

2002 年度 修士論文

ツイン電極を用いた硫化鉄電解酸化により溶出する  
鉄イオン濃度の測定とその環境指数としての機能

Determination of the Content for Iron(II) Sulfide in Sludge by Twin Electrode,  
and Its Function as Indicator to Environmental Pollution

高知工科大学大学院工学研究科基盤工学専攻

環境システムコース博士前期課程

1055009 日野 貴之

# 目次

[要旨]	4
第1章 序論	5
第2章 実験	7
2-1. 試薬	7
2-1-1. COD <sub>sed</sub> の測定	7
2-1-2. 電気化学分析	7
2-2. 調製試料	7
2-2-1. COD <sub>sed</sub> の測定	7
2-2-2. 電気化学分析	9
2-3. 測定装置	9
2-3-1. COD <sub>sed</sub> の測定	9
2-3-2. 電極	10
2-3-3. 電気化学分析	10
2-3-4. その他	11
2-4. 測定	11
2-4-1. COD <sub>sed</sub> の測定	11
2-4-1-1. 測定原理	11
2-4-1-2. 乾燥減量	12
2-4-1-3. COD <sub>sed</sub> の特徴とその測定方法	12

2-4-2.	電気化学分析; ツイン電極を用いたクロノアンペロメトリー	13
2-4-2-1.	ツイン電極の特徴	13
2-4-2-2.	測定原理	14
2-4-2-3.	硫化鉄由来の溶出鉄イオン濃度の測定	17
第3章	結果と考察	18
3-1.	底泥における溶出鉄イオン濃度と $COD_{sed}$ の関係	18
3-2.	鉄イオン発生源の特定	25
3-3.	溶出鉄イオン濃度と硫化鉄重量パーセントの関係および検量線の作成	27
3-4.	拡散係数	36
第4章	結論	39
第5章	参考文献	40
	謝辞	41

## [要旨]

内湾表層上には無酸素水が形成され、この無酸素水が海面付近まで移動すると水産物に被害を与える。無酸素水による水産業への被害を防ぐには底泥の環境を知ることが重要であるが、底質調査は煩雑な試料採集を伴い、分析期間が比較的長く、分析コストも高いため、水質調査と比較するとあまり行われていない。本研究では底泥試料の現地での速やかな測定を可能にする新規測定法を開発する。底泥試料に対して2 Vでの電解酸化を行うことで鉄イオンが溶出する。電気化学分析より、溶出した鉄イオンは硫化鉄由来のものであることが明らかとなり、その濃度はツイン電極を用いた測定法によって決定できる。底泥試料の鉄イオン濃度を測定し、環境汚染指標の一つとして用いられている化学的酸素要求量(COD<sub>sed</sub>)値と比較したところ、この二つのあいだに直線的な相関が成り立つことが明らかになった。そこで硫化鉄の重量パーセントを変化させて調製した懸濁液を試料に用いて溶出鉄イオン濃度を測定した。測定の結果、得られた溶出鉄イオン濃度と硫化鉄の重量パーセントとの相関について検討を行ったところ直線的な相関関係が認められた。この直線を検量線とすると溶出鉄イオン濃度から硫化鉄の重量パーセントを求めることができる。底泥の測定におけるこの検量線の有効性を調べるために先の底泥試料の測定結果をもとに次のような検討を行った。はじめに溶出鉄イオン濃度から検量線を用いて硫化鉄含有率を算出した。続いてCOD<sub>sed</sub>値を硫化鉄量に換算し、この値を更に硫化鉄含有率に換算して両者の相関性を調べた。この二つの硫化鉄含有率の値は比較的良好一致しており、良好な相関関係が認められた。この結果より、溶出鉄イオン濃度は硫化鉄含有率という観点から新しい環境汚染指標として機能すると考えられる。

## 第1章 序論

人の活動が活発になった現在、大気汚染や土壌汚染、海洋汚染などの環境汚染が注目されている。大気汚染には二酸化炭素濃度の増加による地球温暖化、フロンによるオゾン層の破壊、硫黄酸化物や窒素酸化物による酸性雨などが挙げられる。また、土壌汚染ではカドミウムや銅、砒素などの重金属による汚染、農薬の散布による汚染などが挙げられる。そして、海洋汚染では土壌から流入した重金属や化学物質の合成過程で使用する溶媒の流入などが挙げられる。海洋の中でも特に内湾の環境に着目すると、その底泥表層には無酸素水が形成される。この無酸素水が嵐などの影響で海面付近に移動すると養殖などの水産業に大きな被害を与える。無酸素水は、底泥表層付近の溶存酸素の消費量に比べて上層からの酸素供給量が少ないために形成される。溶存酸素の消費過程には富栄養化に伴う微生物活動の活発化による酸素の消費と、底泥に含まれる還元性物質による酸素の消費が挙げられる。微生物活動の活発化による酸素の消費は増殖したプランクトンや生産された有機物の分解時に起こる(1.24 g O<sub>2</sub> / プランクトン 1 g)<sup>1)</sup>。また、水中の還元性物質によっても酸素が消費される。特に底泥表層付近が嫌気的条件になった場合には硫酸イオンが硫酸還元細菌によって硫化物イオンに還元され<sup>2)</sup>、このときに発生する硫化水素が水中の鉄(II)イオンと反応すると硫化鉄が形成される。このような過程を経て形成された還元泥(ヘドロ)により、さらに酸素が消費される。底層水に溶存酸素が充分にあれば底泥表面付近に形成される酸化膜が底泥から水中への窒素およびリンの回帰を妨げるが、低酸素状態になるとこの酸化膜が消失し、窒素はアンモニア態窒素(NH<sub>4</sub>-N)、亜硝酸態窒素(NO<sub>2</sub>-N)、硝酸態窒素(NO<sub>3</sub>-N)として、リンはリン酸態リン(PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P)として活発に回帰する<sup>3, 4)</sup>。この回帰した栄養塩が表層付近に運ばれ、微生物により栄養源として再度利用されることで富栄養化が進行する。海洋汚染は無酸素水の形成と富栄養化という二つの現象が相互作用

用しあうことで加速的に進行すると考えられる。これらによる水質汚染を防ぐには海洋の状況を知ることが重要である。現在、海洋の汚染度測定は主に水質調査が行われているが、無酸素水の形成過程を考慮すると水質調査だけでなく底質調査も重要である。しかし、底質調査は煩雑な試料採取を伴い、分析期間が比較的長く(2週間程度)、分析コストも高い(1検体あたり3~4万円)ため、ほとんど行われていないのが実情である。本研究では現地での速やかで容易な測定が可能となる新規測定法の開発を行う。例えば、試料への化学的処理を一切伴わないセンサーを用いる手法である。この手法であれば、試料採集の船上からセンサーを投入するだけで底質の汚染状況を把握でき、サンプルを持ち帰ることなく、オンサイトでの測定が可能となる。そこで、センサーとしてツイン電極を用いて、その電気化学分析法により環境汚染物質の定量を行う研究に着手した。その研究に関する成果を本論文で報告する。

本論文の構成は第2章で本研究で行った過マンガン酸カリウムによる  $COD_{sed}$  の測定、サイクリックボルタンメトリーおよびツイン電極を用いたクロノアンペロメトリーの測定原理と測定法などについて述べる。第3章では、第2章で行った底泥試料の鉄イオン濃度測定の結果と環境汚染指標との比較、鉄イオン発生源の特定、鉄イオン濃度と鉄イオン発生源との関係、および拡散係数の実験結果と考察について述べる。第4章では本研究を通して得られた結論を述べる。

## 第2章 実験

### 2-1. 試薬

#### 2-1-1. COD<sub>sed</sub>の測定

過マンガン酸カリウム、シュウ酸ナトリウム、可溶性でんぷん、ヨウ化カリウム、チオ硫酸ナトリウム五水和物、無水炭酸ナトリウム、3-メチル-1-ブタノール、水酸化ナトリウムはナカライテスク株式会社より購入したものをを用いた。

#### 2-1-2. 電気化学分析

塩化ナトリウム、ポリビニルピロリドン K-90 (Mw 360,000)、三酸化二鉄、四酸化三鉄はナカライテスク株式会社より購入したものをを用いた。

硫化鉄は Aldrich Chemical Company, Inc. (純度; 99.70 %, 97.89 %)およびナカライテスク株式会社(純度; 72.28 %)より購入したものを粉碎して用いた。純度は元素分析により求めた。

### 2-2. 調製試料

#### 2-2-1. COD<sub>sed</sub>の測定

##### (1) 過マンガン酸カリウム(20 mM)

過マンガン酸カリウム 3.2 g に水 1050 ~ 1100 mL を加えて溶かした。これを穏やかに煮沸した後(1 ~ 2 時間)、1 夜放置した。上澄み液を濾過し、濾液を保存した。

##### (2) 水酸化ナトリウム溶液(30 w/v%)

水酸化ナトリウム 30 g を水に溶かして 100 mL とした。

(3) シュウ酸ナトリウム溶液(50 mM)

シュウ酸ナトリウム 6.8 g を水に溶かし 1 L とした。

(4) でんぷん溶液(10 g/L)

可溶性でんぷん 1 g を水約 10 mL に混ぜ、攪拌しながら熱水 100 mL 中に加え、約 1 分間煮沸した後、放冷した。この溶液は使用時に調製した。

(5) ヨウ化カリウム溶液(10 w/v%)

ヨウ化カリウム 10 g を水に溶かして 100 mL とした。

(6) チオ硫酸ナトリウム溶液(0.1 M)

チオ硫酸ナトリウム五水和物 26 g および無水炭酸ナトリウム 0.2 g をとり、水に溶かして 1 L とした。この水溶液に 3-メチル-1-ブタノール約 10 mL を加え、十分に攪拌した後 2 日間放置した。

