

陸水におけるヒ素の化学形態と一次生産に伴う生物変換

Distribution of arsenic speciation and biotransformation
by primary production in terrestrial waters

長谷川 浩^{1*}・宗林 由樹²

Hiroshi HASEGAWA^{1*} and Yoshiki SOHRIN²

¹ 金沢大学 理工研究域

² 京都大学 化学研究所

¹Institute of Science and Engineering, Kanazawa University

²Institute for Chemical Research, Kyoto University

摘 要

陸水中のヒ素の濃度分布や化学種組成は、環境因子の影響を受けてダイナミックに変化する。本稿では、世界各地の湖沼や河川におけるヒ素濃度や化学形態、分布、季節変化に関する主要論文を紹介するとともに、各水域のヒ素の挙動に影響する環境因子や化学反応について解説する。特に、表層水中のヒ素に対する一次生産の関与について、最近の研究の進展を記述する。

キーワード：一次生産、河川、湖沼、生物変換、ヒ素化学種組成

Key words : primary production, river, lake, biotransformation, arsenic speciation

1. はじめに

湖沼や河川のヒ素濃度や分布、化学種組成は、自然環境や人間活動の影響を受けて大きく変化する¹⁾⁻⁷⁾。水圏へのヒ素の供給は、自然起源では岩石の風化や温泉水・火山ガス等の地熱活動に、人為起源では鉱山採掘や金属精錬、産業廃棄物に主に由来する。水中におけるヒ素は、生物活動により、酸化・還元・メチル化されることが知られている。

外洋海水のヒ素濃度は0.5–2.0 µg/Lの濃度で比較的安定している³⁾。それに対して湖沼や河川等の陸水では、系外からのヒ素の供給量と比べて水量規模が小さいため、同じ観測地点でもヒ素濃度の変動幅が大きく、基準となる状態を定めることが難しい。また水域毎に特有の環境因子が大きく関与するため、異なる水域間でヒ素の挙動を同一の基準を用いて比較できず、個別の湖沼や河川に限定された事例の報告になりがちであった。しかしながら、陸水においては、環境因子の影響が直接的にヒ素の分布に反映され、ヒ素の化学種もダイナミックに変化する。海洋よりも研究対象が身近で詳細な観測が容易であることから、近年では陸水におけるヒ素の研究報告の割合が増加している^{4), 7)}。

自然水中のヒ素の観測では、Bramanら(1977)⁸⁾とAndreaeら(1977)⁹⁾の両グループが還元気化原子吸光に基づく高感度分析法を確立してから、信頼できる分析値が得られるようになった。河川や湖沼におけ

るヒ素濃度が世界各地の研究者から報告されるようになったのは1980年代後半からである。表1に、河川、湖沼における代表的なヒ素濃度の報告値をまとめて示す^{4), 7)}。現在では、ICP(Inductively Coupled Plasma)質量分析法の利用により比較的簡単に自然水中における微量なヒ素を定量できるようになってきたが、南アジアやアフリカ等の地域においては信頼できる分析値の報告例はまだまだ少ないようである。EPA(Environmental Protection Agency, アメリカ合衆国環境保護庁)の報告書(2000)によると、河川水中におけるヒ素濃度は0.20–264 µg/Lであり、湖沼中におけるヒ素濃度は0.38–1,000 µg/Lである¹⁰⁾。

本稿では、世界各地の湖沼や河川におけるヒ素の濃度や起源、ヒ素の分布と化学形態を解説するとともに、表層水中のヒ素の化学種変化を引き起こす主要因として、一次生産の影響に関して最近の研究の進展を記述する。環境分野におけるヒ素の研究についてCullenとReimer(1989)¹⁾やSmedleyとKinniburgh(2002)⁴⁾による詳細な総説や、Frankenberger, Jr.(2002)⁵⁾編集の専門書がある。環境中における有機金属化合物の研究を網羅的にまとめたCraig(2003)の専門書⁶⁾にも陸水の有機ヒ素化学種に関する総説が含まれている。また、Maeda(1994)²⁾やRahmanとHasegawa(2012)⁷⁾の総説には、淡水環境におけるヒ素の挙動と生物活動のかかわりが詳しくまとめられている。本稿で取り上げた論文は全てを網羅したものではないので、これらの総説や専門書も参照して頂きたい。

受付：2016年11月30日、受理：2017年4月4日

* 〒920-1192 石川県金沢市角間町, e-mail: hhiroshi@se.kanazawa-u.ac.jp

表1 世界各地の河川及び湖沼におけるヒ素濃度。
(SmedleyとKinniburgh⁴⁾, RahmanとHasegawa⁷⁾を改変).

観測地点	ヒ素濃度(μg/L)	文献番号
河川		
バックグラウンド		
Various	0.13-2.1	11-13
Norway	<0.02-1.1	14
South-eastern USA	0.15-0.45	15
Schelde catchment, Belgium	0.75-3.8 (up to 30)	16
Po 川, Italy	1.3	17
地熱活動		
Loa 川, Northern Chile	19-21000	18
Waikato 川, New Zealand	28-36	19
Madison 川, Missouri 川, USA	10-370	20
地下水・堆積物		
Bengal, Bangladesh	9-92	21-23
鉱山廃水		
B.C., Canada	<0.02-556	24
Ron Phibun, Thailand	4.8-583	25
Ashanti, Ghana	<2-7900	26
湖沼		
バックグラウンド		
Jack of Clubs 湖, B.C., Canada	<0.2-0.42	24, 27
Ontario, Canada	0.7	28
France	0.73-9.2	29
琵琶湖, Japan	0.6-1.7	30, 31
木場潟, Japan	0.2-0.7	30, 31
地熱活動		
Mono 湖, California, USA	10000-20000	32
鉱山廃水		
Moira 湖, Ontario, Canada	35-100	28
Northwest territories, Canada	64-530	33

2. 陸水中におけるヒ素の濃度と起源

2.1 河川水

Smedley と Kinniburgh (2002) によれば、河川水中におけるヒ素のバックグラウンド濃度は 0.1-2.1 μg/L の範囲にある⁴⁾。降水で流入するヒ素の寄与は比較的少なく、バックグラウンド濃度の中で低い観測値は、集水域における土壌や岩石のヒ素含有量が少ない河川で測定される。ユーゴスラビアの Krka 地域にはヒ素含有量が少ないカルスト石灰岩層が広がっており、河川水のヒ素濃度は 0.13 μg/L である¹³⁾。ノルウェーでは先カンブリア時代の岩相が集水域の河川群において平均ヒ素濃度 0.25 μg/L が観測されている¹⁴⁾。北米のフロリダからノースカロライナにかけて大西洋沿岸域への流入河川群の平均ヒ素濃度は 0.15-0.45 μg/L であった¹⁵⁾。

河川水のヒ素濃度を大きく増加させる自然由来の供給源には、地熱活動による火山ガスや温泉水等が

挙げられる¹⁸⁾⁻²⁰⁾。北米の Yellowstone では、地熱活動に由来するヒ素の流入により Madison 川のヒ素濃度が 370 μg/L まで増加した²⁰⁾。同様に地熱水の影響により、カリフォルニアの Owens 川の支流では 85-153 μg/L のヒ素が観測されている³⁴⁾。チリ最長の Loa 川では、地熱活動由来のヒ素が河川水の蒸発により濃縮されて 21,800 μg/L まで増加した事例が報告されている¹⁸⁾。一方、バングラデシュのベンガル平野では、自然由来のヒ素による地下水汚染が広がっている。ヒ素の含有量が高い地下水や堆積物の影響を受けて、同地域の Bangshi 川, Korotoa 川, Karnaphuli 川では 9-92 μg/L のヒ素が検出されている²¹⁾⁻²³⁾。

