

ケイ素の生物学 - 2 -

京都大学名誉教授

高 橋 英 一

予備知識としてのケイ素の化学

生物とケイ素の関わりをみてゆく前に、「ケイ素の化学」の中から参考になると思われる知見を紹介しておきます。

存 在 量

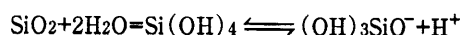
ケイ素 (silicon) は炭素族に属しており、周期表では炭素の下、ゲルマニウムの上に位置しています。ケイ素は地球表層には酸素について二番目に多い元素で、全体の約26% (酸素は約50%) を占めています。ケイ素はこの酸素と親和性が極めて強く、常に酸素と結びついて、二酸化ケイ素 (silica) またはケイ酸塩 (silicate) として存在しています。これらは岩石や土壌の主要成分になっており、ケイ素はまさに「無機界の王」と呼ばれるにふさわしい元素です。ちなみにケイ素の英語名の silicon は火打ち石 (成分はほとんどがシリカ) を意味するラテン語の silex に由来しています。

一方炭素は、量的には0.08%とケイ素の300分の1ですが、これなしでは生命が成り立たない元素として「有機界の王」の地位を占めています。またケイ素の弟分に当たるゲルマニウムは極微量 (0.00065%, ケイ素の40,000分の1) 存在するに過ぎませんが、後で述べるように生物による吸収の面ではケイ素とよく似たところがあります。

溶解度と溶存形態

自然界には多量のケイ素化合物が存在しますが、水には僅かしか溶けません。水に溶けるとケイ酸 (silicic acid) になりますが、その濃度は常温で約0.01% (2mM) です。ケイ酸は解離定数 (pK1) 9.8のきわめて弱い酸で、pH9以下ではほとんどイオン化せず単量体の分子状で存在します。そして濃縮によって溶解度を越えると、ケイ酸分子の水酸基 (シラノール基) から水分子を放

図1 ケイ酸の解離定数とケイ酸の重合反応



$$\frac{[(\text{OH})_3\text{SiO}^-][\text{H}^+]}{[\text{Si}(\text{OH})_4]} = 10^{-9.8} \quad \text{pK}_1 = 9.8$$

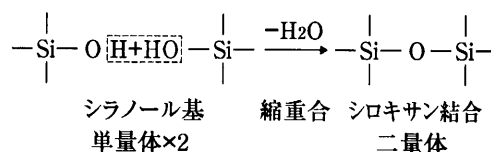
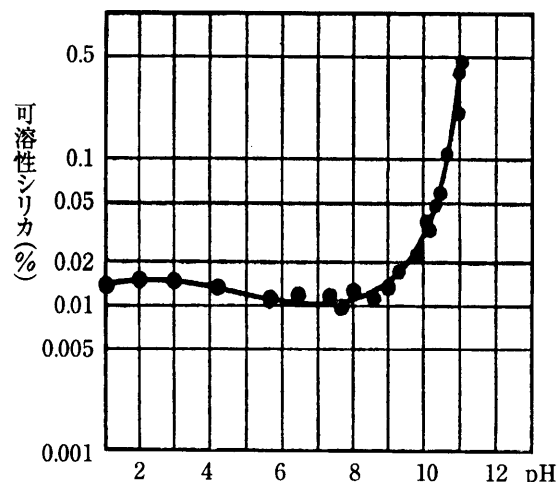


図2 25°Cにおける水中の単量体ケイ酸量とpHとの関係



……pHが1から9までの範囲では無定形シリカの溶解量は驚くほど一定であり、pHが9を越えると上昇することがわかった。

「どういふわけでしょうね」と私はラルフにきいた。「きつとそれは」と彼はいった。「ケイ酸イオンができるせいだよ。全溶解量は二つの要素の和、つまり0.014パーセントの単量体とケイ酸イオンの和なのだろうね。ケイ酸のイオン化の程度を示すイオン化の平衡定数はわかっているから、ケイ酸イオンの濃度をpHの関数として計算できるはずだ。それに0.014パーセントを足した値が実験結果と一致するかどうかをみればいいわけだ。」(「シリカと私」より)

出して重合がはじまり、ゾル状を経て最後にはゲル（無定形シリカ）となって沈澱する特性があります。一方 pH9 以上のアルカリ性溶液中では解離してケイ酸イオン (silicate anion) の形になり、溶解度も増加します (図 1, 2)。

