

令和4年度伊藤光昌氏記念学術助成金(研究助成)成果報告書

研究課題番号	R4-R7
研究課題名	UV 照射が海水中微量金属分析に与える影響の検討
研究代表者	鄭 臨潔
所属・職 (または学年)	京都大学・化学研究所・助教

研究目的

GEOTRACES のクックブックでは、海水中微量金属の分析に紫外線 (Ultraviolet, UV) 照射が採用されている。しかし、UV 照射は予想のない汚染が起こすため、今まで当研究室では、全ての試料について UV 照射を行ってなく、有機物と強く結合する元素 Co, Cu 等の元素については、同じ試料の繰り返し実験は同じ値が出たが、認証値の 70-90% であった。本研究の目的は、従来の分析法に検討不足である UV 照射の照射時間が微量金属 9 元素濃度に及ぼす影響を調べる。

研究背景・内容

過去 20 年間に行われた微量金属の研究は、有機錯生成が海水中の多くの微量金属にとって重要であることを示している。Co (Zhang *et al.*, 1990), Cu (Coale & Bruland, 1988), Fe (Gledhill & van den Berg, 1994), Ni (Nimmo *et al.*, 1989), Zn (Bruland, 1989) を含む金属の 30-99.9% は、海水中の天然有機配位子によって錯生成されている。金属の有機錯生成は、懸濁粒子物質による金属の除去や不溶性無機金属錯体の形成を防ぎ、それによって海水中の溶存微量金属濃度の向上を維持すると考えられている。しかし、今の研究方法では有機錯体で隠れた金属濃度の測定は難しい。一方、自然環境における金属錯化配位子の化学構造は現在不明であるが、UV 照射によるそれら錯体の破壊は明らかである (Saito *et al.*, 2005)。UV 照射は予想のない汚染がある。本研究の対象とする微量金属 9 元素 (Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb) は UV 照射で試料を前処理し、その過程

で 9 元素の分析に与える影響を調べる必要がある。

本研究は駿河湾の水深 400 m より深いところの混合海水を採取し、pH ~1.8 まで酸添加した。駿河湾は河口がある内海である。周辺の陸地からの流入物質や河川からの流入物質が多く、その中には有機物が含まれている。そのため、駿河湾における有機物の濃度は外洋と比べて高くなる傾向がある。従って、駿河湾は UV の影響を調べるのに外洋海水より適切と考えられる。

実験

この研究は保存時間が微量金属に与える影響を最小化し、UV 照射のみの影響を調べるため、サンプルを採取日から 104 日後、430 日後でそれぞれ UV 照射 1 h, 2 h, 4 h の結果を調べた。

UV 照射は高さ 7 cm, 直径 6 cm のガラス蓋を備えるテフロン容器で、UV オゾン洗浄改質装置 SKB1101N-01 を使い (Hg 蒸気ランプで 40~400 nm 特に ~254 nm と ~185 nm) で照射した。ランプはサンプルと 3 cm 離れている。全てのサンプルは酸性条件 (pH ~1.8) で UV 照射し、少なくとも 12 時間常温で保存してから、当研究室で開発したエチレンジアミン三酢酸基を有する新しいキレート樹脂 NOBIAS CHELATE-PA1 (日立ハイテクノロジーズ) を有するオフライン濃縮-多元素同時分析法で試料の 9 元素濃度を分析した (Minami *et al.*, 2015)。UV 照射の各時間 (1 h, 2 h, 4 h) は 2 サンプルずつ実行された。

結果

サンプルは UV 照射後色が透明から黄色になる、

その色変化は4 h 照射後最も激しい。酢酸—アンモニウムバッファを入れた後すぐ透明になる。全ての照射後のサンプルは塩素臭し、疎水性物質が多くなる。

駿河湾海水を104日および430日保存し、UV照射をした試料中濃度を図1に示している。Al, Mn, Ni, Zn, Cd, およびPb濃度はUV照射時間と関係なく、UV照射していない(0h)サンプルと誤差範囲内で一致している。

今までよく知られている有機物と強い結合する元素Co, Cuについては、UVを照射しても、Co濃度がUV照射のないサンプルと誤差範囲内で一致した。CuがUV照射の時間によって増加し、

