

20. 水銀

〔物質名〕 水銀； Hg

CAS=7439-97-6

20.1 物理化学的性状¹⁾

常温で液状のただ一つの金属。銀白色、金属光沢を有する重い液体。固体はスズ白色、金属光沢をもち、すこぶる延性、延性に富む。純水銀は乾燥気中、常温で安定。塩素とは常温で激しく反応する。濃硝酸には溶けるが、希硝酸・塩酸には不溶。金、銀、銅、亜鉛、カドミウム、スズ、鉛など多くの金属とアマルガムを形成する。

名称	水銀	塩化第二水銀	酸化第二水銀
化学式	Hg	HgCl ₂	HgO
原子／分子量	200.6	271.5	216.6
比重	13.59	5.44	11.14
融点	-38.87	277	--
沸点	356.58	304	--
溶解度	2x10 ⁻⁶ g/100ml	3.6g/100ml(0°C)	5.2mg/100ml(25°C)

20.2 生産量及び用途²⁾

平成元年の水銀生産量は6151kg、輸出は205t、輸入は92tであった。乾電池、水銀塩類の原料、蛍光灯、体温計、歯科用・合金用アマルガムの原料などとして用いられる。塩化第二水銀は平成元年に30.5t生産され、塩化ビニル生産の触媒、マンガン電池の陰極用、殺菌剤・防腐剤・駆除剤などの医薬品としての用途がある。そのほか酸化第二水銀が水銀電池、防腐剤などの原料として用いられ、平成元年に83.5t生産されている。

20.3 分析法

全水銀に関する工場排水試験の公定法（JIS K0102-66.1）は還元気化原子吸光法または加熱気化原子吸光法であり、感度、測定の簡便性などの点から現在でも多く用いられている。253.7nmの分析線が用いられる。しかしながら非汚染水中の水銀濃度は1~5ng/L

あるいはそれ以下といわれており、通常の原子吸光法の検出下限 $0.1\text{ng}/\text{ml}$ では定量できないために、低濃度の試料を分析する場合、濃縮をかけることが普通である。ジチゾン、APDCなどをもちいた有機溶媒抽出法、還元気化・加熱気化の結果発生した水銀蒸気を金などの表面にアマルガムを形成させて濃縮する方法などがある³⁾。どちらも単に濃縮するだけでなく、妨害成分からの分離も兼ねている。例えば 500ml の海水を用い、還元気化-金アマルガム法により、 $0.17\text{ng}/\text{L}$ の検出下限が報告されている⁴⁾。

水銀の検出器としてヘリウムMIP発光分光法は非常に高感度で、還元気化-金アマルガム-ヘリウムMIPで非汚染湖水を分析した例では、 50ml の試料に対し、 $0.01\text{ng}/\text{L}$ の検出下限が報告されている⁵⁾。

アルキル水銀の分析法として、工場排水試験の公定法（JIS K0102-66.2）ではガスクロマトグラフ（GC）法、薄層クロマトグラフ-原子吸光法があげられている。特に前者は現在でも最も多く用いられている分析法である。GC法では多くの場合電子捕獲型検出器が用いられ、塩化メチル水銀として 1pg が検出できる、非常に高い感度をもっている。しかしこれは水銀を選択的に検出するものではないために、試料は十分にクリーンアップしてから分析する必要がある。原子吸光法・MIP発光法を水銀の選択的検出器として用いると、前処理が最小限で、高い感度をえられる。

