

児島湖における無機および有機水銀の分析

土 井 章*, 杉 山 宣 彦**

昭和50年 9 月16日受理

1. 緒 言

水銀は天然には辰砂(硫化水銀)または、金属水銀として産出し、気化したり浮遊ばいじんに伴われて大気中を移動し、雨水、表流水によって地球上に拡散するので、微量水銀は環境中に広く分布している。

昭和45～46年における河川、湖沼、港湾等の水質汚濁状況総点検によれば、2228検体中基準値をこえるものは22でその割合は、1%であった。例えば大牟田川、千葉港、横浜港、衣浦港、高知港、下関港、博多港、大牟田港等が基準をオーバーしている。また水質汚染のひどい所は酒田港、富山港、小名浜港、千葉港、川崎港、横浜港、尼崎港、東播磨港、徳山下松港、洞海港、水俣湾、高松港、大牟田港等で10ppm以上の汚染が見られる。酒田、水俣では100ppmをこす検体もあり、魚介類汚染とからんで今後に残している。このように水銀化合物は自然界で風化、溶解、吸着または蓄積という動きの多い元素と考えられている。天然では汚染源から濃度傾斜で拡散し、河口または沿岸での水銀の沈積が重要になる。

従って本研究では児島湖周辺における無機・有機水銀の含有量について3ヶ月間にわたり分析を行ない検討した。なお児島湖には笹ヶ瀬川、倉敷川、加茂川の3河川が流入して瀬戸内海の児島湾に接している。

2. 実 験 方 法

児島湖周辺の10ヶ所を採水地点(A～J)に選定し9、10、12月の3ヶ月間採水を行なった。児島湖周辺における各採水地点(A～J)をFig.-1に示した。また採水については環境庁水質保全局より出された水質調査法¹⁾を参考にした。また容器壁への吸着、存在状態の変化、溶液からの水銀の揮散を防ぐため現地にて試料水に硝酸を加えpH 1以下とし保存した。容器への吸着性は材質が、軟質ガラス<ポリエチレン<ポリ塩化ビニル、の順に強い。揮散を減じるには採水後、ただちに硝酸でpH 0.5以下に調整すべきと報告されている²⁾。検水中の水銀測定は平沼式水銀濃度計(還元気化原子吸光分析法)を使用し、pH調整により各々無機水銀、有機水銀の含有量を分析した。

* 岡山理科大学・理学部 応用化学科 助教授

** 岡山理科大学・大学院 化学専攻

3. 実験結果及び考察

児島湖は湖沼と考えられるが、F.A. Forel によれば「湖沼とは陸地に固まれた含地内の海と連絡していない静止した水塊である」と定義されている。しかし児島湖は河川が流入し、児島湾と直結しており河川と湖の中間的なものと考えられる。

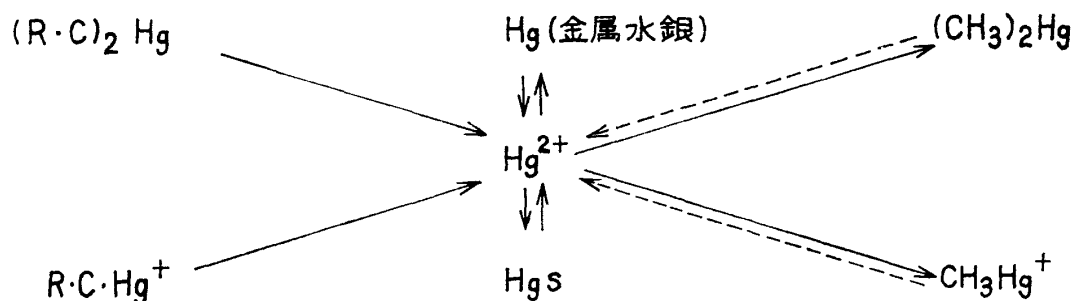
9月から12月の3ヶ月間の分析結果を Table-1 に示した。Table-1 に示した結果によれば有機水銀が全ての採水地点にて検出されている。天然の状態で岩石の風化により河川水

Table-1 Analytical result of inorganic and organic mercury in the water of Lake Kojima

(ppb)

