無機水銀化合物の光化学的アルキル化に関する研究 (第2報^{1,2)})
日光およびブラックライト照射による水中の無機水銀化合物のアルキル化

赤木洋勝, 坂上米次

国立公衆衛生院³⁾

Studies on Photochemical Alkylation of Inorganic Mercury. II.^{1,2)}
Alkylation of Inorganic Mercury in Water by
Irradiation with Sunlight or Blacklight

HIROKATSU AKAGI and YONEJI SAKAGAMI

The Institute of Public Health³⁾

(Received May 20, 1972)

Examination was made on the formation of alkylmercury compounds by the sunlight or blacklight irradiation of mercuric chloride together with acetic acid, propionic acid, methanol, or ethanol in water.

Alkylmercury compounds formed in the aqueous solution were extracted and subjected to qualitative and quantitative analyses by thin-layer chromatography, mercury analyzer, and gas chromatography. As a result, it was found that methylmercury compound was the sole one formed in the aqueous solution of mercuric chloride in the presence of acetic acid, methanol, or ethanol with either sunlight or blacklight, while both ethylmercury and methylmercury compounds were formed in the presence of propionic acid. The quantitative analysis showed that fatty acids contributed remarkably to the formation of alkylmercury compounds in comparison with alcohols.

は し が き

前報¹⁾において、われわれは紫外線 ($\lambda_{\max}$ 2537 Å) 照射によって水中の塩化第二水銀が酢酸、プロピオン酸、メタノールまたはエタノールの共存下にアルキル化されるか否かについて検討し、いずれの水溶液からもアルキル水銀化合物が生成され、就中、自然界のあらゆる有機物の分解産物として広く分布する酢酸が紫外線の作用により最もメチル基を供与しやすい物質であることを確認し、報告した。しかしながら、これらの結果から日光照射によっても同様な反応が起こると推定することは、きわめて危険なことと考えられる。すなわち、竹原⁴⁾らは有機水銀剤の耐光性について、種々の紫外線ランプを用いて比較検討した結果、ランプの種類(波長の差異)によって分解速度、分解機序等に著しい差異のあること

を認め、自然界の光化学変化を論ずる場合、適正な光源の選定がきわめて重要であることを指摘しており、本研究における無機水銀化合物のアルキル化反応についても、同様な配慮が当然必要であると考えられる。

従来、地表に到達する日光の波長は 3000 Å 以上であることはよく知られているが、大喜多⁵⁾も、本院³⁾屋上における日光の紫外域の分光エネルギー分布を測定し 3000 Å 以下の紫外線は地表に到達しえないことを確認している。

したがって、3000 Å 以下の波長を有する紫外線ランプによる光曝露試験では、地表で実際に起り得ない反応を推定することになりかねない。

そこで本報では、日光照射によって水中の無機水銀化合物が、酢酸、プロピオン酸、メタノールまたはエタノール

1) 第1報: 赤木洋勝, 藤田昌彦, 坂上米次, 衛生化学, **18**, 309 (1972).

2) 本報は日本薬学会第92年会において発表, 大阪, 1972年4月.

3) Location: 6-1, Shirokanedai 4-chome, Minato-ku, Tokyo (東京都港区白金台4-6-1).

4) 竹原 啓, 小竹森正人, 梶村 工, 農芸化学, **39**, 448 (1965).

5) 大喜多敏一, 犬上 牧, 私信.

ールの共存下にアルキル化されるか否かについて検討すると共に、大喜多ら⁵⁾の測定結果に基づき、太陽光線と類似した紫外域の波長分布を有すると考えられる市販の蛍光ランプを選び、同様な実験を行なったので、その結果について報告する。

実験方法

1. 試薬 すべて前報¹⁾記載の試薬と同様なものを使用した。

2. 器具および装置 光源として、太陽およびブラックライトランプ（東芝蛍光ケミカルランプ，FL-20 BL）を用いた。それぞれの分光エネルギー分布は Fig. 1 に示すとおりである。

その他の器具および装置は前報¹⁾と全く同様である。

Fig. 1. Spectral Distribution of Energy in the Near Ultraviolet Region from the Sun and Blacklight Lamp

