

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 15 日現在

機関番号：53203

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K12153

研究課題名(和文) 液滴濃縮/全量導入法と分離担体を駆使した水質汚染物質の高感度一斉分析法の構築

研究課題名(英文) Establishment of high-sensitivity simultaneous analysis of water pollutants using droplet concentration method and separation material

研究代表者

間中 淳 (Manaka, Atsushi)

富山高等専門学校・物質化学工学科・准教授

研究者番号：90413757

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：液滴濃縮による重金属類の濃縮により、濃縮前と比べ検出感度の向上を確認することができた。しかしながら、感度の上昇はみられたものの薄層クロマト板の上での検出の際に大幅な感度ロス完全に補うことはできず、環境基準値レベルでの分析は困難であることが分かった。そのため、固相抽出と液滴濃縮を組み合わせたカスケード型の濃縮法による感度の増感を試みた所、薄層表面上での検出においても十分な感度を有することを明らかにできた。また、研究の過程で重金属類だけでなく、溶液に不溶な微粒子においても本濃縮法で濃縮できることも見出し、本法の広範な応用性を見出すことができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

学術的意義：本濃縮法により、薄層クロマトグラフィー(TLC)の高感度化への可能性を明らかにした。TLCは比較的低コストでの分離分析が可能であるが、感度が低く定量分析には不向きであったが、本研究により高い感度と分離性能を併せもつ手法への発展が期待できる。また、重金属類だけでなくマイクロプラスチックなどの微粒子状の汚染物質の濃縮の可能性も見出せた。

社会的意義：これまで、大型の分析装置で分析していた微量の環境汚染物質が簡便・迅速に計測できることで、資金・時間・人材に限られる世の中で、より効率的な環境汚染状況を把握することが可能となり、国内外の人達の健康を守る技術として貢献できるものと思われる。

研究成果の概要(英文)：We were able to confirm an improvement in the detection sensitivity of heavy metals compared to before concentration by droplet concentration of this method. However, although an increase in sensitivity was observed, it was not possible to completely compensate for the large sensitivity loss on a thin-layer chromatographic plate, and it was found that analysis at the environmental standard level was difficult. Therefore, we attempted to increase the sensitivity by a cascade-type concentration method that combines solid-phase extraction and droplet concentration.

Therefore, we attempted to increase the sensitivity by a cascade-type concentration method that combines solid-phase extraction and droplet concentration. As a result, it was clarified that it has sufficient sensitivity even on the surface of a thin layer. Moreover, we also found that not only heavy metals but also fine particles that are insoluble in solutions can be concentrated by this concentration method.

研究分野：分析化学、環境科学

キーワード：濃縮

1. 研究開始当初の背景

水環境問題の一つに、飲用水の重金属汚染があり、これらの物質の汚染度を把握することが求められている。特に資金、装置、知識・技術が非常に限られる発展途上国では、先進国の分析技術をもそのまま導入することが困難であり、これらの国では、オンサイトでできる分析技術の開発が重要な要となる。これまで、現場分析法として比色法などが開発されているが、分析感度・精度・選択性において課題が残されていた。一方、薄層クロマトグラフィー(TLC)を用いる分離分析法は溶液中の複数成分を同時分析できるため、選択性に関する課題は改善できるが、導入できる試料量が少ないこと、発色した担体の表面検出のため、通常の比色法よりさらに感度が低下することが課題であった。

2. 研究の目的

本研究では、途上国における地下水汚染問題となる重金属類に関して誰でも明確に濃度を判定できる目視計測法の開発を目的に研究期間内に以下の3点の内容を検討した。

均一液液抽出法による重金属類の TLC 上での検出感度に関する検討
カスケード型濃縮法による TLC 板上での高感度比色分析法の構築
重金属類以外の汚染物質の対する濃縮性能の評価

