

# 海水中のメチル水銀濃度の測定

赤木洋勝 ○ 西村 肇

(口立水俣湾研究センター) (東大・工)

◀ 目的 ▶ 水俣湾においては、いまだに多量の水銀を含む汚泥がそのままの状態に放置され、現在でも魚介類への水銀蓄積が継続しているが、未だに水俣湾および周辺海域における水銀動態の詳細は明らかでない。現象論的な整理として NISHIMURA ら (1) は魚介の水銀含有量と底泥の水銀含有量の関係を調べ、定住性の魚については非常に高い相関があること、この関数形は水俣湾と地域が異なってもほとんど変わらないことを報告した。これは底泥中の水銀が魚介類の水銀汚染の原因であることを強く示唆するものであったが、底泥から魚への水銀の移行の経路については解明できなかった。特に水銀のメチル化がおこる場所を特定できなかった。これは海水中のメチル水銀の定量ができていなかったためである。

◀ 既成の研究 ▶ 貝への水銀の濃縮実験から推定して海水中のメチル水銀濃度は 0.06 mg/l 程度と推定されている (DAVIES ら (2))。この様な低濃度の測定には高倍率の濃縮法と高感度の定量法が必要になる。濃縮法としては Benzene 抽出、L-cysteine 転移のくり返し (一般的で 1000 倍以上の濃縮をおこなっている (HARAGUCHI ら (3), YAMAMOTO ら (4)))。他に dithio-carbamate と complex を作りこれを樹脂に吸着させる affinity chromatography 法も試みられている (MINAGAWA ら (5), FUJITA ら (6))。倍率は高くなって 20-80 以上の大量の試水処理を必要とする。検出法としては ECD-GC が一般的だが、検出感度は 50-100 pg/sample 程度である。Microwave Induced Plasma Emission を使うと感度は非常に高い (HARAGUCHI ら (2)) maintenance はよわめてトリートメントが難しい。金アマルガム冷発原子吸光法も試みられている (YAMAMOTO ら (4))。

## ◀ 新しい定量法 ▶

海水中には 0.1 mg/l 程度のメチル水銀濃度の測定を目的に、新しい分析法を開発した。この方法は、魚肉中のメチル水銀の正しい分析法として赤木が確立した方法 (7) (8) を基本としている。これはメチル水銀のジチゾネートを直接ガスクロに入射することとを特長とする方法で、従来はガスクロ内部

でのジチゾネートの分解が困難視されあまり試みられなかった方法であるが、赤木はこの方法により魚肉中の水銀がほぼ 100% メチルでありことを示した。分析法のフローチャートを次頁に示す。

今回の方法の要旨は濃縮法にある。ジチゾンベンゼンで 2 回抽出し、約 1 万倍の濃縮をおこなう。途中、水相への逆抽出は  $\text{Na}_2\text{S}$  でおこなう。そのあと、 $\text{Na}_2\text{S}$  を  $\text{H}_2\text{S}$  に分解し蒸出す。検出は ECD-GC でおこなう。

もう一つの特長は、total Hg とメチル水銀の定量を同じジチゾンベンゼン抽出液でおこなうようにするため、無機水銀を完全にイオン化し、ベンゼン相へ抽出されるようにすることである。このため酸性過マンガン酸による酸化をおこなう。ヒドロキシルアミンを用いるのは、残留  $\text{KMnO}_4$  によるジチゾンが酸化分解されるのを防ぐためである。