(7) 底泥試料

底泥は高知県浦ノ内湾で 11 サンプル、長崎県大村湾で 8 サンプル採取した。それぞれのサンプルは内湾の奥から出口に向かってほぼ直線的に採取した。採取にはエクマンバージ型グラブ採泥器を用いた。採泥試料を 2 mm のふるいにかけて異物を除去した後、ポリエチレンのボトル容器に入れて冷蔵保存した。採集した底泥試料の中には硫化水素様の異臭がするものがあった。



## 2-2-2. 電気化学分析

### (1) 硫化鉄

粉碎機を 15 分窒素置換した後、硫化鉄を加え、窒素雰囲気下で 3 分間かけて粉碎した。粉碎した硫化鉄は密閉容器に保存した。保存容器には、容器内の空気を窒素置換したものを使用した。

### (2) ポリビニルピロリドン電解質溶液

ポリビニルピロリドン 21.6 g に 0.5 M NaCl 水溶液を加えて 1 L とした。0.5 M の NaCl 水溶液は支持電解質として用いた。

### (3) 硫化鉄懸濁液

粉碎した硫化鉄に(2)で調製したポリビニルピロリドン電解質溶液を加え、全量 50.0 g の懸濁液を調製した。

### (4) 三酸化二鉄および四酸化三鉄の懸濁液

三酸化二鉄あるいは四酸化三鉄にポリビニルピロリドン電解質溶液を加え、懸濁液を調製した。

## 2-3. 測定装置

### 2-3-1. $\text{COD}_{\text{sed}}$ の測定

乾燥減量の測定に用いる試料の乾燥にはヤマト科学株式会社製の乾燥器 Muffle Furnace FM 38 を用いた。過マンガン酸カリウムと底泥試料の反応には  $\text{COD}_{\text{sed}}$  測定専用の FURUKAWA 製 SV 型液体恒温器を用いた。

### 2-3-2. 電極

クロノアンペロメトリーの作用電極には作成したツイン電極を用いた。ツイン電極は Figure 1 に示すように、この電極部は厚さ 0.2 mm、測定部の面積  $4 \text{ cm}^2$  の 2 枚の白金板を向かい合わせに組み合わせ、この 2 枚の電極の間を厚さ  $300 \text{ }\mu\text{m}$  のテフロンスペーサーで隔てた構造をしている。ツイン電極を試料液に浸し、テフロンスペーサーによって 2 枚の電極の間に作られる空間に試料を注入し、この空間内で起こる電極反応によって発生した電流を測定した。1 測定終了毎にツイン電極を解体し、白金電極の研磨・洗浄を行った。また、サイクリックボルタンメトリーの作用電極として白金電極(直径 1 mm)、参照電極として飽和カロメル電極(standard calomel electrode; SCE)、対極として白金線をビー・エー・エス株式会社製より購入し用いた。

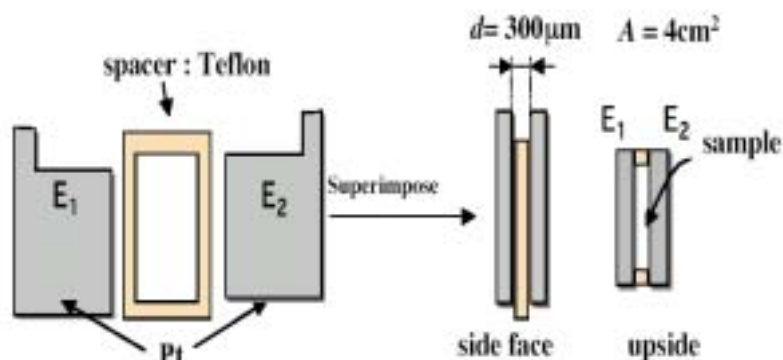


Figure 1. ツイン電極の構成. 電極 E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub> の隙間にサンプルを注入し、電気化学的操作を行う。

### 2-3-3. 電気化学分析

電位操作のためのポテンシオスタットにはビー・エー・エス株式会社製の BAS BS1 Dual Potentiostat を用い、波形解析には横河電機株式会社製の DL 708 Digital Scope を用いた。サイクリックボルタンメトリーにはビー・エー・エス株式会社製の BAS 100 B/W エレクトロケミカルワークステーションボルタンメトリーアナライザーを、Cell Stand には BAS C2 を用いた。

## 2-3-4. その他

元素分析には elementar 社製の VarioEL III を用いた。

固形試料の粉碎機には LABORTECHNIK 社製の IKA 粉碎機 M 20 を、粉碎刃には タングステンカーバイドを用いた。この装置は水道水で冷却しながら使用した。

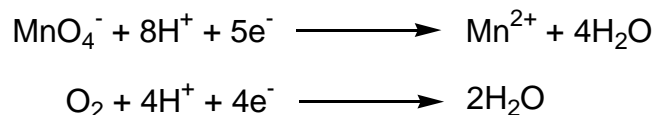
## 2-4. 測定

### 2-4-1. COD<sub>sed</sub> の測定<sup>5, 6, 7)</sup>

#### 2-4-1-1. 測定原理

試料液に過剰量の過マンガン酸カリウム標準溶液を加え、一定条件下において還元性物質を酸化する。未反応の過マンガン酸カリウムを過剰量のシュウ酸標準溶液で還元し、残存シュウ酸に過マンガン酸カリウム標準溶液を加え、過剰量のシュウ酸をヨウ素滴定する。

酸化剤としての過マンガン酸イオンと、消費された過マンガン酸イオンの量を COD<sub>sed</sub> 値に換算するのに必要な酸素の反応は以下ようになる。



この二つの反応に関与する電子の mol 数に注目して過マンガン酸カリウム消費量を酸素消費量に換算する。過マンガン酸カリウムイオン 1 mol の還元により 5 mol の電子が消費され、酸素分子 1 mol の還元により 4 mol の電子が消費される。したがって、消費された過マンガン酸カリウムの mol 数を 5/4 倍することで COD<sub>sed</sub> として表される酸素量に換算する。

#### 2-4-1-2. 乾燥減量

- (1) 湿試料を 5 g 以上量り取り、厚さが 1 cm 以下になるように拡げ、0.01 g の桁まで質量を測定した。
- (2) 105 ~ 110 の乾燥器中で約 2 時間乾燥した後、デシケーター中で約 40 分間放冷し、0.01 g の桁まで質量を測定した。
- (3) 分取した分析試料の質量(g)から乾燥後の分析試料の質量(g)を引いた質量(g)を分取した分析試料の質量(g)で割り、100 倍することで乾燥減量(%)を算出した。

#### 2-4-1-3. COD<sub>sed</sub> の特徴と測定方法

現在、わが国では排水規制や環境基準には COD<sub>Mn</sub> が用いられているが、COD<sub>Mn</sub> と COD<sub>sed</sub> ではいくつかの相違点がある。そこでこの相違点について述べる。

第一に、試料液の性質である。前者では硫酸酸性の溶液を用いるが、後者ではアルカリ性の溶液を用いる。第二に、測定法の特徴である。前者では試料液に含まれる塩化物イオンが酸素消費量に与える影響が大きいのに対し、後者では塩化物イオンの共存が酸素消費量の測定の妨害にならないことが挙げられ、海水試料に適している。また、後者では無機性亜酸化物および無機物質による酸素消費量も測定される。測定時の注意点として加熱温度、加熱時間、液性試薬濃度などを規定通りに保つことと、各試料の濃度条件を一定に保つことが挙げられる。

- (1) 試料を 0.01 g の桁まで量り取り、過マンガン酸カリウム(20 mM) を正確に 100 mL 加え、水酸化ナトリウム溶液(30 w/v%) 5 mL を加え、十分に振り混ぜた。
- (2) 沸騰水浴中で 30 分間加熱した。

- (3) 加熱終了後、直ちにシュウ酸ナトリウム溶液(50 mM)を正確に 100 mL 加え、希硫酸(硫酸: 水=3: 7) 10 mL を加えて過マンガン酸カリウムの色を褪色させ、室温まで冷却した。
- (4) (3)の溶液に水を加え、500 mL の溶液を調製した。
- (5) 乾燥濾紙を用いて濾過し、濾液 100 mL に過マンガン酸カリウム(20 mM)を正確に 10 mL 加え、かき混ぜながら数分間放置した。
- (6) ヨウ化カリウム溶液(10 w/v%) 5 mL を加えて振り混ぜた。
- (7) 遊離したヨウ素をチオ硫酸ナトリウム溶液(0.1 M)で滴定した。溶液の色が黄色になったら指示薬としてでんぷん 1 mL を加え、ヨウ素でんぷんの青色が消えるまで滴定を続けた。
- (8) 試料の乾燥減量(%)を求め、乾燥試料 1 g 当たりの  $\text{COD}_{\text{sed}}$  (mg O/ g)を算出した。

## 2-4-2. 電機化学分析; ツイン電極を用いたクロノアンペロメトリー <sup>8, 9, 10, 11)</sup>

### 2-4-2-1. ツイン電極の特徴

通常、電気化学的手法を用いる場合はその対象となる試料の拡散係数、あるいは濃度のどちらかは既知でなくてはならない。しかし、ツイン電極を用いたクロノアンペロメトリーは拡散係数と濃度の同時決定が可能である。したがって拡散係数と濃度のいずれかが既知の場合だけでなく、両者が共に未知の試料に対しての測定においても同時決定が可能である。すなわち、この測定法を用いた拡散係数と濃度の同時決定は全ての可逆性電気化学的活性種の測定において適用することができる。装置についての概念図を Figure 2 に示す。デュアルポテンシオスタットで電極電位を操作し、このときに流れた電流をデジタルレコーダーに記録し、得られた波形をコンピュータで解析する。

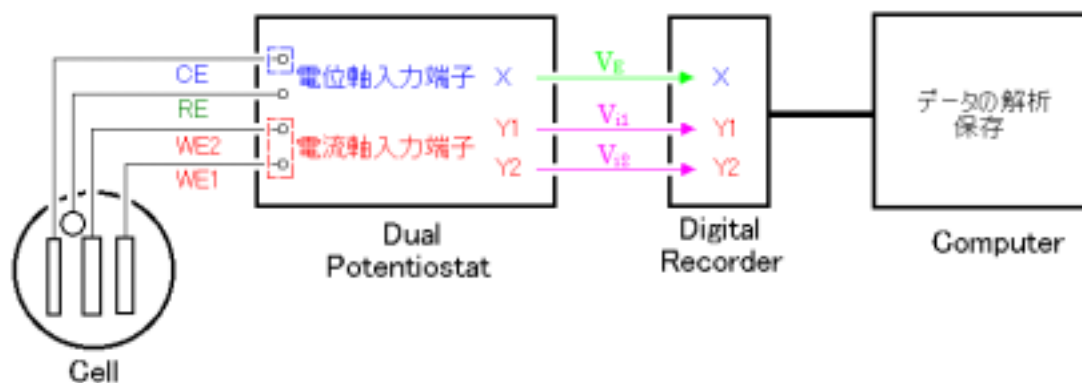


Figure 2. ツイン電極を用いたクロノアンペロメトリーの実験装置.

