

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※	第	号
------	---	---	---

氏 名 三歩一 孝

論 文 題 目 High-precision Measurements on Triple Oxygen
Isotopes of Water and Dissolved Inorganic Phosphate

(水および溶存無機態リン酸の高精度三酸素同位体組成定量)

論文審査担当者

主 査 名古屋大学大学院環境学研究科 角皆 潤 教授

副 査 名古屋大学大学院環境学研究科 中川 書子 准教授

副 査 名古屋大学大学院環境学研究科 植村 立 准教授

副 査 名古屋大学大学院環境学研究科 長田 和雄 教授

論文審査の結果の要旨

別紙 1-2

リン酸は、DNA や ATP を構成するなど生物にとって必須の物質であるが、一般の水環境中の存在量は $1 \mu\text{mol/L}$ 前後と極めて少ないため、各水環境の一次生産（光合成）を律速する栄養塩として極めて重要である。例えば、人為的なリン酸資源の局在化は、水環境の富栄養化や栄養塩バランス（N/P バランス）の崩壊を引き起こすため、生態系の破壊につながる危険性もある。そのため、環境変化の現状把握や予測、修復を実現する上で、各水環境下におけるリン酸循環の理解が必要不可欠となっている。従来の研究では、各水環境に対するリン酸の主要負荷源推定の指標としてリン酸の酸素同位体比（ $\delta^{18}\text{O}$ ）が活用されてきた。しかし、リン酸の主要負荷源の $\delta^{18}\text{O}$ 変動範囲が相互重複しているとか、水圏生物中の有機態リンの再無機化に由来するリン酸の $\delta^{18}\text{O}$ の推定が困難といった問題が明らかになり、指標として一般化していなかった。本論文は、これらの問題を克服する新指標として、リン酸の三酸素同位体組成（ $\Delta^{17}\text{O}$ ）に着目した。そして、水環境中のリン酸の $\Delta^{17}\text{O}$ を高確度かつ高精度で定量する分析システムの開発と、天然試料中のリン酸の $\Delta^{17}\text{O}$ 分析を実現し、その負荷源推定の指標としての有用性について論じている。なお、水環境中のリン酸の $\Delta^{17}\text{O}$ を定量した研究は過去に報告されておらず、本論文が世界初の報告である。

本論文では、まず、水試料中のリン酸を Ag_3PO_4 として回収する前処理手法を研究し、開発した。次に、回収した Ag_3PO_4 を密閉容器内で強還元剤（ BrF_5 ）と 250°C で一時間反応させて定量的に O_2 化する反応系を確立した。発生した O_2 は、沸点差を利用して反応副生成物から分離・精製し、拡散導入型の質量分析計で $\delta^{17}\text{O}$ と $\delta^{18}\text{O}$ を同時測定した。確度の校正には、近年珪酸塩の高確度 $\Delta^{17}\text{O}$ 分析などで用いられている VSMOW-SLAP スケールへの正規化を行った。具体的には、三種類の同位体比既知の H_2O ラボ標準を用意して、リン酸と同じ手法で定量的に O_2 化し、質量分析することで VSMOW-SLAP スケールへの正規化方程式を導出した。そして確度の検証を目的として、 H_2O （GISP）や珪酸塩（NBS28、JFB）などの国際標準物質を O_2 化して質量分析し、先行研究で報告されている VSMOW-SLAP スケールの $\delta^{18}\text{O}$ および $\Delta^{17}\text{O}$ と誤差範囲で一致することを確認した。また、精度の検証を目的に、ラボ標準の Ag_3PO_4 を三種類用意してそれぞれ繰り返し分析し、分散（ 1σ ）が 9×10^{-6} から 20×10^{-6} という極めて高い精度で $\Delta^{17}\text{O}$ 定量が実現できることを確認した。さらに、前処理前後で水試料中のリン酸の $\Delta^{17}\text{O}$ に有意差が見られないことを確認し、高確度および高精度で水環境中のリン酸の $\Delta^{17}\text{O}$ が分析できることを確認した。

本論文で開発した分析システムを用いて、都市河川である愛知県天白川で採取した河川水と、流域の下水処理場から放出される排水、さらに市販の化学肥料についてリン酸の $\Delta^{17}\text{O}$ を定量した。その結果、河川水中のリン酸の $\Delta^{17}\text{O}$ には、およそ 70×10^{-6} の相互変動が試料間で観測された。低い $\Delta^{17}\text{O}$ を示すリン酸は、下水処理場や化学肥料といった人為起源に直接由来するリン酸と考えられる。一方で、高い $\Delta^{17}\text{O}$ を示すものは、河川水（ H_2O ）の $\Delta^{17}\text{O}$ を反映したものと推定され、水圏生物中の有機態リンの再無機化に由来するリン酸であると結論した。各負荷源間で $\Delta^{17}\text{O}$ に有意差があったことや河川水中のリン酸の $\Delta^{17}\text{O}$ が大きく変動したことから、 $\delta^{18}\text{O}$ のみを指標とした従来の研究では困難であった各負荷源の混合割合の定量化が、 $\Delta^{17}\text{O}$ を指標に併用することで実現可能となった。さらに本論文の観測結果から、河川水中の全リン酸に対する水圏生物の再無機化由来のリン酸の寄与率が、排出源からの距離や、河川水中の生物活動の大きさと連動して変動している可能性が高いことが示された。これは、都市河川水中における生物活動に関する近年の知見と比較して、整合的な結果であった。

以上より、本論文は、リン酸の $\Delta^{17}\text{O}$ を指標として活用することで、 $\delta^{18}\text{O}$ を指標に用いた従来法に内在していた諸問題を克服し、河川水中におけるリン酸の動的循環が定量化できることを明らかにし、水環境におけるリン酸循環像の理解に直結する重要な貢献をした。よって、本論文の提出者である三歩一孝氏は、博士（理学）の学位を授与される資格があると判定した。