

(別紙様式第3号)

学 位 論 文 要 旨

氏名: 長谷川 政江

題目: 小野湖(ダム湖)堆積物のキャラクタリゼーションとフルボ酸の
カルシウム錯化能力に関する研究

**(Study on Characterization of Sediment from Dammed Lake Ono using
Soil Scientific Method and Calcium Fluvic Acid Complexing
Abilities)**

【はじめに】

山口県宇部市にある小野湖は、上水道、工業用水、農業用水、発電用水の水源および洪水調整を目的として、カルスト台地を上流に持つ厚東川水系の本流の厚東川と、支流の大田川の合流点において、1950年に建設された多目的の富栄養化したダム湖であり、流入水量は厚東川の方が大田川より2-4倍多い。湖水滞留時間は非常に短く、17.5日で1回交換する。

ところで、小野湖水質の特徴は、カルスト台地の影響を受けるため、カルシウム濃度が高い(Ca^{2+} 濃度として20-25mg/l)。また、建設後67年を経過しているため、大量の堆積物が蓄積していること、人為的富栄養化現象が誘発されていることなど深刻な問題を抱えている。

富栄養化現象のメカニズムを解析するために行われた湖沼堆積物からのリンの溶出に関する研究は数多くあるが、その研究結果は湖水側に偏向された環境化学的な考察が多い。また、湖水の水温成層形成期の深水層における嫌気的環境下からの鉄態リンの溶出に関するものが重要視されており、堆積物そのものの理化学的性や腐植組成などに視点を置いた土壌科学的な観察が殆ど行われていないのが現状である。

例えば、小野湖堆積物は、集水域にあるカルスト台地由来の土壌の影響を顕著に受けている可能性があるため、このカルシウムの影響を見極めることも必要となる。また、腐植物質と富栄養化現象との関連、つまり堆積物からのリンの溶出メカニズムを腐植物質との関係から見出すことも必要となる。還元環境下における湖沼堆積物からのリンの溶出については、鉄態リンが最も多く溶出するが、ダム湖でのモニタリングでは、還元層で溶出しても、酸化層になるとまた共沈する現象が見られ、生物利用性が高くないと指摘されている。一方、好気的環境下では、堆積物中の腐植物質であるフルボ酸がキレート作用によって、カルシウム態リンからリンを溶出することが示唆されている。しかしながら、カルシウム-フルボ酸錯体が形成されている証拠はなく、またその錯体がどの程度の強さで結合しているかの情報は全く見当たらない。

そこで、本研究では、小野湖をモデル湖沼として選択し、小野湖堆積物自体の理化学的性質、リンの存在形態、腐植物質の形態、フルボ酸の有機化学的性質について土壌科学的手法を用いて解析した。また、湖沼堆積物からのリンの溶出に関するフルボ酸の役割を明確にするため、カルシウム-フルボ酸錯体の形成の証拠を得ると共にその錯化能力を明らかにした。

【結果】

第2章において、土壌科学的手法を用いて、小野湖堆積物の理化学性、腐植組成、X線回折による粘土鉱物組成および ^{13}C -NMR分析によるフルボ酸の有機化学的性質について解析した。この研究の過程において、堆積物が流入する土壌の影響及び湖沼内での続成作用を受けて独自の性質を有すると推察されたので、湖沼堆積物と生成・存在環境の異なる畑土壌と比較することで、ダム湖堆積物の特徴づけを行った。その結果、堆積物が小野湖上流に位置する秋吉台カルスト台地から流入したCaおよび土壌粒子の影響を強く受けていること、土壌と堆積物間との間において諸性質が類似していることが明らかになった。

第3章では、富栄養化現象に影響与えると推察されるリンの堆積物中における存在形態、また、リンの溶出機構への関連性が示唆されている腐植物質の存在形態について解析した。その結果、腐植物質のうちフルボ酸の含有量が多く、またカルシウム態リンの含有量が多いことが明らかにされた。

第4章では、腐植物質中で、カルシウム態リンからのリン溶出に関与するといわれているフルボ酸がカルシウムと錯体を形成しているか、カルシウム飽和ゲルカラムを用いた反応クロマトグラフィーで検討した。なお、国際腐植物質学会（IHSS）で本来フルボ酸と定義されていなかったAmberlite XAD-8樹脂非吸着の親水性フルボ酸画分が湖沼堆積物からの溶出に最も関与していることが初めて明らかにされた。また、分子量1500D以下の低分子量フルボ酸の疎水性画分と親水性画分の両方が、カルシウムとの錯体形成能を有していることを認めた。また、親水性画分の方が最大2.5倍高いカルシウム錯化能力を有することを明らかにした。

第5章では、カルシウム-フルボ酸錯体の安定度を測定するために、カルシウム選択電極を用いた連続滴定法により、XAD-8吸着画分と非吸着画分のフルボ酸とカルシウムとの平衡定数である条件安定度定数、カルシウム錯化容量および錯化容量指標を測定した。この際、フルボ酸とカルシウムが1:1錯体を形成していると仮定しても間違いではないことを明らかにした。

以上、土壌科学的解析により、小野湖（ダム湖）堆積物は上流域の影響を顕著に受けていること、腐植物質のうちフルボ酸の含有量が多いことが明らかになった。また、フルボ酸がカルシウムと錯体を形成することを確認すると共に、国際腐植物質学会で無視されていた親水性フルボ酸画分が高い錯化能を有することも明らかにした。さらに、湖底堆積物からのリンの溶出メカニズムにフルボ酸の錯体形成能が重要な役割を果たしていることが推測された。