Kobe University Repository : Kernel

PDF issue: 2025-07-01

英国スコットランドにおける水系腐植物質の特性と金属元素との関連性に関する研究

佐藤，元

(Degree)
博士（農学）
(Date of Degree)
2019-09-06
(Date of Publication)
2020-09-01
(Resource Type)
doctoral thesis
(Report Number)
乙第3375号
(URL)
https://hdl.handle.net/20.500.14094/D2003375

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。

（別紙様式３）

論 文 内 容 の 要 旨

氏　　名　　佐藤　元

論文題目（外国語の場合は，その和訳を併記すること。）

英国スコットランドにおける水系腐植物質の特性と金属元素との関連性に関する研究

第一章　緒　論

英国スコットランド地方は高緯度地域に位置し、その嫌気的条件や低温条件のために未分解の植物遺体が数千年以上にわたって堆積して形成された有機質土壌から成る泥炭地が国土の 20%以上を占めている。こうした泥炭地が遍在する流域では、泥炭地からの浸出物、すなわち溶存有機物（Dissolved Organic matter; DOM）が河川や湖沼などに多量に供給されるために、河川や湖沼の水は淡黄色ないし褐色を呈する有色水系であり、他の非有色水系とよばれる水環境よりも DOM 濃度がきわめて高いという特徴を持つ。

DOM は移動性が高いために、地球温暖化問題や気候変動に深く関わる炭素循環プロセスの要として、あるいは、様々な元素や化学物質の移行挙動の担い手として近年盛んに研究されている物質であるが、その機能・役割の多くは DOM の疎水性画分である水系腐植物質(Aquatic Humic Substances; AHS)によるところが大きい。ことに、スコットランドのような有色水系における呈色のほとんどは AHS によるので当地における AHS の研究意義は大きい。しかしながら、AHS は複雑な混合成分の総称であり、また、希薄な有機成分でもあるために質（特性）はもとより量についても十分な情報は得られておらず、その機能性も十分に理解が進んでいるとは言い難いのが実情である。

以上のような背景をもとに、本研究では有色水が広範囲に分布する英国スコットランドを舞台に時空間的に異なる河川・湖沼水を採水し、AHS の濃度分布情報を得ると同時に、AHS 濃度と鉄を代表とする各種溶存元素濃度との関連性をモニタリング分析によって明らかにすることを目的におこなわれた。加えて、現地での AHS の分離濃縮が容易と成る手法を開発し、当地の AHS の化学構造特性と溶存元素との関連性の要因を探ることも目的とした。

第二章　スコットランドにおける水系腐植物質（AHS）の量的特性

スコットランド内の有色水については、沿岸域の DOM の量的情報はあるものの、内陸河川を含めた網羅的情報は見当たらない。しかも、直接 AHS を定量する手法が最近提案されたために、当地における AHS の厳密な量的情報はまだ無い。そこで、スコットランドの南西部から北東部の広範囲にわたる河川・湖沼水について、３つの河川（River Spey、River Lossie、River Laggan）を中心に時節の異なる試験水を採水し、採水地点の概要と現地水質分析情報を得た。また、試験水を日本に輸送し、DOM 濃度、AHS 濃度、$SUVA_{254}$ 値を測定した。その結果、時空間的に大きな差異を持つ試験水（n = 201）において、DOM 濃度は 0.80～36.47 mgC L^{-1} の範囲であり、約半数が 5～10 mgC L^{-1} であること、DOM 中の AHS 割合が 70～80%の試験水が半数以上を占めることが明らかとなった。しかも、大きな時空間的差異があるにも関わらず、DOM 濃度と AHS 濃度には非常に強い相関がみられ（$R^2 = 0.99$, $p < 0.0001$）、DOM に占める AHS の割合は常に一定であることが明らかになった。この割合は他国の調査データに比べて極めて高い値であることが示された。加えて、これまで AHS 割合の指標として汎用されてきた $SUVA_{254}$ 値について調べたところ、AHS 割合と $SUVA_{254}$ 値に有意な正の相関は認められたが既報の値よりも相関係数は低く、$SUVA_{254}$ 値を指標として AHS 割合を見積もることには見直しが必要であることが示された。

第三章　スコットランドにおける水系腐植物質（AHS）と溶存金属元素との関係

AHS は多価の微量金属元素と親和性が強く、水圏における微量金属の移行挙動をコントロールする主要因のひとつであると考えられている。特に英国スコットランドの泥炭地周辺域を流れる河川湖沼水では、第二章に述べたように DOM 中の AHS 割合が著しく高いために、その重要性が高いと考えられる。

