

## OT-1 アマゾン流域における水銀汚染に関する研究

### (1) 水銀汚染の機構解明に関する総合的研究

研究課題代表者 環境庁 国立水俣病研究センター 赤木 洋勝

環境庁 国立水俣病研究センター

所長	加藤 寛夫 (前所長)
疫学研究部 部長	赤木 洋勝
調査室長	坂本 峰至
調査室	金城 芳秀 (現国立がんセンター)
基礎研究部 部長	中野 篤浩
(委託先) 横浜市立大学医学	土井 陸雄
	鹿島 勇治
秋田大学医学部	滝澤 行雄 (現所長)
	蜂谷 紀之

研究期間平成5年度～7年度

#### 要旨

アマゾン流域における金採掘に伴う水銀汚染の実態とその汚染機構を明らかにするため、ブラジル・リオ・デ・ジャネイロ連邦大学を中心としたブラジル側研究者グループの協力を得て、古くから活発に金採掘が行われているタバジョス川流域を中心に現地調査を実施するとともに、主としてヒトの毛髪、血液、尿および魚類を採取し、これまで当研究センターで確立し、さらに改良を重ねてきた独自の高感度で精度の高い水銀分析手法を駆使して無機水銀・有機水銀の分別分析を進めてきた。その結果、金採掘および金精錬に従事する人々の毛髪においても最高113ppmの水銀が検出されたが、その大部分は無機水銀の形態で、メチル水銀含量はいずれも数ppm以下の正常値を示したのに対し、漁村民も毛髪水銀は大部分メチル水銀の形態で含まれ、金採掘現場に近い漁村ではとくに高く、最高150ppmに達するなど地域、職業により水銀曝露形態が大きく異なることが判明した。また、魚類中水銀の調査の結果、大部分の肉食性魚類で高値(最高4ppm)を示したこと、さらにこの流域の3つの漁村での魚の摂取量調査により、肉食性魚の摂取頻度の高いほど住民も毛髪水銀値が高く、この人々の毛髪水銀/血中水銀の比がこれまで一般住民について得られている250:1にほぼ一致したことから、金属水銀汚染に起因するアマゾン流域においても漁村民は、環境内で無機水銀から有機化したメチル水銀が魚類に濃縮され、それを摂取することにメチル水銀の曝露を受けていることが明らかになった。

#### キーワード

水銀汚染、メチル水銀、アマゾン、金採掘

#### 1.序

1992年6月、リオ・デ・ジャネイロで開催された地球サミット（国連環境開発会議）で表面化したアマゾン流域の水銀汚染の問題は今や世界的な関心事となっている。この問題は砂金の抽出に使用される金属水銀の環境への放出によるもので、同様な問題はタンザニア、フィリピン、イン

ドネシア、ベトナム等の国々でも顕在化しつつあり、現在公表されているだけでも金採掘に携わる労働者の総数は400-500万人にも上る<sup>1)</sup>。

アマゾン流域における金採掘が活発に行われるようになったのは1956年パラ州タバジョス川流域のクユ・クユで広大な砂金層が発見されてからのことである。さらに1970年代の後半は、金価格の上昇に加えてブラジル国内の経済不況、インフレーション等の要因が重なってアマゾン全域に及ぶ大規模なゴールドラッシュへと移行していった経緯がある。現在、アマゾン流域では2000ヶ所を超える金採掘現場（ガリンポ、図1）があり、金採掘労働者（ガリンペイロ）の数は公式発表によると65万人とされているが、不法侵入者が多く、これを含めると実際には100万人-120万人と推定されている。このガリンペイロがアマゾンの奥地に分け入ってひき起こしている問題は金採掘に伴う水銀汚染だけではない。無差別な森林破壊、河川汚染などによって生態系を著しく変化させ、さらには暴力的行為、疾病（マラリア、エイズ等）の媒介等により原住民の生命、生活を脅かすところまでてきており、深刻な事態となっている。

アマゾン流域のガリンペイロの活動によってこれまで環境に放出された水銀量は2000tともいわれているが、最近の調査研究によれば、ガリンポでの金採掘過程で損失する水銀量はアマゾン全域で少なくとも年間平均約130tで、そのうち50-60%は大気中に、残りの40-50%は河川に放出される<sup>2,3)</sup>。金属水銀蒸気として大気中に移行した水銀は最終的に雨と共に地表に降下することになるが、その大気中での停留時間は0.7-2年<sup>4)</sup>と長いため、気象条件によっては相当な汚染の拡がりが予想される。

アマゾンの水銀汚染において特に重要なのは、自然界での無機水銀から生物濃縮性の高いメチル水銀への変化であり、したがって、金属水銀を直接扱っているガリンペイロへの無機水銀による被害もさることながら、河川流域に沿って生活し、水系に食糧を依存する地域住民へのメチル水銀による被害も懸念されている。前者は職業性の曝露によるもので、対策を講じることによって防止可能であるが、後者に対する対策は容易ではなく、新たな大きな問題へと発展する可能性を秘めている。また、地域によってはこの両者が混在することも考えられる。しかしながら、広大なアマゾン流域の水銀汚染に関しては、これまでいくつかの研究グループによって主要なアマゾン河支流の住民の毛髪、魚類等を対象とした汚染調査が進められているものの<sup>5-7)</sup>、調査データは総水銀としての値であり、環境中で変換されたメチル水銀のデータが乏しいのが実状である。アマゾン流域の場合のように、現在でも莫大な量の金属水銀による汚染が継続している状況下では、単に総水銀としての汚染評価だけでなく、メチル水銀を考慮に入れた汚染の実態を把握することは、アマゾン流域における水銀汚染の機構解明、モニタリングシステムの構築、さらには汚染防止対策に資するためにも極めて重要な問題である。

## 2. 研究目的

金採掘活動による金属水銀汚染の結果として現地の住民や生態系にどのような影響が現れるかが最大の関心事である。とくに、環境中に放出された無機水銀は自然界でメチル水銀に変化し、食物連鎖を通して人体に蓄積されることはよく知られているところであり、このメチル水銀による汚染の把握が重要な課題となっている。そこで、本研究ではアマゾン流域における人体および環境汚染の実態解明とともに、環境中で無機水銀から生成したメチル水銀の生物への濃縮、さらには人体への移行等を総合的に評価し、アマゾン流域の水銀移行機構を明らかにすることを主眼とし、最も古くから金採掘が盛んに行われてきたタバジョス川流域を中心に調査研究を実施した。

