

水銀の化学形態変化と生物活動

吉村 悦郎

(東京大学大学院農学生命科学研究科応用生命化学専攻)

〒 113-8657 東京都文京区弥生 1-1-1

e-mail : ayoshim@mail.ecc.u-tokyo.ac.jp

摘 要

水銀(Hg)の環境中での化学形態には、原子状 Hg (Hg^0)や水銀イオン (Hg_2^{2+} , Hg^{2+}) などの無機 Hg、ならびにメチル水銀 (CH_3Hg^+) で代表される有機 Hg がある。これらの化合物間では相互変換が生じており、そこでは化学的過程と生物学的過程が併行して進行している。たとえば、 Hg^0 の Hg^{2+} への酸化には、微生物のカタラーゼが反応を触媒していると考えられている。一方、化学的過程では日光の関与が示唆されており、溶存有機化合物が酸素を光還元して過酸化水素を生成し、これが Hg^0 を Hg^{2+} へと酸化していると推定される。 Hg_2^{2+} の Hg^0 への還元は、水銀耐性菌が有する MerA といわれる還元酵素が反応を触媒している。また、腐植質などの有機物の存在下では、これを還元剤とする光還元反応も生じる。 Hg^{2+} の CH_3Hg^+ へのメチル化は、主として硫酸還元菌の体内で生じる。この逆反応である脱メチル化反応には、水銀耐性菌の有機 Hg リアーゼによって行われる。このように、環境中の Hg は直接的にも、また間接的にも生物活動がその動態を制御している。したがって、Hg の環境化学を理解するに際して、これらの機構の正確な理解が必要となる。本稿ではそれぞれの変換過程を、主として化学的側面から考察した。

キーワード : Hg^0 、 Hg_2^{2+} 、還元、酸化、 CH_3Hg^+ 、脱メチル化、メチル化

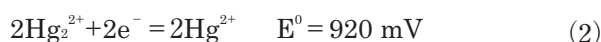
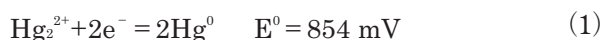
1. はじめに

地球は誕生からその環境に変遷を遂げている。この過程において、生物活動は地球環境に変化を推進するための主要な原動力となっている。環境中における水銀(Hg)の動態もその例外ではない。Hg は環境中で、原子状 Hg (Hg^0)や水銀イオン (Hg_2^{2+} , Hg^{2+}) の無機 Hg、ならびにメチル水銀 (CH_3Hg^+) で代表される有機 Hg として存在している。Hg には生体内反応そのものにおける必須の役割は知られておらず、これらの Hg 化合物は多くの生物に対して毒性を呈する。生物は、毒性化合物に対する防御機構として、あるいは生体内反応と共役し、Hg の化学形態の変化を誘起する。また、生命活動で生じた有機物も光化学反応等を通じて、間接的ではあるが Hg の動態に影響を及ぼす。すなわち、環境中における Hg の化学形態変化の掌握には生物活動の理解が必須のものである。本稿では、Hg の化学形態変換過程を生物活動と関連付け、現在まで明らかになった点を論ずる。

2. 水銀の化学

Hg は、周期表で第 6 周期第 12 属に分類される元素で、常温で液体として存在する唯一の金属である。蒸気圧が 20℃ で 1.20×10^{-3} mmHg (理想気体と仮定すると、1L の飽和気体には Hg が 13 μg 存

在する)と高く、 Hg^0 として容易に気化する。無機の Hg イオンには 1 価と 2 価の酸化数のものが存在する。1 価の Hg イオンは、 Hg_2^{2+} の 2 量体の化学形態が考えられている。 Hg^+ 単独では、その最外殻の電子配置が $5d^{10}6s^1$ となるにもかかわらず、1 価水銀化合物が、固体でもまた液体でも反磁性であることがその根拠のひとつである。水銀単体とイオン間の標準還元電位は、



で表されるように Hg_2^{2+} が熱力学的には安定なイオン種であるが、実際には Hg^{2+} が Cl^- 、 OH^- 等と錯体を形成するために、 Hg^{2+} が趨勢な化学種となっている。

Hg^0 の酸素との反応性は、酸素分子ならびに過酸化水素の還元電位から推察できる。中性の pH で、それぞれの分子の 2 電子還元反応は



で示される。一方、pH7.0 の条件下で Hg^{2+} はほとんどが $\text{Hg}(\text{OH})_2$ として存在しており、この場合、 $\text{Hg}(\text{OH})_2$ 濃度が 10 nM とすると還元電位が



と算出できる。すなわち、酸素分子の還元電位(281 mV)は、 $\text{Hg}(\text{OH})_2$ の還元電位(388 mV)よりも低いことから、酸素分子で Hg^0 を直接酸化するのは不可能であるが、過酸化水素ではその還元電位(1,349 mV)が高いため Hg^0 の直接酸化が可能となる。一方、塩化物イオンの濃度が高い場合、 Hg^0 の酸素による直接酸化が可能となる。これは、



などの反応で、クロロ錯体の生成が進行するからである。pHが7.0の条件下で10 nMの HgCl_4^{2-} は



の還元電位を与えるため、この電位(198 mV)が酸素分子の還元電位(281 mV)よりも低くなることで Hg^0 の HgCl_4^{2-} への酸化が説明される。

溶存する有機物質(DOC; Dissolved Organic Carbon)も Hg^0 と Hg^{2+} の酸化還元サイクルに影響を及ぼす。環境中には主として植物遺体が土壤中で化学変化を受けて形成される腐植質が存在している。DOCは、例えば、

