

令和 4 年 1 月 28 日現在

機関番号：85205

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2017～2019

課題番号：17K00544

研究課題名（和文）ジルコニウム担持セップパックカートリッジを用いたリン酸銀濃縮手法の開発

研究課題名（英文）Development of silver phosphate concentration method using zirconium-supported Seppak cartridge

研究代表者

神谷 宏 (Kamiya, Hiroshi)

島根県保健環境科学研究所・環境科学部・主任研究員

研究者番号：50601928

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：近年、環境中に存在するリン酸の酸素同位体比の差を利用するリン循環の研究が始まった。リン酸のリン酸の酸素同位体比を測定するためには、リン酸を分離・濃縮しリン酸銀（固体）に変換し、同位体分析用マスで測定する必要がある。しかし現在の方法ではリン酸とリン酸化合物を分離できない。今回市販のセップパックカートリッジ等を用いて、リン酸とリン酸化合物を分離することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

今までの濃縮・分離方法では共存するリン酸化合物と必要なオルトリン酸との分離が不十分であった。今回開発した方法は共存するリン酸化合物の影響を受けずにオルトリン酸のみを濃縮・分離でき、また市販のカートリッジを利用する等それほど複雑な操作が必要な方法ではないため今後利用される可能性は高い。

研究成果の概要（英文）：In recent years, research on phosphorus circulation has started, which utilizes the difference of stable isotope ratio of oxygen in the phosphate. In order to measure the stable isotope ratio of oxygen in phosphate, it is necessary to separate and concentrate phosphate, convert it into silver phosphate (solid), and measure it with an isotope analysis mass. However, current methods cannot separate phosphate and phosphate compounds. This time, we were able to separate phosphate and phosphate compound using a commercially available Seppak cartridge.

研究分野：環境分析化学

キーワード：安定同位体比分析

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、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

現在リン酸が含有する酸素の同位体比を用いて対象とする水域へリン酸がどこからもたらされるのかを明らかにするために MagIC 法及びリン酸セリウム法が用いられている。しかし、これらの方法では共存するリン酸化合物も同時に濃縮するためリン酸のみのシグナルを得ることができていない。

2. 研究の目的

MagIC 法及びリン酸セリウム法に代わるリン酸のみを濃縮する方法を得ることを目的とした。

3. 研究の方法

リン酸とリン酸化合物を分離する方法としてジルコニウム担持セップパックを利用することとした。

4. 研究成果

MagIC 法(濃縮)及びリン酸セリウム法(分離)によるリン酸化合物の濃縮・分離リン化合物(一部を図1に示す)の混合液を現在利用されている濃縮法・分離法である MagIC 法(図2左)及びリン酸セリウム法(図3)で濃縮・分離操作を行った。その結果を表1に示す。オルトリン酸のみの濃縮・分離はできなかった。ピロリン酸、ATP、ADP、AMP が共存した。

