

2016. 6

特集号



(題字：脇口宏学長)

国立大学法人  
高知大学学報

高知大学学位授与記録第八十号

総務課広報係発行

本学は、次の者に博士（理学）の学位を授与したので、高知大学学位規則第14条に基づきその論文の内容の要旨及び論文審査の結果の要旨を公表する。

\*\*\*\*\*  
\*  
\*  
\*  
\*  
\*  
\*  
\*\*\*\*\*

# 高知大学学報

本学は、次の者に博士（理学）の学位を授与したので、学位規則（昭和28年文部省令第9号）第8条の規定に基づき、その論文の内容の要旨及び論文審査の結果の要旨を公表する。

## 目 次

学位記番号	氏 名	学 位 論 文 の 題 目	ページ
甲総科博第19号	MU MU AUNG	Taxonomic study of the genus Zingiber Mill. (Zingiberaceae) in Myanmar (ミャンマーにおけるショウガ属(ショウガ科)の分類学的研究)	1
甲総科博第20号	三宅 寿英	A study on the high-precision GPS positioning technology for far offshore ocean buoy (洋上遠方の海洋ブイに適用可能な高精度衛星測位技術の研究)	3
甲総科博第21号	中山 直英	Grenadiers (Actinopterygii: Gadiformes: Macrouridae) of Japan and adjacent waters: A review of taxonomy and distribution (日本周辺におけるソコダラ科魚類の分類学的再検討と動物地理)	5
甲総科博第22号	DANNO BAYISSA LETA	Specific Influence of Solvents and Ions on the Hydrolysis Reaction Rates of Toxic Organic Compounds (毒性有機化合物の加水分解反応速度に及ぼす溶媒および溶存イオンの特異的な影響)	7
甲総科博第23号	陳 小卉	Coordination Phenomena of Alkali Metal, Alkaline Earth Metal, and the III Group Metal Ions with the Conjugate Anions from Organic Acids in Non-Aqueous Solvents (非水溶媒中におけるアルカリ金属、アルカリ土類金属および第III族金属イオンと有機酸の共役陰イオン間の配位現象)	9

学位記番号	氏 名	学 位 論 文 の 題 目	ページ
甲総科博第24号	鄭 紅娟	Hydrothermal preparation and characterization of various rare earth hydroxides (さまざまな希土類元素水酸化物の合成と特性評価)	11
乙総科博第6号	金 才鉉	水酸アパタイトの緻密化挙動及び骨芽細胞様MC3T3-E1細胞の増殖に及ぼす影響	14

ふりがな	むう むう あうん
氏名(国籍)	MU MU AUNG (ミャンマー連邦共和国)
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	甲総科博第19号
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
学位授与年月日	平成28年3月23日
学位論文題目	Taxonomic study of the genus <i>Zingiber</i> Mill. (Zingiberaceae) in Myanmar (ミャンマーにおけるショウガ属(ショウガ科)の分類学的研究)
発表誌名	Two gingers, <i>Zingiber orbiculatum</i> and <i>Z. flavomaculosum</i> (Zingiberaceae), newly recorded from Myanmar. Bulletin of National Museum of Nature and Science Series B, 41:107-112, 2015.
	審査委員 主査 客員教授 水上 元 副査 教授 近藤 康生 副査 准教授 三宅 尚 副査 独立行政法人国立科学博物館 植物研究部研究員 田中 伸幸

#### 論文の内容の要旨

The genus *Zingiber* Mill. is the second largest genus in the Zingiberaceae with about 150 species, and occurs from S and SE Asia to China and eastward to Japan and to northern Australia, with its center of diversity in monsoonal Asia. Thus far 18 taxa of *Zingiber* have been recorded from Myanmar however this number reflects the lack of recent explorations, rather than the lack of biodiversity in Myanmar. Myanmar is a blank of plant diversity in Indo-Burmese Hotspot since British colonial time, and on the other hand, facing the destruction of natural environment without any scientific basic data. To clarify the species diversity of *Zingiber* in Myanmar, field explorations in various sites covering representative nine regions were carried out, and total 132 specimens of the genus were collected. The specimens housed in the herbaria of Makino Botanical Garden (MBK), Forest Research Institute, Myanmar (RAF) and University of Tokyo (TT) were examined. Furthermore the image data of authentic specimens kept in the herbaria of the Natural History Museum, London (BM), Central National Herbarium, Botanical Survey of India (CAL), Royal Botanic Gardens, Edinburgh (E), Xishuangbanna Tropical Botanical Garden (HITBC), Royal Botanic Gardens, Kew (K) and Museum National d'Histoire Naturelle, Paris (P) were also investigated. Additionally ethnobotanical investigation of *Zingiber* in Myanmar was also carried out. Voucher specimens were deposited in the herbaria of Forest Research Institute, Myanmar (RAF) and National Museum of Nature and Science, Japan (TNS). As the result of this extensive work on *Zingiber* have so far confirmed presence of 37 *Zingiber* species from all three sections to be present, of which 14 species, namely: *Z. bradleyanum*, *Z. bisectum*, *Z. capitatum*, *Z. chrysanthum*, *Z.*

*corallinum*, *Z. densissimum*, *Z. flavomaculosum*, *Z. griffithii*, *Z. longiligulatum*, *Z. orbiculatum*, *Z. sadakornii*, *Z. tenuiscapus*, *Z. ottensii* and *Z. thorelli* were newly recorded from Myanmar, and of which four species belonging to sect. *Cryptanthium* and sect. *Zingiber* were described here as new to science. A sterile plant considered as un-described was recognized and is assignable to sect. *Dymczewiczia*. Detailed description, key to the all species of Myanmar, distribution, habitat of each taxon and taxonomic treatment for all Myanmar *Zingiber* with their ethnobotanical uses are provided. This study critically revealed the species diversity of *Zingiber* in Myanmar for the first time after British Burma, and is the first comprehensive taxonomic revision of *Zingiber* in the country and should be formed a significant contribution to bridge the floristic blank in SE Asia.

