており、Sprovieri et al.¹⁷⁾と同様であった。全体の傾向からは、比較的大気中水銀が高くなった地点（「Ⅱ．成果の詳細」版 図1.5）は、昭和基地内に電力を供給する発電機棟、大型レーダー（PANSY）用発電小屋、焼却施設付近で大気中水銀濃度が上昇する傾向であった。曝露期間における風向・風速（気象庁による観測データの提供を受けた）の解析を行うと、北北東風が卓越していた。大気中水銀濃度が高濃度となった地点について、風上側と風下側でパッシブサンプラーを設置したが、風上側では比較的低濃度で、風下側で高くなる傾向がみられた。低濃度域であってもパッシブサンプラーが現場の大気中水銀濃度を反映していることが確認できた。

アラスカの森林域で観測した大気中水銀濃度の鉛直分布の観測では、地上付近 (0.92 ng/m^3) に対して、15 m 付近で大気中水銀濃度が高濃度 (3.26 ng/m^3) となるプロファイルを示した。富山県射水市における結果では、大気中水銀濃度は、 $0.90 \sim 2.76$ ng/m^3 の間で変動した。

野外実装の結果から、本研究で開発したパッシブサンプラーが、曝露時間を変更することで大気中水銀濃度が低濃度から高濃度域でもその変動を捉えることが可能であることが確認できた。水銀パッシブろ紙への水銀吸着量が破過することには注意が必要である。しかし、室内試験と比較して、野外実装における曝露期間については環境の要因があると考えられた。現時点では約2週間の曝露内での運用が必要である。

また、簡便に観測を行うためには、コストを抑えたサンプラーにする必要がある。本研究で用いたパッシブサンプラーについて、コスト評価を行った（Ⅱ成果の詳細に記載 表1.3）。市販品に比べて 29~40 % のコストで作成することが可能である。また、パッシブろ紙について再利用が可能であることも確認した。本研究で開発したパッシブサンプラーは本体も含めてコストを抑えた設計となっており、今後の社会実装が期待できる。

（6）モバイル型水銀計を用いた観測

モバイル型水銀計を車載し、GPSで位置情報を確認しながら、ASGM活動地域およびその周辺域で車を走らせながら野外観測を行い、市街域における大気中水銀濃度を把握した。GPS機能を搭載したモバイル型水銀計を車載することで市域全体の平面的な大気中水銀濃度の観測が可能となった。また、大気の吸引時間はおおむね300秒 ($0.5\text{L}/\text{min}$) とすることで十分大気中水銀濃度の観測が可能であることを確認した。

②水銀の吸入由来曝露量の推定法の確立

ここでは、対象とする住民集団の吸入曝露量を如何に推定するかを焦点を当てて研究を進めた。ASGM活動はその場所により、複数の作業場が集積している場合、家の庭先で家庭内作業場を設けている場合など規模や形態が異なる。ここでは、これまでに代表者らが調査を行ったことのある異なる規模のASGMサイト2地点を対象とした。2つの異なる規模のASGMサイトとして、①ASGM活動地域、ASGM従事者等のコミュニティがある地域、市街域が存在するとした集合型ASGMと②家庭単位

でASGM活動を行う場合は分散型ASGMと定義した(図0.4)。

リスク評価には暴露濃度と無影響濃度(参照濃度)の比から推定する方法(Hazard Quotient, ハザード比)を用いる。HQはEC/RfCとして示し、ここで、ECは平均暴露濃度、RfCは Reference of Concentration(参照濃度)である。RfCの値はUSEPA IRIS⁸⁾の値を援用した。

平均暴露濃度は同一の場所に一人の人物が年間を通して生活するとして、

$$EC = C \times ET \times EF \times ED / AT \quad (3)$$

として推定できる。

ここで、**EC**: 平均暴露濃度 (ng/m³)、**C**: 曝露濃度 (ng/m³)、**ET**: 曝露の継続時間 (hours/day)、**EF**: 曝露の生じる対象事象の頻度 (day/year)、**ED**: 曝露期間 (year)、**AT**: 平均化時間 (ED×365 days/year×24 hours/day)である。

しかし、一人の人物が複数の場所に滞在したとした場合、EC(暴露濃度)はそれぞれの滞在環境(微環境: MicroEnvironment; **ME**)における暴露濃度の平均値について滞在時間で重みづけして求められ、式(4)で示される。

$$EC = \sum_{i=1}^n (C_i \times ET_i \times EF_i) \times ED / AT \quad (4)$$

ここで、**EC**: 平均暴露濃度 (ng/m³)、**C_i**: **ME_i**における大気中水銀濃度 (ng/m³)、**ET_i**: **ME_i**における曝露の継続時間、**EF_i**: **ME_i**における曝露の生じる対象事象の頻度 (days/year)、**ED**: 曝露期間 (year)、**AT**: 平均化時間 (hours)であり (ED×365 days/year×24 hours/day)である¹⁸⁾。

平均暴露濃度の推定には、現地カウンターパート研究者を通して情報を得て、ASGM活動に関係する人々の行動パターンなど生活実態を把握した。

さらに、大気中水銀濃度には変動がある。そのため、モンテカルロシミュレーションを実施した。モンテカルロシミュレーションを用いて議論する場合、95パーセンタイル値が合理的最大曝露量としてリスク評価に用いられることが多い。ここでも95パーセンタイル値を求めてリスクの判定に用いた。シミュレーションにはCrystal Ball software (Oracle Co., KKE Inc., Japan)を使用した。サンプリング手法はラテン方格サンプリングを用いた¹⁹⁾。

①集合型ASGM、②分散型ASGM地域それぞれにおいて(図0.4)、リスク評価の対象者を金精錬従事者、ゴールドショップ店員、ASGM付近居住者、市街地域居住者に分類し、対象者が生活する空間の大気中水銀濃度の濃度範囲を推定した。さらに現地居住者からの生活実態の情報等を合わせてリスク評価を行った。①集合型ASGMの場合、金精錬従事者、ゴールドショップ店員、ASGM付近居住者、市街地域居住者でそれぞれ吸入

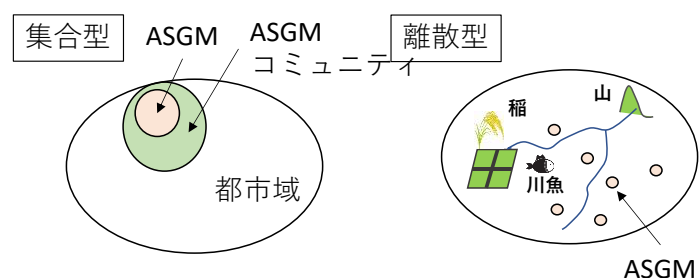


図0.4 異なる規模のASGMサイト例

由来のヒト健康リスクが懸念された。一方、②離散型ASGMの場合、金精錬従事者、ゴールドショップ店員に吸入由来のヒト健康リスクが懸念された。

③水銀の吸入由来曝露のリスクスクリーニング評価手法の確立

上記①では、環境大気中水銀濃度を簡易に精度よく把握するパッシブサンプラーを確立した。また②では、異なる規模のASGMサイトでのリスク評価の枠組みを構築した。

本研究で開発したパッシブサンプラーは、に使用する水銀パッシブろ紙作成にかかるコストは305～376円/枚で、安価である。また、ろ紙であるため、国際郵便（EMS）等で容易に調査地域に送付することが可能である。研究者の到達が難しい場所であっても、現地協力者を確保することができれば、大気中水銀濃度の把握が可能になる。こうして簡便に精度よく大気中水銀濃度を把握しリスク評価を行うことで、大気中水銀に由来するヒト健康リスクに関する知見の収集が可能となる。観測からリスク評価までを一連のパッケージとして、世界のASGMの調査サイトに適用できるような、包括的にASGM由来のリスクをスクリーニング評価するフレームワークを構築できた。

5-2. 環境政策等への貢献

<行政等が活用することが見込まれる成果>

本研究では、環境中に一定期間曝露させ、大気中水銀濃度が観測可能なパッシブサンプラーの開発を行った。開発したパッシブサンプラーは市販の40%程度の価格と、廉価に作成することが可能で、片手に収まる大きさである。研究室に持ち帰った後も前処理無しで市販の水銀分析装置で分析が可能である。開発したパッシブサンプラーを用いれば、特にこれまで困難だった大気中水銀の水平分布やASGM活動場等の水銀発生源からの拡散状況の把握に役立つ。加えて異なる規模のASGM活動地域を対象とし確率論的解析手法を取り入れた水銀を吸入することに由来するヒト健康リスク評価の枠組みを構築した。また、水銀に関する水俣条約の有効性評価にも応用可能である。すなわち、処分場周辺の大気中の濃度の水平分布、拡散状況の把握、水銀の長距離輸送性の解明に関する環境観測にも適用可能である。以上本研究は、化学物質、特に大気中水銀の包括的なリスク評価・管理の推進に関する政策に貢献可能である。

5-3. 研究目標の達成状況

全体目標	目標の達成状況
<p>小規模金採掘による水銀汚染評価とその包括的リスク評価手法の構築</p> <p>①途上国において簡易に、調査サイトに左右されない大気中水銀の観測手法を確立する。</p>	<p>●<u>目標を大きく上回る成果をあげた</u></p> <p>①では、金と水銀がアマルガムを形成することを利用した大気中水銀パッシブサンプラーを開発した。環境中に一定期間曝露させることで大気中水銀の観測が可能である。曝露させた大気中水銀パッシブサンプラーから大気中水銀濃度を求めるには、沈着速度（Sampling Rate: SR）値が必要となる。本研究では、室内曝露実験および、インドネシアASGM地域、日本国内の複数地点、南極昭和基地、アラスカ等での野外実装を通してSR値を推</p>