人為由来の供給源については、鉱山廃水の流入がヒ素汚染の原因となる事例が多く報告されている。金やスズを産出する鉱山からの廃水流入により、カナダの British Columbia やタイの Ron Phibun 地域、ガーナの Ashanti 地域等を流れる河川において、500-7,900 μg/L のヒ素が観測されている²⁴⁾⁻²⁶⁾。その他のヒ素供給源として、ベルギーの Zenne 川では都市廃水や産業廃水により、30 μg/L までヒ素濃度が増加した¹⁶⁾。カリフォルニアの複数の河川では農業廃水の影響を受けて、0.7-7.4 μg/L のヒ素が測定されている³⁵⁾。

河川水中のヒ素濃度は、河川水の流量や水温に対応して季節変化する。Nimick ら(1998)は、Madison 川においてヒ素濃度が極小となるのは、春の雪解けで河川流量が大きい時期であることを報告している²⁰⁾。上述の他の河川においても、水源や降水から供給される水量の変動により希釈の程度が変化してヒ素濃度が増減すると考えられる。また McLaren と Kim (1995)によると、ニュージーランド最長の Waikato 川では夏季に水温が高くなると、嫌氣的になった堆積物からヒ素が還元溶出して濃度が著しく増加する¹⁹⁾。

2.2 湖沼

湖水中におけるヒ素のバックグラウンド濃度は 0.06-1.0 μg/L 程度と、河川水よりもやや低い⁴⁾。湖沼には河川水が流入することから、河川水と同様に人為由来や自然由来のヒ素供給源の影響を受ける。Azcue と Nriagu (1995)によると、カナダの Moria 湖では、金鉱山からの廃水の流入により、ヒ素濃度が 22-47 μg/L になる²⁸⁾。カナダの Yellowknife 地域に点在する湖沼群においても、金鉱山廃水を原因としたヒ素濃度の増加が Bright ら(1996)により観測されている³³⁾。一方、Maest ら(1992)は、カリフォルニアの Mono 湖において、間欠泉からの地熱水の流入や火成岩の風化により最大 20,000 μg/L までヒ素濃度が増加することを報告した³²⁾。ちなみに Mono 湖は、2010年に NASA の研究者が DNA 中でリンの代わりにヒ素を用いる細菌「GFAJ-1」の発見を発表した湖である(DNA にヒ素を用いることは、後に多くの研究者により否定されている)³⁶⁾。

湖沼におけるヒ素の供給源として、堆積物からのヒ素の溶出も挙げられる。夏季に水温成層が形成される湖沼では、温度躍層以深の底層で酸素の供給が滞り溶存酸素が徐々に減少する。溶存酸素が枯渇して嫌氣的雰囲気になると、堆積物中の鉄、マンガン酸化物の還元溶解に伴ってこれらの酸化物に保持されていたヒ素が底層水へ溶出する^{29), 35)}。Seyler と Martin(1989)²⁹⁾ はフランスの Pavin 湖において、Anderson と Bruland(1991)³⁵⁾ はカリフォルニアの Davis Creek において、夏季の底層水でヒ素濃度が大きく増加することを観測している。日本においては琵琶湖南湖で堆積物からのヒ素溶出により表層水のヒ素濃度が2~4倍に増加した^{37), 38)}。堆積物から溶出するヒ素の表層水への影響は、水深が浅く富栄養が進行した湖沼で顕著に観測される³¹⁾。

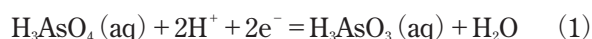
3. ヒ素化学種の分布と挙動

3.1 化学形

陸水中における主な無機ヒ素化学種は、酸化数が+5のヒ酸($\text{AsO}(\text{OH})_3$, または H_2AsO_4 ; 以下 As(V))と+3の亜ヒ酸($\text{As}(\text{OH})_3$, または H_3AsO_3 ; 以下 As(III))である。どちらの酸化数のヒ素イオンも水溶液中では酸素酸(オキソ酸)の化学形で溶存する(図1)³⁹⁾。

As(V)は、酸素が十分に存在する酸化的雰囲気下にある水溶液中において熱力学的に最も安定なヒ素化学種であり、ほとんどの湖水や河川水において他のヒ素化学種よりも優占している。

水溶液内においてAs(V)とAs(III)の間には、以下の酸化還元平衡が成立する。



式(1)の標準酸化還元電位は +0.560 V(25°C)である⁴⁰⁾。平衡計算によれば酸化的な水溶液内ではAs(V)とAs(III)の濃度比は $10^{15} \sim 10^{26}$ となるが、ほとんどの湖沼や河川では、十分に酸素が溶存する条件において理論計算よりも多くのAs(III)が溶存化学種として測定される。水溶液中においてAs(III)の溶存化学種は準安定な状態にあり、酸化を促進する特別な要因がなければ数ヶ月間は安定である。

陸水中におけるAs(III)の生成過程としては、光合成プランクトン、嫌気性微生物等の生物活動によるAs(V)の直接還元や、嫌氣的条件下において発生した硫化水素によるAs(V)の還元反応が挙げられる⁴¹⁾。As(V)からAs(III)への還元反応の標準酸化還元電位は二酸化マンガンの還元反応よりもやや低い値であり、それを反映して自然水中では底層で嫌気状態が進行すると、 MnO_2 から Mn^{2+} への還元反応に続いてAs(V)からAs(III)への変換が進む⁴²⁾。堆積物から溶出するヒ素化学種の酸化状態についても、酸素が枯渇しつつある亜嫌氣的雰囲気では主にAs(V)であるが、硫化水素が発生するような強い還元性の嫌氣的雰囲気ではAs(III)になる^{38), 43), 44)}。硫化水素が高濃度になると、3価無機ヒ素の硫化物も溶存態や粒子態の一部として生成する¹⁾。

その他の無機化学種として、酸化数-3のアルシン(AsH_3)が考えられるが、自然水中で観測された報告例はない。アルシンは一部の嫌気性微生物により生産・放出される¹⁾。酸素により速やかに酸化されるため、嫌氣的雰囲気下の底層水でのみ存在する可能性がある。

ヒ素は有機化されても化学的に比較的安定であり、自然界において多種多様な有機ヒ素化学種が報告されている^{3), 5), 6)}。ヒ素の有機化学種の特徴は、ヒ素原子と炭素原子が σ 結合を形成していることである。天然の化学種で炭素原子と σ 結合を形成するその他の金属元素には、水銀(Hg)、鉛(Pb)、スズ(Sn)、セレン(Se)、ゲルマニウム(Ge)等がある⁶⁾。 σ 結合性の有機金属化学種は、銅(Cu)や鉄(Fe)のように金属イオンが有機配位子と配位結合により錯体を形成する配位結合性の化学種よりも安定である。 σ 結合性の有機ヒ素化学種の場合、河川や湖沼の水素イオン濃度が変化したり、酸化還元作用によりヒ素原子の酸化数が変化しても、炭素原子との結合は概ね保持される。

人為由来の有機ヒ素化合物には、農業用除草剤に利用されたメチルヒ素類、殺菌剤や抗菌剤のフェニルヒ素類、第二次世界大戦後に遺棄された毒ガスのジフェニルシアノアルシン及びジフェニルクロロアルシン等がある⁴⁵⁾が、湖沼や河川に分布する有機ヒ素化学種はほぼ自然由来である。有機ヒ素化学種の

