クロレラによる Hg^{2+} 還元気化： 光と Hg^{2+} 化学種の影響

山本 智, 柿井 一男, 荷方 稔之, 白樫 高史

宇都宮大学工学部応用化学科 (〒321-8585 栃木県宇都宮市陽東7-1-2)

[平成11年10月6日受理]

Volatilization of Mercury by a *Chlorella* sp.: Influence of Light and Mercury(II) Speciation

Satoru YAMAMOTO, Kazuo KAKII, Toshiyuki NIKATA and Takashi SHIRAKASHI

Faculty of Engineering, Utsunomiya University
(7-1-2 Yoto, Utsunomiya, Tochigi 321-8585)

[Received October 6, 1999]

Summary

The adsorption and reduction characteristics of Hg^{2+} by a green alga, *Chlorella* sp. were investigated in the presence of Cl^- . Volatilization of mercury was greatly affected by the concentration of Cl^- and rapid volatilization was observed at Cl^- concentration at which $[\text{HgCl}_2]^0$ complex was dominant. Toxicity of Hg^{2+} to *Chlorella* cells was also enhanced under the same conditions. Although the amount of Hg^{2+} adsorbed on the surface of the cells decreased with increasing Cl^- concentration, the amount of Hg^{2+} taken up into the cells increased with increasing distribution ratio of $[\text{HgCl}_2]^0$ complex in the system. These results indicate that the formation of $[\text{HgCl}_2]^0$ complex facilitated the uptake of Hg^{2+} into *Chlorella* cells, and hence, the rate of Hg^{2+} reduction under light irradiated conditions and the toxicity of Hg^{2+} to the cells were greatly enhanced.

Key words: *Chlorella* sp., reduction, adsorption, toxicity of Hg^{2+} , $[\text{HgCl}_2]^0$ complex

1. はじめに

水銀は水俣病などの悲惨な公害病を引き起こした毒性を有する重金属である。この水銀の環境中での挙動には水銀の化学的形態が大きく影響する。 Hg^{2+} のメチル化、金属水銀への還元、メチル水銀の脱メチル化等には微生物が大きく関わっていることが知られており、このうち、 Hg^{2+} の還元についてはバクテリアによるものが広く研究されている¹⁻⁵⁾。しかし、この還元は藻類によっても起こることが報告されている^{6,7)}。

この Hg^{2+} は水中で種々の配位子と錯体を生成し、海

水中では主に $[\text{HgCl}_3]^-$ 及び $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ として存在するため、バクテリアに対する毒性が低下することが示されている⁸⁾。また、先に我々は Hg^{2+} とハロゲン化物イオン(X^-)との無電荷錯体 $[\text{HgX}_2]^0$ や一価の陰イオン錯体 $[\text{HgX}_3]^-$ が形成される条件下で、*Pseudomonas*やクロレラに対する Hg^{2+} の毒性が強められること、更にこのような条件下でクロレラによる速やかな Hg^{2+} 還元気化が見られることを報告している^{9,10)}。このように、 Hg^{2+} の存在状態が微生物に対する毒性や吸着性に大きく影響することが示されている。また、微生物による Hg^{2+} の還元性に対しても水中での Hg^{2+} の存在状態が影響を及ぼ

するため、自然環境中での水銀の挙動とも深く関わっているものと思われる。そこで本研究では、 Cl^- 存在下でのクロレラによる Hg^{2+} の還元気化、細胞内取込み、クロレラに対する毒性について、光の影響を考慮しつつ検討を加えた。また、 Hg^{2+} との安定度定数が Cl^- より大きな Br^- の存在下においても併せて検討を行った。以下に得られた結果を報告する。

2. 実験方法

2. 1 クロレラの培養

実験には本学工学部廃水処理施設の沈殿池から Gross-Jahn-Bernstein 培地を用いて分離したクロレラを用いた¹¹⁾。このクロレラはグリシンやグルコース資化能を有する。そこで実験には、グリシンを炭素源として培養したクロレラを用いた。その他の詳細な培養方法は前報⁷⁾に従った。なお、用いたクロレラは光学顕微鏡観察から判断してバクテリアフリーであった。

