

## 令和3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	R3-R6
研究課題名	紫外線照射分解による環境水中の溶存態白金濃度への影響解明
研究代表者	眞塩 麻彩実
所属・職 (または学年)	金沢大学理工研究域物質化学系・助教

### 背景

海水中の白金濃度分析法として2つの方法が確立されている。1つは同位体希釈法を適用し、海水を陰イオン交換樹脂に通して前処理を行いICP質量分析計(ICP-MS)で測定する方法である(Colodner et al., 1993; Suzuki et al., 2014; Fischer et al., 2018)。もう1つは紫外線照射を行い、有機物を全て分解させてからボルタンメトリーで電位を測定し、濃度を求める方法である(Jacinto and van den Berg, 1989; Cobelo-García et al., 2013; López-Sánchez et al., 2019)。どちらの方法も検出限界が低く、精度よく測定できているものの、異なる分布が報告されている部分があり、紫外線照射の有無によるものか、分析装置が異なることによるものか解決できていない。外洋における白金の鉛直分布を見ると、ICP-MS測定した結果については、全て保存型の分布が報告されているが、紫外線照射後にCSV測定した結果では、表層で濃度が高くなる海域がある。そこで、金沢港で採取した海水に対して、紫外線照射したサンプルとしてないサンプルを用意し、同位体希釈—ICP-MS測定を行った。紫外線照射をしない従来の分析方法では、白金濃度が0.55 pmol/Lであるのに対し、紫外線照射を行ってからICP-MS測定した試料では0.91–1.22 pmol/Lと倍増した。これは海水中に存在する有機物中に白金が含まれており、溶存態白金濃度に影響を与えたと考えられる。そこで本研究では紫外線照射に焦点をあて、紫外線の強度・波長・照射時間の違いによる溶存態白金濃度の変化を調べることを目的とした。沿岸海

水と外洋海水を用いて調査することで、有機物量の違いによる濃度変化も明らかにする。

### 実験方法

用いた海水試料は、学術研究船白鳳丸KH-09-5次航海(2009年11月6日~2010年1月9日)のER-12(インド洋)と石川県能登町の九十九湾で採取した。採水後孔径0.2 μmカプセルフィルターを用いてろ過した後、0.024 M HCl酸性にして保管した。

白金濃度の定量には陰イオン交換樹脂を用いて固相抽出を行い、同位体希釈ICP質量分析法によって濃度を求めた(Suzuki et al., 2014)。固相抽出を行う前に、紫外線照射により有機物の分解を行った。本研究では、主波長365 nmの高圧水銀ランプを用い、照射時は周りの冷却管に水道水を流し冷却を行った。

### 結果と考察

#### 紫外線照射時の容器の検討

紫外線照射を行う際の容器の違いによって白金濃度に差が生まれるのか調べた。実験系の容器として用いられるPFA(四フッ化エチレン・パーフルオロアルコキシエチレン共重合樹脂)とFEP(四フッ化エチレン・六フッ化プロピレン共重合樹脂)の容器を用いた(Fig. 1)。FEPの容器ではPFAよりもおよそ2倍の濃度が検出されたことから、より多くの有機物の分解が行われ白金が放出されたと考えられる。2種類の容器で差が出た要因として透過率の違いや紫外線照射時の

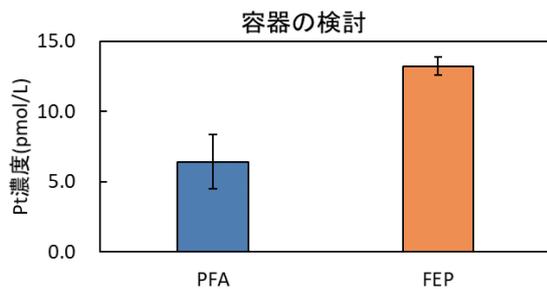


Fig. 1. 容器の違いによる濃度の比較

海水量の影響が考えられる。FEPの容器は、外径28.5 mm、高さ104 mmの45 mL遠沈管であるのに対し、PFAの容器は胴径60 mm、高さ135 mmの250 mLボトルである。FEPの容器では海水200 mLを5つのFEP遠沈管に分けて紫外線照射をしており、より効率的に光が当たり有機物の分解ができた可能性が考えられる。

