水俣湾における海水から底泥への水銀の移動機構*

半谷高久** 石渡良志** 一国彬紗子**

The Mechanism of Removal of Mercury from Sea Water to Bottom Muds in Minamata Bay

Takahisa HANYA, Ryoshi ISHIWATARI and Hisako ICHIKUNI

Abstract : From its behavior to acid and alkali solution, mercury in the muds of Minamata Bay, which have been found to be abundant in mercury originating from the industrial wastes, was suggested to exist in the form of sulfides and/or humates.

The mechanism of removal of mercury from sea water was also investigated by the laboratory experiments, which suggested that mercury in the sea water supplied from the wastes was removed to the muds rapidly through a process of sorption by muddy substances.

1. ま え が き

河川に供給された化学元素が海に運ばれ、そこで変化を受けるという過程は、地球上の元素の循環の重要な一部をなしている。したがって、それぞれの過程を明らかにすることは、現在進行中の地球表面の変化の過程、さらに過去の地球化学的過程を知る上でもきわめて大切なことである。

今日河川中に存在する化学元素の多くは天然の過程で供給されている。しかし人間の活動がしだいに活発になるにつれて、特定の地域で特定の化学元素が河川に多量供給されることが多くなってきた。

九州地方水俣湾の海水には、このような人間活動（工場排水）によって多量の水銀が供給された。そしてその多くが海底泥に移動していることが予想されている。海水に水銀が多量供給されたこと

と関連して、水俣付近に発生したいわゆる《水俣病》は、一つには、海水中の水銀を海中生物が摂取し、これを陸上動物あるいは人間が食べたために起ったと考えられている。しかし一方では、水銀は病気とは無関係であると主張されている。もし《水俣病》の原因物質を水銀物質と考えた場合、ではどのような形で水銀物質が動物あるいは人間に入ってきたかという問題を明らかにする一つの筋道は、排水、河川水、海底泥、海中生物、陸上動物などの中の水銀の存在形態を明らかにすることである。このような問題は地球化学的にみても興味深く、そこでわれわれは、上記の問題を、《水俣病》の原因が水銀であると否とにかかわらず、地球化学の立場から取り上げることにした。本報では主に海底泥中の水銀の存在形態、およびモデル実験によって海底泥への水銀の移動機構を追求した。未解決の問題が多く残されているが、現象的には海水から底泥への移動が証明されたので、その結果について報告する。

1) 海水中の水銀の含量

海水中の水銀含量の測定値はきわめて少ない。水俣湾および他の海水中の水銀含量値を Table 1 に示す。

* 1963年6月28日受理

** 東京都立大学理学部 化学教室 Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University

1962年10月12日 地球化学討論会（工業技術院、地質調査所）にて講演 Read before the Symposium on geochemistry held at the Geological Survey of Japan

Table 1. Mercury content of sea water ($\mu\text{g/l}$).

Sampling area	Number of samples	Without treatment*	Treated with oxidizing agent*	Author
?	1?	0.03	—	Stock (1934) ¹⁾
Pacific Ocean	6	0.10	—	Hamaguchi et al. (1961) ²⁾
Pacific Ocean	14	0.16	—	Hosowara (1961) ³⁾
Pacific Ocean	4	0.07	1.08	Hosowara et al. (1961) ⁴⁾
Minamata Bay	2	0.37	—	Hamaguchi et al. (1961) ²⁾
Minamata Bay	5	0.16	2.3	Hosowara et al. (1961) ⁴⁾
Minamata Bay	16	0.3	1.1	Hanya et al. ⁵⁾

*See 2.1) iv (p.96)

■ 海水中的の水銀含量が少ないので、水銀の存在形態を明らかにすることはむずかしいが、細原ら⁴⁾あるいは筆者ら⁵⁾の測定値から判断して、水銀は海水中で単にイオンとしてではなく、酸化分解処理を受けるとイオンとなる状態でも存在している。

2) 海底泥中の水銀含量

水俣湾底泥(試料, No. 209)の化学分析値お

Table 2. Analysis of the muds from Minamata Bay. (Sampling point : No. 209)

	% (dry base)
H ₂ O (—)	10.58
H ₂ O (+)	18.07
SiO ₂	32.84
Fe	5.44
Al	5.04
Mg	4.88
Ca	3.63
S	1.69
Mn	0.316
Hg	0.056
Cu	0.0013

Fig. 1. Mercury content of surface muds in Minamata Bay. ($\mu\text{g/g}$ mud, dry base)

