

氏名	なが い まさ ひろ 長 井 正 博
学位(専攻分野)	博士 (人間・環境学)
学位記番号	人 博 第 163 号
学位授与の日付	平成 14 年 5 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	人間・環境学研究科人間・環境学専攻
学位論文題目	縮合ケイ酸の分析化学並びに環境化学的研究

論文調査委員 (主査)
教授 堀 智孝 教授 山内 淳 教授 山本行男 助教授 杉山雅人

論 文 内 容 の 要 旨

(論文内容の要旨)

本論文は、ケイ酸を中心に据えた分析化学と環境化学研究を、室内実験とフィールド観測の両面から進め、水圏における自然浄化機構の化学的側面を具体的に描くことを目的としたものである。

第 1 章は、ケイ酸の地球循環と縮合ケイ酸の水中における生滅挙動に関する先行研究を総括した序論である。この中で、ケイ酸が環境化学の根本原理を探るための重要な化合物の 1 つになりうることを次のように指摘した。地殻の平均元素組成、いわゆるクラーク数は大きい順に酸素 46.5%、ケイ素 27.6%、アルミニウム 8.1% と続く。これは、生命がその環境として直接間接に関わっている地球表面部分(地殻)の平均化学組成が、原子比に直して O:Si:Al=3:1:1/3 に近いこと、そしてこれを化学式で近似すると $Al_{1/3}SiO_3$ であることと同義である。実際この化学組成は、ケイ酸の地球循環において、出発物質である火成岩と終着物質である堆積岩に共通して認められるものである。このことを基礎にすると、ケイ酸の地球循環に対する水圏の関与の仕方が見えてくる。すなわち、ケイ酸と水との化学的相互作用は、進みが緩慢で目立たないがその規模は全地球的であって、この水の関与を通して水圏自身がそれ本来の状態に自然調節されるという考えである。

第 2 章は、琵琶湖水中の化学成分、とりわけ Si, Al, P に注目した化学観測の結果をまとめたものである。この観測は、琵琶湖に 9 つの定点を設け、1992~95 年の間、毎月 1 回の頻度で継続し、水質の環境化学的特徴を観測値で記録したものである。精度と確度の保証の下に 6 千余件のデータを、化学成分の注目すべき変動とそれに対する注釈と共に収録した。

第 3 章は本論文の中核であって、水圏の化学成分がどのような機構に基づいて自然調節されるのかを考察したものである。この考察の特徴は、湖水中の懸濁粒子を (i) 外因性粒子、(ii) 珪藻起源粒子、(iii) 珪藻以外の生物を起源とする粒子という 3 画分に分割する方法を基礎としたことである。この分割法により、起源を異にする粒子個々の動きを区別して捉えることが可能になった。この三者の中でとりわけ珪藻殻に起因する縮合ケイ酸の粒子が、降性という大事な特性を持っていて、Si や P はもとよりその他の Al, Be, Ca, Fe, Ga, Gd, Mg, Sc, Th, Y, 希土類元素といった溶存化学成分を湖水中から底層堆積物中へと定常的に移送する、すなわち、珪藻類がその殻として縮合させたケイ酸が水圏の自然浄化の主役になりうるとの結論を導いた。発展して言えば、珪藻が繁茂する条件を整えば、それによって自然浄化が一層活発な機構として顕在化するであろうとの提唱である。

第 4, 5 章は、室内実験にもどって、縮合ケイ酸に Al, Ga, Fe 等を共存させると、その効果によってケイ酸の性質が変化し、希土類元素やリン酸に対する縮合ケイ酸の吸着力が目立って向上するという事実の発見である。希土類元素(第 4 章)については、その吸着性が向上する理由の構造化学的解釈を得ることに成功した。また、この効果を援用して、希土類元素の分析法の感度を改善する方法を提案した。リン酸で見られた吸着性の向上(第 5 章)は、その理由が十分に解明されていないが、極少量の鉄の共存効果で縮合ケイ酸にリン酸が効率よく吸着するという現象は、ケイ酸塩と水との接触域、つ

まり渚で見られるリン酸の動きを支配する大事な要因であるとの見通しを得た。この見通しの下にリン酸の吸着現象に対する鉄の効果を室内実験で詳しく調べ、将来のフィールド観測の指針へと繋いだ。

論文審査の結果の要旨

本論文は、水圏の自然浄化に対するケイ酸塩の関与を指摘し、その環境化学的解釈を試みたものである。ケイ酸塩と水との相互作用は進み方が緩慢で、その観測や実験は大きな困難を伴うが、申請者は独自のフィールド観測と室内実験を通してこの問題に取り組み、以下のような成果をあげた。

申請者は、まず、ケイ酸の供給と除去の釣り合いを琵琶湖において3年間毎月1回の頻度で継続して観測し、水圏環境の特性を支配する元素P、N、Cとともに主眼とする元素Si、Al濃度を総計6千余件のデータとして収録した。このデータは、時間(季節)と場所(採水地点と採水深度)に関して体系的であることのみならず、精度が保証されている点で信頼性が高く、既に他の水圏化学研究者にも活用されている。この連続観測によって、(1)琵琶湖に流入する河川水中のケイ酸濃度は8ppm前後である、しかし、(2)琵琶湖水中濃度は概ね1ppm以下である、(3)湖の表層部で季節的な変動(0.1~1ppm)が起こる、また(4)夏季には湖の底層部で2ppm程度にまで増加する、(5)このようなケイ酸の動きは海洋中のケイ酸の動きとその本質に共通点があることを明らかにした。水圏におけるケイ酸の動態(分布とその時間変化)は複雑であるが、本観測はその特徴を端的に捉えたものであって、フィールド研究としての意義は大きい。

続いて申請者は、上記(1)~(5)の結果の環境化学的解釈に取り組んでいる。それによると、河川から流入したケイ酸は琵琶湖のような滞留水域で縮合して不溶化、懸濁粒子となって底層堆積物中に沈積、その効果によって、水圏の特性が自然調節される。この研究の独創的な点は、湖水中に懸濁する粒子をその起源に応じて3種類に分類する方法を工夫したことである。これらの粒子の中で珪藻類の殻を起源とする縮合ケイ酸が、水圏の自然浄化の一翼を担うとの指摘は大事である。発展して言えば、珪藻が繁茂する条件が整うと、その水域で自然浄化は一層活発になり、やがて顕在化すると指摘である。水圏環境中の化学成分が自然調節される様子を定量的にまた具体的に捉えた点は高く評価できる。

上記のフィールド観測と並行して、申請者は実験室で合成した縮合ケイ酸の化学的吸着特性を系統的に調べた。この実験には二つの重要な発見が含まれる。その一つは、縮合ケイ酸に対する希土類元素の吸着反応において鉄、アルミニウム、ガリウムなどが共存すると吸着反応が促進されること、他の一つは、リン酸の吸着が鉄の共存によって可能になることである。縮合ケイ酸による吸着現象が、ケイ酸塩と水との接触域、つまり沿岸域で見られる微量金属元素や栄養塩元素リンの動きを支配する要因になるとの見通しである。将来のフィールド観測に向けての示唆に富んだ指摘である。

以上のように、本論文はケイ酸塩の化学的性質を基本に据えて、環境化学の根本原理に迫ったものである。また、その成果は、自然環境を支える法則を解明し、環境に関する基礎理論の確立を目指している人間・環境学専攻自然環境論講座の趣旨にも合致していると判定した。

よって、本論文は博士(人間・環境学)の学位論文として十分価値のあるものと認める。平成14年4月1日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。