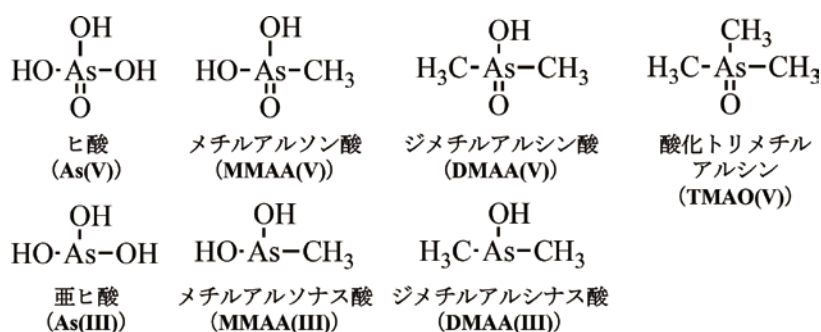


図1 陸水の溶存ヒ素化学種。

中では、メチルヒ素化学種が優占している。湖沼と河川を比較すると、湖沼の方が有機ヒ素化学種の割合が高い傾向にある。湖沼で多く検出されるのは、+5 価のジメチルアルシン酸(DMAA(V); $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})$), モノメチルアルソン酸(MMAA(V); $\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$)である。その他のメチルヒ素化学種としては、+5 価のトリメチルアルシオキサイド(TMAO(V); $(\text{CH}_3)_3\text{AsO}$)や+3 価のモノメチルアルソナス酸(MMAA(III); $\text{CH}_3\text{As}(\text{OH})_2$), ジメチルアルシナス酸(DMAA(III); $(\text{CH}_3)_2\text{As}(\text{OH})$)がある(図 1)。メチルヒ素化学種以外の有機ヒ素化学種の検出例はほとんどないが、HPLC-ICP 質量分析により河川水で有機ヒ素化合物であるアルセノベタインが確認された報告がある⁴⁶⁾。

有機ヒ素の定量法には、一つ一つの有機ヒ素化学種ごとに濃度を求めるのではなく、試料に含まれる有機化学種を無機態に分解してヒ素濃度を求め、無機化学種の総濃度との差から有機ヒ素画分を算出する手法がある⁴⁷⁾。有機ヒ素を分解するための前処理法として、酸化剤を併用した乾式加熱酸化分解法、湿式加熱酸化分解法、マイクロウェーブ加熱加圧分解法が用いられる。これらの方法では、無機ヒ素化学種の分析で検出されない化学形態がある場合(例えば、酸溶解しない土壤粒子コロイドに閉じ込められた無機ヒ素や、還元されにくい難分解性の硫化ヒ素化合物等)、有機ヒ素画分を過大に見積もる可能性がある。これに対して、Bettencourtら(1991)は、沿岸海水試料を 1M NaOH に調整すると還元気化原子吸光法によるメチルヒ素濃度の測定値が増加することを見出し、新たに出現した画分を有機ヒ素画分として定量した⁴⁸⁾。陸水では、湖水試料に紫外線照射することにより増加する紫外線分解画分がメチルヒ素化学種以外の有機ヒ素の解析に利用されている⁴⁹⁾。

3.2 溶存態と粒子態

琵琶湖は、ヒ素の観測データが最も豊富な陸水系の一つである^{37), 50)}。本節では、最近の観測結果^{51), 52)}に基づいて、琵琶湖のヒ素の溶存態と粒子態について述べる。この研究では、溶存態(dissolved, D)試料は、湖水試料の一部を採水後できるだけ速やかに孔径 0.2 μm のメンブレンフィルターでろ過し、硝酸を濃度 0.1 M となるように添加した。全可溶態(total dissolvable, TD)試料は、未ろ過の湖水試料に硝酸を濃度 0.1 M となるように添加した。これらの試料を数週間以上放置したのち、高分解能型 ICP 質量分析装置(HR-ICP-MS)を用いて、検量線法で元素濃度を定量した。自然水中には、無機ヒ素に加えて有機金属化合物であるメチルヒ素などが含まれる。ICP プラズマはヒ素-炭素結合を切るのに十分に高温であり、HR-ICP-MS では無機ヒ素と有機金属ヒ素の総和が測定される。しかし、無機ヒ素と有機金属ヒ素ではプラズマへの導入効率が異なり、これが小さな誤差の原因となる可能性がある。全可溶

態濃度と溶存態濃度の差は、置換活性粒子態(labile particulate, LP)濃度と定義される。置換活性粒子態は、0.1 M 硝酸酸性で粒子から溶出するフラクションである。これには、金属酸化物・水酸化物、鉱物粒子表面に吸着していた金属イオン、有機物粒子中の金属イオンなどが含まれると推定される。本法による溶存態リン濃度と全可溶態リン濃度は、それぞれ琵琶湖研究所が既存の吸光光度法で定量した可溶性反応性リン濃度と全リン濃度と概ね一致した。ヒ素については、他の分析法との比較はできていない。

2007 年と 2009 年、高島沖(35°22'N, 136°06'E, 水深 91 m)において、表層から底層までの各層時系列観測を実施した(全試料数 130)。リンでは、LP/TD 濃度比はおよそ 0.3 ~ 0.8 であった。LP-P(LP 形態のリン(P))は、特に夏季の表層において高濃度となり、主なフラクションとなった。これは、植物プランクトンによる溶存態リンの取込みが主な原因と考えられる。ヒ素では、LP/TD 比は 0.2 以下であった。LP-As は、表層から底層まで概ね一様に分布していた。As(V)はリン酸と化学的に似ているが、生物はリン酸をある程度選択的に取り込むと言われている⁵³⁾。これが LP-P と LP-As の挙動の差の原因であると考えられる。琵琶湖では、水中に鉄水酸化物やマンガ酸化物の粒子が豊富に存在しているので、LP-As は主にこれらの水酸化物・酸化物に含まれていたと考えられる。As(V)は鉄やマンガンの酸化物粒子に吸着して、粒子の沈降とともに堆積物へ移行し、湖沼水から除去される⁴²⁾(この過程をスキヤベンジング効果と呼ぶ)。

D-As は、D-P と強い直線関係を示した。

$$\text{D-As (nmol/kg)} = 0.0247 \text{ D-P } (\mu\text{mol/kg}) + 10.6 \\ (R^2 = 0.842, p < 0.001, n = 130)$$

この結果は、水柱において D-As が D-P と似た挙動をとることを示唆する。高い切片は、先に述べた植物プランクトンによるリンの優先的な取込みのためと考えられる。また、極めて酸素濃度の低い底層では、D-As 濃度がこの直線より有意に高くなることが観測された。これは、堆積物中のマンガ還元に伴って、酸化物に吸着されていたヒ素が溶出したためと考えられる。

D-As と D-P の類似性は、数十年スケールの変動にも現れた。滋賀県水産試験場が 1970 年から 2013 年まで舟木崎-彦根線上の測点 IV(35°19' N, 136°07' E, 水深 80 m)で行った観測結果によれば、底層水中 D-P 濃度はほぼ直線的に増加した。

$$\text{D-P } (\mu\text{mol/kg}) = 0.00594 \text{ yr} - 11.59 \\ (R^2 = 0.185, p < 0.001, n = 495)$$

ヒ素については、このように密な観測データは存

在しない。しかし、1990年代に近江舞子沖の測点 Ie-1(35°13.5'N, 135°59'E, 水深 75 m)において行われた観測と今回の観測の結果を総合すると、底層水中の D-As 濃度にも増加傾向が認められた。

$$\text{D-As (nmol/kg)} = 0.8448 \text{ yr} - 1673.3 \\ (R^2 = 0.577, p < 0.001, n = 55)$$

D-As の蓄積速度(上の直線の傾き)は、D-P の蓄積速度の 10% くらいである。2000 年頃の観測によれば、河川と雨水から琵琶湖への供給は、D-P では $3.6 \times 10^6 \text{ mol yr}^{-1}$ 、D-As では $4.6 \times 10^4 \text{ mol yr}^{-1}$ である⁵⁴。したがって、琵琶湖の底層は、D-As を D-P よりも効率的に蓄積していると考えられる。

4. 一次生産によるヒ素化学種の組成変化

4.1 有光層におけるヒ素化学種の変化

湖沼の表層や河川の大部分のように酸素を多く含む陸水中では、ヒ素の主溶存化学種は As(V) である。一次生産が活発な有光層において、As(V) の一部は As(III) に還元され、メチルヒ素化学種にメチル化される。Andreae(1978)は、カリフォルニアの Donner 湖や Squaw 湖において表層水中のヒ素化学種組成を観測し、植物プランクトンの活動が活発になると As(III)、DMAA(V)、MMAA(V) が生成することを明らかにした⁵⁵。その後、国内外のさまざまな湖沼の鉛直分布において、表層水で As(III) やメチルヒ素化学種の濃度がクロロフィル a 濃度と相関して増加する傾向が観測されている^{31, 35, 37-39, 41}。

