

令和 5 年 6 月 16 日現在

機関番号：32702

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K12242

研究課題名(和文)水の機能に着目した環境にやさしい分離濃縮法

研究課題名(英文)Environmentally friendly separation and concentration method focusing water function

研究代表者

西本 右子(Nishimoto, Yuko)

神奈川大学・理学部・教授

研究者番号：70241114

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：河川水・海水や下水等の環境水中の微量成分を塩と水の共融混合物を利用して、凍結融解により分離・濃縮するシステムを構築した。

環境水中に必ず含まれるハロゲン化アルカリや硝酸塩は低温で塩と水の共晶を形成する。氷が形成された後、塩と水の共晶のみが融解した温度域に保持すると、共融混合物中に水中の微量成分が濃縮する。河川水や温泉水中に存在する希少元素としてホウ素(ホウ酸)及びリン(リン酸)をまた有機成分として中性アミノ酸及びATPをとりあげた。モデル系で検討した最適塩濃度はNaCl 5 mMであった。環境水においても塩濃度を5 mMに希釈することで効率よく濃縮できることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

2つの意義があると考える。

1つめは環境水から希少成分を有害な試薬を用いずに濃縮分離するシステムが構築できた点。2つめは環境中の微小微量成分の濃度変化に対する知見を与える点である。自然界においては河川水の冬期における凍結、春期における融解が起こる地域も少なくない。さらに近年の温暖化により、海水では氷山の融解が起こっている。これら自然界における微量元素や成分の融解時の濃度変化は重要な知見である。

研究成果の概要(英文)：We constructed the system that separates and concentrates trace elements and components in environmental water such as river water, seawater, and sewage by freezing and melting using a eutectic mixture of salt and water.

Alkaline halides and nitrates, which are always contained in environmental water, form a eutectic of salt and water at low temperatures. After the ice is formed, it is held in a temperature range where only the eutectic of salt and water has melted, concentrating the minor components in the water in the eutectic mixture. Boron (boric acid) and phosphorus (phosphoric acid) are taken up as rare elements present in river water and hot spring water, and neutral amino acids and ATP are taken up as organic components. The optimum salt concentration studied in the model system was NaCl 5 mM. It was found that the environmental water can be efficiently concentrated by diluting the salt concentration to 5 mM.

研究分野：分析化学・環境分析

キーワード：環境水 凍結融解 分離濃縮 共融混合物

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) 研究当初から分離分析法の主流は、固相抽出法の代表される少量試料からの微量成分の分離である。一方で水酸化鉄共沈を用いる温泉水をはじめとする環境水からの金属イオンの分離や、下水試料からのリンの回収など、大容量試料を対象とし、対象成分を分離濃縮し、再利用できる形で供給することが求められている。固相抽出法では少量であるが有機溶媒や酸・塩基等の試薬が不可欠であり、環境及びコスト面で比較的大容量試料への応用は容易ではない。また環境試料から資源として回収されたリンなどでは、不純物としての有害金属元素等が共に回収され、導入に至らないケースも出てきていた。

(2) 一方我々は、NaCl や KCl などの塩の水溶液が低温で塩と水の共晶を形成し、共晶にはアミノ酸や糖などが取り込まれ、共晶の融解過程では同時に融解することを見いだしている。アミノ酸や糖、ATP などを微量含有する NaCl 水溶液を冷却していく過程で、氷が形成された後に NaCl と水の共融混合物にアミノ酸や糖、ATP などが濃縮し、氷中で共晶のみが融解した状態で存在する。さらに冷却すると共晶中に取り込まれる。取り込まれた成分は先に融解するため、共晶の融点以上の温度域に保持することで微量な水溶性の低分子化合物の分離濃縮が可能と考え、本研究を計画した。