2. 2 クロレラ濃度と生細胞数

クロレラ濃度は750nmにおける濁度から求めた。生細胞数の測定は、1.5%寒天を加えたグリシン培地にプレートアウトし、25℃で7日間培養後のコロニーを計数した。

2. 3 Hg^{2+} の還元気化実験

$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 及び KCl あるいは KBr を含む22mM リン酸カリウム緩衝液 (pH6.0) 200ml に藻体濃度が200mg/l となるようにクロレラ懸濁液を加え、直ちにシリコン栓で密栓して N_2 ガスを通気し、 Hg^{2+} の還元気化反応を追跡した。40W 蛍光灯4本の照射下のものを明条件とし、暗室内でのものを暗条件とした。還元によって発生する Hg^0 は水銀トラップに捕捉した。水銀トラップは、(1+1) H_2SO_4 5ml と 6% KMnO_4 水溶液 5ml を混合して水で50mlにしたもので、これを一定時間毎に交換した。このトラップ中の Hg^{2+} を測定することで気化した Hg^0 量を求めた。

2. 4 照度変化実験

透明アクリル製の反応器 (厚み 3 mm×高さ16cm×幅24cm) 中へクロレラ懸濁液を入れ、これに $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 及び KBr を添加し、 N_2 ガスにより曝気攪拌を行った。これに対し、スライダックで出力を調整した300W フォトリフレクタランプ (東芝電池(株)製) で約1mの距離から照射を行い、この照度を照度計 (東京光学機械(株)製、IM-1) で測定した。実験開始後、適宜、クロレラ懸濁液を採取し、イスカンダー法¹²⁾ で分解して、全水銀濃度を測定し、初期の全水銀濃度との差から気化量を算出した。なお、この実験は25℃の恒温槽中で行った。

2. 5 Hg^{2+} の吸脱着実験

反応容器として300ml 三角フラスコを用い、 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 及び KCl あるいは KBr を含む22mM リン酸カリウム緩衝液 (pH6.0) 中にクロレラ懸濁液を200mg/l となるように加えて全量を200ml とした。この吸着実験は、暗室内、25℃の恒温槽中で、スターラー攪拌下で行った。一定時間後に採取したクロレラ懸濁液中の全 Hg^{2+} 濃度と高速遠心分離 (10000×g, 10分間) した上清中の Hg^{2+} 濃度を測定し、これらの差から、クロレラに対する見かけの Hg^{2+} 吸着量を求めた。また、クロレラを EDTA (2mM) を含んだ22mM リン酸カリウム緩衝液 (pH6.0) で3回洗浄後、これをイスカンダー法で分解して求めた Hg^{2+} 量をクロレラ細胞内部に取り込まれた Hg^{2+} 量とした。クロレラ細胞表面に吸着した Hg^{2+} 量は、先の見かけの吸着量から細胞内部に取り込まれた Hg^{2+} 量を差し引くことにより求めた。

2. 6 Hg^{2+} の測定

Cl^- または Br^- を含む試料中の Hg^{2+} の分析は梅崎らの方法¹³⁾に従った。また、水銀トラップに捕捉された水銀については、5% $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 水溶液を加えて KMnO_4 を還元した後、水銀濃度計 (平沼産業(株)製、HG-1) を用いて分析を行った。

2. 7 $[\text{HgBr}_n^-]$ 及び $[\text{HgCl}_n^-]$ 錯体存在比の計算

$[\text{HgBr}_n^-]$ と $[\text{HgCl}_n^-]$ 錯体存在比の計算は前報¹⁴⁾に従った。

2. 8 クロロフィルのメタノール抽出

クロレラ懸濁液30ml を35ml ガラス製遠心分離管にとり、3000rpm で10分間遠心分離して藻体を集めた。この遠心残渣にメタノール30ml を加え、60℃で30分間暗所で還流抽出操作を行った。これを遠心分離 (3000rpm, 10分間) し、この上清の吸収スペクトルを分光光度計 (日本分光製、V-560) で測定した。