### 2-4-2-2. 測定原理

#### [拡散係数 - 濃度同時決定法]

Figure 1 に示したように、ツイン電極の面積  $A$  は  $4 \text{ cm}^2$ 、電極間の厚さ  $d$  は  $0.3 \text{ mm}$  である。これを用いて次の電位操作によるクロノアンペロメトリーを行う。

時間 0 以前において両電極に  $E_{\text{ox}}$  を印加しておき、時間 0 で電極 1 (E1) の電圧を  $E_{\text{ox}}$  から  $E_{\text{red}}$  へポテンシャルステップさせ、電極 2 (E2) は  $E_{\text{ox}}$  のまま保持しておく。

ここで、 $E_{\text{ox}}$  および  $E_{\text{red}}$  とは電極表面上で検出対象の被電解物質が酸化体および還元体のそれぞれに変化したときの存在割合がほぼ 100 % となる電位である。電位操作により観測される電流値をそれぞれ  $i_1$ 、 $i_2$  とすると、拡散方程式より次の理論式が求められる。

$$i_1 \left( \frac{d}{nFADC_{\text{OR}}} \right) = 1 + 2 \sum_1^{\infty} F(t) \quad \left( F(t) = e^{-Dn^2\pi^2t/L^2} \right) \quad (1)$$

$$-i_2 \left( \frac{d}{nFADC_{\text{OR}}} \right) = 1 + 2 \sum_1^{\infty} \cos n\pi F(t) \quad (2)$$

この式で、 $n$  は反応に関与する電子数、 $F$  はファラデー定数、 $A$  はツイン電極の面積、 $D$  はイオンの拡散係数、 $C_{\text{OR}}$  は酸化体と還元体の全濃度である。

(2) 式から、拡散係数と濃度の同時決定が可能である。(2) 式の理論曲線を Figure 3 に示す。この曲線と実測の  $i_2$  の電流 - 時間曲線とのカーブフィットにより拡散係数と濃度の同時決定が可能である。しかし、(2) 式が複雑なためカーブフィットさせるのは困難である。そこで(2) 式を時間 で割ると、以下の(3) 式が得られる。

$$\left(\frac{-i_2}{\tau}\right)\left(\frac{L}{nFADC_{OR}}\right) = \left(\frac{1 + 2\sum_1^{\infty} \cos n\pi \cdot F(t)}{\tau}\right) \quad (3)$$

この曲線は極値を持つ曲線である。ここで、 $\tau = Dt/d^2$  である。この曲線の極値は理論的に求めることが可能で、極値での の値  $t_{ex}$  は

$$\tau_{ex} = Dt_{ex}/d^2 = 0.167 \quad (4)$$

となる。また、時間  $t_{ex}$  での(3) 式の理論値は

$$\left(-i_2\right)_{ex}\left(\frac{d}{nFADC_{OR}}\right) = 0.617 \quad (5)$$

となる。

実際の測定では、得られた電流  $i_2$  の電流 時間曲線の s 字曲線から、理論曲線と同様の手法で極値  $t_{ex}$  を求め、 $t_{ex}$  の値と(4) 式から拡散係数  $D$  を決定する。また、 $t_{ex}$  に対応する電流値  $(i_2)_{ex}$  を求め、 $(i_2)_{ex}$  の値と(4) 式より求めた拡散係数を(5) 式に代入することで電気化学的活性種の濃度  $C_{OR}$  を決定する。

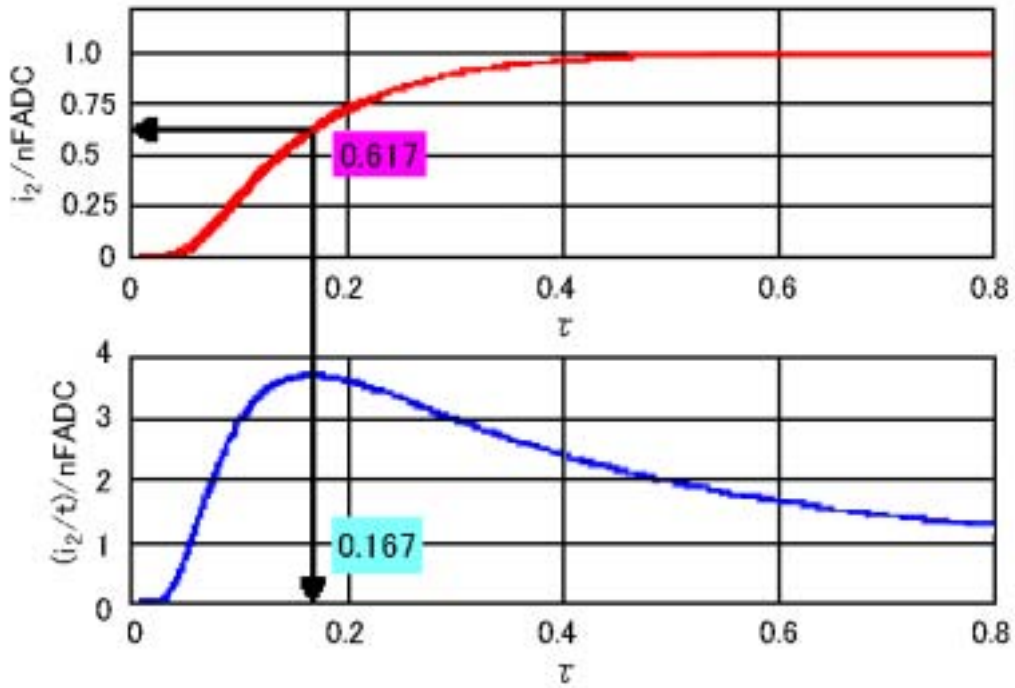


Figure 3. (A): (2)式の理論曲線と、(B): (4) 式の理論曲線. (4) 式には極値が存在していることが分かる。この値から、(4) 式が極値を取るときの電流値を算出する。

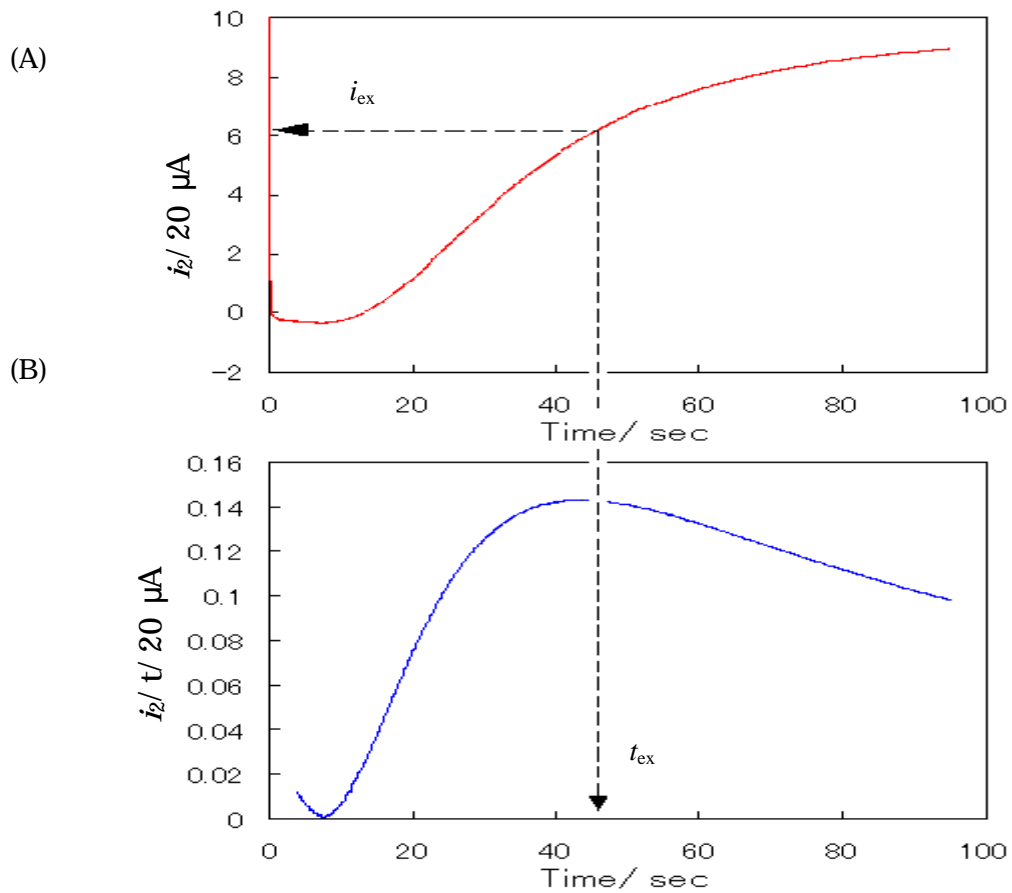


Figure 4. (A): 測定より得られた時間 - 電流曲線と、(B): (A) を時間軸で割ったもの. 測定結果より、溶出鉄イオン濃度拡散 = 4.51 mM、拡散係数 =  $3.46 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$  が導かれる。



