



職人による小規模な金採掘地域周辺の水銀の動態、カマリネス・ノルテ、フィリピン

富安隆¹・安松空¹・児玉谷仁¹・神崎亮¹・竹中千里²・村尾聡³・宮川修一⁴・野中健一⁵・池口明子⁶・イアン・A・ナバレテ

受理日: 2021年9月23日 / 受理日: 2022年10月3日 ©

The Author(s), under a Exclusive license to Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2022

概要

職人による小規模金採掘 (ASGM) 活動によって放出および放出された水銀の動態を解明し、マンブラオ湾周辺の大气、土壌、水、堆積物中の水銀の分布、湾の生態系への影響を推定する、カマリネス・ノルテ、フィリピンが調査されました。ASGM の操業では水銀を使用して鉱石から金を抽出し、湾の東岸側に位置しています。サンプリングは 2017 年 8 月と 2018 年 9 月に実施されました。サンプルは、総水銀 (T-Hg) および有機水銀 (org-Hg) 濃度、総有機炭素 (TOC) 含有量、および化学組成の測定に使用されました。東岸側の大气水銀濃度は 6.1 ~ 25.8 ng m⁻³ で、西岸側で観測された 1.4 ~ 9.9 ng m⁻³ の値よりも有意に高かった。西岸側と東岸側の森林土壌中の T-Hg の平均濃度は、それぞれ 0.081 ± 0.028 mg kg⁻¹ と 0.496 ± 0.439 mg kg⁻¹ であった。東岸側の土壌における T-Hg の鉛直分布では、表層近くで高濃度が観測された。海底堆積物中の T-Hg の垂直方向の変動については、河口付近でより高い値が観測され、コア サンプルの垂直方向の変動は、水銀濃度が地表に向かって増加していることを示していました。堆積物中の T-Hg の最高濃度 9.5 mg kg⁻¹ は、この地域のバックグラウンド レベルよりも 2 桁高く、河口近くで見つかりました。T-Hg、org-Hg、および TOC レベルは正の相関関係を示し、河川が湾内の T-Hg および org-Hg の主な供給源であることを示唆しています。日本の魚および甲殻類の規制レベルである 0.4 mg kg⁻¹ を超える水銀含有量を含む魚のサンプルは 42 のサンプルのうち 1 つにすぎませんが、魚のサンプル中の org-Hg の割合は 91 ± 18% でした。ASGM 活動によって周囲に放出された水銀は、メチル水銀に変換され、湾の生態系に影響を与える可能性があります。

キーワード 水銀汚染 · 土壌 · 堆積物 · 魚類 · 有機物 · フィリピン

担当編集者: Severine Le Faucheur

序章

*富安 隆

tomy@sci.kagoshima-u.ac.jp

- 1 鹿児島大学大学院理工学研究科
〒890-0065 鹿児島県都市部本1-21-35 大学
- 2 名古屋大学大学院生命農学研究科
大学, 名古屋, 日本
- 3 第一工業大学、霧島、日本
- 4 岐阜大学応用生物科学部、
岐阜県
- 5 立教大学芸術学部、東京、日本
- 6 横浜国立大学教育学部、
横浜、日本
- 7 南レイテ島環境科学科
州立大学ヒヌナンガン キャンパス、アンパコン、
Hinunangan, Southern, レイテ島、フィリピン

水銀の毒性は、日本で発生した公害「水俣病」により広く知られています。水俣病の原因となった水銀の化学種は、触媒として使用された無機水銀化合物からの副反応によって生成されたメチル水銀です。工場排水に含まれるメチル水銀が水俣湾に放出され、生態系を通じて濃縮され (Kitamura et al. 1960; 水俣市 2000)、水産物を消費する人々に深刻な健康被害をもたらした (Harada 1995; Ninomiya et al. 1995; Akagi et al. 1998; Harada et al. 1998)。

人力小規模金採掘 (ASGM) は、多くの開発途上国 (Murao et al. 2002a) やフィリピン (例: Ban Toxics! 2011; Macabuhay et al. 2018) で増加しており、主要な金の採掘の 1 つになっています。ソース

今日の人為起源の水銀の量 (UNEP 2013) では、金属水銀を使用して鉱石から金を抽出します。この活動を通じて、金アマルガムを加熱することによって水銀蒸気が大気中に放出され (Straaten 2000; Drake et al. 2001; Oliveira et al. 2004; Kono et al. 2012; Kono and Tomiyasu 2013)、水銀で汚染されたスラグ水系に放出されます。放出された水銀は、表面の水銀濃度の増加を引き起こし、微生物によって取り込まれ、メチル化を受ける可能性があります。フィリピンでは、Hg から MeHg への変換が ASGM サイト周辺の停滞水で観察されています (Corpus et al. 2011)。河川系を介した水銀の輸送も重要な問題です。輸送された水銀は生態系に影響を与え (Mohan et al. 2012)、下流域の人間の健康に影響を与える可能性があるからです。多くの研究が、河川系の水銀汚染は、採鉱廃棄物の排出の結果としての ASGM 活動によって引き起こされることを示しています: アマゾン (Moreno-Brush et al.

2016)、フィリピンのミンダナオ島 (Appleton et al. 1999)、コロンビア北部 (Marrugo-Negrete et al. 2008)、セネガル南東部 (Niane et al. 2014a)、ブル島、インドネシア (Reichelt-Brushett et al. 2017))、マドレ・デ・ディオス、ペルー (Diringer et al. 2015)、コロンビア (Pinedo-Hernández et al. 2015)、西ジャワ、インドネシア (Tomiyasu et al. 2019a, b)。ASGM の労働者とその家族は水銀蒸気にさらされており (Calao-Ramos et al. 2021; Kristensen et al. 2014; Murao et al. 2002b)、近隣および下流のコミュニティの住民は MeHg にひどく汚染された魚介類を消費する可能性がある (Gibb and O'Leary 2014; Murao et al. 2017; Niane et al. 2014a, b)。フィリピンの鉱業コミュニティでは、キッチンでアマルガムを燃やす女性は、男性よりもはるかに高い髪の水銀濃度を示しました (Murao et al. 2002b)。

金採掘における水銀の使用を止めることで、揮発性水銀の吸入を大幅に減らすことができますが、環境中に分散した水銀がなくなるわけではありません。葉/土壌および堆積物は放出された水銀の重要な貯蔵庫であり、汚染された葉/土壌/堆積物は生態系における水銀の継続的な供給源になる可能性があり、汚染された食品の消費による曝露の相対的な重要性が将来的に増加する可能性があることを意味します (例: Murao et al. 2014)。竹中ら (2021) は、葉に蓄積された Hg の一部がフィリピンの森林伐採後に水溶性種に変換されることを発見しました。

水銀を使用した ASGM の活動は違法であることが多く、地域によっても異なるため、この活動の全体像を把握し、排出された水銀が生態系に与える影響を推定するには、地域ごとの詳細な調査が不可欠です。

この研究では、ASGM 活動によって放出および放出された水銀の動態を解明し、その生態系への影響を推定するために、フィリピン、カマリネス・ノルテのマンプラオ湾周辺の大気、土壌、水、および堆積物中の水銀の分布を調査しました。湾。

この地域での ASGM の活動は山岳地帯にあります。

カマリネス・ノルテとパラカーレの国境に近いマンプラオ湾の東海岸にある集落。Samaniego and Tanchuling (2018) は、ASGM 活動からの水銀含有廃棄物が川を流れて Gumaus 湾に流れ込むことを報告した。一方、マンプラオ湾への水銀の流入・分布に関する詳細な報告はない。

