

## ストリッピングボルタンメトリーによる 微量金属のスペシエーション

横井 邦彦\*

### 1. 金属イオンスペシエーションの背景

天然水中の金属イオンの溶存態として、無機錯体のみが存在するとの概念から抜け出し、有機錯体の存在が認識される上で重要な研究が1950年代から1960年代にかけて行われた。特に海水について、過塩素酸と共に煮沸することで溶存有機物を分解し、鉄と銅を比色定量したところ、分解の前後で定量値に大きな違いが認められ[1]、紫外線照射を行い、その前後で銅の抽出比色定量したところ、5~28%の違いが見られ[2]、錯形成剤などを加えない純粋なクロロホルムのみで抽出をおこなったところ、全濃度に対して56%も抽出される場合が認められた[3]。ペルオキソ二硫酸を用いた酸化分解や透析膜を用いた検討からも、天然水中に存在する金属、特に銅イオンについて、有機錯体としての存在が認識されるようになったと考えられる。

銅イオンの有機錯体の存在が認識されるのと同様に、魚類に対する金属毒性に及ぼす錯形成剤の効果が検討された。カワマスを軟水の湖水が入れられた水槽中で飼育し、そこへ銅(II)及び亜鉛(II)が各々単独で加えられた場合、0.05及び0.75ppmで急性の致命的な効果を与えたのに対し、NTAを投与すると生存時間が47hにまで延びることが観測された。すなわち、NTA錯体生成の結果、銅及び亜鉛の毒性の減少が明確に認められたのである[4]。

このように、金属イオンの生体に対しての毒性が、形態別に異なることが指摘され、それと

平行して、生体が必要とする元素を利用する際にも、利用のされやすさが存在形態に応じて異なることが認識され、スペシエーションが重要視されるようになったと考えられる。

### 2. ストリッピングボルタンメトリーについて

スペシエーションには抽出、イオン交換、キレート交換、透析などの後、分光化学的定量する方法と、還元濃縮や吸着濃縮を伴う電気化学的方法がしばしば用いられる。特にASV(Anodic Stripping Voltammetry)は、天然水中の共存塩類などを除去しないで測定できることや、得られた活性錯体量が、藻類に与える毒性との比較で相関があったことなどが報告され[5]、スペシエーションに適した方法として頻繁に用いられてきている。ただ、簡便な測定は銅、鉛、カドミウム、亜鉛など、特定の元素に限られるため、鉄、ニッケル、コバルトなど、より広範囲な種類の金属を測定するために吸着濃縮を用いたACSV(Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry)が用いられてきている[6]。

### 3. labile 錯体と inert 錯体

天然水中の金属イオンを全て形態別に定量し、生態系に与える影響を求められることがのぞましいが、金属イオン濃度がppbからサブppb程度の低濃度であることが珍しくないため、多種多様な形態ごとに計測することは一般に困難

\*大阪教育大学自然研究講座教授

である。そこで、毒性や生物学的利用能を発現させる形態群とそうでない形態群に分けることが行われてきている。現実には種々の分析法で試料がオリジナルな状態（天然の有機配位子が分解されていない状態）でも検出される濃度としての活性 (labile) 錯体濃度と総濃度（有機配位子が分解された後に測定される濃度）から labile 濃度を差し引きした濃度としての不活性 (inert) 錯体の濃度について求められてきている。一例として、図 1 に地中海海水について Ti 及び Al について ACSV 法で求められた labile 及び total 濃度の深度依存性を示した [7]。labile 濃度の割合が全ての深度で小さいことが分かる。河川水中の Mo にもわずかに labile 錯体が存在し [8]、Ni についても非常に inert な錯体が相当濃度存在することが知られている [9]。

#### 4. スペシエーションのための光分解

ACSV では、金属錯体を吸着現象を用いて電極上へ濃縮する過程が不可欠なため、界面活性剤や金属イオンへ錯形成することが可能な高分子量の配位子が共存する場合には、全ての金属イオンを検出することができなくなる。また、

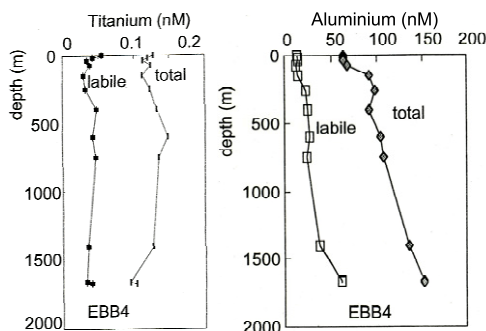


図 1 地中海海水中の Ti 及び Al の labile 及び total 濃度

(40°03' N / 01°51' E, 1700m, April 1990)

