

氏名	江川 美千子
学位の種類	博士（理学）
学位記番号	総博乙第13号
学位授与年月日	平成29年3月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項
文部科学省報告番号	乙第338号

学位論文題目 環境水中化学種の新規定量法の開発と現場への適用
(Development of new determination methods for chemical species in environmental waters and those application to a field)

論文審査委員	主査	島根大学教授	清家 泰
		島根大学教授	小俣 光司
		島根大学教授	半田 真
		島根大学教授	宮崎 英敏

論文内容の要旨

身近な環境水の水質悪化は、私たちの日常生活と密接に関連し速やかな解決が求められている。環境水の水質悪化に係わる化学種の濃度が増大し、その濃度が自然の浄化能力を超えた時、様々な環境問題を引き起こす。例えば窒素やリンなどの栄養塩類は、富栄養化を引き起こす原因物質として知られる。化学分析を通じた栄養塩類の濃度変化や挙動の解明は、水質や酸化還元環境の実態を把握し評価するため、さらには水質改善策を講じる上で重要な役割を担う。その環境水の分析には、高感度、迅速、簡便、かつ信頼性の高い分析が求められる。そこで本研究では、広く一般に利用されている吸光光度法を用い、これまで定量に問題のあった、以下に示す3つの定量法を新規に開発した。

残留塩素共存下における亜硝酸態窒素の吸光光度定量の開発

無機態窒素（アンモニア態窒素、亜硝酸態窒素、硝酸態窒素）は、湖沼などの環境水域の富栄養化の指標物質であるため水質汚濁防止法などで排水基準が設定されている。そのため污水处理施設では、公共用水に放流する前に処理水中の無機態窒素濃度を分析し制御することが求められる。そのなかで、亜硝酸態窒素の吸光光度定量は、残留塩素がその呈色を妨害するため残留塩素が共存する消毒槽処理水などでは、測定が困難であった。また残留塩素は、硝酸態窒素測定時に亜硝酸に還元するために用いる Cd / Cu カラムの劣化を早めてしまう問題もあった。そこで本研究では、残留塩素の影響を受けない亜硝酸態窒素の吸光光度定量法の開発を目的に検討した。残留塩素（酸化性物質）を還元処理するための還元剤として、数種類の化学種（塩酸ヒドロキシルアミン、亜硫酸ナトリウムおよび亜硫酸水素ナトリウムなど）を用い検討したところ、塩酸ヒドロキシルアミンが最適であった。さらに、定量法としての様々な条件の最適化をはかり、塩酸ヒドロキシルアミンを用いる残留塩素の妨害を受けない亜硝酸態窒素の定量法の開発に成功した。本法を農業集落排水処理施設の消毒槽処理水に適用したところ、亜硝酸の回収率および相対標準偏差 RSD ($n = 4$)は、それぞれ 92%、および 0.44%となり、高い回収率と再現性の良い結果を得た。

硫化ナトリウム溶液を用いる湖底堆積物中無機態リンの連続抽出分画/吸光光度定量法の開発

湖底堆積物中の無機態リン（Fe型リン，Al型リン，Ca型リン）を定量するための新規連続抽出分画法を開発した。この方法の特長は，湿泥試料のまま扱う点とFe型リンの抽出剤に硫化水素（硫化ナトリウム溶液）を用いる点にある。硫化ナトリウム溶液はFe型リンと反応して硫化鉄を沈殿しリン酸イオンを溶離した。その混合物をろ過し，モリブデン青法を用いてろ液のリン酸イオン濃度を定量した。過剰の硫化水素がモリブデン青の発色を妨害したが，ジアミン混合溶液を添加することによってメチレンブルーに変換後，その発色溶液をSep-Pak C18カートリッジに通水してメチレンブルーを吸着除去した。その硫化水素フリーの流出液を用いてリン酸イオンを定量した。また，Al型リンおよびCa型リンは，水酸化ナトリウム溶液（ 1 mol L^{-1} ）および塩酸（ 1 mol L^{-1} ）をそれぞれ抽出剤に用い分画した。本法を汽水域の堆積物に適用したところ，良好な結果を示した。

環境水中三価鉄の直接定量法の開発

鉄は無機態や有機態，懸濁態や溶存態など様々な形態で存在している。環境水では，環境条件に応じてその形態は容易に変化する。形態変化に係わる因子として溶存酸素（DO），酸化還元電位（ORP）が挙げられ，DO，ORPが高いと三価鉄で存在し，低いと二価鉄で存在する。これまで鉄の吸光光度定量は，一般にFe(II)として定量する1,10-フェナントロリン法が用いられ，Fe(III)を定量する場合，アスコルビン酸などの還元剤を添加しFe(III)をFe(II)に還元後定量し，別に分析したFe(II)のみの濃度を差し引くことで間接的に求められていた。そこで，本研究では，吸光光度法によるFe(III)の直接定量法の開発を目的に検討した。本法はFe(III)に酸とナフチルエチレンジアミン溶液を添加することによる錯体生成反応を利用したもので，呈色する赤色を462 nmで吸光度測定するものである。使用する酸の適性について塩酸，硝酸，硫酸を用いて検討したところ，塩酸を添加したときに吸光度が最も高く，発色安定時間も長かったことから塩酸が最適であると判断した。Fe(III)の定量範囲は0.1~10 mgFe L⁻¹にあり，広範囲の定量が可能である。人工海水を用いて塩分による影響を検討したところ，塩分の上昇に伴い回収率は徐々に低下し，塩分35psuのとき10 mgFe L⁻¹に対し回収率は72%であったが，3.5 psuまではほぼ100%回収できた。したがって海水試料の場合，10倍希釈することで適用可能である。

