

論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 (学術)	氏名	SUNDAY OLUWATOYIN MICHAEL
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, Dynamics and Roles of Lipid Hydroperoxide, Singlet Oxygen and OH Radical in Natural Waters (天然水中の脂質過酸化物, 一重項酸素、OH ラジカルの測定、動態、役割に関する研究)			
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>本論文は、海水や河川水などの天然水中の脂質過酸化物の測定および動態解明、そしてその生成機構に係る活性酸素種、特に一重項酸素 (1O_2) およびヒドロキシルラジカル (OH) の測定および役割解明に関する研究である。天然水中には微量の脂質化合物が溶存し、その酸化分解過程で脂質過酸化物が中間物として生成すると考えられるが詳細は不明である。また、OH や 1O_2 などはさまざまな有機物の酸化分解反応に関与することが知られているが、十分に解明されていない。本論文では、天然水中に存在するこれらの化学種に関して、測定法の開発も含めて動態や役割について研究した。</p> <p>第1章は序論であり、研究の背景、意義、目的について述べている。</p> <p>第2章は、天然水中の脂質過酸化物の測定法の開発に関する研究である。蛍光試薬である Liperfluor を脂質過酸化物と反応させ、生成物を高速液体クロマトグラフィー-蛍光検出法で測定する方法を開発した。この方法を用い、黒瀬川河川水中の濃度を測定した結果、数十 nM レベルで脂質過酸化物が存在することを明らかにした。さらに、脂質過酸化物が光化学的に容易に分解することや、その分解過程で過酸化水素が生成することを明らかにした。</p> <p>第3章は、瀬戸内海海水中の 1O_2 の測定、動態解明に関する研究である。光化学的に生成した 1O_2 を Furfuryl alcohol と反応させ、その反応物を HPLC-紫外検出法で測定することにより、1O_2 の生成速度や定常状態濃度を求めた。瀬戸内海における 1O_2 の光化学的生成速度および定常状態濃度はそれぞれ $10^{-9} \sim 10^{-8} \text{Ms}^{-1}$ および 10^{-14}M レベルであり、大阪湾で最も高く、紀伊水道で最も低かったことを示した。海水中の有色溶存有機物 (CDOM) 濃度を併せて測定した結果、1O_2 との相関が高く、CDOM が 1O_2 の主な生成源であることが推定された。</p> <p>第4章は、日本のいくつかの河川水中の 1O_2 および OH の光化学的生成速度および定常状態濃度を測定した結果を示す。測定対象の河川は、国分川(千葉県)、大和川(奈良県・大阪府)、太田川(広島県)、黒瀬川(広島県)であった。河川水中の 1O_2 および OH の光学的生成速度はそれぞれ $10^{-9} \sim 10^{-8} \text{Ms}^{-1}$ および $10^{-11} \sim 10^{-10} \text{Ms}^{-1}$ であり、また定常状態濃度はそれぞれ $10^{-14} \sim 10^{-13} \text{M}$ および $10^{-17} \sim 10^{-15} \text{M}$ であった。瀬戸内海と同様に、CDOM と 1O_2 との相関が高かった。</p> <p>第5章は、天然水中において脂質の分解、あるいは農薬などの汚染物質の分解への 1O_2 およ</p>			

び OH の関与について反応速度論解析を述べている。これらの化学物質の分解反応においては、 $^1\text{O}_2$ もしくは OH のいずれかが主要な酸化剤として作用することが考えられた。脂質の場合はその疎水性の程度により $^1\text{O}_2$ および OH のいずれかが主の酸化剤として働く。瀬戸内海海中においては、たとえば有機リン系殺虫剤である Diazinon の分解には OH が主な酸化剤として作用し、一方メチル水銀の分解には $^1\text{O}_2$ が主な酸化剤として作用すると予測した。

第 6 章は、 $^1\text{O}_2$ が有する有機物への強い酸化作用を利用して、空気浄化を行う方法の開発に関する研究であり、本研究の目的から二次的に派生したものである。ローズベンガルを塗布したフィルターに可視光 LED を照射することにより、フィルター 1 cm^2 当たり約 1 nmole s^{-1} の $^1\text{O}_2$ を効率的、簡便、安価で発生することに成功した。この方法は、空気中の悪臭物質の除去への適用が期待できる。

第 7 章は、総合討論であり、研究の総括および今後の課題を述べている。

本論文は、天然水中に存在する脂質過酸化物の生成・分解機構を詳細に解析した国内外で最初の論文であり、学術的に価値ある論文といえる。したがって、本論文は天然水中の化学物質の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。