定できた。その結果、多地点にパッシブサンプラーを設置することにより、水平・垂直分布の把握も可能になった。

以上より、大気中水銀濃度を把握したい地域において、現地協力者を得ることができれば、調査サイトの様子および、研究者や意思決定者がその地域に到達できるか否かに関わらず、大気中水銀の調査が可能となった。すなわち、パッシブサンプラーとパッシブサンプラーに必要な水銀パッシブろ紙を送付し、現地協力者がその設置と回収を担うことでASGM活動地点において年間を通した観測が可能となる。水銀パッシブろ紙は石英繊維製であり、輸送コストと手軽さが利点である。以上より、調査サイトに左右されず大気中水銀濃度を観測することが可能な手法を確立することができた。

さらに、野外実装の結果から、本手法を用いて大気中水銀濃度の把握が低濃度であっても適用可能であることが確認できた。本研究で対象とした大気中水銀が高濃度であるASGM活動地域のみならず、火力発電所や水銀処理施設等、低濃度の水銀の固定発生源と考えられる周辺の大気中水銀濃度の水平分布の把握に用いることが可能となった。

今後の水銀に関する水俣条約の有効性の確認の際に必要なデータの収集にも大きく貢献できることが期待され、本研究において特に目標を大きく上回る成果を得られた点である。

②ASGM由来による水銀リスク評価の枠組みを構築し、その曝露量を推定する。枠組みは、曝露量と有害性を用いて行うリスク評価方法（Hazard Quotient（ハザード比））を用いるが、特に吸入由来曝露（大気）の精度の高い曝露量推定を行い、リスクスクリーニング評価手法を確立する。

②では、①で構築したパッシブサンプラー法を用いて、大気中水銀濃度に関する情報を収集し、ASGM活動由来の水銀リスク評価を行った。ASGM活動由来の大気中水銀リスク評価については、ASGM活動は規模や形態が異なるため、対象とするASGM活動域毎に適切なリスク評価の枠組みの構築が重要となる。

これまでに研究代表者のグループが調査を行った2地域を対象に枠組みの検討を行った。リスク評価の対象者を金精錬従事者、ゴールドショップ店員、ASGM付近居住者、市街地域居住者に分類して、リスクの検討を行った。評価には現地聞取りの結果も加味した。ハザード比および確率論的解

	析手法を用いて大気中水銀の吸入由来曝露に由来するヒト健康リスク評価を行うための枠組みを構築することができた。
--	--

サブテーマ1 目標	目標の達成状況
<p>①環境媒体中水銀濃度の観測・分析法の開発 水銀の専門家でなくとも確実に試料採取が可能な簡易観測法として、國木ら、2009（推進費B-1008）を参考に水銀パッシブサンプラー（電源不要、室内外大気に半日～1日程度曝露させるだけ）の精度の向上を図り、水銀モニターの値と比較して15%以内に収める。これにより大気中水銀濃度の平面的広がりが容易に高精度の観測が可能となる。さらに時間分解能を上げるためにモバイル型の水銀計（EMP3 Gold+）を用いて現場観測する方法を確立する。気象データと観測で得た水銀濃度を統合し、ASGM地域におけるその大気拡散の現状把握と予測を行う。</p> <p>②ASGM由来水銀リスク評価のための枠組みの構築および曝露量の推定 リスク評価には、モンテカルロシミュレーションを用いた確率論的解析手法を取り入れて枠組みを構築する。さらに統計学的見地から精度の高い解析に必要な観測データを獲得するための調査デザインの枠組みを確立する。 曝露量の推定には媒体中の濃度と媒体別の摂取量の推定が重要である。吸入由来曝露量の推定のため、①で開発・改良したパッシブサンプラー、モバイル型の水銀計（EMP3 Gold+）で観測した大気中水銀濃度、本研究で開発するバッジ式パッシ</p>	<p>●目標を大きく上回る成果をあげた。</p> <p>① 全体目標の欄に記載したように、大気中水銀濃度を簡易に観測する方法として、大気中水銀パッシブサンプラーの開発を進めた。室内曝露試験により沈着速度（sampling rate SR）を推定した。野外実装した結果、水銀モニター等のアクティブサンプラー法と比較してその濃度が15%以内に収まることを確認した。以上より、大気中水銀濃度の平面的広がりが容易に高精度の観測が可能となった。 さらに、モバイル型の水銀計（EMP3 Gold+）を車載し、移動しながら約5分に1回、大気中水銀濃度の観測を行った。また、ゴールドショップからの大気中水銀濃度の減衰を明らかにした。インドネシアおよび昭和基地において、気象データと合わせて拡散の状況を検討した。 本研究では目標としていた、高濃度の大気中水銀が観測されるASGM地域だけでなく、低濃度域での観測を可能にした。その結果、当初想定していた大気中水銀が高濃度の地域だけでなく、開発したパッシブサンプラーを用いればより広い濃度範囲での観測が可能となった。<u>本研究において、当初の目標以上の成果が得られた点である。</u></p> <p>② ①で開発したパッシブサンプラーおよび、モバイル型の水銀計を用いて大気中水銀の観測を行った。その上でモンテカルロシミュレーションを用いた、水銀吸入曝露に由来するヒト健康リスク評価を行った。 異なる規模のASGMを取り上げ、ASGMに由来するヒト健康リスク評価の対象グループを4グループに分類することで、ASGMに由来するヒト健康リスク評価を実施するための調査の枠組みを確立することができた。 パッシブサンプラーによる観測に係るコストを推定し、市販のパッシブサンプラーと比較して安</p>

<p>ブサンプラーで観測した個人曝露量の測定結果を使用する。さらに、現地住民の生活実態調査、ASGMにおいていくつかある金抽出・精錬方式などをパラメータとした曝露量の推定モデルを作成する。以上より得られた推定曝露量より住民集団のリスクを推定する。</p> <p>この手法を大気中水銀に由来するリスクスクリーニング評価の“プロトタイプモデル”として完成させ、ASGMの盛んな国や地域に普及させることを目指す。</p>	<p>価に調査が可能であることを明らかにした。また、<u>使用するろ紙の再利用が可能</u>なことも確認しており、より安価に調査が実施できる。</p> <p>今後、水銀パッシブろ紙を国際郵便で送付し、現地協力者に観測を依頼することが可能である。研究者らが現地に行くことが難しい場合でも大気中水銀濃度に関する知見を得ることが可能である。</p> <p>これにより得られた大気中水銀濃度からリスク解析を実施することが可能となった。大気中水銀に由来するリスクスクリーニング評価を行うためのプロトタイプモデルを完成させた。現地協力者から個別ASGM地域の状況に即した生活状況に関する情報を得ることができればより詳細なリスク評価も可能であろう。</p> <p>以上のように本研究期間にプロトタイプモデルが完成した。今後は、研究代表者らが所属する富山県立大学とタデュラコ大学はMoU を締結している。これまでも共同研究行ってきたタデュラコ大学の研究者らにパッシブろ紙を郵送して送り返してもらうことにより大気中水銀調査を行う。本プロトタイプモデルを運用し問題点を精査する予定である。</p>
---	--

6. 研究成果の発表状況

6-1. 査読付き論文

<件数>

1件

<主な査読付き論文>

- 1) K. Nakazawa, O. Nagafuchi, T. Kawakami, T. Inoue, R. Elvince, K. Kanefuji, I. Nur, M. Napitupulu, M. Basir-Cyio, H. Kinoshita, K. Shinozuka (2021), Human health risk assessment of atmospheric mercury inhalation around three artisanal small-scale gold mining areas in Indonesia, Environmental Science: Atmospheres 1(6) 423-433 DOI: 10.1039/d0ea00019a, Environmental Science: Atmospheres.

6-2. 知的財産権

特に記載すべき事項はない。

6-3. その他発表件数

査読付き論文に準ずる成果発表	0件
その他誌上発表（査読なし）	0件
口頭発表（学会等）	4件
「国民との科学・技術対話」の実施	5件
マスコミ等への公表・報道等	1件
本研究費の研究成果による受賞	0件
その他の成果発表	3件

7. 国際共同研究等の状況

インドネシア・タデュラコ大学（中央スラウェシ州）研究者らとともに、ASGM活動に由来する水銀汚染に関する調査を2010年より実施している。本研究の一部は同カウンターパートの研究者らと共同で行った。なお、研究代表者の所属する富山県立大学は MoU を締結しており、研究交流を推進している。本研究終了後も継続して共同研究を行い、本研究の社会実装を進める。

本研究におけるカウンターパート諸氏は、Dr. Isrun Nur, Dr. Mery Napitupulu, Dr. Muhammad Basir-Cyio である。

8. 研究者略歴

研究代表者

中澤 暦

神戸女学院大学人間科学部卒業、神戸女学院大学大学院人間科学研究科修了、滋賀県立大学大学院環境科学研究科修了、博士（環境科学）、現在、富山県立大学工学部 環境・社会基盤工学科 講師

研究分担者

特に記載すべき事項はない。

II. 成果の詳細

II-1 小規模金採掘による水銀汚染評価とその包括的リスク評価手法の構築

公立大学法人富山県立大学

工学部 環境・社会基盤工学科

中澤 暦

<研究協力者>

福岡工業大学

総合研究機構 環境科学研究所

永淵 修

[要旨]

水銀はごく微量でも生物やヒトへの健康影響が現れる。水銀曝露によるヒト健康影響が問題となるのは、水銀を含む食品等を口から摂取する経口曝露と、水銀蒸気を吸入する吸入曝露が問題となる。しかし、観測装置のコスト等の問題から、調査地点における大気中水銀濃度の観測例は限られるばかりか、平面分布の観測例は限定的である。そのため吸入由来曝露とヒト健康リスクの議論は立ち遅れているのが現状である。本研究では、特に高濃度の大気中水銀が観測される小規模金採掘地域の大気中水銀に着目し、簡便で調査場所にとらわれず大気中水銀濃度を精度よく測定できるパッシブサンプラーの開発と実環境での実装を行った。室内試験から沈着速度を求めるとともに野外実装を行い、パッシブサンプラー単体で大気中水銀濃度を推定することが可能となった。また、パッシブサンプラー作成に係るコストは市販品に比べて 20 ~ 40 % であった。得られた大気中水銀濃度の結果を用いて、水銀を吸入することによるヒト健康リスク評価の枠組みを構築した。以上、本研究の当初の目的である小規模金採掘地域の大気中水銀濃度を簡便に観測する方法とヒト健康リスク評価の枠組みを構築した。本研究で用いたパッシブサンプラーはろ紙を用いた方法である。そのため、調査を行いたい場所に協力者を確保できれば国際郵便等で送付することで大気中水銀濃度を把握することが可能である。当初目標としていた、小規模金採掘地域での大気中水銀汚染の評価とその包括的リスク評価を可能とするプロトタイプモデルを作成することができた。加えて、本研究では大気中水銀濃度がバックグラウンドレベル（低濃度域）でのパッシブサンプラーの適用についても検討を行った。暴露時間を長くすることで高濃度地域のみならずより広い濃度範囲での適用が可能となり、当初の計画以上の成果を得た。