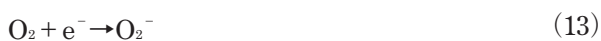


のような反応で Hg^{2+} との錯体を形成する。この錯体の安定度が高いほど、 Hg^0 は酸化される方向に平衡が傾く。DOCには様々な種類の官能基が含まれており、その種類によって Hg^{2+} との結合の安定性が異なる。特に、 Hg^{2+} はスルフヒドリル基との親和性が高いため、この官能基が存在すると平衡はより Hg^0 を酸化する方向へと移動する。

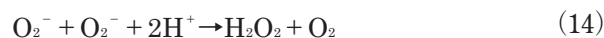
環境中におけるHgの動態には、光化学反応における変換が大きな割合を占めている。一般に、物質Mが光で励起された状態 M^* では還元力が増加し、



の反応で電子を放出する。一方、ここで生じた M^+ カチオンラジカルは電子吸引性が強まるために強力な酸化剤として働く。すなわち、光励起された環境では、酸化性も還元性も増強する。さらに、酸素分子が存在する場合には式(12)で生じた電子が



の反応で酸素を1電子還元し、スーパーオキシドを形成する。これは、



の不均化反応で過酸化水素を生成するために、酸素分子を活性化し、酸化力を上昇させる。

3. 水銀の化学形態変化

地球上におけるHgの化学形態変化のあらましを図1に示した。これは、主として水中と大気中での反応を示したものであり、

- ① 酸化($\text{Hg}^0 \rightarrow \text{Hg}^{2+}$)
- ② 還元($\text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{Hg}^0$)
- ③ メチル化($\text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{CH}_3\text{Hg}^+$)
- ④ 脱メチル化($\text{CH}_3\text{Hg}^+ \rightarrow \text{Hg}^{2+}$)

の4つに分類される。それぞれの過程には、生物が関与した生物過程と生物非存在下で進行する(光)化学過程が存在する。

3.1 酸化

Hg^0 の酸化は大気中でも、また水中でも生じる。大気中での酸化では、非生物学的な反応が進行し、そこではオゾンやOHラジカルが酸化剤となっている。この反応はきわめて遅く、大気中 Hg^0 の平均滞在時間は1年のオーダーにもなる。このために、地域的なHg汚染は、その拡散を通して世界規模での汚染へと拡大する。一方、極地では春先に大気中Hgの急激な減少が生じ、雪中のHg濃度の上昇が起こることが知られている¹⁾。この現象は大気中オゾン濃度の減少と同調して見られる。この過程では、海塩起源のハロゲンラジカル(原子状BrやBrO)により Hg^0 が酸化されていると考えられている²⁾。

水中の酸化反応には化学的過程と生物学的過程が存在する。生物学的過程として、生物体内でHg蒸気が Hg^{2+} に酸化されることが古くから知られていた³⁾。大腸菌(*Escherichia coli*)、古層草菌(*Bacillus subtilis*)あるいは放線菌(*Streptomyces venezuelae*)を水銀蒸気存在下で培養すると、 Hg^{2+} への酸化が

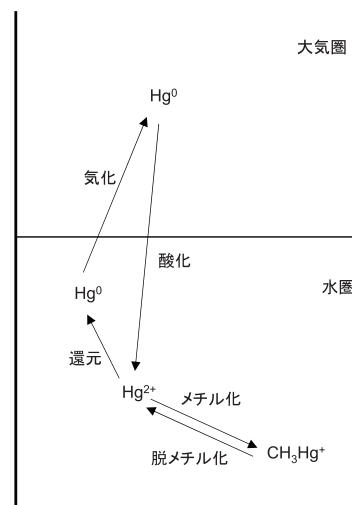


図1 地球環境における水銀の化学形態の変化。

認められる。KatGは大腸菌に存在するカタラーゼで、これをコードする遺伝子を欠損した大腸菌変異株ではHgの酸化反応が顕著に抑制される。また、この遺伝子を過剰発現した大腸菌変異株では、逆にその酸化反応が促進する。このことは、大腸菌内でH₂O₂によるHg⁰の酸化が生じること、その際にカタラーゼが触媒として機能していることを示している。

カタラーゼは生物界に広く分布するヘム鉄含有タンパク質で、本来は過酸化水素の不均化反応



を触媒する酵素である。この反応では、酵素分子が過酸化水素で酸化されCompound Iといわれる酸化力の強い中間体を形成し、次いで生じたCompound Iが



の反応で、過酸化水素を酸化することで反応が完結する⁴⁾。したがって、Hg⁰の場合には、これがCompound Iの触媒部位に結合し、酸化を受けHg²⁺と変化するものと考えられる。すなわち、カタラーゼがHg⁰を基質としたときにペルオキシダーゼとして機能している。この反応では、毒性の低いHg⁰を毒性の高いHg²⁺へと変換を行うものであるが、その生理学的意義は不明である。

非生物学的過程でのHg⁰の酸化は、淡水中では生じにくい。しかし、塩化物イオンの濃度が高い場合、Hg²⁺のクロロ錯体の生成が進行するために、酸素分子による酸化が可能となる。実際に、塩化ナトリウムの濃度依存的にHg⁰の酸化が生じることが確かめられており⁵⁾、海水中での主要な酸化過程と考えられている。