3. 研究の方法

本研究内容の概要を次項の図1に示す。

- (1) 均一液液抽出法により種々の濃度の重金属類を濃縮した微小体積の液滴状の濃縮相を TLC 板上に滴下して乾燥後、スポットした箇所の色発色強度による濃度測定を行い、その感度・精度から分析性能を評価した。測定に使用した器具はパスポートサイズのハンディスキャナと市販の TLC 測定ソフト(Just TLC)を使用した。

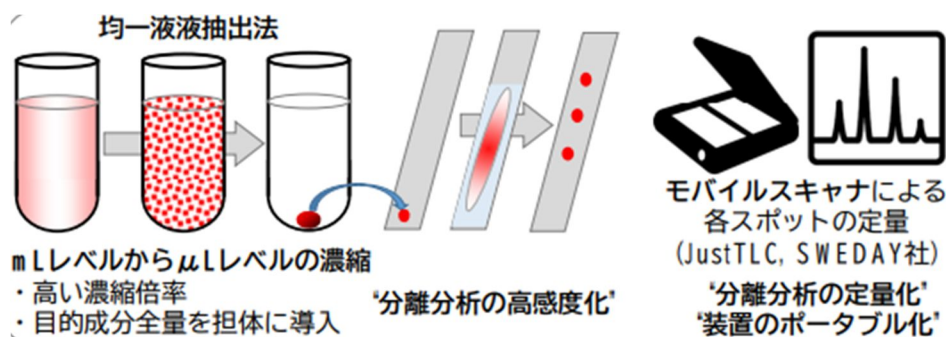


図1 本研究の概要

- (2) 均一液液抽出法の前に固相抽出を行い、2種の濃縮法を融合したカスケード型濃縮法を検討した。カスケード型濃縮法は各濃縮法の濃縮倍率が積算されるため、著しい感度の上昇が期待できる。
- (3) 本法に対する共存物質の影響を確認するために、重金属以外の物質における本濃縮挙動を確認した。

3. 研究成果

(1) 均一液液抽出法による重金属類の TLC 上での検出感度に関する検討
均一液液抽出法で重金属を濃縮した濃縮相を TLC 上にドロップし、その発色強度を確認した所、同じ試料濃度でも濃縮の有無で TLC 上での発色に大きな違いが観察され、目視でも十分な感度の上昇を確認することができた。また、市販の TLC 解析ソフト組込んだハンディスキャナによるスポット強度を測定した所、良好な直線性を確認し十分な定量性を有することも確認できた。しかしながら、均一液液抽出法で濃縮しても検出限界が環境基準値レベルに達することができず、感度面においてまだ、課題が残されたことが分かった。

(2) カスケード型濃縮法による TLC 板上での高感度比色分析法の構築
上記の感度面における課題を解決するため、固相抽出と均一液液抽出の濃縮法を融合したカスケード型濃縮法を検討した。その結果、より低い濃度においても発色を確認することができ(図 2)、環境基準値レベルの重金属イオンの濃度を測定することが可能となった。今後は他成分を同時に含んだ試料における分離条件に関して、検討することで他成分同時分析法の構築へ発展させたいと考えている。

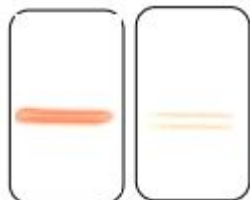


図 2 濃縮による TLC 上での発色強度の変化

試料：カドミウム標準液(0.075 ppm)

左：カスケード濃縮、右：均一液液抽出

(3) 重金属類以外の汚染物質に対する濃縮性能の評価
種々の共存物の影響を検討していく中で、重金属以外においてマイクロプラスチックの様な微粒子状の物質が濃縮相の界面に集積されることが予備的に確認できた(図 3)。これらの物質の分析に TLC は使用しないものの、顕微鏡等で検出することから、濃縮による高効率の検出法への可能性の着想を得ることができ、本法の広範な応用性を確認することができた。