	9		10		12	
	Inorg.	Org.	Inorg.	Org.	Inorg.	Org.
A	0.22	1.01	0.06	0.93	ND	ND
B	0.29	0.93	0.12	0.47	ND	ND
C	0.27	0.80	0.12	0.47	ND	0.01
D	0.16	0.76	0.12	0.46	0.01	ND
E	0.47	0.47	0.26	0.98	ND	0.15
F	0.85	0.90	0.60	0.82	ND	0.13
G	0.04	0.37	0.37	0.18	0.01	0.12
H	0.10	0.48	0.13	0.32	0.01	0.13
I	0.58	0.80	0.07	0.90	ND	ND
J	1.16	1.35	0.11	0.30	ND	0.01
Average	0.41	0.71	0.15	0.58	0.00	0.06

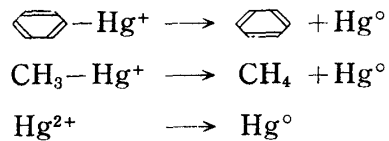
に溶出する水銀は無機水銀であり、有機水銀の存在は考えられないとされている。しかし Voslal (1973)³²⁾ によれば自然界における水銀化合物の転移経路として金属水銀、アルキル水銀、有機水銀等の転移を下図のように示している。下図におけるRは長鎖アルキルまたはアルコキシアリル基で農薬にこの構造が多い。



児島湖には農業用水も流入しているため農薬の流入も考えられる。なお富沢 (1974) によれば、岡山県下における農薬 (有機水銀剤) の散布量は水銀に換算して約 47 t (昭和 28 ~ 47 年) と報告している。一般的には水稻に散布された農薬の付着率は数%から 10% 位で、90% は水田面に落下する。土壌中に入った有機水銀化合物は、微生物による吸収・代謝・

土壌粒子による吸着等をくり返し、一部は水に溶解して地下層へ浸透、拡散してゆくと考えられる。

Table-1 によれば無機水銀、有機水銀の両方が認められた。今までに水銀化合物を還元的に分解して金属水銀に変換する微生物の存在が確認されている。^{36) ~ 37)} 外村ら(1969)³³⁾ はフェニル水銀により汚染された土壌に生き永らえてきた水銀耐性の *pseudomonas* 属の細菌(K62)を単離しこの菌が無機の水銀イオン、アルキルおよびアリル水銀を菌体に吸着し下記のように還元的に分離して気化しやすい金属水銀として菌外に放出する機能があるこ



とを見出した。また現在生物界でメチル水銀ができることは疑いをさしはさむ余地のない事実と考えられている。しかし生体内でのメチル水銀生成反応が酵素の介在で行なわれるのか、あるいは非酵素的化学反応であるかは、いまだ判然としないのに比べて、分解反応のメカニズムは、この反応を行なう酵素をつくり、その性質については生化学的検討を加えた外村らによって見事な解明がなされている。^{38) ~ 42)}

湖における水銀の研究として、Spanglar ら(1973)^{36), 37)} は湖の底質を無機水銀イオンと長期間反応させると、初めはメチル水銀の生成が認められるが、反応をつづけているとメチル水銀は消失し、金属水銀の生成が認められるようになることを確め、次いで底質や魚から 207 種の微生物を単離しこれらについてメチル水銀分解能をスクリーニングし30種が好氣的条件で、またこのうち21種が嫌氣的条件下でもメチル水銀を還元的に分解する活性をもつことを明らかにしている。同時にメタンの産生を確認してメチル水銀の還元的分解反応は環境に存在する微生物のごく一般的性質であることを示した。このために自然界でのメチル水銀蓄積が抑えられているものと考えられる。

児島湖へは笹ヶ瀬川、倉敷川、加茂川の3河川により流入している。各河川より流入している水銀は9月が最大になっており(G. I. J 地点)主に笹ヶ瀬川と倉敷川より流入している。また無機水銀、有機水銀の両方が流入しているのが10月では笹ヶ瀬川からの有機水銀の流入が大きな割合を占めている。10月のG地点以外は全て有機水銀の方が無機水銀より高い値を示している。月別の各採水地点における総水銀量の変化を Fig.-2 に示した。

