

氏名	長谷川 裕弥
博士の専攻分野の名称	博士（工学）
学位記番号	医工博甲第442号
学位授与年月日	平成30年9月27日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
専攻名	機能材料システム工学専攻
学位論文題目	膜濃縮技術を利用する簡易環境分析に関する研究
論文審査委員	主査 教授 柴田 正実 准教授 谷 和江 准教授 桑原 哲夫 准教授 鈴木 保任 助教 植田 郁生 山梨大学名誉教授 川久 保進

学位論文内容の要旨

本研究は、高感度で簡便な測定が望まれる環境水の分析のために、膜濃縮技術を利用する簡易分析法の開発を目指して進められた。試料採取現場で分析する方法（現場分析法）は、環境保全のための監視に有用であるが、分析スペースや使用できる装置に限られる場所で、迅速、簡便に操作できることが望まれる。しかし、従来の現場分析法は、分析感度が悪くて環境基準レベルの濃度が測定できない場合が多かった。本研究では、膜濃縮による高感度化に着目し、目的成分を膜フィルター上に濃縮し、濃縮物の反射吸光度を小型反射型比色計で測定することによって現場分析の高感度化を可能とした。環境基準値が定められているヒ素とリンを目的成分とし、試料水に試薬溶液を加えてモリブデン青を生成させ、陽イオン界面活性剤を添加してモリブデン青とイオン対凝集物を生成させることによって膜フィルター上にヒ素或いはリンを捕集濃縮する方法を考案した。膜フィルター上のモリブデン青をそのまま小型反射型比色計を使って測定し、目的成分を現場定量した。膜フィルターは環境水のサンプリングにも使われている。膜フィルターの捕集特性を明らかにするために、キレート修飾した膜フィルターを装着したパッシブサンプラーを使い、河川水中の鉄の捕集を例に、どのような存在状態の鉄が捕集されるのかを解析した。

第1章の序論では、日本の水環境とその利用について述べ、水銀の汚染、窒素やリンなどによる富栄養化を例に水質汚染の歴史を概観した。その後、公害対策基本法の制定から始まる水質汚

染への取り組みを振り返り、現在に至るまでに環境基準項目の数が増え、非常に高感度な環境分析法が必要とされるようになったことを示した。また、排水基準、環境基準や水道水基準の濃度レベルの汚染物質を測定するために黒鉛炉原子吸光分析装置や誘導結合プラズマ質量分析装置が使われているが、高価で大型な装置であるため現場分析に適さないことを指摘した。さらに、現場分析法の実例を検出下限の値とともに示した。以上の研究背景を踏まえて、膜濃縮技術による分析の高感度化と現場分析への転換の有用性を論じた。また、膜濃縮技術は成分分析だけでなく環境水中の極微量成分のサンプリング（パッシブサンプリング）にも有用であることを指摘した。

第2章では、膜濃縮技術を利用する簡易環境分析法として、有毒なヒ素の高感度現場分析法を開発した。本研究では、試料中のヒ素をヒ素(V)に酸化し、モリブデン酸塩と L-アスコルビン酸を添加してモリブデン青を生成させ、ゼフィラミンを添加してイオン対凝集物とし、これを膜フィルター上に捕集、濃縮して濃縮物の反射吸光度を測定する方法を考案した。現場で操作できるように、片手で操作できる簡易濃縮器と小型反射型比色計を考案した。リン酸イオンによる発色が妨害するときは、チオ硫酸ナトリウムでヒ素(V)をヒ素(III)に還元し、リン酸イオンのみによる反射吸光度を求めて補正した。本法により $0.5 \mu\text{g}$ までのヒ素が定量でき、検出限界は $0.01 \mu\text{g}$ ($0.003 \mu\text{g mL}^{-1}$) であった。本法を河川水、温泉水、土壌抽出試料に応用し、本法の有用性を確かめた。環境基準レベルのヒ素が約 25 分の分析時間で定量できた。

第3章では、リン酸態リンの高感度現場分析法を開発した。リンは、水域を豊栄養化し、赤潮やアオコなどの環境問題を引き起こす原因となる。本研究では、リン酸イオンを含む試料にモリブデン酸塩と L-アスコルビン酸を添加してモリブデン青を発色させる反応を基に、ヒ素と同様にモリブデン青を膜フィルターに濃縮して反射吸光度を測定する方法を考案した。ヒ素の妨害は、あらかじめチオ硫酸ナトリウムでヒ素(V)をヒ素(III)に還元し、ヒ素によってモリブデン青が発色しないようにした。これにより $0.4 \mu\text{g}$ までヒ素(V)が許容できた。本法により $0.1 \mu\text{g}$ までのリンが定量でき、検出限界は $0.003 \mu\text{g}$ ($0.001 \mu\text{g mL}^{-1}$) であった。本法は河川水、湧水及び水道水の分析に応用でき、環境水の現場モニタリングへの応用が期待できた。

第4章では、膜濃縮技術の環境分析への応用としてパッシブサンプラーに装着した膜フィルター（キレートディスク）の捕集特性の解明について研究した。パッシブサンプラーに捕集される物質の捕集効率は物質の状態や化学平衡によって異なることが知られている。本研究では、擬似河川水および実際の河川水中でパッシブサンプラーに捕集される鉄の存在状態を粒径別・分子量別に分け、各フラクション中の反応性鉄と非反応性鉄、鉄イオンと錯体を形成するフミン酸濃度を測定した。その結果、水酸化鉄コロイドや鉄フミン酸凝集体の粒子表面に存在する反応性鉄が、キレートディスクに結合すること、これにともなって粒子と粒子を結合していた鉄イオンがはず

