

氏名	はり た ゆう の すけ 張 田 裕 之 助
学位(専攻分野)	博 士 (人間・環境学)
学位記番号	人 博 第 303 号
学位授与の日付	平成 17 年 11 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	人間・環境学研究科環境相関研究専攻
学位論文題目	暖季における湖沼の塩基性化と微量酸素酸アニオンの動態変化

論文調査委員 (主査) 教授 堀 智 孝 助教授 杉 山 雅 人 教授 山 本 行 男

### 論 文 内 容 の 要 旨

春から夏にかけて湖沼での生物生産が活発になると、湖水の pH は塩基性に傾く。これに伴ってさまざまな生物地球化学的反応が起こり、各種の化学成分の形態と濃度が変化する。こうした現象は栄養度の高い湖沼では一般的によく見られるものであるが、その機構の詳細は未だ解明されていない。

本論文は、湖水の塩基性化と化学成分の動態変化との関連を湖沼観測と室内モデル実験から明らかにし、湖沼で起こっている化学環境の変動機構を議論するものである。研究対象としたバナジン酸、タングステン酸、モリブデン酸、リン酸はいずれもテトラオキソ型構造をとり、化学的に安定な酸素酸アニオンであって、通常の湖沼の化学環境では酸化還元を受けない。しかし、金属酸化物/水界面での化学反応性は微妙に異なり、吸着挙動などに違いが現れる。また、リン酸は他の酸素酸アニオンに比べ格段に高い生物地球化学的活性を示す。化学的特性は類似しているが、地球化学的特性では区別されるこれらの酸素酸アニオンについて、形態と濃度の変化を湖沼観測とモデル実験の双方から追跡し相互比較することによって、その動態変化の機構を体系的に理解することが本研究の主眼である。

第一章では、湖沼で起こる主要な化学環境変化である「酸性化」、「塩基性化」、「酸化還元電位低下」の機構を概説し、これらの環境変化が化学成分の動態に及ぼす影響を論じて、水圏化学研究における本研究の意義を明確にした。また、バナジン酸、モリブデン酸、タングステン酸の分布と動態の特徴を、先行研究を紹介しながら、熱力学と平衡論に立脚して解説した。

第二章では、湖沼でのモリブデン酸の精細な分布を明らかにするための高感度分析法の確立を試みた。湖沼中のモリブデン酸濃度は極めて希薄であり、従来の分析法では直接定量が困難であったので、既報の接触分析法に空気分節連続流れ分析法を導入して、高感度自動分析法を開発した。本法の検出限界は  $17\text{pmol L}^{-1}$  であって、これは超高感度機器分析法として知られる誘導結合プラズマ-質量分析法のそれをはるかに凌ぐ値である。

第三章では、琵琶湖(北湖と南湖)、池田湖、鰻池の酸素酸アニオンの分布と動態を調査した。水深の深い琵琶湖北湖、池田湖、鰻池での夏季成層期におけるバナジン酸、モリブデン酸、タングステン酸の鉛直分布を明らかにし、バナジン酸とタングステン酸は表水層で顕著な濃度増加を引き起こしていること、この現象は湖水の塩基性化と深い関連にあることを示した。また、モリブデン酸の鉛直分布は、湖水の塩基性化とは無関係に表水層から深水層まで均一であった。水深の浅い琵琶湖南湖では、バナジン酸の濃度は春から夏にかけて増加し、秋から冬にかけて減少する明瞭な年周変動を示すこと、湖水の pH 変動との間に強い相関関係が存在することを発見した。他方、モリブデン酸濃度は pH に依存することなく、一年を通じて一定であった。

第四章は、第三章の結果を受けて、「湖水の塩基性化がバナジン酸とタングステン酸の濃度増加を誘発する」との仮説を提起し、室内モデル実験でそれを検証したものである。琵琶湖で採取した湖水と堆積物からなる擬似湖沼実験系を考案し、湖水の pH を人工的に制御し、これに伴って起こる酸素酸アニオンの濃度変動を追跡した。その結果、湖水の pH 上昇と低

下に呼応して、堆積物/湖水界面でバナジン酸とタングステン酸の脱離溶出と吸着析出が可逆的に起こり、両者の湖水中濃度が pH に支配される様子が明らかになった。また、この増減はリン酸でも同様に認められたが、モリブデン酸では認められず、この事実は湖沼観測の結果（第三章）とよく一致した。

第五章では、琵琶湖の北湖と南湖を対象にして、塩基性化に伴う堆積物からのバナジン酸の溶出速度を見積もった。その結果、両湖での溶出速度、ならびに擬似湖沼実験系で求めた溶出速度（第四章）は、いずれもよく一致した。すなわち、湖でのバナジン酸イオンの濃度変動は塩基性化による堆積物からの溶出に起因するという結論を得た。また、琵琶湖南湖におけるバナジン酸イオンの溶出速度は pH の上昇によって飛躍的に増大することが明らかになった。

第六章では、擬似湖沼実験系でのバナジン酸とリン酸の挙動が一致していることに着目し、堆積物からのリン酸の溶出量をバナジン酸のそれを用いて見積もる方法を提案した。これによって、琵琶湖堆積物（南湖）からのリン酸の溶出量を算出することが可能となり、この値が南湖での内部負荷量（堆積物からの溶出）に相当すること、しかも、この値は外部負荷量（河川水や降雨からの供給）よりも格段に高いことが判明した。これらは湖沼でのリン酸の化学動態を議論する上で、極めて重要な結果である。

