

# 博士論文

## 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

江川美千子

島根大学 総合理工学研究科

2017年3月

# 目次

## 第1章 序章

1.1 環境汚染について	3
1.2 水環境（循環）について	4
1.3 富栄養化について	4
1.4 栄養塩の供給について	5
1.5 公定分析法と吸光光度分析法について	12
1.6 吸光光度法による亜硝酸態窒素の定量について	13
1.7 吸光光度法によるリン酸の定量について	13
1.8 吸光光度法によるリン酸の定量について	14
1.9 吸光光度法での定量の問題点	15
1.10 本研究の目的について	16
参考文献	19

## 第2章 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

2.1 緒言	22
2.2 実験	23
2.3 結果と考察	26

2・4 結語	35
参考文献	36
第3章 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 連続分画抽出 / 吸光光度定量法の開発	
3・1 諸言	38
3・2 実験	40
3・3 結果と考察	47
3・4 結語	55
参考文献	57
第4章 環境水及び河床堆積物中三価鉄の直接吸光光度定量法	
4・1 諸言	60
4・2 実験	62
4・3 結果と考察	65
4・4 結語	76
参考文献	77
第5章 総括	78
論文目録	84
謝辞	88

## 第1章 序章

### 1.1 環境汚染について

人類は古くから文明を発展させる過程において、燃料や食料などといった形で天然資源を利用し、生活の向上性を高めてきた。自然環境は自己修復性を持ち、人類が原始的な生活を行う過程で生じる程度の負荷は修復可能であり、地球（大気、水、土壌）における様々な物質の循環が繰り返されてきた。

しかしながら、18世紀に始まった産業革命は、経済的利益を追求するものであり、鉱山開発を通じた水質汚染や土壌汚染を世界各地で発生させ、自然環境の自己修復力を超えた天然資源の利用の結果、多くの住民の健康を脅かす結果となった。

また、19世紀から20世紀にかけて環境汚染が大きな問題となり、産業の急速な発展に伴い、汚染の規模は拡大していき、我が国では4大公害病（水俣病、第二水俣病、四日市ぜんそく、イタイイタイ病）に代表されるように、多数の死者を出す公害が世界各地で発生した<sup>1)~3)</sup>。

それらの環境問題を抑制するために、20世紀末に、多くの先進国や発展途上国では、環境汚染に対して様々な法的規制を行ったが、国情による対策の違いによって現在でも富栄養化、酸性雨、湖沼や土壌の酸性化、地球温暖化、異常気象などの様々な環境問題が顕在化して久しい。

また、環境問題は全て地球における水循環の過程で、人間活動によって流入した種々の環境汚染物質によって引き起こされるものであり、18世紀から近年にかけて生じた多くの環境汚染の現状を正確に把握する必要がある。そのためには、環境汚染物質を迅速、簡便に且つ高感度に分析し評価することの重要性に目を向けるべきである。

## 1・2 水環境（循環）について

地球上に存在する水の量は、約 14 億 km<sup>3</sup> あると言われている。そのうち約 97.5% が海水であり、淡水は約 2.5% である。この淡水の大部分は南・北極地域などの氷や氷河として存在しており、地下水や河川、湖沼水などとして存在する量は、地球上で約 0.8% である。さらに、この 0.8% の水のほとんどが地下水として存在し、河川や湖沼として存在する量は、地球上に存在する水の量の約 0.01% である<sup>4)</sup>。

地球上の水の大循環は、降水（降雨や降雪など）によって地表へ水が供給され、降水は表層水あるいは地下水となり、最終的には海に流入する。その一部は地表面からの蒸発や植物の蒸散を通して再び大気中へ戻り、表層水は海に到達した後、太陽熱により海洋から蒸発し大気中へ戻り、降水として再び地表に供給される。このように、水は、固相、液相、気相間で状態を変化させながら、地球上を絶えず循環している<sup>1)2)</sup>。

その過程で、環境中に存在する水溶性物質に加え、鉱物由来や人間活動由来の様々な環境汚染物質が流入し、水を介しながら循環している<sup>5)</sup>。とくに近年の経済発展に伴って、農、工、産業活動等が増大し、それに由来する物質の水環境への流入が増大し、水環境の汚染問題や富栄養化に起因する水質汚濁の問題などが起きている。

## 1・3 富栄養化について

近年、集水域の環境問題でとくに注目されているのは、窒素（N）、リン（P）等の多量供給による富栄養化の問題である。これは 1・1 および 1・2 で述べたように経済活動の活発化に伴う、生活排水や農業排水、工業排水など各種排水の集水域への流入によるものである。本来、富栄養化とは、湖沼などの閉鎖的水域が長年にわた

り流域から窒素やリンなどの栄養塩類が供給されて、生物生産性の高い富栄養湖に移り変わっていく自然現象をいう。富栄養化は自然のプロセスであり、これにより湖は次第に埋まっていく。時が経つにつれて、最初は清澄であった湖は、堆積物が溜り次第に富栄養化し、遂には沼や湿地となり、その後乾燥した土地になる。このプロセスは普通数千年を経て進行していく。それは、湖沼における生物の成長と分解が有光層では殆どバランスを成しているからで、生物の生成物のごく一部だけが堆積物として沈降するからである。しかし、水の肥沃化が過度になり、このバランスが崩れると富栄養化のプロセスは大幅に加速される。

近年、人口や産業の集中による人為起源の窒素やリンなどの栄養塩類の流入増加により、湖沼や内湾において富栄養化が進行し、植物プランクトンの異常繁殖（赤潮やアオコ）や水中の酸素消費量の増加に伴う水質汚濁や貧酸素化により、漁業被害（魚介類の斃死）などの深刻な社会問題が起きており、日々の生活とも密接に関連するため、早急な解決が求められている。そのため富栄養化の発生原因である窒素やリンを継続的に且つ定量的に評価することが重要である。

#### 1.4 栄養塩の供給について

窒素やリンなどの栄養塩は集水域から河川を通して流入する外部負荷と湖底泥からの回帰による内部負荷により供給される。また、富栄養化に深く関係し、物質循環の中で非常に重要な炭素（C）、窒素（N）、及びリン（P）の他に、鉄（Fe）や硫黄（S）などの元素は、環境条件に応じて酸化や還元を繰り返し、その形態が変化する元素群である。

#### 1.4.1 窒素 (N) について

窒素は、リンとともに水生生態系に必要な元素である。生物体に必要な窒素の供給が制限因子になることが水圏ではしばしば起きる。生物は窒素化合物や窒素ガスを取り入れる。窒素固定菌、放射菌や藍藻の一部は、窒素ガスを窒素源とするのに対し、高等植物、糸状菌や一部の細菌は、無機窒素化合物のみを窒素源として生育する。生物の性質や環境により、窒素源としてアンモニウム塩、亜硝酸塩また硝酸塩を利用する。一方、動物や一部の細菌などのように、窒素源として有機化合物なしに生育することが困難な生物も存在する。

##### 1.4.1.1 窒素の循環について

窒素の利用は、植物や植物プランクトンのように主に無機窒素化合物を利用する独立栄養生物と動物や多くの細菌のように有機窒素化合物を利用する従属栄養生物に大別される。また、窒素固定細菌やラン藻類（植物プランクトン）の一部には、大気中の窒素を固定する能力を有するものも存在する。また、脱窒細菌のように硝酸塩や亜硝酸塩を窒素ガスに変換する微生物やアナモックス細菌のようにアンモニアと亜硝酸塩とから窒素ガスに変換する微生物も存在する。一方、化石燃料等の燃焼によって生じる各種の窒素酸化物の大気環境中への放出など、人為的なものも加わり、窒素の循環は複雑化している。

##### 1.4.1.2 無機窒素化学種について

天然に存在する主な無機窒素化学種としては  $N_2$ 、 $NH_4^+$ 、 $NO_2^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $N_2O$  (NO) などがあり、生物に栄養塩として利用され循環している。これらの窒素化学種の中

で  $\text{NO}_2^-$  および  $\text{NO}_3^-$  は、6 価クロムや水銀、ヒ素などと同様に環境省の「人の健康の保護に関する環境基準」として基準値が定められている<sup>6)</sup>。 $\text{NO}_2^-$  は、 $\text{NH}_4^+$  の酸化の中間生成物で、最終的に  $\text{NO}_3^-$  に酸化される。また、 $\text{NO}_2^-$  は  $\text{NO}_3^-$  の還元によっても生成する。しかしながら、農地での窒素肥料の利用や生活排水・畜産排水などが土壤に浸透処理されることにより、地下水中の  $\text{NO}_3^-$  濃度が  $10 \text{ mg L}^{-1}$ （自然地下水では  $\text{NO}_3^-$  濃度は  $5 \text{ mg L}^{-1}$ ）を超えるような汚染が様々な国で問題となっている<sup>7)8)</sup>。農地などに施用された窒素は、生物学的作用により様々な形態の無機窒素化合物 ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) として水中や地下水に存在する。この汚染された地下水（特に  $\text{NO}_3^-$ ）は、やがて河川や湖沼へ流入して  $\text{NO}_3^-$  濃度が高くなり、内湾や湖沼のなどの閉鎖性水域における富栄養化が進行する<sup>9)</sup>。

そのため日本では下水道法<sup>10)</sup>や水質汚濁防止法<sup>11)</sup>などにより、 $\text{NO}_2^-$  および  $\text{NO}_3^-$  の排水基準が規定されており、公共用水放流前の処理水中の  $\text{NO}_2^-$  および  $\text{NO}_3^-$  の濃度を定量的に評価し制御することがとても重要である。

しかしながら、下水処理施設での公共用水放流前の消毒槽において、残留塩素濃度が高い環境水中では、吸光光度法による亜硝酸態窒素の定量に妨害をきたした。そこで、本研究により、残留塩素共存化における亜硝酸態窒素の定量について検討し、吸光光度定量を可能にした。その結果については、第2章で述べる。

#### 1.4.2 リン (P) について

リンは、農業においてカリウム、窒素とともに肥料の主要成分であり、化学肥料として使用されるものが最も大きな割合を占める。また、リン酸は金属の表面加工や工業用触媒に使用されるほか、食品添加物や農薬などにも利用され、その用途が



多いことから環境中に放出されるリン濃度が増し、湖沼の富栄養化に起因するアオコや赤潮の原因となる。

環境水中におけるリンは、しばしば低濃度で溶存することから、湖沼の植物プランクトンに対して普遍的な増殖制限因子となる。集水域における植物の根や土壌には、その必要量からみて、相対的に窒素よりもリンを多量に保持するものの、殆どのリンは、環境水中では生物学的に利用できない粒子の形態で存在している。したがって、動植物が必要とするリン量（体重の0.3%）は、炭素や窒素に比べてはるかに少ない。N:P比は、一般に10:1であり、これより高い比はリンの欠乏を示す。

#### 1.4.2.1 リンの循環について

湖沼におけるリンの循環は、溶存状と粒子状の形態で有機態および無機態リンとして、さらに異なった画分の間の変換を含んでいる。これらの変換は窒素に比べて急速に起きる。湖沼内に存在するすべてのリンの中で、植物プランクトンは溶存性の無機態リンだけを増殖に利用することができる。

家庭排水、農業排水および産業排水などから環境水中に放流された過剰なリンにより富栄養化が進行した水域では、栄養塩が豊富に存在する。そのため日光の当たる表層付近では光合成に伴う一次生産、すなわち植物プランクトンが急激に増殖し、それを捕食する動物プランクトンも増殖し、赤潮やアオコの異常発生に繋がる。さらにプランクトンが死滅し、これが沈降・堆積した底泥では有機物の酸化的分解が進行するため、溶存酸素量低下による貧酸素水塊が形成される。また、有機物の生物学的酸化分解が停滞してヘドロ化が進行し、嫌氣的微生物の生物学的還元が優先することによりアンモニア態窒素の増加や硫化水素の発生の原因となる。

そこで、本研究において、富栄養化の原因物質であるリンの湖底からの溶出機構を解明するために、連続抽出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）の分画定量法の確立を目的に検討を行った。その結果については、第3章で述べる。

#### 1・4・3 湖沼における窒素とリンの循環について

湖沼における窒素・リンの循環図を Fig.1-1 に示す。家庭や工場からの排水は下水処理施設で処理され、その処理水は河川などの公共用水に放流され湖沼などに流入する。窒素やリンは有機態および無機態として流入し、有機態の窒素やリンは、水中の微生物により分解・無機化される。無機態の窒素は、アンモニア態窒素、亜硝酸態窒素、硝酸態窒素であり、リンはリン酸態リンである。

無機態の窒素やリンは植物プランクトンに摂取され、その体内で有機物に変化する。植物プランクトン中の窒素やリンは、補食によって動物プランクトンに移行し、さらに食物連鎖の中で魚介類への捕食、次いで鳥や人間への捕食を介して移行する。また、植物プランクトンの一部は死滅・沈降過程において水中の微生物によって分解され有機態を経て無機態に変化し物質循環を繰り返す。さらにその一部は、湖底に沈降・堆積後、バクテリアによって分解されて無機態となり湖水中に溶出し再帰する。富栄養化によって植物プランクトンが異常増殖すると補食が追い付かず、赤潮やアオコの発生につながる。

したがって、窒素やリンの負荷量は河川からの流入による外部負荷と湖底堆積物からの回帰による内部負荷に支配され、さらに、それらの濃度は、植物プランクトンやバクテリア（硝化・脱窒細菌，硫酸還元細菌）の活動により変動する。

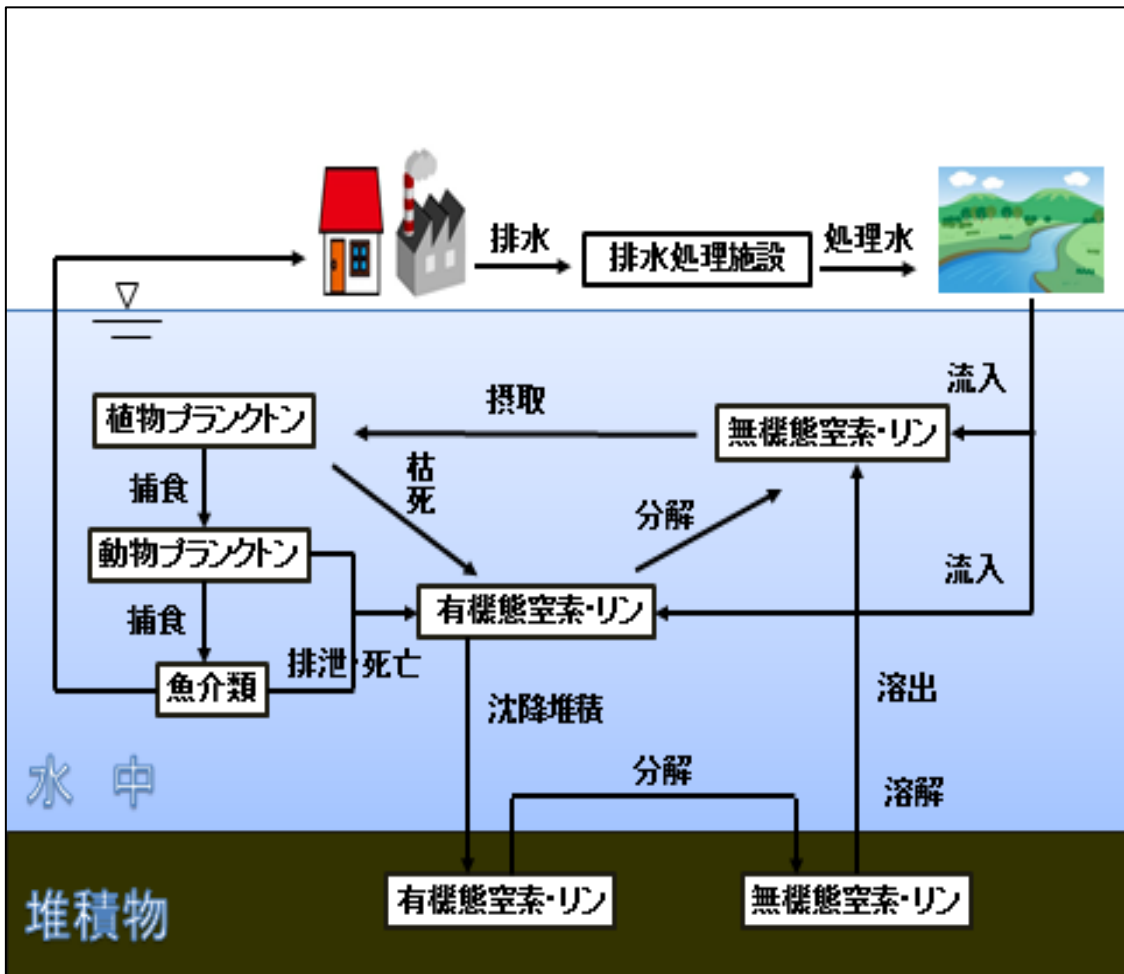


Fig.1-1 Nitrogen and phosphorus circulation in lakes

#### 1.4.4 鉄 (Fe) について

鉄は、地殻の主要構成成分として酸素、ケイ素、アルミニウムに次いで 4 番目に多く存在しており、鉄鉱石（赤鉄鉱 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ,褐鉄鉱 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) ,磁鉄鉱 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) など) として産出される。大気中にも土壌粉塵の舞い上がりにより粒状鉄として存在し、環境水中に存在する鉄は、岩石や土壌に起因し、海水中で  $0.01 \text{ mg L}^{-1}$ 、河川水中では  $0.05 \text{ mg L}^{-1}$  未満が殆どである<sup>12)</sup>。

動植物では、生元素として重要であり、植物では光合成の電子伝達、光合成色素

の合成，硝酸還元などに関わっている．また，酸素呼吸をする動物の血液中に鉄は多く存在しており酸素運搬に重要な働きをしている．

環境水域での鉄濃度の規制は，日本では水道水  $0.3 \text{ mg L}^{-1}$  以下<sup>13)</sup>，工業用水  $0.3 \text{ mg L}^{-1}$ <sup>14)</sup>，溶解性鉄としての排水基準  $10 \text{ mg L}^{-1}$  が定められている<sup>15)</sup>．

#### 1.4.4.1 環境水中の鉄について

鉄自体は水に溶けやすいものではないが，環境水中では環境条件（酸化還元）に応じて容易にその形態を変える．無機イオン，無機錯体，有機錯体，無機コロイド，有機コロイド，懸濁物に付着など，小さなイオン状態から，コロイド，微粒子状態まで様々な大きさで存在している．また，鉄は水中の溶存酸素（DO）や炭酸，ケイ酸，リン酸，硫化物あるいは有機物などと反応しやすい性質であることで非常に多様な形態を示すことが知られている．鉄は海域において  $0.2 \sim 0.4 \mu\text{m}$  サイズのコロイド状で存在する<sup>16)</sup>．さらに Wen ら<sup>17)</sup> は  $0.2 \mu\text{m}$  以下の鉄の形態は  $80 \sim 90\%$  がコロイド状鉄であると報告している．また，このコロイド状鉄が，植物プランクトンにとって利用可能な形態であることが報告されている<sup>18)</sup>．

#### 1.4.4.2 酸化還元電位と鉄について

鉄は環境水中では上記でも述べたように環境条件(酸化還元)に応じて容易にその形態を変える．一般に，酸素のない還元的環境下，つまり酸化還元電位が低い（約 $\pm 10 \text{ mV}$ ）と鉄は溶存態となり，そのまま溶解したり，硫化水素や有機物と結合や吸着しコロイド状や懸濁化したりする．また，酸素のある酸化的環境下，つまり酸化還元電位が高いと鉄は酸素やリン酸と結合・吸着し懸濁化する．

表層水中の酸化的環境下では、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$  を形成しリン酸イオン ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) を吸着し沈殿する。堆積物中の還元的環境下では三価鉄が二価鉄に還元されてその一部がイオン化し、同時に  $\text{PO}_4^{3-}$  を放出するため、堆積物からの  $\text{PO}_4^{3-}$  の溶出による負荷と密接に関係していることが予想される。また、汽水湖の湖底堆積物のように、硫化水素の生成を伴う場合には、さらに  $\text{PO}_4^{3-}$  の溶出が促進されることが想定される。したがって、鉄の存在状態を明確にする必要がある。

そこで、本研究において、吸光光度法による三価鉄の直接定量法の開発を目的に研究を行った。その結果は第4章で述べる。

#### 1.5 公定分析法と吸光光度分析法について

前述のように、窒素、リン、鉄等の主要な元素から形成される種々な水質汚濁物質の測定のために公定分析法（たとえば JIS 法）がある。JIS 法（工場排水試験方法、JIS K 0102）での無機態窒素の測定には吸光光度分析法やイオンクロマトグラフ法（IC 法）、流れ分析（フローインジェクション）法、リンの測定には吸光光度分析法、流れ分析法、鉄の測定には吸光光度分析法や発光分光分析法などが採用されている<sup>19)</sup>。