3. 結果及び考察

3. 1 明条件下における Hg^{2+} の還元気化

明条件下で Hg^{2+} 及びクロレラをそれぞれ10 μM 、200mg/l となるように添加し、 Cl^- 濃度を0 (control)、2mM、112mM、600mM とし、 N_2 ガス通気下での Hg^{2+} の還元気化量を経時的に測定した (Fig. 1)。 Hg^{2+} が100% $\text{Hg}(\text{OH})_2$ として存在する Cl^- 無添加の場合、緩やかに気化量は増加し、6時間後の気化量は11.4 $\mu\text{mol/g-cells}$ であった。この条件下では24時間後まで気化量は増加し、29.2 $\mu\text{mol/g-cells}$ となった。一方、97.5%が $[\text{HgCl}_2]^0$ 、1.8%が $[\text{HgCl}_3]^-$ 、0.7%が $\text{Hg}(\text{OH})_2$ として存在する Cl^- 2mM の条件では、還元気化は急速化し、ほぼ3時間

Fig. 1 Time course of the volatilization of Hg^0 by *Chlorella* sp. in the presence of Cl^- under light conditions

で反応は終了し、6時間までの気化量は $30.3 \mu\text{mol/g-cells}$ であった。30.8%が $[\text{HgCl}_2]^0$ 、30.5%が $[\text{HgCl}_3]^-$ 、38.7%が $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ として存在する Cl^- 112mMでは、45分後までの気化量は低かったが、その後急激な気化が見られ、3時間までに気化反応はほぼ終了した。さらに、海水中の Cl^- 濃度にはほぼ等しい Cl^- 600mMでは、2.2%が $[\text{HgCl}_2]^0$ 、12.1%が $[\text{HgCl}_3]^-$ 、85.7%が $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ として存在するが、この場合には還元気化の立ち上がりまでの時間がさらに長くなったが、6時間までの気化量は先のものと同様となった。以上のように、 $[\text{HgCl}_2]^0$ 錯体の存在比が大きいものほどより速やかな Hg^{2+} の還元気化が見られた。これは無電荷である $[\text{HgCl}_2]^0$ がクロレラ細胞内部へ取り込まれやすいと考えられた。そこで、このような錯体生成の影響を詳しく調べるため、添加 Hg^{2+} 濃度及びクロレラ濃度をそれぞれ $10 \mu\text{M}$ 、 200mg/l とし、 Cl^- 添加量を $1 \mu\text{M}$ から 1M まで変化させ、1時間後及び6時間後までの水銀の気化量を測定し、水銀錯体の存在比とともにFig. 2aにプロットした。添加 Cl^- 濃度 $100 \mu\text{M}$ から 50mM までの無電荷錯体 $[\text{HgCl}_2]^0$ の生成濃度域で1時間までの気化量が高かったが、無電荷錯体がほとんど存在しない(存在比0.91%)添加 Cl^- 濃度 1M の条件下では6時間後も気化はほとんど見られなかった。また、 Br^- を用いて同様の検討を行った場合にも、無電荷錯体 $[\text{HgBr}_2]^0$ の存在比が高い条件下で1時間までの気化量が高かった(Fig. 2b)。この場合、1時間までの気化量と6時間までの気化量との差がほとんど無く、 Cl^- 共存下における気化よりも早く進行し、1時間以内にほぼ終了したことが示された。Table 1に示したように、 Hg^{2+} との安定度定数は Cl^- よりも Br^- の方が大きく、その無電荷錯体が安定して存在し得るため、このような気化反応の促進につながったものと考えられる。

3. 2 Hg^{2+} の還元気化に及ぼす光の影響

クロレラによる Hg^{2+} 還元気化は光の影響を強く受け、暗条件下では気化量が大きく減少する⁹⁾。そこで、 Cl^- または Br^- 存在下での暗条件下におけるクロレラによる Hg^{2+} の還元気化を測定し、その結果をFig. 3に示した。いずれの添加 Cl^- 、 Br^- 濃度においても、還元気化量は明条件下に比べて大きく低下し、ハロゲン化物イオン濃度の増加とともに還元気化量は逆に低下することが示された。