● : sampling point

* 以後ことわりなければ風乾泥を表わすものとする

** 硝酸による抽出率が100%となる時間をとった

よび表面底泥中の水銀のおよその分布⁵⁾を Table 2 および Fig. 1 に示す。Table 2 から底泥は還元状態にあることがわかる。また水銀の分布図からわかるように、水銀は排水が供給された河口を中心として分布し、外に向って含量が減少している。この事実から、河川水との混合時に何らかの過程で水銀が底泥に移行したことが推定される。

2. 底泥中の水銀の存在形態の追求

還元環境の底泥中の水銀の存在形態としてつぎのものが考えられる。

- 単体
- 無機化合物 (HgS など)
- 有機化合物
- イオン (吸着状)

しかしこのような種々の状態にある水銀を区別し確認することはきわめて困難であって、現在のところ良い方法はない。われわれはその中の一つの方法として、酸およびアルカリによる抽出の際の水銀の挙動の違いから、水銀の存在形態を追求した。

1) 実験

i) 試料泥

試料として地点 No. 209 の表面底泥を用いた。泥中に含まれる全水量は平均 $0.56 \mu\text{g/mg}$ (風乾泥*)であった。なお泥中の全水銀量は後に述べる酸化分解後のジチゾン抽出比色法で求めた。

ii) 酸による水銀の抽出実験

生の試料泥 10 g をビーカーに量り取り各種の酸 200~250 ml で分液ロートに流しこんだ。酸として、塩酸、硫酸、硝酸を用いた。これを18時間**振りまぜ機にかけた後、泥と水層を遠心分離し、上澄液をさらに定性用紙(東洋ろ紙No.2)

でろ過して、ろ液中の水銀をジチゾン溶液による直接の抽出、および酸化分解後の抽出を行ない定量した。

iii) アルカリによる水銀の抽出実験

実験の概要は酸による抽出の場合と同様である。ただ異なる点は、18時間振りまぜた後 5N 硫酸で pH 1 にし、さらに 30 分間振りまぜた点である。したがって厳密には、アルカリにつづく酸による抽出と言わなければならない。なお用いたアルカリは水酸化ナトリウムである。

iv) 水銀の直接抽出法と酸化分解法

ジチゾン・クロロホルム溶液を用いた水銀の直接抽出法は SANDELL の方法⁶⁾、また酸化分解法は東京工業試験所の方法⁷⁾に準じた。

直接抽出法：水銀 1~20 μg を含む抽出液を pH 1 にし、塩酸ヒドロキシルアミン、ジチゾン・クロロホルム溶液を加え振りまぜた後、有機層を取り出し、硫酸を含んだ臭化カリウム溶液と短時間振りまぜ有機層をすてる。水層を水酸化ナトリウムで pH 6 にし、EDTA 溶液、緩衝溶液、塩酸ヒドロキシルアミン、ジチゾン・クロロホルム溶液を加えて振りまぜ、水銀を有機層に抽出する。有機層の吸光度を 500 $\text{m}\mu$ および 600 $\text{m}\mu$ 付近で測定し、水銀を定量した。

酸化分解法：抽出液 200 ml、濃硝酸 5 ml、濃硫酸 9 ml を分解フラスコに取り、還流冷却しながら 20 時間加熱。加熱をやめ固体の過マンガン酸カリウムを 0.5 g ずつ加え 10~15 分間加熱し赤紫色が消えなくなったところで酸化分解が終了したとみなした。フラスコ内の温度が 50°C 以下になってから 50% 塩酸ヒドロキシルアミンを加え過剰の過マンガン酸カリウムを還元した。次に前項で述べた方法で水銀を抽出比色定量した。

v) イオン性水銀と非イオン性水銀の区別

以上の水銀の分析法に基づいて、次のように水銀を便宜的に区別した。

(I) イオン性水銀……ジチゾン・クロロホルム

* 底泥中の腐植物質がかなり抽出され、それが水銀イオンのジチゾンによる測定を妨害することもあるが、それらを考慮に入れて、酸性でジチゾンで直接抽出されないものを、非イオン性水銀とみなした。

溶液で直接抽出される水銀。

② 非イオン性水銀……酸化分解後ジチゾン・クロロホルム溶液で抽出される水銀から直接抽出される水銀をさし引いたもの。

本報では上のように約束して結果を表示した。

2) 結果および考察

得られた結果を Table 3 および Table 4 に示す。

Table 3. Extraction of mercury with inorganic solvents. (Mercury content : 0.56 $\mu\text{g}/\text{mg-mud}$)

Solvent	Amount extracted (as % of total amount in mud)				
	0.1N	0.5N	1N	5N	10N
HCl	—	—	—	—	9.2
H ₂ SO ₄	0.3	—	—	—	1.7
HNO ₃	0.0~0.3	0.0	0.0~7.1	100	100
NaOH	0.3~20	1.0	9.4~17	0.0~0.4	0.0*

* extracted with 8N NaOH

Table 4. Forms of mercury in extracts.