しかしながら、これらの分析機器は、装置が高価であり操作が煩雑で高い技術が必要とするものが多い。その中で吸光光度法に用いる分光光度計は、他の分析機器と比較すると安価であるため実験室に常備されている機器である。

吸光光度法は、試料水中の対象成分を試薬と反応させることで、極大吸収の大きい物質に変換し、光が溶液中を通過する際、溶液中に含まれる溶質濃度と透過距離に比例した吸光が起きる（Lambert-Beer の法則）ことを利用して、試料溶液に対す

る光の透過率から分析対象成分の濃度を求める方法である。他の分析法と比べて簡便な操作で高感度に定量できることが大きな利点であり、そのため上述のように多くの公定分析法に採用され、古くから様々な分野に適用されてきた。

そこで本研究では、世界の多くの研究者、特に水環境の悪化が著しく社会基盤が未成熟な発展途上国の研究者に、筆者の開発した定量法が用いられることを想定し、他の分析機器と比較して、簡便かつ高感度で低コストである吸光光度分析法を開発することにより、世界の水質保全に大きく貢献できると考えた。

#### 1.6 吸光光度法による亜硝酸態窒素の定量について

環境水中の亜硝酸態窒素の定量は、ジアゾカップリングを利用する方法で、この方法の歴史は長くスルファニルアミドを用いる Griess の方法 (Griess, 1879)<sup>20)</sup> に始まり、改良された Morris and Riley らの方法 (Morris, 1963)<sup>21)</sup> が現在でも広く用いられている。

亜硝酸イオンを酸性溶液中で芳香族第一アミン (スルファニルアミド、スルファニル酸など) と反応して生じるアゾ化合物に、芳香族アミン類 (ナフチルエチレンジアミン、 $\alpha$ -ナフチルアミンなど) を加えカップリング反応 (Griess 反応) すると 540 nm 付近で吸収極大をもつ赤色のアゾ色素が生じるので、それを利用して定量を行う。IC 法よりも感度が高く、海水にも適用可能である。

#### 1.7 吸光光度法によるリン酸の定量について

環境水中のリン酸イオン ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) の定量は、モリブデン青吸光光度法<sup>22)</sup> が広く用いられ、簡便で高感度であるため公定法に採用されている。モリブデン青法は、リ

ン酸を酸性条件下でモリブデン酸と反応させると、その縮合酸である黄色のモリブドリン酸（リンモリブデン酸： $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ ）を生成する。この錯体は容易に還元され、モリブデン（VI）の一部がモリブデン（V）に還元された濃青色の還元体を生成する。これは 880 - 885 nm 付近で吸収極大を持つので、この光吸収を利用して定量を行う。

還元体生成の際にアンチモンを共存させて、12 個のモリブデンのうちの 1 つがアンチモンに置換された錯体を生成させ、これを定量する方法もある。この方法は呈色安定時間を短縮できる利点がある。

モリブドリン錯体の生成にはアスコルビン酸還元法があり、酸性条件下で L-アスコルビン酸を加え、酒石酸アンチモニルカリウム、モリブデン酸アンモニウムの混合液を加える方法である。還元剤に塩化スズ、ヒドラジン硫酸塩、アミノナフトールスルホン酸などが用いられてきたが、現在はアスコルビン酸を用いた方法が広く利用されている。

## 1・8 吸光光度法による鉄の定量について

環境水中の二価鉄の定量には、*o*-フェナントロリン法が広く用いられる。微酸性中で 1,10-フェナントロリン(phen)と反応させると安定な錯体 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ を生じ、この錯体は 510 nm 付近に吸収極大を持つので、この光吸収を利用して定量を行う。しかしながら、三価鉄はフェナントロリンとキレートを作るが、510 nm 付近に吸収がないため測定できない。そのため溶存する鉄をヒドロキシルアミン ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ) で還元し、すべて二価鉄にして定量する<sup>23)</sup>。

## 1・9 吸光光度法での定量の問題点

### 1・9・1 残留塩素共存下での亜硝酸態窒素の定量

残留塩素が共存している下水処理施設の消毒槽処理水などでは、残留塩素がその呈色を妨害し定量が困難になるため Morris and Riley らの方法<sup>21)</sup>が使えない。また、残留塩素は硝酸態窒素測定時に亜硝酸を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る。吸光光度法では適切な方法がないため、現状では消毒槽流入前の処理水や消毒槽処理水を希釈し定量されることが多く、実際の消毒槽処理水中の亜硝酸態窒素濃度を定量できる方法の開発が求められている。

### 1・9・2 硫化水素共存下でのリン酸の定量および湖底堆積物中の無機態リンの連続分画抽出

富栄養化した汽水湖湖底のような硫化水素 ( $\text{H}_2\text{S}$ ) が共存する場合、硫化水素がリン酸の発色を妨害し、モリブデン青法が使えない。

また、湖底堆積物中のリンは、堆積物表面に吸着した状態や Fe, Al, Ca 等と結合した無機態化合物および有機態で存在すると言われている。しかしながら、これらの定量方法は様々な工夫や改良がなされているものの、その多くは堆積物試料を乾燥させた後に定量する方法が多く、嫌気的環境下の堆積物が容易に酸化されるなど問題点も少なくない。

### 1・9・3 環境水及び河床堆積物中三価鉄の直接吸光光度定量法

三価鉄の定量方法として古くから用いられているチオシアン酸塩法<sup>24)</sup>は、鋭敏、簡便迅速に定量でき強酸性溶液にも適用できる方法であるが、チオシアン酸塩の濃



度や放置時間、温度などの発色条件によって呈色強度が変動し退色することがあるなどの欠点が指摘<sup>25)</sup>され、そのため呈色錯体をゼフィラミンでクロロホルムへ抽出する方法やトリトン X-100, MTOA (メチルトリオクチルアンモニウムクロリド)を用いることで呈色を安定化させるなどの対策が報告されている<sup>26)~28)</sup>。また、金属イオンのキレート滴定用金属指示薬であるガレインと第4級アンモニウム塩である塩化セチルピリジニウムを用いた方法は、チオシアン酸塩法より定量操作時間が短く感度が高いが共存イオンの影響を受けやすいと報告されている<sup>29)</sup>。このように三価鉄を直接定量する報告は古くから報告されているものの問題点がある。

現在、様々な公定法に採用されている三価鉄の吸光光度法での定量は、1,10-フェナントロリンによる溶存二価鉄と全溶存鉄(溶存二価鉄+溶存三価鉄)から求める方法によるもので、還元剤を添加し全てを二価鉄にし、還元剤を添加しないものとの差し引きで算出されている。したがって、三価鉄だけを直接定量できる優れた方法の開発が待たれている。

## 1・10 本研究の目的について

本研究では、1・9で述べた吸光光度法による各定量法の問題点を解決すべく、新規の定量法の開発を目的とした。

### 1・10・1 残留塩素の影響を受けない亜硝酸態窒素の定量法の確立

残留塩素が共存している下水処理施設の消毒槽処理水などでは、亜硝酸態窒素定量時に残留塩素が呈色を妨害し定量が困難になる。そこで、残留塩素の影響を受けない亜硝酸態窒素の定量法の確立を目指した。そのために残留塩素(酸化性物質)

を還元処理するための還元剤を選択し、その添加効果や最適条件などを検討し、さらに消毒槽（浄化槽）に適用し評価を行った。その成果は、第2章で述べる。

## 1・10・2 湖底堆積物中無機態リンの新規分画定量法の確立

### 1・10・2・1 硫化水素共存下でのリン酸の定量

富栄養化した汽水湖湖底のような硫化水素（ $\text{H}_2\text{S}$ ）が共存する場合、硫化水素がリン酸の発色を妨害することが分かっている。そこで、その問題を解決するため、硫化水素の発色試薬であるジアンミン混合溶液（*N,N*-ジメチル-*p*-フェニレンジアミン硫酸塩+塩化第二鉄）によってメチレンブルーに変換後、固相抽出用カートリッジ型カラム（Sep-Pak C18 カートリッジ，Waters 製）を用いて吸着除去する方法を検討した。その結果は第3章で述べる。

### 1・10・2・2 連続抽出法による湖底堆積物中の無機態リンの分画定量

湖底堆積物中の無機態リンは、堆積物表面に吸着した状態や Fe, Al, Ca 等と選択的に結合したリン酸塩で存在すると言われている。しかし、これらの定量方法は様々な工夫や改良がなされているものの、その多くは堆積物試料を乾燥させたのち定量するなど問題点も少なくない。そこで、湿泥試料のまま定量可能な新規な形態別定量法の確立を目指し、全く新しい発想で Fe 型リンを分画する方法として抽出剤に硫化ナトリウム溶液を用い検討した。この方法は硫黄との親和性が強い鉄を沈殿させて、リンを溶離させ、モリブデンブルー吸光光度法によってリンを定量するものである。中性にすることで Al 型、Ca 型リンとは反応せず鉄型リンの分画定量が可能となり、また嫌気的環境を再現できる利点がある。さらに本法を宍道湖や中海

の堆積物に適用し評価を行った。その成果は、第3章で述べる。

### 1・10・3 環境水及び河床堆積物中三価鉄の直接吸光光度定量法

現在用いられている三価鉄の定量には、1,10- フェナントロリン法（二価鉄の定量法）が用いられており、三価鉄を定量する場合、アスコルビン酸などの還元剤を添加し三価鉄を二価鉄に還元して全てを二価鉄として定量し、別に求めた二価鉄のみの濃度を差し引くことで算出している。三価鉄を直接定量する方法は古くから報告されているものの広く用いられるまでには至っていない。そこで、本研究では、吸光光度法による三価鉄の直接定量法の開発を目的とし検討を行った。三価鉄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、得られる黄色の呈色を 462 nm で測定するものである。本法は、pH 2.0～3.0 に調整した試料に 7.8 mmol L<sup>-1</sup> NEDA 溶液と 1.8 mol/L 塩化ナトリウム溶液を 1:1 に混合した Fe(III)混合発色試薬を添加することで、0.05～20 mgFe/L の範囲で定量可能である。本法を淡水、汽水の水試料、及び河床堆積物に適用したところ、精度、回収率ともに良好な結果が得られ有用性を示した。その成果は、第4章で述べる。

第5章では、本研究を総括した。

## 参考文献

- 1) 吉村忠与志, 吉永嘉永, 本間善夫, 村林眞行編 : “物質循環の化学- 地球的視点からの化学をめざして”, (2010), (三共出版).
- 2) 宗宮功, 津野洋編 : “水環境基礎科学”, (1997), (コロナ社).
- 3) 市川新編 : “水汚染の機構と解析-環境科学特論”, (1978), (産業図書).
- 4) 国土交通省 :  
  
世界の水資源 <[http://www.mlit.go.jp/mizukokudo/mizsei/mizukokudo\\_mizsei\\_tk2\\_000020.html](http://www.mlit.go.jp/mizukokudo/mizsei/mizukokudo_mizsei_tk2_000020.html)>, (accessed 2016-12-12) .
- 5) 和田英太郎, 安成哲三編 : “岩波講座 地球環境学 4 水・物質循環系の変化”, (1999), (岩波書店).
- 6) 環境省 : 環境基本法「人の健康の保護に関する環境基準, 1993年11月」.
- 7) Madison,R.J.,Brunett,J.O. : Geological Survey National Water Summary US Geological Survey,Denver,CO,pp.93(1984).
- 8) Bouchard,D.C., Williams,M.K. , Surampalli,R.Y. : *J.Am. Water Works Assoc.*, **84**, 85 (1992).
- 9) McMahon,P.B.,Bohlke,J.K. : *J.Hydroi.*, **186**, 105 (1996).
- 10) 国土交通省, 環境省 : 下水道法施行令 第9条5 (1959).

- 11) 環境省：水質汚濁防止法「人の健康に係る環境基準, 1970年4月」,  
「排水基準を定める総理府令, 1971年6月」.
- 12) 小林純：岡山大学資源生物科学研究所紀要, **48**, 63 (1960).
- 13) 厚生労働省：水道法「水質基準に関する省令, 2003年5月」.
- 14) 日本工業用水道協会・工業用水水質基準制定委員会：「工業用水道の供給  
標準水質, 1971年」.
- 15) 環境省：水質汚濁防止法「一律排水基準 その他の項目, 1975年3月」.
- 16) Wu, J., G.W.Lutter : *Limnol. Oceanogr.*, **39**, 1119(1994).
- 17) Wen, L.S., M.C.Stordal, D.Tang, G.A.Gill, P.H.Santschi : *Mar. Chem.*, **55**, 129(1996).
- 18) 西岡純：海の研究, **15**, 19 (2006).
- 19) JIS K 0102, 工場排水試験方法, (2013).
- 20) Griess, J.P. : *Ber. Dt. Chem. Ges.*, **12**, 426(1879).
- 21) Morris, A.W., Riley, J.P. : *Anal. Chim. Acta.*, **29**, 272 (1963).
- 22) Murphy, J., Riley, J.P. : *Anal. Chim. Acta.*, **27**, 31(1962).
- 23) 日本分析化学会北海道支部編：“水の分析 第5版”, p.216 (2005),  
(化学同人).

- 24) 日本分析化学会編：“分析化学便覧”，p.348(1961)，(丸善).
- 25) I.M.Kolthoff, P.J.Elving：Treatise on Analytical Chemistry, **2**,  
286 (1962).
- 26) 松尾博，茶木正吉，原茂樹：分析化学 (*Bunseki kagaku*) ,**15**, 692 (1966).
- 27) 林謙次郎, 佐々木義明, 田頭昭二, 原田京子, 岡村恵子:分析化学 (*Bunseki kagaku*) ,  
**27**, 338 (1978).
- 28) 赤岩英夫, 川本博, 見持洋司：分析化学 (*Bunseki kagaku*) ,**30**, 310 (1981).
- 29) 山崎美紗子, 森逸男, 榎健寿：分析化学 (*Bunseki kagaku*) ,**21**, 897 (1971).

## 第2章 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

### 2.1 諸言

日本のほとんどの下水処理場では公共用水放流前に塩素処理が行われている。この浄水過程を通して水中に残存する有効塩素のことを残留塩素とよんでいる。残留塩素（全残留塩素）は、酸化力や消毒・殺菌力の強い遊離残留塩素（ $\text{HClO}$ ,  $\text{ClO}^-$ ）と、処理水中のアンモニア態窒素やアミノ酸類などと反応し、遊離残留塩素に比べ消毒力は低減するが、残留性の高い結合残留塩素（ $\text{NH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{NHCl}_2$ ）から成り、公衆衛生環境の向上に重要な役割を果たしている<sup>1)</sup>。

また、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、湖沼や河川などの環境水域の富栄養化の指標物質で流入削減が必要であるため、下水道法<sup>2)</sup>や水質汚濁防止法<sup>3)</sup>により排水基準が規定されている。したがって、公共用水放流前に、処理水中の無機態窒素の挙動を定量的に評価し制御することが、浄水処理効果の向上ひいては富栄養化を防止する上で非常に重要となる。

生活排水、工業排水あるいは環境水中の無機態窒素の定量には多くの方法がある。その中で一般によく利用されている方法として吸光光度法とイオンクロマトグラフ（IC）法<sup>4)5)</sup>がある。IC法での亜硝酸態窒素や硝酸態窒素の測定は、紫外部での吸収が強いため陰イオン交換カラムなどで分離後、UV直接検出が可能となる<sup>6)~8)</sup>。一方、吸光光度法は古くから用いられIC法と並んで種々な公定法に採用されている<sup>9)</sup>。この方法による亜硝酸態窒素の測定は、Morrisらの方法（1963年）<sup>11)</sup>を改良したもので、亜硝酸イオンとスルファニルアミドおよびN-1-ナフチルエチレンジアミンとの反応（Griess反応）を利用し、生じるアゾ化合物の光吸収を測定して定量す

るものである<sup>12)</sup>。試料水中の亜硝酸態窒素は不安定であることから、採取後直ちに分析可能で簡便な吸光光度法を用いられることが多い<sup>13)</sup>。しかしながら、残留塩素が共存する消毒槽処理水などでは、残留塩素がその呈色を妨害するため測定が困難になる。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がある。IC 法では、試料中の残留塩素と他の陰イオンとの同時定量法が報告<sup>14)</sup>されているが、吸光光度法では適切な方法がないため、現状は消毒槽流入前の処理水を用いて測定されることが多い。

そこで本研究では、吸光光度法による残留塩素の影響を受けない亜硝酸態窒素の定量法の確立を目的に検討を行った。まず残留塩素（酸化性物質）を還元処理するための数種類の還元剤を選択し、その添加効果および各還元剤の最適条件について検討した。また、この方法を消毒槽（浄化槽）に適用し評価した。

これにより、還元剤として塩酸ヒドロキシルアミン（塩化ヒドロキシルアンモニウム）を添加することで残留塩素の妨害を受けない亜硝酸態窒素の定量を可能にした。また、還元剤添加によるアンモニア態窒素や硝酸態窒素の定量に及ぼす影響について検討を行い、その影響のないことを確認した。

## 2・2 実験

### 2・2・1 試薬及び装置

#### 2・2・1・1 標準溶液

亜硝酸態窒素標準溶液（100 mg L<sup>-1</sup>）：110°Cで加熱乾燥させた亜硝酸ナトリウム 0.1231 g を超純水で 250 mL にした。超純水はイオン交換水をミリポア製ミリ Q プラスに通したものを使用した。アンモニア態窒素標準溶液（100 mg L<sup>-1</sup>）：110°Cで加熱



乾燥させた塩化アンモニウム 0.3819 g を超純水で 1000 mL にした。硝酸態窒素標準溶液 ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) :  $110^\circ\text{C}$  で加熱乾燥させた硝酸カリウム 0.1805 g を超純水で 250 mL にした。これらの標準溶液は適宜希釈して用い、月に一度作り替えた。次亜塩素酸ナトリウム溶液 (3.5 mM) : 次亜塩素酸ナトリウム溶液 (有効塩素 > 5.0%) 2.5 mL をはかり取り、イオン交換水で 1000 mL にした。この溶液は使用するたびに作り替え、適宜希釈して用いた。

#### 2・2・1・2 還元剤

塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (8 mM) : 塩酸ヒドロキシルアミン 0.2779 g をイオン交換水で 500 mL にした。亜硫酸ナトリウム溶液 (8 mM) : 亜硫酸ナトリウム 0.5041 g をイオン交換水で 500 mL にした。亜硫酸水素ナトリウム溶液 (8 mM) : 亜硫酸水素ナトリウム 0.4198 g をイオン交換水で 500 mL にした。アスコルビン酸溶液 (8 mM) : L(+)-アスコルビン酸 0.7045 g をイオン交換水で 500 mL にした。過酸化水素水 (8.8 mM) : 30 % 過酸化水素水 0.1 mL をはかり取り、イオン交換水で 100 mL にした。グルコース溶液 (8 mM) : D(+)-グルコース 0.7206 g をイオン交換水で 500 mL にした。シュウ酸溶液 (8 mM) : 無水シュウ酸 0.3601 g をイオン交換水で 500 mL にした。チオ硫酸ナトリウム溶液 (8 mM) : チオ硫酸ナトリウム 5 水和物 0.9928 g をイオン交換水で 500 mL にした。これらを原液として適宜希釈して用いた。

#### 2・2・1・3 発色試薬

スルファニルアミド  $1.2 \text{ mol L}^{-1}$  塩酸溶液 : スルファニルアミド 2 g を濃塩酸 20 mL に溶かしイオン交換水で 200 mL とした。ナフチルエチレンジアミン溶液 : N-1-ナフ

チルエチレンジアミン二塩酸塩 0.2 g をイオン交換水で溶かし 200 mL とした。ニトロプルシッドナトリウム溶液 (1%) : ニトロプルシッド 1 g を超純水で 100 mL にした。フェノール溶液 : フェノール 10 g にエタノール 10 mL を加えて溶かして超純水で 100 mL にした。次亜塩素酸ナトリウム溶液 : 次亜塩素酸ナトリウム溶液 (有効塩素 > 5.0%) 10 mL に 2.5 %水酸化ナトリウム溶液 20 mL を加え, イオン交換水で 100 mL にした。この溶液は使用するたびに作り替えた。

遊離および全残留塩素の測定にはセントラル株式会社製 DPD 用粉末試薬クロリン AIIおよび VARIO Chlorine Free-DPD/F10 を使用した。

