

10 有害物質の環境汚染に関する衛生化学的研究

—第2報—環境に於ける無機水銀の有機化について

田川 専照 前川 勉 高原 悦子

塩谷 勝夫 北川 貞治

1 はじめに

水俣病に始まり各地で有機水銀汚染が問題化されている折、福井県でも九頭竜川支流、日野川で水銀汚染問題が生じた。福井県では神戸大学、¹⁻⁷⁾大阪大学等の協力を得て、水銀汚染調査を実施し、その結果汚染源はアセチレン法塩化ビニール製造工場沈澱池中に含有される水銀であり、その水銀が地下浸透し、近接した日野川に流出し、魚類が汚染されたと推定された。(図-1、表-1)。図-1のB地域約2kmの区域の魚に塩化メチル水銀(MMC)平均1.12 PPM、Total水銀平均1.92 PPM(Wet Base)と強度の汚染が見いだされた。⁸⁾上流A、対象の足羽川Dでは一般的な水銀濃度が検出されたにすぎず、また下流Cにおいてはかなりの汚染が認められた。そこで多量のメチル水銀の魚類への蓄積が認められたので、環境に於ける無機水銀の有機化の機構について検討した。

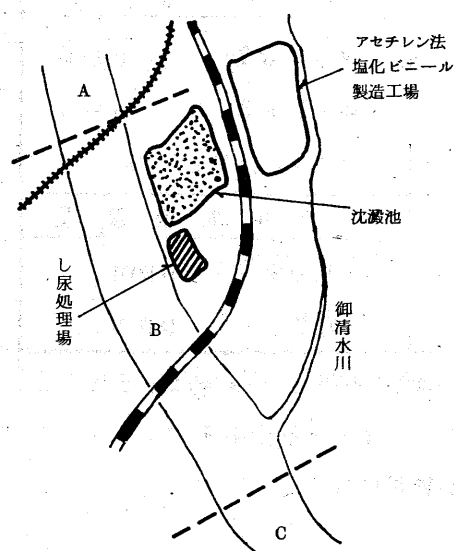


図-1 日野川水銀汚染地域

表1 魚の水銀汚染

	MMC ppm	Total Hg ppm	例数
A(上流)	0.11	0.29	43
B(汚染区)	1.12	1.92	51
C(下流)	0.42	0.73	37
D(足羽川)	0.07	0.16	19

46.1~4

魚の種類 ウグイ、ニゴイ、オイカワ、ニジマス

II 実験方法・実験結果

実験1

沈澱池に近接しているし尿処理場排水口附近の汚泥を2lのガラス試料皿に500g(wet base)秤取り、各種水銀濃度で一定容1250mlにし屋外に放置し、一定期間ごとに分取し、2500rpmにて遠心分離し、そのうち10gを試料とし、前報の方法で定量した。⁹⁾(図-2) その結果HgCl₂濃度100ppm、10ppm、1ppmそれぞれにおいて、メチル水銀が検出され、100ppm濃度ではメチル水銀が2週目でピークとなり、220ppbとかなり多くメチル化が起つている。10ppmでも57ppbのメチル水銀が検出された。