### 論文審査の結果の要旨

2015年12月25日にMu Mu Aung氏より提出された学位論文について、主査1名および副査3名(学外審査委員を含む)は、翌2016年1月中旬までに、「課程博士」学位論文作成要領にしたがって作成されていることを確認するとともに、その内容に関して学術的な査読を行い、不足、不備のある部分を指摘し本人に修正を求めた。Mu Mu Aung氏はこの査読結果にしたがい学位論文を適切に修正し、1月下旬までに主査および副査に再提出した。2016年2月2日の公聴会において、主査および副査はMu Mu Aung氏の学位論文の口頭発表を審査した。

本研究は、英領ビルマ時代以降、野外調査を基盤とした初めてのミャンマーにおけるショウガ属の分類学的研究である。Mu Mu Aung氏はミャンマーの9地域で野外調査を集中的に実施し、132点の本属標本資料を採集し、それらの標本資料から本属の形態学的検討を行っている。さらに、ミャンマーの標本資料を収蔵する高知県立牧野植物園ほか3つの研究機関においても標本調査を実施するとともに、大英自然史博物館ほか4つの研究機関が所蔵する標本画像データの解析も行っている。その結果、Mu Mu Aung氏はミャンマーにはこれまで知られていた数の約2倍にあたる37種の本属植物が存在することを明らかにした。その中には、*Cryptanthium* 節および *Zingiber* 節に属すると推定される4種の未記載種と、*Dymczewiczia* 節に属すると推定される既存の種に当てはまらない分類群も含まれている。4種の未記載種を新種記載するとともに、全37種の分類学的再検討を行い、それらの種検索表、記載、標本情報、分布情報、民族的利用などを含む分類学的処置 (taxonomic treatment) を詳述することで、ミャンマーにおけるショウガ属の初期的な解明度を飛躍的に向上させた。これはインド植物区系および周辺インドシナ植物区系の知見をもつなぐ、重要な種多様性の基礎データである。以上の成果は、原著論文として、審査付の国際学術雑誌に1編(うち筆頭著者論文1編)および国内学術雑誌に1編(うち筆頭著者論文1編)としてまとめられている。さらに、その他の業績として、ショウガ属と異なる分類群の植物分類学的研究を審査付の国際学術雑誌に1編、公表している。

これらの諸点を考慮し、主査および副査で協議を行った結果、学位申請者であるMu Mu Aung氏が博士(理学)の学位を得る資格があると判定した。

ふりがな 氏名(本籍)	みやけ としひで 三宅 寿英(岡山県)
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	甲総科博第20号
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
学位授与年月日	平成28年3月23日
学位論文題目	A study on the high-precision GPS positioning technology for far offshore ocean buoy (洋上遠方の海洋ブイに適用可能な高精度衛星測位技術の研究)
発表誌名	GPS 単独精密変動検出法 PVD の実用化研究 測地学会誌第61巻第2号 pp.57-67(2015年12月, 日本測地学会発行)
	審査委員 主査 教授 田部井 隆雄 副査 教授 小玉 一人 副査 特任教授 白井 朗 副査 東京大学地震研究所教授 加藤 照之

### 論文の内容の要旨

GPS 海洋ブイは、沖合に浮かべたブイの頂部に GPS アンテナを搭載し、精密測位技術によってその位置変化をリアルタイムに追跡できれば、海底下のプレート境界で巨大地震が発生した際に、海岸へ到達する前に沖合で津波を検知出来るとのアイデアを基に開発された。従来の GPS 海洋ブイには RTK-GPS (Real Time Kinematic-GPS) と呼ばれる測位技術が用いられているが、陸上基準点と海洋ブイのアンテナ間距離(基線長)が 20 km 以内でなければ、対流圏や電離層に起因する誤差が相殺されず、数 cm の計測精度を確保出来ない。これが制約となり、洋上遠方にブイを設置することが不可能であった。津波の早期検知には、ブイをなるべく震源域の近くに設置すべきであり、沖合 100km 程度でも数 cm の計測精度が達成出来る測位技術の開発が求められている。

これを実現する技術としては、誤差要因となる電離層や対流圏の影響をカルマンフィルタで推定することで、従来の RTK-GPS の長距離化を達成した長基線 RTK-GPS がある。また、特定の陸上基準局を必要としない精密単独測位 PPP-AR(Precise Point Positioning with Ambiguity Resolution)がある。本研究では、高知県土佐黒潮牧場 16 号ブイ(以下、黒牧ブイ)を借用して実施した実海域実験において、2つの手法でリアルタイムデータを収集し、2012年11月から2013年10月までの1年間のデータを比較解析した。長基線 RTK-GPS に関しては、黒牧ブイからの距離が 38km の室戸岬灯台、80km の高知高専、225km の日立造船技術研究所を仮想的な陸上基準点として、異なる基線長での測位精度の比較を行った。

更に、周期数分から数時間の津波は計測できないが、周期 30 秒以下の風波とうねりに限れば、追加的な補正情報無しで洋上遠方においても計測が可能な精密波浪計測法 PVD (Point precise Variance Detection) について、実用化に向けた検討とソフトウェア製作を行った。本手法も黒牧ブイでの実験に

加えたところ、PVD のデータ取得率が最も優れた結果となった。また、PVD の結果は長基線 RTK-GPS や PPP-AR に含まれる異常値の検出にも活用出来ることを示した。

無線通信が届かないほどの洋上遠方に海洋ブイを設置すると、現実的な通信手段は衛星通信に限られる。長基線 RTK-GPS では送信すべきデータ量が多く、通信料が極めて高価となるため、送信量が圧倒的に小さい PPP-AR 方式を用いる方が経済的である。そこで、補正情報を衛星通信によって送信し、海洋ブイに搭載した端末上で PPP-AR 解析や各種データ解析を行い、結果のみを再び衛星通信で返送するシステムを構築し、2014 年 12 月から和歌山県白浜沖において実海域実験を行った。その際、捕捉衛星が少ない時間帯に GPS 衛星の軌道修正が行われると、その衛星に関する精密軌道及び時計情報が配信されず、PPP-AR 解析で用いる衛星数が不足する現象が明らかとなった。2018 年以降に予定される準天頂衛星の正式運用が始まれば、この問題は大幅に改善されると見込まれる。このように、本研究では、PPP-AR を海洋ブイに適用した際の課題を、実海域実験を通して明らかにし、実用化への道筋を示した。本研究成果は、日本のみならず全世界の津波防災に貢献できるものと考えている。

### 論文審査の結果の要旨

本研究は、海上に浮かべた GPS ブイによって海面高の変化をリアルタイムに監視する精密測位技術の開発を目指したものである。とくに、海底下のプレート境界で巨大地震が発生した際に、津波の襲来を震源域に近い沖合いで早期に検知することを究極の目的としている。そのために必須となる、長基線リアルタイム精密測位の手法評価を行った。計測システムと解析ソフトウェアの一部も申請者自らが開発を行った。