先に述べた labile 及び inert 錯体濃度を求めるためにも、溶存有機物を分解する操作が必要である。従来法である酸による加熱分解や酸化剤を用いた分解では、汚染が大きいために微量分析には不向きであった。そのため高圧水銀ランプを用いた紫外線の照射による分解法が用いられてきていたが、高圧のランプの場合、作動温度が高く、気化による試料の損失が生じるため、ランプと試料の間に水冷用ジャケットを用いるなどの配慮が必要であった。一方低圧水銀ランプによる光分解法は、高圧の場合に比べて高エネルギーの光が多量に放出されるので、高分解効率が期待される。近年、高出力低圧ランプの入手が容易となり、光分解効率が検討された。いくつかの芳香族化合物について種々のランプで空冷下照射した際、特定波長の吸収強度変化を測定することにより得られた80%分解に必要な時間を表 1 に示した。いずれの化合物の場合も、450W 高圧、70W 低圧、400W 低圧の順に分解効率が上昇した。この結果、高圧ランプでは難分解性と思われる化合物についても、高出力の低圧ランプにより速やかに分解されることが分かった。低圧ランプを用いると、気化による体積変動を生ぜず、冷却に要する時間も必要ないため照射後速やかにボルタンメトリー測定を行うことが可能である。

表 1 80%分解に必要な時間

samples	$\lambda$ /nm	t (80%) /min		
		400W	70W	450W(H)
triton X-100	222	2	7	15
SDBS	222	3	8	49
benzoic acid	223	4	11	69
salicylic acid	229	4	6	39
rhodamine B	553	3	4	16
salicylaldoxime	255	4	10	38
EBT	296	3	58	670
salicylaldehyde	210	4	29	335
1-nitroso-2-naphthol	260	6	18	383
oxine	250	5	49	122
o-phenanthroline	222	3	13	107
fluoresceine	472	3	9	41
humic acid	260	25	60	168

分解反応のメカニズムについて、光が直接的に分子と相互作用することで分解するのに加えて、間接的な相互作用として、185nmの光によって、水や溶存酸素よりヒドロキシラジカルが生成され、これが種々の有機物と反応することが考えられる。また、電解質濃度が高いほど分解が進みにくく、特に塩化物イオンの影響が大きい、このこともヒドロキシラジカル生成による間接的な分解の機構を支持している[10].

### 5. 有機配位子濃度と条件安定度定数

スペシエーションの内容として、有機配位子濃度 ( $C_L$ ) 及び有機配位子と金属イオンとの条件安定度定数 ( $K'$ ) の見積もりが、極めて重要である。 $C_L$  は、天然水中の様々な有機化合物が金属イオンに錯形成し有機錯体として存在させることのできる最大量であり、 $K'$  は、天然水の持つ条件下で、金属イオンと有機配位子の間の錯形成反応に関わる平衡定数である。ACSVを用いて  $C_L$  及び  $K'$  を求める際、金属イオンと天然の有機配位子が 1 : 1 型錯体を形成すると仮定することが一般に行われている。ACSVにより金属イオン滴定の際の labile 濃度を求め、それを解析することにより、 $C_L$  及

び  $K'$  が得られている。例として、カルセインブルーを用いた鉛の ACSV 法[11]により、オーストリアの湖水について得られた結果[12]を図2に示した。 $C_L$  は1.6-2.7nM、 $\log K'$  は約13.8であり、鉛の水和錯体濃度が14-33pMと求められている。同様な研究が銅、鉄で多くなされ、これらのイオンが99%以上有機錯体として存在すると考えられる天然水が非常に多い[13]。その他、亜鉛、ニッケル、コバルトについても同様な報告がある。