3. 光照射法 1 mmoles の塩化第二水銀を 100 ml 容石英製三角コルペン中で精製水に溶かし、これに 5 mmoles の酢酸，プロピオン酸，メタノールまたはエタノールを混和し、精製水を加えて全量 100 ml とした。各反応容器にゴム栓を付したのち、マグネチックスターラーを用いて、ゆっくり攪拌しながら、昭和47年3月中の晴天の日を選び、本院³⁾屋上に2昼夜放置し、直射日光を照射した。また、同様に反応溶液を調製し、これらを光源から約 15 cm の距離に置き、20° の定温暗室内でブラックライトランプからの光を40時間照射した。

さらに、塩化第二水銀と酢酸またはプロピオン酸との水溶液につき、同様な条件下にブラックライトランプの

光を20—80時間照射した。各反応溶液の組成を Table I に示す。

なお、日光照射においては、そのエネルギー量の時間的変動はあるが、実質照射時間は十数時間である。

4. アルキル水銀化合物の分析 光照射後の各反応溶液から Chart 1 に示す抽出法によってアルキル水銀化合物をクリーンアップし、前報¹⁾と同様に薄層クロマトグラフィー (TLC)，水銀分析計およびガスクロマトグラフィー (GLC) を用いて、アルキル水銀化合物の定性および定量を行なった。

ただし、シリカゲル薄層による TLC については、抽出物をジチゾンで処理したものを試験溶液とし、*n*-ヘキサン-酢酸エチル (19+1) を用いて展開した。

結果および考察

1. TLC と水銀分析計との組合せによるアルキル水銀化合物の検出

前報¹⁾において、各反応溶液からのアルキル水銀化合物を塩化物として抽出し、抽出液をシリカゲル薄層にスポットして *n*-ヘキサン-クロロホルム (1+1) で展開後ジチゾン溶液を噴霧してアルキル水銀化合物を検出したが、この方法は感度が低く、試験溶液が低濃度の場合、慎重に濃縮しても検出できないことが判明した。

そこで、光照射の反応溶液中に含まれると思われるアルキル水銀化合物をジチゾネートとして TLC 用試験溶液を調製することによって検出感度を高めると同時に分析の簡易化をはかった。

シリカゲル薄層に無機水銀および各アルキル水銀ジチゾネート標準溶液ならびに各 TLC 用試験溶液をスポットし、*n*-ヘキサン-酢酸エチル (19+1) を用いて展開した結果、Fig. 2 に示すクロマトグラムが得られ、日光照射およびブラックライト照射後のすべての水溶液からアルキル水銀と推定されるスポットが認められた。

無水銀およびアルキル水銀ジチゾネート標準溶液のクロマトグラムに見られるように、各アルキル水銀ジチゾネートの相互分離は困難であったが、これらは無機水銀ジチゾネートから完全に分離されることが判明したので、各 TLC 用試験溶液のクロマトグラムについて、それぞれ破線のように、アルキル水銀ジチゾネートと推定

TABLE I. Composition of Reaction Mixtures

No.	Inorganic mercury (mg)		Organic compound (mg)		Solvent (ml)	
A	HgCl ₂	271.5	CH ₃ COOH	300.3	H ₂ O	99.7
B	HgCl ₂	271.5	CH ₃ CH ₂ COOH	370.4	H ₂ O	99.6
C	HgCl ₂	271.5	CH ₃ OH	160.2	H ₂ O	99.8
D	HgCl ₂	271.5	CH ₃ CH ₂ OH	230.4	H ₂ O	99.7

Chart 1. Extraction Procedure of Alkylmercuric Compounds in Reaction Mixtures Irradiated

Fig. 2. Thin-Layer Chromatograms of the Extracts from Reaction Mixtures Irradiated

layer: silica gel G, solvent system: *n*-hexane-ethyl acetate (19+1)

(i): mercuric dithizonate, (ii): methylmercuric dithizonate, (iii): ethylmercuric dithizonate, (iv): propylmercuric dithizonate