本論文では、土佐湾および和歌山沖に設置した海洋ブイにおける実海域実験で取得したデータを用い、長距離 RTK (Real Time Kinematic)、PPP-AR (Precise Point Positioning - Ambiguity Resolution)、PVD (Point precise Variance Detection) の 3 つの手法を評価した。長距離 RTK は、陸上基準点と GPS ブイとの間の搬送波位相の二重差を用いることで衛星、伝搬経路、受信点に起因する共通誤差要因の低減を図る。しかし、長基線になるほど誤差が相殺されずに増大し測位精度低下の原因となるため、カルマンフィルタ等を用いて別途推定する必要がある。また、ブイの観測データを基準点に逐次送信する必要があるが、長基線では無線による直接通信が不可能となり、衛星通信を利用せざるを得ない。通信コストの増大が新たな問題となる。PPP-AR は、衛星の精密軌道と時刻、搬送波の初期位相などの情報を陸上の既存の固定連続観測網であらかじめ算出し、こうした補正情報をブイに送信して、ブイ側で精密単独測位を行うものである。データ通信量が抑えられるため衛星通信を使っても負担は小さく、固定連続観測網が発達した日本では、100 km 程度の沖合いのブイに対してもっとも有望な技術である。一方で、何らかの原因で利用衛星数が減少したりデータが途絶すると、その後の解の収束が遅い。PVD はハイパスフィルタによって短周期の波浪成分のみを計測するもので、追加的な補正情報なしに単独で安定した波高計測が可能である。津波のような長周期の波を計測することは不可能なものの、解の安定性を生かして、長距離 RTK と PPP-AR の測位結果の検定に用いることができる。誤った津波情報を回避するためには、異なる手法を併用して測位解の冗長性を保障することはきわめて重要である。

本研究は、洋上遠方での津波・波浪観測を実現するため、実海域実験データを用いて複数の測位法の精度評価を行い、具体的な実用化を議論したものである。海洋測位の分野において重要で新たな知見を得たものとして、価値ある業績であると認める。本研究の成果の一部は、申請者が筆頭著者となった原著論文として測地学会誌第 61 巻第 2 号 pp.57-67 (2015 年 12 月、日本測地学会発行、査読付き) にまとめられている。その他、査読無し報告 1 編 (2015 年 9 月) がある。

以上の結果、学位申請者・三宅寿英は博士(理学)の学位を得る資格があると認める。

<p>ふりがな 氏名(本籍) 学位の種類 学位記番号 学位授与の要件 学位授与年月日 学位論文題目</p>	<p>なかやま なおひで 中山 直英(長野県) 博士(理学) 甲総科博第21号 学位規則第4条第1項該当 平成28年3月23日 Grenadiers(Actinopterygii: Gadiformes: Macrouridae) of Japan and adjacent waters: A review of taxonomy and distribution (日本周辺におけるソコダラ科魚類の分類学的再検討と動物地理)</p>
<p>発表誌名</p>	<p>Redescription of <i>Nezumia infranudis</i> (Gilbert &amp; Hubbs 1920), with the first record of the species from the Eastern Indian Ocean (Actinopterygii: Gadiformes: Macrouridae). <i>Marine Biology Research</i>, DOI 10.1080/17451000.2015.1064962. A new grenadier of the genus <i>Hymenocephalus</i> from Tosa Bay, southern Japan (Actinopterygii: Gadiformes: Macrouridae). <i>Ichthyological Research</i>, 62(4): 504-511. DOI 10.1007/s10228-015-0464-9. (published online: 22 Mar. 2015) First record of the midwater grenadier, <i>Odontomacrurus murrayi</i> (Actinopterygii: Gadiformes: Macrouridae), from the northwestern Pacific off Japan. <i>Species Diversity</i>, 20(2): 135-139. DOI: 10.12782/sd.20.2.135 Redescription of <i>Coelorinchus tokiensis</i> (Steindachner and Döderlein, 1887) (Actinopterygii: Gadiformes: Macrouridae), with comments on its synonymy. <i>Ichthyological Research</i>, 63(2): 247-259, 2016 DOI 10.1007/s10228-015-0493-4. (published online 1 Oct. 2015) A new grenadier of the genus <i>Nezumia</i> (Pisces: Gadiformes: Macrouridae) from southern Japan. <i>Zootaxa</i>, 3410:61-68.</p> <p style="text-align: right;">審査委員 主査 教授 遠藤 広光 副査 教授 佐々木 邦夫 副査 教授 近藤 康生</p>

### 論文の内容の要旨

ソコダラ科 Macrouridae は 27 属 370 種以上を含むタラ目最大のグループであり、尾鰭がない、尾部が細長く伸張する、頭頂部に V 字上の骨質隆起がない、最外側の鰓裂が皮膚によって制限されるなどの形質によって特徴づけられる。本科は深海底生性魚類を代表する一群であり、北極海の一部を除く世界の海洋に分布し、大部分の種は水深約 200-6,500 m の海底直上に生息する。日本周辺におけるソコダラ科の分類学的研究は 1980 年代以前に精力的に行われたが、既知種の異名関係が整理されておらず、文献上の同定も混乱していた。また、過去に十分調査されていない海域・水深帯から膨大な数の標本が得られていたが、それら大部分は分類学的に精査されていなかった。本研究では日本産ソコダラ科魚類の分



類学的再検討を行うとともに、日本周辺における本科魚類の動物地理学的特徴を議論した。

53名義種のタイプ標本(315個体)を含む約8,000標本を精査した結果、15属70種のソコダラ科魚類が日本周辺から確認された。また、トウジン属 *Coelorinchus*、ホカケダラ属 *Coryphaenoides*、スジダラ属 *Hymenocephalus*、スルガネズミダラ属 *Kuronezumia* およびネズミダラ属 *Nezumia* に含まれる8未記載種を発見し、そのうち2種をシノハラヒゲ *N. shinoharai* Nakayama and Endo, 2012 およびオグロスジダラ *H. yamasakiorum* Nakayama, Endo and Schwarzhans, 201 として新種記載した。さらに、ホカケダラ属の *Cor. rudis* Günther, 1878、ミサキシコダラ属の *V. johnboborum* Iwamoto, 1982、およびクロボウズダラ属のクロボウズダラ *Odontomacrus murrayi* Norman, 1939 を日本から初めて確認した。一方、従来有効とされてきた7名義種が他種の新参異名であることを明らかにし、過去に日本から記録のあった2種は標本の誤同定として除外した。日本産ソコダラ科魚類の属ごとの多様性はトウジン属でもっとも高く(総種数の32%)、ホカケダラ属(21%)、ネズミダラ属(11%)、ミサキシコダラ属(10%)、スジダラ属(8%)と続き、残りの10属では種数が総種数の3%未満であった。