マンプラオ湾は内湾であり、排水に含まれる水銀が流入した場合、水銀が長期間滞留することが予想され、生態系への影響はグマウス湾より深刻になる可能性があります。

材料と方法

サンプリング

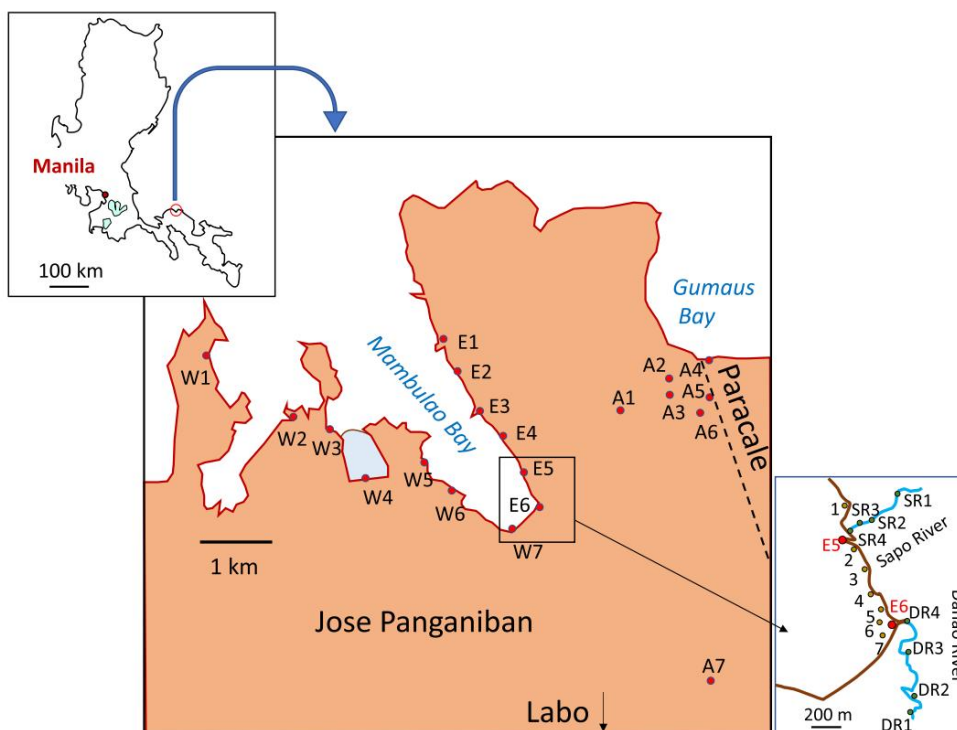
この研究は、フィリピンのカマリネス・ノルテ州の ASGM 地域で実施されました (図 1)。ASGM は、金鉱床が豊富なため、Jose Panganiban、Labo、および Paracale の自治体に集中しています。ASGM サイトでは、従来の方法を使用して鉱石から金を抽出する際に水銀が使用されます。アマルガムと金に結合していない水銀は、パニングによって尾鉱から分離されます。余分な水銀を布に絞って取り除いた後、アマルガムをオープンパンでガソリン空気トーチを使用して燃焼させ、水銀を大気中に放出し、環境および健康上のリスクを引き起こします。水銀で汚染された尾鉱は川に投棄されます。ASGM からの金の年間生産量は、州で 2400 kg と推定されています。この地域の融合プロセスにおける水銀の使用は、詳細に報告されています (Samaniego and Tanchuling 2018; Murao et al. 2019)。この研究のサンプリングポイントを図 1 に示します。サンプリングはマンプラオ湾の海岸に沿って実施されました。E1~E6 は湾の東側、W1~W7 は湾の西側です。A1~A7 は、アクティブな ASGM サイトまたは職場が見つかった場所です。私たちが発見していない他の ASGM サイトが湾の周りに散らばっている可能性があります。

サンプリングは、2017 年 8 月と 2018 年 9 月に実施されました。各サイトで、土壌サンプルは、表面から 2 cm ごとに深さ 10 cm まで収集されました。

海底堆積物のサンプルは、アクリル管 (内径 3.5 cm、長さ 50 cm) で収集されました。コアサンプルの長さは、堆積物の特性、主に粒径に応じて、10~40 cm の範囲でした。得られたコアサンプルは 2 cm ごとにカットし、コンタミを防ぐためにカラムの中央からサンプルを採取しました。川岸から手を伸ばしてスコップで川の土砂を集めました。

土壌と堆積物のサンプルは、シール付きのビニール袋に入れられ、植物防疫法に従って日本の農林水産省から許可を得て日本に輸入されました。持ってきたサンプル

図1 研究を示す地図
範囲



日本に持ち帰ったものを凍結乾燥し、瑪瑙乳鉢で粉碎し、できるだけ早く T-Hg および org-Hg 濃度、全有機炭素 (TOC) 含有量、および土壌/堆積物の化学組成の測定に使用しました。

水サンプルの温度、pH、および電気伝導度は、電極を使用してサンプリングポイントで測定されました (ポータブル pH メーター D-74, HORIBA Scientific Co., Ltd., 日本; pH 0.00~14.00 および電気伝導度の測定範囲 0.0~199.9 S/m)。試料水は 250 mL のテフロン瓶に空気が残らないように詰め、スクリーキャップでしっかりと密閉し、実験室に持ち帰った。ろ過された全水銀 (FT-Hg) 分析のために、収集された水サンプルは、メンブレンフィルター (細孔サイズ 0.45 μm) を通してろ過されました。フィルター上の浮遊粒子は、粒子状水銀 (p-Hg) 分析に使用されました。

大気中の水銀は、水銀捕集管 (NIC, 東京, 日本) を使用した金アマルガム法によって捕集されました。各サンプリング場所で、コレクターチューブをエアポンプ (Sibata Scientific Technology, 埼玉, 日本) に接続し、周囲の空気を 0.5 L min⁻¹ の流速で 30~80 分間コレクターチューブに吸い込みました。

水銀測定

固体サンプル中の総水銀濃度を決定するための手順

T-Hg 濃度は、Akagi and Nishimura (1991) によって記述された方法を使用して決定されました。

赤城らによる修正。(1995)。メソッドの精度と精度は、ラボ間のキャリブレーション演習によって繰り返し検証されています (Matsuo et al.

1989; マルム等。参照基準の分析を含む (例: IAEA 085 および 086)。今回の研究では、T-Hg 測定の精度も認証標準物質 CRM で検証されました。

7302-a (海底堆積物) は、産業技術総合研究所 (AIST)、日本によって調製されました。この方法で決定された $0.51 \pm 0.02 \text{ mg kg}^{-1}$ ($n=8$) の値は、参照値の $0.52 \pm 0.03 \text{ mg kg}^{-1}$ とよく一致しました。

固体サンプルの T-Hg 測定の手順は次のとおりです。既知量のサンプル (0.1~0.5 g) を 50 mL メスフラスコに入れました。純水 1 mL、硝酸と塩素の 1:1 溶液 2 mL、濃硫酸 5 mL を加え、数分間放置した後、ホットプレート上で 230 °C に加熱しました。°C で 20 分間冷却後、消化したサンプルの容量を水で 50 mL に調整し、得られた溶液の適切なアリコート (< 10 mL) を、半自動水銀分析装置を使用した冷蒸気原子吸光分析法 (CVAAS) により、その水銀含有量について分析しました。(モデル Hg-201、株式会社山装製作所、日本)。別途、水 1.0 mL と水銀標準液を 3 本の試料分解フラスコに移し、上記の手順で処理して、全水銀濃度を測定するためのブランクと標準のテスト ソリューションを取得しました。

ブランク読み取り値の標準偏差の3倍($n = 10$)として計算された検出の絶対限界は 0.02 ng でした。 0.2 g のサンプルでは、検出限界は $0.1 \mu\text{g kg}^{-1}$ でした。再現性は、土壌/底質サンプルの二重測定で確認され、変動は $0.3 \sim 11.5\%$ (平均 3.9%) の範囲でした。

固体試料中の有機水銀濃度測定手順

org-Hg 濃度は、富安らの方法によって決定されました。(1996)に若干の修正を加えた (Tomiyasu et al. 2020a, b)。この方法は特別な装置を必要としません。水銀種は溶媒抽出によって分離され、CVAAS によって測定されました。自然の土壌には、メチル水銀だけでなくエチル水銀も存在する可能性があります (Tomiyasu et al. 2017a, b)。したがって、この方法により、有機水銀種の総量を決定することができ、そのうちの 90% 以上がメチルマーキュリーによって占められます。org-Hg 測定の手順は以下の通りです。既知量のサンプル ($1 \sim 5 \text{ g}$) を遠心チューブに入れ、org-Hg を測定しました。 0.4 g の CuCl_2 と 10 mL の 3 M HCl ($3\% \text{ NaCl}$) 溶液を加えた後、チューブを 20 分間振とうした後、 2000 rpm で 10 分間遠心分離しました。得られた上清を別の 50 mL 遠沈管に注ぎました。別の 10 mL の 3 M HCl ($3\% \text{ NaCl}$) 溶液で抽出を繰り返し、2 番目の上清を最初の上清と合わせました。

遠沈管中の合わせた HCl 溶液に、 1.0 mL のトルエンを添加し、管を 10 分間振とうした。 2000 rpm で 2 分間遠心分離した後、 HCl 溶液を廃棄し、 3 M HCl ($3\% \text{ NaCl}$) 溶液 5 mL をチューブに加えて 5 分間振盪することにより、残りのトルエンを洗浄しました。混合物を 2000 rpm で 2 分間遠心分離し、キャップ付きの 10 mL チューブに 7 mL のトルエンを集めた。 0.1% システイン溶液 2 mL を加えた後、チューブを 2 分間振とうし、 1200 rpm で 2 分間遠心分離しました。トルエン層を捨て、システイン層 1.5 mL を $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ で消化し、T-Hg 測定と同じ手順で有機水銀を測定しました。検量線を作成するために、土壌サンプルで説明したように、MeHg 標準溶液のアリコート 50 mL 遠心管で調製しました。再現性は、実際の土壌サンプルの測定値を複製することによってチェックされました。重複した測定値は、 $1.11 \pm 0.69 \mu\text{g kg}^{-1}$ ($n=9$) ずれていました。org-Hg の精度

認定された参照メイトで測定が検証されました

リアル ERM-CC580 (河口堆積物) はベルギーの共同研究センター (JRC) によって準備されました。現在の方法の結果 ($0.077 \pm 0.004 \text{ mg kg}^{-1}$; $n=7$) は、MeHg の基準値 ($0.075 \pm 0.004 \text{ mg kg}^{-1}$) と一致していました。

魚のサンプル中の org-Hg を測定するための分析メソッドには、アルカリ浸出、 HCl 酸性化、および org-Hg のトルエンへの抽出が含まれていました。トルエン層の有機水銀をシステイン溶液に抽出し、湿式消化後、CVAAS 測定を行いました。org-Hg 測定の精度は、計量標準総合センター (NMIJ) が作成した認証標準物質 CRM 7402-a (タラ魚組織) を使用して検証されました。現在の方法で決定された $0.059 \pm 0.002 \text{ mg kg}^{-1}$ ($n = 7$) の値は、MeHg の参照値 $0.058 \pm 0.002 \text{ mg kg}^{-1}$ とよく一致しました。ブランク読み取り値の標準偏差の3倍($n = 10$)として計算された絶対検出限界は 0.16 ng でした。 5.0 g のサンプルでは、検出限界は $0.032 \mu\text{g kg}^{-1}$ でした。