そこで、第二章で調査した３河川を含めた 94201 試験水について各種溶存元素濃度と AHS 濃度の関連性を精査したところ、AHS 濃度は Fe と Al 濃度の双方と有意な正の相関を示すことが明らかになった。さらに、これらのデータを河川系別、採水時期別に分別して解析すると、AHS 濃度と Fe 濃度の関係がより強く特徴づけられる傾向が認められ、それぞれの相関係数は分別解析によって高い値となると共に、最小二乗法による相関直線の傾きが最大 12 倍にも及んで異なることが見出された。この結果は、AHS と鉄からなる有機体鉄コンプレックスが鉄の動態に極めて重要な役割を果たしていることを示唆する。こうした違いは、AHS の化学構造特性が河川系や時節によって変動するため、あるいは、気温や地下水位などの季節性を要因とする水文学的影響や水中の浮遊粒子濃度の変動による鉄のスペシエーションの変動に起因する可能性が考えられた。

加えて、DOM 中の AHS 量を表すとして頻繁に利用されてきた $SUVA_{254}$ 値と Fe 濃度の関係、DOM の金属結合親和性を表すと考えられる Fe 濃度/DOM 濃度と $SUVA_{254}$ の関係についての相関は低く、これらのパラメータを評価指標とする上では注意が必要であることが判明した。

第四章　DEAE-セファロースを用いた水系腐植物質(AHS)の新規吸着分離法の開発

第三章のモニタリング研究から、AHS と Fe の間に強い相関関係が認められたが、時節や河川系別に見ると、両者の関係（相関直線の傾き）は必ずしも一定ではなく変動することが見出された。これは AHS の化学構造特性の差異が要因となっている可能性が考えられるが、AHS の化学構造を解析するためには大量の AHS 試料を必要とする。従来用いられてきた DAX-8、PVP、PPL や C18 などの疎水性吸着樹脂は試験水の酸性化前処理を要するため、屋外（現地）での大量採取は困難である。そこで、酸性化前処理を要しない DEAE-セファロース（陰イオン交換樹脂）に着目し、IHSS 頒布の腐植標準粉末試料である Suwannee River FA（SRFA）と Pony Lake FA（PLFA）の溶解液を用いて同樹脂の利用適性を検討した。陸域由来成分に富む芳香族性の高い SRFA と水生微生物由来で脂肪族性が高い PLFA という２つの腐植水試料を用いて検討したところ、1～100mgC/L の広範囲において、いずれの溶解液でも液-樹脂比が炭素 1 mg 当りの水試料に対して樹脂 1mL の条件と吸着時間 1 時間の振とう条件で AHS の樹脂吸着量が過飽和に至らないことが明らかになった。また、水中イオン強度の吸着阻害について調べたところ，海水の 1/100 の塩濃度（約 100mS/m）までなら 95%の高い吸着率を維持することが明らかになった。さらに、1 M NaOH 溶液を 0.5BV カラム通液することで、吸着した AHS の 80%以上を脱着できることも確かめられた。これらの結果から、DEAE-セファロースは

従来使用されてきた疎水性樹脂に代わる吸着固相担体として極めて有用であることが明らかとなった。

次いで、実際の水試料として有色水であるスコットランドの River Lossie 水と Allt a' Chromain River 水、また、非有色水として日本の琵琶湖水を用いて同手法で得られた有色水系 AHS と非有色水系 AHS について ^{1}H NMR 分析による化学構造特性の比較をおこなった。その結果、River Lossie 水 AHS では高い芳香族性が、琵琶湖水 AHS では高い脂肪族性が認められた。

また、River Lossie 水について DAX-8 樹脂で得られた AHS と比較した結果からは、いずれの樹脂による AHS でも類似したスペクトルが得られたが、その一方で、琵琶湖水の DEAE-セファロース AHS では functionalized 脂肪族由来プロトンが明確に多く、DAX-8 AHS では脂肪族由来のプロトンが多い結果となり、両者の類似性は低かった。非有色水系のサンプル分析時には両手法による違いに注意が必要であるものの、少なくともスコットランド河川水のような有色水系試料においては従来法と大差ない結果が得られ、酸性化処理を必要としない新手法の活用が推奨された。