#### サンプルと紫外線ランプの距離の検討

紫外線照射器内で、サンプルを置く位置によって光のあたり方に差が生まれ濃度に影響があるのかを調べた。サンプルはランプに対して3 cm, 9 cm, 15 cmの位置に置き紫外線照射を4時間行ったのち比較を行った。濃度は3つの距離すべてで14 pmol/Lになり、サンプルとランプとの距離の違いによる濃度への影響は見られなかった。装置内では壁からの反射などによって距離によらず均一にサンプルに光が当たっていると考えられる。

#### 照射時間の検討

溶存態有機物を分解しすべての白金を放出させるために最適な照射時間を調べた。先行研究では4時間の照射が最適とされている (Obata et al., 2006)。0分、10分、30分、1~5時間で紫外線照射を行い、濃度を測定した (Fig. 2)。0~60分までの照射では濃度の増加が見られ有機物からの白金の放出がみられた。60分以上の照射では濃度上昇は見られず横ばいとなり、60分の照射で十分に有機物が分解され白金が放出されたと予想される。先行研究の4時間と比較すると照射時間が大幅に短縮されたが、照射に用いた器具や紫外線

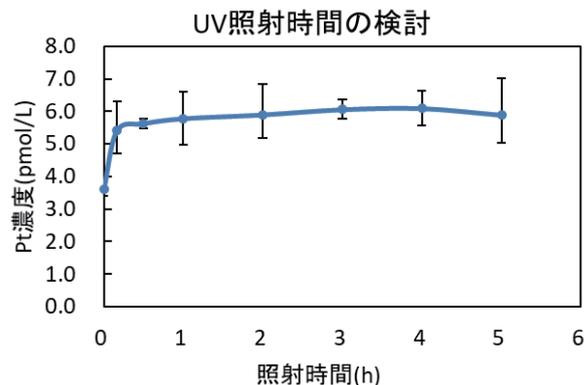


Fig. 2. 紫外線照射時間と白金濃度

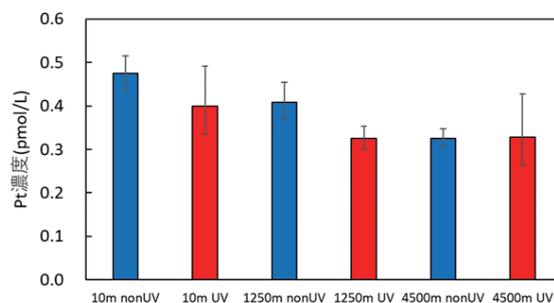


Fig. 3. インド洋 (ER-12) の白金濃度

ランプの種類の影響が考えられる。本研究では45 mlのFEP遠沈管を用いたが先行研究では100 mmのシリカチューブを用いている。また先行研究では低圧水銀ランプを用いて実験を行っている。ランプの違いによる影響があるのかを調べるため、今後低圧水銀ランプを用いた実験を行い比較する。

#### インド洋 (外洋)

ER-12の鉛直海水サンプル600 ml (10 m, 1250 m, 4500 m)にそれぞれUV照射ありとなしの場合で測定を行った (Fig. 3)。各深さにおいて有意な濃度の差は見られなかった。外洋ではUV照射によって分解される自然由来の有機物の量が少なく、濃度に影響を与えなかったと考えた。

#### 九十九湾 (沿岸)

九十九湾の湾内表層で採取した海水をUV照射のあり・なしで濃度測定を行った (Fig. 4)。UV照射なしのサンプルでは白金濃度は検出限界以下

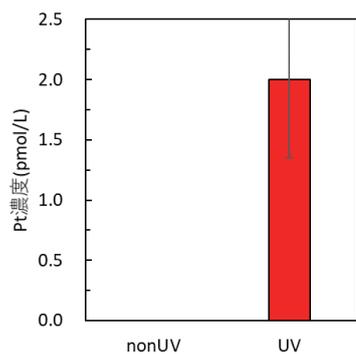


Fig. 4. 九十九湾の白金濃度

となり，UV 照射を行ったサンプルでは  $2.0 \pm 0.65$  pmol/L となった．これは UV 照射によって有機物が分解されたためと考えられる．九十九湾はリアス式海岸であり，山からの栄養分が多くま

たプランクトンが多く存在している．そのため有機物の存在量が多く，UV 照射によってその有機物が分解され白金が海水中に放出されたことで高い濃度が測定されたと考えられる．

### まとめ

海水試料に対する紫外線照射条件の確立を行い，真の溶存態白金濃度を測定した．外洋海水では紫外線照射の有無にかかわらず濃度が同じであったのに対し，沿岸海水では濃度が大きく異なる結果となった．有機物が多い沿岸域では紫外線照射をして有機物を分解しなければ，真の溶存態濃度測定はできないことがわかった．