MeHg は自然環境の org Hg 種の中で優勢 ($> 90\%$) であるため、この方法で得られた org-Hg 濃度に基づいて MeHg の挙動を議論することができます。実際、この方法で得られた org-Hg 濃度は、MeHg の基準値とよく一致しました。したがって、本研究では測定値に「org-Hg」を使用し、水銀の環境挙動の議論に「MeHg」を使用しました。T-Hg および org-Hg 測定の手順の概略図を図 S1 に示します。

水サンプル中の FT-Hg 濃度の測定手順

FT-Hg の測定方法は、次のように、UV 放射と組み合わせた BrCl による酸性化と酸化に基づいていました (Logar et al. 2001)。 BrCl 溶液は、分析試薬グレードの KBrO_3 1.1 g と分析試薬グレードの KBr 1.5 g を 20 mL の純水に溶解して調製しました。次いで濃 HCl (80 mL) を溶液に一定に攪拌しながらゆっくりと添加した (ブルームおよびクレセリウス 1983)。FT-Hg 測定では、ろ過した水サンプルをテフロン ボトルに注ぎ、 0.5 mL の BrCl 溶液を加えました。UV 放射に一晩さらした後、 0.5 mL の $12\% \text{ NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ を加えて過剰の BrCl を分解しました。

紫外線分解と組み合わせた BrCl 酸化

水サンプルに含まれる水銀化合物を Hg^{2+} にします。水サンプルをガラス反応容器に注ぎ、 2 M HCl 溶液中の 1 mL の $10\% \text{ SnCl}_2$ を加えて、 Hg^{2+} を Hg^0 に還元しました。水サンプルから掃き出された Hg^0 は、多孔性の金コレクター上にアマルガムとして蓄積されました。解決策はバブでした

その後、コレクターを加熱し、再生水銀蒸気を冷蒸気原子蛍光分析法 (CVAFS; モデル RA3000F Gold + Nippon Instruments Corporation、東京、日本) で測定しました。

重複測定の平均相対パーセント差は 6.4% で、検出限界は 0.028 ng L-1 でした。

大気中のHg濃度を決定するための手順

チューブに集められた水銀は、WA-4 水銀分析システム (NIC、東京、日本) を備えた二重アマルガム CVAAS を使用して測定されました。このシステムは、電気炉、Hgトラップチャンバー、キャリアガスを送り込むためのエアポンプ、マルチパスオートバルブ、原子吸光分析装置で構成されています。多孔質の金充填チューブに含まれるサンプルは、炉内で約 500 °C に加熱されました。キャリア ガスは、生成された Hg 蒸気を Hg トラップ チャンバーに運び、そこで多孔質の金コレクターにトラップされました。次に、多孔質金コレクターを約 500 °C に加熱しました。遊離したHg蒸気を石英セルに導入し、253.7 nmにおける原子吸光を測定した。これらの操作は自動的に実行されました。このシステムの検出限界(3σ) (0.02 ng Hg) は、ブランク(n=9) の反復測定から得られました。各コレクター チューブは、サンプリング キャンペーンの前後に、既知の量の Hg 蒸気を測定することによって個別に較正されました。2 ng Hg (n=5) の反復測定の再現性は 2.2% でした。

土壌サンプル中のTOCと化学組成分析

TOC含有量は、固体サンプルモジュール (SSM 5000A、島津製作所、日本)。TC 含有量は、乾燥サンプルの一部 (50 mg) を 980 °C で燃焼させることによって決定されました。IC 含有量は、H3PO4 水溶液 (1:1 v/v H3PO4:H2O) を 50 mg の乾燥

土壌サンプル、続いて 240 °C で加熱します。土壌サンプルの化学組成は、波長分散型 X 線回折蛍光法 (ZSX-mini II、リガク株式会社、日本) によって分析されました。

統計分析

データの分析とグラフの作成には、Microsoft Excel for Mac (Microsoft Corporation、米国) の統計分析機能を使用しました。一元配置分散分析を使用して、異なるサンプリング場所からの平均水銀濃度に有意差があるかどうかを評価しました。スチューデントのt 検定を使用して結果を評価しました

2ヶ所から。回帰分析を使用して、変数間の関係を確立しました。相関分析または多重線形回帰分析を使用して、2 つの変数間の関係を確立しました。すべての目的のために、有意性は $p < 0.05$ に設定されました。

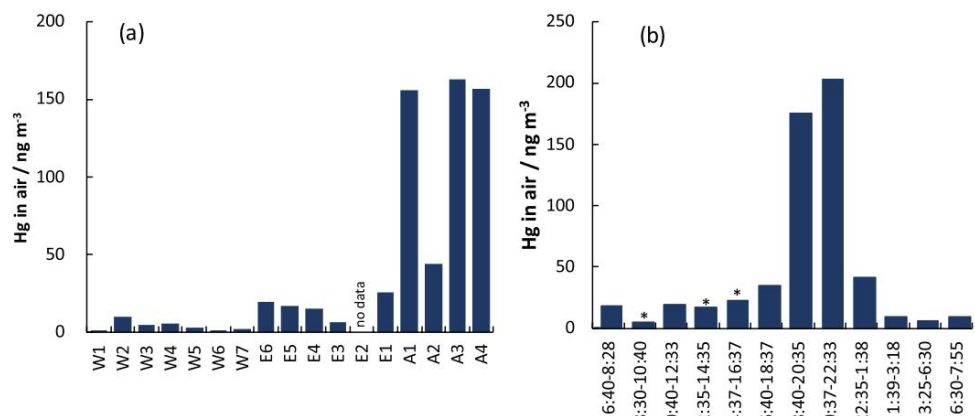
結果と考察

水銀の大気中濃度の変化

2017年には、湾周辺の土壌、海水、底質を採取するとともに、大気中の水銀を採取・測定しました。大気中の水銀濃度の地理的変化を図 2(a) に示します。

東海岸のサンプリング地点の大気中の水銀濃度は 6.1 ~ 25.8 ng m⁻³ であり、西海岸で観測された1.4 ~ 9.9 ng m⁻³ の値よりも有意に高かった(対応のない t 検定、 $p < 0.05$)。W2 を除く西岸の平均値 3.1 ± 1.7 ng m⁻³ は、この地域の大気中水銀濃度のバックグラウンドレベルと見なすことができます。活動中のASGMサイトで観測された大気中の水銀濃度

図 2マンブラオ湾の海岸に沿った大気水銀の変化(a)と町の大気水銀の時間変化(b)。単一のアスタリスク (*) は、ポンプのトラブルにより収集時間が少し短いことを示します



は 15.4 ~ 162.6 ng m⁻³ でした。ASGM の活動によって排出された水銀は飛散し、周辺地域の大气中の水銀濃度が上昇します。

一方で、ASGMの作業工程により、風向きや時間帯によって値が変動することが予想されました。したがって、大气中の水銀濃度の時間変化は、24 時間の間、2 時間ごとに測定されました (図 2 (b))。E5 の東約 100 m に位置する寮の 2 階のバルコニーで、大气中の水銀を 2 時間ごとに収集しました。水銀濃度は 16 時 40 分~18 時 37 分に上昇し始め、20 時 37 分~22 時 33 分に最大となり、その後減少した。203 ng m⁻³ の最高水銀値は、ASGM サイトで観察された値と同じ桁数であり、これは、寮の周辺でアマルガム燃焼が行われたことを示唆しています。燃焼プロセスは、世間の目を避けて夜間に行われる場合があります。

土壌中のT-Hgおよびorg-Hgの分布

土壌サンプル中の総水銀濃度と有機水銀濃度の分析結果を表 1 に示します。

土壌中のT-Hgの深さの変化を図2に示します。

W3 と W5 では、有意な垂直方向の変動のない低い値が観測されました。これらの場所の T-Hg 濃度の平均 ± 標準偏差 0.047 ± 0.009 mg kg⁻¹ は、この地域の背景濃度と見なすことができます。この値から、T-Hg 濃度が 0.074 mg kg⁻¹ (平均 + 3σ) を超える場所は、人為起源の水銀の影響を受けていると言えます。沿岸の水銀濃度分布を図 3 に示します。より高い T-Hg 濃度が観測されました。

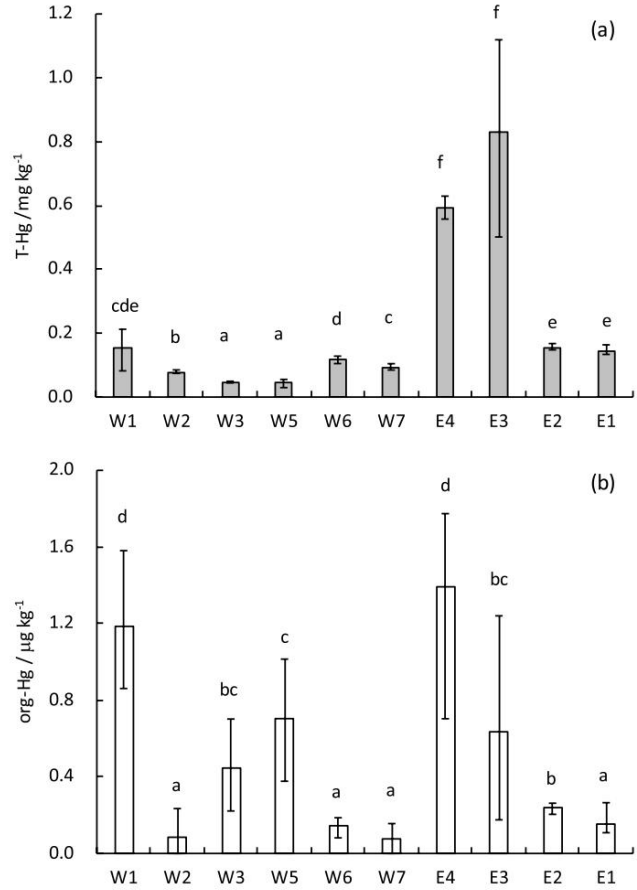


図 3 (a) T-Hg および(b)各場所の土壌コア サンプル中の有機水銀の平均濃度。エラーバーには、各位置の最小値と最大値が表示されます。バーの上の異なる文字は、さまざまなサイトで測定されたパラメータ間の有意差を示します