動物地理学的解析では、日本周辺の14海域における水深1,500m以浅を対象とし、種の在不在データに基づき群平均法とBray-Curtis類似度指数を用いてクラスター解析を行った。解析に用いたのは東シナ海の3海域、南日本の太平洋岸沖の4海域、東北太平洋岸沖の2海域、日本海の3海域、オホーツク海南部、および九州-パラオ海嶺である。その結果、これらの14海域における本科魚類相は大きく4つのクラスターに分けられた: 日本海の3海域; オホーツク海を含む北日本の3海域、東シナ海を含む南日本の7海域、および九州-パラオ海嶺。得られた樹形図から日本産本科魚類の動物地理学的特徴を検討したところ、現在みられる分布パターンは、海流や海水温などの物理的要因、海峡や深海底帯などの地形的要因、および最終氷期における海底環境などの歴史的要因の組み合わせによって形成されたことが示唆された。

### 論文審査の結果の要旨

中山直英氏の学位申請論文は、日本周辺に出現するソコダラ科魚類の分類学的再検討を行い、その分布パターンの特徴を動物地理学的解析から解明した内容である。日本周辺のソコダラ科魚類の分類は1970年以降再検討されておらず、本研究では日本周辺で採集され蓄積された標本群と現存するタイプを含む12,800個体あまりを形態学的に精査した結果、6未記載種、日本初記録3種、そして6種のシノニム関係を解明し、2亜科16属72種を確認した。また、日本周辺を15海区に分け、各種の出現データによりクラスター解析を行い、ソコダラ科魚類相は東シナ海から南日本の太平洋岸沖、九州-パラオ海嶺、日本海、そして北日本の太平洋岸沖からオホーツク海の4つに分けられ、その境界は特異な初期生活史、海流や海底地形、水温など起因することが示唆された。

以上の結果の一部は、原著論文として、審査付き国際学術雑誌に7編(うち筆頭著者論文は5編)としてまとめられ、南日本の太平洋岸沖で採集されたネズミダラ属のシノハラヒゲ *Nezumia shinoharai* とスジダラ属のオグロスジダラ *Hymenocephalus yamasakiorum* の2新種(Nakayama and Endo, 2012, 2015a)、トウジン属のミヤコヒゲ *Coelorinchus tokiensis* とズナガソコダラ、*C. longicephalus* のシノニム関係(Nakayama et al. 2015)、そして東北太平洋岸沖で採集されたクロボウズダラ *Odontomacrus murrayi* の日本初記録(Nakayama and Endo, 2015b) などが含まれる。

本研究は、日本周辺のソコダラ科魚類の分類を飛躍的に進め、困難な分類学的問題を多くの標本調査に基づき解決し、深海に優占する重要な底生性魚類であるソコダラ科の動物地理学的特徴について重要な知見を得たものとして価値ある集積であると認める。よって、学位申請者 中山直英氏は、博士(理学)の学位を得る資格があると認める。

ふりがな	だんの はいっさ れた
氏名(国籍)	DANNO BAYISSA LETA (エチオピア)
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	甲総科博第22号
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
学位授与年月日	平成28年3月23日
学位論文題目	Specific Influence of Solvents and Ions on the Hydrolysis Reaction Rates of Toxic Organic Compounds (毒性有機化合物の加水分解反応速度に及ぼす溶媒および溶存イオンの特異的な影響)
発表誌名	Specific influence of salts on the hydrolysis reaction rate of <i>p</i> -nitrophenyl anthranilate in binary acetonitrile-water solvents, <i>Journal of molecular Liquids</i> , 199,294-300(2014).
	審査委員 主査 教授 北條 正司 副査 教授 柳澤 和道 副査 教授 藤山 亮治

#### 論文の内容の要旨

The specific influences of added salts on the hydrolysis reaction rates of certain organic compounds have been investigated in binary acetonitrile (MeCN)-H<sub>2</sub>O media using UV-visible spectrophotometry. Hydrolysis is one of the most important and frequently used chemical degradative process implied for the chemical decomposition of toxic organic compounds in the environment. However, the degradative process of these toxic organic compounds is basically affected by key factors such as pH, temperature, solvent composition, metal ion catalysis, ionic strength, buffer effects, *etc.*

Mixed solvents are widely preferred as reaction media due to various reasons including the improvement of certain physical properties, such as the density, viscosity, volatility, *etc.*, or of their chemical properties, such as stability, inflammability, and not least, their ability to dissolve certain substances. Accordingly, I have investigated the specific influences of MeCN proportions on the hydrolysis reactions rate of various organic compounds such as *p*-nitrophenyl anthranilate (*p*-NPA), *p*-nitrophenyl benzoate (*p*-NPB) and tropolone tosylate under various reaction conditions. The result indicated that increase in MeCN proportion significantly affected the rates of hydrolysis reactions of all organic compounds investigated.

In addition to solvent effects, the presence of various salts such as LiClO<sub>4</sub>, NaClO<sub>4</sub>, Ba(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Et<sub>4</sub>NCl, Et<sub>4</sub>NBr, *n*-Bu<sub>4</sub>NBr, NaN<sub>3</sub>, and others also have been examined regarding their

significant impact on reactions of organic compounds. For all organic compounds studied, their hydrolysis reaction rates are significantly influenced by the added salts. The added salts led either to rate acceleration or deceleration, depending on the substrate, the specific salts, and their concentration. The hydrolysis reaction rates of the studied organic compounds were also strongly influenced by the changes in pH, temperature and concentrations of the hydroxide ion. In addition, the effects of micelle formation on the hydrolysis reaction rates of *p*-NPB was also investigated.

Changes in the structure of bulk water and/or activities of H<sub>2</sub>O and OH<sup>-</sup> in the presence of both the added organic solvent and salts, and also the nucleophilicities of anions or the coordination abilities of the metal ions in the “modified” media were considered on explaining the experimental results. Generally, this work will offer a framework on the specific influences of reaction media and additives on the rate of reactions of toxic organic compounds.