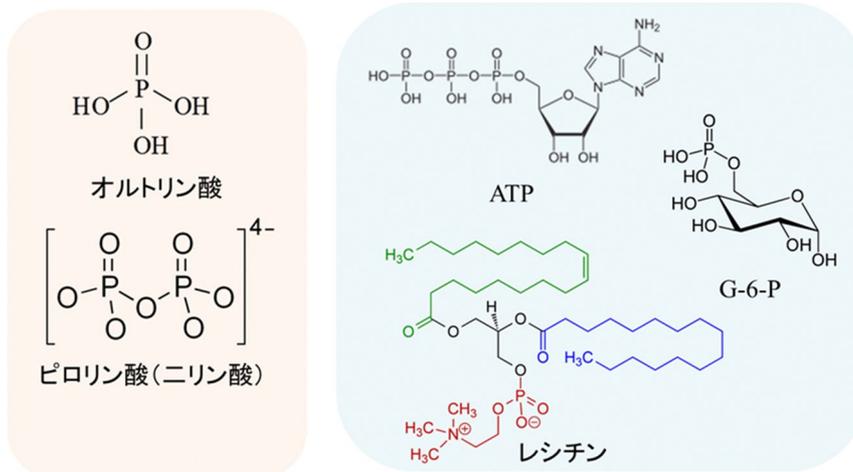


図1 実験に用いたリン酸化合物の例

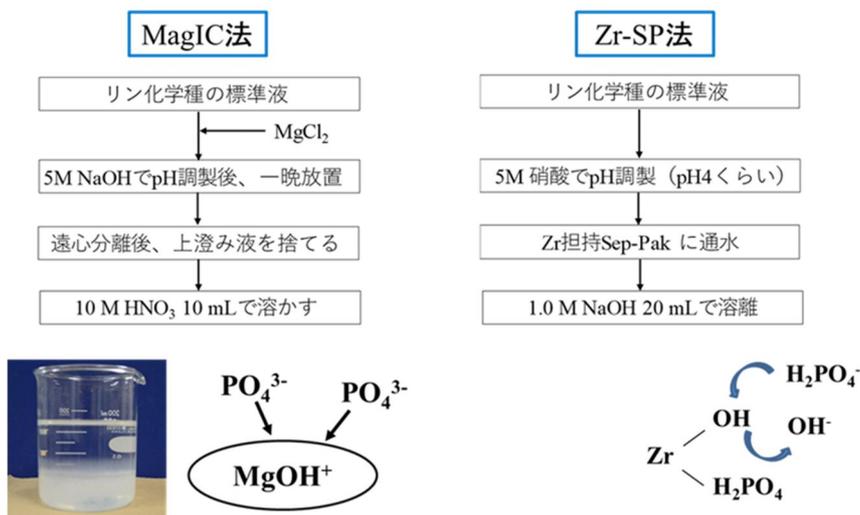


図2 2つの濃縮方法

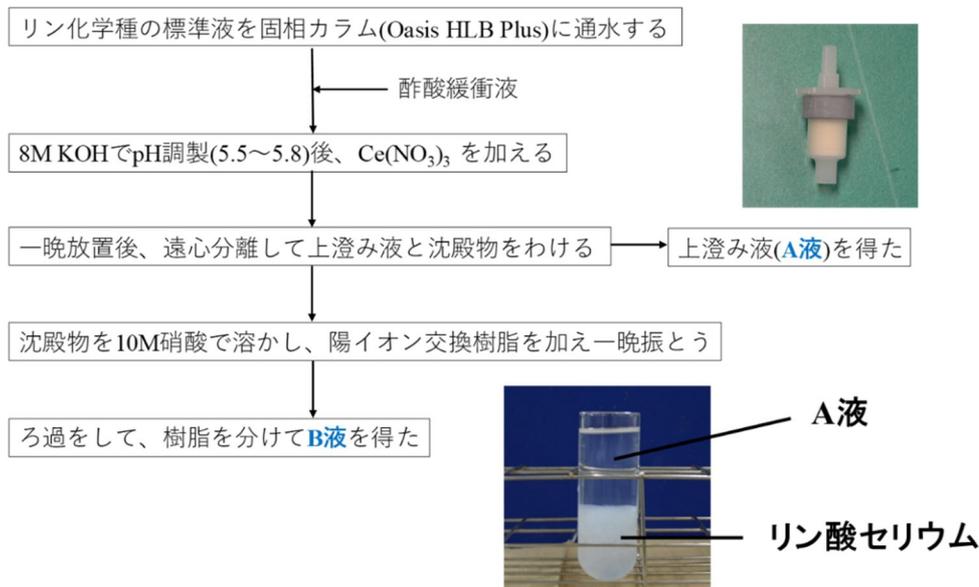


図3 リン酸セリウム法(分離方法)

pH		オルトリン酸	ピロリン酸	亜リン酸	次亜リン酸	G-6-P
5.5~5.8	A液	—	—	検出	検出	検出
	B液	検出	検出	—	—	—

	リン酸ジブチル	ATP	ADP	AMP	グルコースリン酸	レシチン
A液	検出	—	—	—	検出	検出
B液	—	検出	検出	検出	—	—

表1 MagIC法及びリン酸セリウム法でのリン酸化合物の濃縮・分離操作結果

Zr-SP法によるオルトリン酸及びリン酸化合物の濃縮・分離

図1に示すリン化合物の混合液についてZr-SP法(図2右)による濃縮・分離操作を行った結果を表2に示す。オルトリン酸とその他のリン化合物とは分離できたと考えられるが、リン化合物の加水分解によると思われるオルトリン酸が含まれることが分かった。

pH		オルトリン酸	ピロリン酸	亜リン酸	次亜リン酸	G-6-P
<1	A液	—	検出	検出	検出	検出
	B液	検出	▲	—	—	▲

	リン酸ジブチル	ATP	ADP	AMP	グルコースリン酸	レシチン
A液	検出	検出	検出	検出	検出	検出
B液	—	▲	▲	▲	—	—

(▲:一部加水分解によりオルトリン酸として検出)

表2 Zr-SP法を用いたリン酸化合物の濃縮・分離結果

Zr-SP法の改良(MZr法)

リン化合物からオルトリン酸がもたらされるのは試薬に用いられる硫酸によってpHが低くなり、加水分解を受けるためであると考えられた。そこで硫酸の代わりに酢酸緩衝液(pH4.8)を用いて実験を行った(図4)ところオルトリン酸とその他のリン酸化合物が分け