次に、通常明条件下で用いていた4本の蛍光灯を、1本に減らして気化実験を行ったが、気化量に変化は見られなかった。そこで、さらに低照度条件で検討を加えることとし、より速やかな還元気化が見られる $[\text{HgBr}_2]^0$ 錯体の存在比が99%となる添加 Br^- 濃度 $50 \mu\text{M}$ の条件下で実験を行った(Fig. 4a)。最終的な還元気化量は 10lx 程度のかなり低い照度においても通常用いていた明条件下の気化量と大きな差は見られなかったが、照度の低下とともに還元気化速度が低下した。このため、この照度変化の影響を実験開始から15分間までの気化量と比較した(Fig. 4b)。15分間までの気化量は約 300lx までは照度に比例して直線的に増加し $\{y = 0.086x + 3.56; y: 15 \text{分間までの水銀気化量} (\mu\text{mol/g-cells}), x: \text{照度} (\text{lx})\}$ 、それ以上の照度では一定となることが明らかとなった。晴天時の日陰での照度が約 10000lx 程度であることから考えると、クロレラによる Hg^{2+} 還元気化は低い光量で十分であることが示された。

Fig. 2 Volatilization of Hg^0 by *Chlorella* sp. at various Cl^- (a) and Br^- (b) concentrations under light conditions

Table 1 Stability constants of Hg^{2+}

	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	$\log \beta_4$
Cl^-	6.7	13.2	14.1	15.1
Br^-	9.05	17.3	19.7	21.0

Fig. 3 Volatilization of Hg^0 by *Chlorella* sp. at various Cl^- (a) and Br^- (b) concentrations under dark conditions

3. 3 クロレラ細胞内への Hg^{2+} 取込み

次に、 Hg^{2+} と Cl^- との錯体生成による Hg^{2+} のクロレラ細胞表面への吸着及び細胞内への取込みの影響について検討した。添加クロレラ濃度を $200\text{mg}/\ell$ 、添加 Hg^{2+} 濃度を $10\text{ }\mu\text{M}$ とし、還元酸化量の少ない暗条件下で、 Cl^- 及び Br^- の添加量を変化させ、 Hg^{2+} 添加1時間後の見掛けの吸着量と細胞内取込み量を測定し、これより表面吸着量を求めた (Fig. 5)。塩化物イオン添加系では、見掛けの吸着量は添加 Cl^- 濃度 10mM まで約 $38\text{ }\mu\text{mol/g-cells}$ 程度であったが、それ以上の濃度では塩化物イオン濃度の増加につれて低下した。一方、取込み量は $[\text{HgCl}_2]^0$ 及び $[\text{HgCl}_3]^-$ の存在比が高い Cl^- 1mM から 100mM までの条件下において約 $24\sim 30\text{ }\mu\text{mol/g-cells}$ と大きな値を示した。EDTA で脱着される表面吸着量は、添加 Cl^- 濃度が増加し、 $\text{Hg}(\text{OH})_2$ の割合が低下するにつれて低下した。 Br^- の場合でも同様に $[\text{HgBr}_2]^0$ 及び $[\text{HgBr}_3]^-$ 生成濃度範囲で細胞内取込み量が増加し、表面吸着量は Br^- 濃度の増加につれて低下した。以上の実験結果から、表面吸着量の減少はクロレラ細胞内部への Hg^{2+} の取込みによることが示された。また、 Hg^{2+} の細胞内部への取込み量の経時変化を測定したところ (Fig. 6)、 Hg^{2+} がほとんど $[\text{HgCl}_2]^0$ として存在している系 ($[\text{HgCl}_2]^0$ 生成系) と $[\text{HgBr}_2]^0$ として存在している系 ($[\text{HgBr}_2]^0$ 生成系) においては2時間程度ではほぼ一定の値に到達するのに対し、ハロゲン化物イオン無添加系では12時間まで経時的に取込み量が増加した。Gutknicht¹⁵⁾ は共存塩化物イオン濃度を変化させ、 Hg^{2+} が主に $[\text{HgCl}_2]^0$ となっている場合に卵レシチンとコレステロールからなる人工膜に対する Hg^{2+} の透過性が最も高くなることを示している。また、Mason ら¹⁶⁾ も Hg^{2+} と Cl^- との錯体のオクタノール-

Fig. 4 Time course of the volatilization of Hg^0 (a) and the amount of Hg^0 volatilized within 15 minutes under various light intensity (b)

Fig. 5 The amount of Hg^{2+} adsorbed and taken up into *Chlorella* cells at various Cl^- (a) and Br^- (b) concentrations