### 6. 腐植物質のスペシエーション

天然水中の有機配位子の中で溶存態の金属錯体を生成させるものには、アミノ酸やポリペ

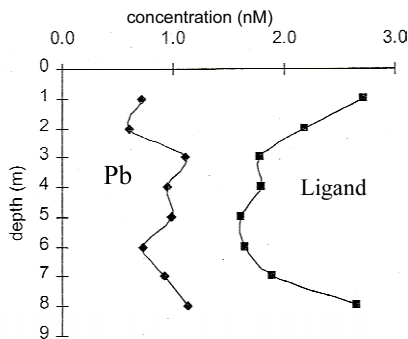


図2 Gossenskoellensee 湖 (Austria) の鉛と配位子濃度

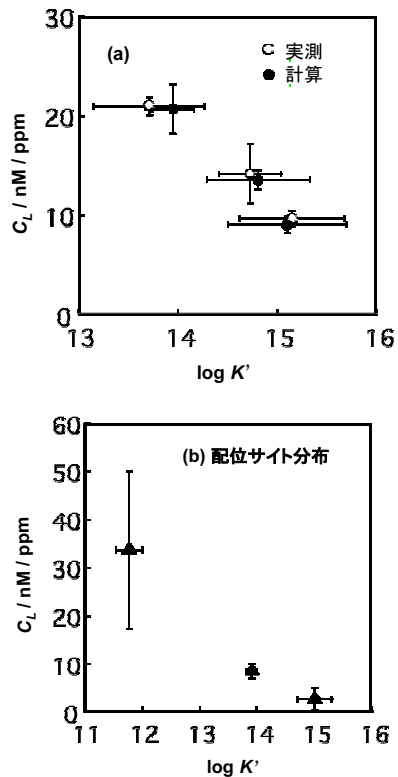


図3 (a) フルボ酸 (Inogashira) の銅配位子濃度と条件安定度定数  
(b) (a)の実測値を満足する配位サイト分布

チド (タンパク質), 多糖類, フミン酸やフルボ酸等が考えられている。我々も腐植物質学会により調製されたフミン酸及びフルボ酸について ACSV 法により銅の  $C_L$  及び  $K'$  を求めた。フルボ酸 (Inogashira) についての結果を図 3 に示す。検出用配位子濃度の増加に応じて  $C_L$  が減少し,  $K'$  が増加する傾向が見られた。フルボ酸中に存在する錯形成サイトの配位能力がすべて同じであれば, 検出用配位子濃度が変化しても,  $C_L$  や  $K'$  は同じ値が得られるはずであるが, フルボ酸は, 配位可能な官能基を持つ芳香族化合物などの混合物と考えられており, フルボ酸中の官能基の錯形成能力が広い範囲に及んでいることが検出されたものと考えられる。フミン酸についてもフルボ酸と同じ傾向がみられたが, その  $C_L$  は, フルボ酸よりも著しく大きく (約15倍) なった。

有機物中の配位サイトの特質は一様ではないことが明らかであり, 各々のサイトの配位能力にも分布があることが容易に推測できる。すなわち, 得られた  $C_L$  及び  $K'$  は, 複数の配位サイトとの  $C_L$  及び  $K'$  が平均化された結果であり, 高分子量の有機物中の配位環境をそのまま反映しているとはいいがたい。そこで, 配位サイトの種類が3種類以内であると仮定し, 各々の配位サイトに様々な  $C_L$  及び  $K'$  を想定した後, 実測値から見積もられる平均化された  $C_L$  及び  $K'$  の計算を行った。その結果, 実測値を良好に再現する結果 (図 3) が得られた。これによると,  $\log K'$  が12, 14及び15付近の強さの配位サイトが, フルボ酸 (Inogashira) 1 ppmあたり各々33, 9及び3 nM程度存在することが示唆された。また, フルボ酸 (Dando) の場合は主として2成分の配位サイトが存在する

と考えられた。今回の試みは, 配位サイトを3種類以内と限定した方法ではあるものの, フミン酸やフルボ酸の配位環境をより詳細に検討できたと考えている。

## 文 献

- 1) E.F. Corcoran and J.E. Alexander, *Bull. Mar. Sci. Gulf Calibb.*, **14**, 594 (1964).
- 2) P.M. Williams, *Limnol. Oceanogr.*, **14**, 156 (1969).
- 3) J.F. Slowey, L.M. Jeffrey, *Nature*, **214**, 377 (1967).
- 4) J.B. Sprague, *Nature*, **220**, 1345 (1968).
- 5) T.M. Florence, *Analyst (London)*, **111**, 489 (1986).
- 6) 横井邦彦, ふんせき, 108 (1996).
- 7) C.M.G. van den Berg, M. Boussemart, K. Yokoi, T. Prartono, M.L.A.M. Campos, *Mar. Chem.*, **45**, 267 (1994).
- 8) S.H. Khan, C.M.G. van den Berg, *Mar. Chem.* **27**, 31 (1989).
- 9) K. Yokoi, T. Tomisaki, T. Koide, C.M.G. van den Berg, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **352**, 547 (1995).
- 10) K. Yokoi, M. Yakushiji, M. Hatanaka, K. Kubono, T. Koide, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **365**, 364 (1999).
- 11) K. Yokoi, A. Yamaguchi, M. Mizumachi, T. Koide, *Anal. Chim. Acta*, **316**, 363 (1995).
- 12) E. Fischer, C.M.G. van den Berg, *Anal. Chim. Acta*, **432**, 11 (2001).
- 13) 横井邦彦, ふんせき, 141 (2005) .