

平成 30 年 6 月 21 日現在

機関番号：13101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05532

研究課題名(和文) 河川水中に存在するマンガンの溶存状態

研究課題名(英文) Speciation of dissolved Mn in river water

研究代表者

松岡 史郎 (Matsuoka, Shiro)

新潟大学・自然科学系・教授

研究者番号：10219404

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)： 溶存酸素濃度が高い河川水中では、Mnは溶解度の低いMn(III)もしくはMn(IV)として主に存在し、その濃度は数  $\mu\text{g dm}^{-3}$ 以下となることが平衡論から予測される。ところが溶存全Mn濃度がこの値を大きく超える河川が存在が多数報告されている。自然由来の何らかのメカニズムがその要因であると考えられるが、Mnの化学状態別分析の困難さゆえそれ以上の定量的議論は行われていない。

そこで本研究では、正確さに優れた Mn(II)の化学状態別分析法を新たに開発し、同法を高濃度の全Mnが検出されている河川に適用したところ、全Mn濃度が高い河川ではMn(II)化学種がそのほとんどを占めることが示唆された。

研究成果の概要(英文)： Considering from both the redox and the dissolution equilibria, it is expected that predominant Mn chemical species dissolved in oxic river waters is Mn (III) or Mn (IV) and the concentration of total dissolved Mn is less than  $\mu\text{g dm}^{-3}$  levels. However, there are many reports on the rivers in which the concentration of dissolved total Mn exceed that specified as environmental guidelines ( $200 \mu\text{g dm}^{-3}$ ). It is suggested that some mechanisms to increase the solubility of specific Mn species but further details are not clarified because to determine the concentrations of trace amounts of Mn in different oxidation state present in river water is quite difficult.

In this study we have developed a high sensitive and selective speciation method for trace Mn (II). By the practical application of this method on various river water samples, it could be clarified that predominant Mn species in rivers whose total Mn concentration exceeds the guideline value was Mn(II).

研究分野：分析化学

キーワード：マンガン 河川水 酸化状態

## 1. 研究開始当初の背景

天然水中に溶解しているマンガン (Mn) の主要な化学種は Mn(II) であると言われていいる。しかしながら表層の河川水のように溶存酸素濃度が高い水の中では、Mn(II) は容易に酸化されて Mn(III) もしくは Mn(IV) へと変化する。この Mn(III)、Mn(IV) 化学種の河川水中への溶解度は極めて低いため、天然水中の Mn 濃度がこのような溶解・酸還元平衡により決定されているならば、河川表層水中における溶存 Mn 濃度は数  $\mu\text{g dm}^{-3}$  以下となるはずである。しかしながら多くの河川表層水において、溶存 Mn 濃度が公共用水域における要監視項目指針値 ( $200 \mu\text{g dm}^{-3}$ ) をはるかに超えていることが報告されている。これら指針値超過河川では、Mn 濃度を増加させ得るほどの人為的な影響は確認されていない。したがって自然由来の何らかのメカニズムにより Mn 濃度がこれほどまでに上昇していると予測されるが、その実態解明はあまり進んでいない。

天然水中の全 Mn の濃度に関しては、各種調査・研究機関により全国規模での報告がなされている。しかしながら Mn に関する化学種別の正確な分析値を得ることの困難さ故、これら報告されている Mn の定量値の多くが ICP もしくは ICP-MS により得られた全 Mn (粒子態もしくは溶存態) の値である。したがって高濃度の Mn が検出される原因については、還元的雰囲気下にある湧水の流入による Mn(II) 濃度の上昇や、底質からの溶解、等の可能性が指摘されているだけであり、それ以上の定量的な議論は行われていない。

過剰な摂取により生体に様々な悪影響をおよぼす Mn を、指針値をかなり超過した状態のまま放置しておいて良いはずはなく、たとえ自然由来のものであったとしてもその原因を明確にし、可能であれば有効な対策を立てることは早急に行うべき課題である。

