

嫌気的条件下における水銀の挙動

○ 東北大工学部 学 石川 德春
同 中山 拓郎
同 正 松本 順一郎

1.はじめに 自然界あるいは人為的に自然界に排出された水銀は、その自然界におけるサイクルへ影響されることは水圈に入り、底質へ移行したりすることによる。嫌気的条件下で蓄積した場合が生じてくる。又何らかの過程を通じて水辺環境へ流入してまた水銀も、活性汚泥などと反応し濃縮され、嫌気性消化プロセスにおいても減少することも予想される。しかししながらこゝよりして嫌気的条件下で蓄積した水銀が、有機物の嫌気的分解プロセスに対していかなる影響を及ぼすか、あるいはその条件下で、水俣病の原因物質として広く知られている有機(メチル)水銀などに変化する可能性があるかどうかなどについては、これまでほとんど明らかにされない。そこで本実験では、嫌気的条件下における水銀へ挙動に関する、特に嫌気的有機物分解過程に対する影響とその他の水銀自身へ底質変化について、回分実験により検討を行なう。尚、後者の水銀へ形態変化を把握する目的に水銀分析方法を改良した上で、その概要についても報告する。

2. 実験方法 (1)回分実験 実験は Fig. 1 のよろ在ガラス製バイアルを反応容器として用いて行ない、その温度を ± 1°C に設定された恒温槽こう培養水槽中にセットして保溫と振搗を行なう。実験本より種子液の培養に用いられた单一炭素源は、メタニ生成反応の場合に酢酸、酸生成反応の場合にはウリコースである。又種子液の培養に用いた無機塩類の組成は Table 1 の通りである。一方水銀として四塩化二水銀を用いた。又、各回分実験の設定条件および用いた種子液の性状は Table 2 に示す通りである。実験は通常、基質と水銀溶液をバイアル内に入れ、気相を $N_2 - CO_2$ (65:35) 混合ガスで完全に置換し密閉後、種子液をシリニジテラジオトランジスターにて測定し E. 但し Run A-2 ～ SB, IR の場合は、 Na_2S 溶液および $FeSO_4$ 溶液を添加して水銀を用い、一方 Run A-2 ～ SA, Run A-3 および Run A-4 ～ MMA の場合は、種子液を振搗して水銀と十分に接触させ、一定時間後 (t_{lag}) Na_2S 溶液を注入する。又 Run A-7 ～ SR 1 ～ 3 の場合は、予めバイアル内に K_2SO_4 溶液や Na_2MoO_4 溶液を添加しておいた。 (2)水銀分析方法 一般に水銀はどのような重金属類は、その存在形態によらず底質へ蓄積して挙動が著しく異なることが知られてゐる。そこで本実験では、こゝまでに行なった遠心分離および

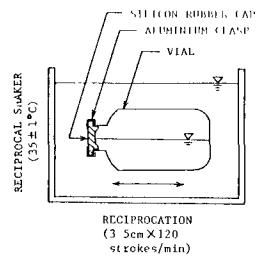


Fig. 1 Batch Experiment Apparatus.

Table 1 Chemical Composition of Synthetic Inorganic Substrate*	
COMPONENT	CONCENTRATION (mg/l)
$(NH_4)_2HPO_4$	700
NH_4Cl	850
KCl	596
K_2SO_4	174
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	420
$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	18
$NaHCO_3$	6720

* All components were dissolved in tap water.

Table 2 Conditions of Batch Experiments

RUN NO.	MEVSS (mg/l)	SUBSTRATE (mg/l)	REACTANT (mg/l)	SURFACE (mg/l)	IRON* (mg/l)	MOLYBDATE (nm)	TIME LAG
H-1	145	(ALUMINATE) 1000	0.0, 1.0, 3.1, 10, 50, 100, 500, 1000	?	86		
H-2	365	(ALUMINATE) 500	0.0, 1.0, 5.1, 10, 50, 100, 500, 1000	11.6	86		
A-1	232	(TETRAKINE) 5000	0.5, 10, 50, 100, 250, 500	8.2	86		
CO				16.0	86		
SB	712	(GLUCOSE) 5000	0.5, 10, 50, 100, 500	81.2 (6.2 ADDED) 81.2 (12.4 ADDED)	86		5m
IR				16.0	86		
A-2	405	(GLUCOSE) 5000	500	95.9 (6.0 ADDED)	86		10s, 30s, 1m, 2s, 5s
SA							10m, 30m, 2h, 5h
SR1	400	3900	2700	0.10, 50, 100, 500	86	0	
SR2	400	3900	1350	0.10, 50, 100, 500	86	0	
SR3	400	3900	1350	0.10, 50, 100, 500	86	4.4	
MM	400	3900	—	500	92.9 (7.1 ADDED)	86	1.5m, 30m, 2h, 5h

