

令和2年度伊藤光昌氏記念学術助成金(研究助成)成果報告書

研究課題番号	R2-R12
研究課題名	海水中リン循環の潜在的要素とされる有機ホスホン酸の定量法開発
研究代表者	丸尾 雅啓
所属・職 (または学年)	滋賀県立大学環境科学部・教授

はじめに

代表者は、イオンクロマトグラフィーに大量注入法を適用し、天然水中の極微量メチルホスホン酸の定量法を開発し(辻ほか, 2019)、実際に嫌氣的湧水の溶存態、湖水の懸濁態試料から極微量のメチルホスホン酸を検出した。本研究では、外洋における好氣的メタン極大層の生成原因の一つであるとされるメチルホスホン酸の定量法開発を目的として、水酸化鉄共沈法を軸とする本成分の濃縮定量を目指した。最終目標は海水であるが、所属の間近にある琵琶湖水においても同様のメタン極大層が生じることがわかっており、まずマトリックスの少ない湖水における濃縮について検討し、ついで海水について検討した。

方法

メチルホスホン酸濃縮条件の検討：吸着剤－水酸化鉄(Ⅲ)は、塩化鉄(Ⅲ)水溶液(1 mg-Fe/mL : 1 mol/L HCl) 10 mL とアンモニア水溶液(2 mol/L) 10 mL を混合して、使用時に毎回調製、遠心分離後に超純水で洗浄して用いた。沈殿とメチルホスホン酸(5 nmol/L)を含む試水 500 mL を混合、pH 調整後に 30 分かしくはんし、アンモニア水(pH 10: 0.01 mol/L) 25 mL で溶出後、メチルホスホン酸をイオンクロマトグラフィーで定量して回収率を求めた。同様の実験を、人工海水(炭酸水素ナトリウム無添加)を用いて行い、同様に回収率を求めた。

結果と考察

1：湖水における条件検討結果と実測値

淡水中のメチルホスホン酸を濃縮する際の最適な pH を 4~10 の範囲で検討した結果、pH 5~6 で、もっとも高く安定した回収率 49% (CV 1.6% : n = 5) が得られた。濃度を 1~100 nmol/L まで変化させて検討した結果も回収率は 47~53% と安定していた。定量的回収は達成できていないが、本条件で 10 倍の濃縮が可能となった。この手法を用いて琵琶湖において 2020 年 9 月に北湖水深 43 m 地点で採取した試料を用いてメチルホスホン酸の定量を行ったところ、0.08~0.22 nmol/L 濃度で本成分が検出された。これまでの大量注入法でも定量できなかった本成分の定量が達成できた。今後はメタン極大層形成を担うのに必要な水中のメチルホスホン酸濃度とバクテリアによる生成量・消費量について検討する予定である。

2：海水における条件検討結果

人工海水中でも pH がメチルホスホン酸の回収率に影響した。pH 4~5 で回収率 8%、pH 6~8 で 16% 程度であり、回収率が著しく低下した。おそらく高濃度の塩化物イオンが競合した結果と推測される。pH 9 以上で吸着が起こらなかったことから、条件を整えて回収することができれば、分離は可能であると考えられる。なお吸着材の量を増やしたところ、マトリックスである塩化物イオンの影響によってピークの検出が不可能となった。リン吸着剤として水酸化アルミニウムを用いて回収実験を行ったが、同様に塩化物イオンの影響を

受けてしまい、十分な検討ができなかった。

結論と今後の展望

淡水試料においては、水酸化鉄（Ⅲ）共沈法を用いることで、メチルホスホン酸を10倍濃縮可能であり、サブnmol/Lの濃度でも定量が可能となった。人工海水中のメチルホスホン酸共沈濃縮条件について検討を行ったが、水酸化鉄（Ⅲ）、水酸化アルミニウムいずれの場合もマトリックスの影響によって回収あるいは定量が妨害されることが明らかになった。今後より選択性の高い手法として、Karl & Tien (1992) によるMAGIC法も視野に入れて検討を計測する予定である。MAGICの場合は水酸化マグネシウム沈殿捕集後に沈殿を溶解させる過程を含むため、pH調節、

イオン交換などの処理が必要となる。しかし水酸化鉄（Ⅲ）と比較すると穏やかな条件での処理が可能と考えられるため、イオンクロマトグラフィーの前処理法として利用できるものと考えている。

参考文献

- Karl DM & Tien G (1992) MAGIC: A sensitive and precise method for measuring dissolved phosphorus in aquatic environments. *Limnology & Oceanography*, 37, 105-116.
- 辻一真, 丸尾雅啓, 小畑元 (2019) イオンクロマトグラフィーを用いる天然水中微量メチルホスホン酸の定量: 分析化学, 68, 275-278.