

平成 31 年 5 月 2 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K12577

研究課題名(和文) 沿岸域における人為起源白金とパラジウムの動態

研究課題名(英文) Anthropogenic platinum and palladium in coastal areas

研究代表者

小畑 元 (Obata, Hajime)

東京大学・大気海洋研究所・教授

研究者番号：90334309

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：誘導結合プラズマ質量分析法を用いた海水中の微量パラジウムの分析法の開発を行った。陰イオン交換樹脂カラム濃縮法について、操作ブランク値を低下させ、回収率を向上させることに成功した。沿岸海水に適用できるパラジウムの分析法をほぼ確立することができた。一方、様々な沿岸域において海水中の白金濃度を測定した。東北沿岸域や有明海などでは、底層水中に高濃度の白金が存在することが明らかとなった。これらの白金は沿岸堆積物を起源に持ち、比較的放出されやすい形態で堆積物に存在することも示された。陸上にあった人為起源の白金が化学形態を変化させながら、沿岸域から外洋域に輸送されている過程を明らかにすることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

白金族元素は地殻中の存在度が低く、水中で最も濃度の低い元素群である。一方、排気ガスを分解する自動車触媒など、産業では多量に使用されており、人為起源の白金族元素は水圏環境に拡がりつつあると予想される。しかし、分析が困難なため十分な観測は行われておらず、その拡がり懸念されている。本研究では特にパラジウムの分析法の開発に取り組み、沿岸域に適用可能な分析法をほぼ確立できた。今後、沿岸域でのパラジウムの挙動解明につながると期待される。一方、これまで十分なデータが得られていなかった沿岸域における白金の分布とその循環過程を明らかにした。人為起源物質の水圏環境への移動を考える上で、重要な知見になる。

研究成果の概要(英文)：We developed a new analytical method for determination of picomolar level of palladium in natural waters by using inductively coupled plasma mass spectrometry. During the preconcentration process using the anion exchange resin column extraction, we successfully lowered procedural blank value and raised recovery, which will be able to apply to coastal waters. Moreover, we determined dissolved platinum in Japanese coastal waters. Especially in Tohoku area and Ariake Sea, high concentrations of platinum were found in bottom waters, which were probably derived from seafloor sediments. We also found some leachable fractions of platinum existed in the coastal sediments. Anthropogenic platinum on the land was transported to the estuarine and coastal areas, and deposited onto the seafloor. During this transportation process, the chemical speciation of platinum seemed to be changed.

研究分野：海洋地球化学

キーワード：パラジウム 白金 人為起源 沿岸域 堆積物

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

白金族元素は地殻中の存在度が低く、水中で最も濃度の低い元素群に属する。一方、近年様々な産業で使用されるようになっており、人為起源物質の拡がりを探るための重要なトレーサーになっている(Rauch and Morrison, 2008)。例えば、白金族元素の一つである白金の濃度が水圏環境中において上昇していることが知られている(Rauch et al., 2004)。この起源としては、排気ガスを分解するために使用する自動車触媒(Moldovan et al., 2002)、抗がん剤として使用されるシスプラチン(Vyas et al., 2014)などが挙げられている。一方、同じ白金族元素に属するパラジウムは、白金とともに自動車触媒に使用されているが、抗がん剤等の医薬品にはほとんど使われていない。このため、人為起源の白金族元素の起源を探るための良いトレーサーになると期待される。しかし、分析の困難さから、パラジウムの水中での濃度分布は未だ明らかにされていない。また、水圏環境中の白金濃度も東京湾(Obata et al., 2006)、スペインやフランスの河口域(Cobelo-García et al., 2013; 2014)でのみ、その分布が示されており、まだ十分なデータが収集されているとは言い難い。