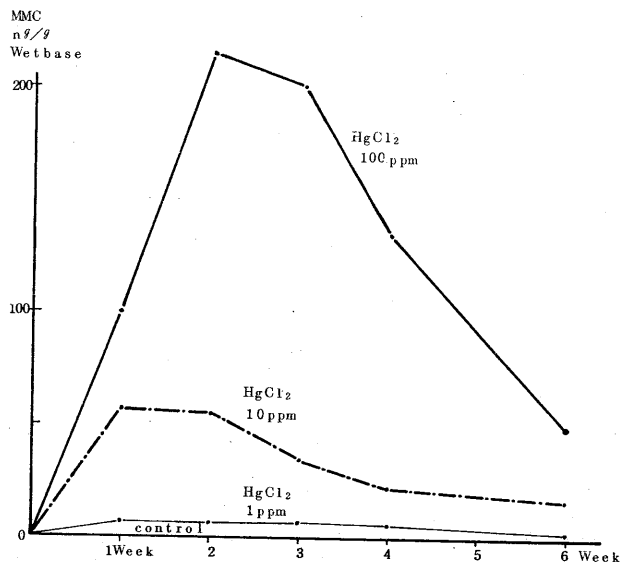


図-2 日野川し尿処理場

排水口附近の汚泥によるメチル化

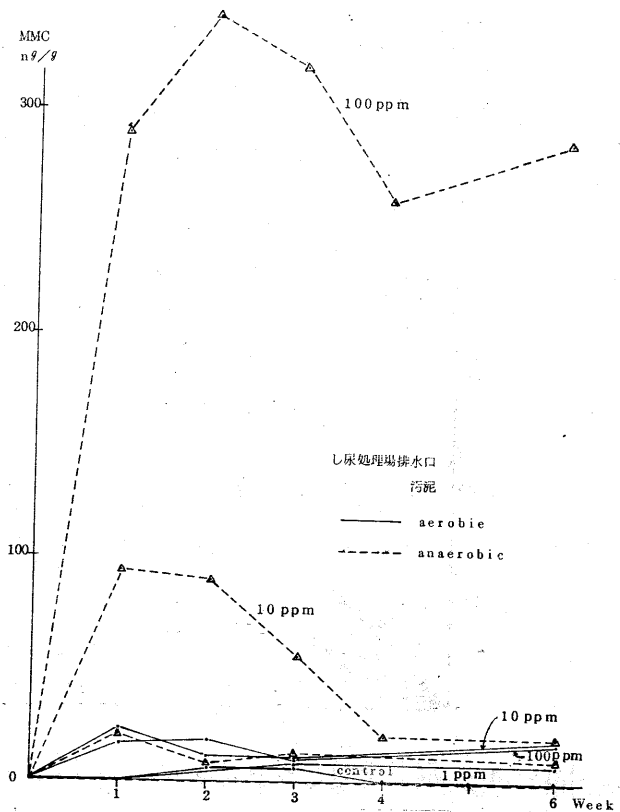


図-3 好気性・嫌気性条件

に於ける Hg^{++} のメチル化

実験 2

実験 1 と同様に、し尿処理場汚泥 30 g を各種の水銀濃度で 300 ml にし、好氣的条件でスターラーで連続攪拌、および、嫌氣的条件とするため窒素ガス置換して、20℃で培養し一定期間ごとに 40 ml 分取し、メチル水銀を定量した。(図-3) その結果より明らかに好氣的条件より嫌氣的条件の方において、無機水銀はメチル化される。また図-2の汚泥によるメチル化のパターンと、図-3の嫌氣的条件のメチル化のパターンが類似しているのは興味深く思われる。

実験 3

日野川河川底質、対象の足羽川上流の河川底質および人為的汚染の多い武生市し尿処理場汚泥及び福井市下水処理場沈澱池の汚泥を、同様に $HgCl_2$ と Contact して、一定期間ごとにメチル水銀を定量した。(図-4) その結果下水処理場の汚泥では $HgCl_2$ 濃度 100 ppm で 4 週目で 730 ppb と多量のメチル水銀が検出されたことは注目される。日野川の河川底質、足羽川の底質においてもメチル水銀がかなり検出された。とくに日野川の底質において、水銀濃度の低い 10 ppm の方が 100 ppm より多くメチル化されたことは注目される。

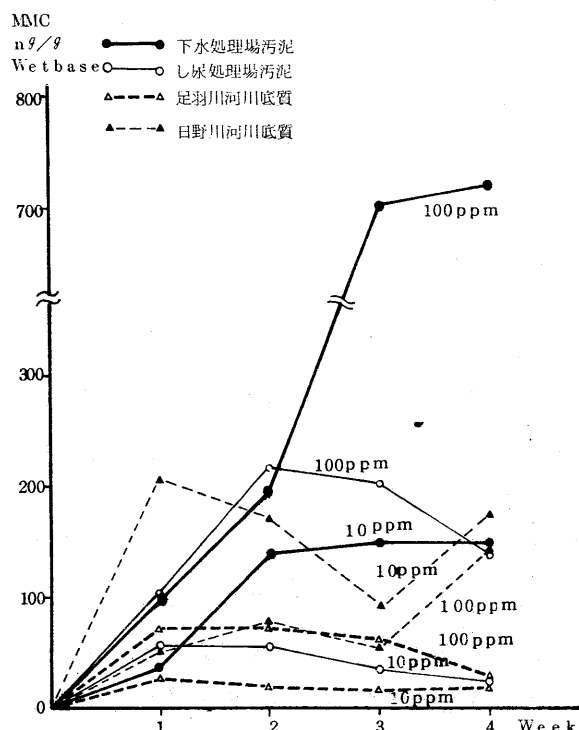


図-4 河川底質・下水処理場汚泥による Hg^{++} のメチル化

実験 4

汚泥中に含有されるビタミン B_{12} (V・ B_{12}) の同族体、メチルコバラミンと $HgCl_2$ 、 $HgCl_2$

表 2 Methylcobalamin によるメチル化

Day	1	2	4	6
$HgCl_2$	9.0 ppm	16.5 ppm	21.2 ppm	21.7 ppm
Hg-Cys.	(-)	(-)	(-)	(-)
HgS	(-)	(-)	(-)	(-)

Methylcobalamin $1\mu mol$, $HgCl_2$ $1\mu mol$.