1. 研究開発目的

水銀はごく微量でも生物やヒトへの健康影響が現れる。我が国で1956年に公式に確認された水俣病はメチル水銀を含む排水により引き起こされた環境破壊であり、甚大なヒト健康影響をもたらした（環境省・2011）。

水銀放出生源として最大であるASGM活動（全体の37%）はその殆どが発展途上国で行われており、アジア地域が50%を占める⁷⁾。条約締結後はその実施への努力がされる一方、ASGM活動は従事者の生活・貧困問題と結びつき、家族単位など小規模かつ秘密裏に行われ違法な場合も多い。そのため条約実施には時間を要すると予想される。実際、ASGM活動が盛んなインドネシアでは政府が水銀使用を禁止しても依然として水銀を用いて操業し、そのため健康被害も見られる。

水銀曝露によるヒト健康影響が問題となるのは、水銀を含む食品等を口から摂取する①経口曝露と、水銀蒸気を吸入する②吸入曝露である⁸⁾。水銀によるヒトへの健康被害を議論する際には、この経口曝露および吸入曝露の両方の曝露経路を考慮しなければならない。しかし、観測装置のコスト等の問題から、観測点における大気中水銀濃度の観測例は限られるばかりか、平面分布の観測例は限定的である。そのため吸入由来曝露とヒト健康リスクの議論は立ち遅れているのが現状である。ASGM活動場での大気中水銀濃度はWHOの大気中水銀のヒトへの吸入曝露の基準である 1000 ng/m^3 ⁹⁾を大きく超過することが分かっており、ASGM活動地域での大気中水銀濃度の観測とその知見の蓄積、ヒト健康リスクの評価手法に関する研究は喫緊の課題である。高濃度の大気中水銀の曝露により、急性影響として肺炎¹⁰⁾、慢性影響としては手指の震え、記憶障害⁸⁾が報告されている。

この課題を解決する一つの方法としてパッシブサンプラー法がある。パッシブサンプラー法は電源供給が不要であり、環境大気中にサンプラーを設置して現場大気を曝露させることで大気中水銀の観測が可能である。アクティブサンプラー法と比較して時間分解能は劣る場合もあるが、同時に複数か所の

大気中水銀濃度を観測できる利点がある。

そこで本研究では大気中水銀に着目する。これまでに開発した大気中水銀のパッシブサンプラー法の改良を行い、簡便で調査場所にとらわれず大気中水銀濃度を明らかにする装置の開発と実環境での実装を行う。さらに、観測した大気中水銀濃度から包括的なヒト健康リスク評価を行う方法を構築することを目的とする。すなわち、本研究では、大気中水銀の簡易観測手法およびヒトへの直接曝露量評価の開発を中心に据える。その上で吸入由来曝露によるヒト健康リスク評価を統計的な解析手法を用いて包括的に行う方法を確立する。

2. 研究目標

①環境媒体中水銀濃度の観測・分析法の開発

水銀分析の専門家でなくとも確実に試料採取が可能な簡易観測法として、國木ら¹²⁾（推進費B-1008）を参考に水銀パッシブサンプラー（電源不要、室内外大気に半日～1日程度曝露させるだけ）の精度の向上を図り、水銀モニターの数と比較して 15 % 以内に収めることを目標の一つとする。これにより大気中水銀濃度の平面的広がりが容易に高精度の観測が可能となる。さらに時間分解能を上げるためにモバイル型の水銀計（EMP3 Gold+）を用いて現場観測する方法を確立する。気象データと観測で得た水銀濃度を統合し、ASGM地域におけるその大気拡散の現状把握と予測を行う。

②ASGM由来水銀リスク評価のための枠組みの構築および曝露量の推定

リスク評価には、モンテカルロシミュレーションを用いた確率論的解析手法を取り入れて枠組みを構築する。さらに統計学的見地から精度の高い解析に必要な観測データを獲得するための調査デザインの枠組みを確立する。

曝露量の推定には媒体中の濃度と媒体別の摂取量の推定が重要である。吸入由来曝露量の推定のため、①で開発・改良したパッシブサンプラー、モバイル型の水銀計（EMP3 Gold+）で観測した大気中水銀濃度、本研究で開発するバッジ式パッシブサンプラーで観測した個人曝露量の測定結果を使用する。さらに、現地住民の生活実態調査、ASGMにおいていくつかある金抽出・精錬方式などをパラメータとした曝露量の推定モデルを作成する。以上より得られた推定曝露量より住民集団のリスクを推定する。

この手法を大気中水銀に由来するリスクスクリーニング評価の“プロトタイプモデル”として完成させ、ASGMの盛んな国や地域に普及させることを目指す。

3. 研究開発内容

水銀の大気への放出源として最大である人力小規模金採掘（ASGM）（全体の37 %）はその殆どが発展途上国で行われている。2017年8月水銀に関する水俣条約が発効し条約実施への努力がされる一方、ASGMは従事者の生活・貧困問題と結びつき、家族単位など小規模かつ秘密裏に行われ違法な場合も多く、条約実施に時間がかかると予想される。ASGMに由来する環境媒体中水銀濃度のうち、水系、土壌、生物、食物等については知見の集積があり、水銀の経口曝露によるリスク評価の報告は多くある。しかし、観測上の制約から大気中水銀濃度についての平面分布の観測例は限定的であり、吸入由来曝露評価を行ったものは少ない⁵⁻⁶⁾。本研究では、大気中水銀の簡易観測手法およびヒトへの直接曝露量評価の開発を中心に据え、吸入由来曝露によるヒト健康リスク評価を統計的な解析手法を用いて包括的に行う方法を確立する。具体的には次の①～③について検討を行う。

① 大気中水銀の簡易観測手法の確立 本研究ではASGMサイト（高濃度域）やその周辺地区（バックグラウンド濃度～1,000 ng/m³）で見られる広範囲な濃度帯で目立たず、分析は特別な機器が必要としても誰でも特別な知識がなくても野外観測可能な手法を構築する。

②水銀の吸入由来曝露量の推定法の確立 リスク評価には曝露量（摂取量）と毒性の比から推定す

る方法 (Hazard Quotient, ハザード比) を用いる。毒性については現在までの科学的知見 (USEPA、IRIS等) を利用する。ここでは、対象とする住民集団の曝露量を如何に推定するかに焦点を当てて研究を進める。発生源からの大気中水銀濃度の広域的な水平分布に関する知見の収集を行う。また、質問紙とインタビュー調査により行動パターンなど生活実態を把握する。

③水銀の吸入由来曝露のリスクスクリーニング評価手法の確立 観測した環境大気とヒト曝露量のデータ、質問紙とインタビュー調査から得た結果と確率論的な解析手法を用いてヒト健康リスク評価を行う。最終的には世界のASGMの調査サイトに適用できるような、包括的にASGM由来のリスクをスクリーニング評価するフレームワークを構築する。

4. 結果及び考察

①大気中水銀の簡易観測手法の確立

本研究ではASGMサイト (高濃度域) やその周辺地区 (バックグラウンド濃度 $\sim 1,000 \text{ ng/m}^3$) で見られる広範囲な濃度帯で目立たず、分析は特別な機器が必要としても誰でも野外観測可能な手法を構築するために水銀パッシブサンプラーの開発を進めた。

(1) パッシブサンプラーの開発

研究代表者らのグループはこれまでに水銀が金とアマルガムを作る特性を利用して開発を行ってきた。すなわち、 $\phi 15 \text{ mm}$ 石英繊維ろ紙 (Pallflex社製 2500 QAT-UP) にスパッタリング装置を用いて (日本電子データム JFC-1600) 30 nm 厚の金を蒸着させたろ紙 (水銀パッシブろ紙) をテフロン製の容器に格納し、環境大気中に一定期間曝露させる仕組みである。テフロン容器は両面に水銀パッシブろ紙を格納できるように設計されている。個人曝露用にも使用可能とするため、片面のみ水銀パッシブろ紙を格納できる容器も作成した (図0.1)。

$\phi 15 \text{ mm}$ の水銀パッシブろ紙は、ASGM地域のような、高濃度大気中水銀環境下では短時間でも十分な吸着量を得られるが、面積の制約から、低濃度域では短時間では十分な吸着量を得られず、観測が不得手であった。そこで、本研究では $\phi 25 \text{ mm}$ の石英繊維ろ紙 (Pallflex社製 2500 QAT-UP) を用いて $\phi 25 \text{ mm}$ 水銀パッシブろ紙を新たに作成した。以上を踏まえ、本研究ではパッシブサンプラー単体で大気中水銀濃度を換算可能とするため、沈着速度 (Sampling rate (SR)) を求める室内曝露試験を行った。