されるスポットの部分および対照としてスポットのない部分をかきとり、水銀分析計を用い、加熱気化法⁶⁾によって各スポット中の水銀の有無を調べた。

その結果、Fig. 3 に示すように、全スポットから水銀の存在が認められ、いずれも水銀化合物であることが確認された。

2. アビセル SF-流動パラフィン薄層によるアルキル水銀化合物の検出

Fig. 3. Detection of Mercury in the Spots on Thin-Layer Chromatograms Shown in Fig. 2 by Mercury Analyzer (Shimadzu UV-201)

前項において、無機水銀ジチゾネートから分離された各スポットはいずれも水銀原子を含んでいることが確認されたが、それらの化学種を同定するために、アルキル水銀ジチゾネートの相互分離に有効なアビセル SF-流動パラフィン薄層⁷⁾を用いて分析を行なった。

すなわち、無機水銀および各アルキル水銀ジチゾネート標準溶液ならびに各 TLC 用試験溶液を10%流動パラフィン含有アビセル SF 薄層にスポットし、メチルセロ

6) S. Yamaguchi, H. Matsumoto, M. Hoshida, K. Akitake, *The Kurume Medical Journal*, **16**, 53 (1969).

7) R. Takeshita, H. Akagi, M. Fujita, Y. Sakagami, *J. Chromatogr.*, **51**, 283 (1970).

Fig. 4. Identification of Alkylmercuric Compounds by Reversed Phase Thin-Layer Chromatography

layer: avicel-SF-liquid paraffin
solvent system: methyl cellosolve-water (2+1)
(i): mercuric dithizonate, (ii): methylmercuric dithizonate, (iii): ethylmercuric dithizonate, (iv): propylmercuric dithizonate

ソルブ-水 (2+1) を用いて展開したところ, Fig. 4 に示すクロマトグラムが得られた.

Fig. 4 に示すように, 日光照射およびブラックライト照射とも, ほぼ同様なクロマトグラムが得られ, 反応溶液 A, C および D から得られた抽出物はメチル水銀ジチゾネートと推定される一つのスポットを与え, いずれもメチル水銀化合物が生成されていることが考えられた. また, 反応溶液 B の抽出物はエチル水銀およびメチル水銀ジチゾネートに相当する二つのスポットを与えたが, エチル水銀ジチゾネートに相当するスポットの色調は, メチル水銀ジチゾネートのそれに比して, かなり濃厚であり, この反応系においては, 主としてエチル水銀が生成されることが推定された.

3. GLC によるアルキル水銀化合物の検出および定量

日光照射およびブラックライト照射後の各反応溶液から, Chart 1 に示したアルキル水銀化合物のクリーンアップ法によって得られた GLC 用試験溶液について, 前報¹⁾と同様に, GLC を行ない, さらにシステイン処理によるピーク消去法を利用してアルキル水銀化合物の同定を行なった. その結果, いずれの光源によっても, ほぼ同様なクロマトグラムが得られた. 日光照射後の各反応溶液から得られたクロマトグラムを示すと Fig. 5 のとおりである.

Fig. 5 に示すように, 反応溶液 A, C および D からメチル水銀化合物と推定されるピークが認められ, 反応溶液 B からはエチル水銀およびメチル水銀化合物と推定されるピークが認められ, これらはいずれもシステイン処理によってほぼ完全に消滅した ((A)-(D)).

Fig. 5. Gas Chromatograms of Extracts from the Reaction Mixtures (A)-(D) irradiated with Sunlight and the Extracts after Treatment with Cysteine Solution

column: chromosorb W (AW-HMDS, 60-80 mesh), 10% poly-diethylene glycol succinate, 1.5 m, 4 mm column temp.: 160, detector temp.: 250, N_2 : 60 ml/min

以上のように, TLC および GLC の諸結果より, 日光およびブラックライトのいずれの照射によっても, 水中の塩化第二水銀から酢酸, メタノールまたはエタノールとの共存下にメチル水銀化合物が生成され, プロピオン酸との共存下にエチル水銀およびメチル水銀化合物が生成されることが判明した.

つぎに, 日光照射およびブラックライト照射(40時間)したものについて, GLC による定量を行なった.