## 3. 調査研究における金採掘法と水銀汚染

タパジョス川流域におけるガリンポの数は800ヶ所にも上ると言われ、その多くは熱帯雨林の中にあるため、出入りの主な交通手段は飛行機と船である。2000kmに及ぶ河川流域のほぼ中央部には、この流域で採取された金の取引センターとしてのイタイツーバ市が、今では人口約18万人の街にまで発展している。また、上流に位置しパラ州南部とマト・グロッソ州にまたがる金採掘の盛んな地帯の中心に、同様な金の取引センターとしてのアルタ・フローレスタ市(人口約14万人)がある。この流域でのガリンポは流域の低地に穴を堀り、堆積層中の砂金を採取する低地ガリンポと、川に筏を浮かべ、川の底質中の砂金を採取する筏ガリンポに大別されるが、いずれも泥水を絨毯を敷き詰めた木製の流し桶の斜面に沿って落下させ、比重の差を利用して金粒子を絨毯上に濃縮(比重選鉱法)した後、水の入ったドラム缶内で洗い落として、金の濃縮物を得る。これに金属水銀(金1kgに対し、2-7kg)を加えて攪拌してアマルガムを形成させる。次いで、これを摺鉢状とした金属製パンニング皿に移し、水中で振り動かしながら、比重の差を利用してアマルガムと他の固形物を分離した後、アマルガムを布を通して濾過し、過剰の水銀を除去すると流動性を失ったアマルガムが布上に残る。これらの操作過程で、水銀の一部が流失し、周辺の河川を汚染することになる。このアマルガムを再度パンニング皿に移し、バーナーで焼くと、水銀が大気中に揮散し、海綿金とよばれる粗金が得られる。この粗金の形で金仲買業者の手に渡るが、金仲買業者はこれをさらに強熱して残存する水銀を除き金の純度を高める。加熱処理工程は多くの場合、加熱により発生した水銀蒸気をそのまま屋外へ追い出すだけの簡単なフードの中で行われている。これらの過程での水銀の回収は殆ど行われておらず、使用された金属水銀は環境汚染につながっている。

#### 4. 調査対象および方法

##### 4-1. 試料

金採掘および金精錬が盛んに行われているイタイツーバ市およびアルタ・フローレスタ市において、金精錬プロセスの実態、生活様式、食習慣等に関する現地調査を実施するとともに、現場の労働者や住民の毛髪、血液・尿および魚類を採取した。また、図1に示すようにタパジョス川上流から下流に至る種々の漁村において、住民の毛髪、血液および魚類を採取し、凍結状態を保持しながら日本へ持ち帰り、これまで当研究センターで確立してきた水銀分析法を用いて水銀の化学形別評価を行った。毛髪試料については毛根部から3cmまでを切り取り、中性洗剤および水で洗浄後、アセトンで水分を除き、細切して試料とした。長髪試料については毛根部から1.5cm毎に切り、汚染の時系列変動を調べるために試料とした。血液、尿および魚肉試料は解凍後均質化して分析に供した。

##### 4-2. 水銀分析法

筆者らは、これまで生物・生体および環境試料を対象に、ジチゾン抽出-ECDガスクロマトグラフィー(ECD-GLC)法による新しいメチル水銀分析法並びに湿式灰化-冷原子吸光法による高感度で効率の高い総水銀分析法の開発を進めるとともに、可能な限り各種試料に共通して適用できるように統合化を試みてきた<sup>8)</sup>。これまでに得られた水銀の人体および環境汚染モニタリングのためのメチル水銀および総水銀分析法は以下のとおりである。

##### 4-2-1. メチル水銀の分析

メチル水銀分析法についての概略をChart1に示す。本法は前処理、ジチゾン抽出、アルカリ性硫化ソーダ転溶、ジチゾン再抽出およびECD-GLC分析から成り、各試料の組成特性に応じて適切な前処理を施すことにより、少量のジチゾン溶液で効率よく抽出され、それ以降はすべて共通した操作により妨害ピークのない試験溶液を得ることが出来る。試料の前処理法は対象とする試料特性により、生物・生体試料、水試料および底質・土壤試料に大別され、生物・生体試料につ

いては水酸化カリウムのエタノール溶液による加熱処理後弱酸性としてn-ヘキサン洗浄し、水試料については硫酸酸性下に過マンガン酸カリウム処理後、水酸化ナトリウムおよび塩酸ヒドロキシルアミン溶液で中和し、また底質・土壤については水酸化カリウムのエタノール溶液による室温処理後弱酸性下に窒素ガスを通気して次のジチゾン抽出以後の操作を行うことにより種々の生物・環境試料中のメチル水銀が高感度かつ精度よく定量できるようになった。タバジョス川流域から持ち帰った血液および魚肉試料の分析はこの手法によつたものである。毛髪試料については上記の方法と異なる簡便な手法を得ることができた。すなわち、数mg～数十mgの試料を2N-HClに浸漬して100°C、5分間加熱処理後、HCl層の一部をベンゼンで抽出してECD-GLCで測定するという方法である(Chart 2)。

#### 4-2-2 総水銀の分析

総水銀については、バックグラウンドレベルの水銀をも高感度かつ迅速に測定しうる手法を確立すべく、とくに試料の前処理を含む試験溶液の調製法および水銀測定のための還元気化方式に改良を加え、さらにマイコン制御による測定操作の自動化を試み、図2に示す独自の装置を操作した。本操作は水銀検出器にダイアフラムポンプ、ガス捕集びん、四方コックを組み合わせ、アルカリ液による酸性ガストラップおよび氷水による水蒸気トラップを付属させたもので、ポンプー試料びん—アルカリ液の経路を四方コックを介して密閉系とし、試験溶液に還元剤の塩化第一スズ溶液を添加して空気を循環させ、発生した水銀蒸気の気相内濃度を均一化(30秒間)させた後、四方コックを回転させることによって気相を光吸収セルに導入する方式をとっている。四方コックには90度回転する切り替え装置を装着し、さらにこの切り替え装置とポンプの電源をマイコンに接続して自動的に作動するようにし、従来の測定装置に比べて約10倍高感度であり、簡便かつ迅速で長時間の使用にも耐えられる新しいタイプの装置が出来上がった。本装置による測定は1分以内で完了し、0.5ngの水銀をも精度よく検出することができる。また、試験溶液調製法については、種々の形態の異なる試料を出来るだけ共通して使えるように、試料の湿式灰化法の簡便化に重点をおいて検討した結果、試料分解用容器として50ml容共栓付肉厚メスフラスコを用い、250°Cのホットプレート上で加熱処理することにより湿重量で1g前後の生物・生体試料で20分以内に分解が完了することが確かめられた。最終的に得られた分解法をChart 3に示す。

この方法は毛髪、血液、魚肉等の生物試料に限らず、底質、浮遊物質、植物など種々の固形試料にそのまま適用できる。本法では、試料の分解から測定に至るまで用いる試料用容器は共栓付肉厚メスフラスコのみであり、加熱時にも還流冷却器を必要とせず、面積の広いホットプレートを用いれば多数の試料の処理が短時間で同時に実行可能であり、多種多様のサンプルを取り扱うフィールド調査や少量しか得られない人体試料等の分析には極めて有用な方法と考えられる。

