

氏 名	杉 山 裕 子
学位(専攻分野)	博 士 (人間・環境学)
学位記番号	人 博 第 78 号
学位授与の日付	平成 11 年 9 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・環境学研究科人間・環境学専攻
学位論文題目	水圏における有機炭素の分布・移動・形質変化に関する研究 ——琵琶湖とその流入河川を対象として——

論文調査委員 (主査) 教授 堀 智孝 教授 相良直彦 教授 花田 禎一

論文内容の要旨

気圏、水圏、岩石圏に亘って地球上で普遍的に分布する炭素は、その化学的性質から大きく無機炭素と有機炭素に分けられる。前者は植物の基礎生産によって後者に変換されるし、逆に後者は動物や微生物の物質代謝によって前者に戻される。本論文は、天然水に溶存する有機炭素を化学的並びに物理化学的手法によって分別し、それらの分布と移動を調査し、水圏における有機炭素の動態を環境化学的視点から論じたものである。

第一章は、世界各地の水域を対象として行われてきた代表的な論文 68 編をもとにして、有機炭素研究の地球化学的意義と背景、さらに今後に残されている問題点を総合的に論じたものである。その前半では、自然界における水の流れの方向を基礎にして、すなわち、降水・地下水・河川水(流水)・湖沼水(停滞水)・汽水域(河口域)・海洋水の順に溶存有機炭素の増減や質的变化を系統的に比較した。これによって、各々の水域で有機炭素が滞留時間と地勢的要因の支配を受けながら生滅する様子を描き出した。その後半では、微生物による有機炭素の無機化に対して、水圏における光化学反応が無視し得ない程度に関与する現象を取り上げ、今後の重要な研究課題の一つであると紹介した。併せて、溶存有機炭素の研究では、今後、観測の高精度化と観測値の体系的集積が必要であること、また、溶存有機炭素をその形質に応じて分別し、それらの由来(供給源)と除去過程(移動先)を究明し、その結果に基づいて、水圏の自然浄化に関する考察を進展させることが大事であると指摘した。以下の各章は、これらの問題に取り組んだ結果である。

第二章は、まず、溶存有機炭素の分別法と定量法の確立に向けて、含水酸化鉄を吸着剤とする捕集法を提案するものである。カルボキシル基を官能基とする 34 種の有機化合物をモデルに選んで pH-吸着率曲線を系統的に比較し、含水酸化鉄がカルボキシル基を有する有機化合物に対して優れた吸着剤であることを示すと同時に、この吸着剤が天然水中の溶存有機炭素の分別操作に効果的に利用できることを示した。

第三章は、停滞水の代表として琵琶湖を研究対象に選んで、毎月一回、17 ヶ月間の連続観測を実施し、季節の変化に伴って起こる溶存有機炭素の分布と移動の特徴を明らかにしたものである。並行して、含水酸化鉄を吸着剤として溶存有機炭素の分別を試み、これに吸着捕集され易いもの(以下、易吸着性有機炭素)と捕集され難いもの(以下、難吸着性有機炭素)とを分別した。次に、易吸着性有機炭素と難吸着性有機炭素のそれぞれに対して、化学試薬(過マンガン酸カリウム)による酸化分解を行い、この試薬で分解され易いもの(易酸化性有機炭素)と分解され難いもの(難酸化性有機炭素)とを分別した。すなわち、溶存有機炭素の全体を易吸着易酸化性、易吸着難酸化性、難吸着易酸化性、難吸着難酸化性といった四つの形質に分別する。それらの分布を観測した結果、(i) 琵琶湖全体に亘って溶存有機炭素は季節を問わず 1 mg l^{-1} を前後するほぼ一定した濃度で存在し、この定常的な濃度に対して、暖期の表層部には植物の基礎生産によって $0 \sim 0.6 \text{ mg l}^{-1}$ が生成付加される、(ii) 溶存有機炭素の内訳は、易吸着難酸化性のものが約 0.5 mg l^{-1} 、また、難吸着難酸化性のものが約 0.4 mg l^{-1} であって、この両者を合せたものが難分解性有機炭素として湖全体にほぼ均一に存在すること、易吸着易酸化性のものは $0 \sim 0.6 \text{ mg l}^{-1}$ の幅で変動すること、難吸着易酸化性のものはほとんど存在しないことが明らかにされた。