定量分析の結果は Fig. 6 のようで, 両光線とも同様なアルキル水銀化合物生成能を示すパターンが認められ, 塩化第二水銀とアルコール類との反応によって生じ

Fig. 6. Amounts of Alkylmercuric Compounds Formed by Irradiation with Sunlight and with Blacklight

Reaction mixtures (A), (B), (C) and (D) were exposed to sunlight for 2 days or to blacklight for 40 hours, the resulting alkylmercuric compounds were extracted and measured by gas chromatography.

□: methylmercuric compound
▨: ethylmercuric compound

たメチル水銀化合物量はきわめて微量であったが、塩化第二水銀と脂肪酸との反応によるメチル水銀またはエチル水銀化合物量は、アルコール類に比べて30—40倍であった。したがって、アルコール類は塩化第二水銀に対するアルキル化剤として反応し難いが、脂肪酸類は、この程度の光照射条件下でも比較的容易にアルキル基を供与することが判明した。また、塩化第二水銀とプロピオン酸との反応によって生成したエチル水銀化合物量は、メチル水銀化合物量の14—16倍を示したが、この現象は前報における紫外線 ($\lambda_{\max}$ 2537 Å) 照射下でのメチル水銀化合物の生成量が、同時に生成したエチル水銀化合物量の約11倍であったことと考え合わせると、紫外線の波長の長短によって生成機構に著しい差異のあることが示唆され、きわめて興味深い。

4. 光照射時間によるアルキル水銀化合物の生成量の変動

つぎに、日光照射によるアルキル水銀化合物の生成量の時間的変動を調べるため、エネルギー的に安定なブラックライトランプを用いて、塩化第二水銀と酢酸または

Fig. 7. Effects of Blacklight Irradiation Time on Alkylation of Inorganic Mercury in the Presence of Acetic Acid and Propionic Acid

- : methylmercuric compound
- ×: ethylmercuric compound
- : mercuric chloride + acetic acid
- : mercuric chloride + propionic acid

プロピオン酸との水溶液につき、24、48、72および96時間光照射し、アルキル水銀化合物の生成量を測定した。

その結果、Fig. 7 に示すように、塩化第二水銀とプロピオン酸との反応によるエチル水銀およびメチル水銀化合物の生成量は時間の経過に伴って、徐々に増加する傾向がみられた。

一方、塩化第二水銀と酢酸との反応によって生成したメチル水銀化合物量は、光照射の初期には前者とほぼ同様な傾向を示したが、以後急激に増大し、96時間目においては、メチル水銀濃度は塩化メチル水銀として0.154 ppm に達し、この反応系では一定の誘導期を経て反応が進行するものと考えられた。

前述のように、ブラックライトランプを用いた照射条件は、日光のそれときわめて類似した反応性を有することから、長期にわたる日光照射条件下でも、同様な反応がおこることが考えられるとともに、酢酸その他のアルキル基供与体が自然界に広く分布していることと考え合わせると、自然界において無機水銀化合物が日光照射により容易にアルキル化されることが推定される。

総 括

日光およびブラックライト照射によって、水中の塩化第二水銀が酢酸、プロピオン酸、メタノールまたはエタノールの共存下にアルキル化されるか否かについて検討した結果、次のような知見が得られた。

1. 日光とこれに類似した紫外域の分光エネルギー分布をもつブラックライトとは、きわめて類似した反応性が認められ、塩化第二水銀は酢酸、メタノールおよびエタノールの存在下にメチル化され、また、プロピオン酸存在下にエチル化およびメチル化される。
2. 脂肪酸類はアルコール類に比して30—40倍アルキル化反応を起こしやすい。
3. 塩化第二水銀とプロピオン酸との反応によって生ずるアルキル水銀化合物は主としてエチル水銀化合物である。
4. 塩化第二水銀とプロピオン酸との反応によって生成されるエチル水銀およびメチル水銀化合物量は、光照射時間にほぼ比例して増加するが、酢酸との反応によるメチル水銀化合物量は一定の誘導期と考えられる経過後、急激に増加する。