2. 研究の目的

人為起源物質の流入により水圏環境中のパラジウム濃度は上昇していると予想されるが、水中の溶存態パラジウムの分析は極めて難しいため、現状を把握できているとは言いがたい。過去に外洋域において測定された例が報告されている(Lee, 1983)が、原子炉を用いた放射化分析法を採用しているため、多くの研究者が同様の方法を利用するのは困難である。そこで、本研究ではイオン交換樹脂カラムによる濃縮と高分解能誘導結合プラズマ質量分析法(HR-ICP-MS)を組み合わせた水中のパラジウムの比較的簡易な分析法の開発を目的とした。さらに、これまでにまだ十分なデータが得られていなかった水中の溶存態白金について、日本沿岸域における詳しい分布を明らかにすることを目指した。東京湾をはじめとする日本の沿岸域で報告されている高濃度な白金(Obata et al., 2006)の起源を調べ、その輸送過程を解明していくことを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 海水中の白金の分析

陰イオン交換樹脂によるカラム濃縮法と ICP-MS を用いた同位体希釈法(Suzuki et al., 2014)により精度よく海水中の白金を定量した。まず、300 mL の海水を 0.5 M 塩酸性にした後、¹⁹²Pt 濃縮スパイク溶液を添加して 1 日間同位体平衡に達するまで放置した。その後、海水試料を陰イオン交換樹脂カラムに通過させ、白金をカラム中に捕集した。その後、0.05 M の塩酸溶液、超純水をカラムに通過させ、海塩を取り除いた。最後に 5 M 過塩素酸、5 M 硝酸の混合溶液でカラムから白金を溶離し、溶離液を蒸発させた後、5 % の塩酸溶液に溶解した。この溶液を ICP-MS により測定した。操作ブランク値は 0.01 pM 程度であり、検出限界は 0.02 pM 程度であった。

また、房総半島、仙台湾の沿岸域の海水は淡青丸 KT-13-1 次研究航海において 2013 年 1 月に採取した。有明海のサンプルについては、長崎大学水産学部鶴洋丸 2015 年 5 月の航海において採取した(図 1)。海水はいずれも孔径 0.2 μm のフィルターにより船上で濾過を行った。

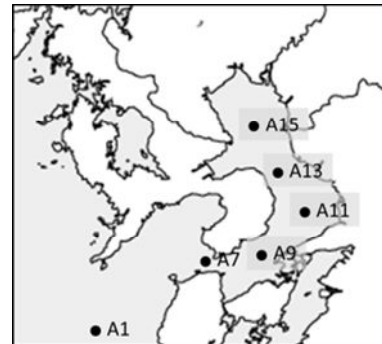


図 1. 有明海における採水地点

(2) 堆積物中の白金の分別溶出

堆積物中の白金の存在状態を調べるため、分別溶出法を適用した。まず、堆積物に ¹⁹²Pt 濃縮スパイク溶液を添加した後、過塩素酸、フッ化水素酸を加えて加熱し、堆積物を全溶解させた。この溶液を蒸発させた後、塩酸を加えて 0.5 M の塩酸性とした。さらに溶液を陰イオン交換樹脂カラムに通過させ、白金をイオン交換樹脂上に捕集した。0.05 M の塩酸溶液、超純水をカラムに通過させ、妨害元素を取り除いた。最後に 5 M 過塩素酸、5 M 硝酸の混合溶液でカラムから白金を溶離し、溶離液を蒸発させた後、5 % の塩酸溶液に溶解した。この溶液を ICP-MS により測定した。操作ブランク値は 0.02 ng/g 程度であり、検出限界は 0.05 ng/g 程度であった。堆積物は主に 2017 年 6 月に清水港で採取したものをを用いた(図 2)。