## 2. 研究の目的

我々研究グループは、これまで微量金属元素の酸化状態別分析に適した分析法である固相分光法を用い、天然水中に存在する様々な超微量金属元素の酸化状態別に関する報告を行ってきた。同法を Mn の簡易な酸化状態別定量法として展開できれば、河川水の Mn 濃度を増加させる要因について、これまでの様な定性的な議論ではなく定量的な議論も行えるようになることが期待される。

そこで本研究では、以下に示す事項を明らかにすることで、天然水中の溶存 Mn の動態を定量的に把握することを目的とした。

- (1) どのような Mn 化学種が主に溶解しているのかを、その酸化状態を中心に明らかにする。
- (2) 上記 2 点に関して指針値超過河川とその対照河川との比較検討を行う。
- (3) Mn の溶存状態・動態について平衡論的観

点から記述する。

## 3. 研究の方法

## (1) 試料採取法

河川水試料は、試料採取地点において pH、水温、酸化還元電位を測定後、孔径  $0.45 \mu\text{m}$  のメンブランフィルターを用いてろ過した。ろ過後の試料はそのまま、もしくは水素イオン濃度が約  $0.01 \text{mol dm}^{-3}$  となるように塩酸を添加後、テフロン製の容器に入れて研究室まで持ち帰って定量に供した。

## (2) 試料溶液の調整

Mn(II) に関して  $0 \sim 0.1 \text{mg dm}^{-3}$  を含む試料溶液  $100 \text{cm}^3$  に対して、酒石酸溶液 ( $0.1 \text{mol dm}^{-3}$ ) を  $1 \text{ml}$ 、フォルムアルドキシム (FAD) 溶液 ( $0.36 \text{mol dm}^{-3}$ ) を  $0.55 \text{cm}^3$ 、アンモニア溶液 ( $2 \text{mol dm}^{-3}$ ) を  $0.8 \text{cm}^3$  添加した後、10 分間放置して錯生成を進行させた。その後さらに EDTA 溶液 ( $0.1 \text{mol dm}^{-3}$ ) を  $0.5 \text{cm}^3$ 、MES buffer 溶液 ( $0.5 \text{mol dm}^{-3}$ , pH 6.0) を  $5 \text{cm}^3$  添加した。この溶液に対し、糖鎖をエピクロロヒドリンで架橋した陰イオン交換ゲルである QAE-Sephadex を  $0.90 \text{g}$  加えて 20 分間攪拌した。この溶液を静置後に、容器の底部に沈降した固相粒子を少量の平衡溶液とともに光路長  $5 \text{mm}$  のブラックセルに充填し、その固相の透過光をダブルビーム分光計により測定した。

## (3) 測定系

固相減光度の測定には、シリコンフォトセルを光検出器として用いたダブルビーム式分光光度計 (日本分光 V-630 型) を用いた。固相の膨潤・収縮にともなう固相減光バックグラウンド (固相を透過した光のうち、固相による散乱のため光検出器に入らない光がもたらす見かけ上の吸光度の増加) の変動による再現性の低下を防ぐ目的から、錯体の極大吸収波長である  $452 \text{nm}$  と、錯体の吸収がほとんど観測されない  $800 \text{nm}$  における吸光度の差を定量に用いた。

## 4. 研究成果

## (1) Mn(II)-FAD 錯生成系

河川水中に溶解している Mn 化学種の酸化状態別定量には、Mn(II) に対して比較的高い選択性と感度を有する Mn(II)-FAD 錯生成系を適用した。同法により溶存 Mn(II) を定量すること、さらに還元剤を用いて溶存 Mn 化学種を還元したのち同法により定量すること、さらに ICP などの原子スペクトル分析法により溶存態全 Mn を定量することで、反応活性な Mn(II)、Mn(III)、Mn(IV) 化学種ならびに反応不活性な Mn 有機錯体の分別定量が可能となる。

Mn(II) と FAD の間の錯生成反応は、pH が  $6.0$  以上で FAD 濃度が  $4 \sim 60 \text{mmol dm}^{-3}$  で

