

## 京都工芸繊維大学

氏名	ふせ やすろう
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	博乙第172号
学位授与の日付	平成21年3月25日
学位授与の要件	学位規則第3条第4項該当
学位論文題目	酸性降下物による山の土壤酸性化とアルミニウムのスペシエーションに関する研究
審査委員	(主査)教授 山田 悅 教授 村上 章 教授 川瀬徳三 教授 柄谷 肇

### 論文内容の要旨

酸性雨など酸性降下物は、森林土壤生態系や湖沼など水環境にも影響を与えるため世界的に注目され、日本においても森林被害が顕在化している。森林衰退の原因は酸性雨だけでなく、ガス状酸性物質や光化学オキシダントなど酸化性ガスが複合したものと考えられているが、大気や雨水中での酸化性物質の挙動や酸性雨生成への影響はほとんど明らかではない。

申請者は、開発したパッシブサンプラー法を用いて、大気環境における酸性汚染物質( $\text{NO}_2$ 、 $\text{SO}_2$ )及び酸化性ガスのオゾン濃度を測定し、その動態解析を行った。過酸化水素など過酸化物の分離定量法を開発し、大気及び雨水中における動態、生成機構及び酸性雨生成への影響を明らかにした。比叡山など京都盆地周辺における山の土壤の BC/Al 比の低下などから山の土壤緩衝能の低下が推測された。土壤緩衝能の低下により増加するアルミニウムイオンのスペシエーション法を開発し、土壤及び環境水中におけるアルミニウムの化学形態を明らかにした。

学位論文は、3章より構成されている。

1章では、開発した小型で電源が必要でないため広域的に多地点同時定量が可能なパッシブサンプラー法を用い、大気環境における酸性汚染物質( $\text{NO}_2$ 、 $\text{SO}_2$ )及び酸化性ガスのオゾン濃度を測定し、山間部での標高分布や季節変化など動態解析を行い、その発生源を評価している。過酸化水素が酵素ペルオキシダーゼ存在下で p-ヒドロキシフェニル酢酸と反応し、蛍光二量体を生成することを用いた蛍光定量法により、環境中での過酸化水素の挙動や生成機構を明らかにしている。過酸化水素に加えて有機過酸化物の分離定量法を開発し、大気及び雨水中におけるこれら過酸化物の動態と生成機構、並びに酸性雨生成への影響を示している。

2章では、比叡山の異なる標高の土壤を、2000～2004年に採取して土壤 pH 及び化学成分の標高分布、季節変化及び経年変化を求め、土壤 pH は標高 350m 付近と 550～650m 付近で pH3.5～4.0 と他の標高より低く、BC/Al モル濃度比も低い値をとることを見出した。比叡山において、1994年の土壤 pH 値は標高により大きな違いが認められ、2000年は 1994 年よりやや高い値を示したが、2003 年は 2000 年より低下した。一方、BC/Al 比は 1994 年より 2000 年の方が低く、2003 年はすべての標高で 3.0 以下と非常に低い値を示したことから、土壤緩衝能の低下が推測される。京都盆地を囲む山の土壤緩衝能の低下には乾性沈着と湿性沈着両方の影響が大きいと結論づけている。

3章では、イオン交換体によりアルミニウムを化学形態別に分離後、ルモガリオンとアルミニウムの蛍光反応を用いたフローインジェクション分析法で測定することにより、土壤浸出水中アルミニウムのスペシエーションを可能としている。pH3~5では、強力チオノン交換体を用いてAl有機錯体(アニオン種)を分離でき、pH5付近では、強力チオノン交換体と弱力チオノン交換体を用いて(i)Al<sup>3+</sup>, Al-OH錯体、(ii)Al有機錯体(カチオン種)、(iii)Al有機錯体(アニオン種)の3種類に分離できる。土壤中では水溶性アルミニウムのほとんどがフミン物質と結合して有機錯体として存在しているため、植物への毒性が緩和されていることを明らかにしている。ルモガリオンの基本骨格であるトリヒドロキシアゾベンゼン基を有す5'-Chloro-5-dodecyl-2,4,2'-trihydroxyazobenzene(CDTA)を合成し、疎水性樹脂(XAD-4)に担持したCDTA樹脂を調製し、環境水中の微量アルミニウムを選択的に濃縮することに成功している。CDTA樹脂によるカラム濃縮法とイオン交換体による化学形態別分析法を組み合わせて環境水中の微量アルミニウムのスペシエーションを行い、琵琶湖水では約50%がアルミニウム有機錯体(アニオン種)として存在することを明らかにしている。