(3) 氷中の NaCl と氷の共融混合物を分離場に用いる分離法はアイスクロマトグラフィーの発展と考えることができる。「アイスクロマトグラフィー」は東京工業大学の岡田哲男教授によって確立された氷を固定相とするクロマトグラフィーである。(分析化学,65,119-128(2016), ぶんせき,275-282(2014)他)。氷界面の特性を利用したクロマトグラフィーであり、氷の分離機能に注目した分離法として確立されている。また液体クロマトグラフィーにおいても分離機構に界面の水が重要な役割を果たしていることが埼玉大学の渋川雅美名誉教授によって明らかとされ (Anal. Chem., 79, 6229(2007), Physical Chemistry Chemical Physics, 13,15925 (2011) 他) 液体や固体の状態にある界面の水が分離場において重要な機能を担っていることが注目されはじめていた。

2. 研究の目的

塩の水溶液を凍結させた際に形成する塩と水の共晶を利用した、有害な試薬を用いない水溶液からの分離・濃縮システムの構築が本研究の目的である。海水、河川水、温泉水等の環境水からの微量成分の濃縮回収法として確立する。

3. 研究の方法

(1) 試薬及び試料調製

用いた試薬はホウ酸、リン酸、塩化ナトリウム、塩化カリウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、ホウ素標準液、リン標準液、アデノシン 3 リン酸 (ATP)(いずれも富士フィルム和光純薬製) L-セリン、L-トレオニン、L-アラニン(いずれも関東化学製) である。ホウ素またはリン、アミノ酸の濃度 1 mmol/L、塩濃度 0~100 mmol/L となるよう調製した。溶存酸素量は通常 8~10 mg/L、脱気試料 1~2 mg/L、酸素飽和試料 22~30 mg/L である。

(2) 機器

アズワン製サーモグローブボックス (SGB-1)、Hitachi High-Tech Sciences 製 ICP-AES (SPS3510)、日本分光製円二色性分散計 (CD) (J820) を使用した。

(3) 実験方法

ホウ酸またはリン酸を一定量含む塩の水溶液または環境水試料を 50 mL ストックバックに入れ、気泡を排除し、密閉した。-21 に設定した冷凍庫に 19 時間静置することで完全に凍結させ、凍結試料を粉碎した後、0 - 7 に設定したサーモグローブボックス内で融解した。融解温度の最適条件を検討するため、設定温度は 0, 3, 5, 7 で検討を行った。融解液が 10 mL 溜るごとに分取し、10 mL ごとの段階の融解液を採取し ICP-AES にて B, P の定量を CD でアミノ酸の定量を行った。

4. 研究成果

(1) 最適融解温度の決定

ホウ酸、リン酸を使用し、共存塩 NaCl とし、5 で融解し、最適塩濃度を求めた。塩濃度 5 mmol/L において回収率が最大となることが分かった。Fig.1 にホウ素の結果を示した。リンでも同様の結果となった。

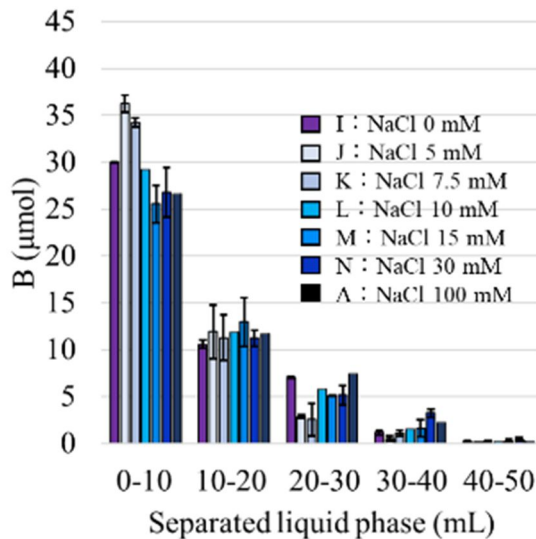


Fig.1 Effect of NaCl concentration on Boron enrichment

(2) 融解温度の影響

サーモグローブボックスの温度を 0~7 に設定し、最適融解温度を求めた。ホウ素、リン共に 5 における回収率が最大となった。

(3) 塩の種類の影響

NaCl, KCl, NaNO₃, KNO₃ を使用し、ホウ素、リンに対する共存塩の影響を検討した。塩濃度 5 mmol/L, 10 mmol/L, 100 mmol/L 共に融解初期の回収率が最大となることを確認した。