20.4 環境中の挙動

水銀の平均地殻存在量は 0.08ppm である。土壤および底質中の水銀濃度の平均的値として $20\text{ng}/\text{g}$ が与えられている⁶⁾。地殻からの脱ガス、火山からの水銀の放出は、表層水からの蒸発とならび、環境中の水銀源として主要なものであり、年間 $2700\sim6000\text{トン}$ と見積られている⁷⁾。一方人間の活動によって放出される水銀は、鉱山が年間 $10,000\text{トン}$ 、その他化石燃料の燃焼、金属精錬、セメント生産とともにものが主で、大気中に放出される水銀のは年間 $2000\sim3000\text{トン}$ であるといわれる⁷⁾。大気中水銀は、北半球で $2\text{ng}/\text{m}^3$ 、南半球ではその半分といわれている。また都市部では $10^{6)}\sim11^{8)}\text{ng}/\text{m}^3$ と、やや高くなる。大気中水銀の主な形態は水銀単体(Hg^0)であり、その平均滞留時間は $0.4\sim3\text{年}$ といわれる⁷⁾。おそらくその一部は大気中で水溶性の水銀種(Hg^{2+} ?)に変換され、雨水にとけ込んで地上あるいは表層水に移行するものと考えられている。水銀単体以外にも、メチル水銀化合物が大気中に存在することが知られている^{8) 9)}。

雨水中の水銀濃度は $100\text{ng}/\text{L}$ 以下で、平均値として $1\text{ng}/\text{L}$ が報告されている⁷⁾。外洋、

沿岸水域、淡水・湖水の代表的な値として、それぞれ、 $0.5\sim3$ 、 $2\sim15$ 、 $1\sim3\text{ng}/\text{L}$ が与えられている⁶⁾。飲料水中濃度はほぼ雨水と同様の範囲にあるが、平均値として $25\text{ng}/\text{L}$ という報告がある⁶⁾。海水中の水銀はおもに Hg^{2+} のかたちで、塩素イオンと共に存在しているものと考えられているが、湖水などの淡水中での化学形態は判然としていない。カナダの水銀汚染湖沼調査では、メチル水銀が検出されたが、総水銀の $1\sim6\%$ であったという¹⁰⁾。

水生生物による水銀の生物濃縮係数として、塩化水銀の場合、植物で $18\sim8537$ 、貝類で $190\sim664$ 、水生昆虫で $138\sim19600$ 、魚類で $5\sim26$ が、メチル水銀化合物の場合、植物で $8\sim2950$ 、水生昆虫で $2460\sim8470$ 、魚類で $222\sim8033$ が報告されている¹¹⁾。

参考文献

- 1) 化学大辞典 (1964) 共立出版.
- 2) 11691の化学商品 (1991) 化学工業日報社.
- 3) 山形登、大喜多敏一 編 (1973) 環境汚染分析法 5 シアン・水銀 (水・土壤・食品) 大日本図書、東京.
- 4) Gill, G.A. & Fitzgerald, W.F. (1987) Mercury in surface waters of the open ocean, Global Biogeochem. Cycles, 1, 199-212.
- 5) Nojiri, Y., Ohtsuki, A. and Fuwa, K. (1986) Determination of sub-nanogram-per-liter levels of mercury with atmospheric pressure helium microwave
- 6) Lindqvist, O., Jernelov, A., Johansson, K., Rodhe, R. (1984) Mercury in the Swedish environment: global and local sources, Solna, National Swedish Environment Protection Board (Report No. 1816).
- 7) WHO (1990) Environmental Health Criteria 101 Methylmercury, WHO, Geneva. induced plasma emission spectrometry, Anal. Chem., 58, 544-547.
- 8) Schroeder, W.H. & Jackson, R.A. (1987) Environmental measurements with an atmospheric mercury monitor having specific capabilities, Chemosphere, 16, 183-199.
- 9) Johnson, D.C. & Braman, R.S. (1974) Distribution of atmospheric mercury species near ground, Environ. Sci. Tech., 8, 1003-1009.
- 10) Canada-Ontario Steering Committee (1983) Mercury pollution in the Wabigoon-English river system of Northwestern Ontario, and possible remedial measures. Summary of a technical report, Provincial Ministry of the Environment, Toronto.
- 11) WHO (1989) Environmental Health Criteria 86 Mercury-Environmental Aspects, WHO, Geneva.