#### 2・2・1・4 装置

分光光度計 : 吸光度測定には Shimadzu 製 UV-1800-type 吸光光度計を使用した。残留塩素測定にはセントラル株式会社製携帯用残留塩素測定器 MD100 を使用した。pH 測定には堀場製作所製 F-23 型ガラス複合電極 pH 計を使用した。

### 2・2・2 残留塩素および各窒素化学種の定量方法

#### 2・2・2・1 残留塩素の定量操作

遊離残留塩素は, サンプルセルに試料 10 mL および DPD 用クロリン AII粉末試薬 1 包を入れ混和後測定した。また, 全残留塩素はサンプルセルに試料 10 mL および DPD 用 VARIO Chlorine Free-DPD/F10 粉末試薬を入れ混和し 3 分静置後測定した。結合残留塩素は, 全残留塩素から遊離残留塩素を差し引いて求めた。

### 2.2.2.2 各窒素化学種の定量操作

亜硝酸態窒素はナフチルエチレンジアミン吸光光度法<sup>10)</sup>を用いた。アンモニア態窒素はインドフェノール青吸光光度法<sup>10)</sup>を用いた。硝酸態窒素は、Cd/Cu還元カラム-ナフチルエチレンジアミン法<sup>10)</sup>を用いた。

### 2.2.2.3 標準定量操作

試料液 20 mL を活栓付試験管に取り、これに塩酸ヒドロキシルアミンを 40  $\mu\text{M}$  になるように加え、振り混ぜた。約 10 分間静置した後、スルファニルアミド 1.2 mol L<sup>-1</sup> 塩酸溶液 0.4 mL を添加し、さらに 2 分後にナフチルエチレンジアミン溶液を 0.4 mL 加えた。約 20 分間静置した後、5 cm ガラスセルを用いて波長 543 nm で吸光度を測定した。

## 2.3 結果と考察

### 2.3.1 亜硝酸定量に及ぼす残留塩素の影響

亜硝酸態窒素定量における残留塩素の妨害を確認するために、亜硝酸標準溶液 50  $\mu\text{gN L}^{-1}$  に次亜塩素酸ナトリウム溶液を 0~10  $\mu\text{M}$  (0~0.35  $\text{mgCl L}^{-1}$ ) になるよう加え、前述の 2.2.2.2 に従って測定した。その結果、吸光度は次亜塩素酸ナトリウム溶液 1.5  $\mu\text{M}$  までは徐々に、2  $\mu\text{M}$  までは急激に減少し、3  $\mu\text{M}$  以上では殆ど発色しなかった。これより、試料水中に残留塩素がわずかでも共存すると亜硝酸態窒素の定量を妨害することが分かった。

### 2.3.2 消毒槽中の残留塩素濃度

島根県雲南市内に設置されている農業集落排水処理施設にて、消毒槽処理水中の

残留塩素濃度を確認するために 2014 年 5 月～2015 年 4 月において月 1 回採水し、前述の 2・2・2・1 に従って遊離残留塩素と全残留塩素の測定を行なった。その結果、1 年間の平均でみると約  $1.2 \text{ mgCl L}^{-1}$  ( $33.9 \text{ }\mu\text{M}$ ) と高濃度で検出された。前述の結果を合わせ考えると、消毒槽処理水は従来法では亜硝酸を定量できないことが明らかになった。また、各月において遊離残留塩素よりも結合残留塩素の割合が高い傾向を示した。これは、次亜塩素酸と反応するアンモニア態窒素（月平均約  $20 \text{ mgN L}^{-1}$  検出）が消毒槽において高いことによるものと考えられた。

### 2・3・3 亜硝酸定量における還元剤の影響

残留塩素を除去するための還元剤として、塩酸ヒドロキシルアミン、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、L(+)-アスコルビン酸、過酸化水素水、シュウ酸、グルコース、チオ硫酸ナトリウムの 8 種類を選択し、先ずそれぞれの還元剤が亜硝酸態窒素の定量に及ぼす影響について検討した。亜硝酸標準溶液  $50 \text{ }\mu\text{g N L}^{-1}$  に各還元剤を  $0\sim 400 \text{ }\mu\text{M}$  の濃度になるよう加え、前述の 2・2・2・2 に従って吸光度を測定した。その結果、L(+)-アスコルビン酸とチオ硫酸ナトリウムは濃度が高くなるにつれ吸光度が減少し定量できなくなった (Fig.2-1)。これはジアゾ化の過程で亜硝酸が還元分解を受け徐々に減少したためだと考えられる<sup>15)16)</sup>。また、他の 6 種類の還元剤は少なくとも  $400 \text{ }\mu\text{M}$  までは亜硝酸の定量に影響は見られなかった。

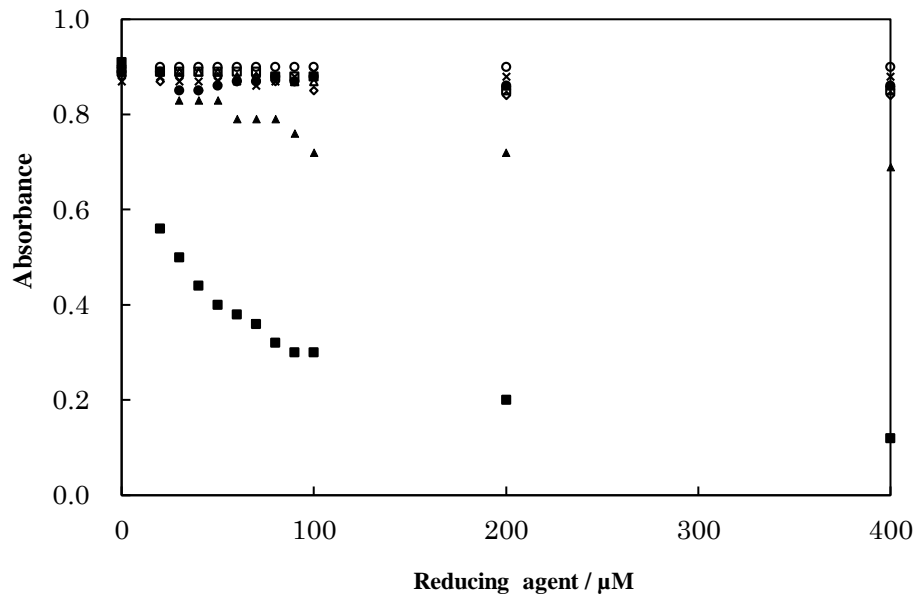


Fig. 2-1 Effect of reducing agents on the determination of nitrite nitrogen ( $50 \mu\text{gN L}^{-1}$ )  
 ○, hydroxylamine hydrochloride ; △, sodium sulfite ; □, sodiumhydrogen sulfite ; ◇, hydrogen peroxide ; ●, oxalic acid ; ×, glucose ; ■, ascorbic acid ; ▲, sodium thiosulfate.

#### 2・3・4 還元剤による残留塩素の除去の検討

2・3・1 の検討により残留塩素が共存していると、その妨害を受け亜硝酸態窒素の定量が困難になる。そこで、消毒槽処理水の濃度に近い  $35 \mu\text{M}$  次亜塩素酸溶液に、前の検討を受けて 6 種類の還元剤を  $0 \sim 221 \mu\text{M}$  の濃度になるよう調製し加え、前述の 2・2・2・1 に従い残留塩素濃度を測定した。塩酸ヒドロキシルアミンは約  $40 \mu\text{M}$  以上で、亜硫酸ナトリウム及び亜硫酸水素ナトリウムは約  $100 \mu\text{M}$  以上で残留塩素を除去できることが分かった。しかし、過酸化水素水、シュウ酸およびグルコースは、どの濃度においても残留塩素の減少はわずかであり反応性は低いものと考えられた (Fig.2-2)。

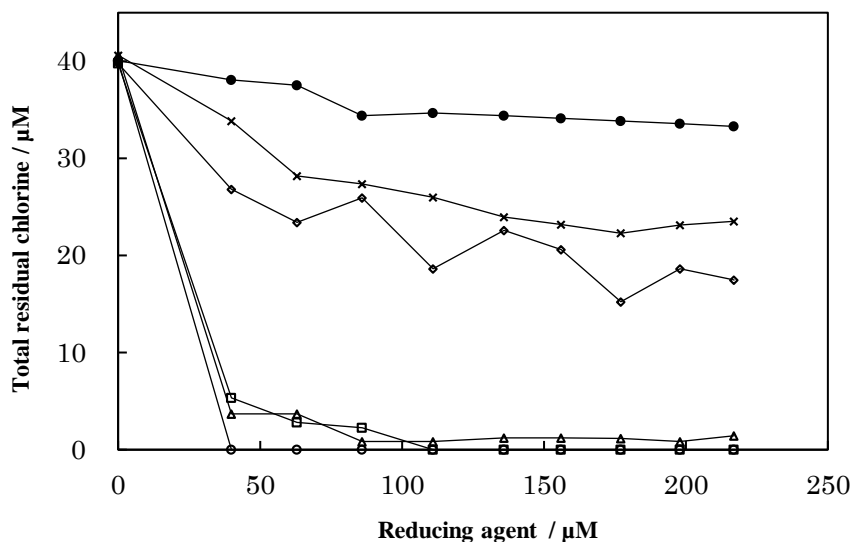


Fig.2-2 Effect of reducing agents on the removal of residual chlorine (35  $\mu\text{M}$ )  
 ○, hydroxylamine hydrochloride ; △, sodium sulfite ; □, sodium hydrogen sulfite ;  
 ◇, hydrogen peroxide ; ●, oxalic acid ; ×, glucose.

### 2.3.5 残留塩素除去後の亜硝酸定量

残留塩素の除去を確認できた 3 種類の還元剤を用いて、残留塩素除去後に亜硝酸の定量を試みた。亜硝酸標準溶液  $50 \mu\text{g N L}^{-1}$  にアンモニア標準溶液を  $20 \text{mgN L}^{-1}$  になるよう加え、そこに次亜塩素酸溶液を  $35 \mu\text{M}$  になるよう調製し加えた。その溶液に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の 3 種類の還元剤をそれぞれ  $0 \sim 400 \mu\text{M}$  の濃度になるよう調製し加え、前述の 2.2.2.2 に従い亜硝酸を測定した。残留塩素  $35 \mu\text{M}$  に対しいずれの還元剤も  $40 \mu\text{M}$  濃度で亜硝酸を定量することができたが、亜硫酸ナトリウムおよび亜硫酸水素ナトリウムは約  $80 \mu\text{M}$  から吸光度が徐々に減少した。一方、塩酸ヒドロキシルアミンは  $40 \sim 100 \mu\text{M}$  濃度の範囲において定量できた (Fig. 2-3)。これより、試料水中の残留塩素濃度

不明時にも使用可能な塩酸ヒドロキシルアミンが本法の還元剤として有利であることがわかった。

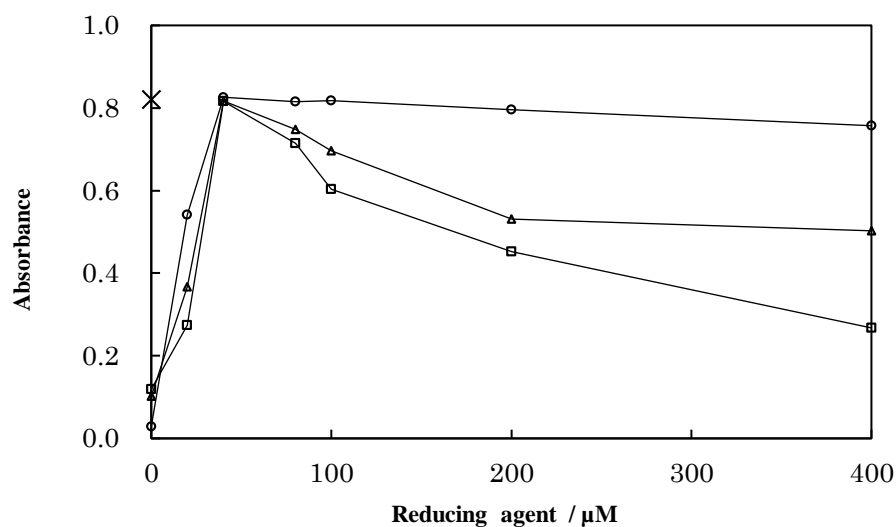


Fig.2-3 Effect of reducing agents on the determination of nitrite nitrogen in the presence of residual chlorine ( $35 \mu\text{M}$ ) ○, hydroxylamine hydrochloride ;  $\Delta$ , sodium sulfite ;  $\square$ , sodium hydrogen sulfite ;  $\times$ , no residual chlorine.

### 2.3.6 還元剤の最適条件の検討

#### 2.3.6.1 残留塩素除去に及ぼす反応時間の影響

前の検討を受けて3種類の還元剤の濃度を  $40 \mu\text{M}$  にし、残留塩素濃度が  $35, 42, 56, 70 \mu\text{M}$  になるよう調製した溶液にそれぞれ加え、反応時間を  $0\sim 25$  分として、前述の 2.2.2.1 に従い全残留塩素濃度を測定し、反応時間の検討を行った。塩酸ヒドロキシルアミンは残留塩素濃度が  $70 \mu\text{M}$  (消毒槽残留塩素濃度の約2倍) においても5分間の反応で完全に除去できることが分かった (Fig.2-4)。また、亜硫酸ナトリウムおよび亜硫酸水素ナトリウムでは、残留塩素濃度が  $35 \mu\text{M}$  および  $42 \mu\text{M}$  に

において約 10 分間の反応で除去できたが, 56  $\mu\text{M}$  および 70  $\mu\text{M}$  の濃度では反応時間を長くしても除去できないことが分かった. この結果および 2・3・5 の結果より亜硫酸ナトリウムおよび亜硫酸水素ナトリウムは等モル量であれば還元剤として 10 分間の反応で有用であることが分かった. 一方, 塩酸ヒドロキシルアミンは約 2 倍の濃度の残留塩素が共存していても 5 分間の反応で残留塩素を除去し, 亜硝酸を定量することができた. これらの結果から残留塩素を還元処理するための最適な還元剤は塩酸ヒドロキシルアミンであると考えられた.



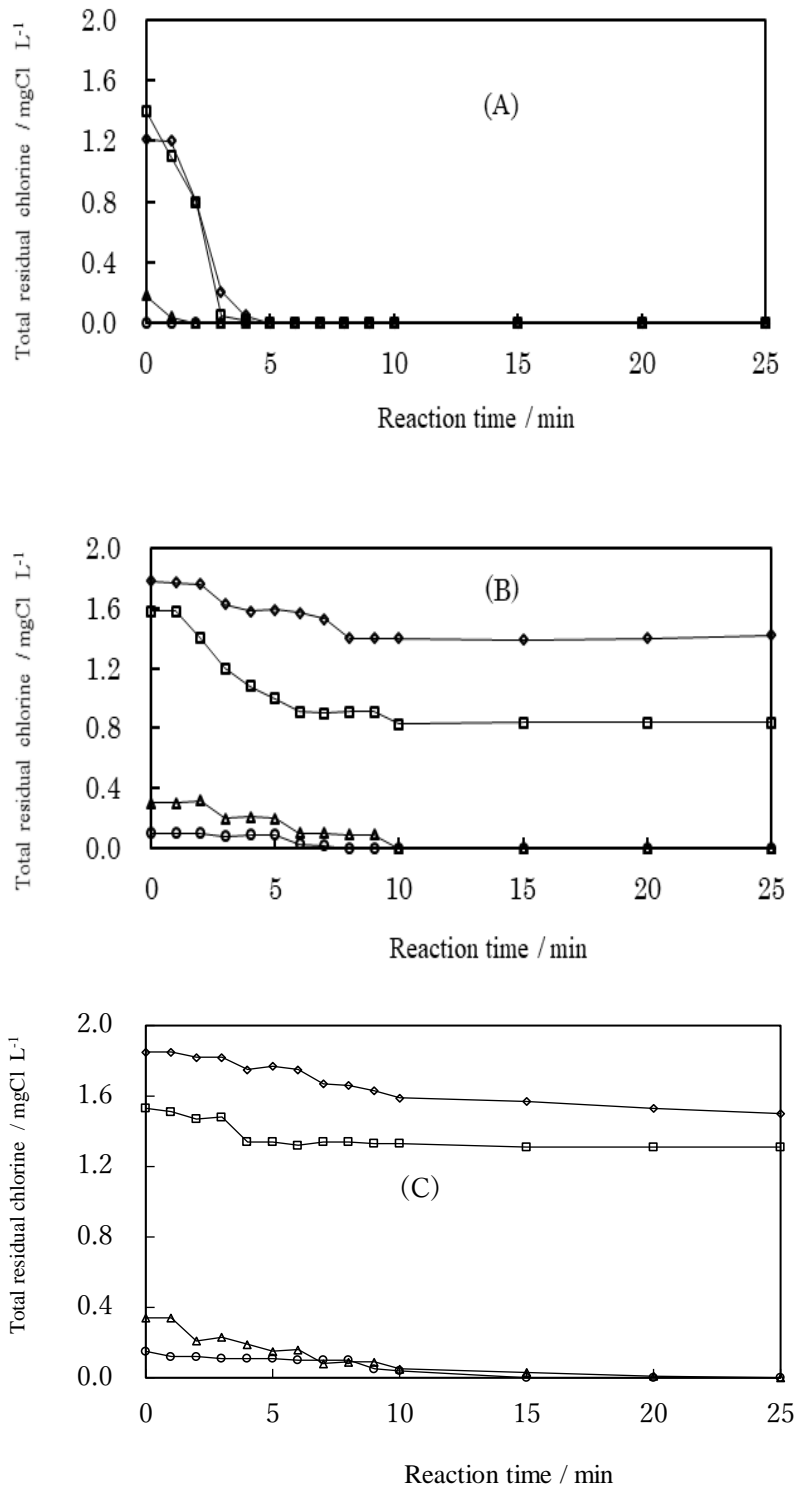


Fig.2-4 Effect of reaction time on the removal of residual chlorine (35, 42, 56, 70 μM) by the reducing agents  
 O, 35 μM ; Δ, 42 μM ; □, 56 μM ; ◇, 72 μM.  
 (A) hydroxylamine hydrochloride, 40 μM ; (B) sodium sulfite, 40 μM ; (C) sodium hydrogen sulfite, 40 μM.

#### 2・3・6・2 残留塩素除去及び亜硝酸の定量に及ぼす pH の影響

pH の影響については、残留塩素と還元剤の反応に及ぼす pH の影響とその pH がその後の亜硝酸の定量に影響しないかどうかを確認するため、pH 4～9 の範囲で検討した。50  $\mu\text{gN L}^{-1}$  の亜硝酸標準溶液に 35  $\mu\text{M}$  の次亜塩素酸を含むように調製し、その溶液に 40  $\mu\text{M}$  の 3 種類の還元剤をそれぞれ加え、希塩酸と希水酸化ナトリウムで pH 4～9 に調整した。反応時間を塩酸ヒドロキシルアミンが 5 分間、亜硫酸ナトリウムと亜硫酸水素ナトリウムが 10 分間とし、まず残留塩素を定量した。その結果、pH 4～9 の範囲では、3 種類の還元剤のいずれについても影響を受けずに残留塩素を除去することができた。また、その後の亜硝酸の定量にも問題を来たさなかった。環境水の pH は通常 6～9 の範囲であることから、本法は試料水中の pH を調整せずに定量可能であることが分かった。

#### 2・3・7 検量線

亜硝酸態窒素、アンモニア態窒素および硝酸態窒素定量に対して、各還元剤の影響について検討した。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をそれぞれ 40  $\mu\text{M}$  になるよう加え、亜硝酸態窒素は 0～50  $\mu\text{gN L}^{-1}$ 、アンモニア態窒素は 0～1000  $\mu\text{gN L}^{-1}$ 、硝酸態窒素は 0～500  $\mu\text{gN L}^{-1}$  の範囲で検量線を作成したところ、いずれの還元剤においても直線性の高い検量線が得られた。(亜硝酸態窒素： $R^2=0.999$ ，アンモニア態窒素： $R^2=0.998$ ，硝酸態窒素： $R^2=0.999$ )。

#### 2・3・8 分析精度および消毒槽処理水への適用

2014 年 11 月 4 日、12 月 4 日および 2015 年 1 月 29 日に島根県雲南市内に設置さ

れている農業集落排水処理施設の消毒槽処理水を採水し、本法の適用を試みた。試料水にアンモニア標準溶液、亜硝酸標準溶液および硝酸標準溶液をそれぞれ  $50 \mu\text{gN L}^{-1}$  になるよう加え、そこに還元剤として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をそれぞれ  $40 \mu\text{M}$  になるよう加え、反応時間を塩酸ヒドロキシルアミンは約 5 分間、亜硫酸ナトリウムと亜硫酸水素ナトリウムは約 10 分間にして、前述の 2・2・2・2 に従って測定し回収率および相対標準偏差 RSD ( $n = 4$ ) を算出した。その結果、亜硝酸の回収率は、塩酸ヒドロキシルアミンが 92%、亜硫酸ナトリウムは 97%、亜硫酸水素ナトリウムは 76% となり、また RSD はそれぞれ 0.44%、0.43%、4.92% と、特に塩酸ヒドロキシルアミンおよび亜硫酸ナトリウムにおいて高い回収率と再現性の良い結果を得た。また、アンモニア態窒素および硝酸態窒素についても亜硝酸態窒素同様に塩酸ヒドロキシルアミンおよび亜硫酸ナトリウムにおいて高い回収率と再現性の良い結果を得た (Table 2-1)。

したがって本法は消毒槽処理水のような残留塩素濃度が高いサンプルにおいて適用可能であり、Cd/Cu カラムの劣化問題も解消できることがわかった。ただし前述したように、試料水中の残留塩素濃度不明時にも使用可能な塩酸ヒドロキシルアミンが本法の還元剤として有利と言える。

Table 2-1 Recovery of inorganic nitrogen added to the treated water in disinfection tank

Reducing agents	$\text{NH}_4^+$				$\text{NO}_2^-$				$\text{NO}_3^-$			
	Added/ $\mu\text{g NL}^{-1}$	Found/ $\mu\text{g NL}^{-1}$	Recovery, %	RSD (n=4), %	Added/ $\mu\text{g NL}^{-1}$	Found/ $\mu\text{g NL}^{-1}$	Recovery, %	RSD (n=4), %	Added/ $\mu\text{g NL}^{-1}$	Found/ $\mu\text{g NL}^{-1}$	Recovery, %	RSD (n=4), %
Hydroxylamine hydrochloric <sup>*1</sup>	0	798	-	0.12	0	287	-	0.18	0	515	-	0.20
	50	846	92	0.81	50	333	92	0.44	50	564	98	0.41
Sodium sulfite <sup>*2</sup>	0	830	-	0.43	0	231	-	1.11	0	425	-	0.35
	50	881	102	0.80	50	279	97	0.43	50	474	97	0.39
Sodium hydrogen sulfite <sup>*3</sup>	0	989	-	0.16	0	153	-	1.22	0	231	-	0.61
	50	1035	91	0.17	50	191	76	4.92	50	273	85	2.58

The sample was taken from sewage treatment plant in Unnan city Shimane prefecture, Japan.