### 論文審査の結果の要旨

自然環境中における、農薬など毒性の高い有機化合物の加水分解反応には、幅広い関心もたれてきた。有毒有機化合物の分解過程は基本的には、pH、温度、溶媒構成、金属触媒、イオン強度などに影響される。溶液中のイオン強度と反応速度は、古くから密接に関係付けられてきていたが、速度が上昇するのか下降するかさえ予測が出来ないことなどを含め、極めて定性的な状況に留まっていた。

本研究においては、二成分系アセトニトリ-水混合溶媒中等で、紫外可視吸収スペクトル法によって毒性有機化合物の加水分解速度に及ぼす添加塩の特異な影響が研究された。添加塩のイオン強度ではなく、陽イオン又は陰イオンと反応物の直接の化学的相互作用および有機溶媒混合による水の活量変化が、反応速度変化の主な原因であるとした。

本論文は次の三部構成となっている。

第一部：*p*-ニトロフェニルアントラニレート<sup>1</sup>の加水分解速度は、強い求核剤である水酸化物イオン(OH<sup>-</sup>)の活量の増減に調和して増減し、また有機溶媒アセトニトリルの混合割合及び塩濃度の変化による各種陰イオンの求核性の変化にも影響された。

第二部：*n*-Bu<sub>4</sub>NOHを含有するトロポロントシレート<sup>2</sup>の加水分解反応速度は、第一部の場合と同様に、OH<sup>-</sup>をはじめとする求核性イオンの活量に依存したが、ここではさらに、アルカリ金属及びアルカリ土類金属イオンとトロポロンイオン間の錯形成力が速度上昇を引き起こした。

第三部：陽イオン性界面活性剤 (CTAB又はCTAC) の少量 (臨界ミセル濃度以上) の共存により、緩衝液中の*p*-ニトロフェニル安息香酸<sup>3</sup>の加水分解反応速度は、200倍も速くなったが、その原因を明確化した。

本研究は、毒性有機化合物の加水分解反応に及ぼす混合溶液及び各種の共存塩の影響について、包括的に研究し、種々の要因を相互に矛盾なく根本的に解明することに成功している。

以上の成果は、原著論文として、審査付の国際的学術雑誌に2編 (うち筆頭著者論文2編) としてまとめられている。

よって、学位申請者DANNO BAYISSA LETAは、博士 (理学) の学位を得る資格があると認める。

ふりがな	ちん しょうき
氏名(国籍)	陳 小卉(中国)
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	甲総科博第23号
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
学位授与年月日	平成28年3月23日
学位論文題目	Coordination Phenomena of Alkali Metal, Alkaline Earth Metal, and the III Group Metal Ions with the Conjugate Anions from Organic Acids in Non-Aqueous Solvents (非水溶媒中におけるアルカリ金属、アルカリ土類金属および第III族金属イオンと有機酸の共役陰イオン間の配位現象)
発表誌名	Specific coordination phenomena of alkaline earth metal ions with aromatic sulfonate ions in alcohols and binary solvents of acetonitrile-alcohols. Journal of Molecular Liquids, 199(2014), 445-453.
	審査委員 主査 教授 北條 正司 副査 教授 米村 俊昭 副査 教授 渡辺 茂

#### 論文の内容の要旨

The coordination ability of alkali ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ), alkaline earth metal ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , or  $\text{Ba}^{2+}$ ) and indium ions with sulfonates, phosphinate, phosphates and carboxylates has been examined by means of UV-visible spectroscopy, based on the specific reactions including precipitation of the non-charged species and the successive re-dissolution of the charged species.

The specific interactions between alkaline earth metal ( $\text{M}^{2+}$ ) and *p*-toluenesulfonate ( $\text{L}^-$ ), 1,5-naphthalenedisulfonate ( $\text{L}^{2-}$ ), or 1,3,6-naphthalenetrisulfonate ( $\text{L}^{3-}$ ) ions have been examined in primary alcohols as well as in the binary acetonitrile-alcohols (MeCN-MeOH, MeCN-EtOH), ethanol-methanol (EtOH-MeOH) and methanol-water (MeOH-H<sub>2</sub>O) solvents. The precipitation of non-charged species (e.g.  $\text{ML}^0$ ) and the successive re-dissolution of the precipitates, with increasing concentration of  $\text{M}(\text{ClO}_4)_2$ , have revealed the formation of cationic charged species or "reverse coordinated" species,  $\text{M}_2\text{L}^{2+}$ , even in the protic media as well as the aprotic solvent MeCN.

In MeCN, the precipitation completely takes place between alkali metal ( $\text{M}^+$ ) or  $\text{M}^{2+}$  and 1,3,6-naphthalenetrisulfonate ( $\text{L}^{3-}$ ). The precipitation of  $\text{Li}_3\text{L}$  and  $\text{Mg}_2\text{L}_3$  re-dissolves partially to form the "reverse-coordinated" species of  $\text{Li}_4\text{L}^+$  and  $\text{Mg}_2\text{L}^+$  by the addition of excess amounts of the metal ions. Both precipitation and re-dissolution can occur between  $\text{In}^{3+}$  and  $\text{L}^{3-}$  in all the primary alcohols. The influences of H<sub>2</sub>O or methanol on precipitation and re-dissolution reactions in MeCN have been

investigated.

In MeCN and binary solvents of MeCN-H<sub>2</sub>O and MeCN-MeOH, the specific interactions of M<sup>+</sup> and M<sup>2+</sup> with various phosphorus anions, L, *i.e.*, diphenylphosphinate, diphenylphosphate, and bis(4-nitrophenyl)phosphate, have been examined. The formation of “reverse-coordinated” species, M<sub>2</sub>L<sup>+</sup> or ML<sup>+</sup>, has been observed in the presence of excess amounts of the metal ions to the anions.

In MeCN-H<sub>2</sub>O mixtures, the coordination ability of M<sup>+</sup> or M<sup>2+</sup> with 1,4-naphthalenedicarboxylate and 2,3-naphthalenedicarboxylate has been investigated. The solubility products and “reverse” coordination constants have been successfully evaluated for all the systems.