これらの手法を用いて、これまでタバジョス川流域住民の毛髪、血液、尿のほか魚類を収集し、調査を行ってきた結果を以下に概説する。

### 5. 結果および考慮

#### 5-1 タバジョス川流域における水銀汚染の現状

##### 5-1-1 魚類中水銀濃度

表1にタバジョス川流域の上流から下流に至る種々の水域で採取された魚類の総水銀およびメチル水銀の分析結果を示す。生息水域、魚種、魚の大きさ等により当然水銀含量が変動すると思われるが、大部分の魚類がブラジルの許容値0.5ppmを超えており、しかもいずれも魚肉中水銀が大部分メチル水銀の形で含まれることがわかった。水域別にみると、上流では数十kgに及ぶ大魚が多く漁獲されることもあり、水銀含量が高く、下流に低い傾向がみられ、タバジョス川河口

のサンタレン付近では肉食性魚種でも0.4ppm程度を示した。図3に示すように、魚肉中水銀含量は肉食性魚種で大部分が許容濃度0.5ppmを超え、体重の増加と共に明らかな増大がみられた。これに対し、草食性および雑食性魚種ではいずれも魚肉中メチル水銀は0.2ppm以下の低値を示し、体重の増加による含量増大は何ら認められなかつた。これらの結果は、金採掘や金精錬の過程で環境中に放出された金属水銀が環境での有機化機構によりメチル水銀が生成され、各水域における食物連鎖を通して魚体内へのメチル水銀蓄積が起こっていることを如実に示している。

### 5-1-2毛髪中水銀濃度

これまで入手した毛髪試料は、図1に示す種々の地域で収集されたもので、主にガリンペイロ、金仲買業者、漁民等を対象とした。各試料毎に総水銀およびメチル水銀の分析結果を表2に示した。金属水銀蒸気に直接曝露されているガリンペイロや金仲買業者の中に最高113ppmという高い総水銀値を示すものがみられるが、これらの人々の毛髪中メチル水銀値は極端に低く、ガリンペイロにおける総水銀中メチル水銀の占める割合は平均でわずか5%程度であり、大部分は外部からの吸着によるものと解釈される。この毛髪への無機水銀汚染は水銀蒸気の直接付着、手指からの汚染のほか、気道から吸収される無機水銀が汗と共に排出されて吸着がおこることも考えられるが、いずれにしてもメチル水銀による人体汚染の指標である毛髪中水銀濃度を総水銀値のみで評価すると誤った判断を下すことになりかねないという例である。

一方、ガリンポから遠く離れた漁村の住民については、最も遠いポンタ・デ・ペド拉斯村では比較的低い値を示しているが、いずれの漁村でも毛髪中総水銀とメチル水銀が近い値を示し、毛髪中水銀の大部分はメチル水銀の形であることがわかつた。これらの結果はリオ・デ・ジャネイロでの魚の常食者の平均値5.4ppmや日本人の正常値1-5ppmに比べて以上に高く、流域全体にわたる人体へのメチル水銀汚染が進行していることを示しているが、全体的にみるとこれらの人体汚染状況は表1に示した各水域の魚類におけるメチル水銀汚染状況と類似しており、各漁村の住民はそれぞれの地域で捕獲された魚類を摂取することによって、人体へのメチル水銀汚染が起こっていることが伺われる。とくに高値を示したのはブラジリア・レガルでメチル水銀値として最高132ppmにも達した。この付近には入江や湖が多く、その周辺に集落が散在し、近辺の魚類を捕獲して生活していることを考えると、河川に比して水の滞留時間が長いために底質中に有機質が堆積し、無機水銀のメチル化が起こりやすく、さらに生成したメチル水銀がさほど希釈されることなく魚類等の生物に比較的高濃度に蓄積されている可能性が強い。タバジョス水系ではないが、アマパ州のドーアス・ボッカス湖の周辺に住む人々の毛髪調査の結果でもメチル水銀として最高50.3ppmの値が得られており、今後はこうした環境科学的側面の調査研究を進める必要があろう。

次に、毛髪の先端部から毛根部に至る水銀分布はその長さに応じて過去から現在に至るメチル水銀曝露を反映することから、毛髪を1.5cm毎に分割して水銀分析を行つた。その結果図4のようで、雨季と乾季のアマゾン流域の季節によると思われる変動がみられるが、毛髪の成長速度を1cm/月と仮定すると、タバジョス川流域でのメチル水銀汚染は少なくとも1988年以前から継続していることが判明した。また、年毎に幾分上昇する傾向も観察され、汚染が今後どのように推移していくか、注目される。これまで入手した男性237名、女性322名（うち妊婦14名）、計559名の毛髪試料中メチル水銀濃度を男女別に図示すると図5のようで、男性に高値を示すものが多く、メチル水銀中毒の最小発症閾値とされる50ppm以上が全体の3%、20ppm以上が24%を占め、妊婦においても最高25.6ppmのメチル水銀値を示した。

### 5-1-3毛髪中水銀と血中水銀の相関性

毛髪中へのメチル水銀の移行は血液を介して行われることはよく知られている。したがって、アマゾン流域の漁村住民がメチル水銀に曝露されているということになれば、同一人の毛髪と血液のメチル水銀レベルの間には一定の相関があるはずである。そこで、ジャカレアカンガ(JA)およびその近隣の漁村ビラ・サオ・マチニス(VSM)、ビラ・ノボ・シチオ(VNS)において採取した毛髪と血液(全血)について総水銀とメチル水銀を測定した。毛髪については出来るだけ最近の汚染を把握すべく、毛根部から3cmまでを試料とした。その結果、ここでの毛髪および血液中の総水銀とメチル水銀の比はいずれもほぼ1:1であり(図6)、毛髪、血液ともに水銀はメチル水銀の形で含まれていることが判明した。さらに毛髪と血液中総水銀について両者の間の相関性を求めたところ、濃度比はこれまで一般住民について得られている250:1<sup>13)</sup>に極めて近似した値を示した(図7)。これらの結果から、純粹に金属水銀に起因するアマゾン流域の水銀汚染の場合でも、漁村の住民については、大部分環境中で生成されたメチル水銀による曝露を受けており、無機水銀の寄与はほとんどないことが容易に伺われる。この移行経路については、住民の食生活習慣等を加味し、タパジョス川上流に位置するビラ・ノボ・シチオ(VNS)、ビラ・サオ・マチニス(VSM)および下流に位置するブラジリア・レガル(BL)の3つの漁村を対象に調査票を用いた面接による魚の摂取量調査を実施した。その結果を表3～5に示す。表3に示すように、面接調査時に採取した毛髪中のメチル水銀値はVNSおよびVSMの両漁村がBLに比して高い傾向がみられたBLで前年に132ppmの最高値を記録した住民は、この時も同一人物でメチル水銀値137.7ppmを示した。BLでは毎日魚を摂取する者は14人中9人で、VSMおよびVNSでは乳児を除くすべての住民が毎日魚を摂取していることがわかった。一食当たりの魚の摂取量は100-150g程度と考えられ、男性の方が女性に比べて多い傾向にあった。また、住民が好んで食べる魚種について比較すると、各漁村で大きく異なり、摂取頻度の高い魚種のうちメチル水銀蓄積性の高い肉食性魚種の占める割合はVSMで73.3%と最も高く、次いでVNSの52.9%、BLの44.1%の順で、各漁村の毛髪メチル水銀の中央値とほぼ一致した。また、前述の毛髪メチル水銀が最高値を示したBLの住民は主としてよりメチル水銀の含量の高いSurubim、Dourada等の大型肉食魚を多食していることが判明した。この男性はアルコール中毒症、アジアドコキネーシスを有しており、水銀による影響と診断されるに至っていない。これらの肉食性魚種の摂取頻度と毛髪メチル水銀値の間に認められた正の相関関係は、魚の摂取状況が住民のメチル水銀負荷量を決定する重要な因子であることを示すものであり、これらの漁村での生活環境から住民へのメチル水銀移行は魚食によるものと考えてよいであろう。