### 2-4-2-3. 硫化鉄由来の溶出鉄イオン濃度の測定

- (1) 試料液を 15 分間窒素置換した<sup>注1</sup>。
- (2) E1、E2 の電位を 2 V(vs. SCE)に設定し、所定の時間電解酸化を行った。
- (3) 電解酸化終了後、速やかに電位を操作し E1、E2 の電位を+0.7 V(vs. SCE)に設定した。
- (4) モニター上に表示される電圧がフラットになるのを待ち、E1 の電位を+0.3 V(vs. SCE)へと操作し、このとき E2 上に流れる電流  $i_2$  を測定した。
- (5) 得られた時間 電流曲線から  $i_{ex}$  と  $(i_2)_{ex}$  を求め、この値と(4) 式、(5) 式を用いて拡散係数および電解酸化時間 1 分間あたりの溶出鉄イオン濃度を求めた。

注1 底泥試料ではこの作業を行っていない

ここで、実測の一例として p.19 の Map 2 に示す長崎県大村湾の地点 で採取した底泥試料を用い、2 V(vs. SCE)での電解酸化を 10 分間行った。その結果、Figure 4 (A) に示す時間 - 電流曲線が得られた。拡散係数 - 濃度同時決定法に従い Figure 4 (A)の曲線を時間軸で割ると、(B)の曲線が得られた。この曲線から、極値を取る時間  $t_{ex}$  は 43.3 秒であり、この時間の電流値  $i_{ex} = 6.19 \times 10^{-6} \text{ A} = 6.19 \times 20 \text{ } \mu\text{A} = 1.24 \times 10^{-4} \text{ A}$  であることがわかった。 $t_{ex}$  を(4) 式に代入することで、拡散係数  $D = 3.46 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$  と求めることができ、この拡散係数と  $i_{ex}$  を(5) 式に代入することで、溶出鉄イオン濃度  $C_{OR} = 4.51 \text{ mM}$  と求めることができた。

### 第3章 結果と考察

#### 3-1. 底泥における溶出鉄イオン濃度と $COD_{sed}$ の関係

底泥中に含まれていると考えられる可逆的な電気化学的活性種の中でも、天然に多く存在している鉄イオンに注目し、サイクリックボルタンメトリーによる検出を試みた。鉄イオンのサイクリックボルタモグラムを Figure 5 (A)に示す。鉄イオンは約 0.45 V(vs. SCE)に酸化還元電位を持つことがわかる。しかし、底泥試料に対するサイクリックボルタンメトリーは(B)に示すように約 0.45 V(vs. SCE)の位置に酸化還元電位が見られず鉄イオンの検出は認められなかった。そこで、この底泥試料に対して 2 V(vs. SCE)で電解酸化を行ったところ(C)に示すように約 0.45 V(vs. SCE)に酸化還元電位を持つピークが得られ、鉄イオンのピークと一致した。この結果より、底泥試料に対して 2 V(vs. SCE)で電解酸化を行うことにより鉄イオンが検出されることが明らかになった。

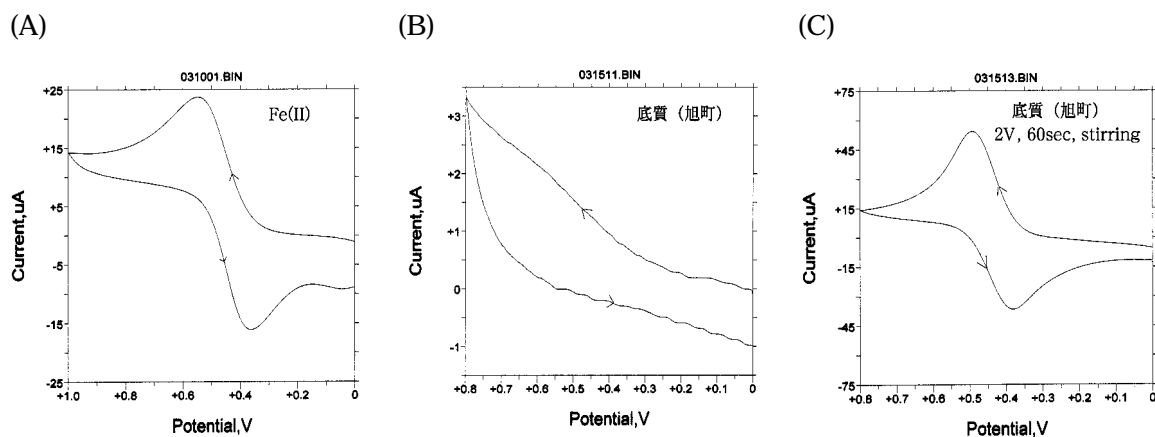


Figure 5. (A)  $FeSO_4$  水溶液、(B)、(C) 長崎県大村湾の底泥のサイクリックボルタモグラム。(A) は基準とする鉄イオン、(B)は 2 V 電解酸化を行っていないもの、(C)は 2 V(vs. SCE)を 1 分間行ったものである。

この結果をもとに、底泥試料に対し 2 V(vs. SCE)での電解酸化を行った後クロノアンペロメトリーを行い、溶出鉄イオン濃度、 $[\text{Fe}]_{\text{Sludge}}$  を測定した。試料には高知県浦ノ内湾および長崎県大村湾で採集した底泥を用い、鉄イオン濃度の測定は 2 V(vs. SCE)での電解酸化の時間を 1 ~ 10 分まで変化させて行った。以下、本論文中に示す底泥試料の溶出鉄イオン濃度は試料懸濁液中の水分量を補正して固形成分量 100 パーセントあたりに換算し、かつ 2 V(vs. SCE)での電解酸化時間 1 分間あたりに換算した値である。しかし、この結果だけでは測定値にどのような意味があるのか分からない。そこで溶出鉄イオン濃度と現在環境汚染指標として用いられている  $\text{COD}_{\text{sed}}$  の測定を行い、両者の関係について検討を行った。

はじめに高知県浦ノ内湾の底泥試料の測定結果について述べる。試料の採取地点を Map 1 に示す。ここでは内湾の奥部から出口に向かって 11 サンプルを採取しており、採取地点 ~ は内湾でも奥の方、 ~ は内湾の入口付近、 ~ はその中間地点である。

底泥試料における鉄イオン濃度を測定した結果、Figure 6 (A)に示すように内湾の奥にあたる採取地点 から の値が採取地点 から の測定結果と比べて高い値を示し、その中でも 、 の採取地点で特に高い値が得られた。また、内湾の入口付近にあたる採取地点 ~ の値はその中間となっている。次に  $\text{COD}_{\text{sed}}$  の測定を行ったところ、Figure 6 (B)に示すような結果が得られ、Figure 6 (A)の鉄イオン濃度と同様の傾向が認められた。採取地点 から の値が採取地点 から の測定結果と比べて高い値を示し、その中でも 、 の採取地点で特に高い値が得られた。



Map 1. 高知県浦ノ内湾. 地図中の ①～⑪ は各々のサンプル採取地点を表す。

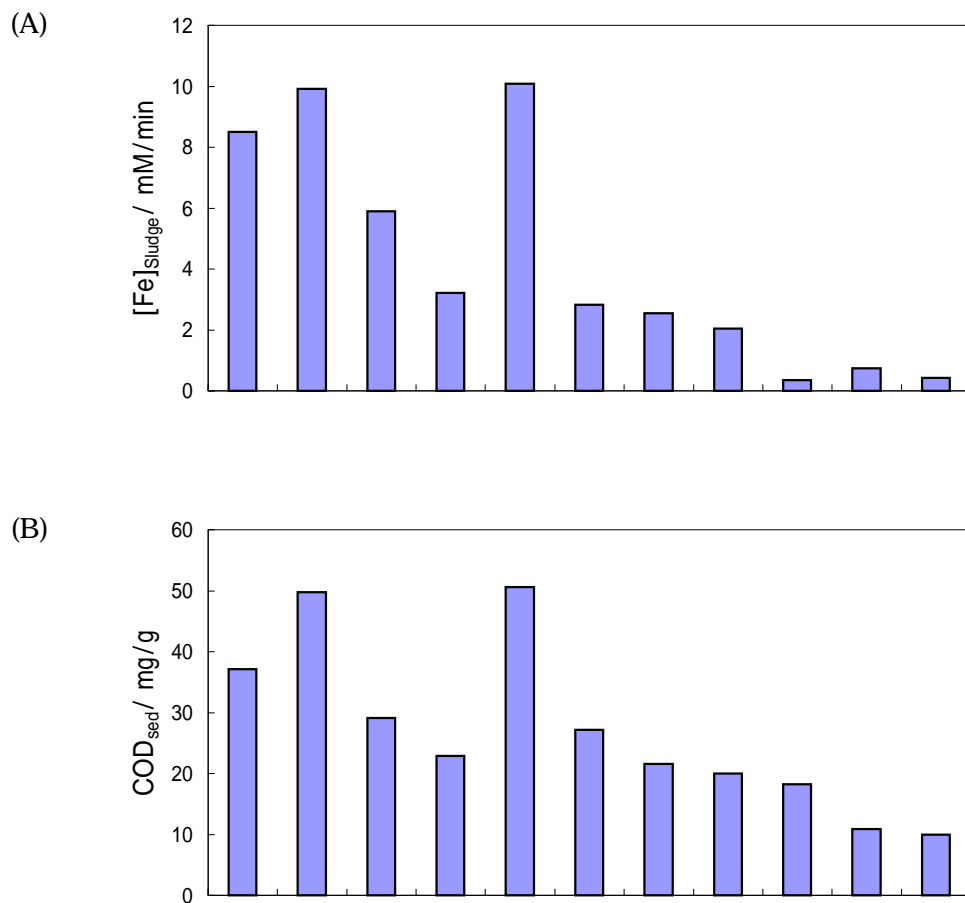


Figure 6. 高知県浦ノ内湾で採取した底泥中の(A) 鉄イオン濃度と(B) COD<sub>sed</sub> との相関性. (A)の値は水分量の補正を行ったものである。