河川水や土壌溶液中のケイ酸濃度は 0.1~1.0 mM 程度で単量体ケイ酸の限界濃度よりずっと低く、また一般の土壌や生体の pH からみて、ケイ酸は電荷をもたない単量体の分子状で生体に吸収されると考えられますが、このことには大きな意味があります。

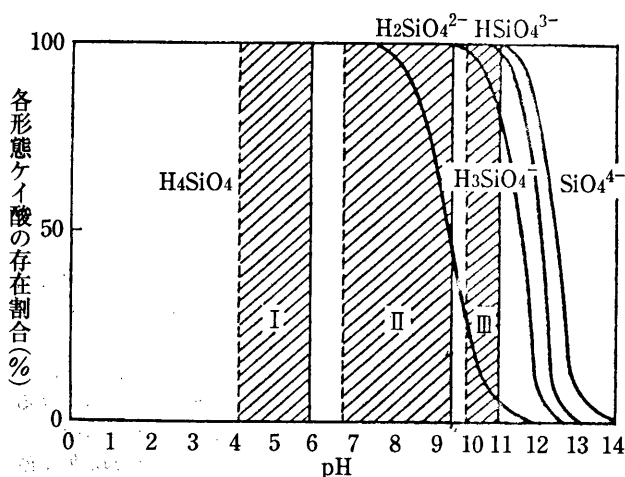
表 1 は 1 ミリモルのケイ酸のみを含む溶液およびこれに等ミリモルのリン酸を共存させた溶液の

表 1 イネのケイ酸吸収におよぼす培地の pH および共存リン酸の影響 (高橋英一・日野和裕, 1978)¹⁰⁾

条 件	ケイ酸吸収量 mg/ポット	リン酸吸収量 mg/ポット
I pH 6.0 Siのみ Si+P	37.6 39.8 (0.66mM)	— 11.5 (0.16mM)
II pH 9.7 Siのみ Si+P	31.3 38.7 (0.65mM)	— 11.7 (0.16mM)
III pH11.0 Siのみ Si+P	19.5 9.5 (0.16mM)	— 10.1 (0.14mM)

吸収時間は24時間

図 3 溶液の pH と溶存ケイ酸の形態との関係 (高橋英一・日野和裕, 1978)¹⁰⁾



—— 実験開始時の溶液のpH

----- 実験終了時(24時間後)の溶液のpH

I, II, IIIは処理期間中のpHの変化の幅つまり溶存ケイ酸の形態の変化の幅を示した

pH を、それぞれ 6.0 (100%分子状ケイ酸), 9.7 (50%分子状+50%イオン状), 11.0 (4%分子状+96%イオン状) の三段階にかえて、これらの溶液からのイネ苗によるケイ酸およびリン酸の吸収を比較した結果です (図 3 参照)¹⁰⁾。

ケイ酸単味液からのケイ酸の吸収は、全部あるいは大部分が分子状で存在していた pH 6.0 系列および pH 9.7 系列 (試験終了時の pH は 7 台に低下しており、大部分が分子状で吸収されたと思われる) は、ほぼ同様の旺盛なケイ酸吸収 (リン酸の 4 倍) を示しましたが、試験期間中大部分がケイ酸アニオンで存在した pH 11.0 系列における吸収は半分に低下しました。これに対してリン酸の場合はいずれの pH の系列もほぼ等しい吸収量になっています。

ケイ酸吸収に対するリン酸共存の影響は pH 6.0 および pH 9.7 系列では養分としての効果のためかやや促進的ですが、ケイ酸がアニオンとして存在する pH 11.0 系列では顕著な吸収抑制がみられます。

このように陰電荷をもったイオン状ケイ酸は、分子状ケイ酸にくらべて吸収が劣り、また共存するアニオンの競合をうけます。イネのケイ酸

吸収力が著しく大きいのは (これについては後で詳しく述べます)、一つには根のまわりに溶けているケイ酸が電荷をもたない分子状ケイ酸であることによっています。わが国の水田土壌がアルカリ性でないことは、イネがケイ酸を吸収するのに好都合であるといえます。