また有機水銀、無機水銀共9月から12月に行くに従い含有量が減少しているため、有機⇔無機の相互の関係についてはさだかでないが湖水中における水銀の含有量の減少として沈殿の生成、懸濁物による吸着、水中生物による吸収等が考慮されうるが児島湖の場合瀬戸内海への流入も考えられる。12月では湖の拡散の最も少ない地域と思われるE, F, G, Hの部分にわずかに有機水銀が含有されているだけである。

天然水の水質は時々刻々と変化しているのである有限の測定によって得られるデータの単なる平均値などで考察することは危険である。水質の時間的変動を把握するためには、

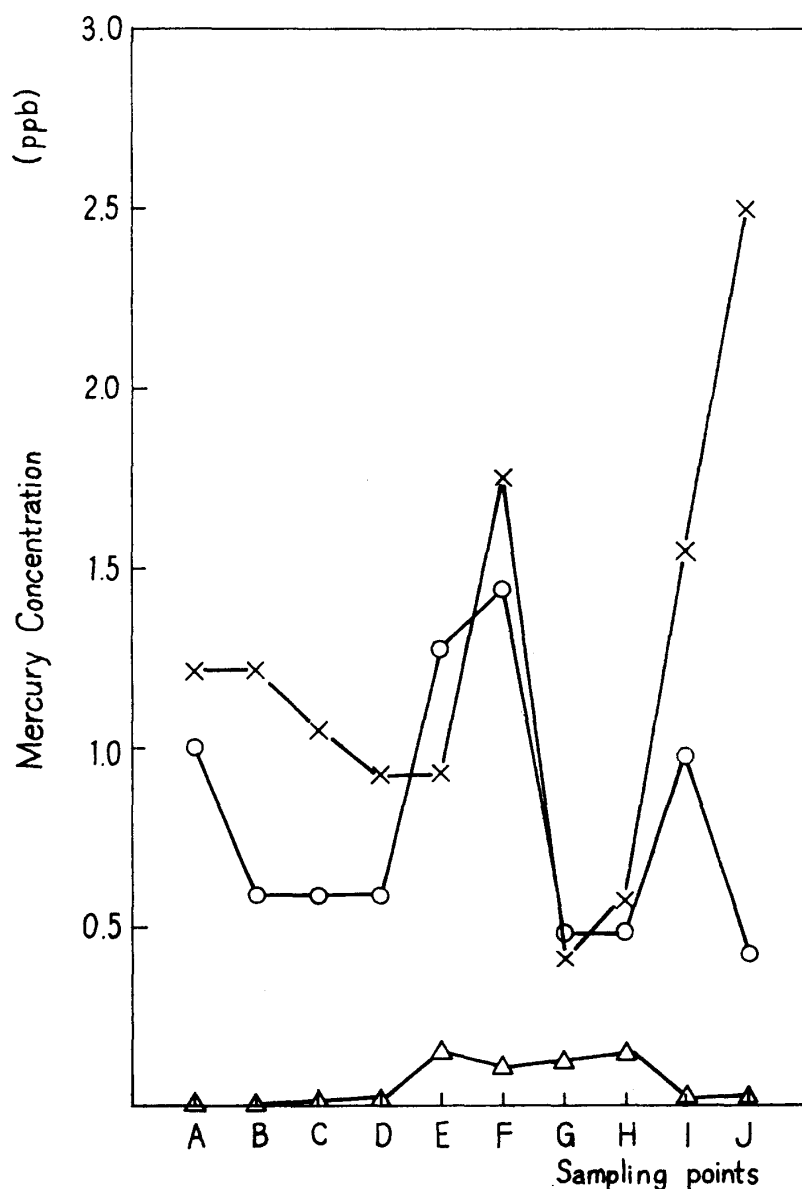


Fig.-2 Analytical results of total mercury in the water of Lake Kojima
September; —×— October; —○— December; —△—

まずデータの頻度分布型を調べ、時間的変動の大きさなどの統計的処理を可能にするための基礎を明らかにする必要がある。分布型の検討の方法としてはまず一群のデータについて累積頻度百分率を求め正規または対数正規確率紙上に値をプロットし分布型が調べられている。