淡水中の溶解性原子状Hg(DGM; Dissolved Gaseous Mercury)濃度は日周性を示すことから、

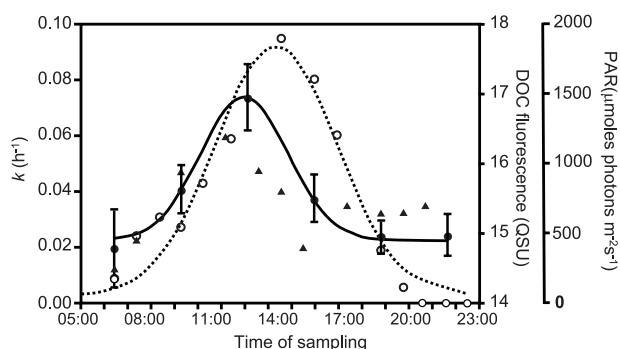


図2 淡水における原子状水銀の酸化速度と日照の関係。横軸は試料水の採取時刻を示す。黒丸(●)は採取された試料水を暗所に置いたとき生じるDGM濃度の減少速度定数の変化を、黒三角(▲)は試料水の355 nmの紫外光を照射したときの455 nmにおける蛍光強度を1 ppbの硫酸キニネンにおける蛍光強度で規格化した値(QSU)を、また白丸(○)は光合成有効放射(PAR)を示す。(文献6, Elsevier社の許諾を得て転載)

Hgの酸化還元サイクルに太陽光の関与が示唆されている。日照は、Hg²⁺の還元(後述)を進行させるのと同時にHg⁰の酸化も促進させる。日照を受けた湖水試料を採取後暗所に置くと、DGM濃度が減少する。この反応の速度式は、DGM濃度に対して一次反応式で示され、また、この速度定数kは図2に示すような日周性を示す⁶⁾。速度定数が、光合成放射エネルギー値(PAR)ならびに湖水の蛍光強度と平行して変化していることは、日照により湖水中に酸化性物質が生成されたことを物語っている。この候補として過酸化水素が考えられる。光励起されたDOCはスーパーオキシドの形成を可能とする。生じたスーパーオキシドから過酸化水素が生じ、これがHg⁰の酸化を行う機構が考えられる。

一方、光照射でバクテリア類のカタラーゼが活性化する可能性も考えられている。一般に、生物内では酸化ストレスに対する防御機構としてカタラーゼ等の酸素代謝に関連した酵素を誘導合成する。光照射後の環境水では、過酸化水素濃度が上昇することから、これが環境中に生息するバクテリア類のカタラーゼを誘導合成し、その結果Hgの酸化反応が亢進する可能性も示唆されている⁷⁾。

3.2 還元

Hg²⁺の原子状Hg⁰への還元は、地域規模でのHg汚染を世界規模へと広めるため、その機構の把握はHgの循環の観点から重要である。生物が関与しないHg²⁺還元として、溶解性の有機物の関与が示唆されている。すなわち、腐植質などの有機物が存在する場合にHg²⁺の還元が進行する⁸⁾。この還元反応は、腐植質のフェニル基に対するカルボキシル基との濃度比に依存していることから、フェニル基がHg²⁺の還元反応にかかわっていると推定される⁹⁾。腐植質には、芳香族系の化合物の重合体であり、その中にはヒドロキノン類似の構造を部分的に保持しているものがある。これらの物質はキノン類似物質と変換されることにより、酸化還元反応を行うことが可能である。例えば、構造が類似した物質として1,2-ナフトキノンの(図3)があるが、この還元電位は123 mVであり、1,2-ナフトヒドロキノンが酸化される際にHg²⁺を還元することが十分可能である。一方、このHg²⁺還元は、腐植質に含まれる硫黄の含量が高いと阻害的に働く。チオール基はHg²⁺と強力な結合を形成するために、その還元も妨げられたのであろう。したがって、腐植質の官能基の種類と組成がHg²⁺の程度を決定する因子となる。ま

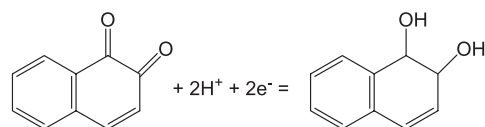
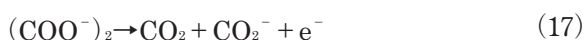


図3 1,2-ナフトヒドロキノンと1,2-ナフトキノンの酸化還元反応。

た、腐食質は、その地域で生育した植物に由来するために、これによる Hg^{2+} の還元はその地域の植生が大きくかかわっているといえる。

光化学反応による Hg^{2+} の還元は環境水中の DGM 濃度の日周性という形で現れる。この過程は湖沼水における Hg^{2+} 還元で重要な位置を占めている。日没後に酸化反応で減少した DGM は夜明けとともに上昇する。また、この還元反応は Fe^{3+} の添加で促進される¹⁰⁾。このような Fe^{3+} による光還元の促進が Cr(VI) についても知られている。シュウ酸イオン存在下での還元される Cr(IV) はシュウ酸濃度で決定され、また還元反応速度は Fe^{3+} 濃度に依存している。このことはシュウ酸の光化学反応、



で生じた電子が Fe^{2+} を生成し、これが Cr(IV) を順次還元し、 Cr(III) への還元を行うことを示唆している¹¹⁾。同様の、 Fe^{3+} を介した還元反応が Hg^{2+} の場合にも提案されているが、この反応様式では 1 モルの Hg^{2+} に対して 2 モルの Fe^{2+} が反応する必要があり、その機構の解明が待たれる。

光化学反応では Hg^0 の酸化と Hg^{2+} の還元が同時に併行して進行しており、その両者の差が全体としての Hg の形態変化として現れる。これらの寄与率を決定する要因はその地域に特有な、様々な環境因子に依存しており複雑である。一般には、日照強度の低い場合には酸化反応が支配的であり、逆に日照強度が大きい場合には還元反応が主体的となる⁶⁾。