第四章は、タンパク質に近い性質の溶存有機炭素（以下、タンパク態有機炭素）が含水酸化鉄とシリカゲル吸着剤の双方に捕集されるのに対して、デンプンに近い性質の有機炭素（以下、デンプン態有機炭素）は含水酸化鉄のみに捕集されることを原理とする、易吸着易酸化性溶存有機炭素の分別法を新しく提案するものである。吸着剤として含水酸化鉄とシリカゲルを併用すると、上述の易吸着易酸化性有機炭素の形質を一層詳しく調べることが可能となる。この方法を琵琶湖水中の有機炭素に適用した結果、(i) タンパク態有機炭素の溶存有機炭素全量に対する割合は、琵琶湖の表層部から深層部に向かって29%から15%へと低下し、また、表層部を比較すると琵琶湖の北湖から南湖に向かって29%から13%へ低下する、(ii) デンプン態有機炭素の溶存有機炭素全量に対する割合は、北湖の表層と低層部、南湖の表層部のいずれをとっても50～60%である、(iii) タンパク態有機炭素のデンプン態有機炭素に対する比は、基礎生産が卓越する表層部で高く(0.5)、有機物の代謝分解が卓越する低層部で低く(0.2)なるといった分布の特徴を発見した。

第五章は、流水の代表として安曇川と野洲川を取り上げ、河川水が流下して琵琶湖に流入する過程で起こる溶存有機炭素の分布と形質の変化を調査し、その結果を先に行った琵琶湖水の調査結果と対比したものである。すなわち、(i) 安曇川の難吸着性有機炭素は全流域で約 0.2 mg l^{-1} であって、これは琵琶湖水中の値の約半分であること、(ii) 易吸着難酸化性有機炭素は安曇川でほとんど零(0.03 mg l^{-1})に近く、琵琶湖(0.5 mg l^{-1})と好対象であり、この有機炭素は琵琶湖水(停滞水)中に長期間滞留し、徐々に蓄積されるものであることを指摘した。

第六章は、溶存有機炭素を高精度で測定するための諸条件を最適化したものである。ここでは特に、測定バイアルの洗浄法、試水を濾過するためのフィルターの材質・孔径・洗浄法、試薬を調製するための水の精製法、試水保存容器の材質・洗浄法、試水の凍結保存法を詳しく検討した。すなわち本章は、本論文の第二章から第五章に亘る、高精度・高確度の有機炭素計測を可能にした分析化学的基礎を紹介し、併せて、この分野で今後も継続されるはずの有機炭素計測の最適条件を提案したものである。

論文審査の結果の要旨

水中にリンが負荷されると、その水域では植物の基礎生産が活発化し、有機炭素の蓄積が起こる。これが過度に進行すると、いわゆる富栄養化現象が顕在化する。この逆の現象は水圏の自然浄化である。自然浄化の機構には、動物や微生物による有機炭素の無機化、溶存酸素による有機物の分解、沈降粒子の形成あるいは沈降粒子による有機炭素の吸着除去といった様々な要因が複雑に関与し、この機構の解明は困難と言うより不可能に近い。今回の申請者の論文は、「自然浄化の機構が未知であっても、ある水域に溶存している有機炭素の分布と形質を観測すると、その水域の自然浄化現象がどの程度の活発さで、また、どのような要因が支配的となって進行するのかわかることができる」と主張するものである。論文の全体は6章から構成され、琵琶湖とその流入河川における溶存有機炭素の分布と移動の調査結果を述べるとともに、申請者が独自に拓いた方法を適用して溶存有機炭素を分別し、それらの起源や形質を考察したものである。以下に、本研究の特色と評価を記す。