以上の通り本研究では，広く利用されている吸光光度法による，①残留塩素共存下での亜硝酸態窒素の定量法，②湖底堆積物中無機態リンの分画定量法，③環境水中三価鉄の新規な定量法の開発を行った。特に，②及び③の新規定量法は，今後，宍道湖・中海のような汽水湖沼の湖底からのリンの溶出に係るメカニズムの解明に威力を発揮するものと考えている。

論文審査結果の要旨

湖沼など水環境の水質悪化に係る化学種の濃度が，自然の浄化能力を超えた時，様々な環境問題を引き起こす。例えば，富栄養化に係る窒素やリンの増大は，赤潮やアオコといった植物プランクトンの異常発生を招く。窒素やリンの変動の実態把握には，信頼性の高い化学分析が欠かせないが，対象とする環境場によっては，定量法が未だ確立されていないことも多い。そこで江川氏は，これまで定量に問題のあった，以下に示す3つの定量法を新規に開発し，その研究成果を本学位論文にとりまとめた。以下にその内容の概要を示す。

1. 残留塩素共存下における亜硝酸態窒素の吸光光度定量法の開発

無機態窒素は，水質汚濁防止法による排水基準の設定により，下水道など污水处理施設では，公共用水に放流する前に処理水の窒素濃度を分析し制御することが求められる。そのなかで，亜硝酸態窒素の吸光光度定量は，残留塩素による呈色妨害のため消毒槽処理水の測定が困難であった。そこで江川氏は，残留塩素（酸化性物質）を処理するための還元剤として，数種類の化学種を選択して検討を行い，塩酸ヒドロキシルアミンが最適であることを見出すことで，残留塩素の影響を受けない亜硝酸態窒素の定量法の開発に成功した。残留塩素の還元処理剤として塩酸ヒドロキシルアミンを用いる本法は，農業集落排水処理施設の消毒槽処理水にもうまく適用できることが確認されている。本法は，塩素で殺菌処理後の放流水の直接定量を可能にしたものであり，高く評価できる

2. 硫化ナトリウム溶液を用いる湖底堆積物中無機態リンの連続抽出分画/吸光光度定量法の開発

従来法による湖底堆積物中の無機態リン (Fe 型リン, Al 型リン, Ca 型リン) の定量における最大の問題点は、堆積物試料を乾燥するため、Fe(II)は容易に酸化され、定量値が現場の状況を反映しないことであった。そこで江川氏は、湿泥試料のまま定量可能な新規連続抽出分画法の開発を目的に検討した。湿泥試料のまま扱う点に加えて、本法の特長は、Fe 型リンの抽出剤に硫化ナトリウム溶液を用いる点にある。硫化ナトリウム溶液は Fe 型リンと反応して硫化鉄を沈殿しリン酸イオンを溶離した。その混合物をろ別し、モリブデン青法を用いてる液のリン酸イオン濃度を定量した。過剰の硫化水素がモリブデン青の発色を妨害したが、ジアミン混合溶液を添加しメチレンブルーに変換後、その発色溶液を Sep-Pak C18 カートリッジに通水してメチレンブルーを吸着除去するという前処理を行うことで、その問題点を解決し定量を可能にした。また、Al 型リンおよび Ca 型リンは、水酸化ナトリウム溶液 (1 mol L^{-1}) および塩酸 (1 mol L^{-1}) をそれぞれ抽出剤に用い分画した。これにより、湿泥試料のまま定量可能な新規連続抽出分画法の開発に成功した。本法により、現場 (還元雰囲気) に近い状態での連続抽出分画が可能になったことで、湖底堆積物からのリンの溶出プロセスの解明に期待がもてる。

3. 環境水中三価鉄の直接定量法の開発

鉄は無機態や有機態、懸濁態や溶存態など様々な形態で存在する。環境水では、環境条件に応じてその形態は容易に変化し、溶存酸素、酸化還元電位が高いと三価鉄で存在し、低いと二価鉄で存在する。これまで鉄の吸光光度定量は、一般に Fe(II)として定量する 1,10-フェナントロリン法が用いられ、Fe(III)を定量する場合、アスコルビン酸などの還元剤を添加し Fe(III)を Fe(II)に還元後定量し、別に分析した Fe(II)のみの濃度を差し引くことで間接的に求められていた。そこで、江川氏は、吸光光度法による Fe(III)の直接定量法の開発を目的に検討した。本法は Fe(III)に酸とナフチルエチレンジアミン溶液の添加による錯体生成反応を利用したもので、呈色する赤色を 462 nm で吸光度測定する。使用する酸 (塩酸、硝酸、硫酸) の適性について検討した結果、塩酸の場合に吸光度が最も高く、発色安定時間も長かったことから、塩酸が最適であると判断した。Fe(III) の定量範囲は $0.1 \sim 10 \text{ mgFe L}^{-1}$ にあり、広範囲の定量が可能である。本法は、塩分による影響を受けるが、3.5 psu (海水の 1/10) 程度までは定量できる。したがって海水試料の場合、10 倍希釈することで適用可能である。

以上の通り、本論文は、優れた研究成果に基づきまとめられたものであり、特に、2及び3の新規定量法は、今後、宍道湖・中海のような汽水湖沼の湖底からのリンの溶出に係るメカニズム解明への貢献が期待され、博士 (理学) の学位に十分値する内容であると審査委員全員一致で判定した。