Figure 6 の(A)と(B)を比較すると、この二つのグラフは非常によく似た形状をしていることが分かる。そこで、横軸を溶出鉄イオン濃度、縦軸を  $COD_{sed}$  値としてプロットしたものが Figure 7 である。

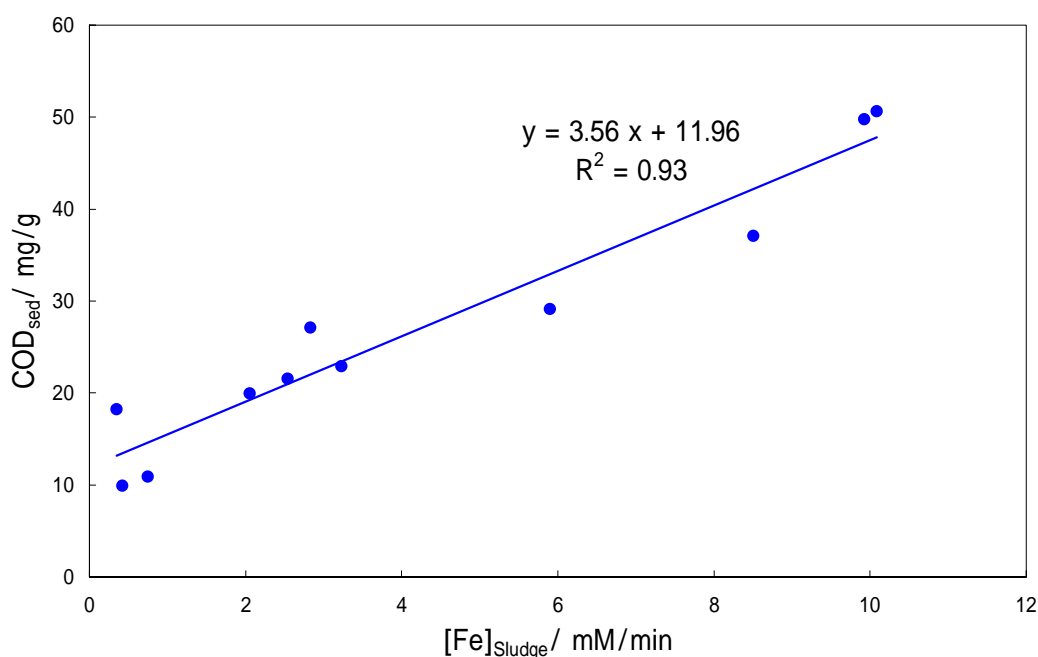
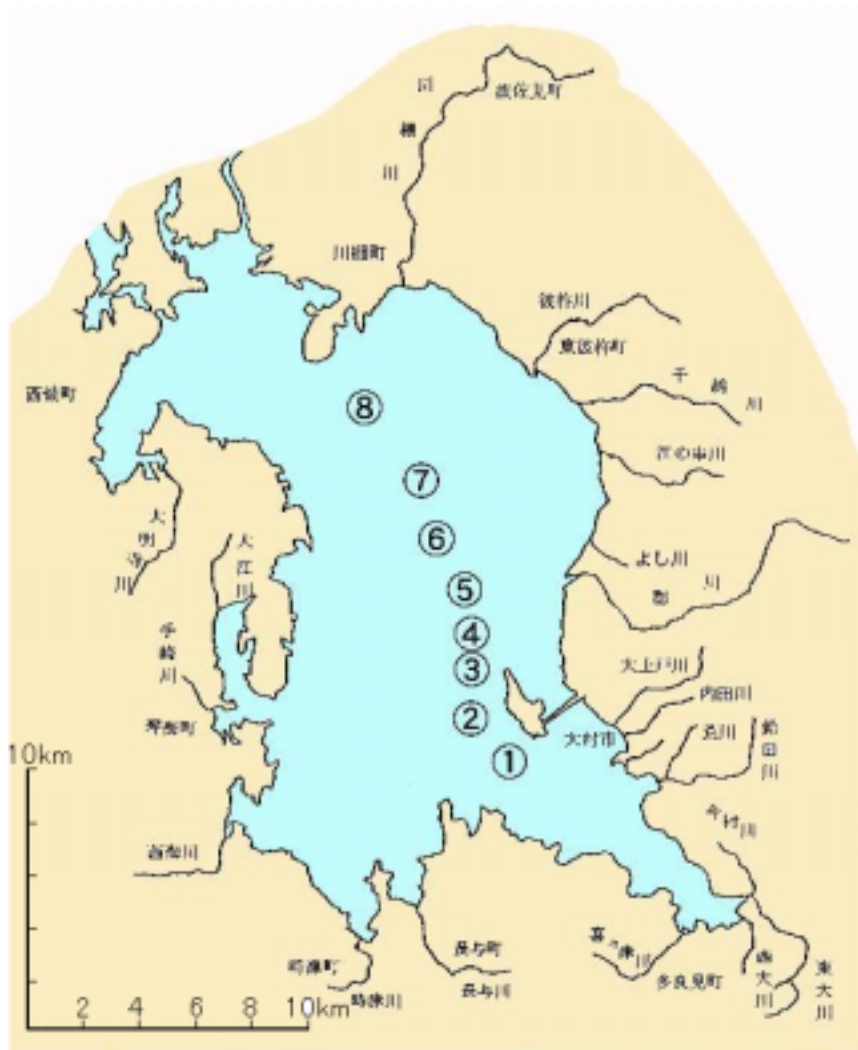


Figure 7. 溶出鉄イオン濃度と  $COD_{sed}$  の関係(高知県浦ノ内湾).

この二つの間には直線的な相関関係が認められる<sup>9)</sup>。この直線の切片、すなわち  $COD_{sed}$  値で 11.96 mg/g よりも高い  $COD_{sed}$  値は鉄イオン由来の  $COD_{sed}$  値、切片よりも低い  $COD_{sed}$  値は鉄イオン由来でない  $COD_{sed}$  と考えることができる。このことから、この内湾の底泥は  $COD_{sed}$  値で 11.96 mg/g に相当する鉄イオンに由来しない物質が、全体を通してほぼ一定の割合で含まれた組成をしていると考えられる。また、溶出鉄イオン濃度と  $COD_{sed}$  との相関から、溶出鉄イオン濃度は新しい環境汚染指標として機能すると考えられる。

次に、長崎県大村湾で採取した試料を用いて溶出鉄イオン濃度と  $\text{COD}_{\text{sed}}$  との関係について検討を行った。底泥は Map 2 に示す 8 地点で採取した。溶出鉄イオン濃度の測定を行った結果、Figure 8 (A) に示すように内湾奥部に位置する採取地点 ⑧ と ⑦ で高い値が、① と ② では非常に低い値が得られた。また、 $\text{COD}_{\text{sed}}$  の測定結果においても Figure 8 (B) に示すように内湾奥部の試料 ⑧ ～ ⑤ では溶出鉄イオン濃度と同様の傾向が見られたが、出口付近に当たる ① および ② の試料では  $\text{COD}_{\text{sed}}$  の測定値が溶出鉄イオン濃度の場合と異なり高い値を示した。



Map 2. 長崎県大村湾での試料採集地点。地図中の ① ～ ⑧ は各々のサンプル採取地点を表す。

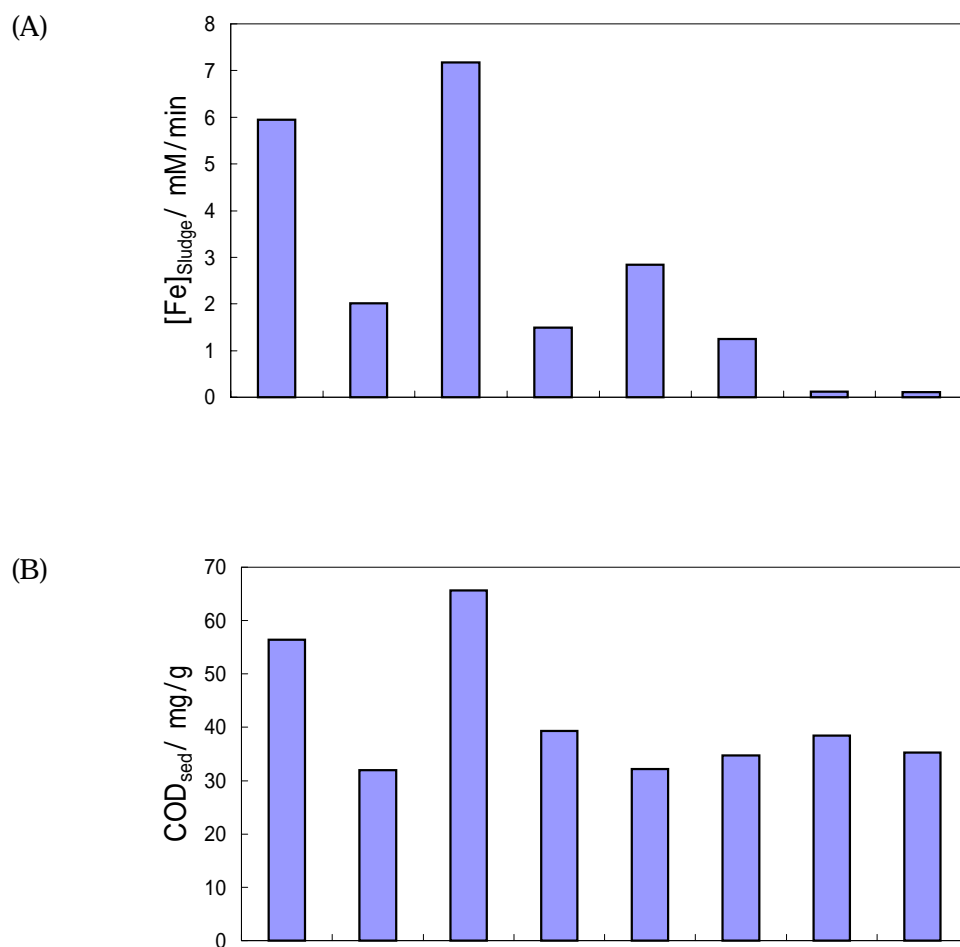


Figure 8. 長崎県大村湾で採取した底泥中の(A) 鉄イオン濃度と(B) COD<sub>sed</sub> との相関性. (A)の値は水分量の補正を行ったものである。