第一章は、溶存有機炭素に関する論文68編を系統的に比較しながら、世界各地の個別水域を対象として行われてきたこれまでの有機炭素に関する観測結果を、自然界における水の流れの方向を基礎に据えて考察し、有機炭素がそれぞれの水域で滞留時間と地勢的要因に支配されながら生滅する様子を的確に描き出している。この総論は、本研究の背景や意義を説明するだけでなく、広く、有機炭素の地球化学的研究の将来を展望する上で重要な視点を与えている。

第二章から第五章は本学位申請論文の中核を成すものである。まず、カルボキシル基を有する34種類の有機化合物をモデルに選び、これらが水中から含水酸化鉄に吸着捕集される条件を探索し、溶存有機炭素吸着分別法の基礎を確立した(第二章)。次にこの手法を琵琶湖(第三章)とそこに流入する安曇川と野洲川(第五章)に適用し、これらの水中における溶存有機炭素の形質と分布を明らかにした。すなわち、含水酸化鉄を吸着剤として溶存有機炭素を分別し、この吸着剤に捕集され易いもの(以下、易吸着性有機炭素)と捕集され難いもの(以下、難吸着性有機炭素)が存在することを発見した。つづいて、この易吸着性有機炭素と難吸着性有機炭素のそれぞれに対して、化学試薬(KMnO_4)による酸化分解を試み、この試薬によって分解され易いもの(易酸化性)と分解され難いもの(難酸化性)とを分別した。これら二種類の分別操作を組み合わせると、溶存有機炭素の全体はその形質に応じて、易吸着易酸化性、易吸着難酸化性、難吸着易酸化性、難吸着難酸化性に分類される。琵琶湖とそれへの流入河川におけるそれぞれの成分の多寡と季節変化を対比した結果、(1) 易吸着難酸化性

有機炭素，すなわち，沈降粒子に吸着されて水中から除かれ易いが酸化に耐えて分解され難い成分は，琵琶湖では恒常的に約 0.5 mg l^{-1} 濃度で存在するが，安曇川と野洲川にはこの成分が存在しないこと，したがって，この成分は琵琶湖水中で経年的に蓄積される傾向をもつものであること，(2) 易吸着易酸化性有機炭素，すなわち吸着されて水中から除かれ易く，その上，仮に水中に残ることがあっても酸化によって分解され易い成分は，湖にも河川にも存在し，その水域における生物の基礎生産の活発さを反映して，その濃度が季節的に増減すること，(3) 難吸着難酸化性有機炭素，すなわち沈降粒子による吸着除去も酸化による分解除去も期待できず，永く水中に残ると考えられる成分は，琵琶湖では恒常的に約 0.4 mg l^{-1} であること，(4) 難吸着易酸化性有機炭素は，琵琶湖並びにその流入河川のいずれにおいても目立った成分ではない，などの規則性を発見している。それぞれの有機炭素の化学形態は依然として不明であるが，上述のように有機炭素を四つの形質に分別し，それぞれの分布と移動の特徴を捉え，自然浄化現象との関連を考察した点は高く評価できる。なお，易吸着易酸化性溶存有機炭素を一層詳しく，タンパク態とデンプン態とに分別する方法の提案（第四章）は独創的である。この提案は，溶存有機炭素の由来（起源）を推定する新たな手法の一つに発展すると思われる。最終章は，溶存有機炭素を高精度・高確度で測定するための諸条件を最適化した成果であり，本論文の第二章から第五章に至る議論を支える観測値の精度と確度を保証するための分析化学的研究である。この成果は今後継続される有機炭素計測に関わる諸研究にも広く貢献すると考えられる。

以上のように，本論文は有機炭素の地球循環に関する先行研究を詳しく調査した上で，そこで未解決となっている溶存有機炭素の動態を取り上げ，独自に分別法を開発して，琵琶湖並びにその流入河川水における溶存有機炭素の分布・移動・形質変化を観測するとともに，それぞれの水域で進行する自然浄化現象（有機炭素の無機化や吸着沈降による除去の過程など）の活発さの程度とその要因を考察したものである。その成果の水圏化学的意義は大きく，また，人間・環境学研究科の基本理念と自然環境論講座の研究方針に合致するものと判定した。

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 11 年 5 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。