れて凝集体が分解し、微細化することを示唆する新しい知見を得た。

第 5 章では本学位論文を総括した。本研究により、目的成分を膜フィルター上に濃縮し、その反射吸光度を自作の小型反射型比色計で測定することによって高感度な簡易環境分析が可能となり、環境水の現場分析に応用できた。ヒ素或いはリン酸態リンをモリブデン青として発色させた後、モリブデン青と陽イオン界面活性剤によるイオン対凝集物を生成させ、膜フィルター上にモリブデン青を捕集濃縮する方法を考案した。膜濃縮によって環境基準レベルの低濃度のヒ素とリンの監視ができるようになった。従来の現場分析は分析感度や精度が不足して応用に限界があったが、膜濃縮と反射吸収光度を測定する簡易環境分析法の応用研究が進めば、このような現場分析法が日常的な環境分析法になることが期待できる。膜濃縮技術は、パッシブサンプラーによる環境水中の成分の簡易濃縮に用いられている。この濃縮に用いる膜フィルターの捕集特性を明らかにするために、膜フィルター(キレートディスク)を装着したパッシブサンプラーを使い、河川水中の鉄の捕集を例に、どのような存在状態の鉄が捕集されるのかを解析し、このタイプのサンプラーの使用について有用な知見を得た。

論文審査結果の要旨

環境保全の観点から、分析方法の高感度化にともなって環境基準が厳しく設定されるようになったと言っても過言ではない。また、試料採取から目的成分の定量までに間に目的成分の存在状態や濃度が変わると正しい分析値が得られないので、試料採取現場で分析できる簡易環境分析の必要性が高まりつつある。本研究は、膜濃縮技術に注目し、目的成分と発色試薬によって発色した物質を膜フィルター上に簡単に濃縮し、その発色物質の反射吸光度を測定する環境分析法の開発を目指した。また、本研究は、膜濃縮技術が環境分析に有用であることを実証しようとする研究で、分析化学における膜濃縮技術の応用範囲を広げ、「現場分析」を日常的な環境分析の手法とする挑戦的な研究である。

本研究では、水質保全のために濃度が規制されている成分としてヒ素とリン酸態リンを目的成分とし、実用的な現場分析方法を提案している。開発した方法で各種の河川水、温泉水、水道水などを分析し、日本工業規格による分析法(溶液の吸光度を測定するモリブデン青法)や誘導結合プラズマ発光分析法の分析値と比較して本法の信頼性を示している。ヒ素またはリンをモリブデン青として発色させる条件、界面活性剤を使って膜フィルター上にモリブデン青を捕集するための条件、妨害成分の影響を除く方法などを検討し、高感度化で信頼性の高い分析ができる条件を得ている。また、膜フィルター上にモリブデン青を簡単に捕集するためのろ過装置(簡易濃縮器)

と反射吸光度を測定する小型反射型比色計を考案した。

ヒ素の高感度簡易分析法の開発では、ヒ素を含む試料にモリブデン酸アンモニウム溶液と L-アスコルビン酸（還元剤）を加えてモリブデン青を生成させ、ゼフィラミンを加えて膜フィルターに捕集した。リン酸イオンが共存すると、これもモリブデン青となって測定値が高くなるので、モリブデン酸アンモニウム溶液を加える前にチオ硫酸ナトリウムでヒ素を 3 価に還元してヒ素が発色しないようにした。このときの反射吸光度をリン酸イオンの分として測定し、リン酸イオンの影響を補正して実用性を高めた。ヒ素の検出限界は $0.003 \mu\text{g mL}^{-1}$ で、モリブデン青法でも水質基準値 $0.01 \mu\text{g mL}^{-1}$ の監視ができるようになった。次に、リン酸イオンをモリブデン青として膜濃縮するリンの高感度簡易分析法を開発している。この研究では、モリブデン青の生成を速くするための反応条件やヒ素の妨害の除去を検討した。リンの検出限界は $0.001 \mu\text{g mL}^{-1}$ で、最も厳しい水質基準値 $0.005 \mu\text{g mL}^{-1}$ の監視が試料採取現場でもできるようになった。

膜濃縮技術は、近年、パッシブサンプラーによる環境水中の成分の濃縮に用いられるようになった。しかし、捕集効率は物質の状態や化学平衡によって異なり、どのような形態のものが捕集濃縮されるのか明らかでなかった。キレート修飾した膜フィルターを装着したパッシブサンプラーを使い、河川水中の鉄の捕集を例に、どのような存在状態の鉄が膜フィルターに捕集されるのかを解析し、このタイプのサンプラーの使用について有用な知見を得た。

本論文の内容の主な部分は、論文提出者を第一著者とする 2 報の学術論文にまとめられ、分析化学専門の学術雑誌に投稿されている。本研究の成果は、高感度な簡易環境分析の発展に貢献し、様々な分析成分について高感度な簡易環境分析が開発されることが期待できる。膜濃縮を利用するパッシブサンプラーの捕集特性の解析は、今後、様々な捕集成分に応用され、その有用性と問題点が明らかされるであろう。

以上により、博士論文審査委員会委員全員で合格と判断した。