この二つの測定結果について、横軸を溶出鉄イオン濃度、縦軸を COD<sub>sed</sub> 値としてプロットしたものが Figure 9 である。この二つの間にも直線関係が認められたが、回帰直線と各プロットのばらつきは、Figure 7 の測定結果に比べて大きかった。

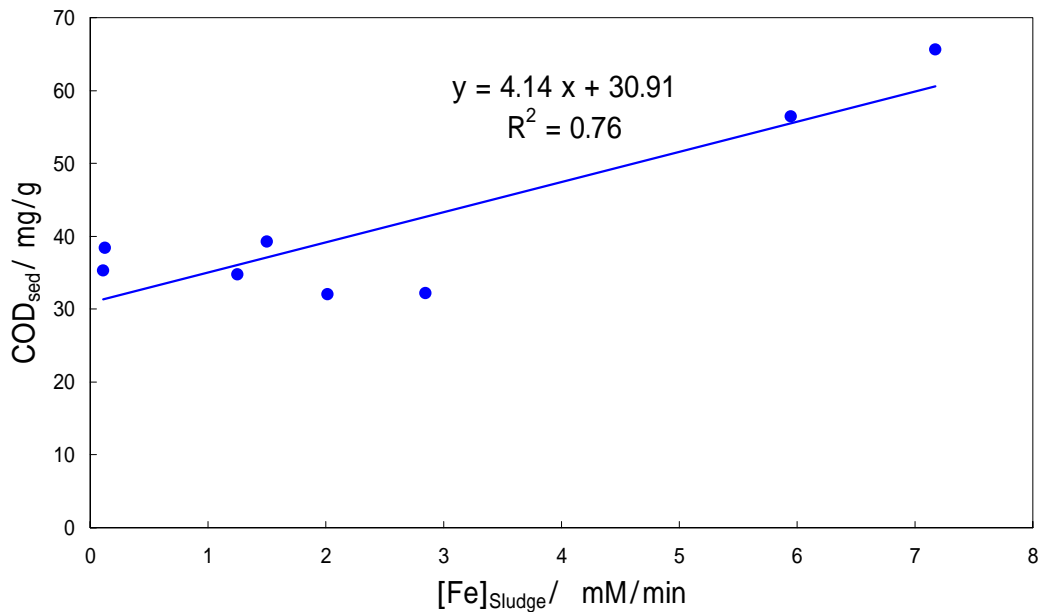


Figure 9. 鉄イオン濃度と COD<sub>sed</sub> の相関(長崎県大村湾). 横軸は溶出鉄イオン濃度、縦軸は COD<sub>sed</sub> 値を示す。

この結果は大村湾の底泥における鉄イオンに由来しない COD<sub>sed</sub> の割合が採取地点により差があることを示しており、底泥の組成が採取地点により異なっていると考えられる。これは大村湾の面積が浦ノ内湾の約 16 倍と非常に広く、河川から内湾に流入する栄養塩の濃度分布が均一でないことが理由の一つであると考えられる。それゆえ各地点における底泥成分の組成に違いが生じたと考えられる。

これら 2 箇所では採取した底泥試料の測定結果より、底泥試料に対する 2 V(vs. SCE) 電解酸化によって溶出する鉄イオン濃度と COD<sub>sed</sub> との間に直線的な相関関係が成り立つことが明らかになった。このことから、溶出鉄イオン濃度は COD<sub>sed</sub> に続く新しい環境汚染指標として機能すると考えられる。



### 3-2. 鉄イオン発生源の特定

3-1.から、底泥試料に対する電解酸化により溶出するイオンは鉄イオンであることが明らかになった。そこで、鉄化合物に対するサイクリックボルタンメトリーによって鉄イオン発生源についての検討を行った。試料として用いた鉄化合物は底泥中に多く含まれていると考えられる硫化鉄と酸化鉄を用いた。酸化鉄は三酸化二鉄と四酸化三鉄を用いた。

当初、鉄化合物に 0.5 M の NaCl 水溶液を加えて調整した懸濁液を用いてサイクリックボルタンメトリーを行ったが、良好な波形が得られる場合と得られない場合があり、測定結果が不安定であった。この原因は 2 V(vs. SCE)電解酸化の際、懸濁液に含まれる固形成分の沈降によるものである。懸濁液を安定させ、固形成分の沈降速度を遅らせるために先の試料懸濁液に増粘剤としてポリビニルピロリドン(Mw 360,000)を添加して測定を行ったところ、硫化鉄懸濁液の測定で良好な応答が得られた。その結果を Figure 10 (A)、(B)に示す。底泥試料と同様、2 V(vs. SCE)での電解酸化を行っていない(A)では鉄イオンが検出されず、2 V(vs. SCE)での電解酸化を行った(B)でのみ約 0.45 V(vs. SCE)の位置に酸化還元電位をもつピーク、すなわち鉄イオンが検出された。また、硫化鉄を扱った際に、底泥試料を扱った場合と同様に硫化水素様の異臭がした。硫化鉄のほかに三酸化二鉄および四酸化三鉄を用いて測定を行ったが、これら二つの試料では 2 V(vs. SCE)での電解酸化の前後において鉄イオンの検出が認められなかった。この結果から、2 V(vs. SCE)での電解酸化により溶出する鉄イオンは硫化鉄由来であることが示唆された。

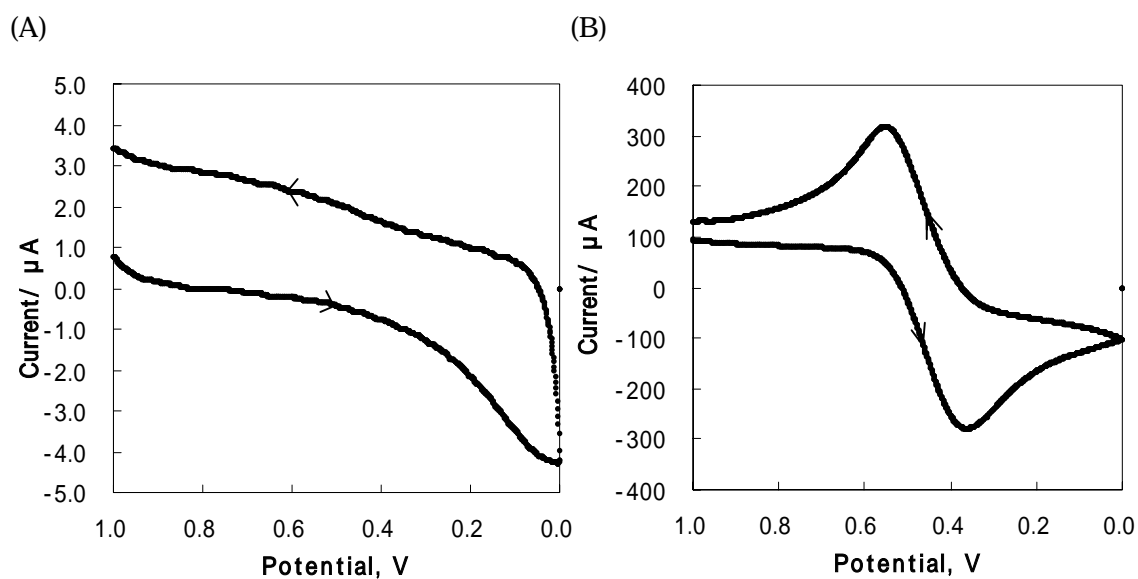
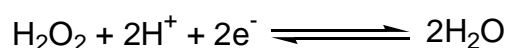


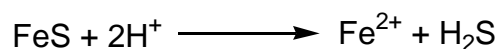
Figure 10. 硫化鉄懸濁液のサイクリックボルタモグラム。(A) は 2 V 電解酸化前、(B) は 2 V 電解酸化後である。硫化鉄懸濁液への 2 V 電解酸化後に鉄イオンの検出が認められた。

次に、硫化鉄懸濁液に対して 2 V(vs. SCE)電解酸化を行ったときにのみ鉄イオンが検出された理由について考察する。はじめに電解酸化により水 2 分子の電気分解が起こり、プロトンと過酸化水素が生成する。

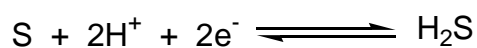


[酸化還元電位: 1.53 V(vs. SCE)]

生成したプロトンは硫化鉄と反応し、鉄イオンと硫化水素を与える。このとき、鉄(II)イオンが溶出する。



この硫化水素は非常に酸化されやすく、過酸化水素または電極によって酸化され、硫黄になる。



[酸化還元電位: - 0.10 V(vs. SCE)]

一方、鉄(II)イオンは電極により酸化されて鉄(III)イオンを与える。



[酸化還元電位: 0.53 V(vs. SCE)]

このような過程を経て鉄イオンが測定されていると考えられる。

### 3-3. 溶出鉄イオン濃度と硫化鉄重量パーセントの関係および検量線の作成

3-2の結果より、溶出する鉄イオンは硫化鉄由来であることが示唆された。しかし、このままでは溶出鉄イオン濃度と硫化鉄量の二つの間にどのような関係が成立するのか分からない。そこで、溶出鉄イオン濃度と硫化鉄量との間に成り立つ関係を調べるため、硫化鉄懸濁液を試料に用いて検討を行った。測定に用いた硫化鉄は純度72.28%(元素分析)のものである。したがって、以後本論文に記述する硫化鉄の重量パーセントは本文、Figure に記述したもの、共に純度を補正した値を記載した。