Fig.-3 に 9 月～12 月間の水銀の全測定結果をプロットした。Fig.-3 によれば対数正規分布型を示している。大西ら (1973)⁴⁴⁾ によれば特に汚濁に関係の深い成分では対数正規分布をとるものが多いと報告している。

今回は局地的な水銀分析にとどまったが環境汚染としては瀬戸内海における分析値の集積が必要であり、少なくとも海洋における水銀濃度分布を明らかにすることが望まれる。

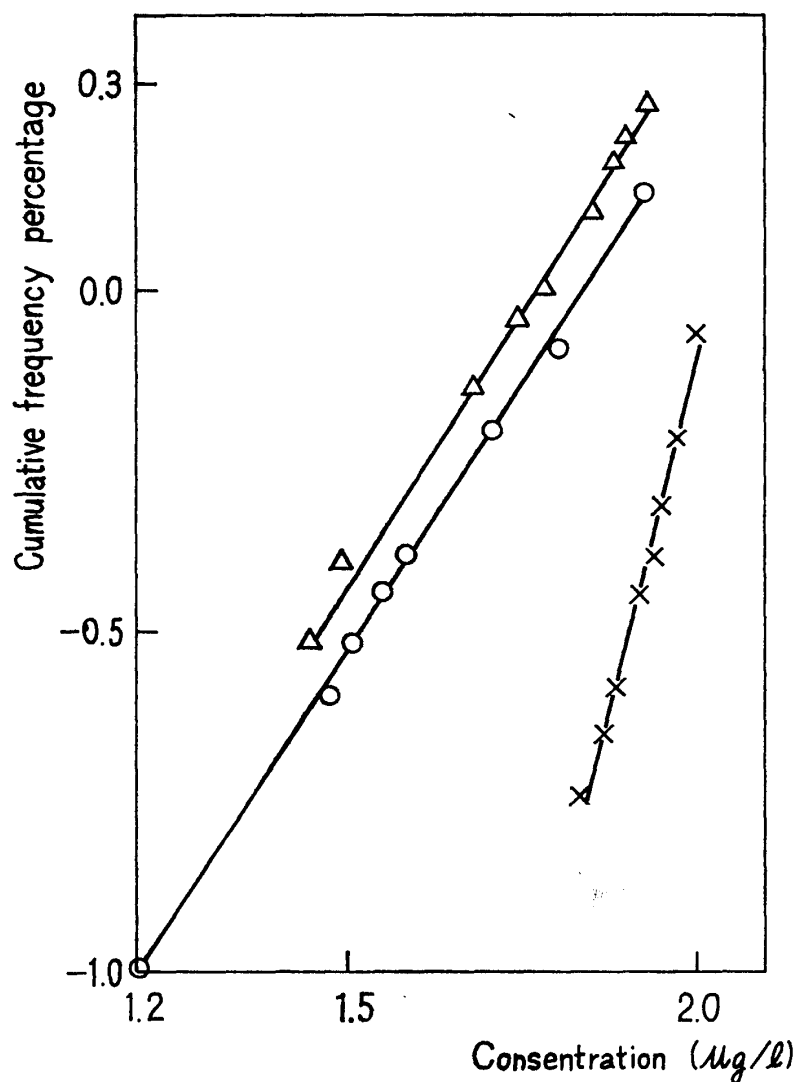


Fig.-3 The type of the frequency was plotted on the logarithmic normal distribution.

—x— organic mercury, —o— inorganic mercury, —Δ— total mercury

文 献

- 1) 環境庁水質保全局；水質調査法，環水管 第30号 (1971)
- 2) R.M. Rosain; *Anal. Chem. Acta* **64** 333 (1973)
- 3) J.W. Robinson; *Anal. Chem.* **33** 1067 (1961)
- 4) D.N. Hingle, G.F. Kirbright, T.S. West; *Analyt* **92** 759 (1967)
- 5) 武内次夫，鈴木正巳；原子吸光分析 88 (1969)
- 6) H. Branderbeige, H. Bade; *At. Abs. Newsletter* **6** 101 (1967)
- 7) P.E. Doherty, R.S. Dorsett; *Anal. Chem.* **43** 1887 (1971)
- 8) M.J. Fishman; *ibid* **42** 1462 (1970)
- 9) D.H. Anderson, J.H. Evans, J.J. Murphy, W.W. White; *Anal. Chem.* **43** 1511 (1971)
- 10) G.W. Kalb; *At. Abs. Newsletter* **19** 84 (1970)
- 11) W.R. Hatsch, W.L. Ott; *Anal. Chem.* **40** 2085 (1968)
- 12) G. Lindstedt; *Analyst* **95** 264 (1970)