Solvent	Content of ionic form (as % of total amount of mercury in extract)				
	0.1N	0.5N	1N	5N	10N
HNO ₃	100	—	100	100	100
NaOH	5.4~8.8	48	26~34	100	—

この実験から底泥中の水銀物質は、酸およびアルカリに対して次の諸性質を持つことがわかった。

i) 底泥中の水銀は 0.1N~10N の塩酸および硫酸ではほとんど抽出されない（泥中の全水銀の 0.3%~9%）が、1N 硝酸では一部抽出され、硫酸の濃度がさらに高くなると完全に抽出される。硝酸で抽出された水銀は、抽出液ではすべてイオン状となっている。

ii) 水酸化ナトリウムによる底泥中の水銀の抽出量は一般に少ない。なお興味深いことは、アルカリの濃度が大きいときに抽出量がほとんどゼロであり、また抽出された水銀のかかなりの部分が非イオン状となっていることである*。

これらの非イオン性水銀の存在形態は確認できないが、底泥の化学分析 (Table 2)、さらに今ま

での諸研究者の研究によるとエタノールやクロホルムでは底泥中の水銀は確認されうる程度抽出されないで、この底泥中の水銀の一部は、硫化物、あるいは腐植物質のような有機化合物と結合して存在する可能性が示された。

以上、底泥中の水銀の存在形態は確認されるに至らなかったが、今後の研究によって興味深い事実の得られることが期待される。

3. 底泥への水銀の移動機構の追求

表面底泥における水銀の分布を説明するために、モデル実験を行なって底泥への水銀の移動機構を追求した。

1) 実験

i) 泥の懸濁液

生の泥およびそれを 10N 硫酸で処理し水洗したものを一定量とり、海水または蒸留水に懸濁させた。

水銀の移動量が泥の種類によって違うかどうかをみるために、水銀含量がきわめて異なる 2 種類の表面底泥を用いた。なお用いた泥中の水銀含量を Table 5 に、採泥点を Fig. 1 に示す。

Table 5. Mercury content of the mud used.

Sampling point	Mercury content ($\mu\text{g}/\text{mg-mud}$)	Colour
No. 209	0.56	black
R ₁	0.004	gleyish green

ii) 水銀トレーサー溶液の調製

酸化第二水銀 (約 100 mg) を中性子照射で放射化し、これを 6N 塩酸に溶かし蒸留水でうすめ 0.2N 塩酸溶液とした (1~2 mgHg/ml)。1 回に用いた水銀量は放射能によって左右されたが、水銀含量にして 1~20 mg/l (海水) であった。用いた酸化第二水銀は分光分析的に純粋なもので、放射能の減衰曲線からも不純物は認められなかった。

iii) 実験操作

(1) 放射性水銀による実験：メンブランフィルター (孔径 600 μ) でこした海水 100 ml または

500 ml に、一定量の水銀トレーサー溶液を加えた後、海水の pH を 1N 塩酸と水酸化ナトリウム溶液で調節した。これに泥の懸濁液を加えしばらくかきまぜた後放置し (数日間の実験では時々かきまぜた)、一定時間後に試料 10 ml を取り、ろ紙 (東洋ろ紙 No. 5c) で泥をこしとりろ液を放射能測定用試料びんに入れ、井戸型シンチレーションカウンターでガンマー放射能を測定し、泥への水銀の移動量を求めた。なお、実験を行なった pH 領域および水銀含量では、水銀のガラス壁や紙への吸着は認められなかった。

(2) 放射性水銀による実験では水銀の濃度がかかなり大きいので、さらに水銀含量が小さなところでの水銀の挙動を調べるために、非放射性水銀を用いて実験を行なった。上記と同種のメンブランフィルターでろ過した海水 1 l と一定量の水銀溶液*を分液ロートにとり 1N 水酸化ナトリウム溶液で海水の pH を調節した。これに一定量の泥の懸濁液を加え 1~10 分間振りまぜた後濃硫酸で pH 1 に調節し、ジチゾン直接抽出法で海水中的の水銀を定量し泥への水銀の移動量を求めた。