### 論文審査の結果の要旨

溶液中では、通常、アルカリ金属及びアルカリ土類金属イオンの錯形成力は、特殊な場合を除き、観測されないため、これらの金属には、錯形成力がないとされ、このことは一般的に、化学者の共通認識であった。しかし、本研究は、アルカリ金属(Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>)、アルカリ土類金属(Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>又はBa<sup>2+</sup>)及びインジウムイオン(In<sup>3+</sup>)とスルホン酸、リン酸及びカルボン酸イオン類間の配位結合能力を、非水溶媒中の沈殿反応および再溶解反応を通して実証したものである。本論文の主要部分は4部構成となっている。

第1部において、単独アルコール類だけでなく二成分アセトニトリル(MeCN)–アルコール類、エタノール–メタノール及びメタノール–水混合溶媒中において、アルカリ土類金属イオン(M<sup>2+</sup>)と

-

トルエンスルホン酸(L<sup>-</sup>)、1,5-ナフタレンジスルホン酸(L<sup>2-</sup>)又は1,3,6-ナフタレントリスルホン酸イオン(L<sup>3-</sup>)間の特異な反応性が調べられた。M(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>濃度増加に伴う無電荷種(例えばML<sup>0</sup>)の沈殿生成、引き続き起こる沈殿の再溶解により、「逆配位」化学種M<sub>2</sub>L<sup>2+</sup>の生成が、非プロトン性溶媒のMeCNだけでなく、初めて、プロトン性溶媒中において見出された。

第2部では、M<sup>+</sup>, M<sup>2+</sup>と1,3,6-ナフタレントリスルホン酸イオン(L<sup>3-</sup>)の反応が検討され、Li<sub>2</sub>L<sup>+</sup>及びMg<sub>2</sub>L<sup>+</sup>の生成が明らかにされた。単独のアルコール溶媒中において、In<sub>2</sub>L<sup>3+</sup>の生成が確認された。

第3部ではMeCN単独、二成分MeCN-MeOH及びMeCN-H<sub>2</sub>O溶媒で、種々のリン酸系の陰イオン(L<sup>-</sup>)の「逆配位」化学種M<sub>2</sub>L<sup>+</sup>又はML<sup>+</sup>が観測された。

第4部では、二成分MeCN-MeOH及びMeCN-H<sub>2</sub>O中におけるM<sup>+</sup>, M<sup>2+</sup>と1,4-及び2,3-ナフタレンジカルボン酸イオン間の化学反応性が検討され、Mg<sup>2+</sup> < Ba<sup>2+</sup> < Ca<sup>2+</sup>の順に反応性が高まることが明らかになった。以上の系の、溶解度積及び「逆配位」生成定数が求められた。

このようなアルカリ金属及びアルカリ土類金属イオンの錯形成力の確証により、これらの金属イオンが関与する強電解質の概念を根本的に見直さねばならない事態となったと言える。

本研究は、溶液中におけるアルカリ金属及びアルカリ土類金属イオンの錯形成能力を実証したものであり、溶液中の広範な化学現象の根本的な機構解明に寄与すると思われる。その意義は計り知れない。なお、本申請者は、参考論文として審査付き国際誌に3報の学術論文(いずれも筆頭者、但し、そのうち2報は印刷中)を公表している。

よって、学位申請者 陳 小卉は、博士(理学)の学位を得る資格があると認める。

ふりがな 氏名(国籍)	てい こうえん 鄭紅娟(中国)
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	甲総科博第24号
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
学位授与年月日	平成28年3月23日
学位論文題目	Hydrothermal preparation and characterization of various rare earth hydroxides (さまざまな希土類元素水酸化物の合成と特性評価)
発表誌名	Hydrothermal synthesis of spindle-like architectures of terbium hydroxide, Journal of the Ceramic Society of Japan, 2015(123-8):672-676
	審査委員 主査 教授 柳澤 和道 副査 教授 北條 正司 副査 講師 恩田 歩武 副査 教授 石塚 英男

### 論文の内容の要旨

Rare-earth compounds have drawn continuous research attention in recent decades because of their potential use in catalysts, high quality phosphors, up-conversion materials, and so forth due to their unique optical, magnetic, and electric properties. In particular, nano-scale rare earth compounds exhibit significant properties induced by reducing dimension.

In this thesis, I selected the controlling morphology of rare earth hydroxides as a research focus to produce various rare earth hydroxides via hydrothermal method. I have first prepared the europium hydroxide ( $\text{Eu}(\text{OH})_3$ ) by traditional hydrothermal method in an ammonia solution. By simply adjusting the hydrothermal temperature and initial pH value of the starting solution,  $\text{Eu}(\text{OH})_3$  with well-defined morphologies like micro-rod, nano-rod, nano-tube, and nanoparticles were successfully fabricated. In addition, I developed a one-step acetate acid ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) assisted hydrothermal route to prepare terbium hydroxide ( $\text{Tb}(\text{OH})_3$ ) from trivalent terbium oxide ( $\text{Tb}_2\text{O}_3$ ). The influence of the concentration of  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , reaction temperature and reaction time on the crystalline phases and morphologies of the products was investigated. The morphology of the  $\text{Tb}(\text{OH})_3$  products was changed from granular aggregates, micro-cylinders composed of nanowires, spindles composed of nanowires and to separated wires with the increase in concentration of  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . The concentration of  $\text{CH}_3\text{COOH}$  plays a key role in determining the morphology of the products. The formation mechanism of spindle-like architectures of  $\text{Tb}(\text{OH})_3$  was systematically discussed. The  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  ions adsorbed on prismatic planes of  $\text{Tb}(\text{OH})_3$  crystals with the hexagonal crystal structure and inhibited the growth of prismatic planes, which resulted in the oriented growth of  $\text{Tb}(\text{OH})_3$  in the c axis direction. The method utilized in this study could be extended to synthesize the

other rare earth hydroxides with tunable morphologies. Moreover, Pure phase of  $\text{Pr}(\text{OH})_3$  and  $\text{Tb}(\text{OH})_3$  was synthesized from multivalent rare earth oxides  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  and  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  through the reduction by L-ascorbic acid and alkaline hydrazine, respectively. The possible redox reaction process was discussed in detail.

