博士（工　学）　中　山　　雅

学 位 論 文 題 名

ラジオトレーサー法を用いた土壌有機物へのマンガン（Ⅱ）および亜鉛（Ⅱ）の収着に関する研究

学位論文内容の要旨

本研究は、土壌環境中に放出された重金属元素の移行過程におよぼす土壌有機物の影響を評価することを目的として行ったものである。人間活動にともなって種々の微量汚染元素（重金属元素や放射性核種など）が環境中に放出されている。地球上には周期表上のほとんどすべての元素が存在する事実を考慮すると、‘汚染’とは特定の元素（汚染元素）が特定の場所・時間に人為的に濃縮される状態だと解釈できる。これらの元素は、主に水の動きとともに土壌→植物→(微)生物を通じて濃縮・蓄積され、最終的には人間の健康に被害をもたらすことにもなる。このような移行過程は、種々の環境条件、特に元素の存在形態や土壌特性に影響される。例えば、土壌水の中で、いわゆる‘溶存状態’の元素は植物の根を通して吸収されやすいが、土壌の固相成分に吸着、固定されていれば、その移行速度に遅延が生じて汚染の拡大が抑制される。このような過程の解明に多くの努力がなされているにもかかわらず、系の複雑さ、分析手法の確立など問題点も多い。土壌有機物の中で、特にクロロフィルおよび腐植酸を、また重金属元素として Mn(II)および Zn(II)に注目し、これら有機物の存在下における両元素の液相からの除去を検討した。溶液中の反応解析に従来から多く用いられてきた電気化学的手法を、固相が共存する不均一系に適用することは困難である。本研究では、不均一系でも比較的測定が容易なラジオトレーサー法を採用した。トレーサーとして放射性同位元素である ^{54}Mn および ^{65}Zn を用いた。以下に各章の概要を述べる。

本論文は 6 章で構成した。第 1 章では、序論として本研究の背景および目的、そして本論文の構成について述べた。第 2 章では、土壌の分類や土壌環境における汚染元素およびその定量法について概要を述べた。

第 3 章においては、緑色植物に含まれ、ポルフィリン環による錯形成能を有するクロロフィル a と Mn(II)および Zn(II)との金属交換反応を検討した。クロロフィルは水環境では凝集体を形成し、光合成における電荷移動錯体として機能していることが知られていることから、液相に存在するクロロフィル凝集体への Mn(II)および Zn(II)の捕捉についても検討した。その結果、検討した実験条件下では、クロロフィル a がその中心金属であるマグネシウムとの金属交換反

応を通して、両元素を捕捉することは困難であることが示唆された。一方、凝集状態のクロロフィルは Mn(II)および Zn(II)を捕捉することが明らかとなった。捕捉量は元素の特性、溶媒組成および水相の pH などに依存するということも分かった。特に Zn(II)の捕捉量は水相の pH と良い正の相関を示し、水溶液中のプロトン(H^+)と競合すること、Zn(II)の捕捉はクロロフィル分子が凝集していく過程で起こることが明らかとなった。

第 4 章では、土壌有機物の中では比較的安定とされる腐植酸に焦点を当て、クロロフィルの場合と同様、Mn(II)および Zn(II)の収着挙動を検討した。腐植酸の水への溶解度は pH に依存し、低い pH 領域においては溶解しない。酸性から中性付近に pH を調製した一定濃度の重金属イオン(Mn(II)および Zn(II))を含むラジオトレーサー水溶液に、固相として腐植酸を添加し、各元素の収着量を評価した。その結果、腐植酸への収着量は溶液の pH によって大きく変化し、クロロフィルの場合と同様、溶液中のプロトンと競合することが示唆された。また、同じ pH において、Mn(II)と Zn(II)の収着量はほぼ等しかった。腐植酸中の収着サイトの数が金属元素の添加量に比較して大過剰であったことが原因と考えられる。腐植酸中の主な収着サイトはカルボキシル基であると考えられ、単位質量あたりのサイト数は、本実験で添加した Mn(II)および Zn(II)の 10^3 倍程度大きかった。共存元素の影響を見るため腐植酸の持つカルボキシル基と同程度となるように Ca(II)イオンを加えた場合、腐植酸に対する Mn(II)および Zn(II)の収着量が減少することも明らかとなった。

第 5 章においては、北海道大学構内（札幌市北区、Site A）およびティクシ（ロシアシベリア地域、Site B）の二カ所から採取した土壌試料に対して第 4 章で用いた手法を適用し、各金属元素の土壌への収着量を評価した。また、それぞれの土壌試料に対して、その有機成分および無機成分に対する Mn(II)と Zn(II)の収着量を求め、土壌全体に対する有機成分の影響を見積もった。その結果、Mn(II)および Zn(II)の土壌全体および無機成分への収着量は水溶液の pH に依存することが明らかとなり、クロロフィルおよび腐植酸に対する収着の場合と同様、プロトンとの競合が確認された。土壌全体および無機成分への収着量の結果から、有機成分に対する収着量を算出した結果、土壌全体および無機成分に対して見られた pH に対する依存性は失われた。しかし、有機物の分解があまり進んでいないと考えられる Site B に比べ、Site A に対する収着量が大きいことから、有機成分に対する両金属元素の収着量は、その質に依存することが明らかとなった。第 6 章では、本研究において得られた結果を総括した。

以上、本論文に述べた研究により、土壌有機物は土壌の種類やその分解の程度に依存して重金属元素を収着し、その移行挙動に影響を与える可能性のあることを明らかにした。また、このような不均一系における重金属元素の定量に対するラジオトレーサー法の有効性を明らかにした。