Hg に対して耐性を示すバクテリアの存在が知られている。この生物内には MerA と呼ばれる Hg^{2+} の還元を触媒する酵素が存在しており、毒性の高い Hg^{2+} を Hg^0 へ還元し解毒を図っている。 Hg^{2+} はソフト性の強い金属イオンであるため、バクテリア体内ではシステインやグルタチオンなどのチオール基を有する物質と強力な結合を形成している。したがって、その錯体では還元電位が減少し、還元反応が生じ難くなる。 MerA タンパク質はホモダイマーとして存在し、補因子としてフラビンを含んでいる。 Hg^{2+} は配位子交換反応で MerA 中のシステイン残基のチオール基と結合し、還元型のフラビンアデニンジヌクレオチド (FADH_2) から電子を受け取り還元される。生物中には還元物質として還元型のニコチンアミドアデニンジヌクレオチドリン酸 (NADPH) が豊富に存在するが、これが FAD に対する電子供与体となっている。 NADPH は

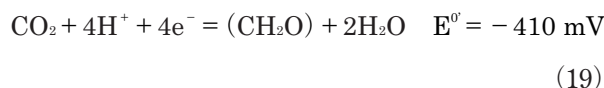


と非常に低い還元電位を有しており、これが Hg^{2+} 還元の原動力となっている。

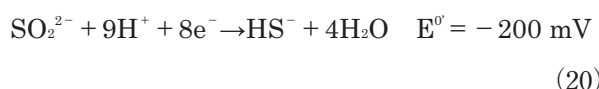
3.3 メチル化

Hg のメチル化は非生物学的過程¹²⁾ も知られているが、生物によるメチル化がその大部分を占めてい

る。 Hg^{2+} のメチル化は底質で生じるために、嫌気性の微生物の関与が考えられた。酸素の存在しない環境での微生物種の主たる代謝形式は、発酵、硫酸呼吸、硝酸呼吸(脱窒)が挙げられる。塩湿地の堆積物における Hg^{2+} のメチル化を種々の代謝阻害剤を添加して調べると、モリブデン酸の添加が Hg^{2+} のメチル化を阻害することから硫酸還元菌の関与が示唆された¹³⁾。硫酸還元菌は、異化的硫酸還元という代謝形式を有する微生物である。すなわち、有機物を糖で代表させ、それを簡略化して (CH_2O) で表すと、その還元における半反応は、



で与えられる。また硫酸イオンの還元は、



の半反応で示されるため、硫酸還元菌は有機物より生じた電子を硫酸イオンに伝達することで酸素の存在しない嫌気的状況での呼吸というエネルギー獲得機構を働かすことができる。モリブデン酸イオンは硫酸イオンの構造的アナログであり、その添加は硫酸還元菌の生育を阻害し、 Hg^{2+} のメチル化を抑制したものと考えられる。さらに、この底質から単離された硫酸還元菌、*Desulfovibrio desulfuricans* に Hg^{2+} のメチル化能が存在することが示されている¹³⁾。

硫酸還元菌による Hg^{2+} のメチル化反応の機構は明確ではないが、それを触媒する酵素の存在が示唆されている。テトラヒドロ葉酸 (THF) は主要なメチル基供与体であるが、これを Hg^{2+} とともに硫酸還元菌 (*D. desulfuricans* LS) の細胞抽出液に加えると CH_3Hg^+ の生成が認められる¹⁴⁾。この反応の最適温度は 34°C であり、これ以上では反応速度が急激に減少する、また最適 pH が 6.5 となっており、これらは酵素の典型的な反応様式を示している。また、酵素反応液にピルビン酸を加えて嫌気状態を厳密に保たないと反応が進行しないことから、コバラミンを含むタンパク質が関与しているものと思われる。すなわちメチル基は、THF、コバラミン含有タンパク質を経て Hg^{2+} に転移する。この際に、メチル基転移酵素が必要になると考えられる。

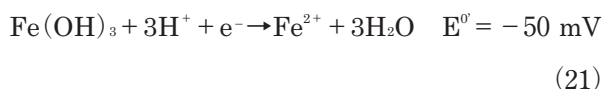
コバラミン含有タンパク質を経由したメチル化では、菌体内での炭素代謝系としてアセチル CoA 経路の存在を必要とする。しかし、アセチル CoA 経路を含まない硫酸還元菌においても Hg^{2+} メチル化能が存在することが明らかになり、別のメチル化機構の存在も浮かび上がっている¹⁵⁾。

硫酸還元菌による Hg^{2+} のメチル化は過剰量の硫酸イオンで阻害される¹³⁾。これは、硫酸呼吸では呼吸の最終生成物として硫酸物イオンを生成し、これが Hg^{2+} との反応で HgS の沈殿を形成するためと考

えられていた。一方、Hg 鉱物存在下での Hg^{2+} のメチル化速度は、 Hg^{2+} 錯体の安定度定数から求めた溶存状態にある HgS 濃度と相関が高い¹⁶⁾。また、底質間隙水に水銀を添加後のメチル水銀の生成速度と、同様に求めた間隙水中における Hg の化学形態との比較から、硫酸還元菌は HgS や $\text{Hg}(\text{SH})_2$ をメチル化の際の基質として使用していると推定されている¹⁷⁾。 HgS や $\text{Hg}(\text{SH})_2$ には電荷が存在しないために硫酸還元菌での取り込みには特別なトランスポーターを必要とせず、比較的疎水性の高いこれらの Hg^{2+} 化合物が硫酸還元菌の細胞膜を通過しているものと推定されている。溶存状態の HgS 濃度は、硫化物イオン濃度の増加に伴い HgS_2^{2-} 錯イオンが形成され減少する¹⁶⁾。このために、過剰量の硫酸イオン存在下では HgS の吸収が低下し、 Hg^{2+} のメチル化率が減少したのであろう。