### 6.おわりに

以上、タパジョス川流域における水銀汚染と人体汚染の現状を概説した。これまでの調査結果から、ガリンポで乱用され、排出された金属水銀から環境中でメチル水銀が生成し、これが食物連鎖を通して人体への蓄積が起こっていることは疑いないところである。現在までのところ、メチル水銀による、いわゆる典型的な水俣病様症状は見つかっていないが、メチル水銀中毒の最小発症閾値としての毛髪水銀値50ppmを上回る住民もあり、とくに感受性の強い妊婦への影響を考えると由々しい状況にある。

ブラジル側でもガリンポ周辺での汚染源対策を模索中であるが、これに加えて金採掘に伴う水銀汚染がむしろ大気や河川を通して広く及んでいる可能性を考慮し、人体および生態系への影響を含めた実態の把握が急務であろう。そのためには無機水銀のみならず、メチル水銀による汚染の程度、拡がり等を重視した組織的かつ長期にわたって調査いうるモニタリングシステムを早急に構築する必要がある。また、アマゾン河流域における水銀汚染に関連して、現地での無機水銀

からメチル水銀への変換に関する調査研究も重要な課題であり、当面は比較的濃厚な汚染が予想される湖沼等を対象に調査を進める必要があろう。

## 7. 参考文献

- 1)Jernelov A, Ramel C: Ambio 23(2): 166, 1994
- 2)Pfeiffer WC, Lacerda LD: Environ. Technol. Letters 9: 325-330, 1994
- 3)Lacerda LD, Pfeiffer WC, Ott AT, Silveira EG: Biotropica 21: 91, 1989
- 4)Lindqvist O: Mercury in the Sedish Environment. Kluwer Academic Press: 261, 1991
- 5)Pfeiffer WC, Lacerda LD, Malm O, Souza CMM, Silveira E, Bastos WR: Sci. Total Environ. 87: 233-240, 1989
- 6)Malm O, Pfeiffer WC, Souza CMM, Reuther R: Ambio 19: 11-15, 1990
- 7)Martinelle LA, Ferreira JR, Forsberg BR, Victoria RL : A gold rush consequence. Ambio 17(4): 252-254, 1990
- 8)H.Akagi, H.Nishimura, "Advances in Mercury Toxicology," ed. by T.Suzuki, N.Imura, T.W.Clarkson, Plenum Press, New York, 1990.
- 9)WHO,"IPCS-methylmercury-Environmental Health Criteria 101," 1990.
- 10) WHO,"IPCS-Inorganic methylmercury-Environmental Health Criteria 108," 1991.

## 8. 研究発表の状況

### 学会発表等

- ( 1 )金城芳秀, 赤木洋勝  
「ブラジル・アマゾン川流域の水銀汚染」  
第58回日本民族衛生学会総会 平成5年11月 (東京)
- ( 2 )Akagi,H., Malm,O., Kinjo,Y., Harada,M., Branches,F., Pfeiffer,W.C., Kato,H.  
Mercury Contamination due to Goldmining in Amzon, Brazil,  
International Conference on Hg as Global Pollutant  
July, 1994, (Wistler, Canada)
- ( 3 )赤木洋勝  
「世界的視野でみた水銀汚染—アマゾン河流域を中心に—」  
第5回日本微量元素学会 平成6年6月 (熊本)
- ( 4 )赤木洋勝, 金城芳秀, Malm, O., Branches, F., 原田正純, 原口浩一, 鹿島勇治, 土井陸雄,  
Guimaraes, J.R.D., Pfeiffer, W.C., 滝澤行雄, 加藤寛夫  
「アマゾン河流域における水銀汚染に関する研究—Tapajos川流域の実態—」  
第20回環境トキシコロジーシンポジウム 平成6年9月 (東京)
- ( 5 )金城芳秀, 赤木洋勝, 鹿島勇治, 滝澤行雄  
「アマゾン川流域住民の水銀曝露に関する研究」  
第53回日本公衆衛生学会総会 平成6年10月 (鳥取)
- ( 6 )Akagi, H.

**Mercury Pollution due to gold mining in the Amazon.**

**International Conference on Mining and Environment in Eastern and Southern Africa.**

**October, 1995(Mwanza, Tanzania)**

( 7)Akagi, H.

**Human exposure mercury due to gold mining in the Tapajos river basin, Brazil.**

**International workshop on " Mercury in the Environment : Low-Level Exposure and Its Potential Effects on**

**Man". November, 1995(Kumamoto)**

( 8)Akagi, H.

**Human and environmental exposure to mercury in the Amazon, Brazil.**

**1995 International Chemical congress of Pacific Basin Societies.**

**December, 1995(Honolulu, Hawaii, USA)**

( 9)Akagi, H.

**Assessment of human exposure to mercury due to gold mining.**

**IAEA Final Research Co-ordination Meeting(RCM) on Assessment of Environmental Exposure to Mercury in Selected Human Population as Studied by Nuclear and Other Techniques.**

**December, 1995(Honolulu, Hawaii, USA)**

(10)鹿島勇治, 浦野 勉, 池見好昭, 土井陸雄, 金城芳秀, 赤木洋勝

**アマゾン・タバジョス川流域に生息する魚類の水銀汚染**

**環境化学討論会 平成7年6月(つくば)**

(11)鹿島勇治, 金城芳秀, 赤木洋勝, 浦野 勉, 土井陸雄

**アマゾン・タバジョス川流域住民の毛髪メチル水銀濃度と魚摂取状況**

**第54回日本公衆衛生学会 平成7年10月**

**誌上発表等**

( 1)Branches, F.J.P., Harada, M., Akagi, H., Malm, O., Kato, H., and Pfeiffer, W.C.

**Human mercury contamination as a consequence of goldmining activity in the Tapajos river basin, Amazon,**

**Brazil.**

**Proceedings of the International Symposium on "Assessment of Environmental Pollution and Health Effects**

**From Methylmercury" : 19-32, 1993.**

( 2)Akagi, H., Malm, O., Kinjo, Y., Harada, M., Branches, F.J.P., Pfeiffer, W.C., and Kato, H.

**Methylmercury pollution in Amazon, Brazil.**

**Proceedings of the International Symposium on "Assessment of Environmental Pollution and Health Effects**

**from Methylmercury" : 41-48, 1993.**

(3)Kinjo, Y., Akagi, H., and Kato, H.