られ、かつり酸化合物による加水分解も抑えることができた。この結果から、ジルコニウム担持セップパックカラム (Zr-SP) を用いてリン酸化合物の共存する溶液からオルトリン酸のみの濃縮・分離が可能となった。

pH		オルトリン酸	ピロリン酸	亜リン酸	次亜リン酸	G-6-P
4	A液		検出	検出	検出	検出
	B液	検出				

	リン酸ジブチル	ATP	ADP	AMP	グルコースリン酸	レシチン
A液	検出	検出	検出	検出	検出	検出
B液						

表3 MZr法によるリン酸化合物共存溶液からのオルトリン酸のみの濃縮・分離

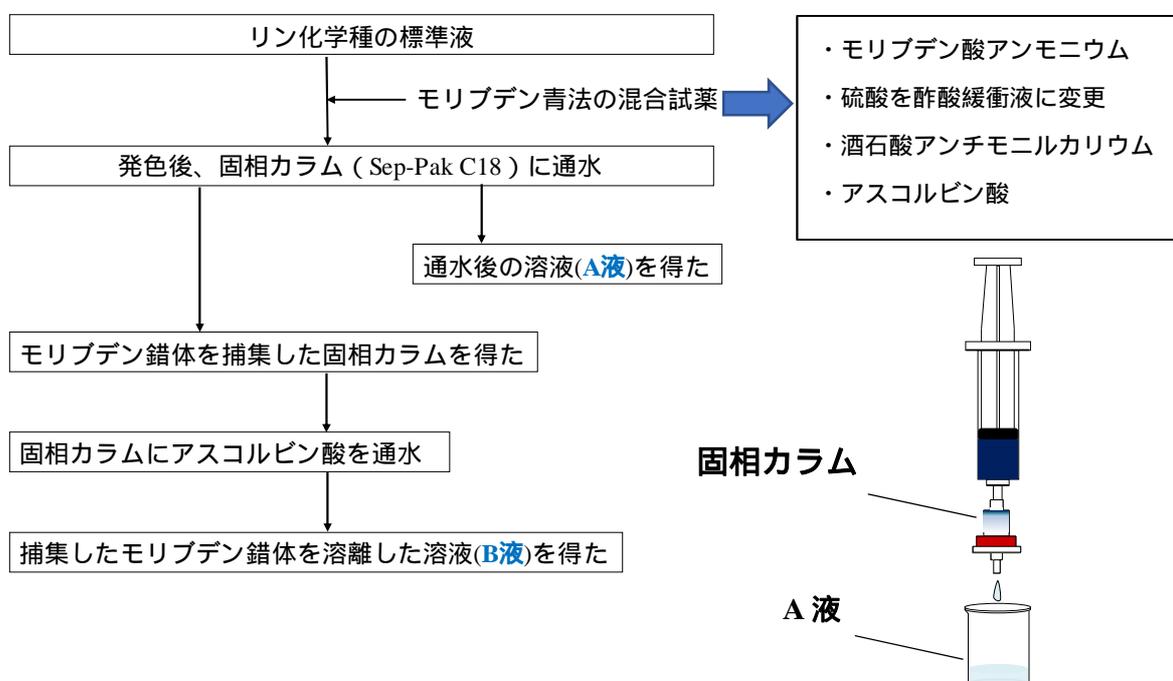


図4 Zr-SP法の改良 (MZr法)

酸素酸の影響

リン酸銀を固体にして回収するためにはアンモニアの存在下でリン酸とアンモニアの錯体を生成させ水溶液からアンモニアを除去することによって共存させた銀イオン (硝酸銀) をリン酸と反応させる必要がある。しかし今岡 (2017) によると、 MoO_4^{2-} が共存するとこれもアンモニア錯体を形成するため上記の操作ではモリブデン酸銀も生成してしまう。MZr法ではモリブデンブルー法を利用するので得られる溶液にはリン酸分子の12倍のモル数の MoO_4^{2-} が含有されている (モリブデンブルーはオルトリン酸1分子に対して12分子の MoO_4^{2-} が配位する)。オルトリン酸のみを分離するためには共存する多量の MoO_4^{2-} を除く必要がある。

今岡 (2017) ではオルトリン酸とモリブデン酸の分離に硫化水素を利用して成功して

いる。

■ オルトリン酸銀 (Ag_3PO_4 : 固体) の作成

オルトリン酸銀(固体)を得ることができた。論文が受理されるまでは公表を控えた
い。

文献

McLaughlin K., Silva S., Kendall C., Stuart-Williams, H., Paytan A. (2004) A precise method for the analysis of $\delta^{18}\text{O}$ of dissolved inorganic phosphate in seawater. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2, 202-212.

今岡昭信 (2017) リン酸-酸素安定同位体 ($^{18}\text{O}_\text{p}$) 分析のためのリン酸の濃縮及びリン酸銀の生成手法に関する研究 島根大学総合理工学部 修士卒業論文



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 神谷宏
2. 発表標題 リン酸-酸素同位体分析に使用するオルトリン酸の濃縮分離方法の改良
3. 学会等名 応用生態工学会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 加藤季晋
2. 発表標題 固相抽出を使ったオルトリン酸の濃縮分離方法の開発
3. 学会等名 水環境学会
4. 発表年 2019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
---------	---------