あれば定量的に進行することが確認された。しかし pH 10.5 以上では、天然水中に Mn(II) と共存する Fe と FAD との錯生成により、Mn(II) の定量値に正誤差を与えることが予想され、一方で pH を下げれば Fe の影響は軽減できるが検出感度の低下がみられたため、FAD が Mn(II) に対してより選択的に錯生成し、かつ吸光度の低下が起こりにくい pH 9.5 を錯生成における示適 pH とした。

Mn(II) と FAD は 1 : 6 錯体を生成するが、この錯体は  $^{55}\text{Mn}$ NMR では検出できなかったため、錯体中の Mn の酸化数は、錯生成した後に溶存酸素により Mn(III) もしくは Mn(IV) まで酸化されている可能性が示唆された。この様な場合、錯体は  $[\text{Mn}(\text{FAD})_6]^{2+}$  もしくは  $[\text{Mn}(\text{FAD})_6]^{3+}$  といった負電荷を持つ錯体として溶存していると推定されたが、生成錯体を含む溶液に対して陽イオン交換体、陰イオン交換体、架橋デキストランを添加したところ、陰イオン交換体である QAE-Sephadex と陰イオン交換樹脂である AG1-X2 に対して錯体の分配が見られ、その分配比 ( $D$ ) は QAE-Sephadex で 900、AG1-X2 で 200 と比較的高い値を示した。 $D$  の対数値と外部電解質濃度 ( $C$ ) の対数値とのプロットの傾きから推定される錯体の電価が -1.5 であったことから、実際に固相に分配されている錯体は、 $[\text{Mn}(\text{IV})(\text{FAD})_6]^{2-}$  であると考えられる。

## (2) 固相分光法への適用

上述の至適条件における Mn(II)-FAD 錯体のモル吸光係数は  $9800 \text{ (mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1})$  と比較的高い値を示したが、河川水中の Mn(II) を分析するためには十分な感度とは言えない。また本至適条件下では、いくぶん軽減されているとはいえ、それでもなお Fe による影響が大きく、さらに  $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  などの金属イオンも正誤差を与えることが知られている。これらのイオンのうち  $\text{Ni}^{2+}$  と  $\text{Cu}^{2+}$  の影響は、EDTA の添加により抑制できるが、Fe の影響を除くことは困難であった。Fe のマスク剤としては酒石酸も有効であるが、それでも Mn(II) の 10 倍量ほど Fe が存在すれば Mn(II) の定量値に 10 % 以上の正誤差を与えた。pH を下げて発色を行わせれば Fe の影響は軽減できるが、Mn(II) に関する検出感度も大幅に低下するため、このような試みは通常の溶液法による吸光度法にはこれまで適用されることはなかった。

本研究で用いた固相分光法は、生成した Mn(II)-FAD 錯体をいったん陰イオン交換体 (固相) に濃縮し、錯体を固相から再溶出することなく錯体の濃縮された固相を直接分光測定する分析法である。目的化学種との化学反応性の違いを用いる吸光度法は、もともと化学状態別定量法としてすぐれた分析法であるが、固相分光法はこのような吸光度法の利点をそのままに、吸光度法を高感度化することを可能にする分析法である。したがって、Mn(II)-FAD 錯生成系において、Fe の

影響を受けないように pH を低下させた場合においても、低下した感度を補い河川水中に存在する  $\mu\text{g dm}^{-3}$  レベルの Mn(II) を、本法は定量可能にする。

前述の通り、本研究で用いた Mn(II)-FAD 錯体は負電荷をもつため、陰イオン交換体に対して高い分配比を示す。この Mn(II)-FAD 錯体が分配された固相の透過光測定においては、通常の溶液法と同様に Lambert-Beer 側が適用できる。固相における検出感度を  $\bar{A}$  とすれば、分配比  $D$  が大きい時 ( $D > 10^4$  程度) に  $\bar{A}$  は以下の式により表すことができる。