20.5 人の健康への影響

(1) 吸収、分布、代謝、排泄

水銀蒸気の場合、肺での吸収率は高く、およそ 80% ¹²⁾、腸管からは、ラットでは $<0.01\%$ で

ある¹⁾。無機水銀化合物の場合は、肺での吸収はあるが、その率はわかっていない¹⁾。腸管からは、7%²⁾、5%前後³⁾という報告がある。メチル水銀の場合、肺および腸管からほぼ100%吸収される^{2) 4)}。

吸収された水銀蒸気はHg²⁺に酸化され、血流中を運ばれる。水銀蒸気、無機水銀化合物ともおもに腎臓に蓄積し、体負荷量の50~90%をしめる¹⁾。脳、胎児への移行も認められている¹⁾。メチル水銀の場合は、脳・胎児を含めて全身にくまなく分布する⁵⁾。

吸収された水銀類は、①金属水銀のHg²⁺イオンへの酸化、②Hg²⁺イオンのHg⁰への還元、③無機水銀のメチル化、④メチル水銀の脱メチル化、といった代謝を受ける^{1) 5)}。①および④は各々の形態の水銀が排泄される上で重要である。体内的Hg²⁺は、主に尿、便を通して排泄される。割合としては非常に小さいが、Hg²⁺が還元されてできたHg⁰が、呼気を通じて排泄されることも知られている。メチル水銀曝露したヒトや動物の場合、総排泄量の90%が便を通じたもので、しかもそのほぼすべてが無機水銀である²⁾。これはメチル水銀が脱メチル化され、胆汁中に排泄されるためであると考えられる。同時に胆汁中に排泄されたメチル水銀は、腸管で再吸収され、いわゆる腸肝循環に組み込まれる。一方腸管内で、腸内細菌によるメチル水銀の脱メチル化が行われることが動物実験から知られている⁵⁾。

(2) ヒトへの影響

1. 1~44mg/m³のHg⁰を4~8時間吸入してしまった事故例では、肺機能の低下、間質性肺炎の症状がみられた⁶⁾。経口摂取によるHgCl₂のヒトにおける致死量は、29~50mg/kgと報告されている⁷⁾。これらの患者の解剖の結果、胃腸障害、腎不全の所見がえられている。

Hg⁰、無機水銀化合物、メチル水銀とも神経系に影響を与える。Hg⁰曝露のある作業者は、興奮傾向・不眠といった症状がみられ、曝露期間の長期化にともない、振せん（手、瞼、唇、舌）、さらには筋けいれんへと増悪する²⁾。低レベル・長期曝露の場合、症状はよりマイルドではあるが、倦怠感・過敏傾向・記憶障害・うつ傾向などが起こる²⁾。腎臓もまた、無機水銀の標的器官である。糸球体性のタンパク尿が曝露作業者の間で知られている。典型的な神経症状は、600μg/m³⁸⁾、食欲不振などの非特異的症状は100μg/m³²⁾程度から起こるという報告があるが、一般的には80μg/m³以上の曝露では典型的な神経症状およびタンパク尿がでる確率が高く、25~80μg/m³では臨床的症状にはいたらない軽度の障害がでる。メチル水銀の場合、神経系、特に中枢神経系への影響が最も重大である⁵⁾。大脳の感覚、視覚、聴覚を司る部分、および小脳が最も影響を受ける。初期症状として感覚異常・倦怠感・目のかすみ、ついで視野狭窄・難聴・構語障害・運動失調に陥り、最悪

の場合昏睡・死亡する⁵⁾。成人の場合、一日あたり0.48μg/kg BWレベルのメチル水銀摂取量ならば健康影響はないものと考えられるが、3~7μg/kg BWレベルになると感覚異常を訴える者が5%増加すると算定されている⁵⁾。しかしながら胎児は成人以上にメチル水銀の神経毒性に対して敏感であることに注意が必要である。

(3) 動物への影響

無機水銀、メチル水銀などのLD50は、10~40mg/kg BWの範囲にある。

無機水銀の慢性影響のうち、免疫系への影響が注目されている。Brown Norway ラットを用いた実験ではHgCl₂を経口320、630mg/kg BW/日の投与量で60日、皮下注射では16、32mg/kg BW/日を12ないし8週間で、ウサギではHgCl₂を筋肉内投与で633mg/kg BW/日を1~17週間で、それぞれ自己免疫性糸球体腎炎が起こる¹⁾。