生体内における還元・メチル化の過程において、周囲から取り込まれた 5 価のヒ酸(As(V))は、還元型グルタチオン(GSH)により As(III) に還元された後、S-アデノシルメチオニンがメチル供与体となりメチルトランスフェラーゼ(AS3MT)によってメチル基転移を受けて MMAA(V)、DMAA(V) の順に変換される^{56, 57}。途中の過程では 3 価のメチルヒ素化学種である MMAA(III) 及び DMAA(III) が中間生成物として生成しメチル基が転移する。Hasegawa ら(1994, 1997)は、琵琶湖表層水において植物プランクトンの一次生産が活発になると MMAA(III) 及び DMAA(III) が増加することを明らかにしている^{38, 58}。

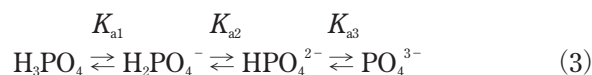
有光層では、一次生産を担う植物プランクトンだけでなく、有機物分解を担う微生物などの生物活動も盛んである。有光層における As(V) から As(III) への還元過程では一次生産者の寄与が大きいと考えられる。一方、メチルヒ素化学種の生成経路には、植物プランクトン等の一次生産者が As(V) を取り込んでメチルヒ素を直接放出する場合と、微生物の作用により生体内有機ヒ素化合物の分解生成物としてメチルヒ素が放出される場合がある。Sohrin ら(1997)は、琵琶湖におけるヒ素化学種の観測におい

て As(III) はクロロフィル a、DMAA(V) は水温と高い相関を示すことを見出し、As(V) の還元は植物プランクトン、メチルヒ素の生成はバクテリア等の微生物の活動に主に起因する可能性を示した^{37, 38, 59}。陸水生物の生体内で検出される TMAO(V) やアルセノベタイン、ヒ素脂質、ヒ素糖等の有機ヒ素化合物が自然の条件下でメチルヒ素や無機ヒ素まで分解されるためには、微生物の働きが必要である。湖沼の有機懸濁物に作用してメチルヒ素化学種や無機ヒ素化学種を放出する微生物が単離・同定されている^{60, 61}。

4.2 リン酸とヒ素

ヒ素とリンは周期表の第 15 族元素に属しており、化学的性質が類似している。リンは生物に不可欠な必須元素で、自然水中では 5 価酸素酸であるリン酸が熱力学的に安定な化学種である。

As(V) とリン酸の化学形は同型で、水溶液内における酸解離平衡反応は次のようになる。



反応式(2)と(3)の酸解離定数は、極めて近い値(As(V): $pK_{a1} = 2.24$, $pK_{a2} = 6.94$, $pK_{a3} = 11.50$ (25 °C), リン酸: $pK_{a1} = 1.83$, $pK_{a2} = 6.43$, $pK_{a3} = 11.46$ (25 °C, 0.2 M KCl)³⁹)であることから、陸水中に溶存する As(V) とリン酸のイオン種のもル分率は pH が変化してもほぼ同じである。

As(V) とリン酸は、湖沼表層水において植物プランクトン等に取り込まれ、表層で低く底層で高い栄養塩型の鉛直分布を示す^{35, 37, 39, 41}。特にリン酸は、多くの湖沼で不足しがちな栄養塩であり、一次生産の制限因子になる。植物プランクトンがリン酸を消費すると、細胞数の増加とともに As(V) の取込み量も増加し、表層の As(V) 濃度は更に減少する。一方で、As(V) の化学的性質はリン酸と似ているため、As(V) とリン酸の水生生物への取込みは拮抗する。すなわち、表層水でリン酸濃度が低くなると As(V) の取込みが促進され、逆に、リン酸濃度が高いと As(V) の取込みが減少する(膜輸送機構については後述する)。

4.3 湖沼の富栄養化と季節変化

湖沼や河川水の表層水において、As(III) やメチルヒ素化学種の割合が全ヒ素量の 20% を超えることはあまりないが、生物活動が盛んな水域では、As(V) よりも濃度が高くなることもある³¹。特に湖沼では、栄養塩の蓄積による富栄養化の進行や季節的なブルームによって、植物プランクトンや微生物などの生物相が大きく変化する。

湖沼表層水におけるヒ素化学種の季節変化におい

て、冬季にはヒ素のほとんどはAs(V)であるが、夏季になると一次生産の増加とともにAs(V)の割合が減少し、代わりにAs(III)や有機ヒ素が現れる。AndersonとBruland(1991)によると、カリフォルニアのDavis CreekやOntario湖(北米5大湖のOntario湖とは異なる)では、夏季にDMAA(V)とMMAA(V)の合計濃度が全ヒ素量の39–59%に達する³⁵⁾。琵琶湖南湖の表層水においては、夏季にDMAA(V)がAs(V)の濃度を超えて優占化学種になることが報告されている^{37), 38)}。

湖沼におけるヒ素の化学種組成は、富栄養化の進行に伴い、無機ヒ素からメチルヒ素、高次有機ヒ素へと順に変遷する。Hasegawaら(2009, 2010)は、日本の18湖沼において表層水中の溶存ヒ素化学種を、無機ヒ素(As(V), As(III)), メチルヒ素(DMAA(V), MMAA(V)), 高次有機ヒ素(紫外線分解画分)に分けて観測し、富栄養化の程度と溶存ヒ素化学種の組成の関係を明らかにした^{30), 31)}。OECDの基準⁶²⁾により貧・中栄養湖と富栄養湖を定義して湖沼を四つのグループ(富栄養湖夏季, 富栄養湖冬季, 貧・中栄養湖夏季, 貧・中栄養湖冬季)に分類すると、湖沼における生物活動は富栄養化の進行とともに活発になり、同じ湖沼では夏季に高くなり冬季に低くなる。各グループにおけるヒ素化学種組成を比較した結果、生物生産性が低い貧・中栄養湖では冬季に無機ヒ素化学種が優占し、夏季にメチルヒ素の割合が増加する傾向が観測された。一方、生物生産性が高い富栄養湖では、冬季にメチルヒ素が増加し、夏季にメチルヒ素よりも高次有機ヒ素の割合が増加した。Yanら(2016)は、中国の太湖においては、水域によって富栄養化度が異なり、貧栄養状態から富栄養状態に移行すると無機ヒ素から有機ヒ素への化学種変換が進むことを報告している⁶³⁾。

5. 水生植物によるヒ素の取込みと放出

5.1 淡水植物プランクトン

淡水植物プランクトンの生物活動は、陸水環境における表層水のヒ素の化学種組成に大きく影響する。表層水中のヒ素は、淡水植物プランクトンに取り込まれ、代謝作用により化学形態を変換された後、再び周囲に放出される。

実際のフィールドにおいて、特定の植物プランクトン種がヒ素の還元・メチル化に関与したことを定量的に評価した研究はないが、室内実験における単一株培養において、さまざまな淡水植物プランクトン種がヒ素化学種を変換することが明らかにされている。Goesslerら(1997)は、緑藻の*Monoraphidium arcuatum*や*Chlorella* spp.がAs(V)を取り込んで、As(III)を放出することを見出した⁶⁴⁾。同様の還元作用が*Closterium aciculare*, *Chlamydomonas reinhardtii*等で確認されている^{65)–69)}。Goesslerら(1997)が報告

した*Chlorella* spp.のAs(V)還元率は0.01%程度であるが、Rahmanら(2014)によると*Chlorella* sp. CE-35はAs(V)の85%をAs(III)に還元する⁶⁹⁾。この二つの培養実験で培地が異なることを考慮しても、同じ属のプランクトン種でもヒ素に対する還元能力は多様であると考えられる。

