

氏 名 三 戸 彩 絵 子
 学位(専攻分野) 博 士 (理 学)
 学 位 記 番 号 理 博 第 2493 号
 学位授与の日付 平 成 14 年 3 月 25 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 理 学 研 究 科 化 学 専 攻
 学位論文題目 琵琶湖における微量元素の循環

論文調査委員 (主 査)
 教 授 中 原 勝 教 授 鷺 田 伸 明 教 授 宗 林 由 樹

論 文 内 容 の 要 旨

湖沼における微量元素の研究は、水質保全や物質循環機構の解明といった観点から行われている。富栄養化が進み、貧酸素状態にある湖では、湖底堆積物中から還元溶出する Fe や Mn とともに微量元素も供給される。一方、琵琶湖北湖のように、一年を通して溶存酸素が存在する湖では、一般に微量元素濃度は低く、元素循環の研究は少ない。微量元素の研究では試料汚染(コンタミネーション)を防ぐことが重要である。本研究では、コンタミネーションのない採水、ろ過、前処理法を開発し、蛍光 X 線分析法、誘導結合プラズマ発光分析法、高分解能誘導結合プラズマ質量分析法を用いることにより、多元素同時分析を行った。微量元素は溶存態および懸濁態として湖水中に存在するので、可能な限り両態の分析を行うことを目指した。琵琶湖における微量元素の動態を定量的に把握するために、その主な供給源であると考えられる流入河川および降水中の溶存態元素についてもあわせて観測を行った。

湖水中の懸濁物質は、湖外部から供給される外来性粒子と、湖水中で生成する自生性粒子から構成される。外来性粒子は、主に河川や風によって運ばれてくる土壌起源粒子である。自生性粒子は、プランクトンやその分解生成物からなる生物起源粒子や Mn や Fe の水和酸化物などの自生鉱物である。懸濁態元素濃度を検討した結果、水域によらず懸濁態 Al, K, Ti は土壌起源の画分が主であること、懸濁態 Mn は水和酸化物起源の画分が主であることがわかった。懸濁態 Mn は、還元的な堆積物から溶存態 Mn(II) が酸化的な水中に供給されるとき、すなわち、水が停滞しやすい南湖浚渫領域の温度躍層およびヨシ群落や赤野井湾のような沿岸域で濃度が高くなった。懸濁態 Si は、懸濁態 Al 濃度が低い北湖でのみ生物起源の画分が顕著に現れ、他の水域では土壌起源の画分が主であることがわかった。懸濁態 Ca は、土壌起源の画分に加えて生物起源の画分や自生鉱物に共沈されている画分を含んでいた。懸濁態 Fe は、酸化的な北湖や南湖では土壌起源画分が優占しており、酸化還元電位がより低い赤野井湾やヨシ群落では水和酸化物が生成し、最も還元的な浚渫領域底層では硫化物が生成した。懸濁態 P と S は、生物起源の画分が主であった。浚渫領域では底層から還元溶出した S(-II) が硫化物を生成することが観測された。懸濁態 P は、水和酸化 Fe が出現するような水域で自生鉱物画分が増加した。琵琶湖という一つの湖においても、沿岸からの距離や水深、土壌粒子の量、湖水中で生産される有機物量、湖水中の溶存酸素量などの条件の違いによって懸濁態元素の起源が変化することがわかった。

琵琶湖の水収支において、降水は河川水について流入水量が大きく、 $1.2 \times 10^9 \text{ m}^3 \text{ yr}^{-1}$ と推定されている。また、降水の pH は湖水よりも低いことから、金属元素は降水中に溶解しやすく、溶存態元素濃度は高いと予想される。一般に降水は Al, V, Mn, Zn, Y などの金属元素に富んでおり、特に Zn は湖水に比べて26倍濃度が高かった。これらの元素について、降水が湖表面での濃度増加に関与する可能性がある。

琵琶湖への流入水は、河川を通して年間 $2.9 \times 10^9 \text{ m}^3 \text{ yr}^{-1}$ 供給される。本研究では、姉川、野洲川、安曇川など、14河川について観測を行った。これらの河川の流入水量は全流入河川水量の71%を占める。河川水中の溶存態元素濃度の支配因子の一つは集水域の地質である。琵琶湖東岸では、石灰岩盤を流れる天野川、芹川の溶存態 Ca 濃度が他の河川に比べ著しく

高く、溶存態 Mn や Fe 濃度は低かった。西岸の河川は、アルカリ土類金属元素などの溶存態元素濃度は全般的に低かった。この傾向は、花崗岩盤を流れる比良川に顕著に現れた。