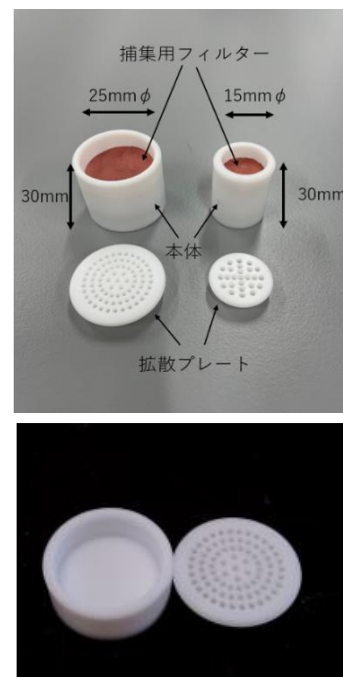


図0.1 (上) 作成したパッシブサンプラー左： $\phi 25 \text{ mm}$ 、右： $\phi 15 \text{ mm}$ のサンプラーおよび (下) 個人曝露用サンプラー

(2) 沈着速度 (Sampling rate (SR)) の推定

SRの推定にはMcLagan et al.¹⁵⁾を参考にした。すなわち、

$$SR = \frac{m}{ct} \quad (1)$$

を用いて式 (1)を

$$C = \frac{m}{SR \times t} \quad (2)$$

に変形した。研究代表者らが室内曝露試験を行って得たSR値を式 (2) に代入し、C を求めた。ここで、SR はSampling rate (m³/day)、m はパッシブサンプラーで得られた水銀量 (ng)、C は観測期間にアクティブサンプラーで測定した水銀濃度 (ng/m³)、t は曝露日数 (day) である。

(3) 室内曝露試験

インドネシアのASGM地域で観測される大気中水銀濃度帯 (数万～数十万 ng/m³ をチャンバー内で再現した (図0.2 (右))。なお、北半球の水銀発生源のない地域の濃度 (バックグラウンド濃度) は 1.5～ 1.7 ng/m³である。チャンバー内の大気中水銀濃度をアクティブサンプラーでモニターしながら、パッシブサンプラーを任意の時間、曝露させ、低濃度から高濃度域までの大気中水銀濃度環境下におけるデータを収集した。

コロナ禍のためインドネシア渡航が困難な状況となり、ASGM地域でのパッシブサンプラーの性能試験が困難な状況に陥った。他の途上国のASGM地域も同様に渡航できず、当初の計画からは変更を余儀なくされた。このパッシブサンプラーの性能試験は、本研究の中で重要なもののひとつである。国内で大気中水銀濃度の高いところを探してもASGM地域のように10,000 ng/m³を超えるような場所は見当たらなかった。そこで、実験室において閉鎖系で高濃度水銀蒸気を発生させ、パッシブサンプラーの性能試験を行うこととし、装置をくみ上げたが (図1.1)、実験室自体が水銀に汚染され、分析に支障をきたすことが危惧されたため、この方法は無理であろうとの結論に達した。

このような状況の中、解体される実験棟の一つの部屋に恒温室があり、これをチャンバーとして使用し、その中でパッシブサンプラーの曝露試験することの許可を得て室内実験を行うこととした。但し、この実験棟は撤去が決まっており、商用電源は使えず期限は約2か月であった。したがって車用バッテリーを10台準備し、頻繁に充電、交換を行い、暴露実験を行った。

チャンバーの大きさは、1.7 m (幅) ×1.7 m (奥) ×2.5 m (高さ) であり、この中で室内実験を実施した (図1.2)。チャンバー内の水銀濃度は水銀玉をシャーレに入れ、水銀の蒸発で室内の濃度をASGM地域の濃度にするのを考えた。しかし、この方法 (常温) で濃度を数万ng/m³にすることは不可能であった。そこで水銀玉を入れたシャーレの下に小型のヒータを取り付けて濃度上昇を期待した。その後、この装置にコンピュータ用の小型ファン (風速 0.2～0.3 m/sec) を取り付け、なるべくチャンバー内の濃度が均一になるようにした。これにより最終的にはチャンバー内の濃度を数万ng/m³まで上昇させることができ、ASGM地域の大気中水銀濃度を再現できた。

水銀玉を含む水銀蒸気発生装置は、チャンバー内の中央に設置した。SR値算出のためのパッシブサンプラー (φ15mmとφ25 mm は、それぞれ2個ずつ設置した) とアクティブサンプラーは部屋入口の左側に設置した (図1.2 (b)、reg. position)。

アクティブサンプラー法による大気中水銀の観測は、石英繊維ろ紙 (Pallflex社製 2500 QAT-UP, 25 mm φ) をAdvantec社製のフッ素樹脂製フィルターホルダー (PFA-25) にセットしたものと、日本インスツルメンツ社製の水銀捕集管 (M-160) をAdvantec社製の連結管 (LF1-4) で一体化して用いた。この採取装置をSHIBATA社製のミニポンプ (MP-Σ300) とシリコンチューブで連結



図1.1 室内実験用に組み上げた実験系

した。大気の吸引速度は 0.5 L/min で任意の時間吸引した。なお、期間の途中からチャンバー内の鉛直方向の観測を開始し、アクティブサンプラーのポンプ流量を0.1L/min (MP-Σ100) としたため、上記0.5L/minのポンプは、バルブタイマーを取り付け21分のうち2分間だけ運転するように改造した。

また、ポータブル水銀計（日本インスツルメンツ社製 EMP-2 Gold+、EMP-3 Gold+）を併用してチャンバー内の大気中水銀のモニタリングを行った。

チャンバー内の水銀濃度分布をみるために鉛直方向と水平方向にφ15mmのパッシブサンプラーを設置した（図1.2 (b)）。鉛直方向の試験は水銀玉を設置している位置の真上（60cm、120cm、180cmの高さ）にφ15mmのパッシブサンプラーを十字になるように設置した（図1.2 (b)と(c)）。すなわち、各高さでのパッシブサンプラーの上、下、右、左の空气中水銀に曝露されるように設置した。なお、各高さに水銀捕集管を用いたアクティブサンプラーも設置した。水平は、上記、各高さに左右の壁からひもを張り、各ひもに5個のφ15 mmのパッシブサンプラーを等間隔に左右方向が動かないようにパッシブサンプラーをクリップに取り付けた。

SR値算出用のパッシブサンプラー（φ15mmとφ25 mm）の曝露時間は3~24hr、曝露濃度は25.4~30,391 ng/m³であった（但し、25.4~44.6ng/m³の4試験はチャンバーを設置している部屋での試験である。）。SR値の算出には、上記（1）式を用いた。パッシブサンプラーへの水銀吸着量（m：ng）は、それぞれのパッシブサンプラーろ紙4枚の平均値とした。大気中水銀の曝露濃度（C：ng/m³）はアクティブサンプラーの値を用いた。曝露日数（t：day）は、各試験の曝露時間から算出した。

図1.3 に曝露濃度に対するSR値を棒グラフでφ15 mmとφ25 mm ついてそれぞれ示す。横軸の曝露濃度は、左から低濃度⇒高濃度で図示している。φ15mm、φ25 mm とともに

高濃度になるとSR値の変動が小さくなっている。本研究はASGM活動地域での大気中水銀濃度に焦点を当てている。そのため、WHOの基準値である1,000 ng/m³以上を対象として、SR値の平均値を算出するとφ15 mmは $\blacksquare \pm 0.004 \text{ m}^3/\text{day}$ でφ25 mm は $\blacksquare \pm 0.009 \text{ m}^3/\text{day}$ であった。

ここで、曝露濃度が1,000 ng/m³以上の場合について、SR値を \blacksquare （φ15mm）、 \blacksquare （φ25mm）とし、各試験時のアクティブサンプラーで測定した平均曝露濃度と曝露時間から推定吸着量を計算した。その結果を表1.1 に示す。水銀パッシブろ紙への吸着量とこのSR値を用いた

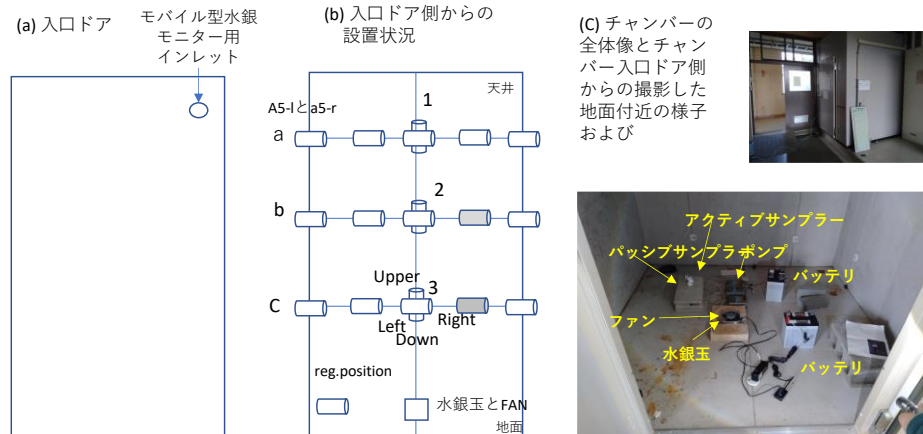


図1.2 チャンバーの様子



図1.3 曝露濃度に対するSR値
(a) φ15 mm (b) φ25 mm

表1.1 曝露試験で得たSR値を用いた理論吸着量と実吸着量

推定吸着量の比は一部を除き、大きなずれはなかった。

したがって、上記SR値は、高濃度域（ASGM地域）での曝露時間6時間から24時間でパッシブサンプラーの有用性が明らかになった。

今回の研究テーマはASGM活動地域（高濃度の大気中水銀が観測される地域）での水銀の簡易測定法の開発と健康リスク評価である。本研究では、さらに本パッシブサンプラーが、大気中水銀濃度が低濃度域での調査に使用可能か否かについても追加で曝露実験を行った。水銀濃度が約1.6ng/m³の大学研究室にφ15mmとφ25mmのパッシブサンプラーを4連で設置し、1日、3日、10日、21日後（曝露時間）に回収し、吸着量を測定した。この結果を図1.4に示す。図1.4より低濃度域でも曝露時間を十分にとることにより高濃度域のSR値と同等の値を得ることができた。