- 13) J.F. Uthe, F.A. J. Armstrong, M.P. Stainton; *J. Fisheries Res. Board of Canada* **27** 805 (1970)
- 14) S.H. Omang; *Anal. Chem. Acta.* **53** 415 (1971)
- 15) S.H. Omang, P.E. Paus; *ibid* **56** 393 (1971)
- 16) 梅崎芳美, 岩本和子; 分化 **20** 173 (1971)
- 17) G. Linclstedt, I. Skare; *Analyst* **96** 223 (1971)
- 18) B.W. Bailey, F.C. Lo; *Anal. Chem.* **43** 1525 (1971)
- 19) 日本分析化学会北海道支部編; “新般水の分析” 化学同人 (1971) p 305
- 20) 松永勝彦; 分析機器 **10** 571 (1972)
- 21) 久下芳生; 水処理技術 **14** 299 (1973)
- 22) E. Graf-Harsanyi; *Magy. Kem. Foly.* **79** 471 (1973)
- 23) T.R. Gilhet; *Anal. Chem. Acta* **65** 461 (1973)
- 24) 鎌田俊彦; 分化 **22** 1481 (1973)
- 25) L. Lopez-Esohar; *Anal. Lett.* **6** 343 (1973)
- 26) 長沢佳熊; 工業用水, **144** 36 (1970)
- 27) D.C. Manning; *At. Abs. Newsletter* **9** 97 (1970)
- 28) 山内文雄, 勝野泰光; ソーダと塩素 **22** 303 (1971)
- 29) 石倉俊治; 分析機器 **5** 52 (1967)
- 30) 西末雄; 分析機器 **9** 31 (1971)
- 31) E. Harsanyi; *Anal. Chem. Acta* **67** 229 (1973)
- 32) J. J. Vostal; *J. Ocaipalional Meel.* **15** 649 (1973)
- 33) K. Furukawa, K. Tonomura; *Agr. Biol. Chem.* **33** 128 (1969)
- 34) J. Komura, K. Izaki; *J. Biochem.* **70** 885 (1971)
- 35) J. Komura, T. Funaba, K. Izaki; *ibid* **70** 895 (1971)
- 36) W.J. Spangler, J.L. Spigarelli, J.M. Rose, H.M. Miller; *Science* **180** 192 (1973)
- 37) W. J. Spangler, J. L. Spigarell, J. M. Rose, R.S. Flippin, H.M. Miller; *Appl. Microbiol.* **25** 488 (1973)
- 38) K. Tonomura, K. Kanzaki; *Biochem, Biophys, Acta* **184** 227 (1969)
- 39) 外村健三, 神崎房枝; 「醜土」 **47** 430 (1969)
- 40) K. Furukawa, K. Tonomura; *Agr. Biol. Chem.* **35** 604 (1971)
- 41) Idem; *ibid* **36** 217 (1972)
- 42) Idem; *ibid* **36** 2441 (1972)
- 43) 富沢長次郎; 食の科学 **18** 39 (1974)
- 44) 大西富雄, 鎌田政明; 分析機器 **11** 291 (1973)

Analysis of Inorganic and Organic Mercury in the Water of Lake Kojima

Akira DOI and Norihiko SUGIYAMA

Lake Kojima is classified in the fresh-water lake and the river Sasagase, Kurashiki and Kamo flow into the Inland Sea of Seto through Lake Kojima. The inorganic and organic mercury in the water of the lake was investigated to observe the condition of pollution.

The test water was analyzed in laboratory by means of flameless atomic absorption spectrophotometry.

On the results of this study, the concentration of inorganic and organic mercury in the water of this lake was decreased from September to December.

The type of the frequency was considered to be the logarithmic normal distribution.