

論文要旨

論文題目

液中における活性酸素の生成と消失に関与する有機化合物に関する研究

Characterization of organic compounds participating in formation and scavenging of aqueous-phase reactive oxygen species.

Abstract

Reactive oxygen species (ROSs) are the oxygen species with high reactivity except for ground state molecular oxygen. The ROSs include hydrogen peroxide (HOOH), hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$), superoxide anion, hydroperoxy radical and singlet oxygen. Although many studies reported sources and sinks of the ROSs in the aqueous-phase, details of reaction mechanisms are not well understood. Photochemical formation of peroxides was studied in the seawater collected along the coast of Okinawa Island, using solar simulator. HOOH was photochemically formed but organic peroxides were not. Strong correlations were observed between HOOH formation rate and dissolved iron concentrations ($R = 0.75$) and absorbance of seawater samples at 300 nm ($R = 0.83$). Dissolved organic carbon concentrations did not show a strong correlation with HOOH formation rate ($R = 0.30$). Salinity showed a strong negative correlation with HOOH formation rate ($R = -0.76$), suggesting that major HOOH-forming chromophores originate from land. Photochemical formation of peroxides were further studied together with changes in fluorescent intensities (FI) of water-soluble fraction (WSF) solutions of bulk aerosols ($n = 28$) collected in Okinawa, Japan. The FI and HOOH photo-production rates were only weakly correlated ($R < 0.36$), and the correlation between FI and dissolved organic carbon concentrations was also weak ($R < 0.75$). These results suggest that the photochemistry of fluorescent dissolved organic molecules may not comprise a dominant pathway to form HOOH in the WSF solutions, but that HOOH is formed as a result of complex processes in the WSF solutions of aerosols collected in Okinawa. In order to determine the lifetimes of organic compounds, the bimolecular rate constants for reactions between $\cdot\text{OH}$ and organic compounds were studied. Many studies have determined bimolecular rate constants for reactions between $\cdot\text{OH}$ and relatively small inorganic and organic compounds, but only a few studies have determined rate constants for the reactions of $\cdot\text{OH}$ with very large organic molecules. A competition kinetics technique was used to determine effective bimolecular rate constants with organic compounds. The results showed that the changes in pH and temperature hardly affected the bimolecular rate constant of $\cdot\text{OH}$ with Suwannee river fulvic acid (SRFA) and Suwannee river humic acid (SRHA), both of which are very large naturally occurring organic compounds. These results suggest that the factor that determines the lifetime of organic compounds is the steady state $\cdot\text{OH}$ concentration rather than the bimolecular rate constant.

2009年 2月 17日

琉球大学大学院
理工学研究科長 殿

論文審査委員

主査 氏名	大森 保
副査 氏名	宇地原 敏夫
副査 氏名	堀内 敬三
副査 氏名	新垣 雄光



学位（博士）論文審査及び最終試験の終了報告書

学位（博士）の申請に対し、学位論文の審査及び最終試験を終了したので、下記のとおり報告します。

記

申請者	専攻名 海洋環境学 氏名 中島 仁美 学籍番号 068555B		
指導教員名	大森 保		
成績評価	学位論文	合格 不合格	最終試験 合格 不合格
論文題目	液相中における活性酸素の生成と消失に関する有機化合物に関する研究		
<p>審査要旨（2000字以内）</p> <p>活性酸素には、過酸化水素（H_2O_2）やヒドロキシルラジカル（$\cdot OH$）、スーパーオキシドアニオン、一重項酸素が含まれる。環境分野では、生物への影響や酸性雨の形成に関与するとして、それらの生成過程や反応機構が研究されている。活性酸素は、環境中で太陽光を吸収し、直接、光化学反応によって中間体として生成することが知られている。近年、活性酸素の供給および消失に関して溶存有機化合物が注目されている。しかし、溶存有機化合物は種類も多く化学構造も複雑であるため、活性酸素との関係については不明な点が多く残されている。そこで、本博士研究では活性酸素（H_2O_2と$\cdot OH$）と溶存有機化合物の関係をより明らかにすることを目的に研究が行われた。</p>			

(次頁へ続く)