低濃度域では曝露時間を1週間～3週間にすると安定した吸着量が得られ、このSR値で濃度換算できるものと考えられる。実際、2022年8月にアラスカ大学のフェアバンクス近郊にある演習林の気象観測用のタワーでパッシブサンプラーの性能試験を曝露時間約1週間で行った。その結果、φ15mmとφ25mmのパッシブサンプラーのSR値は、それぞれ [redacted] と [redacted] m³/dayであった。この値は高濃度域で算出したSR値とほぼ同じであり、曝露時間を考慮すればこのパッシブサンプラーのみで低濃度から高濃度まで大気中水銀濃度を再現できることが分かった。

なお、ここでは気象条件、特に風速と温度に触れてないが、風速については、汚染物質（水銀）の捕集に当たり、風速の影響を極力少なくするために捕集エレメントの前面にドラフトシールドとして乱流を防ぐ拡散プレートを装着しており問題はない。また、温度についても小川式パッシブサンプラーでは温度の項を入れているが常温ではほとんど影響がないのでここでは、考慮してない。

風の影響については、室内実験の鉛直、水平分布（図1-2(b)）の結果から鉛直の3のdownsideと水平のb-2とc-2のleftsideはファンの風を直接受けているようで他の水平、垂直のパッシブサンプラーの吸着量より多かった（図1.2(b) グレーにハッチしたパッシブサンプラー）。これは、水銀玉から揮発した水銀ガスが水銀発生装置に装着したファンによって上記の方向にガスルームとして運ばれた結果であり、このような場合は両面の水銀パッシブろ紙への吸着量の平均値で処理を行う。パッシブサンプラーの特にaの系列は、入り口横のSR値算出用(reg. position)の吸着量



図1.4 低濃度での曝露試験結果とSR値の推移

とほぼ同じであり、チャンバー内の水銀濃度はほぼ均一に分布していることが明らかである。

以上の曝露試験結果より、高濃度（ASGM地域等）で用いるSR値は、 $\phi 15 \text{ mm}$ と $\phi 25 \text{ mm}$ パッシブろ紙でそれぞれ、XXXXXXXXXXとXXXXXXXXXXと推定できた。

（４）過去の野外観測例との比較

これまで、パッシブサンプラー法で得た水銀吸着量の値を用いて大気中水銀濃度を求める換算式が完成していなかった。そのため一定量の大气を吸引することで大気中水銀濃度を観測するアクティブサンプラー法と大気に曝露するパッシブサンプラー法を並行して測定し、両者の関係から、パッシブサンプラー法で得た水銀吸着量を大気中水銀濃度に換算していた。今回（３）で推定したSR値について、これまでの野外観測の結果を検証し、野外実装に向けての問題点の検討を行った。

これまでに研究代表者らがアクティブサンプラー法とパッシブサンプラー法を用いて高濃度域、低濃度域の大気中水銀濃度を観測した結果を式（２）に代入して大気中水銀濃度を求めた（表 1.2(a)）。大気中水銀濃度が高濃度の地域（インドネシア等）と低濃度の地域（モンゴル、日本）について示した。インドネシアではアクティブサンプラー法の濃度はパッシブサンプラー法の 0.8～1.1 倍（ $\phi 15 \text{ mm}$ の場合）であり、アクティブサンプラー法の約15%以内に収まっていた。一方、モンゴルや日本での大気中水銀濃度は、7.3～15 倍（ $\phi 15 \text{ mm}$ の場合）となり、低濃度域ではアクティブサンプラー法とパッシブサンプラー法での大気中水銀濃度に大きな差があることが分かった。曝露日数が1日程度である場合、大気中水銀濃度が高濃度域の場合は野外実装の可能性が示されたが、低濃度域でのSR値の適用にはさらなる検討が必要であることが示された。

表 1.2 野外実装により、パッシブサンプラーと SR 値を用いて求めた大気中水銀濃度とアクティブサンプラーを用いて求めた大気中水銀濃度の比較



（５）パッシブサンプラーの野外実装

上述（１）から（４）より得た結果をもとに、高濃度地域としてインドネシア ASGM 活動地域及び周辺地域（20か所、2回）、低濃度地域としてアラスカ森林域（アラスカ大学フェアバンクス校、

演習林内) (17 m 鉛直タワー 10 か所)、南極昭和基地 (平面30か所および10か所、2地点)、富山県射水市内 (平面30か所、2回)で野外実装を実施した。また、(4)より、低濃度域での曝露期間が1日程度の場合SR値の適用に検討が必要であることが分かった。そこで高濃度地域での曝露期間は1日、低濃度地域での曝露期間を1から4週間として野外実装を行った。

図1.5には低濃度地域での観測結果である南極昭和基地内の結果を示した。昭和基地内では、昭和基地を離れての野外オペレーションが組まれていたため、2021年12月に基地内約30か所にパッシブサンプラーを設置し、回収は1月下旬となった。同時に基本観測棟にアクティブサンプラー (水銀モニター (日本インスツルメンツ社製、AM-5))を用いて大気中水銀を1か月に亘り観測した。基本観測棟の水銀モニターによる大気中水銀濃度の平均±標準偏差 (最小-最大)は、 1.01 ± 0.21 ($0.36-1.83$) ng/m^3 であった。これまで他国の南極基地で観測された大気中水銀濃度は、内陸部で 0.69 ± 0.35 ¹⁷⁾、沿岸 0.9 ± 0.3 ng/m^3 ¹⁸⁾である。昭和基地は南極大陸沿岸部に位置しており、Sprovieri et al.¹⁸⁾と同様であった。水銀パッシブろ紙に吸着した水銀量を、水銀モニターから得た大気中水銀濃度を外挿した結果 (図 1.5 (a))と本研究で導出したSR値による計算式から求めた結果 (図1.4 (b))を比較した。その結果、SR値による計算式から求めた結果で大気中水銀濃度が高濃度になる傾向がみられた。

同じ地点で比較すると、パッシブサンプラーとSR値から得た大気中水銀濃度 ($\phi 25$ mm と $\phi 15$ mm でそれぞれ 3.43 、 3.76 ng/m^3)がアクティブサンプラーから得た大気中水銀濃度 (0.97 ng/m^3)の 3.4 、 3.9 倍となった (表1.2(b))。南極昭和基地では曝露期間が28日と長期であった。水銀パッシブろ紙が、地点によっては金の蒸着が剥離したようになっているものがあった。天候、曝露期間等についてはさらなる検討が必要であろう。

全体の傾向からは、比較的大気中水銀が高濃度となった地点 (図1.5 赤文字)は、昭和基地内に電力を供給する発電機棟、大型レーダー (PANSY)用発電小屋、焼却施設付近で大気中水銀濃度が高濃度となる傾向であった。曝露期間における風向・風速 (気象庁による観測データの提供を受けた)の解析を行うと、北北東風が卓越していた。大気中水銀濃度が高濃度となった地点について、風上側と風下側でパッシブサンプラーを設置したが、風上側では比較的濃度が低く、風下側で高濃度となる傾向がみられた。低濃度域であってもパッシブサンプラーが現場の大気中水銀濃度を反映していることが確認できた。

アラスカの森林域で観測した大気中水銀濃度の鉛直分布では、地上付近 (0.93 ng/m^3)に対して、15 m の高さ付近で大気中水銀濃度が高濃度 (3.26 ng/m^3)となるプロファイルを示した。富山県射水市における結果では、大気中水銀濃度は、 $0.90 \sim 2.76$ ng/m^3 の間で変動した。富山県射



図 1.5 2022 年 1 月、南極昭和基地で観測した大気中水銀濃度の平面分布。単位 ng/m^3 。
(a) アクティブサンプリング法から外挿、
(b) SR 値を求めて濃度を計算。赤字は水銀発生源と考えられる、焼却場、発電所近傍

水市では大気中水銀の排出源と考えられる、焼却場や火力発電所付近で大気中水銀濃度が高くなるという明確な傾向はみられなかった。これは調査期間中の風向・風速が常時一定でないことが原因と考えられる。富山県射水市でのパッシブサンプラーの設置地点は、付近の影響を受けにくいと考えられる、社寺内等を選定した。しかし昭和基地とは異なり、都市域での調査であるため自動車の走行や人間活動の影響を受けている可能性も十分考えられる。

低濃度域として、南極昭和基地（曝露期間28.1日）、アラスカの森林域（7.88日）、富山県射水市（14.0日）で実環境での実装を行った。パッシブサンプラー法とアクティブサンプラー法から得た大気中水銀濃度の比を求めるとアラスカおよび富山県ではそれぞれパッシブサンプラー法がアクティブサンプラー法と比較すると、 $\phi 25\text{ mm}$ では1.1、0.6倍、 $\phi 15\text{ mm}$ では1.2、0.6倍、となった。一方、昭和基地では3.4（ $\phi 25\text{ mm}$ ）、3.9（ $\phi 15\text{ mm}$ ）倍（表1.2(b)）となった。低濃度域では曝露期間がおおむねアクティブサンプラー法の2倍以内に収まることが分かった。

高濃度地域で対象としたインドネシア中央スラウェシ州の州都パルでは、ASGM活動地域および直線距離で約10 km 圏内の地点にパッシブサンプラーを約20か所設置した。地点毎の大気中水銀濃度の特徴を捉えることができた。

インドネシアで大気中水銀濃度を観測した結果の一部を図0.3 に示した。研究代表者らが2023年度に調査を行った結果、大気中水銀濃度は $11.1\sim 496\text{ ng/m}^3$ の範囲で変動した（図0.3(a)）。特にASGM活動現場付近で高濃度となり（ 496 ng/m^3 ）、ASGM活動地域から最も遠方となる市街地の西側の地点では $10\sim 20\text{ ng/m}^3$ 程度となった（図0.3(a)）。高濃度水銀排出源であるASGM活動現場からの距離に応じて大気中水銀濃度が減衰する様子を捉えることができた。高濃度域での野外実装を通して、パッシブサンプラーにSR値を適用して簡易に大気中水銀濃度が把握可能であることを確認した。