硫酸還元菌におけるこのような Hg^{2+} のメチル化反応の生理学的意義は明確ではない。環境から Hg 化合物がこの細菌体内に受動的に取り込まれ、メチル化反応の基質となっていると考えるのが妥当であろう。 Hg^{2+} は比較的毒性の低い HgS として取り込まれ、生体反応の副反応として CH_3Hg^+ が合成されているのではなかろうか。積極的な吸収機構が存在しないということも Hg^{2+} のメチル化が必須なものでないことを示唆している。

一方、淡水底質においては Hg^{2+} のメチル化がモリブデン酸イオンの添加にかかわらず生じることから、硫酸還元菌以外にも Hg^{2+} メチル化能を有する生物が存在していることが示唆された。実際にこの底質から Hg メチル化能を有する細菌が単離され、その 16S rRNA 遺伝子の相同性から鉄還元細菌 *Geobacter* 属に属することが示された¹⁸⁾。この生物は、不溶性の鉄(III)を呼吸の最終電子受容体とすることで、嫌気的環境で呼吸を行っている。すなわち、鉄(III)の還元反応は

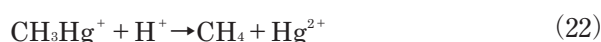


で示されるため、式(17)の有機物から生じた電子を Fe^{3+} に渡すことでエネルギー獲得を行っている。いくつかの鉄還元菌での Hg^{2+} のメチル化能は *Geobacter* 属や *Desulfuromonas* 属で見られたものの、*Shewanella* 属では確認できていない¹⁹⁾。したがって、このメチル化反応は鉄還元菌に特有のものとは考えにくい。海水には硫酸イオンが比較的高濃度に存在するために、それを含む底質中では硫酸還元菌が趨勢を占めており、 Hg^{2+} メチル化の主要な部分を担っている。一方、淡水ではこのような鉄還元菌による Hg^{2+} メチル化への寄与が大きいものと考えられる。

3.4 脱メチル化

CH_3Hg^+ は光化学反応により脱メチル化される。このことは、湖沼水の CH_3Hg^+ 濃度が日光の照射で減少すること、さらに、この湖沼水をフィルターでろ過し、植物プランクトンと主な細菌を除いた場合にも日光による脱メチル化が生じることから推定されている²⁰⁾。この脱メチルの反応速度は CH_3Hg^+ 濃度に関して一次式で表され、またその速度定数も光強度に比例している。したがって、湖沼の深度とともに日照光の強度が減少するために CH_3Hg^+ の分解速度も減少する。

CH_3Hg^+ の生物学的脱メチル化には還元的過程と酸化的過程が存在する。還元的脱メチル化では MerB とよばれる有機水銀分解酵素が、



の反応を触媒する。また、生じた Hg^{2+} は MerA により Hg^0 に還元され解毒が行われる。したがって、この両方の酵素遺伝子を有する細菌は Hg^{2+} と CH_3Hg^+ の両者に対して耐性を有する。

プラスミド R831 にコードされている MerB は分子量 22,400 のモノマー酵素で、Cys96 と Cys159 が触媒部位となっている²¹⁾。細胞内に進入した CH_3Hg^+ はチオール基を有する低分子量化合物(システインやグルタチオンなど)と結合し、 CH_3HgSR となる。これが図 4 に示すような配位子交換反応を経て、 CH_4 と Hg^{2+} を生成する。 Hg^{2+} とチオール基間の結合は強固であるが、 Hg^{2+} では配位子交換反応の速度が大きいためこの反応が生じる。

酸化的脱メチル化はメチロトロフ(C1 化合物資化細菌)の共代謝により生じる。この際の生成物は、主として CO_2 と Hg^{2+} である。 CH_3Hg^+ は、還元的脱メチル化では最終的に Hg^0 となり系外へ除かれ

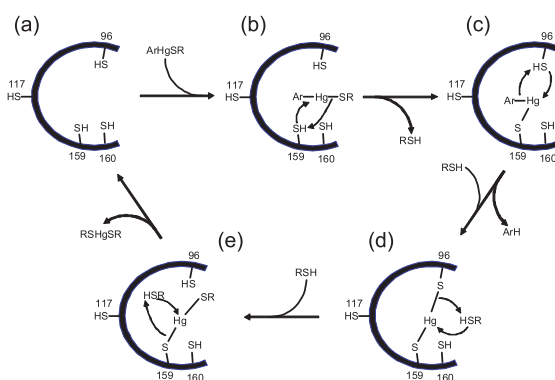


図 4 MerB タンパク質による有機水銀の脱メチル化反応。有機水銀は細胞内でグルタチオンあるいはシステイン(RSH)と結合し、 ArHgSR の構造をとっている。これが MerB の Cys159 に配位子交換反応で結合し、(図中(a)から(c)) RSH を放出する。さらに Cys96 との結合形成時に ArH (例えば CH_4) との結合が切断され、1 分子の RSH が取り込まれる(図中(c)から(d))。さらに、もう 1 分子の RSH を取り込み $\text{Hg}(\text{SR})_2$ として放出することで反応が完結する(図中(d)から(a))。

(文献 21, Wiley-Blackwell 社の許諾を得て転載)

るのに対して、酸化的脱メチル化では Hg^{2+} 還元酵素が存在しないために最終生成物は Hg^{2+} となる。そのため生じた Hg^{2+} が、再び CH_3Hg^+ へと変換される可能性がある。

