

氏名 長谷川 浩  
 学位(専攻分野) 博士(理学)  
 学位記番号 論理博第1319号  
 学位授与の日付 平成9年3月24日  
 学位授与の要件 学位規則第4条第2項該当  
 学位論文題目 Seasonal Changes in Arsenic Speciation in Hydrosphere  
 (水圏におけるヒ素のズベシエーションの季節変動に関する研究)

(主査)  
 論文調査委員 教授 松井正和 助教授 梅谷重夫 助教授 梅村純三

### 論文内容の要旨

近年、分析化学的手法の進展に伴って自然水中における微量元素の化学種組成が明らかにされつつあり、いくつかの金属元素について比較的安定な有機態が存在していることが判明してきた。人類起源の有機金属は生態系に強烈な影響を与えてきたが、自然界においても生物作用により多種多様な有機金属が生成している。本研究では、自然起源のσ結合性アルキル金属の循環経路を解明するために、自然水中で比較的高濃度見出しされるメチルヒ素化合物に着目し、人為的影響の大きい水域におけるフィールド調査から、自然水中におけるメチルヒ素の生成・分解機構、移動過程、富栄養化との関連について検討を行っている。

これまで環境水中におけるヒ素の主溶存種としては、3価及び5価無機ヒ素(As(Ⅲ); As(OH)<sub>3</sub>, As(V); AsO(OH)<sub>3</sub>)、5価メチルヒ素(MMAA(V); CH<sub>3</sub>AsO(OH)<sub>2</sub>, DMAA(V); (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>AsO(OH))が報告されてきた。本論文では、これらの主溶存種に加えて、3価メチルヒ素(MMAA(Ⅲ); CH<sub>3</sub>AsO(OH)<sub>2</sub>, DMAA(Ⅲ); (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>AsOH)に着目している。3価メチルヒ素は生体内で無機ヒ素がメチル化される際の重要な中間体であるが、酸化的な環境水中に排出されると短時間で酸化される。したがって、3価メチルヒ素は、比較的安定で広範囲に分布する従来種では識別できなかった有機ヒ素生合成の場を時間・空間的に明瞭にし、メチル金属の生成過程を解き明かす手掛かりとして期待できる。申請者はジエチルジチオカルバミン酸により3価と5価のヒ素を分離し、これにコールドトラップ還元気化法を組み合わせた新しいヒ素の高感度分析法を開発した。この方法は自然水中の3価メチルヒ素をはじめで定量可能としたのみならず、従来法よりも正確に3価及び5価無機ヒ素の分別定量ができる。

自然水中において生態系は季節的、地域的に多種多様な様相を呈する。そこで本論文では海水・淡水の両生態系においてフィールド観測を実施し、溶存ヒ素化学種の季節変化を明らかにした。両水域においてヒ素のメチル態としてはDMAA(V)が卓越しており、閉鎖性内湾である浦ノ内湾では、夏季に湾深部の表層水中で極大値を示した。一方、3価メチルヒ素は年を通して5価の数パーセント以下であるが、DMAA(V)濃度が増加する初期の5月には有光層においてMMAA(Ⅲ)濃度が通常の3~6倍まで急増することを見いだした。同様なヒ素化学種の季節変化は淡水生態系を有する琵琶湖においても観測された。

DMAA(V)濃度は水温の季節的な推移とよく一致したが、植物プランクトン現存量の指標であるクロロフィルaとの間に有意な相関は観測されなかった。一方、As(III)濃度はクロロフィル $\alpha$ の増減と正の相関があることを見いだした。海洋及び琵琶湖表層では一次生産だけでなく、細菌による有機物分解も並行して進行するが、細菌の生物活動は植物プランクトンよりも高い水温において活発になる。これら結果より、有光層におけるメチルヒ素の生成は、一次生産により直接メチルヒ素が排出されているからではなく、主に細菌による有機物分解過程に起因していることが示唆された。

自然水中におけるメチルヒ素の生成が有機物分解の結果であるとする太陽光が届かない有光層以深においてもメチルヒ素は生成しているはずである。底層水におけるメチルヒ素の生成は、中栄養湖に分類される琵琶湖北湖においては観測されなかったが、富栄養湖である琵琶湖南湖浚渫水域ではDMAA(V)の生成が確認された。底層水中のヒ素の化学形は水中の酸化還元状態に支配されており、亜嫌氣的雰囲気下においてDMAA(V)は表層水より増加する一方、嫌氣的雰囲気下では枯渇し、脱メチル化作用が強まることが示唆された。琵琶湖南湖では無酸素層が出現すると堆積物から無機ヒ素が溶出するため、夏季停滞期終了時に表層水中の全ヒ素濃度は急激に増加するが、メチルヒ素に関しては同様な現象は観測されなかった。

本研究では、自然水中において季節的な生物環境の変遷とともに、溶存ヒ素種の組成が規則的に変化することを明らかにした。海水・淡水の両水域における有光層のヒ素化学種の季節推移から、メチルヒ素の生成には一次生産以外の要因が強く寄与していることが明らかとなった。また、富栄養湖では有光層以深において亜嫌氣的条件下でメチルヒ素の生成が確認された。以上より、自然水中におけるメチルヒ素の生成過程には微生物による有機物分解過程が大きく寄与しているという結論に達した。

### 論文審査の結果の要旨

自然水中のメチルヒ素の化学変化を明らかにするために、3価メチルヒ素化合物に着眼した。同化合物は、自然界における有機金属生成経路においてその重要性が従来より指摘されていたにも関わらず、スペシエーション法が確立されていなかったために観測が不可能であった。申請者は自然水中のppt(pM)レベルの3価メチルヒ素を正確に把握するために、ジチオカルバメート系配位子の錯形成反応に関する系統的な研究から、ヒ素の新しい分離分析法を開発した。

申請者は、富栄養化が著しい高知県浦ノ内湾、琵琶湖においてヒ素の観測を実施した。両水域は全く異なる生態系を有しており、しかも、季節的・地域的に水質、生物群集ともに大きな変動幅を有する。ヒ素化学形に対する生物作用の一般性を論じるために、両水域を観測フィールドとして選択した点は良く工夫されている。

フィールド観測の結果、申請者は水圏の季節的な生物環境の変遷とともに、溶存ヒ素種の組成が規則的に季節変化することを見いだした。ヒ素化学種と環境因子との相関から、表層水におけるメチルヒ素の生成過程には光合成以外の生物作用が大きく寄与していることを示した。これと底層水で還元状態の進行に伴うメチルヒ素の生成を見いだした新事実と合わせて、自然水中においてメチルヒ素が細菌の働きによって生成するという考えは十分に納得できるものである。更に申請者は自ら開発した分析法を駆使し

て自然水中における3価メチルヒ素の存在とその濃度分布を初めて明らかにした。その結果、3価メチルヒ素は自然水中においてメチルヒ素濃度が増加する初期に急増するという興味深い事実を見いだした。

以上、申請者の研究は、水圏のヒ素溶存化学形に及ぼす生物相の影響を詳細に解き明かしたものである。自然界におけるヒ素の循環モデルにおいて新しい見地を切り開き、地球化学と環境化学の両分野から注目を浴びる研究であり博士（理学）の学位論文として十分価値のあるものと認められる。

なお、主論文に報告されている研究業績を中心とし、これに関連した研究分野について試問した結果、合格と認めた。