(4) 生殖毒性

水銀として1mg/kg BWの塩化水銀およびメチル水銀を投与した雄マウスの場合、塩化水銀では授精率が有意に低下したのに対し、メチル水銀では差がみられなかった⁹⁾。

HgCl₂を投与した雌のハムスターで排卵阻害、卵胞刺激ホルモン異常が報告されている。妊娠ハムスター、ラットを用いた実験によれば、水銀蒸気曝露、無機水銀化合物曝露、メチル水銀化合物曝露の主な影響は、胎吸收、発達遅延、奇形（心臓、脳、頭蓋、兎唇など）である^{1) 5)}。妊娠動物のメチル水銀化合物曝露による仔動物への影響には、認知障害、体位・運動障害が知られている⁵⁾。これらは脳内神経伝達物質への影響の結果であると考えられている。

ヒトへの影響については、水銀蒸気曝露した男性作業者を対象とした2つの疫学調査の結果、水銀曝露と授精力、あるいは子供の奇形、疾病との関連は認められていない^{10) 11)}。水銀蒸気曝露のある女性で曝露と生理不順、流産、妊娠代謝障害、低体重児などとの間の関連を示唆する調査結果がある¹²⁾。またポーランドとスエーデンで行われた、歯科医、歯科助手、歯科技工士などを対象とした大規模な疫学調査の結果、ポーランドでは水銀曝露群に流産、奇形（二分脊椎、心房内障害）が若干多くみられたが¹²⁾、スエーデンでの結果はネガティブであった¹³⁾。母親のメチル水銀曝露が子供の中枢神経系の奇形をまねくことが、水俣、イラクのメチル水銀中毒事例で知られている⁵⁾。

(5) 変異原性

Hg²⁺がマウスの白血球細胞に突然変異を誘発すること、ラット、マウス、ハムスターのDNAにin vitroで損傷を与えること、またDNA修復機構を抑制することが知られてい

る¹⁴⁾。またメチル水銀がハムスターの培養細胞に染色体損傷を起こすことは数多くの報告がある⁵⁾。水銀蒸気曝露がヒトの染色体切断に関連をもつか否かは、結論がでていない¹⁵⁾。

(6) 発ガン性
5 μg/Lの水銀 ($HgCl_2$) をふくむ飲料水で生育させたマウスに有意に多くの割合でガンが発生したという報告はあるが、一般的に無機水銀は発ガン物質とは考えられています¹⁶⁾。US EPAによる分類では、無機水銀はO分類である¹⁵⁾。アメリカのリチウムアイソトープを扱う作業者（水銀蒸気曝露）を対象とした疫学調査結果も中枢神経系のガンとの関連には否定的である¹⁶⁾。一方アマルガムを扱う歯科医師、歯科助手などで神経膠芽腫のリスクが統計的に有意に大きいという報告もある¹⁷⁾。メチル水銀に関しては、マウスで腎癌を起す（15mg/kg diet、1年間）、ラットの亜硝酸ナトリウム・エチル尿素による神経腫瘍発症を助長する、マウスのウレタン曝露による肺癌の大きさを大きくする、といった報告があるのみである⁵⁾。