3.5 Hg 耐性菌の耐性発現機構

バクテリアの中には Hg に対して耐性を示すものが知られている。これらはその耐性に関わる因子を染色体中のトランスポゾン配列内に、あるいはプラスミド中にコードしている。すなわち、Hg 耐性の形質は遺伝子の移動とともに他の生物へも移動する。この耐性機構にはいくつかのタンパク質の発現が必要であるが、 Hg^{2+} 還元酵素 (MerA) の存在が必須である。これに加えて、有機 Hg リアーゼ (MerB) を有する場合には無機 Hg と有機 Hg に耐性を示し、MerB が無い場合には無機 Hg だけに耐性を示す。これら一連のタンパク質をコードする遺伝子群は MerR といわれる制御タンパク質で制御が行われている。この機構が作動するためには Hg 化合物が MerR に結合し、その構造を変えることが必要である。この構造変化に必要な Hg 化合物の濃度は一般に 50 pM 程度といわれており、そのため Hg 汚染の低い地域では、MerR による制御が働かず、 CH_3Hg^+ の脱メチル化と Hg^{2+} の還元における生物学的過程の寄与は小さい。

4. 環境中における Hg の循環

Hg は非生物学的過程と生物学的過程を通して化学形態を変化させる。両者の過程は併行して生じているために、その動態の把握には主体的な変換過程の把握が必要である。これらは、その地域において生息する生物を含めた、様々な環境要因によって決められるものである。また、非生物学的過程においても、共存する有機化合物がその変化の機構に深くかかわっており、その結果生物活動との関連が生じてくる。以上をふまえて、環境中における Hg の動態について、いくつかの特徴的な例を述べる。

4.1 酸性雨と Hg 動態

硫酸還元菌は硫酸イオンを電子の最終受容体として呼吸を行うために、その生育は有機物と硫酸イオンの存在に依存する。このことは、有機物が比較的高濃度に存在する環境では、硫酸イオンが Hg^{2+} のメチル化にも大きく影響する可能性を示唆している。実際、泥炭地に 3 ~ 20 kg/ha の硫酸ナトリウムの散布を 3 年間継続した場合、 CH_3Hg^+ の濃度の上昇が認められる。特に、20 kg/ha の硫酸ナトリウムの散布では、 CH_3Hg^+ 濃度は 6 倍程度まで上昇していた²²⁾。また、この地域では泥炭間隙水のメチル Hg と泥炭中の固形硫黄との間に正の相関が存在し、硫酸還元菌による CH_3Hg^+ の生成を物語っている。 CH_3Hg^+ の生成は硫酸イオン添加後、比較的短時間に生じる。図 5 に示したように、泥炭地域に

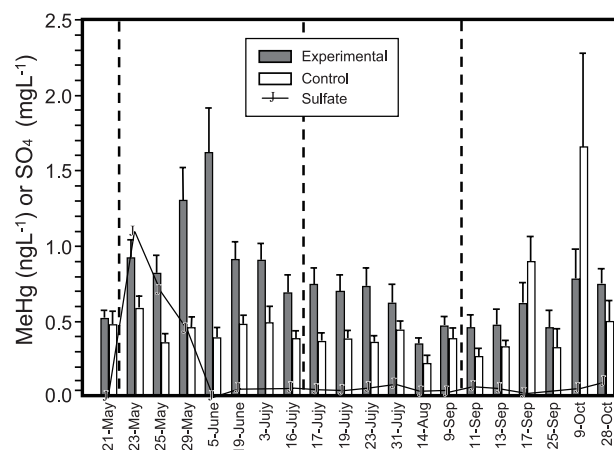


図 5 炭泥地域における硫酸イオンの散布とそれによるメチル水銀濃度の変化。硫酸イオンは図中の点線の日に散布された。(文献 23, アメリカ化学会の許諾を受けて転載)

硫酸イオンを散布すると、そこでの間隙水の CH_3Hg^+ 濃度が急激に上昇する。この上昇は 2 週間ほど続き、また、これと同調して硫酸イオンは減少が認められる²³⁾。このことは、硫酸イオン添加により硫酸還元菌の生育が活発になり、 Hg^{2+} のメチル化が生じたものと考えられる。淡水は一般に硫酸イオンの濃度が低いため、硫酸還元菌の生育には硫酸イオンの存在が重要な因子となっているのであろう。このような CH_3Hg^+ 濃度の上昇は 5 月 22 日の硫酸イオンの添加後に見られるが、6 月と 9 月の散布後には見られない。5 月の地温が 4℃であったのに対して 6 月と 9 月の散布時の地温は 16℃と 15℃であり、硫酸イオンの消費と CH_3Hg^+ 濃度の上昇が急激に行われたものと解釈されている²³⁾。硫酸イオンは酸性雨の主要な構成成分であるため、酸性雨は単に pH 低下という側面からだけでなく、 Hg^{2+} のメチル化との観点からも注意を払う必要があるといえる。

4.2 森林伐採による Hg 動態への影響

森林伐採と Hg 循環とは見かけ上は無関係に思えるが、それにより生じる DOC の変化を通して影響を及ぼすことが知られている。森林伐採を行うと、それは地下水流や地表水の流れに変化を生じさせる。また、それにより湖沼に集積する有機物の濃度や種類に変化が生じる。特に、カルボキシル基を有する有機物の増加が生じる²⁴⁾。その結果、森林伐採を行った地域の湖沼ではそうでない地域と比べて、DOC 濃度が同一の場合においても Hg^{2+} の蓄積が生じる(図 6)。湖沼表水では光化学反応による Hg^{2+} の Hg^0 への還元が行われている。ここにカルボキシル基を多く含む DOC 濃度が高まると、これが Hg^{2+} と結合することにより光化学反応を抑制すると考えられる。その結果、 Hg^{2+} の蓄積が生じたと推定される²⁵⁾。 Hg^{2+} は湖底で CH_3Hg^+ へと変換されるために、そこに生息する魚類への影響も生じる可能性がある。