表 1 土壌サンプル中の総水銀および有機水銀濃度

Sample location	depth/cm	T-Hg / mg kg ⁻¹	org-Hg / µg kg ⁻¹	org-Hg/T-Hg / %	TOC / %	IC / %
W1	0-2	0.082	1.02	1.24	7.69	7.83
	2-4	0.130	1.22	0.94	6.83	8.12
	4-6	0.201	1.58	0.79	5.33	8.93
	6-8	0.212	1.23	0.58	3.74	10.06
	8-10	0.155	0.86	0.55	3.35	9.96
W2	0-2	0.085	0.23	0.28	5.60	0
	2-4	0.079	0.00	0.00	5.22	0
	4-6	0.077	0.00	0.00	4.63	0
	6-8	0.076	0.18	0.24	4.38	0
	8-10	0.074	0.00	0.00	4.39	0
W3	0-2	0.050	0.22	0.45	2.79	0
	2-4	0.044	0.30	0.68	2.50	0
	4-6	0.046	0.50	1.08	2.11	0
	6-8	0.047	0.70	1.49	1.95	0
	8-10	0.049	0.49	0.99	1.71	0
W5	0-2	0.048	1.01	2.12	1.89	0
	2-4	0.055	0.69	1.25	1.88	0
	4-6	0.053	0.72	1.35	1.46	0
	6-8	0.042	0.71	1.68	1.31	0
	8-10	0.030	0.38	1.27	0.88	0
W6	0-2	0.117	0.08	0.07	2.69	0
	2-4	0.128	0.12	0.09	2.59	0
	4-6	0.128	0.17	0.13	2.52	0
	6-8	0.119	0.19	0.16	2.50	0
	8-10	0.105	0.16	0.16	2.11	0
W7	0-2	0.101	0.00	0.00	1.63	0
	2-4	0.105	0.16	0.15	1.34	0
	4-6	0.087	0.08	0.09	1.42	0
	6-8	0.085	0.00	0.00	1.34	0
	8-10	0.085	0.13	0.15	1.18	0
average		0.090	0.44	0.60	2.97	-
stdev		0.045	0.44	0.60	1.78	-
E1	0-2	0.164	0.26	0.16	2.29	0
	2-4	0.146	0.14	0.10	2.10	0
	4-6	0.143	0.13	0.09	2.11	0
	6-8	0.136	0.12	0.09	1.92	0
	8-10	0.134	0.11	0.08	1.85	0
E2	0-2	0.152	0.23	0.15	6.54	0
	2-4	0.168	0.26	0.15	4.39	0
	4-6	0.155	0.20	0.13	3.50	0
	6-8	0.156	0.23	0.15	3.41	0
	8-10	0.148	0.26	0.18	2.89	0
E3	0-2	1.077	1.24	0.12	12.2	0
	2-4	1.119	1.11	0.10	7.60	0
	4-6	0.857	0.37	0.04	3.97	0
	6-8	0.501	0.30	0.06	2.70	0
	8-10	0.590	0.18	0.03	2.35	0
E4	0-2	0.590	1.77	0.30	8.54	0
	2-4	0.629	1.71	0.27	5.60	0
	4-6	0.558	1.74	0.31	4.27	0
	6-8	0.607	1.04	0.17	3.73	0
	8-10	0.577	0.70	0.12	3.15	0
average		0.430	0.61	0.14	4.25	-
stdev		0.327	0.60	0.08	2.66	-
A4	0-2	0.278	0.28	0.10	4.70	0
	2-4	0.275	0.14	0.05	4.61	0
	4-6	0.258	0.00	0.00	4.26	0
	6-8	0.234	0.32	0.14	3.97	0
	8-10	0.179	0.15	0.09	3.92	0
A5	0-2	0.038	0.23	0.60	0.63	0
	2-4	0.038	0.34	0.90	0.30	0
	4-6	0.033	0.40	1.21	0.26	0
	6-8	0.036	0.00	0.00	0.12	0
	8-10	0.026	0.00	0.00	0.08	0
A7	0-2	0.378	0.38	0.10	1.60	0
	2-4	0.272	0.25	0.09	0.78	0
	4-6	0.138	0.17	0.13	0.53	0
	6-8	0.085	0.16	0.19	0.32	0
	8-10	0.056	0.11	0.20	0.24	0
average		0.15	0.20	0.25	1.75	-
stdev		0.12	0.13	0.36	1.90	-

場所 E3 と E4 で、これらの場所が ASGM 活動による空気中の分散水銀の影響を強く受けていることを示唆しています。最高の表面水銀濃度が観察された E4 では、水銀濃度は表面に向かって増加し、

最大 (図 S2)。インドネシアの西ジャワ州の ASGM サイトでは、土壌サンプル中の最大濃度が地表で観測され、観測値 9.35、1.77、および 1.48 mg kg⁻¹ は、水銀が使用された村からの距離とともに減少しました。丘に向かって金を採掘する (Tomiyasu et al. 2013)。各場所での最高濃度は深さとともに減少し、同様の垂直方向の変動が観察されました。これらの事実

作業場から放出された水銀が分散し、土壌表面の水銀濃度が上昇したことを示唆した。ASGM 村から約 1 km で観測された 1.48 mg kg⁻¹ の値は、現在の研究で E3 で観測された値と同じ大きさのオーダーであり、垂直方向の変動も同様の傾向を示しました。

水銀の大気沈着は、E3 および E4 での水銀濃度の増加を引き起こす可能性があります。大気中の水銀濃度は、風向きや採掘過程などで変化するため、簡単には比較できないかもしれません。E1-E4 で観察された土壌中のより高い水銀濃度 (図 3) は、東海岸の大気中の水銀濃度が西海岸のそれよりもかなり高いという観察と調和していた。場所 E3 および E4 で収集された最深層でさえ、T-Hg 濃度はそれぞれ 0.590 mg kg⁻¹ および 0.577 mg kg⁻¹ であり、この領域の推定バックグラウンドレベルよりも数倍高かった。堆積した水銀は、流出水の浸出によって土壌のより深い層に浸透した可能性があります。大気から沈着した水銀がこの地域の土壌表面に及ぼす影響を定量的に評価するには、より長いコアサンプル (> 10 cm) が必要になります。有機水銀濃度が最も低い場所は、W2、W6、W7、および E1 で、平均値は 0.11 ± 0.08 μg kg⁻¹ でした (図 3(b))。最も高い有機水銀濃度は、E4 と W1 で観察されました。2 番目に高いグループには、W3、W5、および E3 が含まれていました。E3 が最も高い T-Hg 濃度を示したが、W3 と W5 は最も低い値を示した。その結果、西海岸の T-Hg に対する org-Hg の割合 0.60 ± 0.60% は、東海岸の 0.14 ± 0.08% よりも有意に高かった (対応のない t 検定、p < 0.01)。この地域の土壌中のメチル水銀の存在は、総水銀濃度だけでなく、さまざまな要因に依存している可能性があります。ASGM サイトでは、大気から土壌表面に運ばれた水銀は、土壌の TOC 含有量と線形関係を示しました。

(富安ら 2017a, b)。TOC は、有機水銀の形成にも重要な役割を果たします (Tomiyasu et al. 2020a, b)。今回の研究では、TOC と

T-Hg (r = 0.59) および TOC 対 org-Hg (r = 0.53) および T-Hg 対 org-Hg (r = 0.49) プロット。土壌中の有機物は、土壌中のメチルマーキュリーの存在のもう 1 つの重要な要因である可能性があります。T-Hg、org-Hg、および TOC の相関関係を図 S3 に示します。