溶存態元素については、溶存種や生物活動の影響が似ていれば、元素の鉛直分布は形態的特徴が類似することが明らかになった。多元素の経時変化を観測したことにより、季節変化にともなって規則的に変化する元素の挙動と大雨などの一過性のイベントによる挙動が区別された。懸濁態と溶存態をあわせて観測した Al, Si, P, Ca, Mn, Fe について全濃度（懸濁態元素濃度+溶存態元素濃度）、懸濁態元素濃度および懸濁態元素中の土壌起源画分濃度の鉛直分布を比較すると、Al, Fe, Mn は湖水中で主に懸濁態として存在していた。懸濁態 Al がすべて土壌起源であると仮定すると、Mn は冬期を除いて懸濁態成分の90%以上が過剰 Mn（懸濁態元素のうち土壌起源以外の画分）であり、主に自生鉱物の水和酸化 Mn であると考えられる。一方、懸濁態 Fe は、その大部分が土壌起源であると見積もられたが、湖底付近で過剰 Fe が増加した。過剰 Fe の生成は、湖底から還元溶出した Fe が湖水中で速やかに酸化または吸着されて粒子を形成したためと推察される。これらの Mn や Fe の水和酸化物による微量元素の吸着、除去が微量元素の分布に大きな影響をおよぼすことが明らかになった。過剰 P と Si は春から秋にかけて表層で高い値を示した。このことは、植物プランクトンによる摂取に関係が深いと考えられる。一方、湖底においては溶存態元素の割合が高く、沈降した植物プランクトンやケイ酸殻から再生されたと考えられる。Ca は、上述の元素とは異なり、溶存態成分が99%以上を占めていた。しかし、懸濁態/溶存態元素濃度比を拡大してみると P や Si とよく似た分布を示した。粒子態成分の割合が少ないため、本研究の測定精度では溶存態 Ca の生物地球化学的過程による濃度変化は検出できなかったと考えられる。

琵琶湖全体を一つのボックスと仮定すると、水の平均滞留時間は7-8年と見積もられる。今回得られた溶存態元素の濃度を用いて、溶存態元素の平均滞留時間を見積もった。溶存態 Ca, Mg, Sr の平均滞留時間は最も長く、水の滞留時間7-8年とほぼ等しかった。これらの溶存態元素の鉛直分布および水平分布が同様であったことと調和的である。一方、溶存態 Mn, Al, Fe は、平均滞留時間が最も短く19-44日であった。溶存態元素の分布を支配する要因を明らかにするために、懸濁態元素との相互作用、吸着除去機構や再溶解過程を厳密に検討することが今後の課題である。

論文審査の結果の要旨

湖の微量元素の循環は、溶存酸素量などの化学的条件や植物プランクトンの群集組成・密度などの生物学的条件を鋭敏に反映すると考えられる。微量元素の研究においては、試料の採取、前処理、分析操作を通して試料の汚染（コンタミネーション）を防ぐことが重要である。しかしながら、従来の研究においてはコンタミネーションに対する注意が十分でなかったため、Fe, Zn などのデータは信頼できないものが多い。本研究では、コンタミネーションのない採水、ろ過、前処理法を開発し、蛍光 X 線分析法、誘導結合プラズマ発光分析法、高分解能誘導結合プラズマ質量分析法を用いることにより、精確な多元素同時分析を実現している。この方法を琵琶湖水中の溶存態および懸濁態元素の研究に適応した。琵琶湖の北湖と南湖にわたるさまざまな水域で観測を行い、さらに供給源を明らかにするために琵琶湖畔の雨水ならびに北湖に流入する14河川水についても分析を行った。全観測期間は4年に及んでおり、ひとつの陸水系に関する世界最大級の微量元素データセットが得られている。特に溶存態 Fe, Zn などの季節変化に関するデータは、琵琶湖で初めてのものであるのみならず、世界的にみても貴重である。

琵琶湖水中の懸濁態元素としては、Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, Mn, Fe の挙動を観測している。溶解しにくい Al を外来性の土壌起源懸濁物質の指標として、他の元素を土壌起源画分と自生画分に分けている。自生画分には、プランクトンやその分解生成物からなる生物起源粒子や Mn や Fe の水和酸化物などの自生鉱物が含まれる。水域によらず懸濁態 K, Ti は土壌起源画分が主であり、懸濁態 Mn は水和酸化物画分が主であった。懸濁態 Si, P, S, Fe の画分は、水域の土壌起源粒子量、生物相および酸化還元電位によって大きく変化することを見出している。

湖水、雨水、河川水中の溶存態元素としては、Mg, Al, Si, P, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Zn, As, Sr, Y, W, U の挙動を観測している。懸濁態を併せて観測した Al, Si, P, Ca, Mn, Fe に関する議論は特に興味深い。Al, Mn, Fe は湖水中では主に懸濁態として存在していたが、懸濁態 Al が土壌起源であるのに比べて、懸濁態 Mn はほとんどが水和酸化物画分であった。一方、懸濁態 Fe は大部分が土壌起源であったが、北湖の湖底直上などでは水和酸化物画分が増加した。これらの事実は、

水中の溶存酸素が枯渇していない北湖においても、Mn や Fe の酸化還元が起こっており、それが他の微量元素の循環に大きな影響を及ぼすことを示している。実際、溶存 P, V, Cr, Ni, Zn, As, Y, W, U の分布には、水和酸化物によるスキヤベンジの影響が強く認められた。さらに、溶存態元素の平均滞留時間を推定し、それが湖水中での分布や堆積物への除かれやすさと調和的であることを示している。

本論文はいずれも連名で発表されているが、本人が主体的に貢献したことを確認した。したがって、博士（理学）学位論文として価値のあるものと認定した。さらに、論文内容とそれに関連した口頭試問を行った結果、合格と認めた。