

学 位 論 文 題 名

Analytical Investigation of Interaction between Humic Acids and Copper

（フミン酸と銅との相互作用に関する分析化学的研究）

学位論文内容の要旨

今日、フミン酸と重金属との相互作用に関する詳細な知見が環境化学的見地から要望されている。フミン酸は種々の官能基および広い分子量分布を有する混合物である。ゆえに、重金属との相互作用に関してより詳細な情報を得るためには、(1)重金属化学種の高感度かつ選択的な形態別測定法、(2)結合部位の不均一さを反映した結合能力の定量的な評価法、(3)フミン酸の分画ならびに各分画に対する結合能力の評価に関する検討が必要となる。これまでフミン酸共存下での重金属の形態別測定法に関しては主として電気化学的手法が報告されてきた。しかしながら、フミン酸の電極への吸着などが測定に影響を及ぼすことが問題点とされている。また、銅などの重金属とフミン酸との結合能力に関してはまだ定量的な取扱いがなされていない。

本研究では、重金属として銅を対象としデキストランゲルイオン交換体、または陽極溶出ボルタンメトリー(ASV)を用いた高感度かつ選択的な形態別分離定量法を確立した。また、これらの手法をフミン酸の銅錯形成能力(条件安定度定数、銅錯化容量)の定量的な評価に適用した。さらに、フミン酸およびフミン酸類似のモデル化合物の酸-塩基滴定曲線との比較から官能基の種類を推測した。また、銅-フミン酸錯体の条件安定度定数のイオン強度依存性を調べることで、熱力学的な生成定数を評価することができた。さらに、フミン酸を分子量分画し、各分画の銅錯形成能力を評価し比較検討した。一方、殺菌剤として広く使用されている銅オキシンの溶解度測定により、銅オキシンのフミン酸との結合能力についても定量的な評価を行った。

本論文は、九章から成る。第一章は、序論でこれまで得られたフミン酸と重金属との相互作用に関する知見および本研究の意義が述べられている。

第二章においては、本研究で用いたフミン酸の調製法および元素分析値や紫外可視

吸収スペクトルなどの基礎的なデータが記述されている。

第三章では、イオン交換体を用いて遊離の銅(Ⅱ)イオンおよび銅(Ⅱ)-フミン酸錯体を分離し、各化学種を原子吸光法で定量する銅(Ⅱ)イオンの形態別定量法について述べる。まず、陰イオン交換体であるDiethylaminoethyl Sephadex A-25 (A-25)を充填したカラムに一定量のフミン酸と銅イオンを含む溶液を流す。この操作により銅-フミン酸錯体はA-25カラムに保持され、遊離の銅(Ⅱ)イオンは流出し両者の分離ができる。分離した銅(Ⅱ)イオンを原子吸光法により定量する。次に、強酸性陽イオン交換体Sulphopropyl Sephadex C-25 (C-25)を用い、バッチ法により銅(Ⅱ)イオンの形態別定量を行った。すなわち、銅(Ⅱ)イオンとフミン酸を含む溶液をC-25とともに振盪する。この操作により銅-フミン酸錯体は上澄み液中に残され、遊離の銅(Ⅱ)イオンはC-25に保持される。上澄み液中の銅を原子吸光法で測定する。これらの手法を市販および各種土壌から抽出したフミン酸に適用し、その測定値に基づき2サイトモデルを適用したスカチャードプロットによりpH6での銅錯形成能力を評価した。さらに、各種フミン酸の銅錯形成能力の相違について比較検討を行った。

第四章では、重金属の高感度な測定を行うためASVによるフミン酸共存下での遊離の銅の測定について検討を行った。フミン酸が共存する場合、銅(Ⅱ)の酸化波は電極表面へのフミン酸の吸着によりブロード化し、ASVによる遊離の銅(Ⅱ)イオンの測定を妨害する。そこでフミン酸の電極への吸着を防ぐため、種々の界面活性剤の添加効果について検討を行い、ドデシル硫酸ナトリウム(SDS)の添加が最も効果的であることを見いだした。SDSを添加することによりシャープな酸化波が得られ、ピーク面積は30%程増加した。このことは、電気毛管曲線による検討からSDSの電極表面への強い吸着によりフミン酸の吸着を防げることに起因すると説明することができた。さらに、この手法をフミン酸の銅錯形成能力の評価に応用した。その結果、SDSを共存させた場合の銅錯化容量の値はC-25法による値とも良い一致を示した。この手法は高感度で 10^{-7} M程度の遊離の銅(Ⅱ)イオンの定量が可能であった。

第五章では、フミン酸中の官能基群と銅の結合サイトとの関連性を明らかにするために、フミン酸ならびにモデル化合物(EDTA、フェニルアラニン、クエン酸、ヒドロキシヒドロキノン)のpHおよび伝導度滴定曲線の比較を行い、さらにフミン酸の元素分析、IRスペクトルから官能基を推測した。これらの結果から、フミン酸の銅に対する強い結合サイトにはカルボキシル基のようなpK_aの低い官能基群が関与し、弱い結合

サイトにはフェノール性水酸基またはアミノ基のようなpK_aの高い官能基群が関与していると結論づけた。

第六章では、フミン酸の銅錯形成能力のイオン強度依存性を検討し、熱力学的安定度定数を評価した。また、イオン強度の増加にともない銅錯形成能力も増加する傾向を示した。このことは、塩濃度の増加にともないフミン酸が球状コロイドとなるため、官能基間の距離が接近し銅(Ⅱ)イオンの配位が容易になることに起因すると考えた。

