

氏 名	くさ か べ たけ とし 日 下 部 武 敏
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2787 号
学位授与の日付	平 成 19 年 3 月 23 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	工 学 研 究 科 環 境 地 球 工 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	琵琶湖天然有機物質の分子量分布および微量有機汚染物質の収着に関する研究
論文調査委員	(主 査) 教 授 松 井 三 郎 教 授 藤 井 滋 穂 助教授 清 水 芳 久

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、天然有機物質（NOM）の抽出に関して新しい方法論を考案し、また琵琶湖流域を対象にして、NOM の分子量分布および微量有機汚染物質の収着に着目して NOM の特性を調べた成果をまとめたものであって、6 章から構成されている。

第1章は序論であり、本研究の位置付けを明確にするとともに、研究目的、本論文の構成について述べている。

第2章では、本研究の対象流域および対象化学物質について概説し、また天然有機物質（NOM）および関連分野の研究について、NOM 研究の概況、NOM の構造解析、NOM と微量有機汚染物質との相互作用とその評価、NOM 研究の重要性についてまとめて述べている。

第3章では、安定して高回収率の得られる NOM 抽出システムの開発を目的として、逆浸透（RO）膜を用いた NOM 抽出システムを開発し、琵琶湖流域において季節および場所の違いを考慮して実施した琵琶湖 NOM 抽出結果について述べている。本研究では、2つの NOM 抽出システムを開発しており、RO 膜を用いた中型および大型 NOM 抽出システムにより琵琶湖 NOM を抽出した結果、溶存有機炭素（DOC）回収率は、それぞれ $82.2 \pm 6.0\%$ ($n=11$) および $96.6 \pm 9.4\%$ ($n=3$) であった。両システムともに、非常に安定して高回収率で NOM を抽出できるシステムであることを実証している。また、これまで NOM 抽出で課題として残されていた NOM 抽出液からの無機成分の除去、精製方法を新たに考案している。本法では、 BaCl_2 添加、陽イオン交換法、凍結乾燥法を組み合わせることにより、我が国の淡水系において比較的高い濃度で存在する SO_4^{2-} 、 Cl^- 、シリカに対して高除去率を達成している。さらに、本法による DOC 損失は 10.2% であり、実験的に新規精製方法の有効性を示している。

第4章では、NOM 分子量（分布）に着目してサイズ排除クロマトグラフィー（HPSEC）を用いた新規評価手法の確立を行うとともに、起源、季節および場所の異なる複数の NOM を解析した結果、平均分子量、多分散度、分子量分布に違いがあることを明らかにしている。網羅性のある TOC 検出器を採用した HPSEC/TOC 法により、琵琶湖 NOM では生体由来の高分子成分の寄与が大きいことを明らかにした。さらに、琵琶湖 NOM の HPSEC/TOC クロマトグラムは、Suwannee River の有機物や下水二次処理水中の有機物のそれとは大きく異なっていることを見出し、起源の異なる NOM を識別できることを実証している。一方、本研究ではエレクトロスプレーイオン化質量分析装置（ESI-MS）を検出器として組み合わせた HPSEC/ESI-MS 法に対して、複数の操作因子を段階的に変化させて分析条件の探索、最適化を実施して、分析方法の確立を行っている。分子量較正標準物質 PSS および天然多糖類 sodium alginate に対して HPSEC/ESI-MS 法を適用した結果、いくつかのシグナルを（多価）脱プロトン化分子（ $[\text{M}-n\text{H}]^{n-}$ ）として帰属することが可能であった。その際、基本構造や分子量、末端基に関する情報が揃えば比較的容易にシグナルの帰属が行えることを見出している。したがって、NOM 構造解析においても、その基本構造に関する知見の蓄積により、将来的に本法により構造解析が実施できる可能性を示している。

第5章では、化学物質の環境動態および環境リスク評価の観点から、微量有機汚染物質の琵琶湖 NOM への収着特性を明らかにしようとしている。本研究では、微量有機汚染物質として pyrene および pyrene 誘導体の琵琶湖 NOM への収着を蛍光消光法を用いて評価することにより、琵琶湖 NOM の季節変動および空間分布の解明を行っている。その結果、琵琶湖流域の定点において抽出した琵琶湖 NOM では、pyrene の収着係数 (K_{doc}) は 1,200~11,000 L/kgC の範囲で季節変動していることを明らかにしている。その結果、遊離態の pyrene の存在割合は、季節的に約 2.3 倍変動していることを見出している。さらに、琵琶湖流域において最も K_{doc} の差が大きかった地点間では、遊離態の pyrene の存在割合は約 5.3 倍の開きがあることを実験的に示している。

第6章は結論であり、本論文で得られた成果について要約し、今後の検討課題をまとめて述べている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、琵琶湖天然有機物質 (NOM) の分子量分布および微量有機汚染物質の NOM への収着に関して研究した成果についてまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 逆浸透 (RO) を用いた NOM 抽出システムを 2 つ構築し、琵琶湖流域において季節および場所の異なる琵琶湖 NOM の抽出を実施した結果、それらが安定して高回収率で抽出できるシステムであることを実証した。さらに、RO 濃縮液中の無機成分の精製方法を新規に開発し、その有効性を示した。
2. NOM の分子量分布に着目し、評価手法としてサイズ排除クロマトグラフ (HPSEC) 法を採用した。検出器として TOC 計を用いた HPSEC/TOC 法の琵琶湖 NOM への適用により、その分子量分布は、季節変動および地域分布していることが明らかとなり、生物由来成分の寄与が大きいことを見出した。
3. HPSEC の検出器として、UV 検出器およびエレクトロスプレーイオン化質量分析装置 (ESI-MS) を用いた評価手法を新規に開発した。本法を琵琶湖 NOM、国際腐植物質学会参照物質、分子量校正標準物質、多糖類に適用した結果、HPSEC/TOC 法と比べて詳細な NOM 構造情報を得られる手法であること明らかにし、その有効性を示した。
4. 流域圏を対象に、収着係数 (K_{doc}) の季節変動および空間分布に関する報告はほとんどなかったが、本研究により、琵琶湖流域における K_{doc} の変動および分布を実験的に明らかにした。
5. 琵琶湖南湖において通年で pyrene の K_{doc} を評価した結果、1,700~4,000 L/kgC の範囲で季節変動していることを明らかにした。さらに、琵琶湖流域において観られた最も大きな K_{doc} の差は、620 L/kgC ~ 3,800 L/kgC であり、pyrene の遊離態の存在割合は約 5 倍の変動があることを明らかにした。

本論文は、NOM 研究で必要不可欠な NOM 抽出に関する方法論を新たに確立している。また、琵琶湖流域を対象に分子量分布および微量有機汚染物質の NOM への収着の観点から NOM の特性を解明した点に大きな特色があり、学術上、実際に寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 19 年 2 月 19 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。