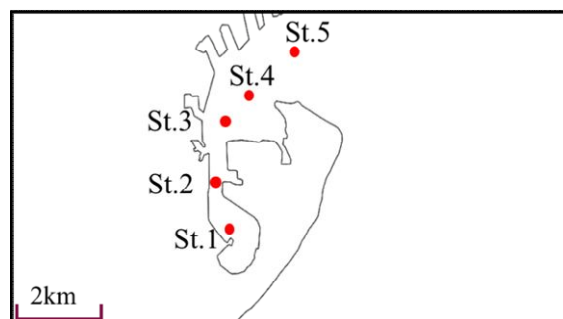


図 2. 清水港における堆積物の採取地点

(3) 海水中的パラジウムの分析

陰イオン交換樹脂によるカラム濃縮法と ICP-MS による同位体希釈法を用いた分析法の開発を行った。まず、50 mL の海水を 0.5 M 塩酸性にした後、パラジウム標準溶液および ¹⁰⁵Pd 濃

縮スパイク溶液を添加して1日間同位体平衡に達するまで放置した。その後、海水試料を陰イオン交換樹脂カラムに通過させ、パラジウムをイオン交換樹脂上に捕集した。その後、0.05 Mの塩酸溶液、3 %硝酸溶液、超純水をカラムに通過させ、海塩を取り除いた。最後に過塩素酸、硝酸、過酸化水素水でカラムからパラジウムを溶離し、溶離液を蒸発させた後、5 %の塩酸溶液に溶解した。この溶液を ICP-MS により測定した。

4. 研究成果

海水中の極微量パラジウムの分析法を開発するための基礎検討を行った。HR-ICP-MS でパラジウムを測定する場合、50 pM 程度の定量が可能である。外洋域におけるパラジウム濃度は 0.2 - 0.7 pM の範囲にあるため、パラジウムの濃縮が必要になる。そこで、白金と同様に陰イオン交換樹脂カラムに海水を通過させパラジウムを捕集し、溶離後、ICP-MS で測定する方法について検討を行った。陰イオン交換樹脂カラムに濃縮し、濃硝酸・過塩素酸の混合溶液で溶離する白金の分析法と同じ方法をパラジウムに適用した場合、回収率は 30 - 40 %程度の低い値となった。そこで、回収率を向上させるため、溶離液についての検討を行った。溶離液として、硝酸、過酸化水素、過塩素酸を組み合わせることで、海水中のパラジウムの回収率を 76 - 91%までに向上させることができた。同位体希釈法による定量法と組み合わせることにより、この回収率で精密な分析が可能になると考えられる。一方、陰イオン交換樹脂カラムから硝酸、過塩素酸などの混合溶液によりパラジウムを溶離した場合、その操作ブランク値は最大 470 pM 程度となった。外洋水のパラジウム濃度は 2 桁以上低いため、この操作ブランク値も下げる必要があった。陰イオン交換樹脂からのパラジウムの溶出が高いブランク値の主な原因と考えられたため、カラムの洗浄法を検討した。洗浄液を変化させることにより、陰イオン交換樹脂からパラジウムを取り除く実験を行った。これらの検討の結果、ブランク値を 9 pM 程度まで低下させることに成功した。沿岸域の海水は外洋域に比べて白金族元素の濃度は高いと考えられる。例えば、白金については、外洋域においては 0.2 pM 程度であり、沿岸域では 0.5 - 1.5 pM 程度である。パラジウムも同程度の比率であるとすれば、本研究で開発した方法により測定が可能である。これらの検討を通じて、沿岸海水に適用できるパラジウムの分析法をほぼ確立することができた。