参考文献

- 1) WHO (1991) Environmental Health Criteria 118 Inorganic Mercury, WHO, Geneva.
- 2) WHO (1976) Environmental Health Criteria 1 Mercury, WHO, Geneva.
- 3) Elinder, C.G., Gerhardsson, L., and Oberdoerster, G. (1988) Biological monitoring of toxic metals - Overview, Clarkson, T.W., Friberg, L., Nordberg, G.F., and Sager, P. eds. Biological Monitoring of Toxic Metals, Plenum Press New York/London.
- 4) Fang, S.C. (1980) Comparative study of uptake and tissue distribution of methylmercury in female rats by inhalation and oral routes of administration, Bull. Environ. Contam. Toxicol., 24, 65-72.
- 5) WHO (1990) Environmental Health Criteria 101 Methylmercury, WHO, Geneva.
- 6) McFarland, R.B. & Reigel, H. (1978) Chronic mercury poisoning from a single brief exposure, J. Occup. Med., 20, 532-534.
- 7) Troen, P., Kaufman, S.A., and Katz, K.H. (1951) Mercuric bichloride poisoning, New Eng. J. Med., 244, 459-463.
- 8) Wu, D.L. (1989) Atmospheric pollution and mercury poisoning caused by peasants mercury smelting, Chin. J. Prev. Med., 23, 83-86.
- 9) Lee, I.P. & Dixon, R.L. (1975) Effects of mercury on spermatogenesis studied by velocity sedimentation cell separation and serial mating, J. Pharmacol. Exp. Ther., 194, 171-181.
- 10) Lauwerys, R., Bernard, A., Roels, H., Buchet, J.P., Gennart, J.P., Mahieu, P., and Foidart, J.M. (1985) Fertility of male workers exposed to mercury vapor or to manganese dust: A questionnaire study, Am. J. Ind. Med., 7, 171-176.
- 11) Alcser, K.H., Brix, K.A., Fine, L.J., Kallembach, L.R., and Wolfe, R.A. (1989) Occupational mercury exposure and male reproductive health, Am. J. Ind. Med., 15, 517-529.
- 12) Sikorski, R., Juszkiewicz, T., Paszkowski, T. and Szprengier-Juszkiewicz, T. (1987) Women in dental surgeries: Reproductive hazards in occupational exposure to metallic mercury, Int. Arch. Occup. Environ. Health, 59, 551-557.
- 13) Ericson, A. & Kallen, B. (1988) Pregnancy outcome in women working as dentists, dental assistants or dental technicians, Int. Arch. Occup. Environ. Health, 61, 329-333.
- 14) ATSDR (1989) Toxicological profile for mercury, ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), Atlanta.
- 15) US EPA (1989) Integrated risk information system (IRIS): Mercury (inorganic) file data 9/01/81, US EPA, Cincinnati, Ohio.
- 16) Cragle, D.L., Hollis, D.R., Qualters, J.R., Tankersley, W.G., and Fry, S.A. (1984) A mortality study of men exposed to elemental mercury, J. Occup. Med. 26, 817-821.
- 17) Aklbom, A., Norell, S., Nylander, M., and Rodvall, Y. (1986) Dentists, dental nurses, and brain tumors, Br. Med. J., 292, 662.

20.6 水生生物への影響

水生生物への水銀の影響は、水銀の濃度だけでなくその化学形態、生物の成長ステージ、水温、硬度、塩濃度、流速などの要因で大きく変わる。一般に、有機水銀化合物の方が無機水銀化合物より毒性が高く、また幼生の方が成体よりも影響を大きく受ける。水温が高いほど、硬度が小さいほど、塩分濃度が低いほど、それぞれ水銀の毒性は強くなる¹⁸⁾。

水生無脊椎動物の急性毒性は、概ね1~10 μg/Lのレベルで表れる。48h-LC50値をいくつかあげると、 $HgCl_2$ の場合、grass shrimp (stage-I) で10 μg/L (27°C、塩濃度約33‰)、カキ幼生で1~3.3 μg/L、成体で4200 μg/L (15°C)、ムラサキイガイで5910 μg/Lなどである¹⁹⁾。

水生無脊椎動物の行動が、水銀曝露により変化することが知られている。 $HgCl_2$ 、メチル水銀曝露 (10 μg/L) により、grass shrimpのpredator avoidance能が有意に低下すると、水銀汚染海域から採取したgrass shrimpでは、非汚染海域のものに比べて水銀曝露による影響が少ないと、などが報告されている²⁰⁾。

