

報告番号 ^{*} 乙 第 3569号

主論文の要旨

題名 陸水中サブミクロン粒子の
キャラクタリゼーション

氏名 野水 勉

主論文の要旨

報告番号	※乙第 号	氏名	野水 勉
<h2>陸水中サブミクロン粒子の キャラクタリゼーション</h2>			
<p>本論文は、「陸水中サブミクロン粒子のキャラクタリゼーション」と題し、陸水中の 10 nm ~ 1 μm の粒子に対する電子顕微鏡と化学分析を組み合わせた分析・評価方法に関する研究成果をまとめたものであり、9章からなる。</p>			
<p>近年、陸水中のサブミクロン粒子が、環境科学、地球科学などの研究分野や水処理をはじめとする様々な分野で注目されてきている。これらの粒子は、粘土鉱物、水和酸化鉄(Ⅲ)、有機物などから構成されると考えられ、有害重金属の存在状態や水中生物に対する毒性に大きな影響を与えることが知られている。とくに有機物の主要を占めるフミン物質は、生物の分解生成物と考えられ、定まった構造や組成をもたないが、重金属に対する錯体形成能力が強く、また水処理における塩素処理によって生ずるトリハロメタンの前駆物質とも考えられている。しかしながら、これまでの知見は粒子を多量に集めた粒子群に対して行った化学分析の結果に基づくものであり、粒子個々に対する知見はきわめて不十分であった。最近、分析機能を付属させた分析電子顕微鏡の発展により、粒子形態の詳細な観察のみならずサブミクロン領域の元素分析が可能となってきたが、陸水中の希薄なサブミクロン粒子に対する一般的な試料調製法が確立していないため、これらの粒子に対する適用例はほとんどなかった。さらに分析電子顕微鏡が活用されるようになって、現状の能力からみて、粒子の構造や挙動、微量元素や有機物などについて直接知見を得ることはかなり難しい。本研究はこのような状況のもとに行われた。</p>			
<p>第1章では、序論として陸水中サブミクロン粒子の重要性および研究の意義について述べ、従来の研究を概観した。また、本研究の概要について述べた。</p>			
<p>第2章では、陸水中の個々のサブミクロン粒子の形態や組成を電子顕微鏡で調べるために新しく開発した、遠心分離を利用した試料調製法について述べた。方法は、10~20 nm 厚の炭素蒸着膜を張った試料グリッドを遠心管内に固定するホルダーを作成し、遠心分離によって水中の粒子を直接、炭素蒸着膜上に沈降させ</p>			

主論文の要旨

報告番号	※乙第	号	氏名	野水 勉
<p>るものである。この後、試料水を除き、グリッドを自然乾燥させて電子顕微鏡用試料とする。従来の粒子に対する試料調製法に比べ、本法によれば溶存塩を晶出させずに粒子を直接濃縮でき、分散性が良く、再現性も良い電子顕微鏡用試料を調製できた。本法で調製した試料は透過型電子顕微鏡をはじめとして種々の電子顕微鏡に適用でき、分析電子顕微鏡による個々のサブミクロン粒子の分析も可能となるため、適用範囲が広い。</p> <p>第3章と第4章は、遠心分離によって試料調製された陸水中サブミクロン粒子の分析電子顕微鏡による形態観察と元素組成分析の研究結果について述べた。第3章では、遠心分離によって、陸水中の主に1~0.1μmの粒子を炭素蒸着膜上に捕集し、分析電子顕微鏡によって個々の粒子形態の観察および発生するX線による分析を行い、ナトリウム以上の重い元素の元素組成(重量%)を調べた。代表的な粒子は、カオリナイトに類似したアルミノケイ酸塩鉱物、石英粒子、水和酸化鉄(III)・ケイ酸を主成分とする微粒子集合体、そして微生物であり、前三者は合成試料とも比較して確認された。独立した水系の池水、河川水を比較したところ、水中の主要元素濃度が異なるにもかかわらず、水中のサブミクロン粒子は類似の粒子で構成されることがわかった。</p> <p>第4章では、水中の0.1μmよりもさらに小さな粒子に対して遠心分離による試料調製法と分析電子顕微鏡による粒子分析がどこまで可能かを検討し、池水および河川水中の主に10~100 nmの個々の粒子の形態と元素組成を調べた。支持膜である炭素蒸着膜に対する粒子の付着力がなければ、このレベルの粒径の粒子は遠心分離後に再拡散してしまうおそれがあるが、平均粒径5.9 nmの金の単分散粒子を作成して遠心分離による試料調製を行ったところ、約90%の粒子が炭素蒸着膜上に保持されることが確認された。ただし、炭素膜表面のグロー放電による親水化処理が重要な寄与をすることも確認された。分析電子顕微鏡による粒子の分析は、バックグラウンドやコンタミネーション、そして分析位置の精度などの点で、10 nmまでが限界と判断された。池水、河川水中の10~100 nmの粒子は水和酸化鉄(III)とケイ酸を主成分とする粒子が多くを占め、1~0.1μmで主要な粒子であったアルミノケイ酸塩鉱物の割合はかなり少なくなっていることが</p>				