底泥試料の測定条件で2 V(vs. SCE)での電解酸化時間を分単位で0~10分まで変化させて測定を行っていたところ、仕込みの硫化鉄重量パーセントが2.9 wt%を超える試料へのクロノアンペロメトリーによって検出される電流値が測定装置の測定上限を超えることが明らかになった。更に、硫化鉄含有率が3.6 wt%を超える試料の測定でツイン電極を連続使用すると、電極表面へ黄色物質が析出し電流値も低下した。この物質についてサイクリックボルタンメトリーによる解析を試みたが、析出した物質の量が少なく、そのために十分な結果が得られなかった。しかし、懸濁液の組成から検討すると硫化鉄の電解酸化によって生成した硫黄が電極表面に析出したものであると考えられる。

これらの結果から、測定される電流値が測定装置の測定上限を超えることのないよう、2 V(vs. SCE)電解酸化時間を 0 ~ 10 分までの分単位での変化から 0~60 秒までの秒単位での変化に変更した。また、電極表面への物質の析出を防ぐために仕込みの硫化鉄の重量パーセントを 3.6 wt%以下に設定した。

この条件で以下のような測定を行ったところ良好な結果が得られた。まず、仕込みの硫化鉄の重量パーセントを固定し、電解酸化時間を変化させて溶出鉄イオン濃度の測定を行った。横軸を電解酸化時間の変化、縦軸を溶出鉄イオン濃度としてプロットしたものを Figure 11 (A)に示す。その結果、電解酸化時間の増加に伴い溶出鉄イオン濃度が増加し、両者の間には直線的な相関関係が認められる。また、仕込みの硫化鉄の重量パーセントが増加するにしたがって各直線の傾きが増加していることが分かる。次に電解酸化時間を固定し、仕込みの硫化鉄の重量パーセントを変化させて溶出鉄イオン濃度の測定を行った。その結果を Figure 11 (B)に示す。(A)の結果から予想できるように、硫化鉄の重量パーセントの増加に伴い溶出鉄イオン濃度も増加し、両者間に直線的な相関関係が認められる。また、電解酸化時間が増加するにしたがって各直線の傾きも増加している。これら二つの結果から、電解酸化時間の増加および硫化鉄の重量パーセントの増加に伴い溶出鉄イオン濃度が増加することが分かった。

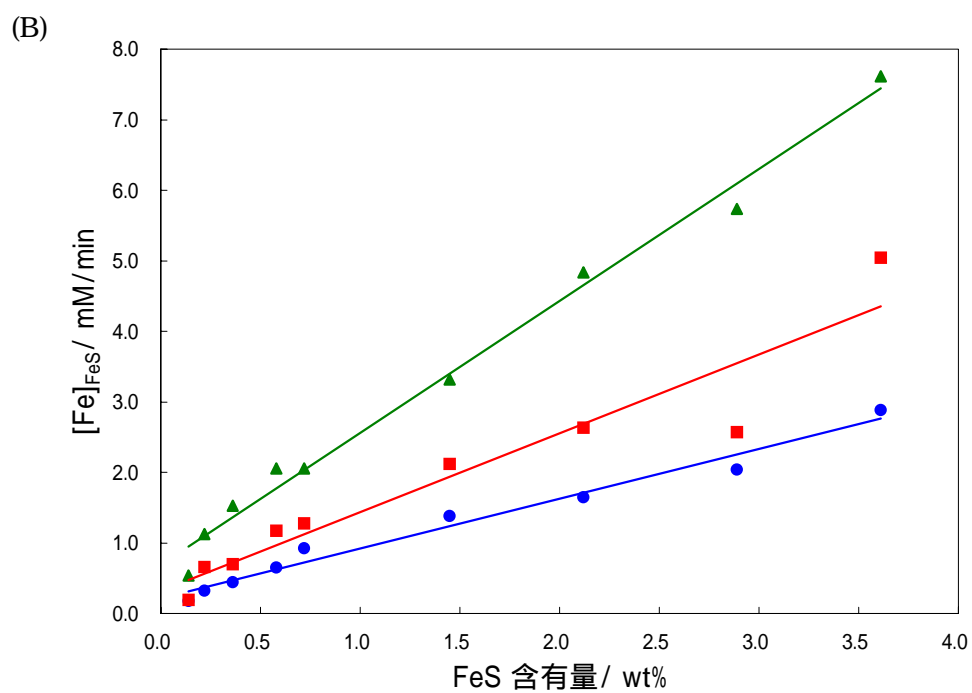
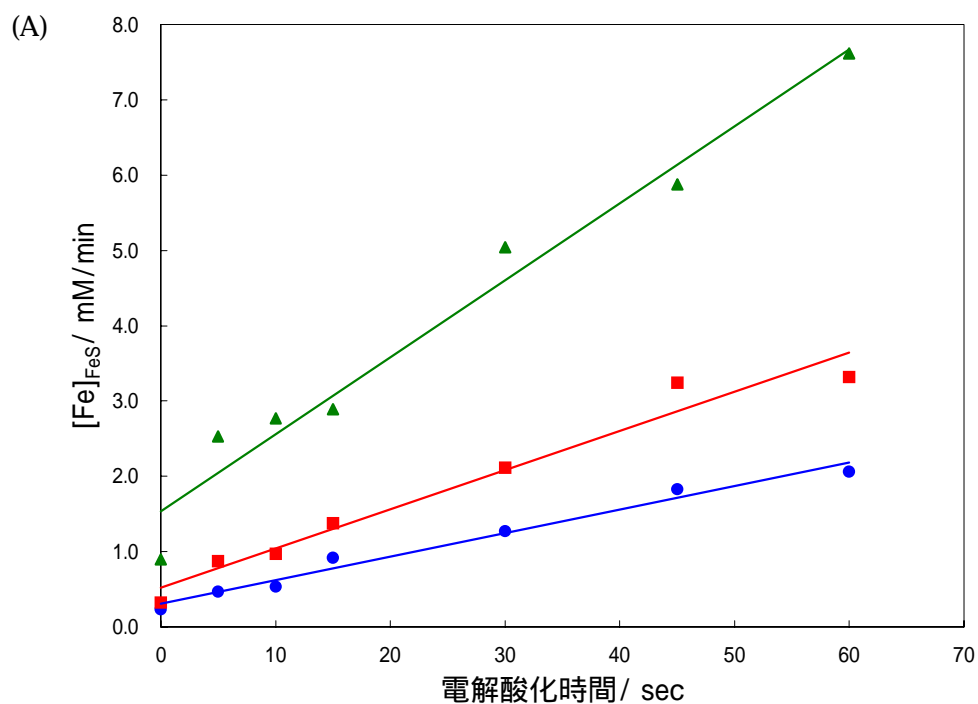


Figure 11. (A) 電解酸化時間と鉄イオン濃度の関係. : FeS 0.7 wt%; : FeS 1.4 wt%; : FeS 3.6 wt% ,(B) 硫化鉄の重量パーセントと溶出鉄イオン濃度の関係. : 電解酸化時間 15 sec; : 電解酸化時間 30 sec; : 電解酸化時間 60 sec

そこで、Figure 11 (A)の種々の硫化鉄量における直線の傾きから電解酸化時間 1 分間あたりの溶出鉄イオン濃度を求め、横軸に硫化鉄の重量パーセント、縦軸に溶出鉄イオン濃度をプロットした。その結果を Figure 12 に示す。溶出鉄イオン濃度と硫化鉄の重量パーセントの間には、やはり直線関係が認められ、その傾きは 1.60 であった。この直線は溶出鉄イオン濃度から硫化鉄の重量パーセントを算出できる検量線として機能する。

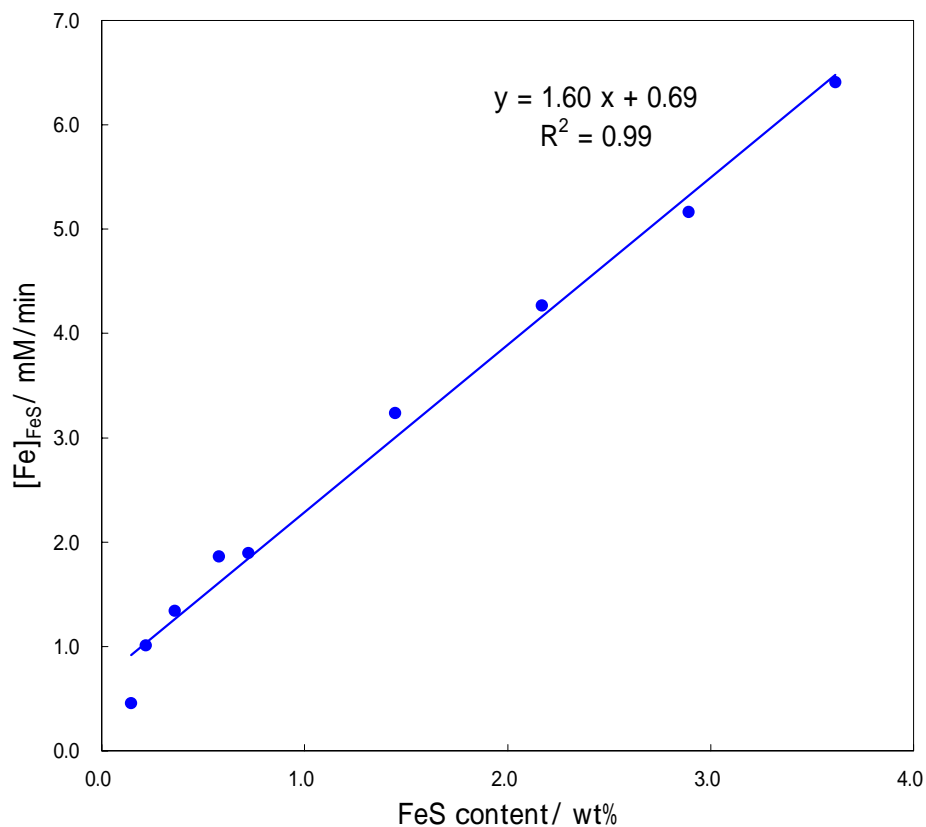


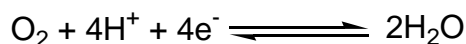
Figure 12. 硫化鉄含有量と溶出鉄イオン濃度の関係.