淡水魚の96h-LC50は、概ね33~400 μg/Lである¹⁹⁾。有機水銀の場合、48h-LC50で4~94.2 μg/Lとされている¹⁹⁾。

より低濃度の水銀による魚類への毒性のうち、生殖および行動への影響、生理学・生物学的影響がよく知られている。無機水銀・有機水銀化合物とも、魚類の性腺、授精、卵、

幼生といった、生殖に係わる各段階に影響を及ぼすことが報告されている。McKimらのbrook troutを用いた三世代の継代実験で、再生産に影響のないメチル水銀の最大許容濃度は $0.29\text{--}0.93\mu\text{g/L}$ であると算出している³⁾。goldfishを用いた電気ショック回避学習能が、 $3\mu\text{g/L}$ の HgCl_2 により損なわれるという⁴⁾。LC50よりも低いレベルの水銀曝露により、魚類の糖代謝、タンパク質代謝、ミネラル代謝などが影響を受けるという証拠が、魚類の血液分析から明らかになっている¹⁾。

参考文献

- 1) WHO (1989) Environmental Health Criteria 86 Mercury-Environmental Aspects, WHO, Geneva.
- 2) Kraus, M.L. & Kraus, D.B. (1986) Differences in the effects of mercury on predator avoidance in two populations of grass shrimp *Palaemonetes pugio*, *Mar. Environ. Res.*, 18, 277-289.
- 3) McKim, J.M., Olson, G.F., Holcombe, G.W., and Hunt, C.P. (1976) Long-term effects of methylmercuric chloride on three generations of brook trout (*Salvelinus fontinalis*): toxicity, accumulation, distribution, and elimination, *J. Fish Res. Board Can.*, 33, 2726-2739.
- 4) Weir, P.A. & Hine, C.H. (1970) Effects of various metals on behavior of conditioned goldfish, *Arch. Environ. Health*, 20, 41-51.

20.7 処理方法¹⁾

凝集沈殿／濾過法は、無機水銀の除去法としてある程度有効である。硫酸鉄(Ⅲ)法では、 0.05mg/L の無機水銀をpH7で66%、pH8で97%除去できる。しかしながら有機水銀には有効な方法ではない。活性炭粉末の添加により、有機水銀の回収率があがる。活性炭による除去には多くの研究があり、有機・無機水銀共に有効な方法である。80~99%の水銀が除去できる。逆浸透による方法は、有機、無機水銀ともそれぞれ82、83%の除去という報告がある。陽イオンおよび陰イオン交換樹脂を連結した方法では、蒸留水への添加量の98%を除去可能であるという報告がある。

参考文献

- 1) US EPA (1985) Health Advisory, US EPA Office of Drinking Water, Washington DC.

20.8 法規制等^{1) 2) 3)}

①規制対象物質の指定

水質汚濁防止法	有害物質（第2条）
消防法	貯蔵等の届出を要する物質（第9条の2、政令別表第1）
毒・劇物取締法	毒物（第2条）
労働安全衛生法	特定化学物質等（施行令別表第3、第2類物質）
	有害物質（施行令第18条、名称等を表示すべき有害物）
航空法	毒物（施行規則第194条告示別表第11腐食性物質、Q-等級11）

②労働環境大気許容濃度

労働省告示75号 (S50) $<0.01\text{ mg/m}^3$ (全水銀、アルキル水銀とも)

WHO (1980) TWA $25\mu\text{g/m}^3$ (金属水銀蒸気)

$500\mu\text{g/m}^3$ (ピーク値)

$50\mu\text{g/m}^3$ (無機水銀化合物)

③環境水質基準

環境基準 (S46) $<0.0005\text{ppm}$ (全水銀)

検出されないこと (アルキル水銀)

水産用水質基準

$<0.004\text{ppm}$ (全水銀)

排水基準(S46)

$<0.005\text{ppm}$ (全水銀)

検出されないこと (アルキル水銀)

④飲料水水質基準

WHO (1971) $1\mu\text{g/L}$

EPA (1973) $2\mu\text{g/L}$

⑤その他

FAO/WHO (1989) 許容週間摂取量 (PTWI) $200\mu\text{g}$ (メチル水銀)

参考文献

- 1) 11691の化学商品 (1991) 化学工業日報社.
- 2) 山形登、大喜多敏一 編 (1973) 環境汚染分析法 5 シアン・水銀 (水・土壤・食品) 大日本図書、東京.
- 3) US EPA (1985) Health Advisory, US EPA Office of Drinking Water, Washington DC.