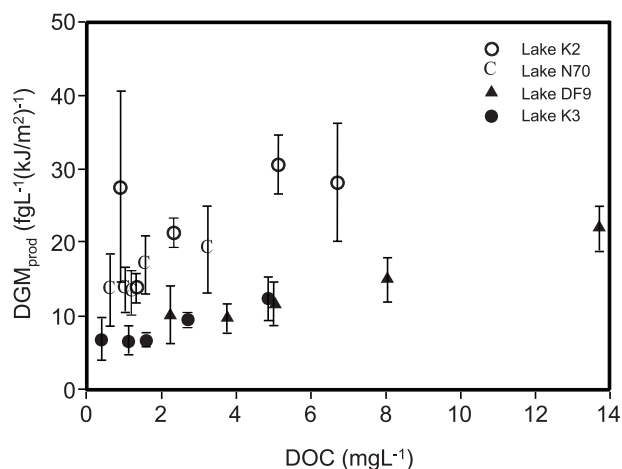


図6 湖沼水中の Hg^{2+} 還元速度に及ぼす森林伐採の影響. 黒丸(●)は森林伐採地域における DGM 生成速度を, 白丸(○)は森林伐採が行われていない地域の DGM 生成速度を示す. (文献 25, アメリカ化学会の許諾を受けて転載)

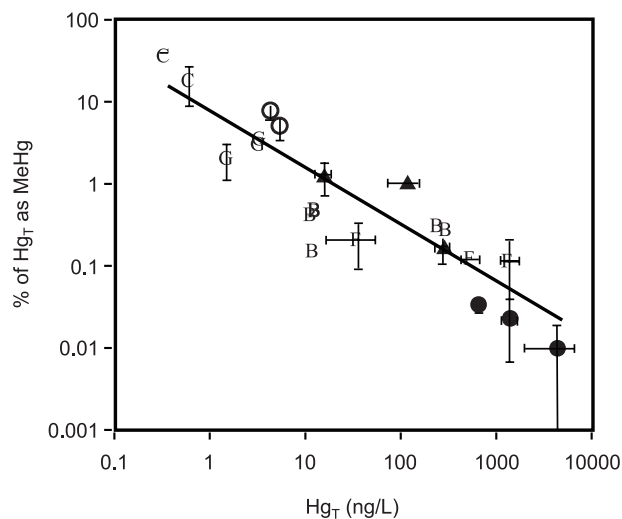


図7 湖沼水中の全水銀濃度とそこでのメチル水銀の割合. (文献 26, アメリカ化学会の許諾を受けて転載)

4.3 Hg 汚染と CH_3Hg^+ の蓄積

CH_3Hg^+ は小型魚類、大型魚類へと移行し、最終的には、それらを食餌とする動物へと食物連鎖を経て蓄積する。したがって、この化合物は微生物や非生物学的過程における Hg の循環と、大型生物における循環とを結ぶ接点を形成するものであり、その意味において重要な位置を占めている。

魚類に蓄積された CH_3Hg^+ の濃度は Hg の汚染の程度にかかわらず、ほぼ一定の値を示す現象が知られている²⁶⁾。この“Methylmercury accumulation paradox”とよばれる現象は、図7に示すような試料水中の全 Hg に対する CH_3Hg^+ の割合が、全 Hg の濃度上昇とともに減少していることで説明される。Hg で汚染された水域に生息するバクテリア類には Hg 耐性を示すものが多く、またそこから抽出した DNA の polymerase chain reaction 法での分析から MerA 遺伝子の存在が示された。すなわち、Hg 汚染地域では Hg^{2+} のメチル化が促進されるが、

それとともに Hg 耐性菌による CH_3Hg^+ の脱メチル化も生じる。脱メチル化の速度がメチル化の速度を凌いだ結果として、 CH_3Hg^+ の割合が全 Hg 濃度とともに減少したのであろう。それぞれの地域で採取された環境水に $^{14}\text{CH}_3\text{Hg}^+$ を加えると、汚染地域では $^{14}\text{CH}_4$ の発生の増加が認められることから、MerB タンパク質が機能していることが示唆されている²⁵⁾。