海水および表層堆積物中の水銀濃度

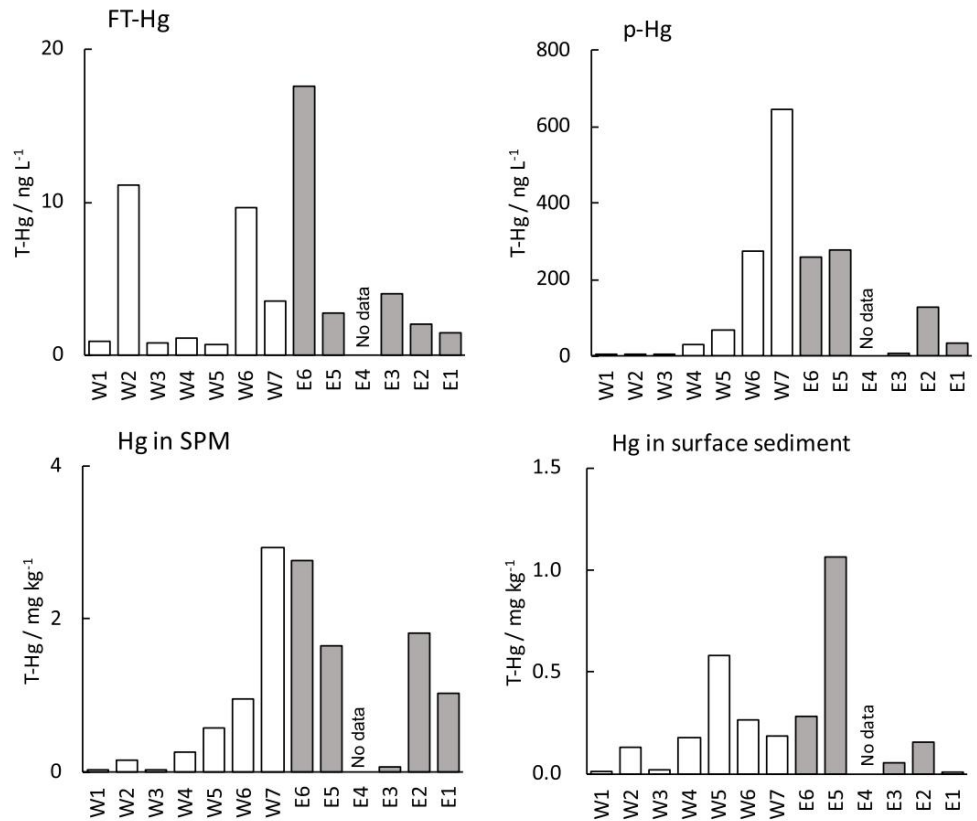
マンブラオ湾の海岸に沿って収集された水と堆積物のサンプル中の水銀濃度を表 S1 に示します。水銀濃度に関しては、西海岸と東海岸の間に有意差は観察されなかった。

海岸に沿った水銀の分布を図 4 に示します。フィルタされた全 Hg (FT Hg) の最高濃度、17.6 ng L⁻¹ は E6 で観察され、E1 に向かって徐々に減少しました。0.86 ± 0.19 ng L⁻¹ の最低値は、W2 を除く W5 ~ W1 で観察されました。W2 は小さな港であるため、ここで集められた水は、採掘活動以外の地元の人々の活動の影響を受けた可能性があります。0.86 ± 0.19 ng L⁻¹ の濃度は、この地域の海水水中の溶存水銀のバックグラウンド濃度と見なすことができます。p-Hg の分布は FT-Hg と同様の傾向を示し、W6-E5 で値が高く、湾口に向かって徐々に減少した。FT-Hg の場合、W5 と W4 はバックグラウンド濃度を示したが、p-Hg では、W5 と W4 はベイの内部からの水銀の影響を受けているように見えた。W1 と W3 の平均値である 2.4 ng L⁻¹ は、湾内の p-Hg のバックグラウンド濃度と見なすことができます。SPM における Hg の分布 (mg kg⁻¹) では、W7 で 2.94 mg kg⁻¹ の最高値が観察され、W1 で観察された最低値よりも 2 桁高かった。の配布では、

表層堆積物中の水銀に関しては、W4 から E2 までの表層堆積物は、W1 および E1 からの水銀濃度よりも有意に高い水銀濃度を示しました。これらの観察結果は、湾内の水銀のホットスポットが湾の最も内側の部分であり、浮遊粒子が水銀の輸送に重要な役割を果たしたことを示唆しています。W7 で観測された p-Hg の最高濃度 (644 ng L⁻¹) は、FT-Hg の最高濃度の約 40 倍でした。

汚染された粒子の拡散と沈着は、湾の広い範囲で表層堆積物の水銀濃度を増加させた可能性があります。

図4海岸に沿ったマーキュリーの分布



最も高い p-Hg は W7 で観測され、E6 の約 2 倍でしたが、SPM の Hg は W7 と E6 ではほぼ同じでした。この結果は、W7 では、E6 に比べて 2 倍の浮遊物質が海水中にあったことを意味します。W7 周辺には河川が見当たらないため、現時点では懸濁物質がどのように W7 水に供給されたかは不明である。湾内の浮遊固体の挙動を理解するには、より詳細な調査が必要です。

マンブラオ湾に流入する河川の水中および底質中の水銀濃度

サポ川とダナオ川はそれぞれ E5 と E6 からマンブラオ湾に流れ込んでいます。これらの場所では、海水中の溶存水銀 (FT-Hg) と表層堆積物中の T-Hg が高濃度で観察されたため、河川が湾内の水銀源であることが疑われました (図 4)。これらの河川からのサンプルの分析結果を表 2 に示します。

表 2 マンブラオの水中および表層堆積物中の水銀濃度

ベイ

場所	FT-Hg ng/L	p-Hg ng/L	Hg in SPM mg/kg	表層堆積物 T-Hg mg/kg	場所	FT-Hg ng/L	p-Hg ng/L	Hg in SPM mg/kg	表層堆積物 T-Hg mg/kg
W1	0.94	1.4	0.03	0.01	E1	1.5	33.2	1.03	0.01
W2	11.13	6.2	0.16	0.14	E2	2.0	127.3	1.82	0.16
W3	0.75	3.5	0.04	0.02	E3	4.0	6.5	0.07	0.06
W4	1.10	29.5	0.26	0.18	E4				
W5	0.66	68.4	0.57	0.58	E5	2.8	276.8	1.65	1.07
W6	9.61	272.1	0.95	0.27	E6	17.6	258.2	2.76	0.28
W7	3.50	644.2	2.94	0.19					
分	0.66	1.4	0.03	0.01	分	1.5	6.5	0.07	0.01
最大	11.13	644.2	2.94	0.58	最大	17.6	276.8	2.76	1.07
平均	3.96	146.5	0.71	0.20	平均	5.6	140.4	1.46	0.31
セント	4.51	239.6	1.04	0.19	セント	6.8	124.6	1.00	0.43

サボ川は、それぞれ 54.2 ± 41.4 ng L⁻¹、 1.541 ± 450 ng L⁻¹、および 31.6 ± 32.3 mg kg⁻¹ でした。ダナオ川でのそれらの濃度は、 216 ± 51.8 ng L⁻¹、 8064 ± 1849 ng L⁻¹、および 154 ± 59.5 mg kg⁻¹ でした。図 S4 に示すように、サボ川の水銀濃度は上流から河口に向かって減少する傾向にあった。この川の水銀源は、SR1 の上流にある可能性があります。

一方、ダナオ川では、上流から河口にかけて水中の水銀濃度が高い値を維持していました。水銀源が川沿いに散らばっている可能性があります。

ダナオ川の堆積物中の総水銀濃度 141 ± 136 mg kg⁻¹ は、サボ川の水銀濃度 (5.79 ± 2.82 mg kg⁻¹) よりも有意に高かったが、水中の org-Hg 濃度に有意差はなかった。ダナオ川 (99.8 ± 80.1 μg kg⁻¹) とサボ川 (35.1 ± 35.7 μg kg⁻¹) の間の堆積物。総水銀濃度が高いからといって必ずしも有機水銀濃度が高いとは限らないため、総水銀濃度は河川堆積物中の有機水銀の存在を制御する要因にはなりません。一方、TOC と org-Hg 濃度の間には正の線形関係が観察されました (図 S5; n=10, r=0.72, p<0.05)。有機物は、河川堆積物中の org-Hg の存在に関する重要な要因の 1 つです。

河川水中の FT-Hg と p-Hg の濃度は海水中の濃度よりもかなり高いため、ASGM 活動によって湾に放出された水銀の主な経路は河川である可能性があります。特に浮遊粒子状物質 (SPM) では、 213 mg kg⁻¹ の総水銀レベルが観察されました。SPM は水銀の主要な輸送体であり、その沈着は湾の堆積物中の水銀濃度の増加を引き起こす可能性があります。

海底堆積物中の全水銀および有機水銀レベルの垂直分布

川から湾に流れ込む水銀流の影響を見積もるために、河口周辺で 10 ~ 40 cm のコア サンプルを採取し (図 1、挿入図)、T-Hg、org-Hg、および TOC の垂直方向の変動を調べました。% を調査した。結果を表 S2 に示します。それらの値は同様の垂直を示しました

変化し、表面に向かって増加する傾向がありました (図 5)。T-Hg の範囲は $0.04 \sim 9.49$ mg kg⁻¹ で、サボ川 (E5) とダナオ川 (E6) の河口で 1 番目と 2 番目に高い T-Hg 濃度が観測されました。この事実、河川によって輸送された水銀が堆積物に影響を与えることを明確に示しています。位置 7 で 40 cm の最長のコアが得られました。コア サンプルの 24 cm より深い深さでは、T-Hg 濃度は減少し、低いレベルに維持されました。この部分の平均濃度は 0.13 ± 0.07 mg kg⁻¹ でした。最深部の T-Hg

他のコアサンプルの一部 (位置 E5 の 10 cm から位置 6 の 26 cm; 表 S2 を参照) は、明らかにその値より高かった。この地域の堆積物は、少なくとも 20 cm の深さまで ASGM によって放出された水銀の影響を受けています。

org-Hg 濃度は nd から 16.1 μg kg⁻¹ の範囲であり、最高濃度も

E5 で観測。ASGM からの廃棄物はすべきではないので

org-Hg が含まれている場合、堆積物に見られる org-Hg は、輸送中および/または堆積後に形成されました。各コアサンプルの T-Hg と org-Hg 濃度の間に直線関係が観察されました (図 S6)。org-Hg に含まれる Hg の起源が ASGM 活性であることを示しています。コアの平均 org-Hg パーcentage から、約 0.04% の水銀がマンブラオ湾の堆積物中に org-Hg として存在すると推定されました (表 S2)。