Sampling date : \*1; 11/4/2014, \*2; 12/4/2014, \*3; 1/29/2015.

## 2・4 結語

高濃度残留塩素試料水における亜硝酸態窒素の吸光光度定量法を開発した。本法は酸化還元反応を利用し残留塩素を除去する方法である。還元剤として塩酸ヒドロキシルアミンが最適であることを見出し、残留塩素濃度  $35 \mu\text{M}$  に対して、塩酸ヒドロキシルアミンが  $40 \sim 100 \mu\text{M}$  の濃度範囲で亜硝酸態窒素を定量できることを確認した。本法は残留塩素濃度が高い消毒槽処理水のようなサンプルに適用可能である。

## 参考文献

- 1) 藤田直二 : 用水と廃水 **30**, 530 (1988).
- 2) 国土交通省,環境省 : 下水道法施行令 第9条5 (1959).
- 3) 環境省 : 水質汚濁防止法「人の健康に係る環境基準,1970年4月」,「排水基準を定める総理府令,1971年6月」.
- 4) Y. Kitamaki, J.-Y. Jin, T.Takeuch : *J.Chromatogr. A*, **1003**, 197 (2003).
- 5) P.Niedzielski, I.Kurzyca, J.Siepak :*Anal.Chim.Acta*, **577**, 220 (2006).
- 6) K.Ito, Y.Ariyoshi, F.Tanabiki, H.Sunahara : *Anal. Chem.*, **63**, 273 (1991).
- 7) K.Ito, Y.Takayama, N.Makabe, R.Mitsui,T.Hirokawa: *J. Chromatogr. A*, **1083**, 63 (2005).
- 8) 田中雅人, 大国英人, 足立勝彦, 津村朋昭, 廣川 健, 伊藤一明 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*) ,**59** ,879 (2010).
- 9) JIS K 0101, 工業用水試験方法, p.138 (1998).
- 10) JIS K 0102, 工場排水試験方法, p.148, p.157 (2013).
- 11) A.W. Morris and J.P. Riley : *Anal. Chim. Acta.*, **29**,272 (1963).
- 12) 加藤千賀子,日置昭治 : 分析化学(*Bunseki Kagaku*) **58**, 723 (2009).

- 13) 川上貴教, 五十嵐淑郎 : 分析化学(*Bunseki Kagaku*) **45**,91 (1996).
- 14) 李 卉, 野々村誠, 伊藤紀子: 分析化学(*Bunseki Kagaku*), **52**, 819 (2003).
- 15) 守 康則, 三谷璋子 : 家政学雑誌, **30**, 587 (1979).
- 16) 平間祐志, 西村一彦, 中野道晴 : 北海道衛生研究所報, **44**, 69 (1994).

### 第3章 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分画抽出/

#### 吸光光度定量法の開発

##### 3・1 諸言

汽水湖沼である宍道湖や中海は、斐伊川水系の末端に位置するため流域の汚濁物質を集めやすく、それらの大部分は流入後湖底に沈降堆積する。夏季水温が上昇すると湖底堆積物中の有機物は微生物によって分解され、湖底付近には貧酸素層～無酸素層が形成され、アンモニア態窒素やリン酸態リンなどの栄養塩が溶出する。このように富栄養化した湖沼の湖底堆積物は栄養塩の内部負荷源となり、植物プランクトンを繁殖させ、その遺骸は再び湖底に沈降堆積する。したがって、湖底堆積物中に含まれる窒素やリンの濃度の実態を把握することは水質保全上重要である。また、湖底堆積物からの栄養塩類の水中への回帰とそれが環境に及ぼす影響を評価していくことは重要な課題であり、特に、堆積物中のどのような形態のリンが、水系に回帰するのかを系統的に解析することが強く望まれる。この問題解決には、形態別リンの存在量の実態を把握することが肝要である<sup>1)</sup>。形態別定量法、特に無機態リンの連続分画法については、これまで多くの方法が提案・適用されてきた<sup>2)~21)</sup>。これらの中で古くから用いられている Chang & Jackson 法<sup>5)</sup>は、異なる試薬に対する反応性に応じて、易溶解性リン、Al 型リン、Fe 型リン、Ca 型リンに分画される。この方法は、元々陸域の土壌中の無機態リンの定量のために開発されたものであるが、その改良法も含め、湖沼や河川、海洋堆積物に適用されている<sup>6)~10)</sup>。しかしながら、Al 型リンの抽出に用いる NH<sub>4</sub>F が Al 型リンを抽出するだけでなく Fe 型リンを一部溶解するため、Al 型リンの過大評価につながることを指摘<sup>11)</sup>されている。ま

た、Ruttenberg 法 (SEDEX 法)<sup>12)</sup>は、ゆるく吸着し交換可能なリン、鉄に結合したリン、リン灰石炭酸カルシウムに結合したリンおよび生物的に生成したリン灰石、碎屑質のリン灰石や他の無機態リン、有機態リンの 5 形態に分画抽出する方法で、海洋や湖沼に広く用いられてきた<sup>13)~16)</sup>。しかしこの方法は、Al 型リンの分画が困難とされる。さらに、ステップごとに遠心分離の上澄み液を分離・回収するため微細粒子の物理的損失が起きる、遠心分離や秤量など各ステップ間に煩雑な作業があるなど改良の必要性が指摘<sup>17)18)</sup>されている。

また、形態別に分画するうえでのポイントは、Fe 型リンの分画抽出にあるが、例えば、Pacini & Gachter 法<sup>4)</sup>では、BD 溶液 (炭酸水素ナトリウムと亜ジチオン酸ナトリウム混合溶液) を用い、Rukkari らの方法 (Advanced SEDEX 法)<sup>21)</sup>では、NaHCO<sub>3</sub> を用いて pH7.0 に調整した亜ジチオン酸ナトリウム溶液を用い Fe 型リンを抽出している。しかしながら、これらには、アスコルビン酸還元-モリブデンブルー法によるリン酸の定量に対し、亜ジチオン酸ナトリウム溶液が妨害するという難点がある。加えて最大の問題点は、これまでの形態別分画定量法の多くが、湖底堆積物試料を抽出前に乾燥させている点にある。そのため鉄 (II) 化合物は容易に酸化され、リンの定量に影響を与えることが想定される。また、堆積物試料を乾燥や凍結することにより、有機リン化合物の部分崩壊を生じる可能性があり、そのため溶解したリンと Fe 型リンを増加させるという指摘<sup>19)20)</sup>もある。

以上の点に鑑み本研究では、湿泥試料のまま定量可能な形態別「①易溶解性リン (Sol-P)、②Fe 型リン (Fe-P)、③Al 型リン (Al-P)、④Ca 型リン (Ca-P)」の連続分画定量法の開発を目的に検討した。現場 (還元雰囲気) に近い状態での連続分画



定量法の開発は、貧酸素状態における湖底堆積物からのリンの溶出プロセスを理解するうえで重要な要素となる。本法の特長として、Fe型リンの分画抽出剤に硫化水素（硫化ナトリウム溶液）を用いた点が挙げられる。硫黄（S）との親和性の強い鉄を硫化鉄として沈殿させてリンを溶離させ、モリブデンブルー吸光光度法によって定量するものである。過剰の硫化水素がリンの発色を妨害することが想定されたが、硫化水素をジアミン混合溶液（発色試薬）によってメチレンブルーに変換後、Sep-Pak C18カートリッジに通水し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型リンについては水酸化ナトリウム溶液、Ca型リンについては塩酸をそれぞれ抽出剤に用いることによって良好な結果を得ることができた。また、本法を汽水域の堆積物に適用し検討を行ったので併せて報告する。

## 3・2 実験

### 3・2・1 試薬及び装置

#### 3・2・1・1 標準試薬

Fe型リン標準試料：リン酸鉄（III）4水和物（純正化学）を110°Cで加熱乾燥し用いた。Al型リン標準試料：リン酸アルミニウム（キシダ化学）を110°Cで加熱乾燥し用いた。Ca型リン標準試料：リン酸三カルシウム（関東化学）を110°Cで加熱乾燥し用いた。これら3試薬のP含有量は、2 mol L<sup>-1</sup>塩酸で溶解し中和した後、モリブデンブルー法<sup>22)</sup>を用いて定量し決定した。

なお、これらの標準試料をスラリー試料として検討実験に供する場合、予め乳鉢ですり潰した後、純水で洗浄し110°Cで加熱乾燥したものを使用した。

### 3・2・1・2 標準溶液

リン酸標準溶液 (1000 mgP L<sup>-1</sup>) : 110°Cで加熱乾燥した無水リン酸水素ナトリウム (和光純薬, 特級) 3.874 g を水に溶かし 1000 mL にした. これを原液として, 水で適宜希釈して用いた. この溶液は, 月に一度作り替えた.

### 3・2・1・3 リン酸発色試薬

モリブデン酸アンモニウム溶液 (0.024 mol L<sup>-1</sup>) : モリブデン酸アンモニウム (関東化学, 特級) 15 g を水に溶かし 500 mL にした. 硫酸 (2.5 mol L<sup>-1</sup>) : 水 900 mL に濃硫酸 (和光純薬, 特級) 140 mL を加えた. 酒石酸アンチモニルカリウム溶液 (0.002 mol L<sup>-1</sup>) : 酒石酸アンチモニルカリウム (関東化学, 特級) 0.34 g を水に溶かし 250 mL にした. アスコルビン酸溶液 (0.31 mol L<sup>-1</sup>) : L(+)-アスコルビン酸 (和光純薬, 特級) 5.4 g を水に溶かし 100 mL にした. この溶液は使用のたび調製した. これらの発色試薬を 2 : 5 : 1 : 2 の割合で混合し用いた.

### 3・2・1・4 硫化水素発色試薬

*N,N*-ジメチル-*p*-フェニレンジアミン硫酸塩 (和光純薬, 1 級) 4.0 g と塩化第二鉄 (III) 6 水和物 (和光純薬, 特級) 6.0 g を塩酸 (6 mol L<sup>-1</sup>) 溶液に溶かし 100 mL にした.

### 3・2・1・5 分画抽出剤

硫化水素溶液 (400 mgS L<sup>-1</sup>) : 硫化ナトリウム 9 水和物 (和光純薬, 特級) 0.3 g を窒素で置換することで脱酸素した蒸留水 (以下, 「窒素置換水」とする) に溶か

し 100 mL にした。この溶液は使用のたびに調製し、適宜希釈して用いた。塩化マグネシウム溶液 (1 mol L<sup>-1</sup>) : 塩化マグネシウム 6 水和物 (和光純薬, 特級) 203.3 g を窒素置換水に溶かし 1000 mL にした。塩酸 (1 mol L<sup>-1</sup>) : 濃塩酸 (和光純薬, 特級) を水で希釈した。水酸化ナトリウム (1 mol L<sup>-1</sup>) : 水酸化ナトリウム (和光純薬, 特級) 40 g を水で溶かし 1000 mL にした。

全ての試薬調製にはミリ Q 水 (Millipore) を使用した。

### 3・2・1・6 器具と装置

メチレンブルーを吸着除去するための固相カラムとして Sep-Pak C18 カートリッジ (Waters 製) を用いた。Sep-Pak C18 通水用定量送液ポンプは、東京理化機械製カセットチューブポンプ SMP-23 型 EYELA を用いた。pH 測定は、堀場製作所製 F-23 型ガラス複合電極 pH メーターを使用した。吸光度測定には、Shimadzu 製 UV-1800 紫外可視分光光度計を用い、5 cm ガラスセルを使用した。採泥サンプラーは橋本科学製 KK 式簡易採泥サンプラーを用いた。試料液のろ過は、Millipore filter (孔径 0.22 μm, 直径 25 mm) を用いた。

### 3・2・2 実験操作

#### 3・2・2・1 Sep-Pak C18 カートリッジのコンディショニング

Sep-Pak C18 カートリッジと定量送液ポンプを連結させ、2 mol L<sup>-1</sup> 塩酸 5 mL, 水 10 mL, 99.5% エタノール 5 mL を順に流速 5 mL min<sup>-1</sup> で通水した。また、使用時に水 5 mL, 空気 2 mL の順に流速 5 mL min<sup>-1</sup> で通水した。

#### 3・2・2・2 リン酸の定量操作

モリブデンブルー法<sup>22)</sup>を用い定量した。試料液 20 mL を活栓付試験管に取り、必要に応じ液性を中性にした後、水で全量を 25 mL にしリン酸発色試薬 2.5 mL を加え、15 分静置後 5 cm ガラスセルを用いて 885 nm で吸光度を測定した。

#### 3・2・2・3 堆積物試料の含水率

堆積物試料（湿泥）約 5 g を精秤後 110°C で 2 時間乾燥し、デシケーター中で放冷後その乾燥重量を計測した。この操作を恒量になるまで繰り返し行い、含水率（湿重量に対する水重量の比）を求めた。

#### 3・2・2・4 リン酸の定量に及ぼす硫化水素及び鉄（Ⅲ）の妨害除去の検討実験

リン酸標準溶液（10 mgP L<sup>-1</sup>）2.5 mL を 30 mL 容のガラスシリンジに入れ、別のシリンジで硫化ナトリウム溶液（pH 7~8 に調整）を注入した後、窒素置換水で全量を 25 mL にし、リン酸の最終濃度が 0.1 mgP L<sup>-1</sup>、硫化水素の最終濃度が 0, 2, 5, 10, 20, 40, 60 mgS L<sup>-1</sup> となるように調製した。この段階で、先ずリン酸の定量に及ぼす硫化水素の妨害を確認するため、前述の 3・2・2・2 項にしたがって各サンプルの吸光度を測定し定量した。

次に、硫化水素と鉄（Ⅲ）の妨害を防ぐため、引き続き以下の操作を行った。各濃度に調製したシリンジ内の試料水 10 mL に別のシリンジで H<sub>2</sub>S 発色試薬 0.5 mL を注入し、20 分静置した。水で 10 倍希釈した後、その 25 mL をコンディショニング済み Sep-Pak C18 カートリッジに通水し、その流出試料水にアスコルビン酸溶液 1.0 mL を添加した後、前述の 3・2・2・2 項にしたがって吸光度を測定し定量した。

なお、 $\text{H}_2\text{S}$  発色試薬の添加及び Sep-Pak C18 への通水は、余剰の硫化水素によるリン酸の発色妨害を防ぐために、アスコルビン酸の添加は、 $\text{H}_2\text{S}$  発色試薬に含まれる  $\text{Fe}^{3+}$  によるモリブデンブルー形成の妨害を排除するためにそれぞれ行った。

### 3・2・2・5 Fe 型リンの定量ための最適硫化ナトリウム濃度の検討実験

スラリー状の Fe 型リン標準溶液 ( $50 \text{ mgP L}^{-1}$ ) 2.5 mL を 30 mL 容のガラスシリンジに入れ、別のシリンジで硫化ナトリウム溶液 (pH 7~8) を注入した後、窒素置換水で全量を 25 mL にし、リン酸の最終濃度が  $0.5 \text{ mgP L}^{-1}$ 、硫化水素の最終濃度が 4, 10, 20, 40,  $80 \text{ mgS L}^{-1}$  になるようにそれぞれ調製し、攪拌後 24 時間静置した。次に、 $0.2 \mu\text{m}$  メンブレンフィルターで試料水を別のシリンジ内にろ別した後、余剰の硫化水素によるリン酸の発色妨害を防ぐために以下の操作を行った。ろ液 10 mL に  $\text{H}_2\text{S}$  発色試薬 0.5 mL を注入し、20 分静置後、水で 10 倍希釈した後、その 25 mL をコンディショニング済み Sep-Pak C18 カートリッジに通水した。次に  $\text{Fe}^{3+}$  を  $\text{Fe}^{2+}$  に還元し  $\text{Fe}^{3+}$  の妨害を防ぐため、その流出試料水にアスコルビン酸溶液 1.0 mL を添加し、前述の 3・2・2・2 項にしたがって測定し定量した。

### 3・2・2・6 標準分画定量操作

- ① 易溶解性リン（土壌間隙水及び土壌粒子にゆるく吸着したリン）の抽出：堆積物試料(湿泥) 1 mL を管原らの手法<sup>23)</sup>に準じ、30 mL 容のガラスシリンジに入れた。1 mol L<sup>-1</sup> 塩化マグネシウム溶液を充填した別のガラスシリンジから堆積物が入ったガラスシリンジにその溶液を注入して全量を 25 mL にし、シリンジ内の空気を抜きゴムキャップで密栓した。サンプルをよく攪拌した後ろ別した (Fig.3-1A)。

ろ液 20 mL を取り水で全量を 25 mL にし、前項 3・2・2・2 の操作にしたがって定量した。

② Fe 型リンの抽出：①の残渣試料をろ紙ごと元の 30 mL のガラスシリンジに入れ、別のガラスシリンジを用いて  $40 \text{ mg S L}^{-1}$  の硫化ナトリウム溶液（pH 7-8 に調整）を注入して全量を 25 mL にし一昼夜静置後、別のシリンジ内にろ別した。次に余剰  $\text{H}_2\text{S}$  を除去するため、シリンジ内のろ液 10 mL に  $\text{H}_2\text{S}$  発色試薬 0.5 mL を注入し 20 分放置後、水で 10 倍希釈し、その 25 mL をコンディショニング済み Sep-Pak C18 カートリッジに通水した（Fig.3-1B）。その流出試料液 20 mL を活栓付試験管に取り、 $0.31 \text{ mol L}^{-1}$  アスコルビン酸溶液を 1.0 mL、 $2 \text{ mol L}^{-1}$  水酸化ナトリウム溶液 0.3 mL、水 3.7 mL を順次添加し全量を 25 mL にし、前項 3・2・2・2 の操作にしたがって定量した。

③ Al 型リンの抽出：②の残渣試料をろ紙ごと元の 30 mL のガラスシリンジに入れ、別のガラスシリンジを用いて  $1 \text{ mol L}^{-1}$  水酸化ナトリウム溶液を 25 mL 注入し、ろ別した（Fig.3-1C）。そのろ液 10 mL を取り、 $2 \text{ mol L}^{-1}$  塩酸で中和後、必要に応じて適宜水で希釈し、前項 3・2・2・2 の操作にしたがって定量した。