Methods for epidemiological survey on environmental pollution by methylmercury originating from goldmining activities.

Proceedings of the International Sympsiun on "Assessment of Environmental Pollution and Health Effects from Methylmercury" : 57-63, 1993.

(4)坂本峰至, 中野篤浩, 赤木洋勝, 北野隆雄, 二塚 信

赤血球水銀濃度における性, 年齢差に関する研究

日本衛生学雑誌, 48(5), 911-919, 1993

(5)赤木洋勝

開発途上国の環境問題

ブラジル・アマゾン流域の水銀汚染—地球環境ハンドブック（朝倉書店） 不破敬一郎編著,  
497-499, 1994

(6)Akagi, H., Kinjo, Y., Branches, F., Malm, O., Harada, M., Pfeiffer, W.C and Kato, H.

Methylmercury pollution in Tapajos River basin, Amazon.

Environ. Sci., 3 : 25-32, 1994.

(7)Akagi,H.

Exposure Assecesment

In: Proceedings of the International Workshop on "Environmental Mercury Pollution and Its Health Effects in Amazon River Basin": P118-125, December, 1994, (Rio de Janeiro)

(8)Malm,O., Castro,MB., Branches,F.J.P., Zuffo,C.E., Padovani,C., Viana,JP., Akagi,H., Bastos,WR., Silveira,EG., Guimaraes,JRD., Pfeiffer,W.C.

Fish and human as biomonitorors of Hg contamination on Tapajos, Madeira and Negro river basins, Amazon, Brazil.

In: Proceeding of the International Workshop on "Environmental Mercury Pollution and Its Health Effects in Amazon River Basin": P25-32, December, 1994, (Rio de Janeiro)

(9)Akagi, H., Kinjo, Y., Branches, F., Malm, O., Harada, M., Pfeiffer, W.C and Kato, H.

Methylmercury Pollution in the Amazon, Brazil.

The Science of the Total Environment, 175, 85-95, 1995.

(10)Akagi, H., Malm, O., Branches,F.J.P., Kinjo, Y., Guimaraes, J.R.D., Haraguchi, K., Pfeiffer, W.C., Takizawa, Y.and Kato, H.

Human Exposure to Mercury Due to Goldmining in the Tapajos River Basin, Amazon, Brazil : Speciation of Mercury in Human Hair, Blood, and Urine.

Water, Air, and Soil Pollution 80, 85-94, 1995.

(11)Malm, O., Branches, F.J.P., Akagi, H., Castro, M.B., Pfeiffer, W.C., Harada, M., Bastos, W.R. and Kato,

H.

Mercury and methylmercury in Fish and Human Hair from the Tapajos River Basin, Brazil.  
The Science of the Total Environment, 175, 141-150, 1995.

(12)赤木洋勝

有機水銀—水俣湾のその後と海外の実情—  
病態生理, 14(8), 597-604, 1995

(13)赤木洋勝

アマゾン河流域の環境汚染調査  
公衆衛生, 59(5), 312-316, 1995

(14)原田正純, 中西準子, 小沼晋, 大野浩一, 赤木洋勝

ブラジル・アマゾン水域の採金による水銀汚染調査  
公衆衛生, 59(5), 307-311, 1995

(15)赤木洋勝

アマゾン河流域の水銀汚染  
衛生化学, 41(2), 107-115, 1995

(16)赤木洋勝

世界的視野からみた水銀汚染—アマゾン河流域を中心に—  
Biomedical Research on Trace Elements, 6(1), 1-11, 1995

(17)坂本峰至, 中野篤浩, 赤木洋勝

赤血球中水銀濃度の意味—メチル水銀汚染指標から魚介類摂取量指標へ—  
Food a Food Ingredients Journal of Japan, 167, 109-115, 1996

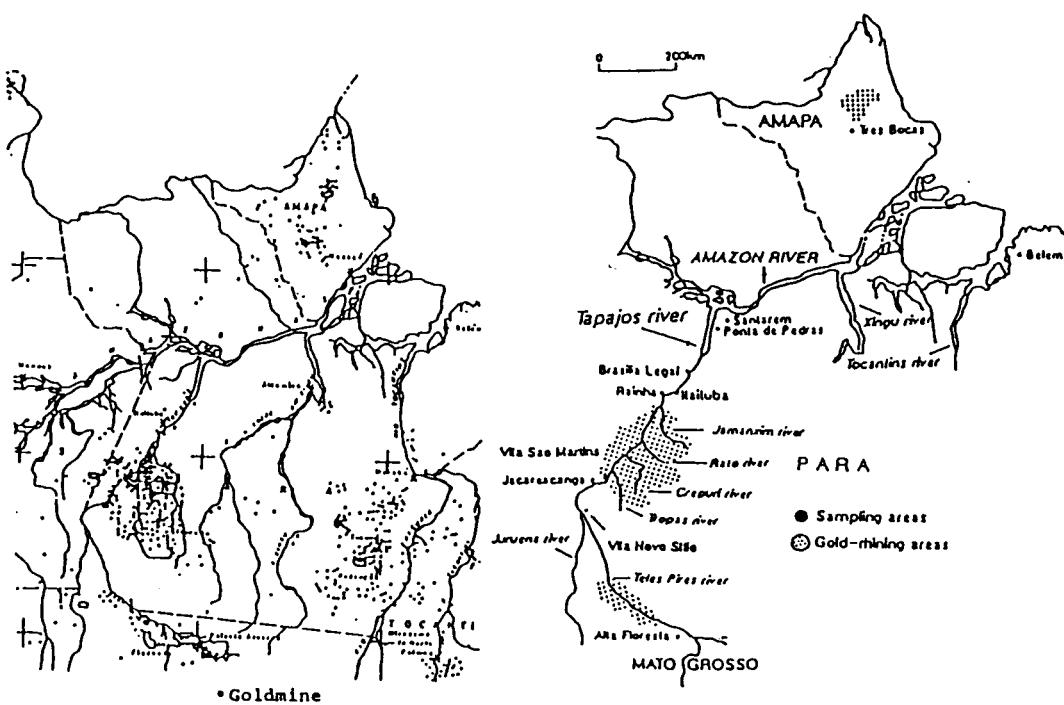


図1. アマゾン流域の金採掘場および試料採取地点

Biological, sample	Water	Sediment
(Protein)	(organic matter)	(Humic substances)
(Fat)	(Suspended Solids)	(Sulfur-compounds)
KOH-EtOH	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	KOH-EtOH
Digested sample	KMnO <sub>4</sub>	Treated sample
HCl	Treated sample	HCl
n-hexane	NaOH	N <sub>2</sub> -bubbling
EDTA	NH <sub>4</sub> OH:HCl	NH <sub>4</sub> OH.HCl
	EDTA	EDTA
		dithizone in benzene
Benzene	layer	
Aqueous	Na <sub>2</sub> S Solution	
	layer	
	HCl	
	N <sub>2</sub> -bubbling	
	dithizone in benzene	
Benzene	layer	
		ECD-GLC