水間の分配係数 (K_{ow}) が HgCl_2 で 3.33 、 $\text{Hg}(\text{OH})_2$ で 0.05 であり、この分配係数と珪藻 *Thassiosira weissflogii* による短時間の Hg^{2+} 取込み速度の間に高い相関があることを示している。先に我々は $[\text{HgBr}_2]^0$ 錯体の生成条件下で Hg^{2+} の取込みが急速化することを示している¹⁰⁾ が、今回の結果と併せて、安定度定数の高いハロゲン化物イオンと無電荷錯体を生成することで Hg^{2+} のクロレラ細胞内取込みが急速化したものと解釈される。

Fig. 6 Time course of Hg^{2+} taken up by *Chlorella* cells under dark conditions

3. 4 錯体生成によるクロレラ細胞に及ぼす毒性の影響

無電荷錯体生成条件下でクロレラ細胞内への Hg^{2+} の取込みが促進されたことから、 Hg^{2+} の毒性についても検討を加えた。ここでは、暗条件下でクロレラ濃度を 200 mg/l (細胞濃度約 $1.5 \times 10^7 \text{ N/ml}$)、 Hg^{2+} 濃度を $10 \mu\text{M}$ とし、添加 Cl^- , Br^- 濃度を変化させ、1時間接触後の生細胞数を測定した (Fig. 7)。 Cl^- , Br^- とともに $[\text{HgCl}_2]^0$, $[\text{HgBr}_2]^0$ 錯体の生成濃度域で生細胞数が大きく低下し、これらの錯体の存在比が最も高くなる条件下ではクロレラはほぼ死滅した。

さらに、 Hg^{2+} 濃度を $0.81 \sim 27.5 \mu\text{M}$ とし $[\text{HgCl}_2]^0$ 生成系と $[\text{HgBr}_2]^0$ 生成系で1時間接触後の生細胞数の変化を測定した。添加 Hg^{2+} 濃度に対し生細胞数をプロットする (Fig. 8) と、 $[\text{HgBr}_2]^0$ 生成系と $[\text{HgCl}_2]^0$ 生成系では、 $30 \mu\text{mol/g-cells}$ の添加で生細胞数は約 $1/10^4 \sim 1/10^5$ 程度まで低下したが、ハロゲン化物イオン無添加系では $162 \mu\text{mol/g-cells}$ の添加でも生細胞数に変化は見られず、無電荷錯体の生成が Hg^{2+} の毒性を大きく強めることが示された。

Fig. 5の結果より、見掛けの Hg^{2+} 吸着量はハロゲン化物イオン無添加系でもっとも高く、一方 $[\text{HgBr}_2]^0$ 生成系と $[\text{HgCl}_2]^0$ 生成系で細胞内取込み Hg^{2+} 量が高かったことから1時間接触後の Hg^{2+} の取込み量と生細胞数の関係を Fig. 9に示した。 $[\text{HgBr}_2]^0$ 生成系、 $[\text{HgCl}_2]^0$ 生成系ではいずれも Hg^{2+} の細胞内取込み量の増加につれて、生細胞数が大きく減少した。一方、ハロゲン化物イオン無添加系では、添加 Hg^{2+} 濃度が高い場合でも、1時間接触における細胞内取込みはわずかで生細胞数の減少が起っていないことが示された。

Fig. 7 Effects of Cl^- (a) and Br^- (b) concentration on viable cell number under dark conditions

Fig. 8 Relationship between added Hg^{2+} concentration and viable cell number

3. 5 クロレラによる Hg^{2+} の還元気化とクロロフィルの変化

クロレラを一週間 -35°C で冷凍処理後、融解し、ハロゲン化物イオン無添加系及び $[\text{HgCl}_2]^0$ 生成系について明条件下で Hg^{2+} の還元気化量を測定した (Fig. 10)。還元気化量は生細胞の場合と比較して、ハロゲン化物イオン無添加系で約40%、 $[\text{HgCl}_2]^0$ 生成系で約32%に低下したが、この場合には Cl^- の有無による還元気化量の相違は見られなかった。これは、細胞膜等の構造が破壊され Hg^{2+} の化学形態によらず、細胞内部への取込みが同様に行われたためと思われる。そこで、クロレラにおける Hg^{2+} の還元気化に関与する物質として、光合成反応の電子伝達系の一つであるクロロフィルに着目し検討を行った。