## 論文審査の結果の要旨

本論文は6章で構成されており、第1章は序論で、第2章から5章までは研究成果を詳細に記述し、第6章では研究成果を総括している。

第1章では、希土類元素や希土類元素化合物の特徴を述べ、その応用例や合成方法を紹介している。また、希土類水酸化物は加熱により酸化物に容易に転換できる上に、その際に粒子形状が維持されるため、形状を制御した希土類酸化物を合成するための前駆体として重要であることを指摘し、研究の目的を、形状を制御した希土類水酸化物の水熱合成としている。

第2章「ユウロピウム水酸化物の形状制御合成」では、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液のpHを制御し反応温度を変化させることにより、生成相が異なるばかりでなく、生成物の粒子形状も制御できることを明らかにした。アルカリ性領域では $\text{Eu}(\text{OH})_3$ が生成し、pHが11以下では針状結晶が、アルカリ性が強くなると非常に微細な粒子が析出した。pHが8以下になると $\text{Eu}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が生成し、温度の上昇に伴い結晶の形状は板状から柱状へと変化した。このように $\text{Eu}_2\text{O}_3$ の前駆体となり得る化合物を、形状を制御して合成できた。

第3章「3価のテルビウム酸化物からのテルビウム水酸化物の合成」では、0.001 Mの低濃度 $\text{CH}_3\text{COOH}$ 水溶液中で $\text{Tb}_2\text{O}_3$ を水熱処理することにより、容易に $\text{Tb}(\text{OH})_3$ が生成することを見出した。 $\text{CH}_3\text{COOH}$ 濃度が0.001 Mでは細かな塊状粒子が凝集した生成物が得られたが、濃度が上昇するとc軸方向への成長が顕著に現れ、ナノワイヤー結晶が方位を揃えて束状になって析出した。同一濃度の $\text{NaOH}$ 、 $\text{CH}_3\text{COONa}$ 、 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 水溶液を溶媒として水熱処理を行ったところ、形状が大きく異なる $\text{Tb}(\text{OH})_3$ 結晶が生成した。この結果から、酢酸イオンが $\text{Tb}(\text{OH})_3$ 結晶の柱面に吸着することによりこの方位への結晶成長が阻害され、c軸方向への優先的成長が起こったものと考察した。

第4章「多価イオンを含有するプラセオジム酸化物とテルビウム酸化物からの水酸化物の合成」では、 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ と $\text{Tb}_4\text{O}_7$ を水熱処理することにより水酸化物の合成を試みた。

$\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ を $\text{NaOH}$ 水溶液中で水熱処理すると $\text{Pr}(\text{OH})_3$ と $\text{PrO}_2$ が生成し、 $\text{Pr}^{3+}$ と $\text{Pr}^{4+}$ を含む化合物が生成した。一方、 $\text{CH}_3\text{COOH}$ 水溶液中で水熱処理すると $\text{Pr}(\text{OH})_3$ と $\text{PrOHCO}_3$ が生成し、原料酸化物の $\text{Pr}^{4+}$ は還元された。炭酸イオンは $\text{CH}_3\text{COOH}$ が酸化され、生成したと考えられる。このように、水熱処理により容易に酸化還元反応が生じたことから、 $\text{Pr}^{4+}$ を還元するために還元性溶媒としてアスコルビン酸とアルカリ性ヒドラジン水溶液を使用して水熱処理を行い、原料酸化物中の $\text{Pr}^{4+}$ は還元されて $\text{Pr}(\text{OH})_3$ が単相で得ることを示した。

$\text{Tb}_4\text{O}_7$ を $\text{NaOH}$ 水溶液中で水熱処理すると、 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ の場合と同じように $\text{Tb}(\text{OH})_3$ と $\text{TbO}_2$ が生成し、 $\text{CH}_3\text{COOH}$ 水溶液中では $\text{Tb}(\text{OH})_3$ と $\text{Tb}$ の炭酸塩水和物と考えられる化合物が生成した。アスコルビン酸中では $\text{Tb}(\text{OH})_3$ と未同定相が生成し、 $\text{Tb}^{4+}$ は $\text{Pr}^{4+}$ よりも還元しにくいことを示した。一方、より強い還元剤であるアルカリ性ヒドラジン水溶液中では $\text{Pr}(\text{OH})_3$ が単相で得られた。

第5章「3価の希土類酸化物からの水酸化物の合成」では、入手可能な3価の希土類酸化物を水熱処理し、水酸化物の合成を試みた。まず0.067MCH<sub>3</sub>COOH水溶液中で200℃の水熱処理を行ったところ、Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Hoの水酸化物が単相で得られた。Scと4価しか得られなかったCeの酸化物は安定で、水熱処理により全く変化が起きなかった。Erでは水酸化物が生成したが、未同定相も混在した。この生成物のXRDパターンは、Tm, Yb, Luの生成物に類似しており、カルボン酸塩水和物ではないかと推察した。溶媒を1MNaOH水溶液水とした場合も同様で、Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Erの水酸化物は合成できたが、Tm, Yb, Luではオキシ水酸化物が生成した。水熱反応により得られた各生成物は元素の種類や溶媒の違いにより独特な形状を有しており、これを仮焼することにより形状を維持したまま酸化物へ変換できることを確認した。

第6章「総括」では、第2章から5章までの研究成果を総括し、希土類酸化物を水熱処理することによる水酸化物の合成結果を総括し、条件を制御した水熱処理により各希土類元素の水酸化物をはじめとする酸化物前駆体が形状を制御して合成でき、仮焼することにより形状を制御した酸化物が得られることを明らかにしている。

上記の得られた成果の一部は、原著論文として査読付き国際的学術雑誌に申請者を筆頭著者として1編の論文(J. Ceram. Soc. Jpn.)にまとめられている。このように、本研究は、水熱反応を利用した希土類水酸化物の合成について重要な知見を得たものとして、価値ある集積であると認める。よって、学位申請者 鄭 紅絹 は、博士(理学)の学位を得る資格があると認める。



ふりがな 氏名(国籍)	きむ じえひょん 金才鉉(大韓民国)
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	乙総科博第6号
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位授与年月日	平成28年3月9日
学位論文題目	水酸アパタイトの緻密化挙動及び骨芽細胞様MC3T3-E1細胞の増殖に及ぼす影響
発表誌名	Densification behavior of hydroxyapatite green pellets prepared by different methods. journal of the Ceramic Society of Japan, vol.123(12), December(2015)
	審査委員 主査 教授 柳澤 和道 副査 教授 北條 正司 副査 講師 恩田 歩武 副査 教授 石塚 英男

#### 論文の内容の要旨

水酸アパタイト系セラミックスは、生体適合性、骨吸収性、骨伝導性などの優れた特性から、生体材料として興味を持たれている。人工補填材料としての応用のために、緻密体あるいは多孔体の水酸アパタイト系セラミックスを作製する際には、通常は水酸アパタイト粉末の焼成過程が必要である。この焼成の過程において、水酸アパタイト粉末粒子は互いに連結し、材料にある程度の機械的強度を与える。この焼成の過程での緻密化には、焼成前粉末の特性及び成形方法による成形体の特性が大きな影響を及ぼす。一方、生体適合性評価の一つである骨芽細胞(MC3T3-E1)による増殖率評価では、焼成過程の緻密化に伴う気孔の構造、気孔径分布、気孔量などの表面の微細構造変化及び培養溶液中の水酸アパタイトの溶解によるpHの変化が細胞増殖率に大きな影響を与えている。それ故、焼成前粉末、成形方法、そして焼成過程の緻密化による特性の変化と細胞増殖率を総合的に調査する必要がある。