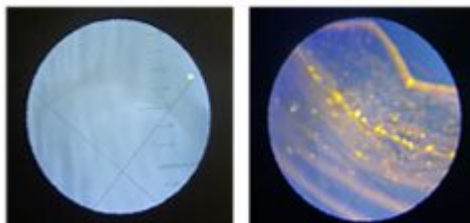


図 3 不溶性微粒子の濃縮の様子

試料：ポリエチレン微粒子(粒径：20 μm)

左：濃縮前、右：濃縮後

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Atsushi Manaka, Yumemi Ueno, Masamoto Tafu, Takeshi Kato	4. 巻 38
2. 論文標題 Simple and high sensitivity colorimetric analysis of cadmium using homogeneous liquid liquid extraction	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Analytical Science	6. 最初と最後の頁 223-226
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2116/analsci.21N029	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Atsushi Manaka, Maho Sawada, Masamoto Tafu	4. 巻 52
2. 論文標題 Simple and high-sensitivity analysis of small-sized microplastics with phase separation by using water/isopropanol/chloroform	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 420-421
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/cl.230058	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 間中淳, 柴田慶之, 武内義弥, 古川奉史, 袋布昌幹	4. 巻 72
2. 論文標題 スマートフォンと試験紙を用いる次亜塩素酸の簡易定量法の開発	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 分析化学	6. 最初と最後の頁 45-49
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2116/bunsekikagaku.72.	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Honoka Asao, Atsushi Manaka, Yoshitaka Takagai, Taichi Nakagawa
2. 発表標題 Evaluation of concentration method for gold nanoparticles using pH responsiveness of casein
3. 学会等名 RSC Tokyo International Conference 2021（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 武内香都, 間中淳, 羽切正
2. 発表標題 アルギン酸イオンのpH応答性を用いるアミン化合物の高倍率濃縮法の開発
3. 学会等名 第7回関東磐越地区科学技術フォーラム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 澤田真歩、柴田慶之、間中淳
2. 発表標題 3成分均一液液抽出法を用いるマイクロプラスチックの高感度検出法の開発
3. 学会等名 21回高山フォーラム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 石崎泉、間中淳
2. 発表標題 均一液液抽出と固相抽出を用いた重金属類の高感度分析法の開発
3. 学会等名 22回高山フォーラム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 澤田 真歩、柴田慶之、間中淳
2. 発表標題 水 / 2-プロパノール / クロロホルム系相分離現象を用いるマイクロプラスチックの高倍率濃縮法の開発
3. 学会等名 第82回分析化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 M. Sawada, A. Manaka, Y. Shibata, M. Tafu
2. 発表標題 Simple and High-sensitivity Analytical System for Microplastic combination with Droplet Concentration Method and Smart device
3. 学会等名 KRIS 2023
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 澤田真歩, 間中淳, 柴田慶之, 袋布昌幹
2. 発表標題 液滴濃縮法による海水中の微小マイクロプラスチックの高感度分析法の開発
3. 学会等名 KOSEN 研究ネットワークフォーラム MIYAKO ISLAND 2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 間中淳, 柴田慶之, 武内義弥, 古川奉史, 袋布昌幹
2. 発表標題 多項目同時測定・演算システムを備えたスマートフォンによる次亜塩素酸の簡易試験紙法
3. 学会等名 第82回分析化学討論会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 次亜塩素酸濃度測定装置、次亜塩素酸濃度測定プログラム及び次亜塩素酸濃度測定方法	発明者 武内義弥、間中淳、 袋布昌幹、柴田慶之	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-095870(2021年6月)	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

受賞等 ・優秀ポスター賞：22回高山フォーラム、2022.11.12. 参考： https://www.nc-toyama.ac.jp/2022/12/22/22194/ ・優秀ポスター賞：21回高山フォーラム、2022.11.13. 参考： https://www.nc-toyama.ac.jp/2022/02/15/18993/ ・展望とトピックス誌掲載に選定：第82回分析化学討論会、2022.5.14 参考： file:///C:/Users/atsuma/AppData/Local/Microsoft/Windows/INetCache/IE/UA818NE1/82touron_topics.pdf

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------