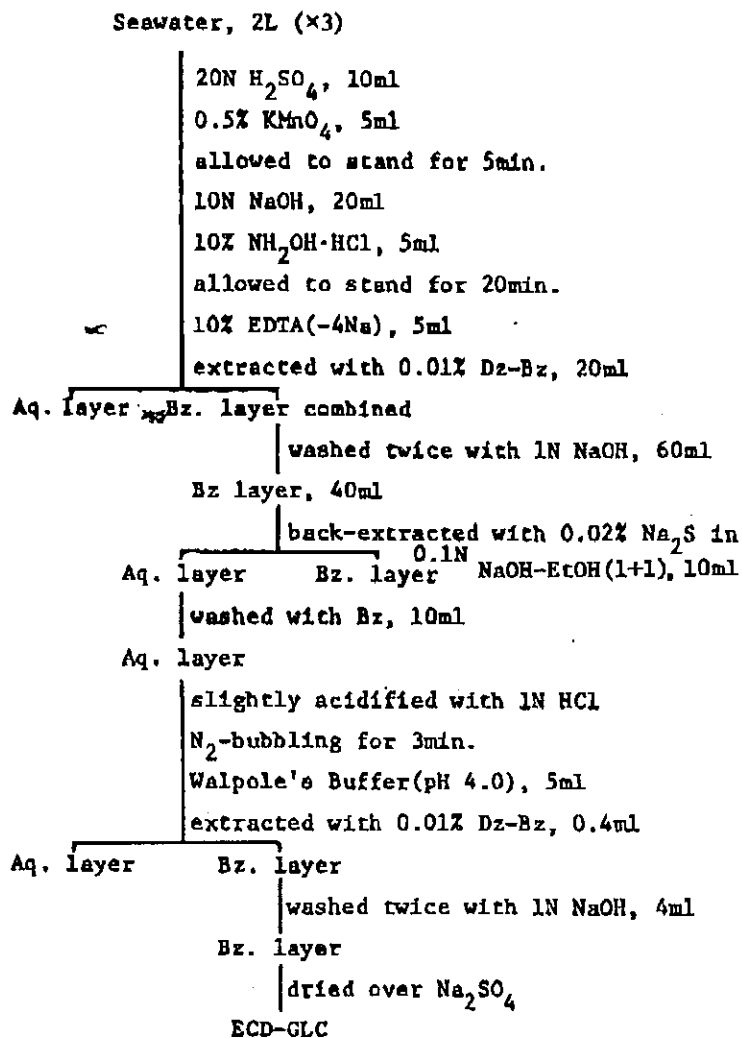
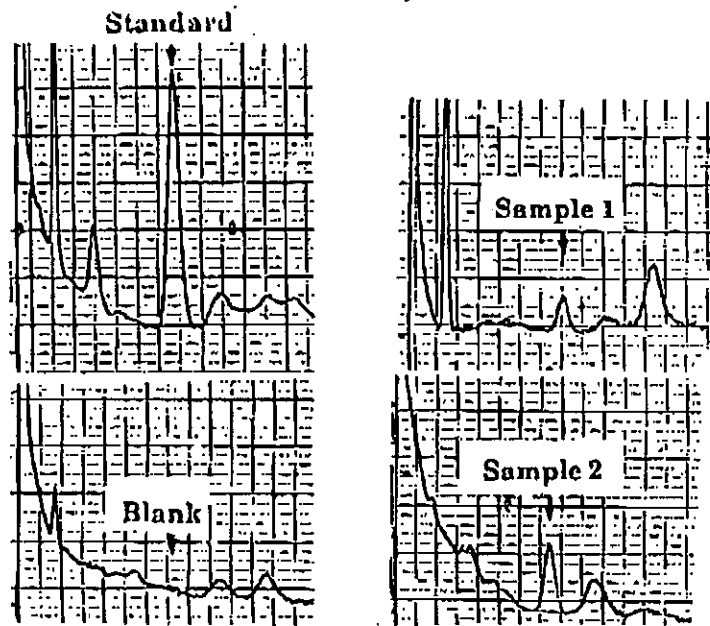
◀ 最適条件の探索 ▶  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  の最適な濃度を知らず、実際の八代湾の海水を用いて検出される総水銀量を尺度として探索をおこなった。 $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.05-0.5 N,  $\text{KMnO}_4$   $1-2 \times 10^{-4}$  M の組合せが最適であった。この時の検出総水銀量を 100 とすると、これらの加えぬ時の検出量は 35.5 であった。

◀ 回収率 ▶ 試水 (海水) に 0, 2.5, 5.0 mg/l のメチル水銀を添加した回収実験では回収率は 90-99.2% (平均 96.3%) であった。