Hg-Cys; $HgCl_2$ $1\mu mol$ 0.01% cysteine, HgS, $1\mu mol$

0.1M phosphate buffer, incubate $20^\circ C$ dark

+Cysteine, HgSを1/10 M リン

酸緩衝液、 $20^\circ C$ 、暗室で incubate し、メチレーションについて調べた。

(表-2) その結果メチルコバラ

ミンは $HgCl_2$ をメチル化し、4 日目では

ほぼ一定値 (21.2~21.7 ppb) に達

するが、Hg-cysteine、HgS はメ

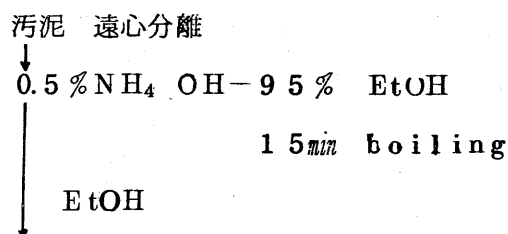
チル化しない。これは浮田や、¹⁰⁻¹¹⁾ 外村

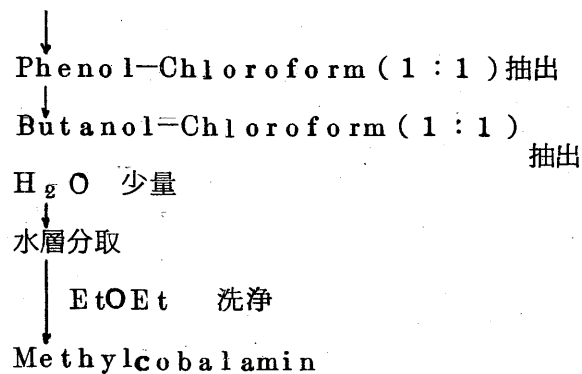
等の報告と一致する。

実験 5

汚泥より外村、山田等¹³⁾の方法で、V・ B_{12} 同族体を抽出し、 $HgCl_2$ と Contact (24 時間) した結果、痕跡程度であるが、メチル水銀を検出した。

抽出方法





実験 6

汚泥に Hg-Cysteine、HgS を 100 ppm 濃度にし同様に一定期間（4 週間）後、メチル水銀を定量した結果、HgS、47 ng/g、Hg-Cysteine 234 ng/g、HgCl₂ 383 ng/g のメチル水銀を検出した。それで汚泥では HgS、Hg-Cysteine でもメチル化されることが認められた。

III 考 察

下水処理場沈澱池汚泥、し尿処理場汚泥、河川底質はそれぞれ無機水銀をメチル化する作用がある。とくに人為的汚染をうけているほどその作用は大きい。またこの作用は好氣的条件より嫌氣的条件で行なわれる。下水処理場、および、し尿処理場汚泥には、多量の V・B₁₂ が含まれており、その同族体であるメチルコバラミンが無機水銀をメチル化すると考えられる。しかし、自然界では主に水銀は H₂S、H-S-Protein の形となつているので、メチルコバラミンではメチル化されない。それで H₂S、H-S-Protein が嫌氣的条件において、Hg⁺⁺ イオンに解離され、微生物等の生成産物のメチルコバラミンによりメチル化されると推定される。日野川の魚の水銀汚泥は塩化ビニールモノマー合成工場沈澱池の水銀が地下浸透し、河川底質、し尿処理場汚泥等によりメチル化され食物連鎖を経て魚に蓄積されたと考えられる。また下水処理場において、無機水銀がメチル化され、その放水口下流でメチル水銀汚染が起こる可能性があると思われる。

IV ま と め

最近有明湾一帯で第三の水俣病が見い出され、大きな社会問題となり、また全国的に水銀汚染が進行している。この報告のように水銀が存在すれば有機化され、危険なメチル水銀になる可能性があるので、環境中の水銀の除去はいうまでもなく、さらに水銀の有機化の機構について研究しその機構を明らかにしなければ、今後第 4、第 5 の水俣病の発生を阻止することはできないと思う。

（第 31 回日本公衆衛生学会発表済）

V 文 献

- 1 石 倉 俊 治 et al. 衛生化学 Vol. 14 228 (1968)
- 2 入 鹿 山 且 郎 et al. 日本公衆衛生雑誌 Vol. 11 1 (1964)
- 3 入 鹿 山 且 郎 et al. 日本公衆衛生雑誌 Vol. 16 385 (1961)
- 4 熊本大学医学部水俣病研究班「水俣病」有機水銀中毒に関する研究 熊本 1966

- 5 浮田 忠ノ進 et al. 衛生化学 Vol. 9 138 (1963)
- 6 喜多村 正次 日本医師会雑誌 Vol. 57 448 (1967)
- 7 上田 喜一 et al. 公衆衛生学会誌 Vol. 15 150 (1967)
- 8 福井県における水銀汚染調査、福井県公害センター年報、 117 (1972)
- 9 田川 専照 前川 勉 公衆衛生学会誌 Vol. 19 410 (1972)
- 10 Tyunoshin Ukita et al. Bulletin of Chemical Society of
Japan Vol. 44 300 (1971)
- 11 Tyunoshin Ukita et al. Science Vol. 172 1248 (1971)
- 12 Kenzo Tonomura et al. J. Ferment. Technol Vol. 50 159
 (1972)
- 13 山田よりの私信