2) 結果および考察

海水の pH、水銀トレーサーの量、泥の量および水銀と泥の接触時間をいろいろに変えて、水銀の泥への移動を調べた結果を Table 6 に示す。

i) 水銀の移動の特徴と移動量

(1) 海水から泥への水銀の移動は比較的急速に起った。すなわち Fig. 2 に示すように、海水の pH 7.6~7.8 における水銀の移動量の時間的变化

Fig. 2. Variation with time in the quantity of mercury sorbed by mud (pH of sea water : 7.6~7.8).

* 塩化第二水銀を硝酸に溶かして作った水銀の希薄溶液

Table 6. Results of experiment.

Run	pH of sea water	Volume of sea water (ml)	Hg added (mg)	Mud added (mg)	Hg sorbed by mud ($\mu\text{g}/\text{mg}$)			
					Duration of experiment			as % of total amount added
					10s min.	2 days	5 days	
1	1.0	100	1	3	15	10	15	5
2	3.2	100	1	3	21	31	33	10
3	5.4	100	1	3	4	14	26	8
4	5.4	100	1	6	17	15	—	9
5	8.4	100	1	3	32	39	46	14*
6	9.2	100	1	3	50	77	85	26*
7	1.8	100	1	3	13	19	17	5
8	2.4	100	1	3	8	15	16	5
9	4.0	100	1	3	3	16	13	4
10	5.4	100	1	3	18	17	15	4
11	9.2	100	1	3	20	51	41	12*
12	~7	500	10	2,490	4.0	—	—	100
					10s min.	4 days	22 days	
13	7.8	100	1	18	1.1	2.2	1.8	3
14	7.8	100	1	30	0.5	1.8	2.1	6
15	7.8	100	1	42	0.2	1.3	2.2	9
16	7.8	100	1	60	1.1	1.9	2.6	15
17	7.6	100	0.1	12	1.2	0.8	4.4	53
18	7.8	100	0.2	12	0.9	1.7	7.4	44
19	7.6	100	0.3	12	1.3	1.8	7.4	30
20	7.8	100	0.5	12	3.6	1.8	14	33
21	7.6	100	0.7	12	4.4	4.7	4.9	9
					av. 1.6	2.0	5.3	
					1 min.	10 min.		
22	8.0	1,000	$\times 10^{-3}$ 5.0	1	0.2	—		4
23	8.0	1,000	10.0	1	2.2	—		22
24	8.0	1,000	10.0	10	—	0.37		37
25	8.0	1,000	5.0	1	0.5	—		10
26	8.0	1,000	10.0	1	0.1	—		1
27	8.0	1,000	10.0	10	—	0.01		1

* Hydroxide was precipitated.

** Mud was treated with 10 N sulfuric acid.

*** Mud-R₁ was used.

をみると、最初の数10分間にかなりの量の水銀が泥に移動し、その後は少しずつ移動量が増加し22日後には約3倍に達した。

② 水銀の移動量は海水の pH によって大きく変化し、中性付近で最小を示した。Fig. 3 からこの様子がわかる。すなわち、水銀移動量は pH 1 から pH 3 にかけて増加し、pH 7.8 および 8.0 で最小値を示し、pH 8.4 以上で再び増加した。pH 8.4 以上で水銀移動量が急激に増したのは、明らかに、水中で水酸化物の沈澱が生成し、これに水銀の一部が吸着または共沈したためである。わずかにアルカリ側(pH 7.8~8.0)で水銀移動量が最小を示したのは興味深い。前述のアルカリによる底泥からの水銀の抽出実験で薄いアルカリ溶液で水銀が一部抽出されるという現象とアルカリ

側で泥への水銀移動量が減少するという現象とが対応しているからである。このことは、水銀の一部が泥中の腐植物質と結びついているとすれば説明することができる。

③ Table 6 に示すように、単位重量当りの泥への水銀移動量は、海水の pH がだいたい同じならば加えた水銀の量、泥の量、海水の量に関係なくほぼ一定となった。

水銀がなぜ泥に移動するのか、つまり泥への水銀の移動が水銀自身の物理化学的な性質によるものなのか、それとも泥自身の物理化学的な性質によるものなのかを解明することは重要である。われわれは泥を 10N 硫酸で処理して水銀の移動を調べた。Table 6 の No. 7~No. 11 の実験および Fig. 3 にこの結果を示す。pH 1.8~5.4 では

Fig. 3. Relation between the quantity of mercury sorbed by mud and pH of sea water.