さらに、研究代表者らが2010年に同地点で調査を行った結果（平均値±標準偏差）（図0.3(b)）と比較すると、2023年調査で大気中水銀濃度が低濃度となる傾向がみられた。2023年調査時には、ASGM活動現場での操業も見られたが、一方で精錬場を放棄したと見られる場所が多く目についた。2013年以降、大規模金採掘業者が採掘権を獲得したことで、大規模な採掘操業も開始され、水銀を用いたASGM（人力小規模金採掘）活動自体が縮小傾向にある可能性も考えられた。

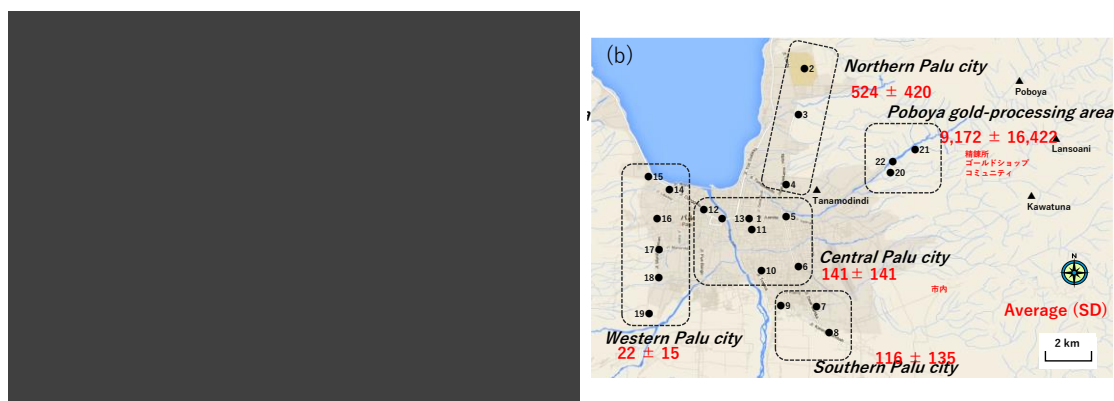


図 0.3 インドネシアパルにおける大気中水銀濃度の平面分布
(a) 2023年 (b) 2010年(エリア別平均水銀濃度を示した(図中赤字))

インドネシアでは、現地ASGM活動従事者の協力が得られず、ASGM活動地域内にアクティブサンプラーをの設置が不可能であった。表1.2にはタドラコ大学（カウンターパート研究者の所属する大学）内で観測を行った結果を示した。アクティブサンプラー法による大気中水銀濃度は 3.07 ng/m³ であった。パッシブサンプラー法がアクティブサンプラー法と比較してφ25 mmとφ15 mmでそれぞれ、2.3、1.3 倍となり（表1.2 (b)）、（4）に示したように低濃度域で曝露期間が短い場合と同様の結果であった（表1.2 (a)）。しかし、表1.2に示したように、高濃度で曝露期間が短い場合は、パッシブサンプラー法とアクティブサンプラー法の比較から、0.8～1.1倍（φ15 mm）に収まったことから、精度よく大気中水銀濃度を観測可能である。

以上、野外実装の結果から、本研究で開発したパッシブサンプラーを使用すれば大気中水銀濃度を低濃度から高濃度域までその変動を捉えることが可能であった。水銀パッシブろ紙への水銀吸着量が破過することには注意が必要である。しかしながら室内試験と比較して、野外実装における曝露期間については環境の要因があると考えられた。現時点では約1～2週間の曝露での運用が必要である。

表 1.3 パッシブサンプラー作成に必要な費用

サンプラー	本体	取り付け用器具	ろ紙(充填剤)	合計額	
本研究で開発したサンプラー	φ25	6,270	190	305	6,765
	φ15	4,387	190	376	4,953
T社市販品*	—	12,600	3,600	750	16,950

T社市販品はろ紙ではなく、充填剤として販売

また、簡便に観測を行うためには、コストを抑えたサンプラーにする必要がある。本研究で用いたパッシブサンプラーについて、コスト評価を行った（表1.3）。計算の範囲は、本体、取り付け金具、水銀パッシブろ紙とした。本体はテフロン製の丸棒を加工して作成した。取り付け用器具として、雨除けシェルター、パッシブサンプラー本体を固定するホルダを用いた。水銀パッシブろ紙は石英繊維ろ紙にスパッタリング装置を用いて金被膜を作成した。φ25 mmとφ15 mmのパッシブサンプラーで、それぞれ 6,765円、4,953円となった。T社市販品は、16,950 円であり、本研究で開発したパッシブサンプラーは市販品に比べて 29～40 % のコストで作成することが可能であった。さらに、一度使用した水銀パッシブろ紙の再利用可能性について検討した（図1.6）。新たに作成した水銀パッシブろ紙（図1.6 新）と再利用した水銀パッシブろ紙（図1.6 再）をそれぞれ4枚、大気中水銀濃度が低濃度の環境に曝露させて吸着量の変化を検討すると吸着量は0.9～1.1 倍の範囲であった。水銀パッシブろ紙について再利用が可能であることも確認した。本研究で開発したパッシブサンプラーは本体も含めコストも抑えた設計となっており、今後の社会実装に期待できる。



図 1.6 水銀パッシブろ紙を再利用した場合の吸着量の変化

(6) モバイル型水銀計を用いた観測

モバイル型水銀計を車載し、GPSで位置情報を確認しながら、ASGM活動地域およびその周辺域で野外観測を行い、市街域における大気中水銀濃度を把握した。GPS機能を搭載したモバイル型水銀計を車載することで市域全体の大気中水銀濃度の観測が可能となった。また、大気の吸引時間はおおむね300秒(0.5L/min)とすることで十分大気中水銀濃度の観測が可能であった。

本研究で得られた解析例を図1.7に示した。本研究で用いたモバイル型水銀計は大気を任意の時間吸引後、測定を行う(約2分)。航続中の自家用車に車載して観測しているため、モバイル型水銀計が測定を行う間については、連続的に観測値を得ることはできない。しかし、法定速度での航行で市域全体の大気中水銀濃度を把握することが可能であった。本研究で調査を行ったインドネシアのパル市での大気中水銀濃度は、1.29から、1320 ng/m³の範囲であった。



図 1.7 GPS 機能付きモバイル型水銀計を車載して大気中水銀濃度を観測し Google earth 上に表示した例。単位 ng/m³

②水銀の吸入由来曝露量の推定法の確立

ここでは、対象とする住民集団の吸入曝露量を如何に推定するかにより焦点を当てて研究を進めた。ASGM活動はその場所により、複数の作業場が集積している場合、家の庭先で家庭内作業場を設けている場合など規模や形態が異なる。ここでは、異なる規模のASGM地域2地点を対象とした。2つの異なる規模のASGM地域として、①ASGM活動地域、ASGM従事者等のコミュニティがある地域、市街域が存在するとした集合型ASGMと②家庭単位でASGM活動を行う場合は分散型ASGMと定義した(図0.4)。

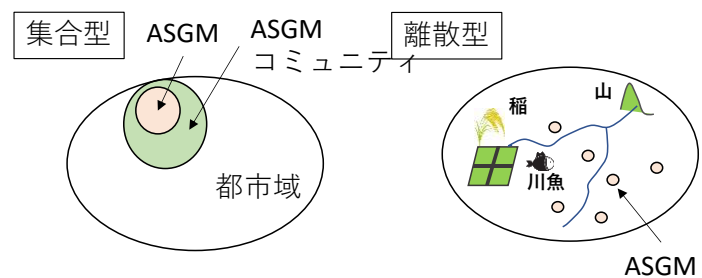


図 0.4 異なる規模の ASGM サイト例

これらの2地点を対象として現地調査から大気中水銀濃度を収集し、リスク評価を行った。

リスク評価には曝露濃度と無影響濃度(参照濃度)の比から推定する方法(Hazard Quotient, ハザード比)を用いる。HQはEC/RfCとして示し、ここで、ECは平均曝露濃度、RfCはReference of Concentration(参照濃度)である。RfCの値はUSEPA IRIS⁸⁾の値を援用した。

平均曝露濃度は同一の場所に一人の人物が年間を通して生活するとして、

$$EC = C \times ET \times EF \times ED / AT \quad (3)$$

として推定できる。

ここで、 EC : 平均曝露濃度 (ng/m³)、 C : 曝露濃度 (ng/m³)、 ET : 曝露の継続時間 (hours/day)、 EF : 曝露の生じる対象事象の頻度 (day/year)、 ED : 曝露期間 (year)、 AT : 平均化時間 (ED×365 days/year×24 hours/day)である。

しかし、一人の人物が複数の場所に滞在したとした場合、 EC (暴露濃度) はそれぞれの滞在環境 (微環境: MicroEnvironment ; ME) における暴露濃度の平均値について滞在時間で重みづけして求められ、式 (4) で示される。

$$EC = \sum_{i=1}^n (C_i \times ET_i \times EF_i) \times ED / AT \quad (4)$$

ここで、 EC : 平均曝露濃度 (ng/m³)、 C_i : ME_i における大気中水銀濃度 (ng/m³)、 ET_i : ME_i における曝露の継続時間、 EF_i : ME_i における曝露の生じる対象事象の頻度 (days/year)、 ED : 曝露期間 (year)、 AT : 平均化時間 (hours) であり ($ED \times 365$ days/year×24 hours/day) である¹⁸⁾。

平均曝露濃度の推定には、現地カウンターパート研究者を通して情報を得て、ASGM活動に関係する人々の行動パターンなど生活実態を把握した。

① 集合型ASGM、② 分散型ASGM地域それぞれにおいて、リスク評価の対象者を金精錬従事者、ゴールドショップ店員、ASGM付近居住者、市街地域居住者の4グループに分類した。対象者が生活する空間の大気中水銀濃度を、モバイル型水銀計、アクティブサンプラー法、パッシブサンプラー法を用いて観測し、その濃度範囲を推定した(表