④ Ca 型リンの抽出：③の残渣試料をろ紙ごと元の 30 mL のガラスシリンジに入れ、別のガラスシリンジを用いて  $1 \text{ mol L}^{-1}$  塩酸 25 mL を注入し、ろ別した（Fig.3-1D）。そのろ液 10 mL を取り、スターラーで一昼夜攪拌して金属硫化物由来の  $\text{H}_2\text{S}$  を追い出した。 $2 \text{ mol L}^{-1}$  水酸化ナトリウム溶液で中和後、 $\text{Fe}^{3+}$  による妨害を防ぐため  $0.31 \text{ mol L}^{-1}$  アスコルビン酸溶液を 1.0 mL 添加後、必要に応じて適宜水で希釈し、前項 3・2・2・2 の操作にしたがって定量した。

なお、堆積物試料中の Fe 型リン，Al 型リン及び Ca 型リンの含有量は，並行して求めた堆積物試料の含水率（3・2・2・3 項）を使用して，乾燥重量当たりのリンの含有量（単位：mgP gdry<sup>-1</sup>）として算出した。

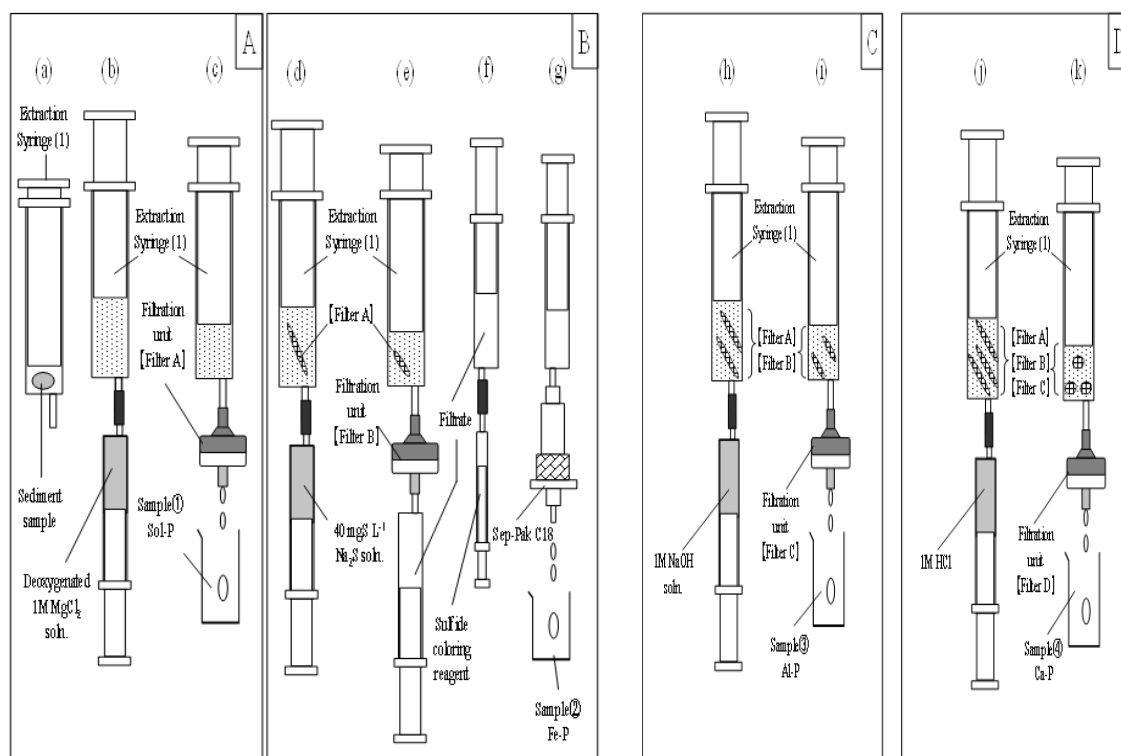


Fig. 3-1 Standard procedure for a continuous fractional extraction of (A) soluble-P, (B) Fe-P, (C) Al-P, and (D) Ca-P from bottom sediments. The procedure was performed successively from (a) to (k).

### 3・2・2・7 Fe 型リン標準溶液の操作検量線

スラリー状の Fe 型リン標準溶液（0， 0.5， 1， 2.5， 5， 25， 50 mgP L<sup>-1</sup>）2.5 mL を 30 mL 容のガラスシリンジに入れ，別のシリンジで硫化ナトリウム溶液（pH 7~8 に調整）を注入し，窒素置換水で全量を 25 mL にし（リン酸濃度：0， 0.05， 0.1， 0.25， 0.5， 2.5， 5.0 mgP L<sup>-1</sup>，硫化水素濃度：40 mgS L<sup>-1</sup>），攪拌後 24 時間静置した．次に，0.2 μm のメンブレンフィルターで試料水を別のシリンジ内にろ別し，ろ液 10 mL に

H<sub>2</sub>S 発色試薬 0.5 mL を注入し、20 分静置後、水で 10 倍希釈した。その 25 mL をコンディショニング済み Sep-Pak C18 に通水した。その流出試料液 20 mL を活栓付試験管に取り、アスコルビン酸溶液 1.0 mL を添加した。次いで 2 mol L<sup>-1</sup> 水酸化ナトリウム溶液 0.3 mL、水 3.7 mL を順に添加し、その溶液にリン酸発色試薬を 2.5 mL 加え、15 分静置後、5 cm ガラスセルを用いて波長 885 nm で吸光度を測定し操作検量線を作成した。

### 3.3 結果と考察

#### 3.3.1 易溶解性リンの抽出剤の検討

易溶解性リンの抽出剤には、酢酸ナトリウム<sup>24)</sup>、酢酸アンモニウム<sup>25)</sup>、塩化アンモニウム<sup>7)~10)27)</sup>、塩化マグネシウム<sup>12)16)28)</sup>などを用いた方法が報告されている。酢酸ナトリウムは酢酸基の作用で Ca 型リンが多めに溶け出す<sup>24)</sup>との報告がある。また、1 mol L<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub>Cl 溶液 (pH7) は、Fe 型リンや Al 型リンもわずかに溶出する<sup>29)</sup>という報告もある。そこで本研究では、塩化マグネシウムについて検討した。Fe 型リン、Al 型リン、Ca 型リンの各標準試料に、窒素置換水で調製した 1 mol L<sup>-1</sup> MgCl<sub>2</sub> 溶液 (pH 7, 8) を加え、それぞれの最終濃度が 500 μgP L<sup>-1</sup> になるように調製した。30 分~4 時間静置し、前述の 3.2.2.2 項にしたがって吸光度を測定し定量した。その結果、Fe 型リン、Al 型リン及び Ca 型リンの何れも、pH7 と 8 ではモリブデン青法の検出限界以下 (<3 μgP L<sup>-1</sup>) であった。これより、底泥間隙水及び堆積物粒子にゆるく吸着したリンの抽出剤として 1 mol L<sup>-1</sup> MgCl<sub>2</sub> 溶液 (pH 7~8) を使用することにした。



### 3・3・2 Fe型リンの抽出剤の検討

#### 3・3・2・1 リン酸の定量に及ぼす硫化水素及び鉄(Ⅲ)の妨害除去

本法では、Fe型リンの抽出剤として硫化ナトリウム溶液を用いる。したがって、余剰の硫化水素がモリブデンブルー法によるリン酸の定量を妨害することが予想された。そこで、定量の妨害を確認した後、その妨害を防ぐために、硫化水素の定量操作<sup>23) 26)</sup>にしたがって形成させたメチレンブルーを Sep-Pak C18 カートリッジに通水して吸着除去する前処理法について検討した。また、硫化水素発色試薬には高濃度の  $\text{Fe}^{3+}$  が含まれることから、その  $\text{Fe}^{3+}$  による妨害も想定される。そこでアスコルビン酸の添加による妨害除去についても併せて検討した。

前述の 3・2・2・4 項にしたがって試料水のリン酸濃度と硫化水素濃度を調製した後、3・2・2・2 項にしたがって各サンプルの吸光度を測定・定量し、先ずリン酸の定量に及ぼす硫化水素の妨害を確認した。その結果、硫化水素がわずかでも存在するとリン酸の定量に影響を与えることがわかった (Fig.3-2)。さらに前述の 3・2・2・4 項にしたがい、硫化水素及び  $\text{Fe}^{3+}$  による妨害を防ぐための操作を行ったところ、Sep-Pak C18 カートリッジに通水し、かつアスコルビン酸溶液を添加した試料は、少なくとも  $60 \text{ mgS L}^{-1}$  まではリン酸の定量に影響は見られず、両影響因子による妨害を除去できることがわかった。

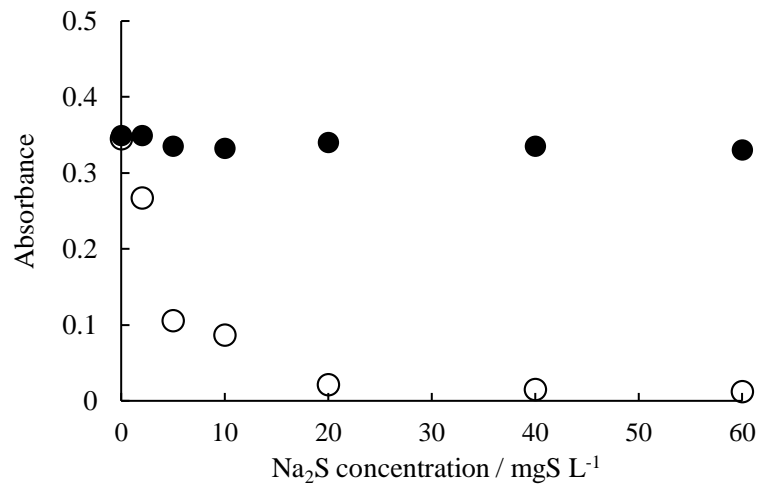


Fig.3-2 Effect of Na<sub>2</sub>S concentration on the determination of phosphate phosphorus treated with a mixed diamine solution and passed through a Sep-Pak C18 cartridge (●), and without any treatment (○)

### 3・3・2・2 硫化ナトリウム溶液を用いる Fe 型リンの定量

前項 (3・3・2・1) により, 余剰の硫化水素の妨害及び Fe<sup>3+</sup> の妨害を防ぐ手法を見出した. そこで, この手法を用い, Fe 型リンの溶離に及ぼす硫化ナトリウム濃度の影響について検討した.

前述の 3・2・2・5 項の実験操作にしたがい, Fe 型リン標準溶液 (スラリー状) に硫化ナトリウム溶液を注入し, 生成する FeS をろ別除去したのち, 余剰の硫化水素及び Fe<sup>3+</sup> の影響を排除しリン酸を定量した. その結果, Fe 型リンの溶出量は, 硫化水素濃度の増加に伴い増加し, 20 mgS L<sup>-1</sup> の硫化水素濃度でほぼ最大に達した後 60 mgS L<sup>-1</sup> まで同等の溶出量を示した (Fig.3-3). 本研究では, 40 mgS L<sup>-1</sup> の硫化ナトリウム溶液に調製することにした.

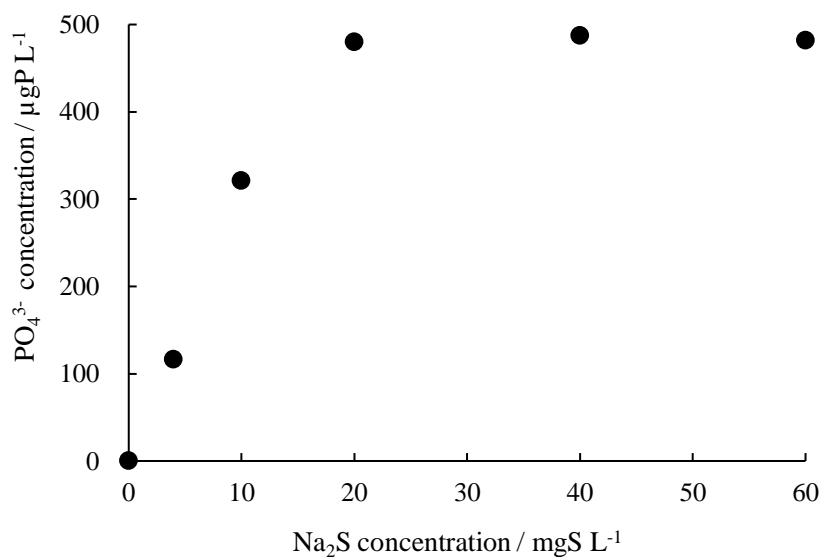
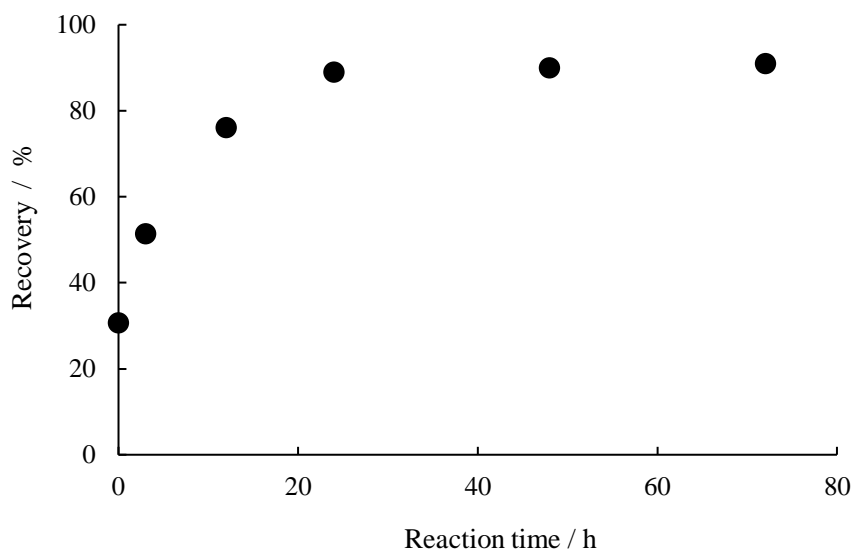


Fig.3-3 Effect of Na<sub>2</sub>S concentration on elution of phosphate from Fe-P

### 3.3.2.3 Fe型リンと硫化ナトリウム溶液の反応時間

スラリー状のFe型リン標準溶液 (25 mgP L<sup>-1</sup>) 2.5 mL に、硫化ナトリウム溶液 (pH 7~8 に調整) を注入し、窒素置換水で全量を 25 mL にし、リン酸濃度が 0.25 mgP L<sup>-1</sup>、硫化水素濃度が 40 mgS L<sup>-1</sup> になるように調製し、それぞれ攪拌した後 0, 3, 12, 24, 48, 72 時間静置した。以降、前項と同様の操作を行い、FeS のろ別除去、及び余剰の硫化水素と Fe<sup>3+</sup> の影響を排除した後、リン酸を定量した。その結果、12 時間までは急速に、その後緩やかに回収率は増加し 24 時間後にはほぼ最大値 90% に達した (Fig.3-4)。



r

Fig.3-4 Effect of reaction time on recovery rate of phosphate from Fe-P using 40 mg S L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>S solution

#### 3.3.2.4 Fe型リン標準溶液の操作検量線

前述の3.2.2.8項の実験操作にしたがい、Fe型リン標準溶液（スラリー状）を用いて検量線を作成した。その結果、低濃度領域（0~50 μgP L<sup>-1</sup>）においても直線性の高い良好な検量線（ $y = 0.0027x$ ,  $R^2 = 0.9998$ ）が得られ、かつ0~500 μgP L<sup>-1</sup>の範囲で良好な直線性を示すことを確認した。

#### 3.3.3 AI型リンの抽出剤の検討

##### 3.3.3.1 AI型リンの溶解に及ぼすpHの影響

AI型リン標準試料として市販のリン酸アルミニウムを用いpH変化に伴う溶解量の変化をみた。AI型リン標準溶液（スラリー状）の濃度が500 μgP L<sup>-1</sup>になるよ

う調製し、その溶液 25 mL を HCl と NaOH 溶液を用いて pH を変化させ、24 時間静置後、20 mL を 0.2  $\mu\text{m}$  コマ型ろ紙でろ過し、モリブデンブルー吸光光度法 (3・2・2 項) でリン酸を定量した。その結果、Al 型リンは pH10 以上で徐々に溶解し、1 mol L<sup>-1</sup> NaOH 溶液でほぼ理論溶解量を示した (Fig.3-5) 。これより、Al 型リン抽出剤には 1 mol L<sup>-1</sup> NaOH 溶液を用いることにした。

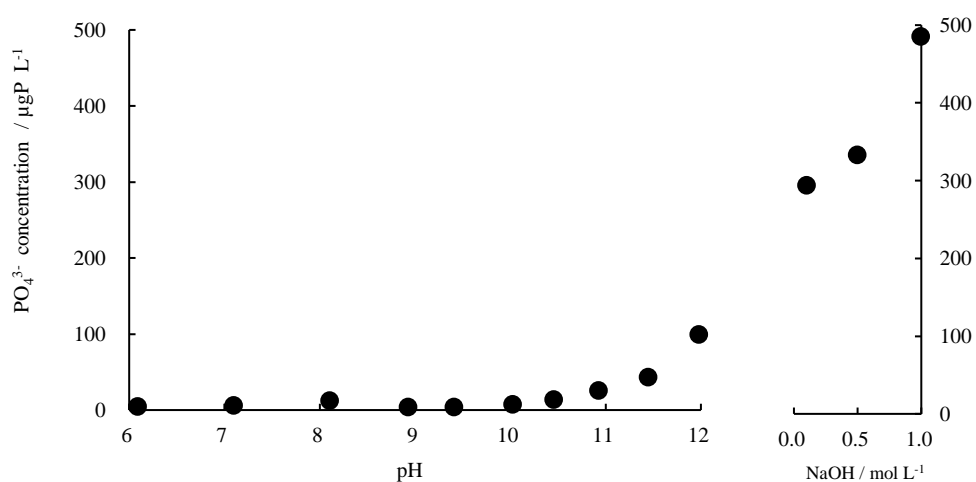


Fig.3-5 Effect of pH on dissolution of Al-P

### 3・3・4 Ca 型リンの抽出剤の検討

#### 3・3・4・1 Ca 型リンの溶解に及ぼす pH の影響

Ca 型リン標準試料として市販のリン酸カルシウムを用い pH 変化に伴う溶出量の変化をみた。Ca 型リン標準溶液 (スラリー状) の濃度が 500  $\mu\text{gP L}^{-1}$  になるよう調製し、その溶液 25 mL を HCl と NaOH 溶液を用いて pH を変化させ、24 時間静置後、20 mL を 0.2  $\mu\text{m}$  コマ型ろ紙でろ過し、モリブデンブルー吸光光度法でリン酸を定量した。その結果、Ca 型リンは pH4 以下の酸性領域で一定の溶解量が得られ、1 mol

$L^{-1}$  HCl 溶液でほぼ理論溶解量を示した (Fig.3-6) . これより, Ca 型リンの抽出剤には  $1 \text{ mol } L^{-1}$  HCl 溶液を用いることにした.

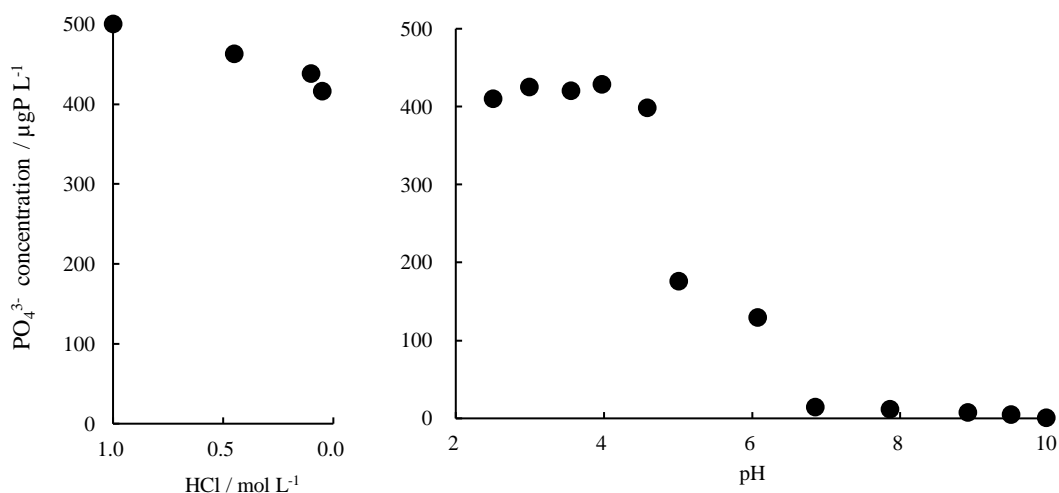


Fig.3-6 Effect of pH on dissolution of Ca-P

### 3・3・5 Al 型リンおよび Ca 型リンの定量に及ぼす硫化ナトリウム溶液の影響

Al 型リンおよび Ca 型リンが硫化ナトリウム溶液に反応しないことを確認するため, Al 型リン標準溶液および Ca 型リン標準溶液をそれぞれ用い, 3・2・2・5 項の硫化ナトリウム溶液を用いる Fe 型リンの定量操作にしたがい検討した. その結果, Al 型リンおよび Ca 型リンは硫化ナトリウムと反応せず, Fe 型リンの定量に影響を及ぼさないことがわかった.