以上のように、申請者は、大気環境における酸性ガス及び酸化性ガスの測定法を開発し、その動態や発生源解析を行い、酸性雨生成への影響を明らかにした。比叡山など京都盆地周辺における山の土壤のBC/Al比の低下から山の土壤緩衝能の低下を推測し、増加するアルミニウムイオンのスペシエーション法を開発し、土壤及び環境水中におけるアルミニウムの化学形態を明らかにした。

これらの結果は、環境科学から環境工学、環境政策にわたる広範な分野に対し極めて価値ある知見を提供するものである。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は、開発したパッシブサンプラー法を用いて、大気環境における酸性汚染物質(NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>)及び酸化性ガスのオゾン濃度を測定し、その動態解析を行った。過酸化水素など過酸化物の分離定量法を開発し、大気及び雨水中における動態、生成機構及び酸性雨生成への影響を明らかにした。比叡山など京都盆地周辺における山の土壤のBC/Al比の低下などから山の土壤緩衝能の低下が推測された。土壤緩衝能の低下により増加するアルミニウムイオンのスペシエーション法を開発し、土壤及び環境水中におけるアルミニウムの化学形態を明らかにした。これらの結果は、環境科学から環境工学、環境政策にわたる広範な分野において極めて意義深く、寄与するところが大である。

なお、本研究の成果は、レフェリー制度のある学術雑誌に投稿されて、7報が掲載され1報が印刷中である。申請者は、8報の内2報において筆頭著者となっている。

1. Etsu Yamada, Mitsuo Kimura, Kenichi Tomozawa, Yasuro Fuse and Takeshi Yamada, "Behavior and Origin of Atmospheric NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> in Mountains around the Kyoto Basin", Bull. Chem. Soc. Jpn., **2000**, 73, 1291-1297.
2. Etsu Yamada, Kenichi Tomozawa, Yuuki Nakanishi and Yasuro Fuse, "Behavior of Hydrogen Peroxide in the Atmosphere and Rainwater in Kyoto, and its Effect on the Oxidation of SO<sub>2</sub> in Rainwater", Bull. Chem. Soc. Jpn., **2002**, 75, 1385-1391.

3. Etsu Yamada, Takayuki Hiwada, Takashi Inaba, Motoaki Tokukura, and Yasuro Fuse, "Speciation of Aluminum in Soil Extracts Using Cation and Anion Exchangers Followed by a Flow-Injection System with Fluorescence Detection Using Lumogallion", *Anal. Sci.*, **2002**, 18, 785-791.
4. Yasuro Fuse, Takeshi Yamada, and Etsu Yamada, "Preconcentration of Trace Aluminum from Environmental Waters with 5'-Chloro-5-dodecyl-2,4,2'-trihydroxyazobenzene-impregnated Macroporous Resin", *Anal. Sci.*, **2004**, 20, 177-181.
5. Etsu Yamada, Yoshiaki Nishimura, You Furuya, Song-Nan Huang, and Yasuro Fuse, "Effects of an Eruption on Miyake Island on the Behavior of Air pollutants and Chemical Components of Rainwater in Kyoto", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2004**, 77, 497-503.
6. 黄 松南, 布施泰朗, 山田 悅 : 大気・雨水中過酸化水素及び有機過酸化物の定量と動態解析, *分析化学*, **2004**, 53(9), 875-881.
7. Etsu Yamada, Sinichi Funoki, Yuko Abe, Shigekazu Umemura, Daisuke Yamaguchi and Yasuro Fuse, "Size Distribution and Characteristics of Chemical Components in Ambient Particulate Matter", *Anal. Sci.*, **2005**, 21, 89-94.
8. 布施泰朗, 菅森岳弥, 山田 武, 山田 悅 : 京都盆地の山における土壤緩衝能の経年変化 (1992 - 2004) , **2009**, *分析化学*、印刷中