表 1.4 異なる規模の ASGM 活動地域における大気中水銀濃度を整理した例

パラメータ	値の区分*	単位	値もしくは確率論的な関数**	方法***	摘要
暴露濃度 (EC)					
集合型ASGMサイト					
精錬所内	D	ng/m ³	4,081	a	1秒値であり平均値とした。
ゴールドショップ	-	-	-	-	データの収集が不可能であった。
コミュニティ地区	P	ng/m ³	対数正規分布 幾何平均値 5.11 幾何標準偏差 1.70	b	Nakazawa et al, 2016 の知見よりデータセットが対数正規分布していると仮定した。
市街地	P	ng/m ³	対数正規分布 幾何平均値 4.23 幾何標準偏差 1.56	b	Nakazawa et al, 2016 の知見よりデータセットが対数正規分布していると仮定した。
分散型ASGM地区					
精錬所内	D	ng/m ³	1,300	a	1秒値であり平均値とした。
ゴールドショップ	D	ng/m ³	177×10 ³	a	1秒値であり平均値とした。
コミュニティ地区	P	ng/m ³	対数正規分布: 幾何平均値 2.46 幾何標準偏差 1.37	c,d	Nakazawa et al, 2016 の知見よりデータセットが対数正規分布していると仮定した。
市街地	-	-	-	-	市街地は存在しない。

* D 決定論値, P 確率論値

** 確率論値 (P) については、濃度を対数変換して求めた値

*** (a) モバイル型の水銀計 (高濃度用), (b) モバイル型の水銀モニター (低濃度用) (c) アクティブサンプリング法 (d) パッシブサンプリング法

1.4)¹³⁾。ASGM活動地域によっては現地の協力が得られない場合もある。そのような場合には別のASGM活動地域からの値や知見を援用した。

MEi における曝露の継続時間 (**ETi**) の推定には、現地カウンターパート研究者から情報を得て、ASGM活動に関係する人々の行動パターンなど生活実態を把握した。当初、質問紙を用いた方法の検討を行った。しかし、ASGM活動自体が違法操業であるということもあり、ASGM従事者から協力が得られないことが、現地カウンターパート研究者との議論でわかった。そこで本研究ではASGM活動地域に居住する知人等との会話から推定（聞き取り調査）する方法を用いた（表1.5）。ま

た、個人曝露用パッシブサンプラーの開発（図0.1）を行ったが、同様の理由から、現地ASGM活動に関係する人々に依頼しての濃度推定はできなかった。

パラメータには変動がある。そのため、各パラメータについて、決定論的解析を行うか、確率論的解析を行うかについて検討した（表1.4 および 表1.5）。確率論的解析を用いるパラメータについては、モンテカルロシミュレーションを実施した。モンテカルロシミュレーションを用いて議論する場合、95パーセンタイル値が合理的最大曝露量としてリスク評価に用いられることが多い。ここでも95パーセンタイル値を求めてリスクの判定に用いた。シミュレーションにはCrystal Ball software (Oracle Co., KKE Inc., Japan) を使用した。サンプラー手法はラテン方格サンプラーメソッドを用いた¹⁶⁾。①集合型ASGMの場合、金精錬従事者、ゴールドショップ店員、ASGM付近居住者、市街地域居住者でそれぞれ吸入由来のヒト健康リスクが懸念された。一方、②離散型ASGMの場合、金精錬従事者、ゴールドショップ店員に吸入由来のヒト健康リスクが懸念された（図1.8）。

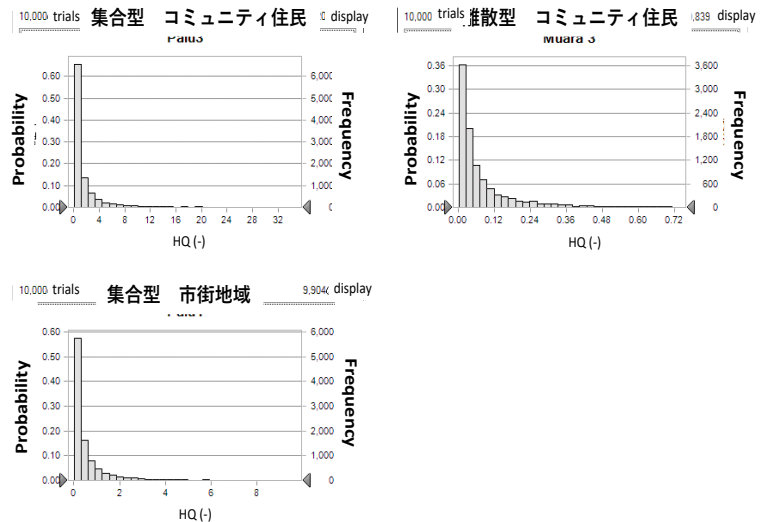


図 1.8 確率論的解析手法を用いてリスク (HQ) を推定した例

表 1.5 聞き取り結果から得られた ASGM 活動に関わるグループの居住空間およびその滞在時間

③水銀の吸入由来曝露のリスクスクリーニング評価手法の確立

上記①では、環境大気中水銀濃度を簡易に精度よく把握するパッシブサンプラーを確立した。また②では、異なる規模のASGM活動地域でのリスク評価の枠組みを構築した。

本研究で開発したパッシブサンプラーに使用する水銀パッシブろ紙作成にかかる費用は305～376円/枚で、安価で

曝露の継続時間 (ET: (hours/day))				
Person	Group	Type*	居住空間 : hours/day	
集合型ASGM				
金精錬従事者	1	D	金精錬場 :24	
ゴールドショップ店員	2	-	(データなし)	
コミュニティ居住者	3	D	コミュニティエリア:24	
市街地居住者	4	D	市街地: 24	
離散型ASGM				
金精錬従事者	1	D	金精錬場 :24	
ゴールドショップ店員	2	D	ゴールドショップ :8 市街地: 16	
コミュニティ居住者	3	D	コミュニティエリア:24	
市街地居住者	4	-	(市街地が存在しない)	

* D 決定論的解析

ある。また、ろ紙であるため、国際郵便（EMS）等で容易に調査地域に送付することが可能である。研究者の到達が難しい場所であっても、現地協力者を確保することができれば、大気中水銀濃度の把握が可能になる。こうして簡便に精度よく大気中水銀濃度を把握しリスク評価を行うことで、大気中水銀に由来するヒト健康リスクに関する知見の収集が可能となる。観測からリスク評価までを一連のパッケージとして、世界のASGMの調査サイトに適用できるような、包括的にASGM由来のリスクをスクリーニング評価するフレームワークを構築できた。

5. 研究目標の達成状況

①環境媒体中水銀濃度の観測・分析法の開発

大気中水銀濃度を簡便に観測する方法として、大気中水銀パッシブサンプラーの開発を進めた。室内曝露試験により沈着速度（sampling rate SR）を推定した。野外実装した結果、水銀モニター等のアクティブサンプラーと比較してその濃度が15%以内に収まることを確認した（曝露濃度が5,500 ng/m³以上で曝露時間が6時間から24時間の場合）。以上より、ASGM地域のような大気中水銀濃度が高濃度地域での平面的広がりが容易に高精度の観測が可能となった。また個人の水銀曝露量を推定するため、バッジ式パッシブサンプラーも作成した。

さらに、モバイル型の水銀計（EMP3 Gold+）を車載し、移動しながら約5分に1回、大気中水銀濃度の観測を行った。また、大気中水銀濃度を平面的に把握することでゴールドショップからの大気中水銀濃度の減衰を明らかにした。気象データが入手可能であった地点については、風向風速との関係を検討した。その結果、風下地点では水銀パッシブサンプラーろ紙に吸着する水銀の吸着量が増加した（室内実験でも同様であった）。低濃度地点であってもパッシブサンプラー自体が高感度であることを確認した。

本研究では目標としていた、高濃度域の大気中水銀が観測されるASGM地域だけでなく、低濃度域での観測を可能にした。その結果、当初想定していた大気中水銀が高濃度の地域だけでなく、開発したパッシブサンプラーを用いればより広い濃度範囲での観測が可能となった。本研究において最も成果が得られた点である。

②ASGM由来水銀リスク評価のための枠組みの構築および曝露量の推定

①で開発したパッシブサンプラーおよび、モバイル型の水銀計を用いて大気中水銀の観測を行った。その上でモンテカルロシミュレーションを用いた、水銀吸入曝露に由来するヒト健康リスク評価を行った。

異なる規模のASGMを取り上げ、ASGMに由来するヒト健康リスク評価の対象グループを4グループに分類することで、ASGMに由来するヒト健康リスク評価を実施するための調査の枠組みを確立することができた。パッシブサンプラーによる観測に係るコストを推定し、市販のパッシブサンプラーと比較して安価に調査が可能であることを明らかにした。また、用いる水銀パッシブろ紙の再利用が可能なのも確認しており、より安価に調査が実施できる。今後、パッシブサンプラーに用いるろ紙を国際郵便で送付し、現地協力者に観測を依頼することが可能である。研究者らが現地に赴くことが難しい場合でも大気中水銀濃度に関する知見を得ることが可能である。

これにより、得られた大気中水銀濃度からリスク解析を実施することが可能となった。大気中水銀に由来するリスクスクリーニング評価を行うためのプロトタイプモデルを完成させた。現地協力者から個別ASGM地域の状況に即した生活状況に関する情報を得ることができればより詳細なリスク評価も可能

であろう。

以上のように本研究期間にプロトタイプモデルが完成した。研究代表者らが所属する富山県立大学とタデュラコ大学はMoUを締結している。これまでも共同研究行ってきたタデュラコ大学の研究者らにパッシブろ紙を郵送し大気中水銀調査を行い送り返してもらう予定である。これらを通して本プロトタイプモデルの運用上の問題点を精査する予定である。