Fig. 11には 200 mg/l のクロレラ懸濁液に相当するメタノール抽出液の $300 \sim 800 \text{ nm}$ における吸収スペクトルを

Fig. 9 Relationship between Hg^{2+} taken up and viable cell number

Fig. 11 Absorption spectrum of a methanol extract of *Chlorella* cells

Fig. 10 Time course of volatilization of Hg^0 by freezed *Chlorella* cells under light conditions

Fig. 12 Absorbance of methanol extracts at 665nm (a) and Hg^0 volatilization (b) under light conditions

示した。メタノール抽出液は438nmと665nmに大きなピークを示した。このメタノール抽出液中にはクロロフィル、カロチノイド、その他の脂質が含まれているが、665nmのピークはクロロフィル a 及び b による吸収と考えられる。そこで、窒素気流中、明条件下で、(1) Hg^{2+} 及びハロゲン化物イオン無添加、(2) $\text{Hg}^{2+} 10 \mu\text{M}$ のみ添加、(3) $\text{Hg}^{2+} 10 \mu\text{M}$ 及び $\text{Br}^- 50 \mu\text{M}$ 添加 ($[\text{HgBr}_2]^0$ 生成系)、(4) $\text{Hg}^{2+} 10 \mu\text{M}$ 及び $\text{Cl}^- 2\text{mM}$ 添加 ($[\text{HgCl}_2]^0$ 生成系) の4条件でクロレラを用いて Hg^{2+} の還元気化実験を行い、そのクロレラ懸濁液を経時的に適宜採取しメタノール抽出を行ない抽出液の665nmでの吸光度を測定した。吸光度と水銀気化量の経時変化を Fig. 12に示した。

$[\text{HgBr}_2]^0$ 生成系、 $[\text{HgCl}_2]^0$ 生成系では3時間以内に還元気化は終了したが、この間665nmでの吸光度には変化は見られなかった。先に我々はクロレラから抽出したクロロフィルを用いて Hg^{2+} の気化を調べているが、30分

間という短い反応時間でも665nmの吸光度が大きく低下することを見出している¹⁷⁾。しかし、生細胞を用いた今回の実験では吸光度が気化と連動して低下しなかったことから、クロレラによる Hg^{2+} の還元気化はクロロフィルと Hg^{2+} との直接的な反応でないと解釈された。生きたクロレラによる Hg^{2+} 還元はクロロフィル以降の電子伝達系において起こっていると推測されるが、この Hg^{2+} 還元気化機構については更なる検討が必要である。

謝 辞

本研究を行うにあたって、多大なご支援を頂いた、元宇都宮大学教授栗山光央先生に感謝の意を表します。

要 約

Hg^{2+} のクロレラによる還元気化, 吸着と細胞内取込み, 及びクロレラに与える毒性について, Cl^- 及び Br^- が存在する条件下で検討を加え, 以下の知見を得た。(1) クロレラによる Hg^{2+} の還元気化は, 無電荷錯体 $[\text{HgCl}_2]^0$ の存在比が最大となる条件で最も促進された。(2) この還元気化反応は光の影響を強く受け, 初期15分間の気化量は照度約300lxまでは照度に比例して増加し, それ以上ではほぼ一定となった。(3) 暗条件下でのクロレラ細胞表面への吸着量は添加 Cl^- 及び Br^- 濃度の増加に伴い低下したが, Hg^{2+} 添加1時間後での細胞内取込み量は無電荷錯体 $[\text{HgCl}_2]^0$, $[\text{HgBr}_2]^0$ の存在比の増加とともに増加した。一方, ハロゲン化物イオン無添加の系では12時間にわたり緩やかな細胞内取込み量の増加が見られた。(4) 無電荷錯体 $[\text{HgCl}_2]^0$, $[\text{HgBr}_2]^0$ の存在比の増加に伴い, Hg^{2+} 細胞内取込み量も増加し, その結果クロレラに及ぼす毒性も高くなった。(5) クロレラ生細胞による Hg^{2+} の還元におけるクロロフィルの直接的関与の可能性は低いことが示された。