Chrat.1. 生物・生体および環境試料中メチル水銀分析法の概略

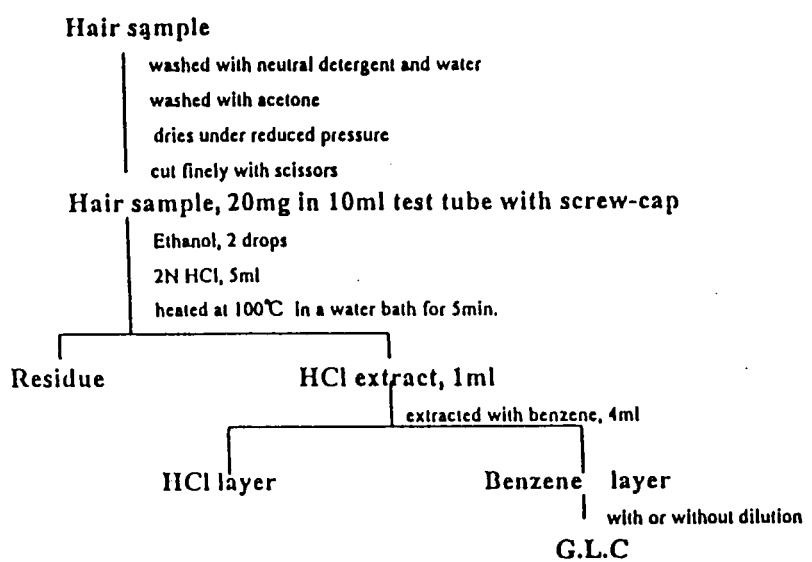


Chart.2. 毛髪中メチル水銀の分析法

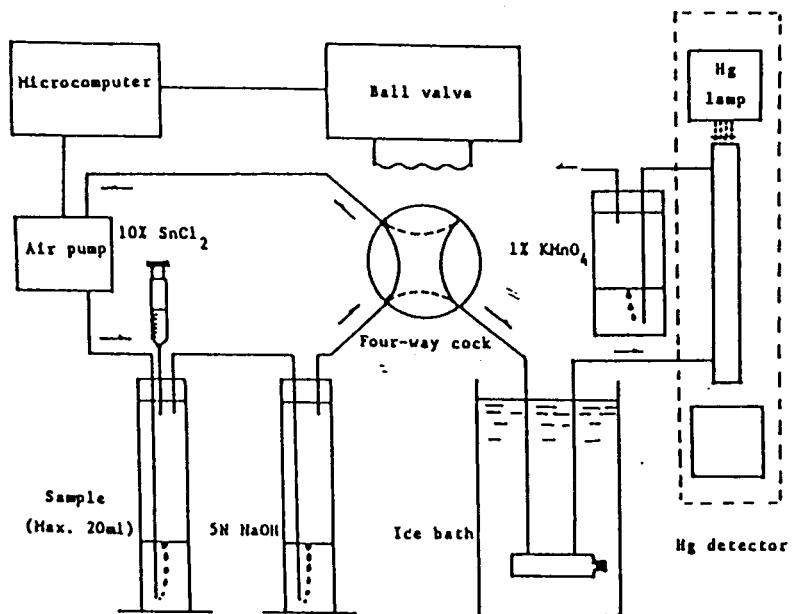


図 2. 半自動型水銀分析装置

**Sample (in 50ml Measuring flask)**

HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub> (1+1), 2ml  
 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 5ml  
 allowed to stand for 5min.  
 H<sub>2</sub>O, 1ml  
 heated at 230-250°C for 20min.

**Digested sample**

cooled down to room temperature  
 Made up to 50ml with H<sub>2</sub>O

**Sample Solution, 0-20ml**

10% SnCl<sub>2</sub>, 1ml

A.A.S

Chart.3. 生物・生体試料及び環境試料中総水銀の分析法

表1 魚肉中の総水銀とメチル水銀

Origin	Name	Weight(g)	T-Hg(ng/mg)	Methyl-Hg(ng/mg)	Methyl-Hg/T-Hg(%)
Teles Pires river (near Alta Floresta)	Daurada	2700	0.60	0.67	95.0
	Jau	23000	0.61	0.68	95.1
	Jau	24000	0.75	0.70	93.3
	Jau	25000	1.03	0.82	79.6
	Jau	32000	0.39	0.36	92.3
	Piraiba	22000	3.82	3.29	86.1
	Piraiba	40000	2.85	2.44	85.6
	Piranha	400	0.29	0.29	100.0
	Aruana	515	0.28	0.24	85.7
	Maudube	290	0.63	0.54	100.0
Rato river	Maudube	330	0.66	0.60	107.1
	Peixe-cachorro	100	1.60	1.60	100.0
	Traira	6000	0.96	0.83	84.4
	Jacare(alligator)	11500	0.32	0.27	84.4
	Acara	160	0.17	0.15	88.2
Tapajos river (near Brasilia Legal)	Acara	1040	0.60	0.52	86.7
	Pacu	1430	0.10	0.09	90.0
	Pescada	910	0.41	0.36	87.8
	Tucunare	670	1.16	1.12	96.6
	Apapa	450	0.54	0.46	85.2
Tapajos river (near Itaituba)	Filhote	4000	1.00	0.95	95.0
	Pescada	200	0.66	0.52	92.9
	Apapa	390	0.39	0.37	94.9
	Pirarucu	20000	0.08	0.07	87.5

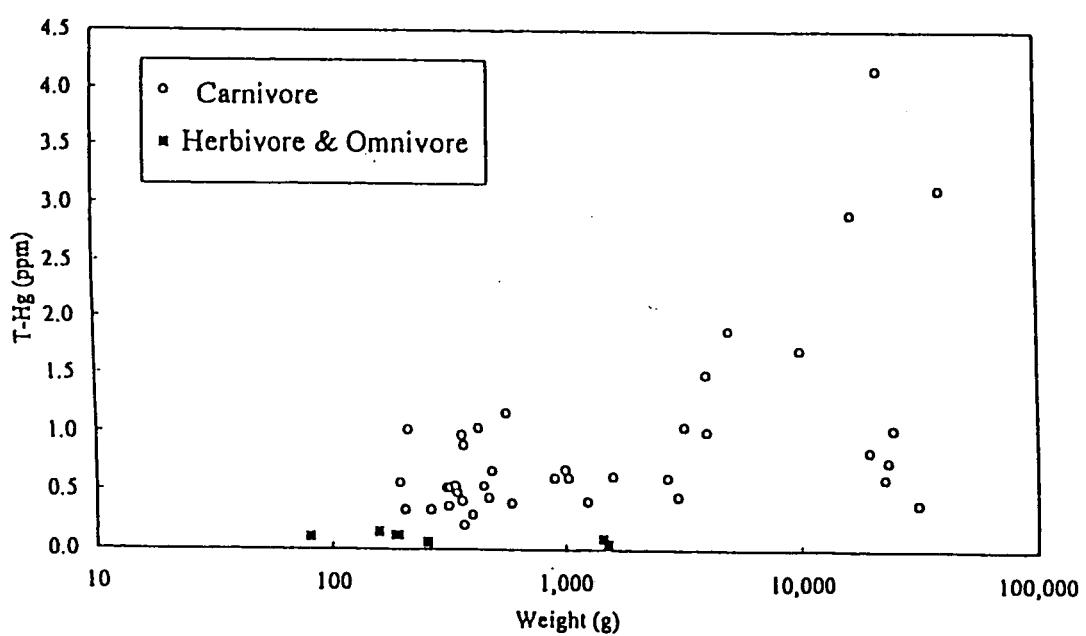
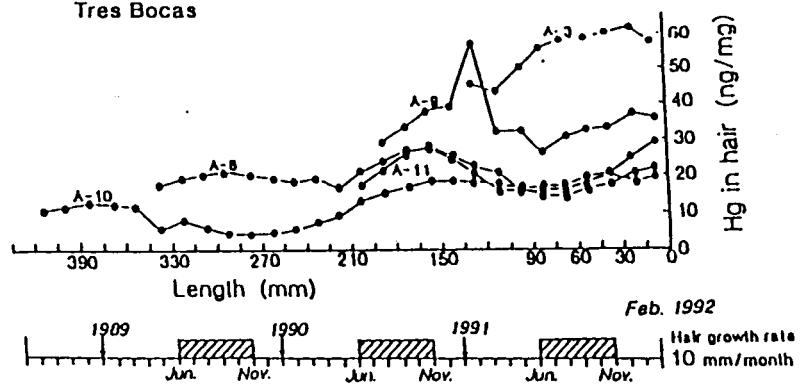


