

論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 (学 術)	氏名	Adebanjo Jacob ANIFOWOSE
学位授与の要件	学位規則第4条第①・2項該当		
論文題目			
Analyses, Dynamics and Fates of Reactive Oxygen Species (ROS) in Natural Waters: Emphasis on Photochemical Reactions (天然水中の活性酸素種の測定、動態、運命—特に光化学反応に関して)			
論文審査担当者			
主 査	教 授	佐久川	弘
審査委員	教 授	中坪	孝之
審査委員	教 授	太田	伸二
審査委員	准教授	竹田	一彦
〔論文審査の要旨〕			
<p>天然水中の活性酸素種、過酸化水素 (H_2O_2)、ヒドロキシルラジカル (OH)、一酸化窒素 (NO)、スーパーオキシド (O_2^-) などは、様々な化学物質の酸化還元反応に関与し、有機物や重金属などの存在濃度や寿命を決定する重要な物質であるが、その濃度や動態に関する情報が十分に得られていない。本研究では、活性酸素種の高感度測定法の開発を行うとともに、広島県河川水および瀬戸内海海水中の活性酸素種の光化学的発生速度、消失速度、濃度、半減期などを測定し、発生源や消失先に関して考察した。</p> <p>第1章は序文であり、本研究の背景、意義、目的が記載されている。</p> <p>第2章は、広島県黒瀬川河川水中の NO および OH の測定結果を述べている。黒瀬川における2013年1月–12月の NO の光化学的生成速度および定常状態濃度はそれぞれ $(0.01-35.4) \times 10^{-10} \text{ M s}^{-1}$ および $(0.02-68.5) \times 10^{-11} \text{ M}$ であった。NO の光化学的生成速度と、NO の発生源である亜硝酸イオン (NO_2^-) との間には正の相関関係があり、NO_2^- から発生した NO は全発生量の平均98%を占めた。NO の寿命は $0.05-1.3 \text{ s}$ であり、上流域から下流域まで変化がなかった。他方、OH の光化学的生成速度、定常状態濃度、寿命はそれぞれ $(0.01-13.4) \times 10^{-10} \text{ M s}^{-1}$、$(0.04-119) \times 10^{-16} \text{ M}$、$0.3-23 \mu\text{s}$ の範囲であった。NO と OH との相互作用はほとんど無視できるものであり、発生する NO の $\leq 0.0011\%$ を OH が消去していた。</p> <p>第3章では、東広島市における2013年1月–12月における雨水中の H_2O_2 と OH の測定および黒瀬川河川水中の H_2O_2 の測定結果を示している。雨水および河川水中の H_2O_2 濃度はそれぞれ $0.03-14.3 \mu\text{M}$ および $0.06-0.3 \mu\text{M}$ であり、夏に高く冬に低かった。H_2O_2 は日射量との相関が高く、雨水で相関係数が $r = 0.79 (p < 0.01)$、河川水で $r = 0.81 (p < 0.01)$ であり、H_2O_2 が光化学的に発生していることが示唆された。河川水の OH の光化学的生成速度は $\sim 10^{-9} \text{ M s}^{-1}$ であり、雨水のそれに比べて一桁高い値であった。OH の発生源として、雨水は H_2O_2 および未同定物質がそれぞれ $0.2-48\%$ および $43-84\%$ の寄与をしており、河川水では NO_2^- が主要発生源 ($49-80\%$) であり、H_2O_2 の寄与は $< 1\%$ であった。</p>			

第4章は、瀬戸内海において2013年9月および2014年6月において海水中のNO濃度と大気中のNO濃度を同時に測定し、大気-海洋間のNOフラックスを求めた。海水中のNOの平均濃度は $1.9 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$ であったのに対し、海上大気中のNOは $5.2 \times 10^{-10} \text{ atm}$ であった。海上での平均風速を 3.2 m s^{-1} とみなすと、海洋から大気へのNOフラックスは $0.22 \text{ pmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ であると見積もられた。したがって、瀬戸内海海水からNOが大気中に年間当たり $1.54 \times 10^6 \text{ g}$ 放出されていると考えられる。

第5章は、海水中の O_2^- の新規測定法の開発について述べている。蛍光試薬3'6'-(diphenylphosphinyl)fluorescein (PF-1)と O_2^- の反応速度定数は、 $(3.2-23.5) \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であり、pH 7.65-8.50でpH依存性がみられた。この試薬と O_2^- を反応させて、反応物をHPLC-蛍光検出器を用いて定量を行った。この方法による海水中 O_2^- の光化学的生成速度の検出限界は 1.78 pM s^{-1} であった。瀬戸内海海水中の2014年6月における O_2^- の光化学的生成速度および定常状態濃度は、それぞれ $10^{-9}-10^{-10} \text{ M s}^{-1}$ および $(0.06-0.3) \times 10^{-10} \text{ M}$ であった。この方法は、濃縮などの前処理を必要とせず、少量の海水(数mL)で O_2^- を迅速に定量できるのが特徴である。

第6章は瀬戸内海表面海水中の活性酸素種 O_2^- , OH, NO, H_2O_2 の2015年6月における測定結果に基づき、これら活性酸素種の相互作用や発生源、消失先に関して考察し、下記の知見が得られた。海水中の溶存有機物から光化学的に発生した O_2^- の27%が H_2O_2 に変換される。また、3%がNOと反応し、消費される。他方、NOの15-21%は O_2^- と反応し消費される。OHによる O_2^- の消費はほとんど無視できる。 NO_2^- は、NOおよびOHの主要発生源である。OHの発生源として、溶存有機物、光フェントン反応、 H_2O_2 も重要である。全溶存有機物の中で、カテキン様物質およびフミン酸様物質からそれぞれ3.2-4.1および3.6-4.8%の O_2^- が発生する。 O_2^- の主要消失先は、銅、鉄などの重金属および溶存有機物である。

第7章は総合討論および今後の課題を述べている。

本論文は、天然水中で様々な化学物質の酸化還元反応に関与する活性酸素種の測定法、濃度、動態に関して広範囲な研究を行っていること、特に O_2^- の高感度測定法を開発し、その発生・消失過程を解明したことが独創的であり、天然水中の化学物質の酸化還元過程や動態に関する研究の発展に資するものである。

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。