第七章においては、Sephadex G-50ゲルを用いてフミン酸の分子量分画を行い、各分画について銅錯形成能力を評価した。ここでは、フミン酸の銅錯形成サイトの強さの分布をGaussian分布と仮定した連続安定度分布関数を導入した。まず、フミン酸の銅滴定曲線は定義された連続安定度分布関数を用いて描かれた滴定曲線とよい一致を示し、定義した安定度分布関数の妥当性が確かめられた。次に、滴定曲線の安定度分布関数への非線形最小自乗近似により、個々のサイトと銅(Ⅱ)イオンとの結合能力の評価が可能となった。さらに、上記分布関数により各分画とそれらの混合物の銅錯形成能力を評価し比較検討を行った。その結果、混合物の銅錯形成能力は各分画に比べ低い値を示すことがわかった。一方、フミン酸分画およびその混合物の紫外可視吸収、蛍光およびFTIRスペクトルの解析結果から、分画を混合した場合、各分画間の分子間水素結合が促進されることがわかった。ゆえに、混合物では各分画間の相互作用の促進により、錯形成サイトが遮蔽され銅が配位し難くなり、銅錯形成能力が低くなると結論づけた。

第八章では、殺菌剤である銅オキシシン錯体とフミン酸との相互作用について検討した。銅オキシシン錯体は水には難溶であるが、フミン酸が共存するとその水への溶解度はかなり増加することが示された。その機構をフミン酸の疎水部分と銅オキシシンの相互作用と考え理論式を導出し、そのフミン酸への分配係数を評価することができた。

第九章においては、本研究の総括を述べた。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 多 賀 光 彦
副 査 教 授 長 谷 部 清
副 査 教 授 中 村 博
副 査 教 授 佐 々 木 陽 一

学 位 論 文 題 名

Analytical Investigation of Interaction between Humic Acids and Copper

(フミン酸と銅との相互作用に関する分析化学的研究)

申請者は、フミン酸と重金属との相互作用に関してより詳細な情報を得るため、重金属の高感度かつ選択的な形態別測定法、ならびに結合部位の不均一さを反映した結合能力の定量的な評価法の確立を行った。すなわち、重金属として銅を対象としデキストランゲルイオン交換体、または陽極溶出ボルタンメトリー(ASV)を用いた高感度、簡便かつ選択的な形態別分離定量法を確立した。また、これらの手法をフミン酸の銅錯形成能力(条件安定度定数、銅錯化容量)の評価に適用した。さらに、フミン酸を分子量分画し、各分画の銅錯形成能力を評価し比較検討した。特に、このようにフミン酸を分画し、個々について錯形成能力を評価した例はこれまで報告されていない。

本論文は、九章からなる。第一章は、本研究の序論である。

第二章では、本研究で用いたフミン酸の調製法を示した。

第三章では、デキストランゲルイオン交換体を用いて遊離の銅(II)イオンおよび銅(II)-フミン酸錯体を分離し、各化学種を原子吸光法で定量する銅(II)イオンの形態別定量法について述べられている。この手法を市販および泥炭から抽出したフミン酸に適用し、2-サイトモデルを適用したスカチャードプロットにより銅(II)錯形成能力を評価することができた。

第四章では、ASVによるフミン酸共存下での遊離の銅の測定について検討を行った。フミン酸が共存する場合、電極表面へのフミン酸の吸着によりASVによる遊離の銅(Ⅱ)イオンの測定は妨害される。そこでフミン酸の電極表面への吸着を防ぐため、種々の界面活性剤の添加効果について検討し、ドデシル硫酸ナトリウムの添加が最も効果的であることを見いだした。この手法は高感度で、 10^{-7} M程度の遊離の銅(Ⅱ)イオンの定量が可能であった。

第五章では、フミン酸中の官能基群と銅(Ⅱ)の結合サイトとの関連が明らかにされた。すなわち、フミン酸ならびにモデル化合物(EDTA、フェニルアラニン、クエン酸、ヒドロキシヒドロキノン)のpHおよび伝導度滴定曲線の比較、さらに元素分析、IRスペクトルからフミン酸の官能基の種類および量を評価した。

第六章では、フミン酸の銅錯形成能力のイオン強度依存性を検討し、熱力学的安定度定数を評価した。

第七章においては、Sephadex G-50を用いてフミン酸の分子量分画を行い、各分画について銅錯形成能力を評価した。ここでは、フミン酸の銅錯形成サイトの強さの分布を正規分布と仮定した連続安定度分布関数を導入し、各分画ならびに分画混合物の銅錯形成能力を評価したところ、混合物の銅錯形成能力は各分画のそれに比べ低い値を示すことがわかった。この理由は、混合物では各分画間の相互作用の促進により、錯形成サイトが遮蔽され銅が配位し難くなることにより銅錯形成能力が低くなったものと考えた。

第八章では、殺菌剤である銅オキシシン錯体とフミン酸との相互作用について検討した。ここでは、フミン酸の疎水部分と銅オキシシンの相互作用を仮定し理論式を導出し、そのフミン酸への分配係数を評価した。

第九章においては、本研究の総括が述べられている。

以上のように申請者は、フミン酸共存下での銅の高感度かつ簡便な形態別測定法を確立し、フミン酸と銅との相互作用について定量的な取り扱いを行った。これらの研究は、分析化学および環境化学の分野に大きく寄与するものである。参考文献は7編あり、いずれも国内外の権威ある学術雑誌に掲載されたものである。ここに審査委員一同は、申請者が博士(理学)の学位を受けるのに十分な資格を有すると認定した。