### 3・3・6 Fe 型リン, Al 型リン及び Ca 型リンの標準試料を用いる連続抽出: 本法と従来法の比較

古くから多くの研究者に用いられてきた従来法 (Chang & Jackson 法<sup>5)</sup>) と本法

について、それぞれ標準試料を用いて添加回収実験を行い、性能を比較した。本法は3・2・2・6項の標準分画定量操作にしたがい、Fe型リン、Al型リン、Ca型リンの混合標準試料に硫化ナトリウム溶液を加え、窒素置換水で25 mLとする段階で、形態別リンの各濃度が500 µgP L<sup>-1</sup>、硫化水素濃度が40 mgS L<sup>-1</sup>になるように調製し検討した。その結果、Fe型リン、Al型リン及びCa型リンの回収率は87~93%の範囲にあり、何れも高い回収率を示した (Table 3-1)。一方、従来法については、Al型リンの回収率が高く (107%)、Fe型リンの回収率が低い (74%) 傾向を示した。この結果は、Al型リンの抽出剤であるNH<sub>4</sub>FがFe型リンを一部溶解するため、Al型リンの過大評価につながるとするWilliams et al.の指摘<sup>11)</sup>に一致する。

Table3-1 Recoveries of Fe-P, Al-P, and Ca-P from a standard slurry sample using the proposed method and the conventional method<sup>5)</sup>, respectively

Sample	Fe-P				Al-P				Ca-P				Method
	Added	Found	Recovery	RSD (n=4)	Added	Found	Recovery	RSD (n=4)	Added	Found	Recovery	RSD (n=4)	
	µgP		%		µgP		%		µgP		%		
Standard Slurry sample	12.5	11.5	92	4.1	12.5	11.6	93	5.5	12.5	10.9	87	7.7	(A) Proposed method
	12.5	9.25	74	8.9	12.5	13.4	107	4.9	12.5	11.0	88	6.4	(B) Conventional method <sup>5)</sup>

Procedure: (A) Fe-P → Al-P → Ca-P; (B) Al-P → Fe-P → Ca-P

### 3・3・7 分析精度及び湖底堆積物への適用

汽水湖沼の宍道湖と中海をつなぐ大橋川 (汽水域) の堆積物を用いて本法の適用を試みた。堆積物表層から0-2 cmの堆積物を湿泥のまま用いた。堆積物試料1 mLにFe型リン、Al型リン及びCa型リンの標準試料を25 µgPずつ添加し、2・2・6項の

標準分画定量操作による連続分画抽出を行いそれぞれの回収率をみた。その結果、回収率は、Fe 型リン 94%、Al 型リン 91%、及び Ca 型リン 89%となり、また相対標準偏差 RSD はそれぞれ 8.3%、6.8%、及び 8.5%となり、高い回収率と再現性の良い結果を得た (Table 3-2)。したがって本法は湖沼堆積物に適用可能である。なお、含水率の結果 (72%) を用いて乾泥当たりの Fe 型リン、Al 型リン、及び Ca 型リンの含有量に換算すると、それぞれ  $443 \mu\text{gP (g dry)}^{-1}$ 、 $243 \mu\text{gP (g dry)}^{-1}$ 、及び  $296 \mu\text{gP (g dry)}^{-1}$  の値が得られた。

Table 3-2 Recoveries of Fe-P, Al-P and Ca-P from a brackish bottom sediment using the proposed method

Sample	Soluble-P				Fe-P				Al-P				Ca-P			
	Added	Found	Recovery	RSD (n=4)	Added	Found	Recovery	RSD (n=4)	Added	Found	Recovery	RSD (n=4)	Added	Found	Recovery	RSD (n=4)
	$\mu\text{gP}$		%		$\mu\text{gP}$		%		$\mu\text{gP}$		%		$\mu\text{gP}$		%	
Sediment sample	0.0	0.9	-	9.6	0.0	124	-	7.5	0.0	68	-	6.5	0.0	83	-	7.4
	-	-	-	-	25	140	94	8.3	25.0	85	91	6.8	25	96	89	8.5

The sediment sample was taken from Ohashi River in a brackish area on December 20, 2016

### 3・4 結語

湖底堆積物中の無機態リン（易溶解性リン、Fe 型リン、Al 型リン、Ca 型リン）の連続分画定量法を開発した。本法は、Fe 型リンの抽出剤に硫化水素（硫化ナトリウム溶液）を用いる点に特長があり、硫黄 (S) との親和性の強い鉄を硫化鉄として沈殿させてリンを溶離し、モリブデンブルー吸光光度法によって定量する方法であ



る。過剰の硫化水素によるリンの発色妨害は  $\text{H}_2\text{S}$  発色試薬を添加しメチレンブルーに変換後、Sep-Pak C18 カートリッジを用いて吸着除去することで解決し定量を可能にした。また、易溶解性リン（間隙水及び堆積物粒子にゆるく吸着したリン）は  $1 \text{ mol L}^{-1}$  塩化マグネシウム溶液、Al 型リンは  $1 \text{ mol L}^{-1}$  水酸化ナトリウム溶液、Ca 型リンは  $1 \text{ mol L}^{-1}$  塩酸をそれぞれ抽出剤に用いた。本法を汽水域の堆積物に適用したところ、精度、回収率ともに良好な結果が得られ有用性を示した。

閉鎖的湖沼において富栄養化による水質汚濁が顕在化して久しい。栄養塩である窒素やリンは湖底堆積物からの溶出に負うところが多いとされるが、本法は湖底堆積物からのリンの溶出プロセスの解明に向けての貢献が期待される。

## 参考文献

- 1) 鎌谷明善, 捧一夫, 森田良美 : 日本水産学会誌, **50**, 1883 (1984).
- 2) C.J.Groot, L.H.Golterman : *Hydrobiologia*, **192**, 143 (1990).
- 3) R.P.Mecheal, T.A.Martin : *Mar. Geol.*, **139**, 47 (1997).
- 4) N.Pacini, R.Gachter : *Biogeochemistry*, **47**, 87 (1999).
- 5) S. C. Chang, and M. L. Jackson : *Soil Sci.*, **84**, 133 (1957).
- 6) 中島淳, 鎗田功, 小林節子, 小倉久子 : 陸水学雑誌, **40**, 129 (1979).
- 7) 細見正明, 須藤隆一 : 水質汚濁研究, **2**, 157 (1979).
- 8) 城久 : 日本水産学会誌, **49**, 447 (1983).
- 9) 高橋克夫, 高石斌夫 : 木更津工業高等専門学校紀要, **19**, 53 (1986).
- 10) 城久 : 沿岸海洋研究, **24**, 158 (1987).
- 11) J. D. H. Williams, J. K. Syers, S. S. Shukla, R. F. Harris, D. E. Armstrong : *Environ. Sci. Technol.*, **5**, 1113 (1971).
- 12) K. C. Ruttenberg : *Limnol. Oceanogr.*, **37**, 1460 (1992).
- 13) K. C. Ruttenberg, R. A. Berner : *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **57**, 991 (1993).
- 14) G. M. Filippelli, M. L. Delancy : *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **60**, 1479 (1996).

- 15) C.P.Slomp, J.Thomson, G.J. De Lange, : *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **66**, 1171  
(2002).
- 16) 花石竜治, 一戸卓也, 工藤幾代, 工藤隆治 : 青森県環境保健センター研究報  
告, **20**, 30 (2009).
- 17) R.A.Berner , J.L.Rao : *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **58**, 2333 (1994).
- 18) L. D.Anderson, M. L .Delaney : *Limnol. Oceanogr.*, **45**, 509 (2000).
- 19) H.S.Jensen, B. Thamdrup : *Hydrobiologia*, **253**, 47 (1993).
- 20) W.Geedkoop, K. Pettersson : *Hydrobiologia*, **431**, 41 (2000).
- 21) K.Lukkari., M.Leivuori , H.Hartikainen : *Limnol. Oceanogr. : Methods*,  
**5**, 445 (2007).
- 22) J.Murphy ,J.P.Riley : *Anal. Chim. Acta* , **27**, 31 (1962).
- 23) 管原庄吾, 坂本達也, 鮎川和泰, 木元克則, 千賀有希子, 奥村稔, 清家泰 :  
分析化学(*Bunseki Kagaku*) **59**,1155 (2010).
- 24) A. Tessier, P.G.C.Campbell, M. Bisson, : *Anal.Chem.* , **51**, 844 (1979).
- 25) Y. Kitano, R. Fujiyoshi, : *Geochem.J.* , **14**, 113 (1980).
- 26) J.D.Cline : *Limnol. Oceanogr.* , **14**, 454 (1969).

- 27) T.A.Wilson, A.Amirbahman, S.A.Norto, M.A.Voytek, : *J.Paleolimnol.* , **44**,  
279 (2010).
- 28) J.-Z.Zang,L.Guo,C.J.Fischer : *Aquat.Geochem.* , **16**, 353 (2010).
- 29) A.H.M.Hieltjes, L.LijKlema : *J. Environ. Qual.*, **9**,405 (1980).

## 第4章 環境水及び河床堆積物中三価鉄の直接吸光光度定量法

### 4.1 諸言

鉄は、地殻中に約 5.6% 存在する主成分元素で、自然界では Fe(II) と Fe(III) として存在し、地球上で酸素、珪素、アルミニウムについて 4 番目に多い元素である。しかしながら、環境水中には数  $\text{mg L}^{-1}$  しか溶存しておらず、海水中で  $0.01 \text{ mg L}^{-1}$ 、河川水中で  $0.05 \text{ mg L}^{-1}$  未満程度である。また、水中では、イオンや錯体の溶存態、水酸化鉄 ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) 等のコロイド状および懸濁態で存在し、環境条件に応じてその形態は容易に変化する。鉄の形態は、酸化還元電位(ORP)が大きく関わり、水中で ORP が低い状態では Fe(II) として溶解または懸濁粒子に吸着しており、ORP が高い状態では Fe(II) は酸化されて Fe(III) となり主に  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  として沈殿している。堆積物中では、還元的環境下で Fe(III) が Fe(II) に還元されて一部イオン化し、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$  と共沈していた  $\text{PO}_4^{3-}$  を放出するため、堆積物からの  $\text{PO}_4^{3-}$  の溶出負荷と密接に関係すると考えられている。

鉄の定量分析は、フレイム原子吸光法、ICP 発光分光分析法があり、これらは公定法<sup>1)2)</sup>に採用されている。しかしながら、これらの方法は、感度は比較的高いものの、ノイズが大きいことや装置の大部分が鉄を主成分とする素材から製造されていることなどから適度に感度を下げる必要があり、実質的な検出限界は吸光光度法と差がないと言われている。また、どちらの方法も試料内の鉄を原子に変換後測定を行うため、Fe(II) と Fe(III) を価数別に定量できない欠点がある。

一方、古くから用いられている吸光光度法には、*o*-フェナントロリン法<sup>1)~3)</sup>やフェロジン法<sup>4)~6)</sup>があり、これらは Fe(III) を Fe(II) に還元して定量する方法である。例えば、*o*-フェナントロリン法は、水中の鉄を酸で溶解し、還元剤として塩

化ヒドロキシルアンモニウムを加えて Fe(II)に還元後、1,10-フェナントロリンを作用させ、緩衝溶液で pH5 に調整し、510 nm で吸光度を測定する方法である。したがって、還元剤を用いて Fe(III)を Fe(II)として定量し、還元剤を添加しないもの (Fe(II)) との差で Fe(III)は定量される。

Fe(III)を直接定量する方法としては、チオシアン酸塩法<sup>7)</sup>がある。鋭敏、簡便迅速に定量でき強酸性溶液にも適用できる方法であるが、チオシアン酸塩の濃度や放置時間、温度などの発色条件によって呈色強度が変動し退色することがあるなどの欠点が指摘され<sup>8)</sup>、そのため呈色錯体をゼフィラミンでクロロホルムに抽出する方法やトリトン X-100, MTOA (メチルトリオクチルアンモニウムクロリド)を用いることで呈色を安定化させるなどの対策が報告されている<sup>9)~11)</sup>。また、金属イオンのキレート滴定用金属指示薬であるガレインと第4級アンモニウム塩の塩化セチルピリジニウムを用いた方法<sup>12)</sup>は、チオシアン酸塩法より定量操作時間が短く、感度は吸光度 0.001 に対応する Fe(III)量として 0.002 µgFe/mL と約3倍高いものの、共存イオンの影響を受けやすいと報告されている。

本研究では、Fe(III)の直接定量法の開発を目的に検討を行った。塩化物イオン存在下で Fe(III)に N-1-ナフチルエチレンジアミン(NEDA)溶液を添加するとキレート化合物を生成し黄色に呈色 (462 nm)することを見出したことから、この呈色反応を利用した新規な Fe(III)の直接定量法を確立し、環境水や河床堆積物への適用を行ったので報告する。

## 4・2 実験

### 4・2・1 試薬及び装置

#### 4・2・1・1 試薬

Fe(III)標準溶液 (1000 mgFe L<sup>-1</sup>) : 塩化鉄(III)・6水和物 (富士フィルム和光純薬, 特級) 0.484 g を水に溶かし 100 mL にした. この溶液は, 使用のたびに作り替えた.

0.15 mol L<sup>-1</sup> 水酸化ナトリウム溶液 : 水酸化ナトリウム (富士フィルム和光純薬, 特級) 0.15 g を窒素置換水で溶かし, 250 mL とした. この溶液は, 使用のたびに作り替えた.

Fe(II)標準溶液 (1000 mgFe L<sup>-1</sup>) : 硫酸アンモニウム鉄(II)・6水和物 (富士フィルム和光純薬, 特級) 0.702 g を水に溶かし, 6 mol L<sup>-1</sup>塩酸 2 mL を加えた後, 水で全量を 100 mL にした. この溶液は, 使用のたびに作り替えた.

4 mol L<sup>-1</sup> 酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液(pH 4.5): 酢酸ナトリウム (富士フィルム和光純薬, 特級) 164.06 g を水 500 mL に溶かし, 酢酸 (富士フィルム和光純薬, 特級) 70 mL を混合し, 水で 1 L にした. この緩衝溶液は, *o*-フェナントロリン法を用いる Fe(II) の定量の際に使用した.

すべての試薬調製にはイオン交換水を使用した.

#### 4・2・1・2 人工海水

Lyman and Fleming 法<sup>13)</sup>により 1 Kg のイオン交換水に, 塩化ナトリウム 23.4 g, 塩化マグネシウム 4.981 g, 硫酸ナトリウム 3.917 g, 塩化カルシウム 1.102 g, 塩化カリウム 0.664 g, 炭酸水素ナトリウム 0.192 g, 臭化カリウム 0.096 g, ホウ酸

0.026 g, 塩化ストロンチウム 0.024 g, そしてフッ化ナトリウム 0.003 g を溶かし人工海水とした.

#### 4・2・1・3 発色試薬

**Fe(III)混合発色試薬** 7.8 mmol L<sup>-1</sup> NEDA 溶液 : *N*-1-ナフチルエチレンジアミン二塩酸塩 (富士フィルム和光純薬, 特級) 0.4 g を水に溶かし 200 mL にした. 溶液は褐色瓶に入れ冷蔵庫で保管した. この溶液は, 月に一度作り替えた. 1.8 mol L<sup>-1</sup> 塩化ナトリウム溶液 : 塩化ナトリウム (富士フィルム和光純薬, 特級) 5.26 g を水で溶かし 50 mL にした. この溶液は, 使用のたびに調整した. これらの試薬を 1 : 1 の割合で混合したものを Fe(III)混合発色試薬として用いた.

**Fe(II)発色試薬** 1,10-フェナントロリン溶液 : 塩化 1,10-フェナントロリン-水和物 (富士フィルム和光純薬, 特級) 0.13 g を水に溶かし, 100 mL にした. この溶液は, 使用のたびに作り替えた.

#### 4・2・1・4 装置

吸光度及び吸収スペクトルの測定には, Shimazu 製 UV-1800 紫外可視分光光度計を用い, 1 または 5 cm ガラスセルを使用した. pH 測定には, 堀場製作所製 F-23 型ガラス複合電極 pH メーターを使用した. 堆積物の振とうには, 東京理化機械製 MULTI SHAKER MMS を使用した.



## 4・2・2 実験操作

### 4・2・2・1 Fe(Ⅲ)標準定量操作

#### 4・2・2・1・1 環境水（淡水及び汽水）

pH 2.0～3.0 に調整した試料液 20 mL を活栓付試験管に取り, 7.8 mmol L<sup>-1</sup> NEDA 溶液と 1.8 mol L<sup>-1</sup> 塩化ナトリウム溶液を 1:1 で混合した発色試薬 (Fe(Ⅲ)混合発色試薬) を 1.2 mL 添加し, 2 時間放置後 24 時間以内に 5 cm セルを用いて 462 nm で吸光度を測定した.

#### 4・2・2・1・2 河床堆積物

細砂（粒度：75～250 μm） 0.1 g をガラスシリンジに量り取り, 窒素置換水で調整した 6 mol L<sup>-1</sup> 塩酸 30 mL を加え, 24 時間振とう後, 0.2 μm コマ型ろ紙でろ過し, そのろ液を窒素置換水で 50 倍に希釈した. 次に, その希釈溶液を 0.15 mol L<sup>-1</sup> 水酸化ナトリウム溶液で pH 2.0～3.0 に調整後, その 20 mL に Fe(Ⅲ)混合発色試薬を 1.2 mL 添加し, 2 時間放置後 24 時間以内に 5 cm セルを用いて 462 nm で吸光度を測定した.

### 4・2・2・2 Fe(Ⅱ)の定量操作

*o*-フェナントロリン吸光光度法<sup>17)</sup>を用い定量した. 試料水 10 mL を活栓付試験管に取り, 4 mol L<sup>-1</sup> 酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液 1.0 mL を加え pH 4.5 付近に調整した. その溶液に *o*-フェナントロリン溶液 (Fe(Ⅱ)発色試薬) 0.5 mL 加え, 510 nm で吸光度を測定した.

### 4・3 結果と考察

#### 4・3・1 定量条件の検討

##### 4・3・1・1 測定波長

Fe(III)標準溶液 ( $10 \text{ mgFe L}^{-1}$ ) 20 mL を活栓付試験管に取り, Fe(III)混合発色試薬 1.2 mL を添加し, 2 時間放置後の吸収スペクトルを Fig.4-1 に示した. 462 nm に極大吸収波長がみられ, この結果より, 測定波長を 462 nm とした.

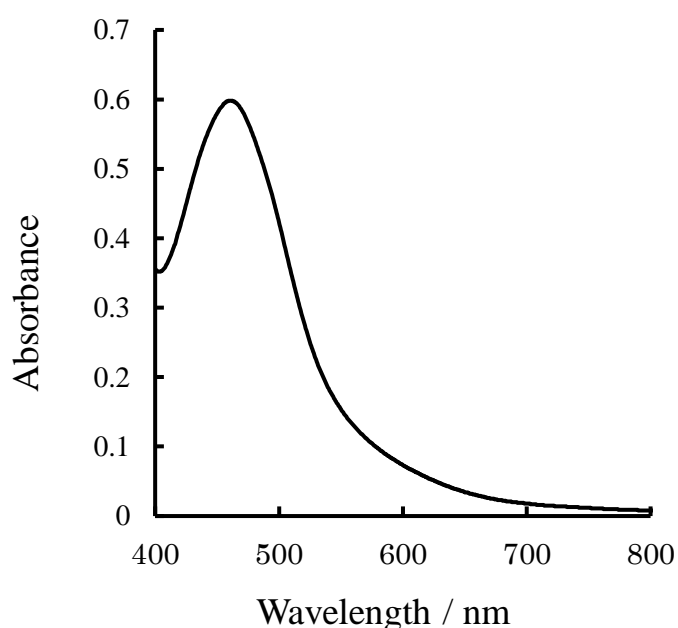


Fig.4-1 Absorption spectrum of iron(III)-NEDA complex using the proposed method. Condition: Iron(III),  $10 \text{ mgFe L}^{-1}$ .