Mambulao からの fsh サンプル中の T-Hg および org-Hg ベイ

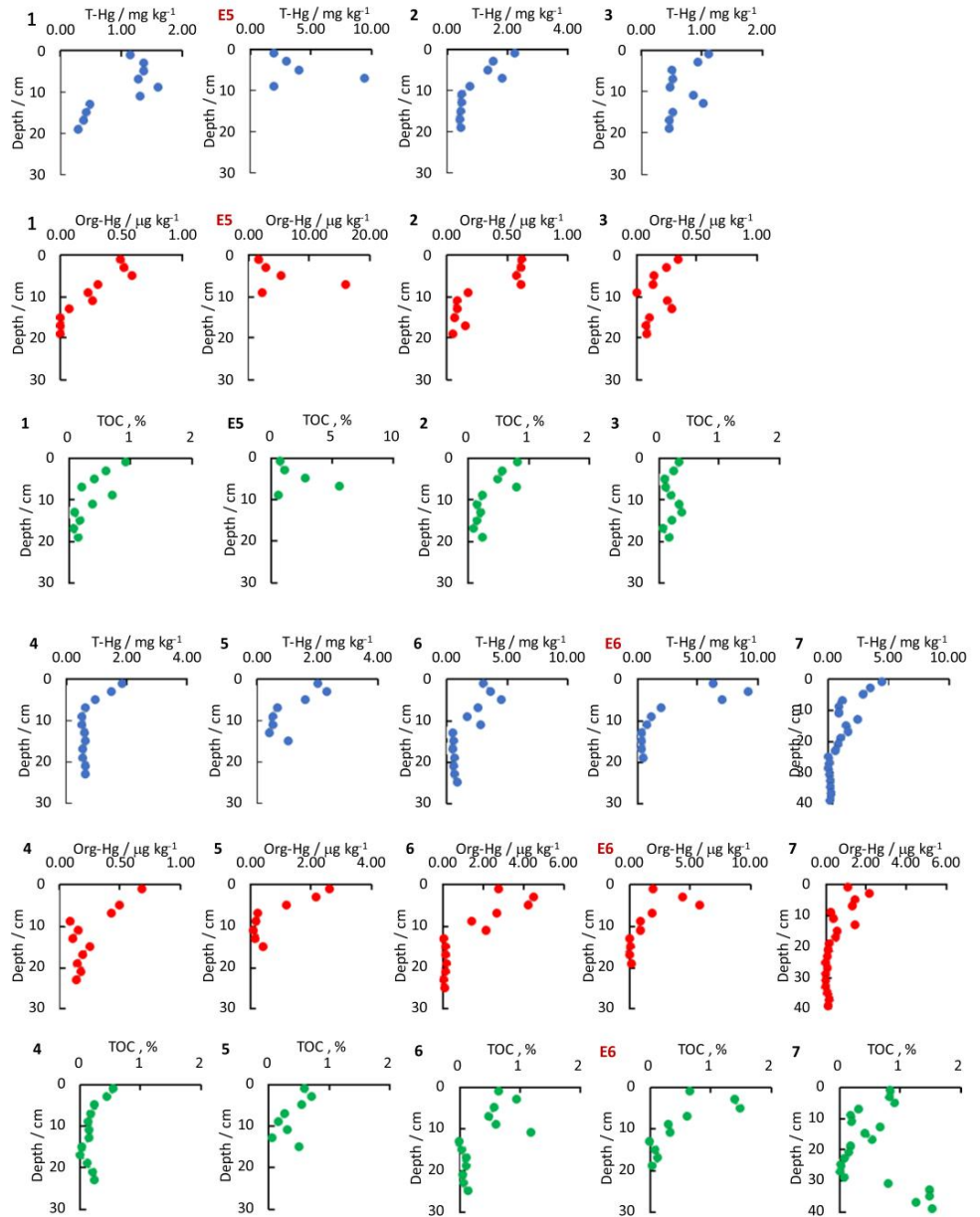
魚のサンプルは、インタビューによりマンブラオ湾で捕獲されたことを確認した後、漁師または魚市場から購入されました。20 種以上から合計 40 個のサンプルが取得され、分析されました (表 S3)。湿重量ベースの T-Hg および org-Hg 濃度の範囲は、 $0.005 \sim 1.02$ mg kg⁻¹ (平均 ± 標準偏差; 0.13 ± 0.17 mg kg⁻¹) および $0.005 \sim 0.92$ mg kg⁻¹ (平均 ± sd; 0.11 ± 0.15 mg kg⁻¹)、それぞれ。fsh サンプル中の org-Hg の割合は $90.7 \pm 18.3\%$ でした。40 のサンプルのうち、水銀濃度が最も高かった 3 個体のうち、2 個体は鳴き声で、1 個体はハタだった。1 つのサンプルは、日本の魚と甲殻類の水銀規制レベル 0.4 mg kg⁻¹ よりも高い T-Hg 濃度を示した (厚生労働省 1973)。これらの捕食者の魚種は高い水銀濃度を示したので、環境中でメチル化された水銀が蓄積され、食物連鎖を通じて拡大されました。

ASGM 活動により排出される水銀の環境影響

大気中に放出される水銀の影響

アマルガムの燃焼作業を目撃できた北カマリネス州ラボの職場では、測定された水銀濃度は 0.3 mg m⁻³ に達しました。この値は、日本の職場の規制値である 0.025 mg m⁻³ よりも 1 桁高い値です (厚生労働省 1988)。職場は閉鎖空間ではなく、水銀回収システムもなかったため、放出された水銀は周囲に拡散し、作業員だけでなく職場周辺の地域住民にも影響を与えます。ホセ・バンガニバンの都市部では仕事の場所を見つけることができませんでしたが、明らかに増加しています

図5 マンブラオ湾堆積物中のT-Hg, org-Hg, TOCの鉛直変動



当ホテルでは大気中の水銀濃度が観測されました。平均水銀濃度は 68 ng m^{-3} で、この地域で推定されたバックグラウンド濃度の10倍以上でした。アトモスの増加

フェリック水銀濃度は、将来、子供などの脆弱なグループに影響を与える可能性があります。

大気から堆積した水銀の一部は、有機物が豊富な条件下で微生物によって MeHg に変換されます (Guimarães et al. 2000, Munthe et al. 2001; Hall and St Louis 2004; Balogh et al.

2003; エリクセン等。2003; キューら。2005; 富安ら。2012; 富安ら。2017a, b; 富安ら。2020a, b)。

図S3に示すように、本研究では、土壌中のorg-Hgは有機物含有量に大きく依存することを示しました。

この事実は、有機物がこの領域でも MeHg 形成に重要な役割を果たしていることを示唆しています。org-Hg は全水銀のごく一部しか占めていませんが、ASGM サイト周辺の大气中の高い水銀レベルにより、土壌表面の水銀レベルが継続的に増加する可能性があります。水銀レベルの変化を追跡し、生態系への影響を推定するには、継続的な研究が必要です。

水系に排出される水銀の影響

ダナオ川とサボ川では、水と堆積物に非常に高い濃度の水銀が観察されました。河川水中の溶解水銀および粒子状水銀濃度は、 $0.020 \sim 0.3 \mu\text{g L}^{-1}$ および $0.2 \sim 10 \mu\text{g L}^{-1}$ の範囲でした。

それぞれ、底質中の総水銀濃度は 10~300 mg kg⁻¹ の範囲であった。これらの値は、海水や堆積物中のバックグラウンド値より数桁高かったため、川がマンブラオ湾への水銀の主な発生源である可能性があります。植物の破片に加えて、川沿いの村からの生活排水は有機物を提供します。有機物は河川堆積物中のメチル水銀形成の重要な要因となり、富栄養化は微生物によってメチル水銀が生成される堆積物中の還元状態を提供します。ゆら。 (2012)工業用水銀で汚染された淡水河川堆積物中の微生物メチル水銀生産を調査し、潜在的な水銀メチル化率が河川堆積物中で季節的に変化することを報告した。ダナオ川とサポ川の土砂の状態は、人間活動だけでなく、雨季と乾季でも大きく変化する可能性があります。コーパスら。 (2011)いくつかの ASGM サイトを含む地域で、乾季と雨季の間で水銀の対照的な分布が示されました。調査の次のステップでは、河川から湾に運ばれる水銀の影響を明らかにするために、これらの季節変化を年間を通して追跡する必要があります。

T-Hg、org-Hg、および有機物濃度は、各コアサンプルで同様の垂直方向の変動を示し (図5)、それらの間に線形関係が観察されました (図S6)。雨季の大規模な水の流れは、汚染された川の堆積物をマンブラオ湾に運ぶ可能性があります。運搬された泥の堆積過程では、粗大粒子が先に沈降し、次に小さな粒子が沈降するため、有機物を含む微細な粒子が最後に沈降します。その結果、有機物と結合した水銀は、有機物と同様の垂直変化を示しました。海底堆積物中の有機水銀は、主に河川堆積物で形成され、輸送された可能性があります。その理由の 1 つは、河川堆積物中の org-Hg のパーセンテージである 0.42% が、海底堆積物中の 0.042% の値よりも有意に高い ($p < 0.05$) ことです。呉ら。 (2011)は、マングローブ堆積物中の MeHg の濃度が全有機物と有意な負の相関関係を示したと報告しました。 Hammerschmidt と Fitzgerald (2004)は、低硫化物の沿岸海底堆積物における MeHg 生成の主要な制御は、粒子相と溶解相間の Hg(II) の分配であることを示唆しました。彼らの研究分野では、堆積物中の分配の大部分は水銀と有機物の結合によるものであったため、細菌が利用する水銀 (II) の増加がメチル水銀の生産を促進する可能性があることが指摘されました。私たちの研究地域では、TOC と org Hg の間に高い正の相関が見られ (図S6)、org-Hg が海底堆積物ではなく川堆積物で生成されることが示唆されました。