以上のように、湖沼の酸素酸アニオンの化学動態は、堆積物/湖水界面でのイオンの分配反応に強く依存していて、この反応を通してアニオンの種類に固有の動態変化が生じることを明確にした。暖季における湖沼の塩基性化に伴う化学成分の動態変動の機構を体系的に、また、定量的に論じることと併せて、バナジン酸を追跡子として利用した結果、リン酸の内部負荷量の推定にも成功した。

## 論文審査の結果の要旨

活発な生物生産に伴って、栄養度の高い湖沼では春から夏にかけて湖水の塩基性化が起こる。このとき、いくつかの化学成分には大きな形態変化が起こるが、暖季に起こるこの化学成分の形態変化と湖沼の塩基性化との関連の詳細については未だ解明されていない。

本論文は、体系的な研究が始まっている湖沼の酸性化の対極にある塩基性化を取り上げ、その環境化学的解釈に取り組んだものである。バナジン酸、タングステン酸、モリブデン酸、リン酸という四つの酸素酸イオンは共通してテトラオキソ型構造をとっていて、一般の湖沼では溶存酸素が潤渇しない限り還元されることはなく、また、リン酸を特例として除外すると、これらはいずれも生物への取り込みが起こらず、いわゆる湖沼での基礎生産の影響を受けない、極めて安定な化学種である。申請者は、これらの特徴を上手く捉えた上で、暖季の湖沼で進行する無機地球化学的過程を精細に考察し、その成果を生物地球化学的過程に関連付けている。着目した酸素酸イオンの種類と組合せは適切であって、そこから導かれた結論の意義は深い。

論文の第一章は、「酸性化」、「塩基性化」、「酸化還元電位の低下」といった湖沼での主要な化学環境変化を概説するとともに、この中で起こりうる酸素酸アニオンの形態変化を熱力学に基づいて、また、変化したアニオンの新たな分布形態を平衡論に基づいて、それぞれ定量的に推定している。これによって、次章以下の議論が明快に、また、紛れることなく進んでいる。

第二章は、極微量成分の一つであるモリブデン酸の高感度定量法の開発である。これまで開発が遅れていた理由を比較検討した上で、カチオン交換分離と接触法による間接的検出法を連結することを提案し、湖沼水試料のみならず海水や堆積物中の間隙水にも精度良く適用できる高感度分析法を確立した。分析法の自動化を工夫している点も高く評価できる。

第三章は、酸素酸アニオンの分布と動態を基にして描いた琵琶湖、池田湖、鰻池の比較である。すなわち、これらの湖沼は共通して水温成層する中・富栄養湖であって、いずれにおいても暖季の塩基性化に伴って酸素酸アニオンの動態変化が進行し、(1)表水層中でバナジン酸とタングステン酸の顕著な濃度増加が起こること、他方、モリブデン酸は塩基性化の影響を受けず、従って、その鉛直分布は全層に亘って均一になること、(2)バナジン酸は春から夏にかけて増加、また、秋から冬にかけて減少するという年周変化を示すが、モリブデン酸は年間を通じて一定であること、(3)バナジン酸の変化は、pH 変化の影響を強く受けること、これら三点を明らかにした。従来は定量法に限界があって、到達できなかった極低濃度領域であるが、本研究によって初めて酸素酸の動態を捉えることが可能になった。

第四章は、室内でのモデル実験を考案して前章の観測結果を再現し、酸素酸イオンの動態に関する化学的機構を検証したものである。すなわち、湖沼でpHが上昇あるいは下降すると、それに呼応して堆積物（固相）/湖水（液相）界面でバナジン酸とタングステン酸の脱離溶出と吸着析出が起こり、これらの水中濃度が増減する。また、同様の増減が同じ理由でリン酸にも見られること、しかし、モリブデン酸にはこのようなpHの変化が及ばないことを確認し、研究対象とした四つの酸素酸に関するほぼ完全な化学的動態の解明に成功している。

第五章は、琵琶湖におけるバナジン酸の濃度変動機構の解析にボックスモデルを適用して、その溶出速度を見積もったものである。琵琶湖南湖堆積物中のバナジン酸の溶出速度は、実験室のモデル実験で計測される値とよく一致し、暖季の塩基性化で増加するバナジン酸の供給源が堆積物であること並びにその溶出機構の説明に成功している。解釈は具体的かつ精緻であって、この分野の研究者間で高い評価を得ている。

第六章は、これまでの無機地球化学的成果を援用して、生物地球化学への展開を試みたものである。すなわち、バナジン酸がリン酸の追跡子になるとの提案である。観測されたバナジン酸濃度に一定の比率を乗じると、この値から無機地球化学的機構で変動するリン酸濃度を見積もることができる。この見積もりと実際に観測されるリン酸濃度との差は、生物地球化学的機構で変動するリン酸量に割り当てることができるとの考え方である。その成果の一つは、リン酸の内部負荷量（堆積物からの供給）は外部負荷量（河川や降雨からの供給）を格段に上回るという結論である。今後この手法が様々な水域に適用されれば、リン酸の動態に関わる極めて重要な指標が得られるものと思われる。適用例が増えることに大きな期待がかかる。

以上のように、本論文は、暖季における湖沼の塩基性化と酸素酸アニオンの動態との関連を精緻に解明したものである。この成果は、単に湖沼の化学的性質の解釈にとどまらず、水質の保全に関する積極的な提案でもあって、地球化学並びに環境化学研究への貢献は大きい。また、本学位論文は地球環境変動機構の包括的理解を目指す環境相関研究専攻地球環境動態論講座の研究にふさわしい内容を備えたものと言える。

よって

本論文は博士（人間・環境学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成17年6月28日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。