◀ 容器での保存中の変化 ▶ 試水は 20 l のポリエチレン製タンクに採取し、室内に保存した後分析したが、保存経過日数と検出された濃度との関係を  $\text{MeHg}$  と  $\text{HgCl}_2$  それぞれについて調べた。(添加量はそれぞれ 5 mg/l) 結果は、 $\text{MeHg}$  の場合、3日で 92%、10日で 88%、 $\text{HgCl}_2$  の場合、3日で 89%、10日で 70% であり、いずれも減少した。

◀ 高濃度濃縮による問題点 ▶ これにともなう問題点として分析器具容器壁からの汚染混入の可能性と ECD-GC 出力にあらわれる妨害ピークの問題がある。分析操作直上での水銀の混入を防ぐため、容器はすべて酸性  $\text{KMnO}_4$  とアセトンで十分に洗う。試薬調整用の水はイオン交換蒸留水の精製直後のもの

自用し、調整液はガラスビンに密栓して保存したがこれで十分であった。妨害ピークにはなやまされたが元凶はジチゾン保存中に生成する不純物と 10N NaOH 中の不純物であった。ジチゾンは使用直前に 0.1N のアルカリ溶液に転溶し、ベンゼン洗いをした後中和し、ジチゾンベンゼン溶液を調整した。10N の NaOH は徹底的にベンゼン洗いをした。その結果メチル水銀近傍の妨害ピークを完全に除くことができた。(下図参照)



海水中のメチル水銀分析手順

◀ 海水の分析結果 ▶

上記の方法を用い、八丈島沖表層水、大阪湾中央部水深 10m 採取水、八代海湯ノ見沿岸表層水について 総水銀およびメチル水銀の分析をおこなった。総水銀はメチル水銀と同じ方法でジチゾン-ベンゼン溶液に濃縮したのち、ベンゼン蒸発後、HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub> で分解し原子吸光にかけ測定をおこなった。湯ノ見は水俣湾の北方約 5km にある保養地で水俣湾の水銀汚染の影響を受けていないと考えられる。

◀ 八丈沖表層水 ▶

総水銀 0.88 ng/l (1.3 ng/l)  
メチル水銀 0.08 ng/l (0.09 ng/l)

◀ 大阪湾中央部 10m 層水 ▶

総水銀 4.34 ng/l  
メチル水銀 0.325 ng/l

◀ 八代海湯ノ見沿岸水 ▶

総水銀 1.199, 0.876, 1.038 ng/l  
メチル水銀 0.197, 0.225, 0.231 ng/l

総水銀の値は従来報告されている値と同じあるいは値が低くあって汚染混入の可能性はない。メチル水銀のレベルは非汚染海域で 0.1~0.3 ng/l とみられる。大阪湾での採取水は塩分濃度が高く、外洋から湾内にのっ込んだ海水と考えられる。総水銀に対するメチル水銀の割合は約 10% 程度であった。

◀ 文献 ▶

- 1) Nishimura and Kumagai, Water Air and Soil Pollution, 20(1983)401
- 2) Davies et al., Marine Chemistry, 7(1979) 111
- 3) Chiba et al., Anal. Chem., 55(1983) 450
- 4) Yamamoto et al., Intern. J. Environ. Anal. Chem., 16(1983) 1
- 5) Minagawa et al., Analytica Chimica Acta, 115(1980) 103
- 6) Fujita and Iwashima, Environ. Sci. Technol., 15(1981) 929
- 7) Kanno et al., Eisei Kagaku 31(1985) 260
- 8) Akagi, Proceeding 11th Symp. on Env. Pollution and Toxicology (1985)

◀ 補遺 ▶ 従来、海水サンプルのメチル水銀の分析例は極めて少ない。Haraguchi 氏<sup>(3)</sup> は油つぼ(三浦半島)の海水を分析し、総水銀 85 ng/l、メチル水銀 2.0 ng/l をとっている。総水銀のレベルからみて異常に汚染されたサンプルと見える。