位置 7 の堆積物中の 24 cm より深い深さ (図 1、挿入図) では、水銀濃度が急激に減少し (図 5)、TOC と T-Hg の関係が失われました (図 S6)。よりも深い層であることを示唆している。

24 cm は、ASGM 活動に由来する水銀を受けていませんでした。一方、鉄含有量を TOC に対してプロットすると、これらのより深い層が含まれている場合でも線形関係 ($p < 0.01$) が観察されました (図S7)。有機炭素と鉄は、海洋堆積物中で同様の分布を示すことが報告されています。これは、粘土鉱物表面への吸着、または主に共沈および/または直接キレート化によって形成される有機炭素と鉄の間の直接会合に起因します (Lalonde et al. 2012; Dicen et al. 2019)。本研究で観察された TOC と鉄の相関関係は、河川水と海水の混合点で有機物と水酸化鉄が共沈したために現れた可能性があります。

ASGM の活動で使用される金属水銀は、周囲の環境に放出され、メチル化されます。湾で捕獲された魚介類の水銀の 90% 以上が有機水銀であり、ASGM 活動によって放出された水銀が生態系に入り込み、食物網を通じて有機水銀として濃縮される可能性があることを示しています。水銀の流出が続けば、fsh 中の水銀濃度がさらに上昇する可能性があり、将来的に人々の健康への影響が懸念されます。

結論

この研究では、マンブラオ湾周辺の ASGM 活動によって放出された水銀の影響を評価しようとしました。このような活動によって河川系に放出された水銀が湾内の堆積物に蓄積し、生態系に影響を与える可能性があることが示されました。沿岸堆積物中の水銀濃度の分布が明らかになりましたが、湾全体でコアサンプリングを行うことにより、湾全体での水銀の拡散を説明することができません。次のステップでは、季節変動を考慮して一連の河川や海底調査を実施することで、水銀の動態をより明確に理解し、ASGM 活動の将来の影響を予測することが可能になります。継続的な調査が重要です。

補足情報オンライン版には、 <https://doi.org/10.1007/s11356-022-23497-5> で入手できる補足資料が含まれています。

謝辞 フィリピンのカマリネス ノルテでサンプルを収集する際に有益な支援をしてくれた BAN Toxics のスタッフと、Labo および Jose Panganiban の市役所に感謝します。

著者の貢献 すべての著者は、研究の構想とデザインに貢献しました。材料の準備、データ収集、および分析は、安松空、児玉谷仁、菅崎亮、竹中千里、村尾聡、宮川修一、野中健一、池口明子、Ian A. Navarrete、および富安隆によって行われました。原稿の最初のドラフトは富安隆によって書かれ、すべての著者は原稿の以前のバージョンについてコメントしました。すべての著者が最終原稿を読み、承認しました。

資金この作品は、日本学術振興会 (JSPS) の科学研究費補助金 (No. 16H05629 および No.19H01168) によって支援されました。

データの入手可能性この研究中に生成または分析されたすべてのデータは、この公開された記事とその補足情報ファイルに含まれています。

宣言

競合する利益著者は、競合する利益を宣言していません。

参考文献

Akagi H, Nishimura H (1991) 環境中の水銀のスペシエーション。 In: Suzuki T, Imura N, Clarkson TW (eds) 水銀毒物学の進歩。 Plenum Press, ニューヨーク, pp 53–76

Akagi H, Malm O, Branches FJP, Kinjo Y, Kashima Y, Guimaraes JRD, Oliveira RB, Haraguchi K, Pfeifer WC, Takizawa Y, Kato H (1995) タバジヨス川流域での金採掘による水銀への人間の曝露。アマゾン、ブラジル：人間の髪の毛、血液、尿中の水銀のスペシエーション。 *Water Air Soil Pollut* 80:85–94 Akagi H, Grandjean P, Takizawa Y, Weihe P (1998) 水俣病患者の臍帯濃度からの水銀線量推定。 *Environ Res* 77:98–103

Appleton JD, Williams TM, Breward N, Apostol A, Miguel J, Miranda C (1999) フィリピンのミンダナオ島での手掘り金採掘に伴う水銀汚染。

サイトータルエンピコン 228:95–109

バログ SJ, 黄 Y, オフェルマン HJ, マイヤー ML, ジョンソン DK (2003) 耕作された流域を排水する河川中のメチル水銀。 *Sci Total Environ* 304:305–313

毒物禁止！ (2011) The price of gold: 水銀の使用と、フィリップ バインズでの手掘り小規模金採掘をめぐる現在の問題。63pp. Ban Toxics!、ケソン シティ。 http://www.takagifund.org/admin/img/sup/rpt_fle20152.pdf. アクセス日 2022 年 8 月 28 日 ブルーム SN, クレセリウス AE (1983) 1 リットルあたりサブナングラムレベルでの海水中的水銀の測定。 *Marine Chem* 14:49–59 Calao-Ramos C, Bravo AG, Paternina-Urbe R, Marrugo-Negrete J, Díez S (2021) コロンビアの職人による小規模金採掘コミュニティにおける職業上の人間の水銀曝露。

Environ Int 146:106216

Corpus TJ, David CP, Murao S, Maglambayan V (2011) フィリピン、アンバラング流域での小規模金採掘: 河川堆積物中の水銀メチル化の制御。 *Int J Environ Sci* 2:1048–1059 Dican GP, Navarrete IA, Rallos RV, Salmo SG III, Garcia MCA (2019) マングローブ堆積物における長期炭素隔離における反応性鉄の役割。 *J ソイル セッド*。 <https://doi.org/10.1007/s11368-018-2051-y>

Diringer SE, Feingold BJ, Ortiz EJ, Gallis JA, Araújo Flores JM, Berky A, Pan WKY, Hsu-Kim H (2015) 職人による小規模金採掘からの水銀の河川輸送とマドレでの食事による水銀曝露のリスクデ ィオス、ペルー。 *Environ Sci Process Impacts* 17:478–487 Drake PL, Rojas M, Reh CM, Mueller CA, Jenkins FM (2001)

ベネズエラのエル カヤオ近くの金採掘作業中の空気中の水銀への職業曝露。 *Int Arch Occup Environ Health* 74:206–212

Erickson JA, Gustin MS, Schorran DE, Johnson DW, Lindberg SE, Coleman JS (2003) 森林の葉における大気水銀の蓄積。 *アトモス環境* 37:1613–1622

Gibb H, O'Leary KG (2014) 職人による小規模金採掘コミュニティにおける個人の水銀曝露と健康への影響: 包括的なレビュー。 *Environ Health Perspec* 122:667–672

Guimaraes JRD, Roulet M, Lucotte M, Mergler D (2000) ブラジルのアマゾン、タバジヨス川の食糧平原の湖と森林のトランセクトに沿った水銀のメチル化: 季節のおよび垂直的変動。 *Sci Total Environ* 261:91–98

Hammerschmidt CR, Fitzgerald WF (2004) 沿岸海底堆積物におけるメチル水銀の生産と分布に関する地球化学的制御。 *Environ Sci Technol* 38:1487–1495

ホール BD, セントルイス VL (2004) 高地の森林および食用の土地景観で分解する植物の落葉物中のメチル水銀および総水銀。 *Environ Sci Technol* 38:5010–5021 Harada M (1995) 水俣病: 環境汚染による日本でのメチル水銀中毒。 *Crit Rev Toxicol* 25:1–24

Harada M, Nakanishi J, Kouma S, Ohno K, Kimura T, Yamaguchi H, Tsuruta K, Kizaki T, Ookawara T, Ohno H (1998) 水俣地域住民の頭皮毛髪現在の水銀含有量と臨床症状。 *Environ Res* 77:160–164 Kitamura S, Ueda K, Niino J, Ujioka T, Misumi H, Kakita T (1960)

水俣病にかんする科学教科書 *J Kumamoto Med Soc* 34:593–601 河野陽一、Rahajoe JS, Hidayati N, Kodamatani H, Tomiasu T (2012)

在来の着生シダを使用して、インドネシアの西ジャワ州の小規模な金採掘地域における大気中の水銀レベルを推定します。 *Chemosphere* 89:241–248

Kono Y, Tomiyasu T (2013) 水銀汚染地域における大気水銀のリアルタイム測定の定量的評価。 *J Environ Saf* 4:153–157

Kristensen AKB, Thomsen JF, Mikkelsen S (2014) 開発途上国の零細小規模金鉱夫の水銀暴露に関するレビュー。 *Int Arch Occup Environ Health* 87:579–590 Lalonde K, Mucci A, Ouellet A, Gélinas Y (2012) 鉄によって促進される堆積物中の有機物の保存。 *自然* 483:198–200

Logar M, Horvat M, Akagi H, 安藤 T, 富安 T, Fajon V (2001) 日本の水俣湾からの水サンプル中の総水銀およびモノメチル水銀化合物の測定: 異なる分析技術の研究室間比較研究。 *応用有機金属化学* 15:515–526