淡水植物プランクトンによるAs(V)からメチルヒ素化学種への変換について、Bakerら(1983)は、4種類の緑藻(*Ankistrodesmus*, *Scenedesmus*, *Chlorella*, *Selenastrum*)の無菌培養においてMMAA(V), DMAA(V), TMAO(V)が放出されることを報告した⁷⁰⁾。Maedaら(1987, 1992)は、淡水種5種類の生体内においてメチルヒ素の生成を確認するとともに、*Chlorella vulgaris*がAs(V)を取り込んでメチルヒ素化学種を放出することを観測している^{71), 72)}。

一方、Hasegawaら(2001)は*C. aciculare*の無菌培養においてヒ素化学種の経時変化を測定した⁶⁶⁾。*C. aciculare*は培地中のAs(V)を取り込み、対数増殖期にAs(III)を多く放出し、培地のリン酸が枯渇した定常期にDMAA(V)を放出した。この系では、3価メチルヒ素化学種のDMAA(III)やMMAA(III)の生成も培地中で確認された。Hellwegerら(2003, 2004)は淡水植物プランクトンによるヒ素化学種変換モデルを構築し、As(V)の還元・メチル化等の反応速度を計算した^{69), 73)}。上記の淡水植物プランクトンは真核生物であるが、Guoら(2011)は原核生物であるシアノバクテリアの*Microcystis aeruginosa*も同様な代謝を行うことを報告している⁷⁴⁾。

淡水植物プランクトンのヒ素に対する耐性は比較的高いが、その理由は生物種によって異なると考えられる。Maedaら(1994)によると、*C. vulgaris*はAs(V)が10,000 mg/Lという高濃度の条件に耐えて乾燥重量1 gあたり50 mgのヒ素を蓄積する²⁾。このようなプランクトン種は、生体内にヒ素を毒性の低い化学種に変換して蓄積する可能性が高い。これに対して、ヒ素の毒性は、5価の化学種では有機化が進むと低くなる。本節で述べたメチルヒ素化学種を放出する淡水プランクトン種は、ヒ素を蓄積しないことで耐性を獲得している可能性がある。

5.2 水生植物

陸上植物のヒ素含有量は、海洋植物よりも低い傾向にあり、ほとんどの陸上植物では1.0 µgAs/g以下である。しかしながら、陸水に生息する一部の浮遊植物は、根からヒ素を取り込んで生体内に蓄積する。ヒ素を集積する淡水性の浮遊植物として、ホテイアオイ(*Eichhornia crassipes*)⁷⁵⁾、イボウキクサ(*Lemna gibba* L.)⁷⁶⁾、ウキクサ(*Spirodela polyrhiza* L.)^{77), 78)}、アカウキクサ(*Azolla*)⁷⁹⁾、サンショウモ(*Salvinia natans* L.)⁸⁰⁾、ボタンウキクサ(*Pistia stratiotes*)⁸¹⁾、オランダガラシ(クレソン; *Nasturtium microphyllum*)^{82), 83)}、カナダモ(*Elodea canadensis*)⁸⁴⁾、クロモ(*Hydrilla verticillata*)^{85), 86)}等が報告されている。

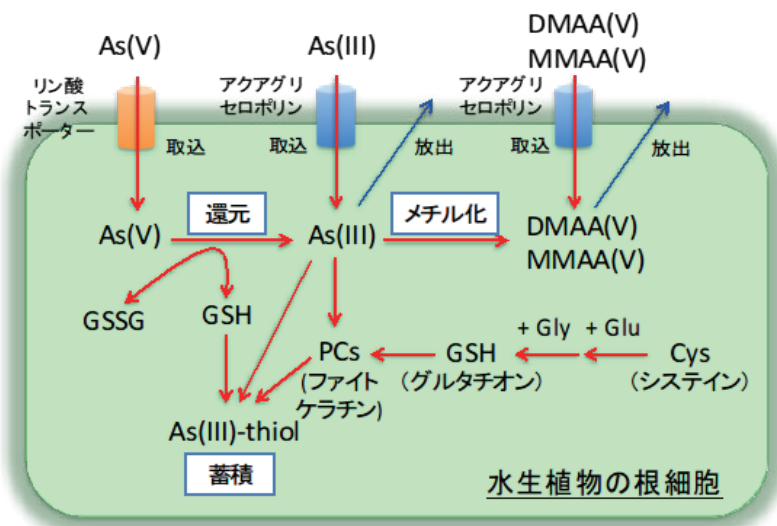


図2 水生生物によるヒ素化学種の取込みと放出。
(Tripathiら⁸⁸⁾, Zhaoら⁹⁰⁾, RahmanとHasegawa⁹¹⁾より作成)。

金属元素に対して耐性と高い蓄積能力がある植物を高集積植物(hyperaccumulator)と呼ぶ⁸⁷⁾。ヒ素の高集積植物としての目安の一つは、乾重量1kgあたり100mg以上のヒ素を蓄積することとされている。上記に挙げた浮遊植物において、生体内に取り込まれたAs(V)はヒ酸還元酵素によりAs(III)に還元され、グルタチオン(GSH)やファイトケラチン(PCs)といったチオール化合物との錯体形成により毒性を弱めて蓄積されると考えられている(図2)^{85), 89)}。蓄積されたヒ素の一部は、5価メチルヒ素化学種やAs(III)として周囲に放出される。

水生植物が陸水中のヒ素を取り込むメカニズムには、以下の三つの経路が挙げられる。

i) リン酸トランスポーターを介した能動輸送

As(V)はリン酸と化学的性質が類似しており、細胞膜のリン酸トランスポーターを通して細胞内に取り込まれる⁹⁰⁾。リン酸トランスポーターを介したAs(V)の取込み過程は、濃度勾配に逆らいAs(V)を細胞内に取り込む能動輸送であり、他の輸送経路を介したAs(III)やメチルヒ素種の取込み過程よりも膜透過速度が大きい。水生植物は、主に本経路を利用してヒ素を取り込むと考えられる^{89), 91)}。

ii) アクアグリセロポリンを介した受動輸送

浮遊性植物による直接の研究報告はないがイネにおける研究成果から、As(III)^{92), 93)}及びDMAA(V), MMAA(V)⁹⁴⁾は、植物の根細胞においてアクアグリセロポリンを介して受動的に取り込まれると推察されている。アクアポリンは、細胞膜の水分子輸送を担う水チャネル分子である。その中でもアクアグリセロポリンは、水分子だけでなく電気的中性の低分子を透過させることがわかっている。

iii) 根表面への吸着濃縮

水生植物は、根圏に酸素やオキシダントを放出して、根の表面に鉄プラーク(iron plaque)という固体

の水和鉄酸化物の皮膜を形成する⁹⁵⁾。鉄プラークは、周囲の水相からヒ素を吸着する性質がある。ヒ素の化学形では、As(V)の吸着がAs(III)やメチルヒ素化学種よりも強い。またAs(V)とリン酸の吸着反応は競争的であることから、根表面へのAs(V)の吸着は陸水中のリン酸濃度の影響を受ける^{78), 83)}。

6. あとがき

本稿では、湖沼や河川水中のヒ素の分布や起源を述べるとともに、主にヒ素の化学形態に影響する水生植物の作用を取り上げて解説した。自然水中でヒ素化学種を変化させる生物作用としては、水生植物のような真核生物だけでなく、バクテリアや古細菌等の原核生物が無機ヒ素を酸化・還元することが報告されており、微生物の細胞内の代謝メカニズムについては分子生物学的観点からも研究が進んでいる^{5), 96)}。自然水中におけるヒ素の物質循環には、一次生産に加えてバクテリア等の微生物作用や土壌粒子への吸脱着・沈降等の過程が複合的に関わっている。実際の陸水におけるヒ素の挙動を解明するために、個別の過程に特化した研究を進展させることが肝要であることは述べるまでもないが、すべての過程を俯瞰した研究手法の開発にも期待したい。