##### 4・3・1・2 塩化物イオンの影響

Fe(III)標準溶液 ( $10 \text{ mgFe L}^{-1}$ ) 20 mL に, 添加後の塩化物イオンが  $0 \sim 0.6 \text{ mol L}^{-1}$  になるよう塩化ナトリウム溶液を加え, その溶液に  $3.9 \text{ mmol L}^{-1}$  NEDA 溶液 1.2 mL 添加し, 2 時間放置後, 462 nm で吸光度を測定した. その結果, 吸光度は塩化物イオンが  $0.047 \text{ mol L}^{-1}$  までは急激に上昇し, その後  $0.57 \text{ mol L}^{-1}$  (海水相当)

までほぼ一定であった (Fig. 4-2). これより, 塩化物イオンが共存すると測定感度が高くなることがわかった.

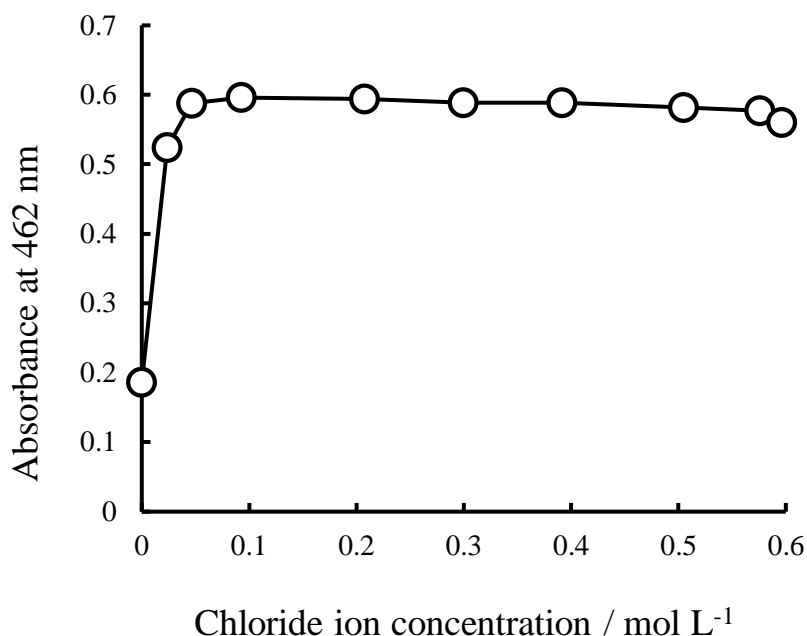


Fig.4-2 Effect of chloride ion concentration on the determination of iron(III).  
Condition: Iron(III), 10 mgFe L<sup>-1</sup>.

#### 4・3・1・3 NEDA 溶液の最適添加量

前の検討を受けて, Fe(III)標準溶液 (10 mgFe L<sup>-1</sup>) 20 mL に添加後の塩化物イオンが 0.05 mol L<sup>-1</sup>になるよう塩化ナトリウム溶液を加え, その溶液に 3.9 mmol L<sup>-1</sup> NEDA 溶液を 0~1.6 mL の範囲で変化させ添加し, 2 時間放置後, 462 nm で吸光度を測定した. この結果, 0.1 mL から徐々に吸光度は上昇し, 1.0~1.6 mL の範囲で一定の吸光度を示した (Fig. 4-3). これより 3.9 mmol L<sup>-1</sup> NEDA 溶液を 1.2 mL 添加することとした. また, 4・3・1・2 及び 4・3・1・3 の結果から, 7.8 mmol L<sup>-1</sup> NEDA 溶液と 1.8 mol L<sup>-1</sup>塩化ナトリウム溶液を 1:1 に混合したものを Fe(III)混合発色試

薬とした。

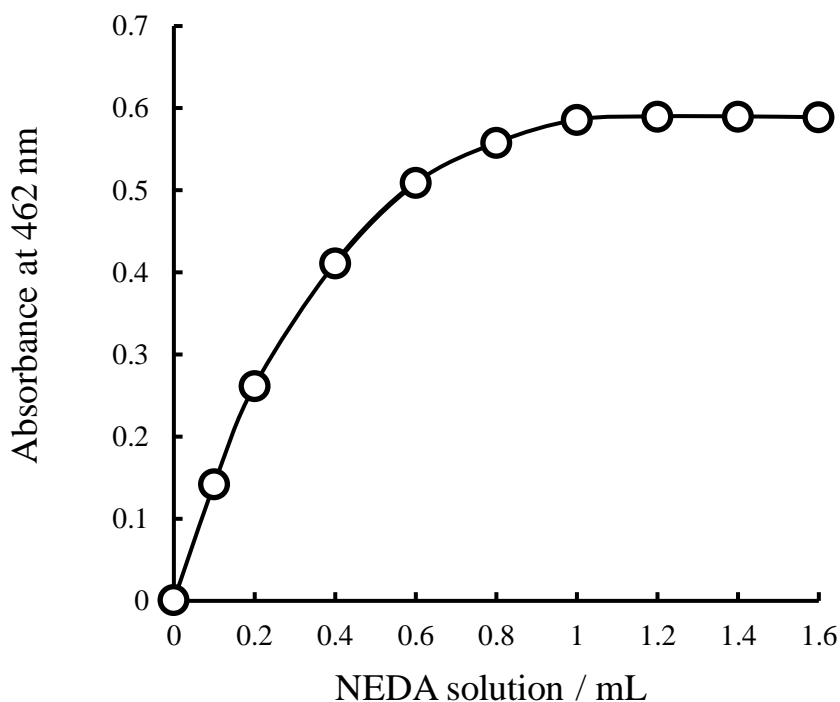


Fig.4-3 Effect of adding amount of NEDA solution ( $3.9 \text{ mmol L}^{-1}$ ) on the determination of iron(III). Condition: Iron(III),  $10 \text{ mgFe L}^{-1}$ .

#### 4・3・1・4 発色の安定性

Fe(III)標準溶液 ( $10 \text{ mgFe L}^{-1}$ ) 20 mL に混合発色試薬 1.2 mL 加え、0~24 時間放置後、462 nm で吸光度を測定した。その結果、2 時間~24 時間の範囲で吸光度が一定になった (Fig.4- 4)。これより、安定時間は発色試薬添加後 2~24 時間であることが分かった。なお、発色した水溶液を暗所及び明所に 24 時間おいても吸光度は変化せず、発色は少なくとも 24 時間は安定であった。

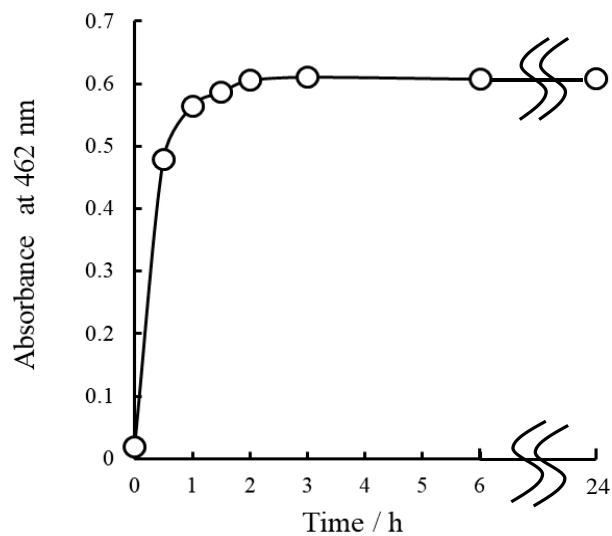


Fig.4-4 Effect of standing time on the formation of iron(III)-NEDA complex after adding the mixed coloring reagent for iron(III).  
Condition: Iron(III), 10 mgFe L<sup>-1</sup>.

#### 4.3.1.5 pH の検討

Fe(III)標準溶液 (10 mgFe L<sup>-1</sup>) 25 mL に pH 2~10 及び硝酸添加後の濃度が 0.01 ~0.05 mol L<sup>-1</sup> の範囲で変化させ、その溶液 20mL に Fe(III)混合発色試薬を 1.2 mL 加え、2 時間放置後、462 nm で吸光度を測定した。その結果、pH が 2.0~3.0 の範囲で吸光度が最大且つ一定になった (Fig.4- 5)。0.02 mol L<sup>-1</sup> 以上の硝酸添加後の吸光度の減少はクロロ錯体の生成によるためであり、pH 4 以上での吸光度の低下は Fe(III)の加水分解に起因するものだと考えられる。

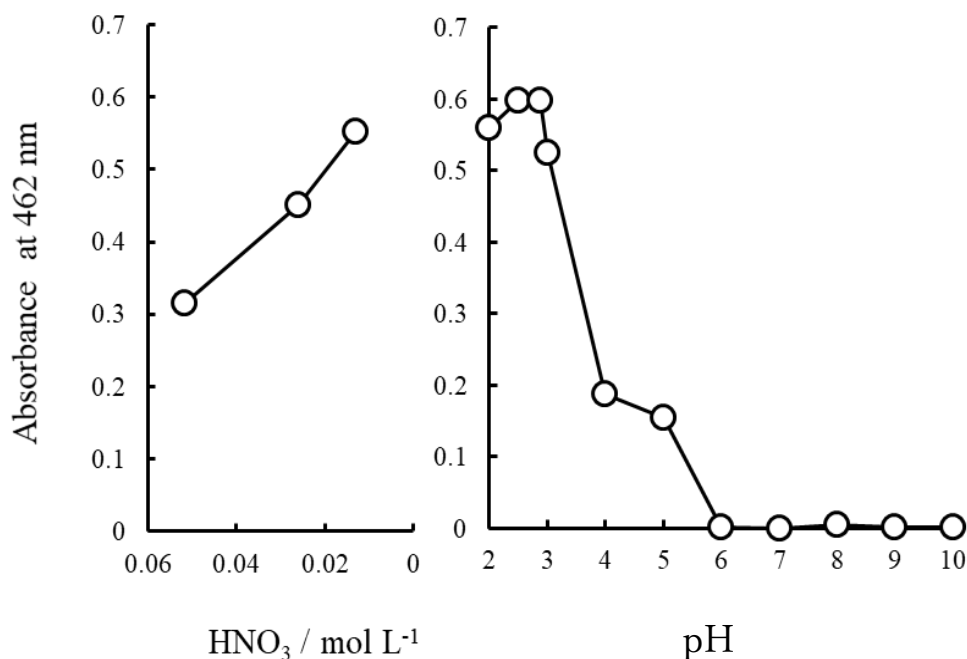


Fig 4-5 Effect of pH on the formation of iron(III)-NEDA complex.  
Condition: Iron(III), 10 mgFe L<sup>-1</sup>.

#### 4・3・1・6 塩分の影響

人工海水を 0～35 %の範囲で希釈し、その希釈液で調整した Fe(III)溶液 (10 mgFe L<sup>-1</sup>) 20 mL を HNO<sub>3</sub> 溶液で pH 2.0～3.0 に調整後、Fe(III)混合発色試薬 1.2 mL 加え、2 時間放置後、462 nm で吸光度を測定した。その結果、塩分が変化しても吸光度はほぼ一定となり影響は受けないことが分かった (Fig. 4-6)。これより、本法は環境水 (淡水, 汽水, および海水) に適用可能である。

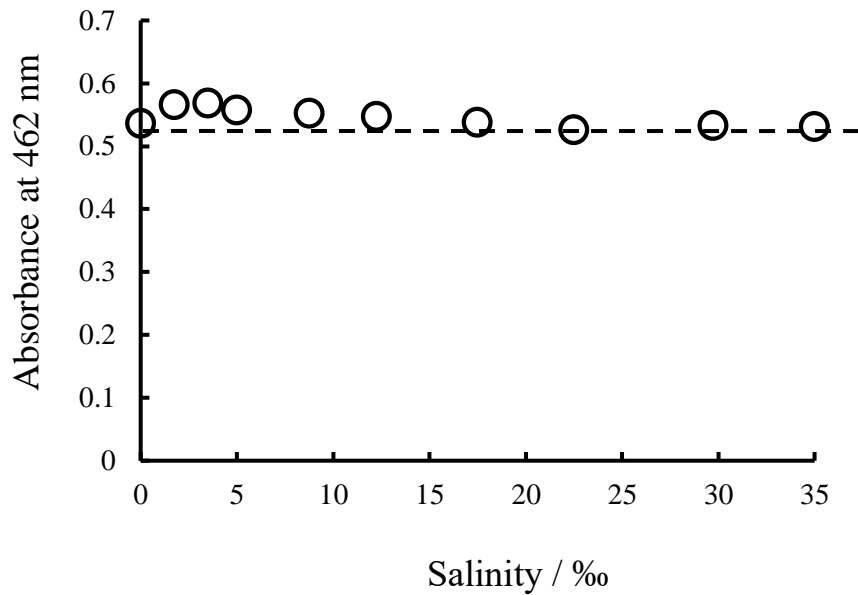


Fig.4-6 Effect of salinity on the determination of iron (III) using the proposed method. Condition: Iron(III), 10 mgFe L<sup>-1</sup>.

#### 4・3・1・7 検量線

Fe(III) 標準溶液を用いて検討した. その結果, 0.05~20 mgFe L<sup>-1</sup> の範囲において直線性の高い良好な検量線 ( $y = 0.0577x - 0.0041$ ,  $R^2 = 0.99997$ ) が得られた.

#### 4・3・1・8 共存イオンの影響

Fe(III)標準溶液を 10 mgFe(III) L<sup>-1</sup>になるように, 且つ Fe(II)標準溶液をそれぞれ 0, 5, 10, 20 mgFe(II) L<sup>-1</sup>になるように, また, Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, および Ni<sup>2+</sup>標準溶液をそれぞれ 10,100 mg L<sup>-1</sup>になるよう混合し, それらの溶液 20 mL に Fe(III)混合発色試薬 1.2 mL 加え, 2 時間放置後, 462 nm で吸光度を測定した. その結果, Fe(II), Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, および Ni<sup>2+</sup>の共存の有無に関わらず Fe(III)の回収率は 96%以上, また相対標準偏差 (RSD) は 0.5%以下となり, 高い回収率と再現性の良い結果を得た

(Table4- 1). これより, 本法は Fe(II), Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>,および Ni<sup>2+</sup>の影響を受けないことが分かった.

Table 4-1 Effect of other metal ions on the determination of iron(III) using the proposed method

Metal ions	Fe(III) added	Fe(III) found	Recovery	RSD ( <i>n</i> = 4)
	mgFe L <sup>-1</sup>		%	
Fe <sup>2+</sup> / mg L <sup>-1</sup>				
0	10	9.6	96	0.3
5	10	9.8	98	0.5
10	10	9.7	97	0.1
20	10	9.6	96	0.1
Cu <sup>2+</sup> / mg L <sup>-1</sup>				
10	10	9.7	97	0.1
100	10	9.8	98	0.1
Co <sup>2+</sup> / mg L <sup>-1</sup>				
10	10	10.0	100	0.1
100	10	10.6	106	0.4
Ni <sup>2+</sup> / mg L <sup>-1</sup>				
10	10	9.8	98	0.5
100	10	9.9	99	0.5



#### 4・3・1・9 河床堆積物（細砂）中の Fe(III) 溶出時間の検討

斐伊川下流河床堆積物中の細砂 0.1 g をガラスシリンジに量り取り，窒素置換水で調製した 6 mol L<sup>-1</sup> 塩酸 30 mL を加え，この溶液を 0, 4, 21, 24, 36, 48 時間振とう後，0.2 μm コマ型ろ紙でろ過し，そのろ液を窒素置換水で 50 倍に希釈した．その希釈溶液を 0.15 mol L<sup>-1</sup> 水酸化ナトリウム溶液で pH 2.0～3.0 に調整後，Fe(III) 混合発色試薬 1.2 mL 添加し，2 時間放置後，462 nm で吸光度を測定した．その結果，振とう開始直後から徐々に溶出し始め，24 時間から 48 時間の範囲で濃度が一定となり，抽出は 24 時間で完了することがわかった．また，斐伊川下流河床堆積物細砂中の Fe(III) 濃度は 42 mgFe g-dry<sup>-1</sup> であった (Fig. 4-7)．

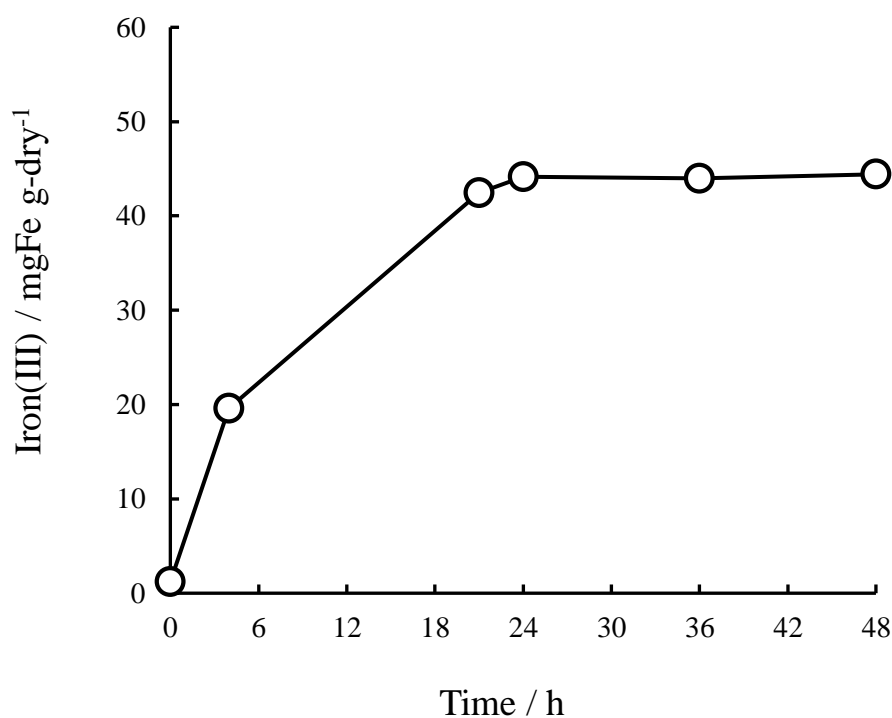


Fig.4-7 Effect of elution time on extracting of iron(III) from riverbed sediment (fine sand) using 6 mol L<sup>-1</sup> HCl.

#### 4・3・2 環境水及び河床堆積物での分析精度

環境水と河床堆積物を用いて本法の適用性について検討した。水試料は、淡水（布部ダム）、汽水（中海湖水：塩分 24 ‰）を、河床堆積物は斐伊川下流細砂（粒度：75～250 μm）を用いた。水試料に対しては、それぞれ 6 mol L<sup>-1</sup> 塩酸で pH 2.0～3.0 に調整後、Fe(III)標準溶液を 10 mgFe L<sup>-1</sup> になるように添加し、その溶液 20 mL に Fe(III)混合発色試薬 1.2 mL 加え、2 時間放置後、462 nm で吸光度を測定した。その結果、回収率は淡水 104%、汽水 93 % となり、また相対標準偏差 RSD はそれぞれ 1.1%、0.2 % となり、高い回収率と再現性の良い結果を得た (Table4-2)。

河床堆積物については、細砂 0.1 g をガラスシリンジに量り取り、窒素置換水で希釈した 6 mol L<sup>-1</sup> 塩酸 10 mL を加えた。これに、窒素置換水で希釈した 6 mol L<sup>-1</sup> 塩酸を用いて Fe(III)標準溶液 (5000 mgFe L<sup>-1</sup>) を調製し、0.5, 1 mL 添加後、全量 30 mL になるように 6 mol L<sup>-1</sup> 塩酸を加えた。24 時間振とう後、0.2 μm コマ型ろ紙でろ過を行い、ろ液を窒素置換水で 50 倍に希釈した。その希釈溶液を水酸化ナトリウム溶液で pH 2～2.8 に調整後、Fe(III)混合発色試薬 1.2 mL 添加し、2 時間放置後、462 nm で吸光度を測定した。その結果、Fe(III)添加量が 2.5, 5 mgFe ともに高い回収率(95%, 93%)と再現性の良い結果(2%, 6%)が得られた (Table 4-3)。以上の結果より、本法は、環境水及び河床堆積物に適用可能であると判断された。

Table 4-2 Recoveries of iron (III) added to fresh water and brackish water samples using the proposed method

Samples	added	found	Recovery	RSD ( $n = 4$ )
	mgFe L <sup>-1</sup>		%	
Fresh water	0	0.1		12
	10	10.5	104	1.1
Brackish water (Salinity, 24‰)	0	0.2		18
	10	9.4	93	0.2

Fresh water and brackish water were taken from Fube dam and brackish Lake Nakaumi in Shimane, respectively.

Table 4-3 Recovery of iron (III) added to riverbed sediment sample using the proposed method

Sample (fraction)	added	found	Recovery	RSD ( $n = 4$ )
	mgFe		%	
Riverbed sediment (fine sand)	0	5.7	-	4.7
	2.5	8.0	95	1.6
	5.0	10.3	93	6.5

Riverbed sediment was taken from Hii River in Shimane.