図3. 魚類中水銀濃度と魚の大きさの関係

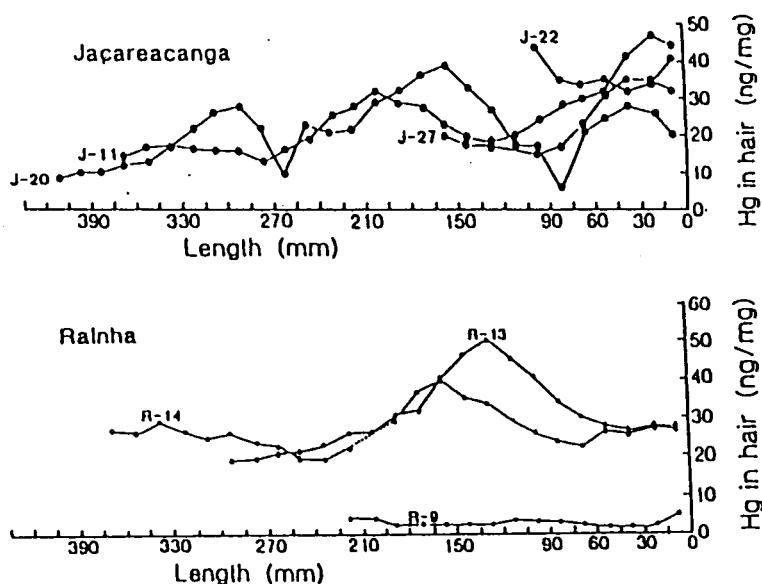
表2 タバジョス川流域住民の毛髪中総水銀とメチル水銀濃度

Sample origin (Sampling date)	N	T-Hg (ng/mg) Mean±SD (Minn.—Max.)	MeHg (ng/mg) Mean±SD (Minn.—Max.)	% (Mean) (MeHg/T-Hg)
Goldshop workers(1989)	4	15.4 (6.8—31.3)	2.1 (1.1—3.8)	13.6
Goldminers(1989)	7	22.2 (0.5—113.1)	1.2 (0.2—2.5)	5.4
Former goldminers(1989)	13	3.4 (0.8—9.4)	1.3 (0.6—3.4)	38.2
Ponta de Pedras(Mar. 1992)	10	10.2 (6.2—12.6)	9.4 (4.7—12.0)	92.2
BrasilisbLegal(Mar. 1992)	37	15.8 (3.5—46.9)	14.1 (0.9—2.6)	89.2
BrasilisbLegal(Jul. 1992)	19	35.9 (7.2—151.2)	30.5 (6.1—132.6)	85.0
Rainha(Mar. 1992)	11	15.8 (2.4—31.1)	15.0 (1.9—29.4)	94.9
Jacareacanga(May. 1992)	48	16.6 (1.4—46.0)	15.2 (1.1—43.9)	91.6
Jacareacanga(May. 1993)	29	21.4 (2.9—69.1)	20.2 (2.5—68.7)	94.4
Tre Bocas in Amapa State(1992)	11	28.0 (8.4—53.8)	26.3 (6.1—50.3)	93.9
Rio de Janeiro				
No regular fish diet	20	1.7 (0.9—3.1)		
Common fish diet	15	5.4 (1.5—13.0)		