$$\bar{A} = \varepsilon C_0 \bar{V} / v$$

ここで  $\varepsilon$  は固相における目的成分のモル吸光係数 ( $\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ )、 $C_0$  は目的成分の初濃度 ( $\text{mol dm}^{-3}$ )、 $\bar{V}$  は固相の光路長 (cm)、 $V$  は溶液体積 ( $\text{cm}^3$ )、 $v$  は固相の膨潤体積 ( $\text{cm}^3$ ) である。本研究では  $V$  が  $100 \text{ cm}^3$ 、 $v$  が  $0.90 \text{ cm}^3$ 、 $\bar{V}$  が  $0.50 \text{ cm}$  で定量を行っているが、この場合、光路長  $1 \text{ cm}$  で行った場合の溶液法に比べて、理論上 55 倍の高感度化が達成できることになる。しかしながら実際に得られた検出感度は 25 倍であり、理論上の検出感度の 50 % 程度であった。Mn(II)-FAD 錯体の陰イオン交換体 QAE-Sephadex に対する  $D$  が 900 程度とそれほど大きな値でないことがその理由であると考えられる。

Fe を含む妨害成分の影響を軽減する目的から、試料溶液にマスク剤として EDTA と酒石酸を添加し、さらに pH を 6.4 まで低下させて錯生成を進行させた場合、ほとんどの共存イオンが Mn の 10 倍量以上存在しても定量値に影響を与えなかった。このような条件下であっても、本法の検出限界 (ブランクの  $3\sigma$ ,  $n=7$ ) は  $0.87 \text{ ppb}$  と良好な値を示し、河川水中の Mn(II) の定量には十分な感度を有することが確認された。

## (3) 試料の保存補遺に関する検討

河川水中に存在する微量金属イオンを定量する場合、試料の酸固定が一般的に行われる。試料採取後に、加水分解した目的化学種が、疎水性相互作用により容器の器壁に吸着され、その濃度が経時的に減少することを防ぐことがその目的である。しかしながら試料溶液に酸を添加することで目的成分の存在環境が河川水中のものと大きく変化するため、酸添加により目的成分の化学状態、特に酸化状態が大きく変化する可能性があることは、これまで多くの研究者から指摘されている。Fig. 1 に、試料採取地点で  $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$  となるように酸を添加後に実験室に持ち帰って測定した試料と、同じ地点で採取した試料に酸を添加することなく、加水分解化学種の吸着が最も起こりにくいと言われるテフロン製の容器に保存して実験室に持ち帰って測定した試料、に関する Mn(II) 濃度の経時変化を示した。河川水試料には、常に環境基準を超えた全 Mn 濃度

が検出される新潟市東区の通船川下流から採取した河川水と、その対照河川として全 Mn 濃度が常に環境基準を下回る新潟市西区の西川から採取した河川水、さらに全 Mn に関する報告値のない新潟市西区の広通江川、の計三種の河川水を用いた。すべての試料は採取地点で  $0.45 \mu\text{m}$  のメンブランフィルターによりろ過していることから、測定されている Mn 化学種は、溶存態の Mn(II) であると考えられる。この結果より、試料採取後少なくとも 1 週間以内に測定を行えば、酸添加の有無にかかわらず Mn(II) 化学種の器壁への吸着は起こらず、また酸添加による Mn(II) 化学種の状態変化も生じないことが確認された。

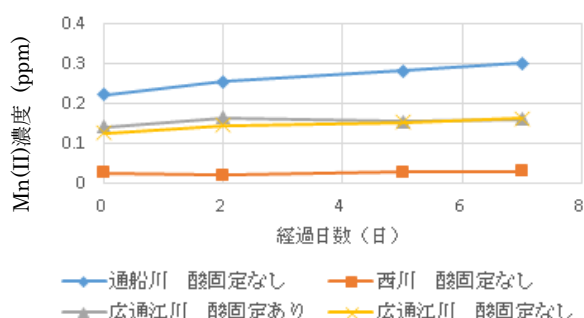


Fig. 1. 酸添加の有無による濃度の経時変化

#### (4) 定量値の正確さ、精密さに関する検討

定量法の正確さを検討する場合には、測定対象とマトリックス成分濃度が近い認証標準物質の定量を行うことが一般的である。しかしながら化学状態別定量法の正確さを検討する場合には、認証標準物質を調製して定量に供するまでの間に目的成分の化学状態が変化している可能性が考えられるため、本研究では認証標準物質を用いた正確さの検討は行わず、標準添加法による回収実験により正確さの検討を行った。結果を Table 1 に示した。