まず、沖縄島沿岸で採取した海水中で光化学的に生成する過酸化水素 (H_2O_2) と有機過酸化水素 (有機過酸化水素) について、太陽光シミュレーターを用いて調べ、 H_2O_2 が光化学的に生成することを確認している。有機過酸化水素は生成しなかった。 H_2O_2 の生成速度と溶存有機炭素 (DOC) 濃度の間には弱い相関関係 ($R = 0.30$) しか見られていない。採取地点により含まれる溶存有機化合物は異なると考えられ、 H_2O_2 の生成速度は、その溶存有機化合物の組成に強く影響されることが示唆されている。 H_2O_2 の生成速度と溶存鉄濃度の間 ($R = 0.75$) および海水の 300 nm の吸光度との間 ($R = 0.83$) には強い正の相関、さらに、塩分の間には強い負の相関 ($R = -0.76$) が見られている。これらのことから H_2O_2 の光生成には、陸より流入する発色団や鉄、溶存有機化合物の組成が大きく関与していることが示唆される結果が得られている。

次に、溶存有機化合物の中で、特に近年注目されている蛍光性溶存有機化合物について、光化学反応による過酸化水素生成に対する全体への寄与を調べる研究を行っている。試料として、沖縄島で採取した大気エアロゾルの水溶性画分を用いて、そこに含まれる蛍光性有機物と過酸化水素の光生成の関係を調べている。沖縄に飛来するエアロゾルは、捕集する時期によって大きく異なる化学組成を示している。多くの試料で、特徴的な蛍光発光ピークが見られ、フルボ酸様物質の存在が示唆された。冬期に捕集した試料では、芳香族アミンの存在が示唆された。光照射時間に伴って過酸化水素の濃度が増加し、蛍光強度は変化したが一様ではなかった。蛍光強度と過酸化水素の光生成速度には弱い相関 ($R < 0.36$) が見られ、溶存有機炭素濃度との間にも弱い相関 ($R < 0.75$) が見られている。これらの結果は、水溶性画分溶液中で蛍光性有機物の光化学反応が過酸化水素生成の主要な経路ではないことや、過酸化水素の光生成にはさらに複雑な経路があることを示唆するものであった。

さらに、巨大有機物と $\cdot\text{OH}$ ラジカルの反応速度定数の算出に関する研究を行っている。水圏中で $\cdot\text{OH}$ は、様々な有機化合物の寿命を決定したり、大気の酸化容量を決めたりする。有機化合物の寿命を決定するには、定常状態の $\cdot\text{OH}$ 濃度と、その化合物と $\cdot\text{OH}$ の反応速度定数が必要となる。定常状態の $\cdot\text{OH}$ 濃度は、溶液に含まれる化学物質の濃度をもとに見積もることができる。よって、 $\cdot\text{OH}$ と化合物の反応速度定数を算出することが重要である。これまで多くの研究で $\cdot\text{OH}$ と化合物の反応速度定数が求められたが、比較的 low molecular weight の有機化合物や無機化合物に関する報告が多く、巨大有機物との反応速度定数に関する報告はほとんどなかった。

$\cdot\text{OH}$ との反応速度定数を算出する方法について、反応速度定数が既に報告されている有機化合物を用いて確認実験を行い、今回採用した実験方法が反応速度定数を算出する方法として有用であることを示している。また、反応速度定数を炭素濃度あたりに換算する方法を用いて、これまで反応速度定数が報告されていなかったペルオキシダーゼとアルブミンの反応速度定数を実験的に算出している。さらに、腐植物質 (フミン酸とフルボ酸) を用いて、pH や温度の変化が $\cdot\text{OH}$ との反応速度定数に与える影響を確認し、その結果、腐植物質のように天然に存在する巨大分子と $\cdot\text{OH}$ の反応速度定数には、pH や温度の変化はほとんど影響を与えないことを明らかにした。

本博士論文の研究成果より、これまで未知な部分が多かった環境水中での活性酸素の光生成および消失に関する新たな知見を得ている。また、研究成果の一部は、国際学術雑誌で発表しており、国際的に認められる水準にあると判断できる。

以上により、博士の学位論文および参考論文として提出された2編の査読付き学術論文、さらに、平成21年2月13日 (金) に理系複合棟207教室で行われた博士論文の研究課題についての口頭発表による最終試験を厳正に審査した結果、全員一致で申請のあった博士論文が博士の学位論文として十分な内容を持つものであることを認め、最終試験も合格と判定した。