Macabhay MD, Galvez A, Lucino J, Cubelo E, Lorenzo JS, Monroy T, Guiterrez RC (2018) フィリピンの手掘り小規模金採掘事業における水銀フロー分析。 *Geo-Pollut Sci Med Geol Urban Geol* 14:1–7

Malm O, Branches FJP, Akagi H, Castroa MB, Pfeifer WC, Harada M, Bastos WR, Kato H (1995) ブラジルのタバジヨス川流域から採取した毛髪および人毛中の水銀およびメチル水銀。 *Sci Total Environ* 175:141–150

Marrugo-Negrete J, Norberto Benitez L, Olivero-Verbel J (2008) コロンビア北部の金採掘の影響を受けた水生生態系のいくつかの環境区画における水銀の分布。 *Arch Environ Contam Toxicol* 55:305–316 Matsuo N, Suzuki T, Akagi H (1989) 現代日本人の臓器における水銀濃度。 *Arch Environ Health* 44:293–303 水俣市 (2000) 水俣病の歴史と教訓。

水俣病市立博物館編 厚生労働省 (1973) 海産物中の水銀の暫定規制値。 https://www.mhlw.go.jp/web/t_doc?dataId=00ta5730&dataType=1&pageNo=1

アクセス日 2022 年 8 月 28

日 厚生労働省 (1988) 労働環境評価基準。 https://www.mhlw.go.jp/web/t_

- [doc?dataId=74088000&dataType=0&pageNo=1](https://doi.org/10.1007/s11356-014-3913-5) アクセス済み 2020年8月28日
- Mohan M, Deepa M, Ramasamy EV, Thoma AP (2012) インド南西部. Environ Monit, コーチンの背水の食用魚における水銀およびその他の重金属の蓄積. Assess 184:4233–4245
- Moreno-Brush M, Rydberg J, Gamboa N, Storch I, Biester H (2016) 小規模な金採掘からの水銀は、ペルーのアマゾン南東部で蔓延していますか? Environ Pollu 218:150–159
- Munthe J, Lyvén B, Parkman H, Lee YH, Iverfeldt Å, Haraldsson C, Verta M, Porvari P (2001) 森林土壌における水銀の移動性とメチル化. 現場安定同位体トレーサー技術の開発と初期結果. Water Air Soil Poll Focus 1(3–4):385–393
- Murao S, Maglambayan VB, De La Cruz N (Eds) (2002a) アジアにおける小規模採掘. 問題解決に向けた観察. Mining Journal Books Ltd., London, pp 62
- Murao S, Daisa E, Sera K, Maglambayan VB, ニツ川 S (2002b) フィリピンの小規模採掘現場の人毛をPIXE測定. Nucl Inst Methods B189:168–173
- Murao S, Goto S, Ono K, Sera K, Macabuhay M, Cubelo E, Galvez AB, Aviado SMP (2014) フィリピンの手掘り金採掘地域からの米中の金と水銀の検出. NMCC アニュアルレポート 21:101–106 (和文・英文抄録)
- Murao S, Macabuhay M, Narisawa N, Monroy T, Takenaka C, Pante Aviado SM (2017) フィリピン、カマリネス ノルテ産の魚介類を消費する人々の水銀曝露のリスクに関する予備研究. Geo-Pol Sci Med Geol Urban Geol 13:31–34
- Murao S, Tomiyasu T, Ono K, Shibata H, Narisawa N, Takenaka C (2019) 手工業および小規模金採掘地域における水銀分布: の事例研究カマリネス ノルテ、フィリピンパインズのホット スポット. Intern J Environ Sci Dev 10:122–129
- Niane B, Moritz R, Guédron S, Ngom PM, Pfeifer HR, Mall I, Poté J (2014a) 最近の職人による小規模金採掘が川の表面堆積物の汚染に及ぼす影響: セネガル南東部、ケドゥグ地方のガンビア川の事例. J Geochem Explor 144:517–527
- Niane B, Guédron S, Moritz R, Cosio C, Ngom PM, Deverajan N, Pfeifer HR, Poté J (2014b) Kedougou 地域の職人による小規模金採掘地域における水銀へのヒトの暴露職業活動と魚の消費の関数としてのセネガル. Environ Sci Pollut Res. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3913-5>
- 二宮 隆、大森 浩、橋本 浩、鶴田 浩、野野 誠 (1995) 水俣市外でのメチル水銀中毒の拡大: 水俣市外での慢性メチル水銀中毒に関する疫学調査. 環境解像度 70:47e50
- Oliveira LJ, Hylander LD, Silva EC (2004) 熱帯環境における水星の挙動: ブラジル、ポコネの小規模金採掘の事例. 環境実践 6:121–134
- Pinedo-Hernández J, Marrugo-Negrete J, Díez S (2015) コロンビアの金採掘の影響を受けた堆積物中の水銀のスペシエーションとバイオアベイラビリティ. Chemosphere 119:1289–1295
- Qiu G, Feng X, Wang S, Shang L (2005) 中国西部、東貴州省の放棄された Hg 鉱山からの河岸土壌、堆積物、鉱山廃棄物カルシン、コケ中の水銀とメチル水銀. Appl Geochem 20:627–638
- Reichert-Brushett AJ, Stone J, Howe P, Thomas B, Clark M, Male Y, Nanlohy A, Butcher P (2017) 採掘廃棄物を受け取る環境における地球化学と水銀汚染、および食品の安全性に関する特定された懸念. Environ Res 152:407–418
- Samaniego JO, Tanchuling MAN (2018) フィリピン、カマリネス ノルテ、パラカールの小規模金採掘地域にあるボール ミル施設からの廃水の物理化学的特性. フィリピン J Sci 147:343–356
- Straaten P (2000) タンザニアとジンバブエでの小規模金採掘に関連した水銀汚染. Sci Total Environ 259:105–113
- 竹中千尋、柴田浩史、富安徹、安松誠、村尾誠 (2021) arti sanal 小規模金採掘における土壌中の水銀蓄積に対する森林フレアの影響. Environ Monit Assess 193:699. <https://doi.org/10.1007/s10661-021-09394-3>
- Tomiyasu T, Hamada YK, Kodamatani H, Hidayati N, Rahajoe JS (2019a) 西部の手工業および小規模金採掘からの川による水銀種の輸送ジャワ、インドネシア. Environ Sci Poll Res 26:25262–25274
- Tomiyasu T, Hamada YK, Baransano C, Hidayati N, Rahajoe JS (2019b) 西ジャワ州西ジャワの小規模金採掘地域付近の河川系による水銀移動量の時間変化. Environ Earth Sci 78:686–695
- Tomiyasu T, Hamada YK, Baransano C, Kodamatani H, Matsuyama A, Imura R, Hidayati N, Rahajoe JS (2020a) 小規模な金採掘周辺の水田土壌および淡水カタツムリの水銀濃度エリア. 西ジャワ、インドネシア. Tox Env Health Sci 12:23–29
- Tomiyasu T, Kono Y, Kodamatani H, Hidayati N, Rahajoe JS (2013) インドネシア、ボゴール、チカニキ川沿いの小規模金採掘地域周辺の水銀の分布. Environ Res 125:12–19
- Tomiyasu T, Nagano A, Sakamoto H, Yonehara N (1996) Cold-Vapor Atomic Absorption Spectrometry による堆積物、土壌、水生生物中の有機水銀と無機水銀の微分測定. Anal Sci 12:477–481
- Tomiyasu T, Kodamatani H, Imura R, Matsuyama A, Miyamoto J, Akagi H, Kocman D, Kotnik J, Fajon V, Horvat M (2017a) スロベニアの Idrija 水銀鉱山付近の水銀のダイナミクス: 土壌中の総水銀、メチル水銀、およびエチル水銀濃度の水平および垂直分布. Chemosphere 184:244–252
- Tomiyasu T, Kodamatani H, Hamada YK, Matsuyama A, Imura R, Taniguchi Y, Hidayati N, Rahajoe JS (2017b) チカニキ川沿いの小規模金採掘地域周辺の総水銀とメチル水銀の分布、ボゴール、インドネシア. Environ Sci Poll Res 24:2643–2652
- Tomiyasu T, Baransano C, Hamada YK, Kodamatani H, Kanzaki R, Hidayati N, Rahajoe JS (2020b) 西ジャワ インドネシアの小規模な金採掘地域周辺の水銀の土壌における総水銀および有機水銀の分布. SN Appl Sci 2:1213
- UNEP (2013) Global Mercury Assessment (2013): 発生源、排出、放出、および環境輸送. UNEP Chemicals Branch, Geneva, Switzerland, pp. 1–32
- Wu H, Ding Z, Liu Y, Liu J, Yan H, Pan J, Li L, Lin H, Lin G, Lu H (2011) メチル水銀と硫酸還元菌の九川河口からのマングローブ堆積物中のバクテリア. J 環境科学 23:14–21
- Yu RQ, フランダーズ JR, Mack EE, Turner R, Mirza MB, Barkay T (2012) 共存する硫酸塩と鉄還元細菌の淡水河川堆積物におけるメチル水銀生産への寄与. 環境科学技術 46:2684–2691
- 発行者のメンシュプリンガー・ネイチャーは、発行された地図の管轄権の主張および所属機関について中立を保ちます。
- シュプリンガー・ネイチャーまたはそのライセンサーは、著者またはその他の権利保有者との出版契約に基づいて、この記事に対する独占的権利を保持します。この記事の受理された原稿バージョンの著者のセルフアーカイブは、そのような出版契約の条件および適用される法律によってのみ管理されます。