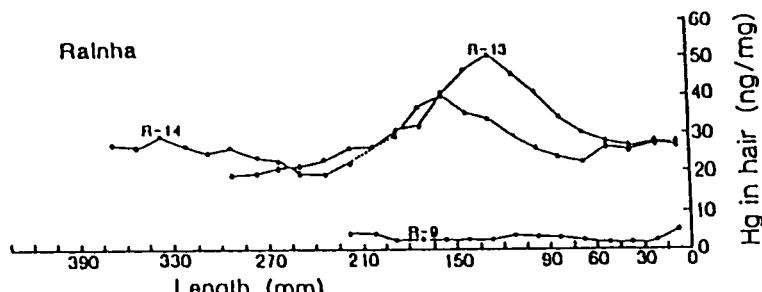
Tres Bocas



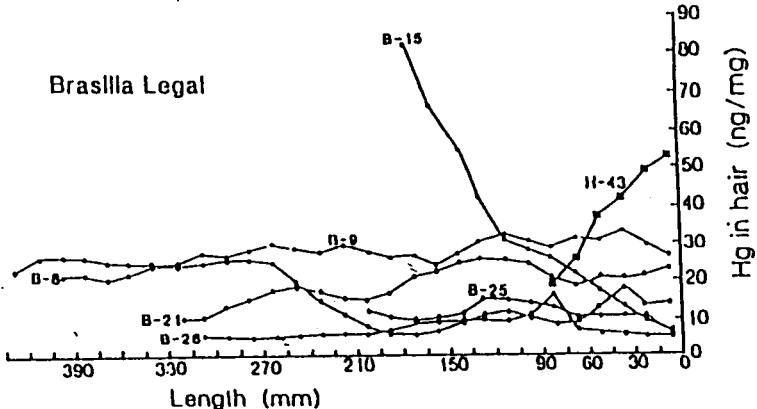
Jacareacanga



Rainha



Brasilia Legal



Ponta do Pedras

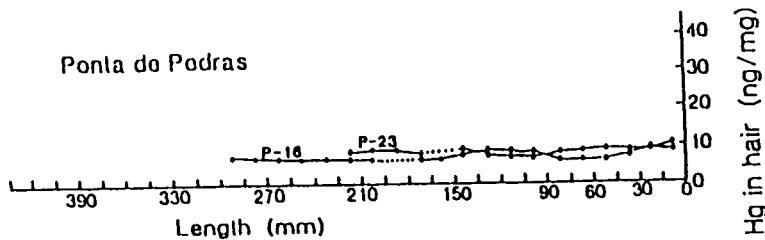


図4. 根毛部からの長さによる毛髪中水銀濃度の変動

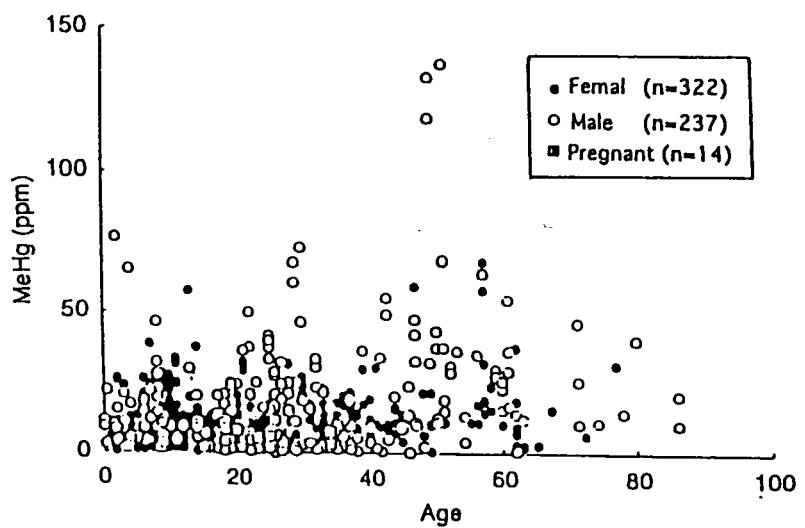


図 5. ヒト毛髪中メチル水銀の性別、年齢別分布

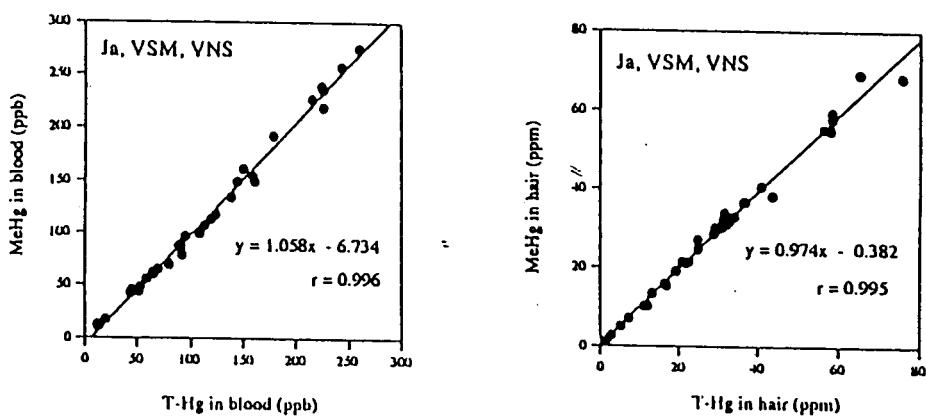


図 6. Jacareacanga および近隣漁村住民の毛髪および血液中の総水銀とメチル水銀の相関

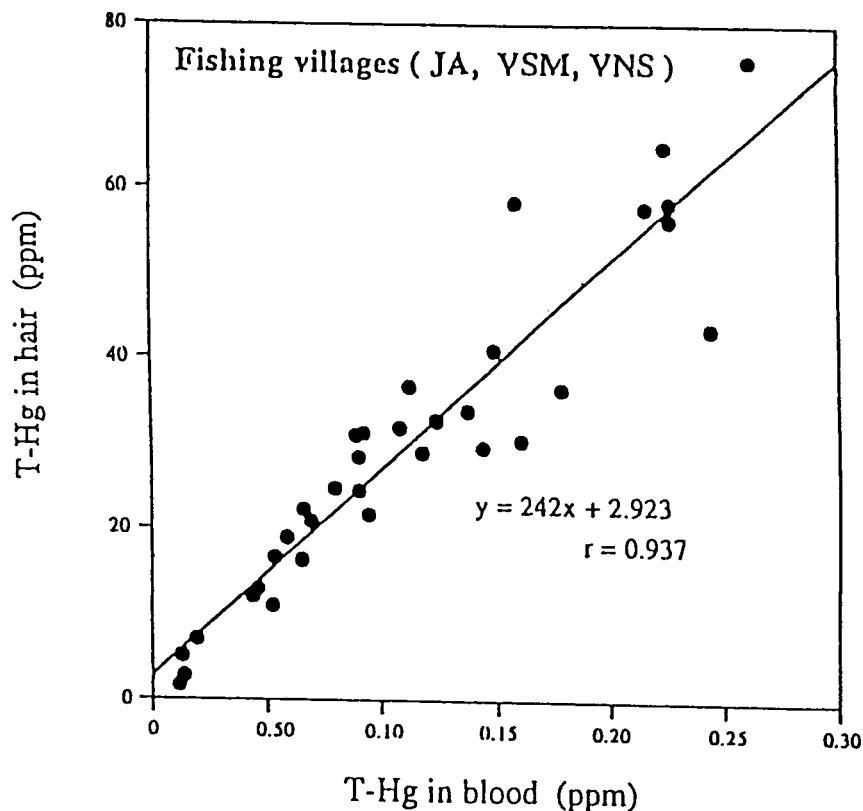


図 7. Jacareacanga および近隣漁村付近住民の毛髪水銀と血中水銀の相関関係

表 3 対象者の性別、年齢および毛髪中メチル水銀濃度( $\mu\text{g/g}$ )

	N			Age			Me-Hg		
	Total	M	F	Median	Min.	Max.	Median	Min.	Max.
Brasilia legal(BL)	14.0	3.0	11.0	32.6	19.0	51.0	12.8	3.0	137.7
Vila Sao Martins(VSM)	13.0	7.0	6.0	21.0	0.4	80.0	32.8	7.6	65.8
Vila Novo Sitio(VNS)	9.0	4.0	5.0	13.0	7.0	61.0	30.0	10.3	39.2

表 4 漁村住民がよく食べる魚種(回答数の多かった上位 5 種)

Lokal Name of Fishes (Respondents)						
BL	Pacu(11)	Pescada(11)	Aracu(10)	Caratinga(7)	Filhote(7)*	Tucunarc(4)*
VSM	Piranha(6)	Surubim(5)*	Aracu(3)	Tucunare(3)*	Barbado(3)*	
VNS	Aracu(4)	Matrincha(2)	Pintado(2)*	Filhote(2)*	Piau(2)	

\*Carnivorous Fish

表 5 肉食魚の摂取割合

	%	*
BL	44.1	(26/59)
VSM	73.3	(22/30)
VNS	52.9	(9/17)

\* : (よく食べる肉食魚種の全回答数/よく食べる魚種全種の全回答数)