



岐阜大学機関リポジトリ

Gifu University Institutional Repository

東海地方の沿岸および海洋における微量有機物の水循環に関連した化学的研究 -
揮発性有機物質を中心に -

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2010-12-06 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 石川, 創 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12099/3125

氏名(本国籍)	石川 創 (愛知県)
学位の種類	博士(農学)
学位記番号	農博乙第108号
学位授与年月日	平成18年3月13日
学位授与の要件	学位規則第3条第2項該当
学位論文題目	東海地方の沿岸および海洋における微量有機物の水循環に関連した化学的研究—揮発性有機物質を中心に—
審査委員会	主査 静岡大学 教授 衛藤 英男 副査 静岡大学 助教授 轟 泰司 副査 岐阜大学 教授 篠田 善彦 副査 信州大学 教授 茅原 紘

論文の内容の要旨

本論文は、東海地方の沿岸および海洋における微量有機物の水循環に関連した化学的研究で、伊勢湾や三河湾に流入する河川の揮発性有機物質(VOCs) 21種類の調査と駿河湾海洋深層水の有機物質について調査し、次のような結果を得たものである。

1 愛知県における河川および海域のトリハロメタンの濃度分布

伊勢湾や三河湾(衣浦湾、渥美湾)および湾に流入する河川でトリハロメタン4物質を含むVOCs21物質を調査した。愛知県の汚染の進んだ海域や河川域のトリハロメタンも東京湾や大阪湾など汚染の進んだ閉鎖性の内湾や流入河川のトリハロメタンと同レベルに達していることがわかった。クロロホルムは、山間部の池や上流河川を除く多くの地点で、ほぼ年間を通じて海域でも河川でも高い頻度と濃度で検出され、その起源の多様性を裏付ける結果となった。一方、プロモホルムは下水処理場と製紙工場の放流水が流入する地点や海水の影響を受ける地点以外は河川ではほとんど検出されず、都市大気中濃度もクロロホルムと比べてはるかに低濃度であるにもかかわらず、海域ではクロロホルムに次ぐ頻度と濃度で検出された。プロモホルムは、他のVOCsや水質汚濁項目(COD、TN)とも相関が見られず、汚濁した海域で水温の高い夏季に盛んに生成しているものと思われた。さらにプロモホルムは表層で高濃度となるクロロホルムとは異なり、その汚染が水中にまで及んでいることを確認できた。海藻類は臭素化トリハロメタンを生産し、海藻類の生殖を含む生物活動に関係しているとする研究報告もあり、汚染の進んだ沿岸海域では、すでに人為活動によってもたらされた臭素化トリハロメタンが生物活動に影響を及ぼしていることが懸念された。

2 伊勢湾湾奥部と当該海域へ流入する都市河川水中のVOCsの特徴

産業活動が盛んな後背地を有する伊勢湾では、湾奥部を中心にVOCs15物質が検出された。これらのVOCsの多くは、相互にまた水質汚濁項目と相関(正)が強いので、主に河川等の水に運ばれて、河川水中では懸濁物質にも吸着する形で湾内に流入し、ま

た流入量は、河川の水量が増える夏季が最大となり、他の季節は河川の水量にかかわらずほぼ一定であることがわかった。湾奥部で検出された VOCs は、ベンゼンやトルエンなどの芳香族成分や環境中で二次的に生成していると思われるプロモホルムや *cis*-1,2-ジクロロエチレンを除けば、河川から流入する VOCs とは逆に冬季に検出頻度や濃度が高くなる傾向があり、都市大気との相互作用による影響が大きいものと思われた。なお、1,2-ジクロロエタンは他とは異なる起源、主として大気由来で海水に移っているものと思われた。*cis*-1,2-ジクロロエチレンは河川水からクロロホルムとジクロロメタンに次いで多く検出され、湾内でも河川水の流入地点に近い地点で高い頻度で検出された。*cis*-1,2-ジクロロエチレンが汚濁の進んだ河川の嫌氣的な底泥や土壌中で生成し、水経路で湾内にもたらされていることが示唆された。

3 駿河湾から汲み上げた海洋深層水中の日本杉由来のジテルペン、サンダラコピマリノールの単離

海域には、陸域から河川などを經由して有害な化学物質ばかりでなく様々な有用物質も流入している。そこで、後背に広大な山林地域を有する駿河湾で採取した深層水中の森林由来の微量有機物質の探索を行った。駿河湾の水深 687 m から採取した深層水 483 リットルの濃縮抽出物からスペクトル分析によって、1.1 mg のサンダラコピマリノールと 0.7 mg の β -シトステロールも単離同定できた。サンダラコピマリノールは 8 月から 11 月および 5 月から 9 月の海水から 2 回単離できた。単離したサンダラコピマリノールにも日本杉と同じ臭気があり、抗菌性があった。深層水からのサンダラコピマリノールの単離は、山岳と海洋との関係を示す最初のもので、この単離物質は種属学的起源や、まだあまり知られていない海水中の有用有機物質についての情報を提供してくれるものと思われた。

審 査 結 果 の 要 旨

本研究論文は、東海地方の沿岸および海洋における微量有機物の水循環に関連した化学的研究で、伊勢湾や三河湾に流入する河川の揮発性有機物質 21 種類の調査と駿河湾海洋深層水の有機物質について調査し、それらの結果を論述したものである。

本論文の公開学位論文発表会は、審査委員会全員を含む関連教員、学生の出席のもと、平成 18 年 1 月 27 日午後 1 時より、静岡大学農学部において実施した。発表後、直ちに審査委員会を開催し、論文内容を中心に審査した。