なお日本語では二酸化ケイ素もケイ酸と呼ぶことが多いですが、まぎらわしいのでここでは二酸化ケイ素に対してはシリカという用語を使います。

ケイ酸と重金属との反応

ケイ酸は三価の鉄やアルミニウムイオンと反応することが知られています。

たとえば微粉末シリカの水に対する溶解度はアルミナの粉末を加えると激減し、同様にアルミナ粉末の懸濁液にシリカを加えるとアルミナの溶解度も低下します。これは固相のシリカあるいはア

ルミナの表面に、極めて難溶性のケイ酸アルミニウムが生成するためと見られます。

この反応は、両者が骨格成分になっている土壌からのケイ素あるいはアルミニウムの可溶化に影響します。そのため土壌の有効態ケイ酸を弱酸可溶性のケイ酸の量だけで表すのは不十分で、同時に可溶化するアルミニウムとの量比で示した方がよい場合があります。また最近、酸性化した水域に溶け出したアルミニウムに共存ケイ酸が作用して hydroxyaluminosilicate を生成し、生体（魚など）によるアルミニウムの吸収やその毒性を軽減する効果のあることが注目されています¹¹⁾。

ケイ酸は水に溶けている鉄と反応して鉄の酸化沈積を妨げることも知られています。地下水の中には多量の二価鉄を含むものがあり、この鉄は空气中に放置すると酸化されて三価の水酸化鉄として沈澱しますが、共存するケイ酸が多いと沈澱を生じないことがあります。これは酸化生成した三価の鉄がケイ酸と複合体をつくり、安定化するためです。ケイ酸と鉄の反応は生理的 pH (pH 7.4) でも起こるので、生体内での鉄の利用や生理作用への影響が考えられます。

ケイ酸と有機物との反応

自然界に有機ケイ素化合物 (C-Si 結合をもった有機物) が存在する証拠は得られていませんが、生体成分とケイ酸との結合については以前から知られていました。たとえば皮革なめしや紙の湿潤力増加のためにケイ酸溶液処理が行われたことがあります。これはケイ酸と生皮のコラーゲンあるいは紙のセルロースとの反応を利用したものです。

また動物の支持組織（結合組織、軟骨組織、骨組織、血管組織など）の成分であるムコ多糖類のヒアルロン酸やコンドロイチン硫酸や、植物の細胞間接着物質であるポリウロナイドのアルギン酸（褐藻）、ペクチン（陸上植物）には数百 ppm 以上のケイ素が含まれているという報告があります¹²⁾。

このケイ素は透析されず、うすい酸、アルカリにも安定で、強アルカリ処理によってはじめて離

れるので、これらの中ではケイ酸の水酸基（シラノール基）と多糖の水酸基の間に $R_1-O-Si-O-R_2$ のようなシロキサン結合が生じ、架橋によってムコ多糖やポリウロナイドの構造が強化がされていると考えられています。このような生物組織強化へのケイ酸の利用は動物、植物に共通していることが分かります。

ケイ酸は生物体内で濃縮されると脱水縮合してケイ酸ゲルになりますが、生成ゲルの表面は生体の膜壁成分によってコートされて溶けにくくなっています。ケイ酸ゲルは炭酸塩のように結晶化せず、無定形でどのような形にもなるので、ゲル化が起こる場所の組織構造をよく反映します。ケイ藻被殻の見事なケイ酸の骨格の文様はその良い例です。また植物種の同定が可能なプラントオパールやケイ化木が存在するのも、このようなケイ酸の性質によっています。

自然界に普遍的に多量に存在するケイ素は、水に溶けると水酸基を四つもったケイ酸になりますが、このシラノール基は pH 2 から pH 9 近くまでの広い範囲にわたってイオン化せず、ケイ酸は分子状の単量体として存在し、溶解度も殆ど変わりません (25°C で約 2mM)。そして溶解度を越えて濃縮されると重合し、最後は無定形のシリカゲルとなって固化します。このようなケイ素の性質は、生物による吸収や生体内での作用にみられるケイ素の特性に関わっています。

参考文献

- 10) 高橋英一, 日野和裕: ケイ酸の溶存形態がイネのケイ酸吸収におよぼす影響について, 日土肥誌 **49**, 357-360 (1978)
- 11) J. B. Birchall, C. Exley, J. S. Chapell & M. J. Phillips: Acute toxicity of aluminium to fish eliminated in silicon-rich acid waters, *Nature*, **338**, 146-148 (1989)
- 12) K. Schwarz: A Bound Form of Silicon in Glycosaminoglycans and Polyuronide, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **70**(5), 1608-1612 (1973)