これまで、河川、河口域、外洋域において水中の溶存態白金の分布は明らかにされていたが、沿岸域においては十分なデータが得られていなかった。そこで、海水中の極微量の白金の分析法を用いて日本沿岸域の海水中の白金の分布を明らかにした。まず、房総半島、仙台湾の沿岸域における海水中の白金の鉛直分布を示した。沿岸域底層に高濃度の白金が検出されたため、主に沿岸堆積物から溶出した白金が底層水中の濃度を上昇させている可能性が考えられた。沖合域においては、沿岸域からの水平方向の輸送によって白金の鉛直分布が影響を受けていると考えられる。また、内湾など閉鎖系の海域においても、海水中の白金についての十分なデータは得られていなかった。人為起源物質が集積しやすい内湾における白金の分布とその挙動を解明することは極めて重要である。そこで、半閉鎖系海域である有明海の海水中の白金の分布を初めて明らかにした。有明海の 6 測点における海水試料を分析し、白金の鉛直分布を得た。白金濃度は 1.1 - 10.2 pM の範囲にあり、東京湾と同等の高いレベルであることが示された。鉛直分布を見ると、底層に向けて濃度が上昇していたことから、ここでも海底堆積物から白金が供給されている可能性がある。また、塩分が高くなるほど濃度が高くなる傾向も見られた。有明海は海水の滞留時間が 2.8 ヶ月と東京湾(1.6 ヶ月)に比べて長く、堆積物からの溶出作用をより長時間受けている。海水 堆積物間の相互作用が内湾海水の白金濃度に大きな影響を与えている可能性が高い。

沿岸域における海水中の白金の分布には、底層に向かって濃度が上昇する傾向が見られた。沿岸堆積物が海水の白金の起源になっている可能性が考えられた。そこで、堆積物から白金が放出されるメカニズムを解明するため、堆積物の分別溶出実験を実施した。まず、清水港の堆積物を全溶解し、白金濃度を調べたところ、0.95 - 3.59 ng/g という範囲の値となった。ヨーロッパで観測されている堆積物中の白金濃度の範囲内(0.45 - 40.1 ng/g, Almecija et al., 2016)に収まっていることが分かった。同じ堆積物試料について、酢酸可溶画分、塩酸ヒドロキシルアミンによる還元可溶画分、その他の画分に分けて分析を行った。例えば清水港の堆積物中にも酢酸および塩酸ヒドロキシルアミン可溶の画分が 30%以上存在することが明らかとなった(図 3)。粘土鉱物中の白金は微量であり、難溶性であるため、海水中

