

論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 (学 術)	氏名	Taiwo Tolulope Ayeni
学位授与の要件	学位規則第4条第①・2項該当		
論 文 題 目 Measurement and Photochemical Dynamics of Reactive Oxygen Species and Chromophoric Dissolved Organic Matter in Japanese Rivers (日本の河川における活性酸素および有色溶存有機物の計測と光化学的動態)			
論文審査担当者			
主 査	教 授	竹田 一彦	
審査委員	教 授	中坪 孝之	
審査委員	教 授	和崎 淳	
審査委員	准教授	岩本 洋子	
審査委員	特任教授	佐久川 弘	
審査委員	教 授	新垣 雄光	
〔論文審査の要旨〕			
<p>本博士論文では、天然水中や大気中で様々な化学物質の酸化還元反応に関与し、多くの物質の動態、運命、収支を決定する活性酸素に焦点を当てて研究を行った。自然太陽光で光化学的に発生する河川水中活性酸素の計測を行い、光化学的生成速度、定常状態濃度、発生源、消失源を明らかにするとともに、それらの発生や消失に関与し、溶存有機物 (DOM) の主要な部分を占める有色溶存有機物 (CDOM) の光学的特性について研究した。</p> <p>第1章では、本論文の研究対象物質である三つの活性酸素、ヒドロキシルラジカル(OH)、一酸化窒素 (NO)、一重項酸素 ($^1\text{O}_2$)、そしてこれらの生成や消失に関与する CDOM について、研究の意義や背景、本研究の目的及び概要を述べている。</p> <p>第2章では、関東から九州までの9つの河川 (国分川、潤井川、庄内川、淀川、大和川、芦田川、黒瀬川、太田川、御笠川) の活性酸素の光化学的生成速度、定常状態濃度を計測した。調査河川は、国分川、大和川、黒瀬川などの汚染が進行している河川と、比較的汚染が少ない太田川、淀川などの両方の河川を含んでいる。OH、NO、$^1\text{O}_2$ の光化学的生成速度は、それぞれ$(13.9-944) \times 10^{-12} \text{ M s}^{-1}$、$(2.76-2610) \times 10^{-12} \text{ M s}^{-1}$、$(9.48-133) \times 10^{-9} \text{ M s}^{-1}$であり、定常状態濃度は、それぞれ$(1.53-16) \times 10^{-16} \text{ M}$、$(10.2-1520) \times 10^{-12} \text{ M}$、$(3.79-53.4) \times 10^{-14} \text{ M}$であった。OH、NO の光化学的生成速度は亜硝酸イオン (NO_2^-) 濃度と相関があり、また $^1\text{O}_2$ は CDOM 濃度と相関があることがわかった。よって河川では OH、NO の主な発生源は NO_2^- の光解離反応であり、$^1\text{O}_2$ は CDOM の光励起と酸素分子との反応であると推定した。他方、消失源は、OH は DOM との反応、揮発性の高い NO は河川から大気への逸散、$^1\text{O}_2$ は水分子との直接反応と、3つの活性酸素で異なることが示された。</p>			

第3章では、5つの河川（国分川、淀川、大和川、黒瀬川、太田川）のCDOMの光学的特性および活性酸素発生／消失への関与について研究した。河川水試料のDOC、CDOMを構成する蛍光性溶存有機物（FDOM）のそれぞれの濃度や波長200～600 nmの範囲の吸光度を求めて、光学的特性を評価した。FDOMは、3次元励起蛍光スペクトルを多変量解析の一つであるPARAFAC解析を用いてCDOM成分の種類や濃度を推定した。その結果、DOC濃度とCDOM濃度に強い相関があり、CDOMがDOMの主要成分であることを確認した。また、汚染が著しい国分川では高分子DOMが多く、汚染の少ない淀川では低分子DOMが多く存在することが明らかとなった。PARAFAC解析より、CDOMの主要成分は、国分川を除く4河川では陸起源の腐植物質（フミン様物質）、トリプトファン様のアミノ酸タンパク質が、国分川では水成起源の腐植物質、多様な有機物から構成される高分子物質、洗剤に含まれる蛍光増白剤であると明らかにした。

また、陸起源の腐植物質およびトリプトファン様のアミノ酸タンパク質は、OHやNO、 $^1\text{O}_2$ の光化学的生成に直接／間接的に関与することが示された。一方、国分川で検出された3つのCDOM成分の活性酸素生成への関与は明確ではなかった。陸起源腐植物質は活性酸素の生成に関与するのみならず、高濃度では消失にも関与することも明らかとなった。

第4章では、日本の河川水中の活性酸素および有色溶存有機物について総合考察を行い、環境科学的意義、提言、今後の展望について述べている。

本博士論文では河川中で光化学的に生成する活性酸素を詳細に計測し、それらの生成／消失に関与する溶存有機物の光学的特性との関連を考察しており、これらの活性酸素の環境化学的動態を議論する上で重要な研究成果であり学術的に価値は高い。

以上、審査の結果、本論文の著者は博士（学術）の学位を授与される十分な資格があるものと認められる。