第五章　総合考察：スコットランドにおける水系腐植物質（AHS）の化学構造特性と鉄の関係

第四章で開発した手法を用いて、第二章と第三章で対象とした３河川の中流域から現場にて同法で採取した AHS の ^{13}C NMR 分析をおこなった。その結果、３者の NMR スペクトルは類似していた。第四章での River Lossie 水と Allt a' Chromain River 水の ^{1}H NMR スペクトルの結果が類似していたことや、第二章の DOM 中の AHS 割合が常に一定であったことを鑑みると、少なくともスコットランド有色水の AHS は広範囲において類似した化学構造特性をもつことが示唆された。したがって、第三章で AHS 濃度と Fe 濃度の相関直線の傾きが時節や河川系で変動した理由は AHS 特性の違いによるものではなく、Fe のスペシエーションの変動が大きな要因であることが予想された。

（別紙１）　　論文審査の結果の要旨

氏名	佐藤　元		
論文題目	英国スコットランドにおける水系腐植物質の特性と金属元素との関連性に関する研究		
審査委員	区　分	職　名	氏　　名
	主　査	教授	藤嶽暢英
	副　査	教授	三宅親弘
	副　査	教授	芦田　均
	副　査		
	副　査		印

要　　旨

英国スコットランド地方は高緯度地域に位置し、その気候条件によって泥炭地が国土の 20%以上を占めている。泥炭地が遍在する流域では泥炭地からの浸出物、すなわち溶存有機物（Dissolved Organic matter; DOM）が河川や湖沼などに多量に供給される。DOM はその高い移動性ゆえに、地球温暖化問題や気候変動に深く関わる炭素循環プロセスの要として、あるいは、様々な元素や化学物質の移行挙動の担い手として近年盛んに研究されている。こうした DOM の機能・役割の多くは特に DOM 中の疎水性画分である水系腐植物質(Aquatic Humic Substances; AHS)によるところが大きいとされている。ことに、スコットランドのような有色水系における呈色のほとんどはAHSによるので当地におけるAHSの研究意義は大きい。しかしながら、AHS は複雑な混合成分の総称であり、また、希薄な有機成分でもあるために質（特性）はもとより量についても十分な情報は得られておらず、その機能性も十分に理解が進んでいるとは言い難いのが実情である。以上のような背景をもとに、本研究では有色水が広範囲に分布する英国スコットランドを舞台に時空間的に異なる河川・湖沼水を採水し、AHS の濃度分布情報を得ると同時に、AHS 濃度と鉄を代表とする各種溶存元素濃度との関連性をモニタリング分析によって明らかにすることを目的におこなわれている。加えて、現地における AHS の分離濃縮を容易とする手法を開発し、当地の AHS の化学構造特性と溶存元素との関連性の要因を探ることも目的としている。

第一章の緒論では、AHS の定義、AHS の特性と泥炭地、河川における微量金属に関する背景をレビューし、本研究の目的と方策について論じている。

第二章では、スコットランドにおける AHS の量的特性についての研究をおこなっている。スコットランド内の有色水については、沿岸域の DOM の量的情報はあるものの、内陸河川を含めた網羅的情報は見当たらない。しかも、直接 AHS を定量する手法が最近提案されたために、当地における AHS の厳密な量的情報はまだ無い。そこで、スコットランドの南西部から北東部の広範囲にわたる河川・湖沼水について、３つの河川（River Spey、River Lossie、River Laggan）を中心に時節の異なる試験水を採水し、現地の水質分析情報を得ている。また、試験水を日本に輸送して DOM 濃度、AHS 濃度、$SUVA_{254}$ 値を測定した結果、時空間的に大きな差異を持つ試験水（n = 201）において、DOM 濃度は 0.80～36.47 mgC L^{-1} の範囲であり、約半数が 5～10 mgC L^{-1} であること、DOM 中の 70～80%を AHS が占めるような試験水が半数以上にも及ぶことを明らかにしている。しかも、大きな時空間的差異があるにも関わらず、DOM 濃度と AHS 濃度には非常に強い相関が認められ($R^2 = 0.99$, $p < 0.0001$)、DOM に占める AHS の割合が当地域では常に一定であることを見出している。この割合はこれまでに公表されている他国の調査結果と比べて極めて高い値である。加えて、これまで AHS 割合の指標として汎用されてきた $SUVA_{254}$ 値について調べたところ、AHS 割合と $SUVA_{254}$ 値に有意な正の相関は認められたものの、既報の値よりも相関係数は低く、$SUVA_{254}$ 値を指標として AHS 割合を見積もる際には注意が必要であり、今後見直しが必要であることを提言している。