6. 引用文献

- 1) 環境省 環境保健部 環境安全課, 水俣病の教訓と日本の水銀対策, 2011.
- 2) Bose-O'Reilly, S., Lettmeier, B. G., Roeder, U., Siebert, Drasch, G., Mercury in breast milk - A health hazard for infants in gold mining areas?, *Int. J. Hyg. Environ. Health*, 2008, 211, 615-623.
- 3) Castilhos, C.Z., Rodrigues-Filho, S., Rodrigues, A. P. C., R., Villas-Boas, R.C., Siegel, S., Veiga, M. M., Beinhoff, C. Mercury contamination in fish from gold mining areas in Indonesia and human health risk assessment, *Sci. Total Environ.*, 2006, 368(1), 320-325.
- 4) Castilhos, Z., Rodrigues-Filho, S., Cesar, R., Rodrigues, P. A., Villas-Boas, R., Iracina de Jesus, Lima, M., Faial, K., Miranda, A., Brabo, E., Beinhoff C., Santos, E. Human exposure and risk assessment associated with mercury contamination in artisanal gold mining areas in the Brazilian Amazon, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2015, 22, 11255-11264.
- 5) Nakazawa, K., Nagafuchi, O., Kawakami, T., Inoue, T., Yokota, K., Serikawa, Y., Cyio, B., and Elvince, R. Human health risk assessment of mercury vapor around artisanal small-scale gold mining area, Palu, Central Sulawesi, Indonesia, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 124, 155-162, 2016.
- 6) 永淵 修, 中澤 暦, 井上隆信, Elvince Rosana, 川上智規, 尾坂兼一, 金藤浩司 インドネシアスマトラ島ブンクル州における極小規模金採掘・精錬地区の環境媒体中水銀濃度とそのヒト健康リスク評価 環境科学会誌, 31 (2) : 43-58, 2018.
- 7) UNEP Global mercury assessment 2018
- 8) USEPA IRIS [Advanced Search \(epa.gov\)](https://www.epa.gov/iris/advanced-search) 2023
- 9) WHO preventing disease through healthy environments exposure to mercury a major public health concern [9789240023727-eng.pdf \(who.int\)](https://www.who.int/publications/m/item/preventing-disease-through-healthy-environments-exposure-to-mercury-a-major-public-health-concern)
- 10) Asano S., K. Eto, E. Kurisaki, H. Gunji, K. Hiraiwa, M. Sato, H. Sato, M. Hasuike, N. Hagiwara and H. Wakasa (2000) Acute inorganic mercury vapor inhalation poisoning. *Pathology International*, 50 (3), 169-174.
- 11) 吉崎仁志 水銀に関する水俣条約とその動向に係る概説、廃棄物資源循環学会誌, 32 (5) 327-335, 2021.
- 12) 國木里加、川上智規、加賀谷重浩、井上隆信、Elvince Rosana, 永淵 修. 大気中の水銀濃度の測定～パッシブサンプラーの開発～, 環境工学研究論文集 46 355-359.
- 13) Nakazawa, K., Nagafuchi, O., Kawakami, T., Inoue, T., Elvince, R., Kanefuji, K., Nur, I., Napitupulu, M., Basir-Cyio, M., Kinoshita, H., Shinozuka, K. Human health risk assessment of atmospheric mercury inhalation around three artisanal small-scale gold mining areas in Indonesia, *Environmental Science: Atmospheres* 1(6) 423-433, 2021.
- 14) 木下 弾、永淵 修、中澤 暦、横田久里子. 自由対流圏における大気中水銀の起源と輸送経路の関係 -富士山体における観測-, 環境科学会誌 29 (6) : 275-282, 2016.
- 15) McLagan D.S, Mitchell C.P.J., Huang, H., Lei Y.D., Cole A.S., Steffen, A., Hung, H.,

- Wania, F. A high-precision passive air sampler for gaseous mercury, *Environmental Science & Technology letters*, 2016, 3, 24-29.
- 16) Angot H., Dion, I., Vogell, N., Legrand, Michel., Magand, O., Dommergue, A., Multi-year record of atmospheric mercury at Dumont d'Urville, East Antarctic coast: continental outflow and oceanic influences., *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16, 8265-8279, 2016.
- 17) Sprovieri, F., Pirrone, N., Hedgecock, I.M., Landis, M.S., Stevens, R.K., Intensive atmospheric mercury measurements at Terra Nova Bay in Antarctica during November and December 2000, *Journal of Geophysical research-atmospheres* 107 (D23) 4722
- 18) US EPA, Guiding Principles for Monte Carlo Analysis. United States Environmental Protection Agency, EPA/630/R-97/001, <https://www.epa.gov/sites/production/files/2014-11/documents/montecar.pdf>
- 19) US EPA Risk assessment guideline for superfund volume I: Human health evaluation manual (part F, Supplemental guideline for inhalation risk assessment) 2009.

Ⅲ. 研究成果の発表状況の詳細

(1) 誌上発表

<査読付き論文>

【サブテーマ1】

- 1) K. Nakazawa, O. Nagafuchi, T. Kawakami, T. Inoue, R. Elvince, K. Kanefuji, I. Nur, M. Napitupulu, M. Basir-Cyio, H. Kinoshita, K. Shinozuka (2021), Human health risk assessment of atmospheric mercury inhalation around three artisanal small-scale gold mining areas in Indonesia, Environmental Science: Atmospheres 1(6) 423-433. DOI: 10.1039/d0ea00019a, Environmental Science: Atmospheres.

(2) 口頭発表 (学会等)

【サブテーマ1】

- 1) Koyomi Nakazawa, Osamu Nagafuchi., Human health risk assessment of mercury vapor around ASGM area -perspective from field measurement, Partner Events of Eco Balance, Mercury Legacy in Artisanal and small-scale gold mining, 2022
- 2) Kazuki Oura, Koyomi Nakazawa, Osamu Nagafuchi, Shigejiro Yoshida, Kenshi Tetsuka, Seiichi Kanetani., Mercury concentrations in tree rings observed at Yakushima island., Japan Geoscience Union, 2023.
- 3) Koyomi Nakazawa, Osamu Nagafuchi, Satoshi Imura, Tomoaki Watanabe, Akihiro Mitsui., Fluctuation of atmospheric mercury concentration observed at Syowa station, Antarctica during January 2022, Japan Geoscience Union, 2023.
- 4) Osamu Nagafuchi, Koyomi Nakazawa, Kazuki Oura, Ken' ichi Shinozuka, Tetsuo Sueyoshi, Masanobu Yamamoto, Tomoaki Watanabe, Akihiro Mitsui, Time-series variations for Gaseous Elemental Mercury (GEM) from northern Pacific to the Arctic Ocean in the Summer to early Autumn of 2022, Japan Geoscience Union, 2023.

(3) 「国民との科学・技術対話」の実施

【サブテーマ1】

- 1) 雲雀丘学園高等学校 one day college 「フィールド調査の結果から環境問題について考えてみよう」 (主催: 雲雀丘学園高等学校、2022年7月4日、雲雀丘学園高等学校 観客約30名) にて講演
- 2) 富山県高教研大会地理部会 「南極地域観測隊 (夏隊) に参加して」 (主催: 富山県高教研大会地理部会、2022年10月4日、富山中部高校 観客約50名) にて講演
- 3) KNB 女性セミナー 10月例会 「南極地域観測隊 (夏隊) での生活とフィールドワーク」 (主催: KNB女性セミナー事務局、2022年10月21日、オークスカナルパークホテル富山 観客約120名) にて講演
- 4) いきいき友の会 講演会 「南極でのフィールドワークと生活～第63次観測隊に参加して～」 (主催: 富山県社会福祉協議会、2023年3月17日、富山県総合福祉会館 (サンシップとやま 福祉ホール) 観客約80名) にて講演
- 5) イタイイタイ病資料館 春の特別講演会 「人の生活と環境問題-フィールドワークからみえてくること-」 (主催: 富山県立イタイイタイ病資料館、2023年4月29日、富山県立イタイイタイ病資料館 2階 交流学習ルーム 観客約50名) にて講演

(4) マスコミ等への公表・報道等**【サブテーマ1】**

- 1) 富山新聞（2022年8月24日、22頁、「水銀調査で世界を巡る」）

(5) 本研究費の研究成果による受賞

特に記載すべき事項はない。

(6) その他の成果発表

「大人でもたくさんワクワクできる」北日本新聞社タウン誌 まんまる217号、pp20-22、2022年6月

「憧れの南極調査が、現実になるとき」神戸女学院大学広報誌 VISTAS 42号、pp9-20、2022年11月

「本学講師、南極地域観測隊に参加」富山県立大学広報誌 TPU news 133号、pp2-3、2022年7月

IV. 英文Abstract

Mercury pollution and its comprehensive risk analysis in ASGM site

Principal Investigator: Koyomi Nakazawa

Institution: Toyama Prefectural University

5180, Kurokawa, Imizu City, Toyama, JAPAN

Cooperated by: Fukuoka Institute of Technology, Japan

[Abstract]

Key Words: Artisanal small-scale gold mining (ASGM), Mercury passive sampler, Atmospheric mercury, Human health risk analysis, Inhalation of mercury

Even in very small amounts, mercury has the harmful effects on organisms and humans. The serious problems of mercury exposure to humans are oral exposure through ingestion of mercury-containing foods and inhalation of mercury vapors. However, due to the cost of atmospheric mercury monitoring, a limited number of atmospheric mercury has been reported. These reports are monitored at one observation point and represent the concentration of observation area. Most of cases we could not argue the regional distribution of atmospheric mercury concentration. As a result, regional discussion of inhalation-derived exposure and human health risk has not many reported. In this study, we focused on atmospheric mercury and developed a mercury passive sampler which is a simple and can be used to determine atmospheric mercury concentrations regardless of the location of study area. Sampling Rate (SR) were obtained both from indoor atmospheric mercury exposure tests and field survey. The cost of our passive sampler was 20 ~ 40 % of that of a commercial product. Based on the field measurements of atmospheric mercury concentrations, the human health risk assessment via inhalation framework has developed. Our passive sampler is a method using quartz filter paper. Therefore, we will be able to send the sampler via EMS or airmail if we obtain the collaborator where we want to know the atmospheric mercury concentration. The prototype of atmospheric mercury concentration monitoring kit and risk analysis method has developed.