*Theoretical values

量式合併
の組合せ
わせたよ
る形態方
の定量
併せて、Fig.
2 に示す

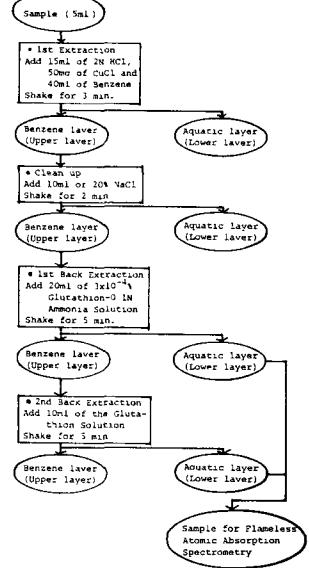


Fig. 2 Schema of Extraction of Methylmercury

いふようなベンゼンおよびブルタチオントによる抽出液、 Cu^{2+} 存在下のPILCにより活性オースズトにより水銀を還元する有機(メチル)水銀の分別定量と、還化オースズトによる還元に及ぼす、7.5% KMnO₄溶液 1 ml を最大 50 ml に添加し空気で 5 分間バーリングすることにより還化剤が作用しない無機水銀と還元定量への影響を測定した。水銀の形態把握を行なった。ここで後者の方法は、酸素的条件下で通常多量に存在する還化剤が水銀の直接還元定量を著しく妨害することから、その影響を除去するために、半減期などを参考にして行なったものである。この方法によれば、1 mg/L の作用時間までは取り除くことができ、また還化水銀として存在していふと思われる水銀の抽出・定量も可能である。

3. 結果および考察 (1) 水銀の阻害作用 Run M-1, M-2 および Run A-1 の結果からは、メタニ生成反応と還化反応の間に明白な水銀感覚性の重要な役割が認められた。しかし二時一時系で阻害が逆回復という現象が観察され、二時系に水銀の還化剤が重要な役割を担っていることが示唆された。こゝでは Fig. 3 に示されたように通常は完全な阻害が生じる水銀濃度(500 mg/l)においても、この水銀とほぼ等モルの還化剤が存在すると(SA, SB)、還化反応は極めて良好に進行したことより見て取れた。一方、還化反応生成VFAがVFA 2 つを経て発生してみるに、Fig. 3 に示されたように時間の経過に伴って SB によって VFA が減少したに対し、SA ではこのような現象は見られない。こゝは Table 3 によってメタニ生成反応の有無によるものである。こゝにメタニ生成反応が還化反応によって阻害されることが証明された。更に Run A-3 で両反応の水銀感覚性、墨書き水銀と水銀との競争抑制によって見て取ると、メタニ生成反応の方は Table 4 に示されたように、延べて還時間の水銀に対する感度によっても強い阻害を受けた。一方、還化反応にはほとんど影響は見られない。Run A-4 と MM でも同様に、5 時間還化後で還化反応でも墨書きは見られない。こゝは Fig. 4 のように水銀によって、還化反応が抑制された点では、水銀との競争濃度トガリが最も当っていたことから、同じ還化反応でも経過によって水銀感覚性に変わることが示唆された。而 Run A-4 の条件下で還化後 24 時間後にはもう 1 つへ墨書き反応である還化反応の水銀感覚性が高くなるのであるが、実験が途中で水銀漏れが生じてない。

(2) 水銀の形態変化

上記(2)に示した分析法上、水銀を分析した結果、

添加された水銀の大半は還化水銀に変化したり直線に吸収、吸光され

りして速やかに消滅部へと移行することがあり、一方 Run A-3 や Run A-4 と MM の結果より、系統

水銀と等量以上の還化剤が存在していふ場合でも、メチル水銀が生成する可能性があることが示唆された。

((Ref.)) 1) 松永・高橋、海洋生物監査大綱要旨集 p.160 (1975), 2) 藤木、Tap. Anal. 19, 1507-1513 (1970), 3) 日本海調査、海洋環境調査法 p.240-241 (1971), 4) 藤原・若林、Jap. Anal. 20, 173-179 (1971), 5) 中川、EMC 27-28 p.71-74 6) 石川・日本地質調査所 p.615-616 (1983)

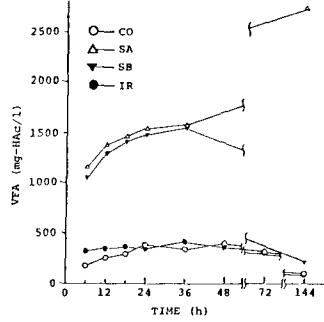


Fig. 3 Time Course of VFA Production in Each Run of A-2 at 500 mg-Hg/l

Table 3 Methane production after 72 hours						
RUN NO.	0	5	10	50	100	
CO	+	+	+	+	+	-
SA	+	+	+	+	+	-
A-2	+	+	+	+	+	+
SB	+	+	+	+	+	+
IR	+	+	+	+	+	-

Table 4 Effect of Sulfide on the Inhibitory Action of Mercury in Methane Production

TIME LAG**	TIME COURSE (h)						
	3	24	60	120	156	206	420
10 s	-	++	++	++	++	++	++
30 s	-	++	++	++	++	++	++
1 m	-	++	++	++	++	++	++
2 m	-	++	++	++	++	++	++
5 m	-	++	-	+	++	++	++
10 m	-	++	-	-	+	++	++
30 m	-	++	-	-	-	+	++
1 h	-	++	-	-	-	-	++
2 h	-	++	-	-	-	-	-

* : Hydrogen was detected.

** : Time lag between mercury addition and sulfide addition.

- : Methane was not detected.

+: Methane was slightly detected.

++ : Methane was certainly detected.

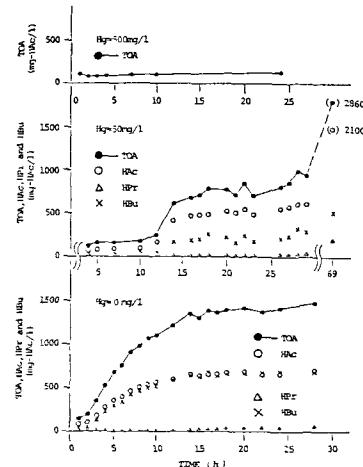


Fig. 4 Time Course of Total Organic Acids (TOA) and Individual Acids (Bicarbonate, Citrate, Succinate) in Run of A-1