引用文献

- 1) Lindberg, S. E., S. Brooks, C. - J. Lin, K. J. Scott, M. S. Landis, R. K. Stevens, M. Goodsite and A. Richter (2002) Dynamic oxidation of gaseous mercury in the arctic troposphere at polar sunrise. *Environ. Sci. Technol.*, 36; 1245-1256.
- 2) Ariya, P. A., A. P. Dastoor, M. Amyot, W. H. Schroeder, L. Barrie, K. Anlauf, F. Raofie, A. Ryzhkov, D. Davignon, J. Lalonde and A. Steffen (2004) The arctic: a sink for mercury. *Tellus*, 56B: 397-403.
- 3) Smith, T., K. Pitts, J. A. McGarvey and A. O. Summers (1998) Bacterial oxidation of mercury metal vapor, $\text{Hg}(0)$. *Appl. Environ. Microbiol.*, 1328-1332.
- 4) Poulos, T. L. (2006) Peroxidase and catalase. In: I. Bertini, H. B. Gray, E. I. Stiefel, J. S. Valentine, eds., *Biological Inorganic chemistry*, Univ. Sci. Book, CA, 343-354.
- 5) Yamamoto, M. (1996) Stimulation of elementary mercury oxidation in the presence of chloride ion in aquatic environments. *Chemosphere*, 32: 1217-1224.
- 6) Garcia, E., A. J. Poulain, M. Amyot and P. A. Ariya (2005) Diel variation in photoinduced oxidation of Hg^0 in freshwater. *Chemosphere*, 59: 977-981.
- 7) Siciliano, S. D., N. J. O' Driscoll and D. R. S. Lean (2002) Microbial reduction and oxidation of mercury in freshwater lakes. *Environ. Sci. Technol.*, 36: 3064-3068.
- 8) Allard, B. and I. Arsenie (1991) Abiotic reduction of mercury by humic substances in aquatic system - an important process for the mercury cycle. *Water Air Soil Poll.*, 56: 457-464.
- 9) Rocha, J. C., E. Sargentini Jr., L. F. Zara, A. H. Rosa, A. dos Santos and P. Burba (2003) Reduction of mercury (II) by tropical river humic substances (Rio Negro) - Part II. Influence of structural features (molecular size, aromaticity, phenol groups, organically bound sulfur). *Talanta*, 61: 699-707.
- 10) Zhang, H. and S. E. Lindberg (2001) Sunlight and iron (III) - induced photochemical production of dissolved gaseous mercury in freshwater. *Environ. Sci. Technol.*, 35: 928-935.
- 11) Hug, S. J. and H.-U. Laubscher (1997) Iron (III)

- catalyzed photochemical reduction of chromium(VI) by oxalate and citrate in aqueous solution. *Environ. Sci. Technol.*, 31: 160-170.
- 12) Celso, V., D. R. S. Lean and S. L. Scott (2006) Abiotic methylation of mercury in the aquatic environment. *Sci. Total Environ.*, 368: 126-137.
- 13) Compeau, G. C. and R. Bartha (1985) Sulfate-reducing bacteria: principal methylators of mercury in anoxic estuarine sediment. *Appl. Environ. Microbiol.*, 50: 498-502.
- 14) Choi, S-C., T. Chase Jr. and R. Bartha (1994) Enzyme catalysis of mercury methylation by *Desulfovibrio desulfuricans* LS. *Appl. Environ. Microbiol.*, 60: 1342-1346.
- 15) Ekstrom, E. B., F. M. M. Morel and J. M. Benoit (2003) Mercury methylation independent of acetyl-coenzyme; A pathway in sulfate-reducing bacteria. *Appl. Environ. Microbiol.*, 69: 5414-5422.
- 16) Benoit, J. M., C. C. Gilmour and R. P. Mason (2001) The influence of sulfide on solid-phase mercury bioavailability for methylation by pure cultures of *Desulfobulbus propionicus* (1pr3). *Environ. Sci. Technol.*, 35: 127-132.
- 17) Drott, A., L. Lambertsson, E. Björn and U. Skjellberg (2007) Importance of dissolved neutral mercury sulfides for methyl mercury production in contaminated sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 41: 2270-2276.
- 18) Fleming, E. J., E. E. Mack, P. G. Green and D. C. Nelson (2006) Mercury methylation from unexpected source: Molybdate-inhibited freshwater sediments and an iron-reducing bacterium. *Appl. Environ. Microbiol.*, 72: 457-464.
- 19) Kerin, E. J., C. C. Gilmour, E. Roden, M. T. Suzuki, J. D. Coates and R. P. Mason (2006) Mercury methylation by dissimilatory iron-reducing bacteria. *Appl. Environ. Microbiol.*, 72: 7921-7979.
- 20) Sellers, P., C. A. Kelly, J. W. M. Rudd and A. R. MacHutchon (1996) Photodegradation of methylmercury in lakes. *Nature*, 380: 694-697.
- 21) Barkay, T., S. M. Miller and A. O. Summers (2003) Bacterial mercury resistance from atoms to ecosystem. *FEMS Micro. Rev.*, 27: 355-384.
- 22) Branfireun, B. A., K. Bishop, N. T. Roulet, G. Granberg and M. Nilsson (2001) Mercury cycling in boreal ecosystems: The long-term effect of acid rain constituents on peatland pore water methylmercury concentrations. *Geophys. Reser. Lett.*, 28: 1227-1230.
- 23) Jeremiason, I. D., D. R. Engstrom, E. B. Swain, E. A. Nater, B. M. Johnson, J. E. Almendinger, B. A. Monson and R. K. Kolka (2006) Sulfate addition increases methylmercury production in an experimental wetland. *Environ. Sci. Technol.*, 40: 3800-3806.
- 24) O'Driscoll, N. J., S. D. Siciliano, D. Peak, R. Carignan and D. R. S. Lean (2006) The influence of forestry activity on the structure of dissolved organic matter in lakes: Implications for mercury photoreactions. *Sci. Total Environ.*, 366: 880-893.
- 25) O'Driscoll, N. J., D. R. S. Lean, L. L. Loseto, R. Carignan and S. D. Siciliano (2004) Effect of dissolved organic carbon on the photoproduction of dissolved gaseous mercury in lakes: potential impacts of forestry. *Environ. Sci. Technol.*, 38: 2664-2672.
- 26) Schaefer, J. K., J. Yagi, J. R. Reinfelder, T. Cardona, K. M. Ellickson, S. Tel-Or and T. Barkay (2004) Role of the bacterial organomercury lyase (MerB) on controlling methylmercury accumulation in mercury-contaminated natural waters. *Environ. Sci. Technol.*, 38: 4304-4311.

(受付 2007 年 12 月 26 日, 受理 2008 年 3 月 31 日)