水熱ホットプレス法は、低温の水熱条件下で粉末を緻密化、固化させる方法である。この方法では、オートクレーブの外部から内部の蒸気圧よりも高い圧力で水熱条件下にある粉末を加圧しながら水熱処理を行うことにより、低温で粉末を緻密化させ機械的強度の高い成形体を作製することができる。粉末の加圧は緻密化を促進し、水熱処理により粒子間に結合が形成されて成形体の機械的強度を高めることができる。この方法の一つの特徴は、水が原料粉末と反応せず消費されない場合には成形体中の粒子間隔に水が残るため、大量の開気孔を有する成形体を得られることである。

本論文では、水熱ホットプレス法を利用して大量の開気孔を有する成形体を作製し、焼成過程を終え、その焼結体の特性と細胞増殖の相関関係を明らかにすることを試みた。

その過程として、まず、さまざまな特性を持つ市販の水酸アパタイト粉末(HAP100, HAP200, HAP300)と水熱法で作製した粉末(HHAP)を用いて成形体作製し、焼成過程後、これらの焼結体の特性

評価を行った。焼成前粉末の特性が焼成過程の緻密化に及ぼす影響の分析を行った。

次に、HAP300の粉末を用いて水熱ホットプレス法で多孔体水酸アパタイト成形体を作製し、これらの成形体の特性評価を行った。水熱ホットプレス法の条件（温度、圧力、反応時間）の変化が成形体の特性に及ぼす影響の分析を行った。

また、水熱ホットプレス法と室温での一軸加圧法により成形体を作製し、高温で焼成しその緻密化挙動を調べた。成形方法による成形体の特性が焼成過程の緻密化に及ぼす影響を明らかにした。その後、これらの焼成後の固化体に骨芽細胞(MC3T3-E1)による増殖率の調査を行い焼成前粉末、成形方法、そして焼成過程の緻密化による焼結体の特性の変化が細胞増殖に及ぼす影響と相関関係を分析、考察した。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は6章で構成されており、第1章は序論で、第2章から5章までは研究成果を詳細に記述し、第6章では研究成果を総括している。

第1章では、本研究の背景を明らかにするために、バイオセラミックス、その中でも特にハイドロキシアパタイトの機能や特徴を紹介し、研究の目的が水酸アパタイト粉末の緻密化挙動と骨芽細胞様MC3T3-E1細胞の増殖におよぼす影響の調査であることを示している。

第2章「水熱ホットプレス条件が水酸アパタイト成形体の気孔構造におよぼす影響」では、水熱条件下で粉末を加圧しながら成形する水熱ホットプレス法を用いて成形体を作製し、得られた成形体の特性評価を行った。板状の粒子からなる水酸アパタイトHAP300から圧力、温度、時間の反応条件を変化させ成形体を作製し、得られた成形体の密度、結晶性、細孔分布の測定および破断面の観察を行い、水熱ホットプレス法により緻密化が進行する過程を明らかにした。

第3章「異なる方法で作製した水酸アパタイト成形体の緻密化挙動」では、第2章により水熱ホットプレス法では作製条件を変化させることにより成形体の密度を自由に制御できることが明らかになったことから、同一粉末HAP300から室温で一軸加圧法により作製した成形体と同じ密度の成形体を水熱ホットプレス法で作製し、両者の緻密化挙動を調査した。密度の異なる成形体を仮焼したところ、緻密化開始温度は密度によらず800℃であることを示した。成形体の密度が高いほど焼成による緻密化が進行しやすく、低温でも緻密化した。緻密化により気孔径は増大し、気孔量は減少した。水熱ホットプレス法と一軸加圧法で作製した同一密度の成形体は、気孔径分布に大きな違いがあったが、緻密化が開始する800℃までに類似した気孔径分布へと変化し、800℃からの緻密化は同じ挙動を示した。このように、緻密化に成形体の密度は大きな影響をおよぼすが、同一密度の成形体ではその作製方法の緻密化への影響はないことを明らかにした。

第4章「水酸アパタイト粉末の特性が緻密化挙動におよぼす影響」では、4種類の水酸アパタイト粉末の緻密化挙動とそれに伴う気孔径分布の変化を調べている。各粉末は、結晶粒子の形状、大きさ、結晶性に関して異なる特性を持ち、これらの粉末を用いて成形体を作製することで異なる嵩密度と気孔量、気孔径分布を有する成形体を作製できた。これらの成形体を焼成したところ、緻密化開始温度は水酸アパタイト粉末の種類にのみ依存し、焼成温度の上昇に伴う緻密化速度および気孔径分布は、水酸アパタイト粉末の種類と成形体の密度に依存した。このように、水酸アパタイト粉末の種類、成形体密度、

焼結温度を選択することにより、焼結体の密度や気孔径分布を制御した水酸アパタイト焼結体が得られることを示した。

第5章「水酸アパタイト焼結体の特性が骨芽細胞様MC3T3-E1細胞の増殖率におよぼす影響」では、第4章で作製したさまざまな焼結体上での骨芽細胞様MC3T3-E1細胞の培養を行い、焼結体の特性と増殖率との関係を明らかにしている。緻密化が開始する温度以下で作製した焼結体の増殖率は、全て低い値を示した。一方、焼成温度が高くなるにつれ焼結体の密度は増加し、増殖率も増加した。900℃以上で焼成した焼結体は、すべて高い増殖率を示した。900℃以下で焼成したアパタイト焼結体では、培地内での焼結体の溶解により培地のpHが低下し、これが低い増殖率となった原因であることを突き止めた。

第6章「総括」では、第2章から5章までの研究成果を総括し、アパタイト焼結体による細胞培養実験でのToxic effectの原因がpHの変化であることを明らかできたと同時に、生体親和性に優れ、密度や気孔径分布が制御された水酸アパタイトセラミックスの作製の設計に有用な資料が提供できたと結論している。

上記で得られた成果は、2編の原著論文として査読付き国際的学術雑誌2編（Zeitschrift für Naturforschung B, J. Ceram. Soc. Jpn. : 筆頭著者論文1編）としてまとめられている。このように、本研究は、水酸アパタイトセラミックスの作製について重要な知見を得たものとして、価値ある集積であると認める。よって、学位申請者 金 才鉉は、博士（理学）の学位を得る資格があると認める。