Table 1 標準添加法による回収実験

試料	添加量 ( $\mu\text{g cm}^{-3}$ )	濃度 ( $\mu\text{g cm}^{-3}$ )	回収率 (%)
通船川	0	0.052	—
	0.030	0.077	94
	0.065	0.110	93
	0.100	0.145	95
西川	0	0.004 <sub>2</sub>	—
	0.030	0.037	105
	0.065	0.068	98
	0.100	0.098	94
広通江川	0	0.029	—
	0.030	0.060	102
	0.065	0.090	95
	0.100	0.126	98

前項 3 で述べた三種類の河川水試料について検討を行ったが、いずれの試料でも添加した Mn(II) の回収率はほぼ 100 % と完全であり、マトリックス成分の影響を受けることなく検量線法を用いた定量が可能であることが確認された。

低濃度の Mn ( $\mu\text{g dm}^{-3}$  レベル) を含む試料溶液の繰り返し測定の結果得られた相対標準偏差はいずれも  $\pm 5\%$  以下であり、本法は良好な再現性の下に定量が行えることも今回確認された。

#### (5) まとめ：

本研究により、正確さの高い Mn(II) に関する高感度分析法が確立できた。本法を、環境指針値を超えた 0.28 ppm の全マンガンが常時検出される通船川から採取した河川水に対して適用したところ、検出される Mn 化学種のほとんどが Mn(II) 化学種であることが確認された。今回得られた結果により、これまでなされてきた定性的な議論が誤りではない可能性が示唆されたが、まだまだ議論の入り口に立ったに過ぎず、今後さらに測定対象を他の指針値超過河川にも拡大し、これら河川の溶存 Mn の化学形態を明らかにする必要がある

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

1 : Yoshinobu Miyazaki, Shiro Matsuoka, Kei Asada, Yuma Kawasaki, and Kazuhisa Yoshimura, Interaction of borate and phenylboronate with the cross-linked dextran gel matrix, Polyhedron, Volume 151, 2018, 233–242 (査読有)  
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.05.051>

2 : Yoshinobu Miyazaki, Shiro Matsuoka, Takao Fujimori, Yoshitaka Kai and Kazuhisa Yoshimura, Coordination properties of aqueous vanadate complexes with nitrogen- and oxygen-containing multidentate ligands, Polyhedron, Volume 134, 2017, 79–87 (査読有)  
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.05.056>

[学会発表] (計 18 件)

1 : 宮崎 義信、浅田 圭、川崎 佑馬、松岡 史郎、吉村 和久、Interaction of boric acid and phenylboronic acid with cross-linked dextran gel matrix、日本化学第98会春季年会、2018年3月20日～23日、日本大学理工学部船橋キャンパス (船橋市)

2：近山由規子、松岡史郎、固相抽出を適用したMo(V)の定量法開発、第31回日本分析化学会関東支部新潟地区部会研究発表会、2017年9月22日、新潟大学サテライトキャンパスときめいと（新潟市）

3：六原直哉、松岡史郎、シクロデキストリンポリマーを固相抽出剤として用いるビスフェノールAの定量、第31回日本分析化学会関東支部新潟地区部会研究発表会、2017年9月22日、新潟大学サテライトキャンパスときめいと（新潟市）

4：甲斐 誼臣、宮崎 義信、藤森 崇夫、松岡史郎、吉村 和久、バナジウム(V)オキソ酸と窒素・酸素含有多座配位子の錯生成反応、第54回化学関連支部合同九州大会、2017年7月1日、北九州国際会議場（北九州市）