謝 辞

本稿で取り上げたデータの一部は、文部科学省科学研究費補助金(課題番号09740557, 24310056, 15H05118)の助成を受けて得ました。記して感謝の意を表します。

引用文献

- 1) Cullen, W. R. and K. J. Reimer (1989) Arsenic speciation in the environment. *Chemical Reviews*, 89, 713–764.
- 2) Maeda, S. (1994) Biotransformation of arsenic in freshwater environment. *In*: H. O. Nraigu, ed., *Arsenic in the Environment, Part I: Cycling and Characterization*, 155–187, Wiley.
- 3) Francesconi, K. A. and J.S. Edmonds (1997) Arsenic and marine organisms. *Advances in Inorganic Chemistry*, 44, 147–189.
- 4) Smedley, P. L. and D. G. Kinniburgh (2002) A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17, 517–568.
- 5) Frankenberger, Jr., W. T. (2002) *Environmental Chemistry of Arsenic*, Marcel Dekker, Inc.
- 6) Craig, P. J. (2003) *Organometallic Compounds in the Environment*, Wiley.
- 7) Rahman, M. A. and H. Hasegawa (2012) Arsenic in freshwater systems: Influence of eutrophication on occurrence, distribution, speciation, and bioaccumulation. *Applied Geochemistry*, 27, 304–314.
- 8) Braman, R. S., D. L. Johnson, C. C. Foreback, J. M. Ammons and J. L. Bricker (1977) Speciation and determination of nanogram amounts of inorganic arsenic and methylarsenic compounds. *Analytical Chemistry*, 49, 621–625.
- 9) Andreae, M. O. (1977) Determination of arsenic species in natural waters. *Analytical Chemistry*, 49, 820–823.
- 10) Schulman, A. E. (2000) *Arsenic Occurrence in Public Drinking Water Supplies*, Office of Ground Water and Drinking Water, United States Environmental Protection Agency, EPA 815-R-00-023.
- 11) Andreae, M. O., J. T. Byrd and P. N. Froehlich (1983) Arsenic, antimony, germanium, and tin in the Tejo estuary, Portugal: modeling a polluted estuary. *Environmental Science & Technology*, 17, 731–737.
- 12) Froelich, P. N., L. W. Kaul, J. T. Byrd, M. O. Andreae and K. K. Roe (1985) Arsenic, barium, germanium, tin, dimethylsulfide and nutrient biogeochemistry in Charlotte Harbor, Florida, a phosphorus-enriched estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 20, 239–264.
- 13) Seyler, P. and J.M. Martin (1991) Arsenic and selenium in a pristine river-estuarine system: the Krka (Yugoslavia). *Marine Chemistry*, 34, 137–151.
- 14) Lenvik, K., E. Steinnes and A. C. Pappas (1978) Contents of some heavy metals in Norwegian rivers. *Nordic Hydrology*, 9, 197–206.
- 15) Waslenchuk, D. G. (1979) The geochemical controls on arsenic concentrations in southeastern United States rivers. *Chemical Geology*, 24, 315–325.
- 16) Andreae, M.O. and T. W. Andreae (1989) Dissolved arsenic species in the Schelde estuary and watershed, Belgium. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 29, 421–433.
- 17) Pettine, M., M. Camusso and W. Martinotti (1992) Dissolved and particulate transport of arsenic and chromium in the Po River (Italy). *Science of the Total Environment*, 119, 253–280.
- 18) Cáceres, V. L., D. E. Gruttner and N. R. Contreras (1992) Water recycling in arid regions: Chilean case. *Ambio*, 21, 138–144.
- 19) McLaren, S.J. and N. D. Kim (1995) Evidence for a seasonal fluctuation of arsenic in New Zealand's longest river and the effect of treatment on concentrations in drinking water. *Environmental Pollution*, 90, 67–73.
- 20) Nimick, D. A., J. N. Moore, C. E. Dalby and M. W. Savka (1998) The fate of geothermal arsenic in the Madison and Missouri Rivers, Montana and Wyoming. *Water Resources Research*, 34, 3051–3067.
- 21) Rahman, M. S., N. Saha and A. H. Molla (2014) Potential ecological risk assessment of heavy metal contamination in sediment and water body around Dhaka export processing zone, Bangladesh. *Environmental Earth Sciences*, 71, 2293–2308.
- 22) Islama, M. S., M. K. Ahmedc, M. Raknuzzaman, M. Habibullah-Al-Mamun and M. K. Islam (2015) Heavy metal pollution in surface water and sediment: A preliminary assessment of an urban river in a developing country. *Ecological Indicators*, 48, 282–291.
- 23) Ali, M. M., M. L. Ali, M. S. Islam and M. Z. Rahman (2016) Preliminary assessment of heavy metals in water and sediment of Karnaphuli River, Bangladesh. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, 5, 27–35.
- 24) Azcue, J. M., A. Mudroch, F. Rosa and G. E. M. Hall (1994) Effects of abandoned gold mine tailings on the arsenic concentrations in water and sediments of Jack of Clubs Lake, BC. *Environmental Technology*, 15, 669–678.
- 25) Williams, M., F. Fordyce, A. Pajitprapapon and P. Charoenchaisri (1996) Arsenic contamination

- in surface drainage and groundwater in part of the southeast Asian tin belt, Nakhon Si Thammarat Province, southern Thailand. *Environmental Geology*, 27, 16–33.
- 26) Smedley, P. L., W. M. Edmunds and K. B. Pelig-Ba (1996) Mobility of arsenic in groundwater in the Obuasi gold-mining area of Ghana: some implications for human health. *Geological Society London Special Publications*, 113, 163–181.
- 27) Azcue, J. M., A. Mudroch, F. Rosa, G. E. M. Hall, T. A. Jackson and T. Reynoldson (1995) Trace elements in water, sediments, porewater, and biota polluted by tailings from an abandoned gold mine in British Columbia, Canada. *Journal of Geochemical Exploration*, 52, 25–34.
- 28) Azcue, J. M. and J. O. Nriagu (1995) Impact of abandoned mine tailings on the arsenic concentrations in Moira Lake, Ontario. *Journal of Geochemical Exploration*, 52, 81–89.
- 29) Seyler, P. and J-M. Martin (1989) Biogeochemical processes affecting arsenic species distribution in a permanently stratified lake. *Environmental Science & Technology*, 23, 1258–1263.
- 30) Hasegawa, H., M. A. Rahman, T. Matsuda, K. Kitahara, T. Maki and K. Ueda (2009) Effect of eutrophication on the distribution of arsenic species in eutrophic and mesotrophic lakes. *Science of the Total Environment*, 407, 1418–1425.
- 31) Hasegawa, H., M. A. Rahman, K. Kitahara, Y. Itaya, T. Maki and K. Ueda (2010) Seasonal changes of arsenic speciation in lake waters in relation to eutrophication. *Science of the Total Environment*, 408, 1684–1690.
- 32) Maest, A. S., S. P. Pasilis, L. G. Miller and D. K. Nordstrom (1992) Redox geochemistry of arsenic and iron in Mono Lake, California, USA. In: Y. K. Kharaka and A. S. Maest, eds., *Proceedings of the 7th International Symposium on Water-Rock Interaction*, 507–511, Rotterdam, A. A. Balkema.
- 33) Bright, D. A., M. Dodd and K. J. Reimer (1996) Arsenic in subArctic lakes influenced by gold mine effluent: The occurrence of organoarsenicals and 'hidden' arsenic. *Science of the Total Environment*, 180, 165–182.
- 34) Wilkie, J. A. and J. G. Hering (1998) Rapid oxidation of geothermal arsenic(III) in streamwaters of the eastern Sierra Nevada. *Environmental Science & Technology*, 32, 657–662.
- 35) Anderson, L. C. D. and K. W. Bruland (1991) Biogeochemistry of arsenic in natural waters: the importance of methylated species. *Environmental Science & Technology*, 25, 420–427.
- 36) Wolfe-Simon, F., *et al.* (2011) A bacterium that can grow by using arsenic instead of phosphorus. *Science*, 332, 1163–1166.
- 37) Sohrin, Y., M. Matsui, M. Kawashima, M. Hojo and H. Hasegawa (1997) Arsenic biogeochemistry affected by eutrophication in Lake Biwa, Japan. *Environmental Science & Technology*, 31, 2712–2720.
- 38) Hasegawa, H. (1997) The behavior of trivalent and pentavalent methylarsenicals in lake Biwa. *Applied Organometallic Chemistry*, 11, 305–311.
- 39) 長谷川 浩(2005)琵琶湖のヒ素のスペシエーション. 藤永太郎(監修), 海と湖の化学, 332–342, 京都大学出版会.
- 40) 日本化学会(2004)化学便覧 基礎編 改訂5版, 丸善.
- 41) Kuhn, A. and L. Sigg (1993) Arsenic cycling in eutrophic Lake Greifen, Switzerland: Influence of seasonal redox processes. *Limnology and Oceanography*, 38, 1052–1059.
- 42) Takamatsu, T., M. Kawashima and M. Koyama (1985) The role of Mn²⁺-rich hydrous manganese oxide in the accumulation of arsenic in lake sediments, *Water Research*, 19, 1029–1032.
- 43) Harita, Y., T. Hori and M. Sugiyama (2005) Release of trace oxyanions from littoral sediments and suspended particles induced by pH increase in the epilimnion of lakes. *Limnology and Oceanography*, 50, 636–645.
- 44) Itai, T., D. Hayase, Y. Hyobu, S. H. Hirata, M. Kumagai and S. Tanabe (2012) Hypoxia-induced exposure of isaza fish to manganese and arsenic at the bottom of Lake Biwa, Japan: Experimental and geochemical verification, *Environmental Science & Technology*, 46, 5789–5797.
- 45) 長谷川 浩・牧 輝弥・上田一正(2004)有機ヒ素化合物のバイオレメディエーションとファイトレメディエーション. 月刊水, 4, 18–25.
- 46) Maher, W. A., M. J. Ellwood, F. Krikowa, G. Raber and S. Foster (2015) Measurement of arsenic species in environmental, biological fluids and food samples by HPLC-ICPMS and HPLC-HG-AFS Electronic supplementary information (ESI) available. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 30, 2129–2183.
- 47) Stringer, C. E. and M. Attrep, Jr. (1979) Comparison of digestion methods for determination of organoarsenicals in wastewater. *Anal. Chem*, 51, 731–734.
- 48) de Bettencourt, A. M. M. and M. O. Andreae (1991) Refractory arsenic species in estuarine waters. *Applied Organometallic Chemistry*, 5,