本論分の構成・審査結果は以下のとおりである。

伊勢湾や三河湾（衣浦湾、渥美湾）等とその湾に流入する河川についてトリハロメタン 4 物質を含む VOCs 21 物質の調査をした。愛知県内の汚染の進んだ海域や河川域のトリハロメタンは東京湾や大阪湾などの汚染が進んだ閉鎖性の内湾および流入河川におけるトリハロメタンと同レベルに達していることがわかった。クロロホルムは、山間部の池や河川上流以外の多くの地点で、ほぼ年間を通じて海域でも河川でも高い頻度と濃度で検出されるため、その起源の多様性が裏付けられた。一方、プロモホルムは河川では下水処理場と製紙工場の放流水が流入する地点と海水の影響を受ける地点以外ではほとんど検出されない。また、都市大気中濃度もクロロホルムと比べてはるかに低濃度であるにもかかわらず、海域ではクロロホルムに次ぐ頻度と濃度で検出された。ゆえに、プロモホルムは、他の VOCs や水質汚濁項目（COD、T-N）

とも相関が見られないが、汚濁した海域で水温の高い夏季に盛んに生成しているものと思われた。さらにプロモホルムは表層で高濃度となるクロロホルムとは異なり、その汚染が水中にまで及んでいることを確認できた。また、産業活動が盛んな後背地を有する伊勢湾では、湾奥部を中心に VOCs15 物質が検出された。これらの VOCs の多くは、また水質汚濁項目と相関（正）が強いので、主に河川水中では懸濁物質にも吸着する形で湾内に流入し、また流入量は、河川の水量が増える夏季が最大となるが、他の季節は河川の水量にかかわらずほぼ一定であることがわかった。湾奥部で検出された VOCs は、ベンゼンやトルエンなどの芳香族成分や環境中で二次的に生成していると思われるプロモホルムや *cis*-1,2-ジクロロエチレンを除けば、河川から流入する VOCs とは逆に冬季に検出頻度や濃度が高くなる傾向があり、都市大気との相互作用による影響が大きいものと思われた。*cis*-1,2-ジクロロエチレンは河川水からクロロホルムとジクロロメタンに次いで多く検出され、湾内でも河川水の流入地点に近い地点で高い頻度で検出された。さらに、海域には、陸域から河川などを經由して有害な化学物質ばかりでなく様々な有用物質も流入している。そこで、後背に広大な山林地域を有する駿河湾で採取した深層水中の森林由来の微量有機物質の探索を行った。駿河湾の水深 687 m から採取した深層水の濃縮抽出物からサンダラコピマリノールと β -システロールも単離同定できた。深層水からのサンダラコピマリノールの単離は、山岳と海洋との関係を示す最初のもので、この単離物は種属学的起源や、まだあまり知られていない海水中の有用有機物質についての情報を提供してくれるものと思われた。

以上のように、本研究は東海地方の沿岸および海洋における微量有機物の水循環に関する化学物質の量と起源について明らかにしたもので、本研究によって得られた知見は、関連分野に新しい情報を与えるもので、今後の環境科学、環境分析への発展が期待される。

以上を踏まえ、審査委員全員一致で、本論分が岐阜大学大学院連合農学研究科の学位論文として十分価値あるものと認めた。

[基礎となる学術論文]

1. 愛知県における海域および河川のトリハロメタンの濃度分布、石川 創、日本化学会誌、1999(4), 267-273(1999).
2. 伊勢湾内奥部と当該海域へ流入する都市河川水中の揮発性有機化合物の特徴、石川 創、環境科学会誌、14(6), 609-618(2001).
3. A diterpene, sandaracopimarinol, produced by Japanese cedar and found from the deep seawater pumped up from the Suruga bay, ISHIKAWA Hajime, MATSUURA, Yuki, YUNOKIHARA, Rumi, MOCHIZUKI, Ryosuke, KULKARNI, Aditya, SUZUKI, Yoshimi, and ETOH, Hideo, Deep Ocean Water Research, 6(1), 2005, in press.

[既発表学術論文]

1. 9-Oxo-neoprocumamol from Curcuma aromatica (Zingiberaceae) as an attachment inhibitor against the blue mussel, Mytilus edulis galloprovincialis, ETOH, Hideo, KONDOH, Takeyoshi, YOSHIOKA, Nahoko, SUGIYAMA, Kimio, ISHIKAWA, Hajime, and TANAKA, Hitoshi, Biosci.

- Biotechnol. Biochem., 67(4), 911-913(2003).
2. Quenching of peroxynitrite by lycopene in vitro, YOKOTA, Tadashi, OHTAKE, Teturo, ISHIKAWA, Hajime, INAKUMA, Takahiro, ISHIGURO, Yukio, TERAO, Junji, NAGAO, Akihiko, and ETOH, Hideo, Chemistry Lett., 33(1), 80-81(2004).
 3. Anti-oxidative compounds in barley tea, ETOH, Hideo, MURAKAMI, Kazushi, YOGO, Tokiyasu, ISHIKAWA, Hajime, FUKUYAMA, Yoshiyasu, and TANAKA, Hitoshi, Biosci. Biotechnol. Biochem., 68(12), 2616-2618(2004).
 4. 排水中の色素の分析、石川 創、環境と測定技術、18(3), 27-32(1991).
 5. 電気加熱金属炉原子吸光法による河川水に含まれる鉛の直接定量の検討、石川 創、環境と測定技術、26(6), 10-14(1999).
 6. 河川の懸濁物質に含まれる鉛の分析、石川 創、環境と測定技術、26(9), 65-68(1999).
 7. トンネルを通過する新幹線列車からの低周波音、石川 創、環境と測定技術、29(4), 61-65(2002).