5：宮崎 義信、藤森 崇夫、松岡 史郎、吉村 和久、バナジウム(V)-窒素・酸素含有多座配位子錯体の配位特性、Coordination preferences of aqueous vanadate complexes with nitrogen - and oxygencontaining multidentate ligand、日本化学会第97回春季年会、2017年3月16日～19日、慶應義塾大学日吉キャンパス（横浜市）

6：宮崎 義信、藤森 崇夫、松岡 史郎、吉村 和久、バナジウム(V)-ジエタノールアミン、イミノニ酢酸誘導体多座配位子錯体の溶存構造、日本分析化学会第65年会、2016年09月14日～16日、北海道大学（札幌市）

7：吉村 和久、松元 愛、加藤 敏朗、須藤 資智、天日 美薫、松岡 史郎、沓崎沿岸海水の溶存鉄の固相分光法によるスペシエーション分析、日本分析化学会第65年会、2016年09月14日～16日、北海道大学（札幌市）

8：井上 早紀、松岡 史郎、宮崎 義信、吉村 和久、天然水中に存在する超微量Mn(II)の定量法開発、日本分析化学会第65年会、2016年09月14日～16日、北海道大学（札幌市）

9：藤森 崇夫、田畑 浩平、清山 史郎、宮崎 義信、吉村 和久、ラジカル重合によるリボフラノース化合物を含有したホウ酸吸着マイクロカプセルの調製、日本分析化学会第65年会、2016年09月14日～16日、北海道大学（札幌市）

10：浅田 圭、藤森 崇夫、松岡 史郎、吉村 和久、宮崎 義信、セファデックスに対するホウ素の結合状態と吸着メカニズム、錯体化学会第66回討論会、2016年09月10日～12日、福岡大学（福岡市）

11：浅田 圭、藤森 崇夫、松岡 史郎、吉村

和久、宮崎 義信、ホウ酸とグリコール酸の溶液内反応、第53回化学関連支部合同九州大会、2016年07月2日、北九州国際会議場（北九州市）

12：宮崎 義信、浅田 圭、藤森 崇夫、松岡 史郎、吉村 和久、ホウ酸、ボロン酸と多糖ゲルマトリックスの相互作用、日本化学第96会春季年会、2016年03月24日～27日、同志社大学京田辺キャンパス（京田辺市）

13：宮崎 義信、松岡 史郎、藤森 崇夫、吉村 和久、セファデックスとホウ酸およびボロン酸の相互作用、2015年 日本イオン交換学会・日本溶媒抽出学会連合年会、2015年10月23日～24日、金沢工業大学扇が丘キャンパス（野々市市）

14：上原 渉、坂野 悠、松元 愛、野尻 祥太、松岡 史郎、宗林 由樹、吉村 和久、河川における溶存鉄のスペシエーションとその動態、日本分析化学会第64年会、2015年09月09日～11日、九州大学伊都キャンパス（福岡市）

15：吉村 和久、松岡 史郎、天然水中における溶存鉄およびクロムのスペシエーション、日本分析化学会第64年会、2015年09月09日～11日、九州大学伊都キャンパス（福岡市）

16：佐藤 義国、松岡 史郎、吉村 和久、沿岸海水中に存在する超微量Fe(II)の定量法開発、日本分析化学会第64年会、2015年09月09日～11日、九州大学伊都キャンパス（福岡市）

17：松岡 史郎、小池 彩佳、井上 早紀、宮崎 義信、吉村 和久、固相分光流れ分析法による超微量Mn(II)の酸化状態別定量、日本分析化学会第64年会、2015年09月09日～11日、九州大学伊都キャンパス（福岡市）

18：宮崎 義信、松岡 史郎、藤森 崇夫、吉村 和久、バナジウム(V)-アミノアルコール-アミノカルボン酸三元系の錯生成反応、日本分析化学会第64年会、2015年09月09日～11日、九州大学伊都キャンパス（福岡市）

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

松岡 史郎 (MATSUOKA Shiro)  
新潟大学・自然科学系・教授  
研究者番号：10219404

### (2)研究分担者

宮崎 義信 (MIYAZAKI Yoshinobu)  
福岡教育大学・教育学部・教授  
研究者番号：50253365