主論文の要旨

報告番号	※乙第	号	氏名	野水 勉
<p>わかった。</p> <p>第5章と第6章は陸水中サブミクロン粒子に関連する有機物の主要を占め、定まった組成や構造をもたないフミン物質の吸光光度定量と分離・濃縮に関して検討した。第5章では、陸水中のフミン物質の吸光光度定量の際に妨害となる鉄の除去法を検討し、フミン物質のより信頼性の高い定量法を論じた。方法は、試料水に鉄濃度の4000倍モルの塩酸ヒドロキシルアミンを加え、pH 3.5 に調製して24時間放置した後、還元された鉄(II)を陽イオン交換樹脂による吸着によって取り除くものである。従来方法は、鉄(III)イオンの中和によって作成した鉄コロイドを標準試料として吸光度を差し引く定量法であったが、鉄コロイドの作成条件によって吸光度の値が変動しやすく、正確なフミン物質の定量が難しかった。本法により陸水中の鉄の95%以上を除去でき、第2章、第3章などで観察された鉄の種々の存在形態にも影響されない点で、より信頼性の高いフミン物質の吸光光度定量が可能となった。</p> <p>第6章では、陸水中のフミン物質を濃縮し、さらに遠心分離を利用して、希薄な条件でも土壌や底泥中のフミン物質と同様にフミン酸とフルボ酸の成分に分離できる最適な遠心分離の条件について論じた。フミン物質の濃縮には、有機物に対する吸着能力のすぐれた多孔性ポリマーである XAD樹脂とフミン物質が負の電荷をもつために有効な陰イオン交換体を比較し、結果として弱塩基性陰イオン交換体ジエチルアミノエチルセルロースがフミン酸、フルボ酸の両成分の濃縮に適していることを確認した。さらに濃縮液を pH 1 に調製し、14,000rpm、72分間の運転条件でフミン酸がほとんど沈降し、フルボ酸が100%上澄液に残ることがわかった。陸水中のフミン酸のみを分離濃縮し、定量することのできる共沈浮選法と本法によって分離されたフミン酸の定量結果とを比較し、異なる分離・濃縮原理にもかかわらず、ほぼ同様な結果が得られた。</p> <p>第7章と第8章では、分析電子顕微鏡では直接得られない粒子に関する情報を、化学反応や化学分離を組合せて得ることを検討し、陸水中サブミクロン粒子の総合的評価を行った。第7章では、陸水中の有機物関連のサブミクロン粒子を分析電子顕微鏡で検出する方法について検討を行った。現在、炭素分析が可能で、粒</p>				

主論文の要旨

報告番号

※乙第

号

氏名

野水 勉

子載せることのできる一般的な支持膜材料がない。1 μm 以下の穴の開いたマイクログリッド（有機膜）を使用して、穴にのぞく粒子をX線分析や電子線エネルギー損失分光法を用いて炭素を直接分析する方法には、多くの問題がある。したがって、炭素膜上で有機物と選択的な反応を行う試薬を用い、他の元素で間接的に検出する方法を検討した。いくつかの気体状酸化剤、ハロゲン等が比較検討された中で、酸化オスmium（VIII）との常温、2時間の反応が最も効果的であった。合成試料において、アルミノケイ酸塩鉱物や水和酸化鉄には反応せず、フミン物質とは反応する。陸水中のサブミクロン粒子の場合、微生物と鋭敏な反応を示し、他の粒子も多く反応することが確認された。しかしながら、現状ではオスmiumのX線像の解像能力から反応を識別できるのは0.1 μm までが限界であり、それ以下の小さな粒子には応用しにくいことがわかった。

第8章では、試料水を各種の吸着体に通して粒子を分離し、吸着前後の粒子の形態、組成を分析電子顕微鏡で比較した結果を論じた。全体に負の電荷を帯びている粒子が多いことが確認されたが、水和酸化鉄（III）・ケイ酸を主成分とする粒子は弱い負電荷をもつと考えられ、陰イオン交換体にも、陽イオン交換体にもかなり吸着された。アルミノケイ酸塩鉱物は大部分が負電荷をもち、陽イオン交換体を通り、陰イオン交換体に吸着される。これらの結果や有機物との関連性、そしてこれまでに得られている知見などから陸水中サブミクロン粒子の組成、構造を、粒径や、帯びている電荷によって区分けした。陸水中サブミクロン粒子は、アルミノケイ酸塩鉱物（カオリナイトに近い）、水和酸化鉄（III）とケイ酸を主成分とする粒子、フミン物質で主に構成され、0.1~1 μm 領域ではアルミノケイ酸塩鉱物、10~100 nm では水和酸化鉄（III）とケイ酸を主成分とする粒子が主流を占める。フミン物質は粒子全体に関連していると思われるが、水和酸化鉄（III）との結合がより強いと考えられる。陸水中のフルボ酸の成分が多いことから、10 nm 以下の領域にフミン物質が多量に存在していると推定された。