第三章ではスコットランドにおける AHS と溶存金属元素との関係に関する研究を実施している。AHS は多価の微量金属元素と親和性が強く、水圏における微量金属の移行挙動をコントロールする主要因のひとつであると考えられてきた。そこで、第二章で調査した３河川を含めた 201 試験水について各種溶存元素濃度と AHS 濃度の関連性を精査したところ、AHS 濃度は Fe と Al 濃度の両者と有意な正の相関を示すことを明らかにしている。さらに、これらのデータを河川系別、採水時期別に分別して解析すると、AHS 濃度と Fe 濃度の関係がより強く特徴づけられ、それぞれの相関係数は分別解析によって高い値となると共に、最小二乗法による相関直線の傾きが最大 12 倍にも及んで異なることを見出している。この結果は、AHS と鉄からなる有機態鉄コンプレックス形成が鉄の移行挙動に極めて重要な役割を果たしていることを示唆している。こうした違いは、AHS の化学構造特性が河川系や時節によって変動するため、あるいは、気温や地下水位などの季節性を要因とする水文学的影響や水中の浮遊粒子濃度の変動による鉄のスペシエーションの変動に起因する可能性を考察している。加えて、DOM 中の AHS 割合の指標として汎用されてきた $SUVA_{254}$ 値と Fe 濃度の関係、DOM の金属結合親和性を表すと考えられる Fe 濃度/DOM 濃度と $SUVA_{254}$ の関係についての相関は低く、これらのパラメータを評価指標とする上では注意が必要であることを明らかにしている。

第四章では AHS の新規分離法の開発をおこなっている。第三章の結果において、AHS と Fe との強い相関関係は、時節や河川系別に見ると変動することが見出された。これは AHS の化学構造特性の差異が要因である可能性が高いが、その化学構造特性を解析するためには大量の AHS 試料を必要とする。従来法による疎水性吸着樹脂（DAX-8、PVP、PPL や C_{18} など）は試験水の酸性化前処理を要するため、屋外（現地）での大量採取は困難である。そこで、酸性化前処理を要しない DEAE-セファロース（陰イオン交換樹脂）に着目し、IHSS 腐植標準粉末試料である Suwannee River FA（SRFA）と Pony Lake FA（PLFA）の溶解液を用いて同樹脂の利用適性を検討した。陸域由来成分に富む芳香族性の高い SRFA と水生微生物由来で脂肪族性が高い PLFA という２つの腐植水試料で検討したところ、1～100 mgC L^{-1} の広範囲において、1 mgC の水試料に対して樹脂 1mL の液-樹脂比条件で、また、1 時間の振とう条件で AHS の樹脂吸着量が過飽和に至らないことを、更に、海水の 1/100 の塩濃度（約 100 mS m^{-1}）までなら 95%の高い吸着率を維持し、共存イオンの吸着阻害の影響を受けないことを明らかにしている。加えて、吸着した AHS の 80%以上を脱着できることも確かめられ、DEAE-セファロースが吸着固相担体として極めて有用であることを明らかにしている。次いで、実際の水試料として有色水であるスコットランドの River Lossie 水と Allt a' Chromain River 水、また、非有色水として日本の琵琶湖水を用いて同手法で得られた有色水系 AHS と非有色水系 AHS の ^1H NMR スペクトル解析をおこなった結果から、River Lossie 水 AHS では高い芳香族性が、琵琶湖水 AHS では高い脂肪族性が認められた。続いて同樹脂と DAX-8 樹脂とで得られた AHS を比較した結果、非有色水系のサンプル分析時には両樹脂による違いに注意が必要であるものの、少なくともスコットランド河川水のような有色水系試料においては従来法と類似した結果が得られ、酸性化処理を必要としない新手法の活用を推奨している。

第五章では第二章から第四章で得られた成果をもとに、^{13}C NMR 分析の結果を加えてスコットランドにおける AHS の化学構造特性と鉄の関係を総合的に考察している。本研究の代表３河川の中流域における ^{13}C NMR スペクトルが類似していたこと、第四章における River Lossie 水と Allt a' Chromain River 水の ^1H NMR スペクトルが類似していたこと、第二章の DOM 中の AHS 割合が常に一定であったことを鑑み、少なくともスコットランド有色水の AHS は広範囲において類似した化学構造特性をもつことを示唆している。したがって、第三章において AHS 濃度と Fe 濃度との相関直線の傾きが時節や河川系で変動した理由は AHS の化学構造特性の違いによるものではなく、Fe のスペシエーションの変動が大きな要因であることを予想し、水文学的知見と Fe のスペシエーションの関係に着目して研究することの有意性を提唱している。

本研究は英国スコットランドにおける水系腐植物質について、その量的および質的特性を網羅的に研究し、金属元素との関連性についても研究したものであり、土壌学、陸水学はもとより、生態学や環境科学の分野についての重要な知見を得たものとして価値ある集積であると認める。

よって学位申請者の佐藤　元は、博士（農学）の学位を得る資格があると認める。