- 111–116.
- 49) Hasegawa, H., M. Matsui, S. Okamura, M. Hojo, N. Iwasaki and Y. Sohrin (1999) Arsenic speciation including 'hidden' arsenic in natural waters. *Applied Organometallic Chemistry*, 13, 113–119.
- 50) Takamatsu, T., R. Nakata, T. Yoshida and M. Kawashima (1985) Depth profiles of dimethylarsinate, monomethylarsonate, and inorganic arsenic in sediment from Lake Biwa. *Japanese Journal of Limnology (Rikusuigaku Zasshi)*, 46, 93–99.
- 51) Nakashima, Y., A. Shimizu, M. Maruo and Y. Sohrin (2016) Trace elements influenced by environmental changes in Lake Biwa: (I) Seasonal variations under suboxic hypolimnion conditions during 2007 and 2009. *Limnology*, 17, 151–162.
- 52) Sohrin, Y., Y. Nakashima and M. Maruo (2016) Trace elements influenced by environmental changes in Lake Biwa: (II) Chemical variations in the hypolimnion over the last half-century. *Limnology*, 17, 163–173.
- 53) Andreae, M. O. (1986) Organoarsenic compounds in the environment. In: P. J. Craig, ed., *Organometallic Compounds in the Environment: Principles and Reactions*, 198–228, Wiley.
- 54) Mito, S., Y. Sohrin, K. Norisuye, M. Matsui, H. Hasegawa, M. Maruo, M. Tsuchiya and M. Kawashima (2004) The budget of dissolved trace metals in Lake Biwa, Japan. *Limnology*, 5, 7–16.
- 55) Andreae, M. O. (1978) Distribution and speciation of arsenic in natural waters and some marine algae. *Deep Sea Research*, 25, 391–402.
- 56) Watanabe, T., Y. Ohta, A. Mizumura, Y. Kobayashi and S. Hirano (2011) Analysis of arsenic metabolites in HepG2 and AS3MT-transfected cells. *Archives of Toxicology*, 85, 577–588.
- 57) Ajees, A. A., K. Marapakala, C. Packianathan, B. Sankaran and B. P. Rosen (2012) Structure of an As(III) S-adenosylmethionine methyltransferase: insights into the mechanism of arsenic biotransformation. *Biochemistry*, 51, 5476–5485.
- 58) Hasegawa, H., Y. Sohrin, M. Matsui, M. Hojo and M. Kawashima (1994) Speciation of arsenic in natural waters by solvent extraction and hydride generation atomic absorption spectrometry. *Analytical Chemistry*, 66, 3247–3252.
- 59) Hellweger, F. L. and U. Lall (2004) Modeling the effect of algal dynamics on arsenic speciation in lake Biwa. *Environmental Science & Technology*, 38, 6716–6723.
- 60) Maki, T., H. Watarai, T. Kakimoto, M. Takahashi, H. Hasegawa and K. Ueda (2006) Seasonal dynamics of dimethylarsenic acid degrading bacteria dominated in Lake Kibagata. *Geomicrobiology Journal*, 23, 311–318.
- 61) Maki, T., W. Hirota, K. Ueda, H. Hasegawa and M. A. Rahman (2009) Seasonal dynamics of biodegradation activities for dimethylarsinic acid (DMA) in Lake Kahokugata. *Chemosphere*, 77, 36–42.
- 62) Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD) (1982) Eutrophication of waters: Monitoring, assessment and control, *Technical Report of OECD*, 156.
- 63) Yan, C., F. Che, L. Zeng, Z. Wang, M. Du, Q. Wei, Z. Wang, D. Wang and Z. Zhen (2016) Spatial and seasonal changes of arsenic species in Lake Taihu in relation to eutrophication. *Science of the Total Environment*, 563–564, 496–505.
- 64) Goessler, W., J. Lintschinger, J. Száková, P. Mader, J. Kopecky, J. Doucha and K. J. Irgolic (1997) *Chlorella* sp. and arsenic compounds: an attempt to prepare an algal reference material for arsenic compounds. *Applied Organometallic Chemistry*, 11, 57–66.
- 65) Suhendrayatna, A. Ohki, T. Kuroiwa and S. Maeda (1999) Arsenic compounds in the freshwater green microalga *Chlorella vulgaris* after exposure to arsenite. *Applied Organometallic Chemistry*, 13, 127–133.
- 66) Hasegawa, H., Y. Sohrin, K. Seki, M. Sato, K. Norisuye, K. Naito and M. Matsui (2001) Biosynthesis and release of methylarsenic compounds during the growth of freshwater algae. *Chemosphere*, 43, 265–272.
- 67) Levy, J. L., J. L. Stauber, M. S. Adams, W. A. Maher, J. K. Kirby and D. F. Jolley (2005) Toxicity, biotransformation, and mode of action of arsenic in two freshwater microalgae (*Chlorella* sp. and *Monoraphidium arcuatum*). *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24, 2630–2639.
- 68) Miyashita, S., S. Fujiwara, M. Tsuzuki and T. Kaise (2011) Rapid biotransformation of arsenate into oxo-arsenosugars by a freshwater unicellular green alga, *Chlamydomonas reinhardtii*. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 75, 522–530.
- 69) Rahman, M. A., B. Hogan, E. Duncan, C. Doyle, R. Krassoi, M. M. Rahman, R. Naidu, R. P. Lim, W. Maher and C. Hassler (2014) Toxicity of arsenic species to three freshwater organisms and biotransformation of inorganic arsenic by