学位論文審査の要旨

主　査　　教　授　　澤　村　貞　史

副　査　　教　授　　佐　藤　正　知

副　査　　教　授　　朝　倉　清　高

副　査　　助教授　　住　吉　　孝

学 位 論 文 題 名

ラジオトレーサー法を用いた土壌有機物へのマンガン（Ⅱ）および亜鉛（Ⅱ）の収着に関する研究

人間活動にともなって種々の微量汚染元素（重金属元素や放射性核種など）が環境中に放出されている。これらの元素は、表層土壌中では主に水の動きとともに土壌→植物→(微)生物を通じて濃縮・蓄積され、最終的には人間の健康に影響を与えることにもなる。このような汚染元素の移行過程は、種々の環境条件、特に元素の存在形態や土壌特性に影響される。一般的に、土壌表層の水環境においていわゆる'溶存状態'の元素は植物の根を通して吸収されやすいのに対し、土壌の固相成分に吸着、固定されていれば、その移行速度に遅延が生じて汚染の拡大が抑制される。このような過程の解明に多くの努力がなされているにもかかわらず、系の複雑さ、分析手法の確立など問題点も多い。

本研究は、このような背景のもと、土壌環境中に放出された重金属元素の移行過程におよぼす土壌有機物の影響を評価することを目的として行ったものである。重金属元素として Mn(II)および Zn(II)に、また土壌有機物の中で、特にクロロフィルおよび腐植酸に注目し、これら有機物の存在下における両元素の液相からの除去をラジオトレーサ法を用いて検討し、以下のような成果をあげている。

（1）　緑色植物に含まれ、ポルフィリン環による錯形成能を有するクロロフィル a と Mn(II)および Zn(II)との水溶液中における金属交換反応を研究している。また、クロロフィルは水環境では凝集体を形成し、光合成における電荷移動錯体として機能していることが知られていることから、液相に存在するクロロフィル凝集体への Mn(II)および Zn(II)の捕捉についても検討を行っている。その結果、金属交換に関しては、検討した温度、溶媒組成、pH 等の実験条件下で、クロロフィル中のマグネシウムと両元素が置き換わることは困難であることを示した。一方、凝集状態のクロロフィルは Mn(II)および Zn(II)を捕捉することを明らかにした。捕捉量は元素の種類、溶媒組成および水相の pH などに依存するということも示した。特に Zn(II)の捕捉量は水相の pH と良い正の相関を示し、水溶液中のプロトン(H^+)と競合すること、Zn(II)の捕捉はクロロフィル分子が凝集していく過程で起こることを明らかにした。

（2）土壌有機物の中では比較的安定とされる腐植酸に焦点を当て、クロロフィルの場合と

同様、Mn(II)およびZn(II)の捕捉（収着）挙動を検討している。腐植酸の水への溶解度はpHに依存し、低いpH領域においては溶解しない。酸性から中性付近にpHを調整した一定濃度の重金属イオン(Mn(II)およびZn(II))を含むラジオトレーサー水溶液に腐植酸を添加し、振とう・遠心分離後に沈殿した腐植酸への各元素の捕捉量を評価している。その結果、検討した二種類の腐植酸に取り込まれる両元素の量はいずれもpHに依存し、クロロフィルの場合と同様溶液中のプロトンと競合することを明らかにした。またpH4付近における捕捉量の急激な増加の様子は、用いた腐植酸の種類により大きく異なり、腐植酸に含まれる反応性官能基（カルボキシル基）の特性を反映していることを示した。同時に検討した腐植酸の水への溶解量のpH依存性から、水相に存在する腐植酸に捕捉されたZn(II)はそのまま溶液中にとどまることを明らかにした。このことは、土壌表層における汚染元素の移行過程において、腐植物質の水への溶解特性がその後の元素の挙動に影響をおよぼすことを示唆している。さらに、用いた腐植酸とMn(II)およびZn(II)との条件安定度定数を求めた結果から、腐植酸に取り込まれた汚染元素は土壌環境において比較的安定に存在することも示唆している。

（3） 北海道大学構内（札幌市北区、Site A）およびティクシ（ロシアシベリア地域、Site B）の二カ所から採取した土壌試料に対してラジオトレーサ法を適用し、その有機成分および無機成分に対するMn(II)とZn(II)の収着量を求めている。その結果、Mn(II)およびZn(II)の土壌全体（バルク）および無機成分への収着量は水溶液のpHに依存することを明らかにし、クロロフィルおよび腐植酸に対する両元素の収着の場合と同様、プロトンとの競合を確認している。また、バルクおよび無機成分への収着量の結果から有機成分に対する収着量を算出し、同一pHにおいても土壌試料により収着量に大きな違いが見られることを示した。すなわち、腐植化の進んでいないと考えられるSite Bに比べ、より進んだSite Aに対する両元素の収着量が大きいことから、分解の進んだ有機物がより多くの重金属元素を収着することを明らかにした。このことは、本手法が重金属元素の収着におよぼす土壌有機物の質（植生、腐植化度）の違いを明らかにする上でも有効であることを示唆している。

これを要するに、著者は、土壌有機物が土壌の種類やその分解の程度に依存してマンガンや亜鉛を収着し、その移行挙動に影響を与えることを明らかにすると同時に、このような不均一系における重金属元素の定量に対するラジオトレーサー法の有効性を明らかにしており、環境放射生態学、放射化学、分析化学に対して貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。