●—mud untreated
■—mud treated with sulfuric acid

水銀移動量にはほとんど変化が認められなかった。このことは、10N硫酸で取り除かれる成分は水銀の移動にあまり関係がないことを意味している。

一方、泥の種類の違いによる水銀移動量の変化を検討した。結果は Table 6 の No. 22~No. 27 に示されている。すなわち、泥 R₁ への水銀移動量は泥 No. 209 での値の約 1/40 となり、事実上水銀は泥 R₁ にはほとんど移動しないことがわかった。この事実から、泥の性質の違いも水銀の移動に大きく影響することがわかる。性質の違いが、泥を構成する粘土物質、泥中のイオウ、

泥中の有機物のどれに基づくものであるかわからないが、少なくとも泥 R₁ と泥 No. 209 では、泥中のイオウ含量、有機物含量が大きく違うことは確かであった。Table 6 の結果をまとめて Table 7 に示す。

以上の実験から、pH 1.0~8.0 において、すでに 0.56 µgHg/mg-mud を含んだ泥に、さらに 0.2~33 µg の水銀が移動することがわかった。ごく短時間でしかも pH 7.6~8.0 にかぎれば、水銀移動量は 0.2~4.4 µg となる。

ii) 水銀の移動機構

このモデル実験では、1. 水銀が海水にイオンの形で供給されている、2. 海水中的の水銀含量が比較的高い、3. 泥への移動のみが検討されている。そこで、多種多様な過程が起っている天然にこの実験結果を拡張する上で問題があるかも知れない。だが、排水中で水銀はほぼイオンとして存在していること⁵⁾、底泥は主として河川水と共に陸から運ばれたことが推定されるので、上の3点は、この実験結果から天然の過程を解釈する上で大きな障害とはならないと思われる。

したがって、水俣湾における底泥への水銀の移動は、他の複雑な機構を考えずとも、河川水または海水中的の泥への比較的急速な吸着によって起ったものと解釈することができる。また海水中的の水銀の濃度を支配する重要な因子は吸着過程であるという KRAUSKOPF (1956)⁹⁾ の指摘も、われわれの実験事実と一致している。

4. 結 論

以上の実験から、主な結論は次のようにまとめられる。

1) 水俣湾底泥における水銀の大部分は 1 N 以上の硝酸で容易に抽出され、抽出された水銀は全部イオン状となる。またアルカリによって抽出さ

Table 7. Summary of results.

pH of sea water	Hg added (mg/l)	Mud added (mg/l)	Hg sorbed by mud (µg/mg)	Hg sorbed by mud (as % of total amount of Hg added)
1.0~5.4	10	30~60	13~33	4~10
~7	20	4,980	4.0	100
7.6~7.8	1~10	120~600	1.8~14	3~53
8.0	(5~10) × 10 ⁻³	1~10	0.2~2.2	4~37
8.4~9.2	10	30	41~85	12~26

れた水銀は一部イオン状，一部非イオン状となる。

2) 水俣底泥への水銀の移動は，河川水または海水中の泥への吸着によって起ったものと解釈される。

終りに底泥試料採取に際しお世話をいただいた新日本窒素株式会社上妻博宣氏，また本実験の一部を援助いただいた本学研究室中和子氏に感謝する。

文 献

- 1) STOCK, A. and F. CURUEL (1934): *Naturwissenschaften*, **22**, 390.
- 2) 浜口博・黒田六郎・細原匡一 (1961): 海水中の微量水銀の分離定量. 日本化学雑誌, **82**, 347—349.
- 3) 細原匡一 (1961): 深海水の水銀含量. 日本化学雑誌, **82**, 1107—1108.
- 4) 細原匡一・上妻博宣・川崎克彦・鶴田徳松 (1961): 海水中の全水銀量. 日本化学雑誌, **82**, 1479—1480.
- 5) 半谷高久 ら (未発表)
- 6) SANDELL, E. B. (1959): *Colorimetric determination of traces of metals*. 3rd. Ed. Interscience Publishers, New York.
- 7) 工業技術院東京工業試験所 (1960): 廃水中の微量水銀の分析法について.
- 8) KRAUSKOPF, K. B. (1956): Factors controlling the concentrations of thirteen rare metals in seawater. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **9**, 1—33.