2 h 照射後濃度の極大が見られた。

Feについては、UV照射によって濃度を減少し、2 h 照射後濃度極小が見られ、その後濃度一定になった。試料保存時間が長くなると、UV照射がFeに与える影響が顕著になる。

討論

Fe濃度が低くなることは先行研究のペイロル湖水を用いるオートクレーブおよびUV照射方の結果(負のバイアス)と一致している(Kavitha & Palanivelu, 2004)。この方法はICP-MSで微量金属濃度を測定した。本研究の保存条件(pH ~ 1.8)下でFeはFe(III)OH₂⁺優先種として存在し、

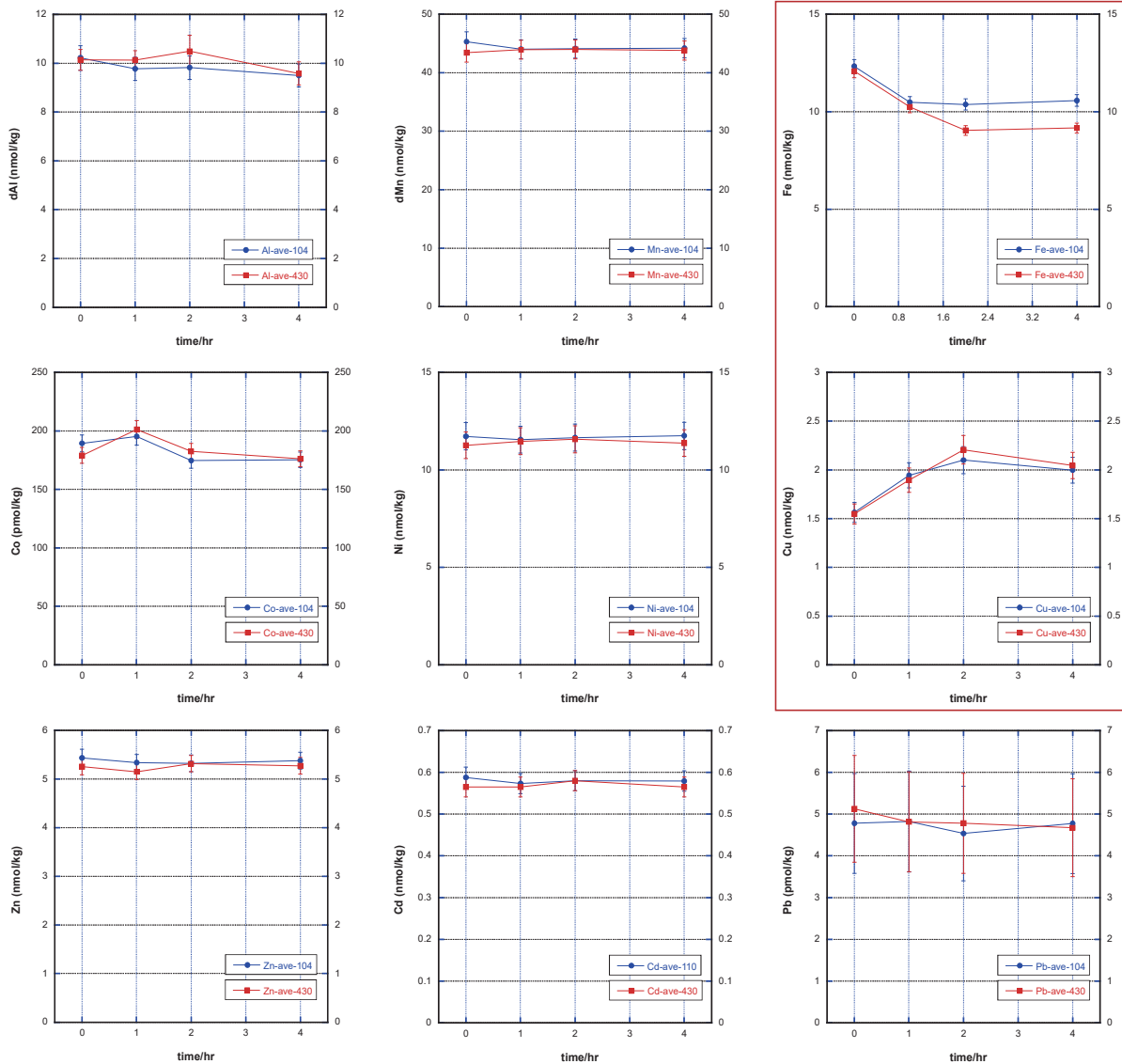


図1. UV照射における駿河湾水中微量金属濃度変化

UV 照射で Fe (II) になる報告がある (Faust & Hoigné, 1990; Kavitha & Palanivelu, 2004). フェントン反応で、フェノールが UV 照射後酢酸とシュウ酸が生成されると報告された (Kavitha & Palanivelu, 2004). 海に近いところの地表水の UV/H₂O₂ および UV/PS (過硫酸塩) の実験は、水中の有機物が芳香族化合物からハロアセトニトリルに分解し、UV/PS 法は UV/H₂O₂ 法よりハロアセトニトリルの生成に緩和することが出来る (Murata *et al.*, 2022). 従って、Fe 濃度減少は、Fe (II) の生成率、Fe (II)/Fe (III) と①多種類の芳香族化合物；②エチレンジアミン三酢酸基を有するキレート樹脂 Nobias；③有機物の UV 分解物の可能性のあるハロアセトニトリルとシュウ酸の安定度定数に関連していると考えられる。Cu 濃度が高くなるのも、それに関係し、海水中有機物が分解され、金属錯体から Cu が放出されたと考えられる。

今度の課題

UV 照射が Cu 濃度分析に適切であるが、Fe の分析にまた未解決問題がある。従って、今度は UV 照射が微量金属 9 元素の一括分析に適用するために、UV による生成される有機酸の量を確認し、試料中に残っている有機酸の分解方法、生成された過酸化水素の除去方法を考えないといけない。

参考文献：

- Bruland, K. W. (1989), Complexation of zinc by natural organic ligands in the central North Pacific, *Limnol. Oceanogr.*, 34 (2), 269-285.
- Coale, K. H., and K. W. Bruland (1988), Copper complexation in the Northeast Pacific, *Limnol. Oceanogr.*, 33 (5), 1084-1101.
- Faust, B. C., and J. Hoigné (1990), Photolysis of Fe (III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain, *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 24 (1), 79-89.