(4) 溶存酸素の影響

ホウ素、リン共に溶存酸素量を増やすことで回収率が低下した。環境水に適用する場合、溶存酸素量を制御する必要がないことが分かった。また当初予定していた凍結・融解過程における外部磁場の印可は行わないこととした。

(5) 河川水への応用

神奈川県箱根町を流れる早川は強羅温泉近くにおいて、ホウ素濃度が 0.4 ~ 0.5ppm と比較的高濃度に検出される。そこで本法を適用した。融解初期に濃縮されること、塩濃度を 5 mmol/L 程度に希釈することでさらに濃縮率が向上することがわかった。

(6) アミノ酸・ATP への応用

環境水中の有機物への応用として中性アミノ酸 (Ser, Thr, Ala) 及び有機リン化合物の例として ATP を取り上げた。アミノ酸の定量は CD を用いた。いずれも融解初期に濃縮できること、最適塩濃度、融解温度もリン酸、ホウ酸の場合と同様であることが分かった。

(7) まとめと今後の展開

ホウ酸、リン酸を中心に、凍結融解過程を利用した分離濃縮システムを構築した。この方法は塩と水の共融混合物中に微量成分が濃縮される現象を応用したものである。

- 21 で完全に凍結後、5 で徐々に融解させることで、融解初期に濃縮できることが分かった。最適塩濃度は 5 mmol/L、溶存酸素量の影響は見られないこと、アミノ酸、ATP への応用にも応用できることがわかった。ホウ素では河川水へも適用も確認した。

また研究過程において、アミノ酸のエナンチオマーの分離の可能性が示された。今後生体系への応用や、類縁化合物の分離へと進めていきたい。

また成果の発表を行った学会のうち第 5 回熱分析討論会の発表において、発表者の荻野湧矢は奨励賞を受賞した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1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 ARAI Masaru, NISHIMOTO Yuko	4. 巻 69
2. 論文標題 Analysis of Functional Water -An Environmentally Friendly Analytical Method Using an Alkaline Chloride Aqueous Solution-	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 BUNSEKI KAGAKU	6. 最初と最後の頁 673 ~ 678
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2116/bunsekikagaku.69.673	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 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 荻野湧矢、西本右子
2. 発表標題 凍結融解過程を利用した環境水中の微量成分濃縮
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.Arai, Y.Ogino, Y.Nishimoto
2. 発表標題 Harmful reagent-free Separation/Concentration system-Use of eutectic mixture of salt and water-
3. 学会等名 17th International Congress of Thermal Analysis and Calorimetry（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 西本右子
2. 発表標題 機能水の分析
3. 学会等名 第80回分析化学討論会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 荒井健、西本右子
2. 発表標題 アルカリクロライドと水の共融混合物を用いた低温での微量成分濃縮法
3. 学会等名 第80回分析化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 荒井健、西本右子
2. 発表標題 アルカリクロライドと水の共融混合物を用いた低温での微量成分濃縮法 - 2
3. 学会等名 日本分析化学会第69年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 荒井健、西本右子
2. 発表標題 有害な試薬フリーな分離濃縮システム - 塩と水の共有混合物の使用 -
3. 学会等名 第30回日本MRS年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 荒井健、西本右子
2. 発表標題 Harmful reagent-free separation/concentration of Boron and Arsenic in environmental water
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 荻野湧矢、荒井健、西本右子
2. 発表標題 凍結融解過程に注目した環境水の微量成分濃縮法
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Y. Ogino, Y. Nishimoto
2. 発表標題 Harmful Reagent-free Separation / Concentration system - Use of eutectic mixture of salt and water -
3. 学会等名 第32回日本MRS年次大会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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