- freshwater phytoplankton (*Chlorella* sp. CE-35). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 106, 126–135.
- 70) Baker, M. D., P. T. S. Wong, Y. K. Chau, C. I. Mayfield and W. E. Inness (1983) Methylation of arsenic by freshwater green algae. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 40, 1254–1257.
- 71) Maeda, S., H. Wada, K. Kumeda, M. Onoue, A. Ohki, S. Higashi and T. Takeshita (1987) Methylation of inorganic arsenic by arsenic-tolerant freshwater algae. *Applied Organometallic Chemistry*, 1, 465–472.
- 72) Maeda, S., K. Kusadome, H. Arima, A. Ohki and K. Naka (1992) Biomethylation of arsenic and its excretion by the alga *Chlorella vulgaris*. *Applied Organometallic Chemistry*, 6, 407–413.
- 73) Hellweger, F. L., K. J. Farley, U. Lall and D. M. D. Toro (2003) Greedy algae reduce arsenate. *Limnology and Oceanography*, 48, 2275–2288.
- 74) Guo, P., Y. Gong, C. Wang, X. Liu and J. Liu (2011) Arsenic speciation and effect of arsenate inhibition in a *Microcystis aeruginosa* culture medium under different phosphate regimes. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 30, 1754–1759.
- 75) Chigbo, F. E., R. W. Smith and F. L. Shore (1982) Uptake of arsenic, cadmium, lead and mercury from polluted waters by the water hyacinth *Eichornia crassipes*. *Environmental Pollution Series A, Ecological and Biological*, 27, 31–36.
- 76) Mkandawire, M., B. Taubert and E. Dudel (2004) Capacity of *Lemna gibba* L. (duckweed) for uranium and arsenic phytoremediation in mine tailing waters. *International Journal of Phytoremediation*, 6, 347–362.
- 77) Rahman, M. A., H. Hasegawa, K. Ueda, T. Maki, C. Okumura and M. M. Rahman (2007) Arsenic accumulation in duckweed (*Spirodela polyrhiza* L.): A good option for phytoremediation. *Chemosphere*, 69, 493–499.
- 78) Rahman, M. A., H. Hasegawa, K. Ueda, T. Maki and M. M. Rahman (2008) Arsenic uptake by aquatic macrophyte *Spirodela polyrhiza* L.: Interactions with phosphate and iron. *Journal of Hazardous Materials*, 160, 356–361.
- 79) Rahman, M. A., H. Hasegawa, K. Kitahara, T. Maki, K. Ueda and M. M. Rahman (2008) The effects of phosphorous on the accumulation of arsenic in water fern (*Azolla pinnata* L.). *Journal of Ecotechnology Research*, 14, 21–24.
- 80) Rahman, M. A., H. Hasegawa, K. Ueda, T. Maki and M. M. Rahman (2008) Influence of phosphate and iron ions in selective uptake of arsenic species by water fern (*Salvinia natans* L.). *Chemical Engineering Journal*, 145, 179–184.
- 81) Lee, C. K., K. S. Low and N. S. Hew (1991) Accumulation of arsenic by aquatic plants. *Science of the Total Environment*, 103, 215–227.
- 82) Robinson, B., C. Duwig, N. Bolan, M. Kannathasan and A. Saravanan (2003) Uptake of arsenic by New Zealand watercress (*Lepidium sativum*). *Science of the Total Environment*, 301, 67–73.
- 83) Robinson, B., N. Kim, M. Marchetti, C. Moni, L. Schroeter, C. van den Dijssel, G. Milne and B. Clothier (2006) Arsenic hyperaccumulation by aquatic macrophytes in the Taupo Volcanic Zone, New Zealand. *Environmental and Experimental Botany*, 58, 206–215.
- 84) Ha, N. T. H., M. Sakakibara and S. Sano (2009) Phytoremediation of Sb, As, Cu, and Zn from contaminated water by the aquatic macrophyte *Eleocharis acicularis*. *Clean Soil, Air, Water*, 37, 720–725.
- 85) Srivastava, S. and S. F. D' Souza (2009) Increasing sulfur supply enhances tolerance to arsenic and its accumulation in *Hydrilla verticillata* (Lf.) Royle. *Environmental Science & Technology*, 43, 6308–6313.
- 86) Srivastava, S., S. Mishra, R. D. Tripathi, S. Dwivedi, P. K. Trivedi and P. K. Tandon (2007) Phytochelatins and antioxidant systems respond differentially during arsenite and arsenate stress in *Hydrilla verticillata* (Lf.) Royle. *Environmental Science & Technology*, 41, 2930–2936.
- 87) フィオレンツァ, オーブル, ワード(2001)ファイトレメデイエーション 植物による土壌汚染の修復, シュプリンガー・フェアラーク東京.
- 88) Tripathi, R. D., S. Srivastava, S. Mishra, N. Singh, R. Tuli, D. K. Gupta and F. J. M. Maathuis (2007) Arsenic hazards: strategies for tolerance and remediation by plants. *Trends in Biotechnology*, 25, 158–165.
- 89) Mkandawire, M. and E. G. Dudel (2005) Accumulation of arsenic in *Lemna gibba* L. (duckweed) in tailing waters of two abandoned uranium mining sites in Saxony, Germany. *Science of the Total Environment*, 336, 1–3.
- 90) Zhao, F. J., J. F. Ma, A. A. Meharg and S. P. McGrath (2009) Arsenic uptake and metabolism in plants. *New Phytologist*, 181, 777–794.
- 91) Rahman, M. A. and H. Hasegawa (2011) Aquatic arsenic: phytoremediation using floating macro-

- phytes. *Chemosphere*, 83, 633–646.
- 92) Meharg, A. A. and L. Jardine (2003) Arsenite transport into paddy rice (*Oryza sativa*) roots. *New Phytologist*, 157, 39–44.
- 93) Ma, J. F., N. Yamaji, N. Mitani, X. Y. Xu, Y. H. Su, S. P. McGrath and F. J. Zhao (2008) Transporters of arsenite in rice and their role in arsenic accumulation in rice grain. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 105, 9931–9935.
- 94) Rahman, M. A., K. Kadohashi, T. Maki and H. Hasegawa (2011) Transport of DMAA and MMAA into rice (*Oryza sativa* L.) roots. *Environmental and Experimental Botany*, 72, 41–46.
- 95) Blute, N. K., D. J. Brabander, H. F. Hemond, S. R. Sutton, M. G. Newville and M. L. Rivers (2004) Arsenic sequestration by ferric iron plaque on cattail roots. *Environmental Science & Technology*, 38, 6074–6077.
- 96) Oremland, R. S. and J. F. Stolz (2003) The ecology of arsenic. *Science*, 300, 939–944.



長谷川 浩/Hiroshi HASEGAWA

金沢大学理工研究域教授。分析化学を基盤として環境中の微量元素の動態解明に関して研究するとともに、有害金属の除染や有用金属の効率的回収を目指した環境技術の開発に取り組んでいる。主著に『Environmental Remediation

Technologies for Metal-Contaminated Soils』(Springer Japan), 『海はめぐる』(分担, 地人書館), 『珊瑚の文化誌』(分担, 東海大学出版会), 『基礎から学ぶ分析化学』(分担, 化学同人), 『基礎から学ぶ機器分析化学』(分担, 化学同人)がある。



宗林 由樹/Yoshiki SOHRIN

京都大学化学研究所教授, 公益財団法人海洋化学研究所代表理事。微量元素・同位体を手がかりとして, 海や湖の物質循環を研究している。研究室のスローガンは, 「地球の文脈で考える」。主著に『海と湖の化学—微量元素で探る』(京都大学学術出版会), 『基礎分析化学』(サイエンス社), 主訳書に『生命の惑星—ビッグバンから人類までの地球の進化』(京都大学学術出版会), 『ハリス分析化学』(化学同人)がある。