#### 4.3.3 河床堆積物（シルト）への適用

本研究で確立した Fe(III)直接定量法を適用した。斐伊川及び飯梨川下流の河床堆積物を水面より 30 cm 程度掘り下げて採取し、冷暗所で風乾後、ふるいでシルト (<75  $\mu\text{m}$ ) を分別し、標準定量操作 (4.2.2.1.2 項) にしたがって Fe(III) を定量した。併せて、*o*-フェナントロリン法を用いて Fe(II) も定量した。その結果、斐伊川の河床堆積物では、Fe(III) は 23 mgFe g-dry<sup>-1</sup>、Fe(II) は 4 mgFe g-dry<sup>-1</sup> であった。飯梨川では、Fe(III) は 20 mgFe g-dry<sup>-1</sup>、Fe(II) は 5 mgFe g-dry<sup>-1</sup> であった (Table 4-4)。河川では常に水の流れがあり酸素を豊富に含んでいるため、河床堆積物中の Fe は Fe(III) の状態であると考えられていたが、Fe(II) がわずかではあるが存在していることがわかった。

Table 4-4 Analytical results of iron(III) and iron(II) in riverbed sediment samples using the proposed method

Samples (fraction)	Sediment / g-dry	Fe(III)		Fe(II)	
		mgFeL <sup>-1</sup>	mgFe g-dry <sup>-1</sup>	mgFeL <sup>-1</sup>	mgFe g-dry <sup>-1</sup>
Hii River (silt)	0.1029	79	23	14	4.1
Iinashi River (silt)	0.1018	68	20	16	4.9

Riverbed sediments were taken from Hii River and Iinashi River in Shimane, respectively.

#### 4・3・4 汽水湖湖底堆積物への適用

汽水域の堆積物は、還元的環境下で間隙水中の  $\text{SO}_4^{2-}$  から還元された  $\text{H}_2\text{S}$  が堆積物中の  $\text{Fe(II)}$  と結合し硫化鉄 ( $\text{FeS}$ ) として存在する。そのため、汽水湖堆積物を用いて本法の操作 (4・2・2・1・2 項) を行うと、 $\text{FeS}$  由来の  $\text{H}_2\text{S}$  が発生し、抽出された  $\text{Fe(III)}$  が  $\text{Fe(II)}$  に還元されるため正確な  $\text{Fe(III)}$  を定量できなかった。

#### 4・4 結語

吸光光度法による  $\text{Fe(III)}$  直接定量法を開発した。本法は、 $\text{pH } 2.0 \sim 3.0$  に調整した試料に  $7.8 \text{ mmol L}^{-1}$  NEDA 溶液と  $1.8 \text{ mol L}^{-1}$  塩化ナトリウム溶液を 1:1 に混合した  $\text{Fe(III)}$  混合発色試薬を添加することで、 $0.05 \sim 20 \text{ mgFe L}^{-1}$  の範囲で定量可能である。本法を淡水、汽水の水試料、及び河床堆積物に適用したところ、精度、回収率ともに良好な結果が得られ有用性を示した。また、本法を用いて斐伊川及び飯梨川河床堆積物 (シルト) 中の  $\text{Fe(III)}$  を定量した結果、わずかではあるが  $\text{Fe(II)}$  が存在していることが明らかになった。しかしながら、汽水湖湖底堆積物のように硫化物を含む堆積物には、本法は適用できないことが分かり、今後の課題として残った。

参考文献

- 1) JIS K 0101, 工業用水試験法, p256 (1998).
- 2) JIS K 0102, 工業排水試験法, p230 (2013).
- 3) 大倉与三郎 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*) **27**, 477 (1977).
- 4) L.L.Stookey,*Anal.Chem.*, **42**,779 (1970).
- 5) M.M.Gibbs,*Water Res.*, **13**,295 (1979).
- 6) M. Okumura, Y. Seike, K. Fujinaga and K. Hirao, *Anal. Sci.*, **13**, 231 (1997).
- 7) E. B. Sandell : "*Colorimetric Determination of Traces of Metals*", 3rd Ed.,  
p. 524(1959).
- 8) I.M.Kolthoff, P.J.Elving : "*Treatise on Analytical Chemistry*", **2**, 286 (1962).
- 9) 松尾博, 茶木正吉, 原茂樹 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **15**, 692 (1966).
- 10) 林謙次郎, 佐々木義明, 田頭昭二, 原田京子, 岡村恵子 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **27**, 338 (1978).
- 11) 赤岩英夫, 川本博, 見持洋司 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **30**, 310 (1981).
- 12) 山崎美紗子, 森逸男, 榎健寿 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **21**, 897 (1971).
- 13) J.P.Riley and G.skirrows, "*Chemical Oceanography*",648,Academic press,New York  
(1965).

## 第5章 総括

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ている。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、簡便さ、信頼性の高い分析が求められる。そこで一般に広く利用されている吸光光度法を用い、これまで定量に課題があった3種の定量法を新規に開発した。本論文は、その新規定量法の開発について5章にわたってまとめたものである。

第1章 諸言では、顕在化して久しい水環境問題（特に富栄養化）に対し、的確に対処し水資源を適切に管理するためには、影響を及ぼす化学種の挙動を定量的に評価し制御することが重要である。そのため簡便で、選択的かつ高感度に測定できる吸光光度法を用いて、水環境に影響を及ぼす化学種の中で、残留塩素共存下での亜硝酸態窒素の定量、湖底堆積物中無機態リンの分画定量、環境水中の三価鉄の直接定量について、既存の定量法の問題点および新規に開発する必要性について述べた。

第2章 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では、残留塩素が共存している下水処理施設の消毒槽処理水などで、亜硝酸態窒素定量

時に残留塩素が呈色を妨害し定量が困難になる。そこで、残留塩素の影響を受けない亜硝酸態窒素の定量法を確立した。具体的には、酸化還元反応を利用し残留塩素を除去する前処理法について検討し、還元剤として塩酸ヒドロキシルアミンが最適であることを見だし、残留塩素濃度  $35 \mu\text{M}$  に対して、塩酸ヒドロキシルアミンが  $40\sim 100 \mu\text{M}$  の濃度範囲で亜硝酸態窒素を定量できることを確認した。本法は残留塩素濃度が高い消毒槽処理水のような試料に適用可能であり、水質評価を可能にする有用な方法であることが明らかとなった。

第 3 章 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分画/吸光光度定量法の開発では、湖底堆積物中の無機態リン（易溶解性リン、Fe 型リン、Al 型リン、Ca 型リン）の連続分画定量法を開発した。本法は、Fe 型リンの抽出剤に硫化水素（硫化ナトリウム溶液）を用いる点に特長があり、硫黄 (S) との親和性の強い鉄を硫化鉄として沈殿させてリンを溶離し、モリブデンブルー吸光光度法によって定量する方法である。過剰の硫化水素によるリンの発色妨害は  $\text{H}_2\text{S}$  発色試薬を添加しメチレンブルーに変換後、Sep-Pak C18 カートリッジを用いて吸着除去するという前処理を行うことで定量を可能にした。また、易溶解性リン（間隙水及び堆積物粒子にゆるく吸着したリン）は  $1 \text{ mol L}^{-1}$  塩化マグネシウム溶液、Al 型リンは  $1 \text{ mol L}^{-1}$  水酸化ナトリウム溶液、Ca 型リンは  $1 \text{ mol L}^{-1}$  塩酸をそれぞれ抽出剤に用いた。本法を汽水域の堆積物に適用したところ、精度、回収率ともに良好な結果が得られ有用性を示した。

閉鎖的湖沼において富栄養化による水質汚濁が顕在化して久しい。栄養塩であるリンは湖底堆積物からの溶出に負うところが多いとされるが、本法は湖底



堆積物からのリンの溶出プロセスの解明に向けての貢献が期待される。

第4章 環境水及び河床堆積物中三価鉄の直接吸光光度定量法では、吸光光度法による三価鉄の直接定量法を開発した。本法は三価鉄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、得られる黄色の発色を 462 nm で測定するものである。pH 2.0~3.0 に調整した試料に 7.8 mmol L<sup>-1</sup> NEDA 溶液と 1.8 mol L<sup>-1</sup> 塩化ナトリウム溶液を 1:1 に混合した Fe(III) 混合発色試薬を添加することで、0.05~20 mgFe L<sup>-1</sup> の範囲で定量可能である。本法を淡水、汽水の水試料、及び河床堆積物に適用したところ、精度、回収率ともに良好な結果が得られ有用性を示した。また、本法を用いて斐伊川及び飯梨川河床堆積物（シルト）中の Fe(III) を定量した結果、わずかではあるが Fe(II) が存在していることが明らかになった。しかしながら、汽水湖湖底堆積物のように硫化物を含む堆積物には、本法は適用できないことが分かり、今後の課題として残った。

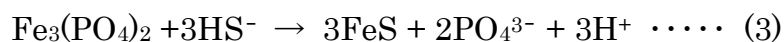
以上、本研究では、水環境に影響を及ぼす化学種について、吸光光度法による新規な定量法の開発を行った。さらに開発した方法は、様々な現場試料への適用を通して、富栄養化などに関わる水質評価を可能にする有用な方法であることが明らかになった。

とくに本論文における第3章および第4章の内容は、宍道湖湖水に供給されるリン酸態リンの起源として、出水時に斐伊川から流入するシルト分の湖底に

沈降・堆積したものからの再溶出に負うところが大きいことを、今後、明らかにする上で極めて有用と考えられる。

春季のように底層まで DO が行きわたる酸化的环境下では、リン酸イオンは三価の鉄の水酸化物に吸着保持されるが、還元的环境下になると三価鉄が二価鉄に還元されることによりリン酸イオンの吸着能力が減少し、リン酸イオンが溶離するものと考えられる。あるいは、(1)式に示すように、 $\text{FePO}_4$  が  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$  に還元される際、一部の  $\text{PO}_4^{3-}$  が遊離する。この反応までは、淡水湖沼においても見られる現象である。

しかし汽水湖沼の場合には、淡水湖沼とは異なる溶出メカニズムの存在が考えられる。以降に、そのメカニズム（仮説）を提示する。夏季のように、さらに還元的環境が強まると、(2)式に示すように、海水由来の硫酸イオンが硫酸還元細菌により硫化水素に還元される。次に(3)式に示すように、その硫化水素と反応し硫化鉄を形成するためリン酸イオンの溶離が促進され、湖水への回帰量が増大するものと考えられる。この(2)式および(3)式の反応は、淡水湖沼ではほとんど見られない現象であり、汽水・海水域で生じる特有の反応と考えられ、汽水・海水域のリン濃度が淡水域に比べて高い原因（主要因）と考えられる。則ち Fig.5-1 に示すような物質循環を想定できる。



今後、出水時に斐伊川から宍道湖に流入する懸濁態リンに占める Fe 型リンの割合を明らかにするとともに、室内実験等により、Fe 型リン Al 型リンおよび Ca 型リンのうち、湖底からのリンの溶出に最も寄与するのはどれかを明らかにする必要があるが、本研究は、このような汽水湖沼からのリンの溶出機構の解明に資するものであり、さらに、本法の簡便性や迅速性などの利点を活かし、日本や世界各地における水環境問題、水質評価などに活用できるものとする。

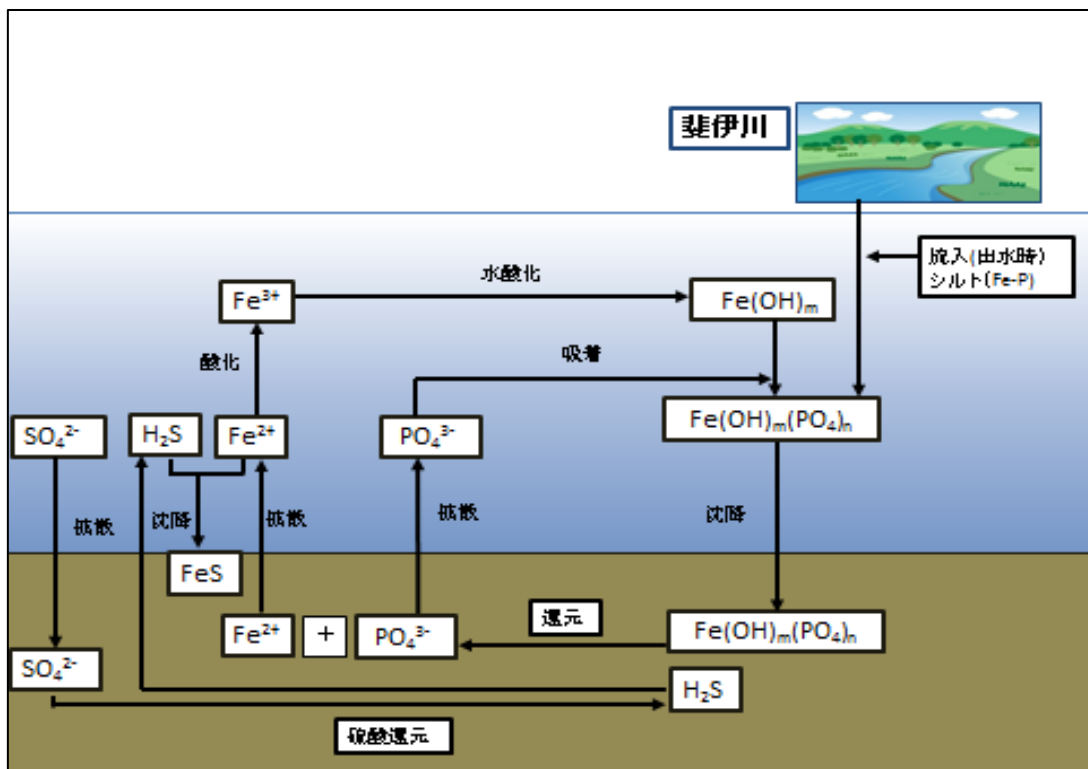


Fig.5-1 Spring circulation of brackish lake

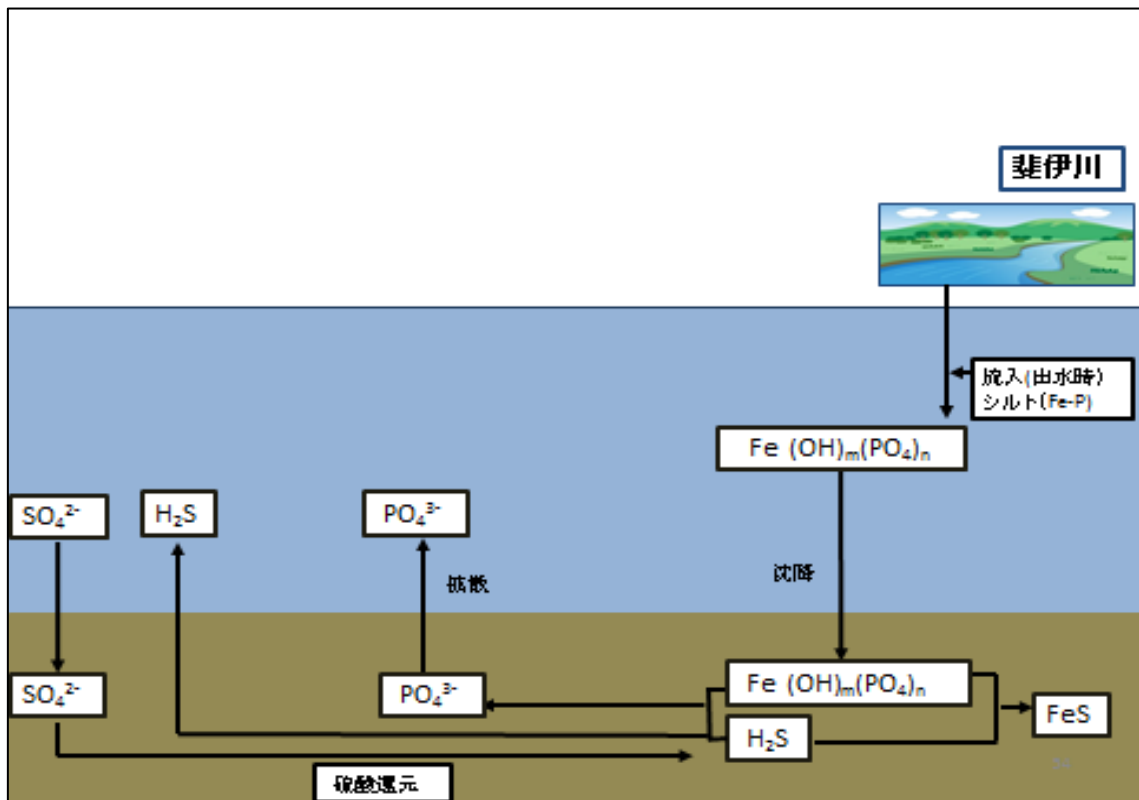


Fig.5-2 Summer circulation of brackish lake

## 論文目録

「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

### 発表論文

#### (a) レフェリー付き学術論文

「残留塩素共存下における亜硝酸態窒素の吸光光度定量」

著者名 (全員) 江川美千子, 管原庄吾, 清家 泰

掲載誌名 (巻, 号, 頁)

分析化学 (第 65 巻第 10 号 593 頁~598 頁)

発行年月 2016 年 10 月

#### (b) レフェリー付き学術論文

「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  
連続分画抽出/ 吸光光度定量法」

著者名 (全員) 江川美千子, 管原庄吾, 清家 泰

掲載誌名 (巻, 号, 頁)

分析化学 (第 66 巻第 7 号 495 頁~502 頁)

発行年月 2017 年 7 月

参考論文

(a) レフェリー付き学術論文

「Colorimetric Determination of Sulfide in Microsamples」

著者名 (全員)

Shogo Sugahara, Mai Suzuki, Hiroshi Kamiya,  
Masumi Yamamuro, Hitoshi Semura, Yukiko Senga,  
Michiko Egawa, Yasushi Seike

掲載誌名 (巻, 号, 頁)

Analytical Sciences (第 32 巻第 10 号 1129 頁～  
1131 頁)

発行年月 2016 年 10 月

(b) レフェリー付き学術論文

「ガラスシリンジを用いたヤマトシジミの硫化水素耐性試験」

著者名 (全員) 管原庄吾, 神谷 宏, 山室真澄, 鈴木 舞,  
勢村 均, 千賀有希子, 江川美千子,  
清家 泰

掲載誌名 (巻, 号, 頁)

水産増殖 (第 64 巻第 2 号 205 頁～208 頁)

発行年月 2016 年 6 月

c) レフェリー付き学術論文

「貝殻の焼成により観察される蛍光特性を利用したヤマト  
シジミの産地評価」

著者名 (全員) 宮崎英敏, 石垣拓海, 管原庄吾,  
江川美千子, 清家 泰, 藤原純子,  
太田敏孝

掲載誌名 (巻, 号, 頁)

Journal of the Ceramic Society of Japan

(第 124 巻第 6 号 S4 頁～S6 頁)

発行年月 2016 年 6 月

(d) レフェリー付き学術論文

「ヤマトシジミ貝殻焼成物の構造および蛍光特性」

著者名 (全員) 石垣拓海, 宮崎英敏, 江川美千子,  
管原庄吾, 清家 泰, 鈴木久男,  
太田敏孝

掲載誌名 (巻, 号, 頁)

Journal of the Ceramic Society of Japan

(第 124 巻第 1 号 S1 頁～S3 頁)

発行年月 2016 年 1 月

(e) その他の学術論文

「宍道湖・中海（汽水湖）が抱える課題への取り組み」

著者名 （全員）清家 泰，管原庄吾，江川美千子，  
久川和彦，増木新吾，譚 衛華，  
勢村 均，神谷 宏

掲載誌名（巻，号，頁）

環境技術 （第 43 巻第 7 号 28 頁～35 頁）

発行年月 2014 年 7 月



## 謝 辞

本研究の遂行と本論文を作成するにあたり，多大なるご指導とご鞭撻をいただいた島根大学総合理工学研究科 物質化学領域 環境分析化学研究室 清家泰教授，管原庄吾助教ならび同領域 セラミック研究室 宮崎英敏教授に深く感謝の意を表します。

本研究を進めるにあたり，検討実験で多大に協力していただいた環境分析化学研究室卒業生 藤本大輝氏，横山嵐氏に深く御礼を申し上げます。

また，惜しみなく研究に協力していただいた環境分析化学研究室内の学生の皆様に心から御礼を申し上げます。

そして，物質化学領域の先生方にご助言や激励の言葉をいただきましたことに，深く感謝の意を表します。

最後になりましたが，これまで温かい目で見守ってご支援下さった，この場には書ききれない多くのご協力いただいた皆様に深い感謝の意を表して謝辞といたします。