以上から, Hg^{2+} は水中にハロゲン化物イオン (X^-) が存在するとき, その濃度により, 電荷の異なる各種の錯体 $[\text{HgXn}]^{2-n}$ ($n=1, 2, 3, 4$) を生成するが, このうち, 特に Hg^{2+} が無電荷錯体である $[\text{HgCl}_2]^0$ や $[\text{HgBr}_2]^0$ を生成するとき, 細胞内への Hg^{2+} の取込みが促進され, 明条件下での還元気化が急速化したり, 毒性が強められることが明らかとなった。

文 献

- 1) Robinson, J. B. and Tuovinen, O. H.: Mechanisms of microbial resistance and detoxification of mercury and organomercury compounds: Physiological, biochemical, and genetic analyses. *Microbiol. Rev.*, **48**, 95-124 (1984)
- 2) Guangyong, J. I., Salzberg, S. P. and Silver, S.: Cell-free mercury volatilization activity from three marine *Caulobacter* strains. *Appl. Environ. Microbiol.*, **55**, 523-525 (1989)
- 3) Barkay, T., Liebert, C. and Gillman, M.: Environmental significance of the potential for mer (Tn21)-mediated reduction of Hg^{2+} to Hg_0 in natural waters. *Appl. Environ. Microbiol.*, **55**, 1196-1202 (1989)
- 4) Barkay, T., Turner, R. R., Vandenbrook, A., and Liebert, T.: The relationships of $\text{Hg}(\text{II})$ volatilization from a freshwater pond to the abundance of mer genes in the gene pool of the indigenous microbial community. *Microb. Ecol.*, **21**, 151-161 (1991)
- 5) Nazaret, S., Jeffrey, W. H., Saouter, E., Haven, R. V. and Barkay, T.: mer A gene expression in aquatic environments measured by mRNA production and $\text{Hg}(\text{II})$ volatilization. *Appl. Environ. Microbiol.*, **60**, 4059-4065 (1994)
- 6) Ben-Bassat, D. and Mayer, M.: Volatilization of mercury by algae. *Physiol. Plant.*, **33**, 128-132 (1975)
- 7) 栗山光央, 白樫高史, 柿井一男: クロレラによる水銀気化反応, 醗酵工学, **63**, 153-160 (1985)
- 8) Babich, H. and Stotzky, G.: Differential toxicities of mercury to bacteria and bacteriophages in sea and in sea and in lake water. *Can. J. Microbiol.*, **25**, 1252-1257 (1979)
- 9) Buelva, Ma. L. B., Kakii, K. and Kuriyama, M.: Toxic effects of Hg^{2+} to a Hg^{2+} -resistant *Pseudomonas* in the presence of halide ions. *J. Ferment. Bioeng.*, **79**, 136-140 (1995)
- 10) 山本 智, 柿井一男, 荷方稔之, 栗山光央, 白樫高史: クロレラによる水銀還元気化に及ぼす化学種と光照射の影響, 生物工学, **77**, 213-218 (1999)
- 11) 栗山光央, 吉沢 満, 白樫高史, 柿井一男: 藻類の発生する沈殿池における除去特性—実験排水処理施設の機能と処理特性—, 水質汚濁研究, **4**, 257-265 (1981)
- 12) Iskander, L. K., Seyers, J. K., Jacob, L. W., Keeney, O. R. and Gilmour, J. T.: Detamination of total mercury in sediments and soils. *Analyst*, **97**, 388-393 (1972)
- 13) 梅崎芳美, 岩本和子: フレームを用いない原子吸光法による水中微量水銀の定量—無機, 有機水銀の分別定量について—, 分析化学, **20**, 173-179 (1971)
- 14) 白樫高史, 山口清一, 柿井一男, 栗山光央: 水銀(II)イオンのクロレラの増殖に及ぼす影響—特に, プロマイドイオン, チオシアン酸イオン存在下における水銀の毒性—, 醗酵工学, **68**, 361-366 (1990)
- 15) Gutknecht, J.: Inorganic mercury (Hg^{2+}) transport through lipid bilayer membranes. *J. Membrane Biol.*, **61**, 61-66 (1981)
- 16) Mason, R. P., Reinfelder, J. R. and Morel, F. M. M.: Uptake, toxicity, and trophic transfer of mercury in a coastal diatom. *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 1835-1845 (1996)
- 17) 白樫高史, 佐土原浩, 柿井一男, 栗山光央: クロレラおよびそのメタノール抽出物による水銀気化反応, 醗酵工学, **63**, 517-523 (1985)