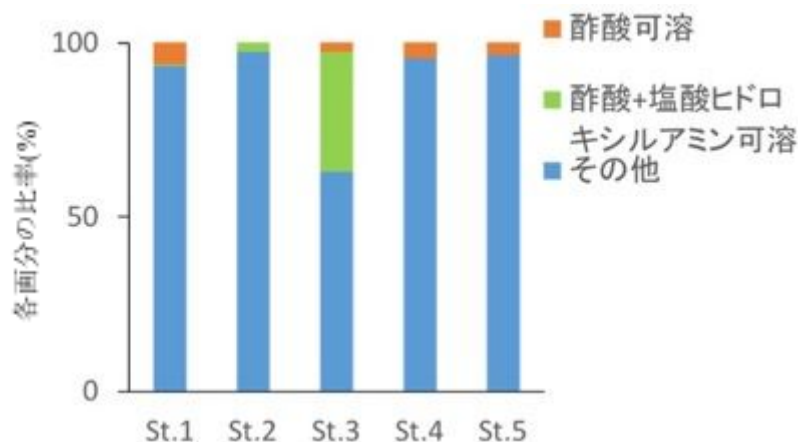


図 3. 清水港で得られた堆積物の分別溶出画分の比率

に溶出するとは考えがたい。酸可溶態の白金が 60%以上含まれる沿岸堆積物も存在したことから、海水に放出されやすい白金が堆積物に存在することが明らかとなった。

本研究においては、陸上にあった人為起源の白金が化学形態を変化させながら、沿岸域から外洋域に輸送されている過程を明らかにすることができた。

< 引用文献 >

- Almecija, C., Cobelo-García, A., Santos-Echeandía, J. and Caetano, M., 2016. Platinum in salt marsh sediments: Behavior and plant uptake. *Mar. Chem.*, 185, 91-103.
- Cobelo-García, A., Lopez-Sanchez, D. E., Almecija, C. and Santos-Echeandía, J., 2013. Behavior of platinum during estuarine mixing (Pontevedra Ria, NW Iberian Peninsula). *Mar. Chem.*, 150, 11- 18.
- Cobelo-García, A., Lopez-Sanchez, D. E., Schäfer, J., Petit, J. C. J., Blanc, G. and Turner, A., 2014. Behavior and fluxes of Pt in macrotidal Gironde Estuary (SW France). *Mar. Chem.*, 167, 93-101.
- Lee, D. S., 1983. Palladium and nickel in north-east Pacific waters. *Nature*, 305, 47-48.
- Moldovan, M., Palacios, M. A., Gómez, M. M., Morrison, G., Rauch, S., McLeod, C., Ma, R., Caroli, S., Alimonti, A., Petrucci, F., Bocca, B., Schramel, P., Zischka, M., Pettersson, C., Wass, U., Luna, M., Saenz, J. C. and Santamaría, J., 2002. Environmental risk of particulate and soluble platinum group elements released from gasoline and diesel engine catalytic. *The Sci. Total Environ.*, 296, 199-208.
- Obata, H., Yoshida, T. and Ogawa, H., 2006. Determination of picomolar levels of platinum in estuarine waters: A comparison of cathodic stripping voltammetry and isotope dilution-inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 580, 32-38.
- Rauch, S., Hemond, H. F. and Peucker-Ehrenbrink, B., 2004. Recent changes in platinum group element concentrations and osmium isotopic composition in sediments from an urban lake. *Environ. Sci. Technol.*, 38, 396-402.
- Rauch, S., and Morrison, G. M., 2008. Environmental relevance of the platinum-group elements. *Elements*, 4, 259-263.
- Suzuki, A., Obata, H., Okubo, A. and Gamo, T., 2014. Precise determination of dissolved platinum in seawater of the Japan Sea, Sea of Okhotsk and western North Pacific Ocean. *Mar. Chem.*, 166, 114-121.
- Vyas, N., Turner, A. and Sewell, G., 2014. Platinum-based anticancer drugs in waste waters of a major UK hospital and predicted concentrations in recipient surface waters. *Sci. Total Environ.*, 493, 324-329.

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

Mashio, A. S.、H. Obata、H. Tazoe、M. Tsutsumi、A. Ferrer i Santos、T. Gamo、Dissolved platinum in river water and seawater around Tokyo Bay and Otsuchi Bay in Japan、*Estuarine, Coastal and Shelf Science*、査読有、180、2016、160-167

DOI: 10.1016/j.ecss.2016.07.002

Mashio, A. S.、H. Obata、T. Gamo、Dissolved platinum concentrations in coastal seawater: Boso to Sanriku, Japan、*Archives of Environmental Contamination and Toxicology*、査読有、73、2017、240-246

DOI: 10.1007/s00244-017-0373-1

Kim, T.、H. Obata、S. Takeda、K. H. Wong、A. S. Mashio、T. Gamo、Organic complexation of zinc in a coastal hydrothermal area, Tachibana Bay, Nagasaki, Japan、*Geochemical Journal*、査読有、52、2018、e29-e38

DOI: 10.2343/geochemj.2.0545

[学会発表] (計 3 件)

Mashio, A. S.、H. Obata、H. Fukuda、H. Ogawa、Distributions and geochemical cycles of platinum in Otsuchi Bay, Japan after the tsunami in 2011、*Goldschmidt Conference 2016(国際学会)*、2016 年

真塩 麻彩実、小畑 元、房総半島沿岸から仙台湾における白金の分布と挙動、2016 年度日本地球化学会第 63 回年会、2016 年

真塩 麻彩実、小畑 元、有明海における白金の分布と挙動、2017 年度日本地球化学会第 64 回年会、2017 年

[図書] (計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況（計 0 件）

取得状況（計 0 件）

〔その他〕

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：真塩 麻彩実

ローマ字氏名：(MASHIO, Asami)

所属研究機関名：金沢大学

部局名：物質化学系

職名：助教

研究者番号（8桁）：50789485

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。