- Gledhill, M., and C. M. G. van den Berg (1994), Determination of complexation of iron (III) with natural organic complexing ligands in seawater using cathodic stripping voltammetry, *Mar. Chem.*, 47 (1), 41-54.
- Kavitha, V., and K. Palanivelu (2004), The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol, *Chemosphere*, 55 (9), 1235-1243.
- Minami, T., W. Konagaya, L. Zheng, S. Takano, M. Sasaki, R. Murata, Y. Nakaguchi, and Y. Sohrin (2015), An off-line automated preconcentration system with ethylenediaminetriacetate chelating resin for the determination of trace metals in seawater by high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, 854 (0), 183-190.
- Murata, Y., H. Sakai, and K. Kosaka (2022), Effects of UV/PS and UV/H₂O₂ on Degradation of Natural Organic Matter and Formation Potential of Haloacetonitriles in Surface Water, *Journal of Water and Environment Technology*, 20 (6), 188-200.
- Nimmo, M., C. M. G. van den Berg, and J. Brown (1989), The chemical speciation of dissolved nickel, copper, vanadium and iron in Liverpool Bay, Irish Sea, *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 29 (1), 57-74.
- Saito, M. A., G. Rocap, and J. W. Moffett (2005), Production of cobalt binding ligands in a *Synechococcus* feature at the Costa Rica upwelling dome, *Limnol. Oceanogr.*, 50 (1), 279-290.
- Zhang, H., C. M. G. Van Den Berg, and R. Wollast (1990), The determination of interactions of cobalt (II) with organic compounds in seawater using cathodic stripping voltammetry, *Mar. Chem.*, 28 (4), 285-300.