作成した検量線は、固形成分が純度 72.28 %の硫化鉄を用い、測定より得られた溶出鉄イオン濃度に純度の補正をかけて作成したものである。この検量線が底泥試料の測定にも適用できるかについて検討を行った。この検討は 3-1.の結果でも相関性の高かった高知県浦ノ内湾の測定結果を用いた。

まず溶出鉄イオン濃度と検量線を用いた硫化鉄含有率の算出法について述べる。測定より得られた溶出鉄イオン濃度を Figure 12 の直線の Slope で割り、固形成分量で補正したものを 100 倍することで、試料中の硫化鉄含有率(%)を求めることができる。固形成分量は水分量を補正して求めた。

$$(\text{硫化鉄含有率} / \%) = \frac{[[\text{Fe}]_{\text{Sludge}} / \text{mM} / \text{min}]}{\text{Slope} / \text{mM} / \text{min}} / (\text{固形成分量}) \times 100 \quad (6)$$

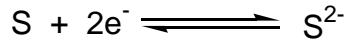
次に COD<sub>sed</sub> 値と硫化鉄量の間関係を求めるため、COD<sub>sed</sub> 値から硫化鉄含有率(%)を算出する方法について述べる。COD<sub>sed</sub> 値は底泥を過マンガン酸カリウムで酸化したときに消費される過マンガン酸カリウムの量を酸素量に換算した値である。したがって COD<sub>sed</sub> 値は底泥中に存在する還元成分の量に対応している。底泥中に硫化鉄が含まれる場合、硫化鉄は還元成分として働く。COD<sub>sed</sub> 値は消費された酸化剤の量を示しているため、COD<sub>sed</sub> 値から還元剤である硫化鉄の量を算出できる。この計算は反応に関与する電子数を考慮して行うために、硫化鉄の反応に関与する電子数を求める。まず、酸素の反応に関与する電子数を考えると、次の反応式に示すように 4 電子が関与する。



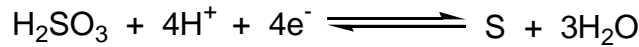
次に、過マンガン酸カリウムによる硫化鉄の酸化反応に関与する電子数について考える。鉄イオンの反応に着目すると



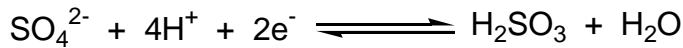
という 1 電子の反応であり、その酸化還元電位は 0.53 V(vs. SCE)である。続いて硫化物イオンの反応について見ると、次式に示すように 3 つのステップを踏んで安定な硫酸イオンとなり、それぞれの反応には 2 電子、4 電子、2 電子が関与している。



[酸化還元電位: - 0.72 V(vs. SCE)]



[酸化還元電位: 0.21 V(vs. SCE)]



[酸化還元電位: - 0.07 V(vs. SCE)]

すなわち、硫化鉄は過マンガン酸カリウムにより4つの反応が関与する9電子の反応である。この関係を考慮して硫化鉄含有率を算出する関係式を求める。COD<sub>sed</sub> 値を酸素の分子量で割ることで、酸素の mol 数を算出する。酸素の還元反応に関与する電子4 mol が硫化鉄の酸化反応に関与する電子9 mol に相当することを考慮し、試料中の硫化鉄量を算出する。この過程で算出した硫化鉄量は mg/g 表記であるから、これを g/g 表記に変換するために1,000で割り、100倍することで硫化鉄含有率(%)を算出する。

$$(\text{硫化鉄含有率} / \%) = \frac{(\text{COD}_{\text{sed}} \text{ 値})}{(\text{酸素の分子量})} \times \frac{4}{9} \times (\text{硫化鉄の式量}) \times \frac{100}{1000} \quad (7)$$

COD<sub>sed</sub> 819 mg/g は硫化鉄 1000 mg/g に相当する(硫化鉄含有率 100%)。

Figure 7 をもとに、COD<sub>sed</sub> 値から求めた硫化鉄量を第2y軸に表したものを Figure 13 に示す。3-1.で述べたように、溶出鉄イオン濃度と COD<sub>sed</sub> 値の相関を求めるために引いた直線には切片が存在するが、この切片よりも高い COD<sub>sed</sub> 値を硫化鉄由来のもの、切片よりも低い COD<sub>sed</sub> 値を硫化鉄由来でないものと仮定して硫化鉄量を算出した。すると、Figure 13 の第2y軸のようになる。すなわち、COD<sub>sed</sub> 値で 11.96 mg/g のとき硫化鉄含有量 0 mg/g として表される。



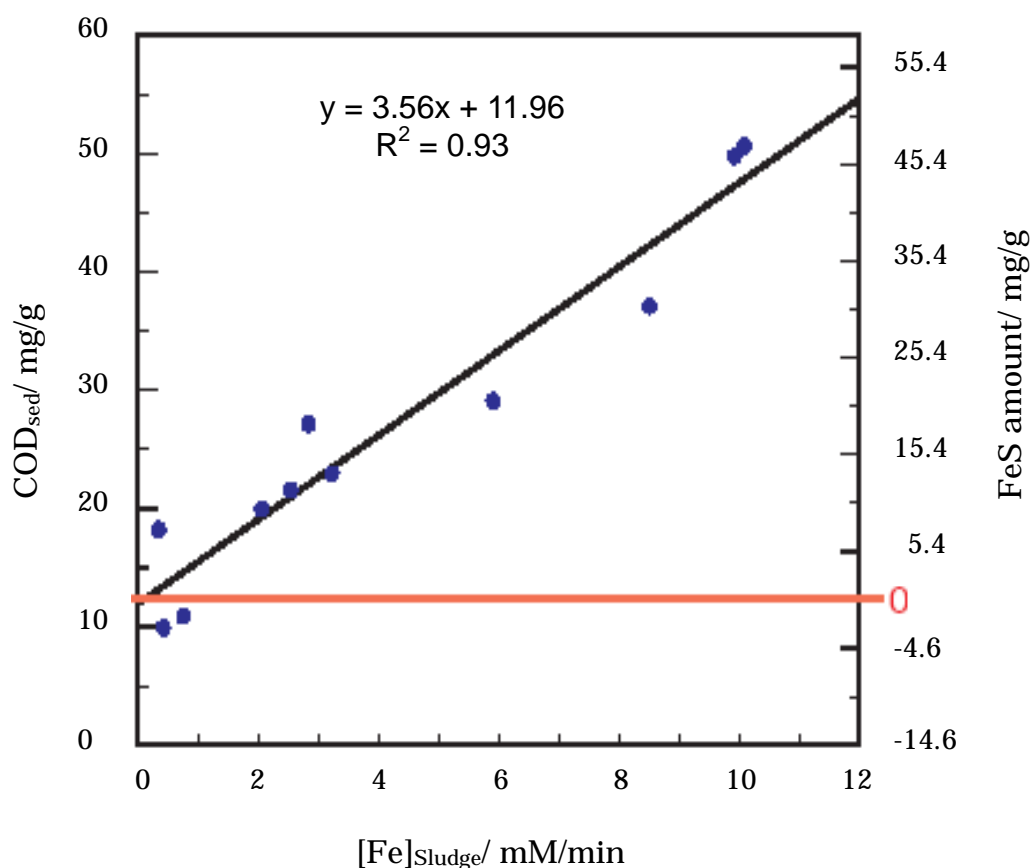


Figure.13 浦ノ内湾(高知県)のデータから算出した溶出鉄イオン濃度と COD<sub>sed</sub>、および硫化鉄含有量の関係.

ここで、Figure 13 の縦軸である COD<sub>sed</sub> 値から(7) 式を用いて硫化鉄含有率を求めることができる。また、横軸である溶出鉄イオン濃度、[Fe]<sub>Sludge</sub> から(6) 式を用いて硫化鉄含有率を求める。この二つの式を用いて算出した硫化鉄含有率のうち、横軸を溶出鉄イオン濃度から検量線を用いて算出した硫化鉄含有率、縦軸を COD<sub>sed</sub> から算出した硫化鉄含有率としてプロットしたものを Figure 14 に示す。

両者のあいだには直線的な相関関係が認められた。そこで、鉄イオン濃度から検量線を用いて算出した硫化鉄含有率と COD<sub>sed</sub> 値から算出した硫化鉄含有率の絶対値について比較した。鉄イオン濃度から算出した硫化鉄含有率が 1.28 % のとき、COD<sub>sed</sub>

値から算出した硫化鉄含有率は 0.98 % となった。以下、鉄イオン濃度を用いて算出した硫化鉄含有率が 1.59 %、2.01 %、6.19 % のとき、 $COD_{sed}$  値はそれぞれ 1.17 %、1.33 %、4.61 % という値を示した。この相関直線の傾きは 1 が理想であるが、Figure 14 の結果は 0.70 である。この 0.3 のずれの理由として、Figure 12 に示した検量線が最適化されていないことが挙げられる。最適化への課題として、硫化鉄を完全に分散させることと、純度の高い硫化鉄を使用することが挙げられる。硫化鉄を完全に分散させるために、分散方法とポリビニルピロリドンの濃度について更なる検討が必要である。また、今回の測定に用いた硫化鉄は低純度、または純度が未測定のものであった。今後、純度の高い硫化鉄を用いての検討が必要である。

Figure 14 の相関直線の傾きは 0.7 であったが、溶出鉄イオン濃度の測定はツイン電極を用いた電気化学分析で行ったものであり、 $COD_{sed}$  の測定は過マンガン酸カリウムを用いた滴定法によって行ったものである。電気化学的手法と滴定法という手法の大きな違いを考慮すると、Figure 14 における x 軸と y 軸のそれぞれに対応する絶対値は比較的良く一致していると言える。このことから固形成分が硫化鉄 100 % に換算して作成した Figure 12 の検量線は底泥試料にも適用できることが分かる。

この結果より、電解酸化により溶出する底泥試料中の鉄イオン濃度は硫化鉄含有率という観点から新しい環境汚染指数として機能する。

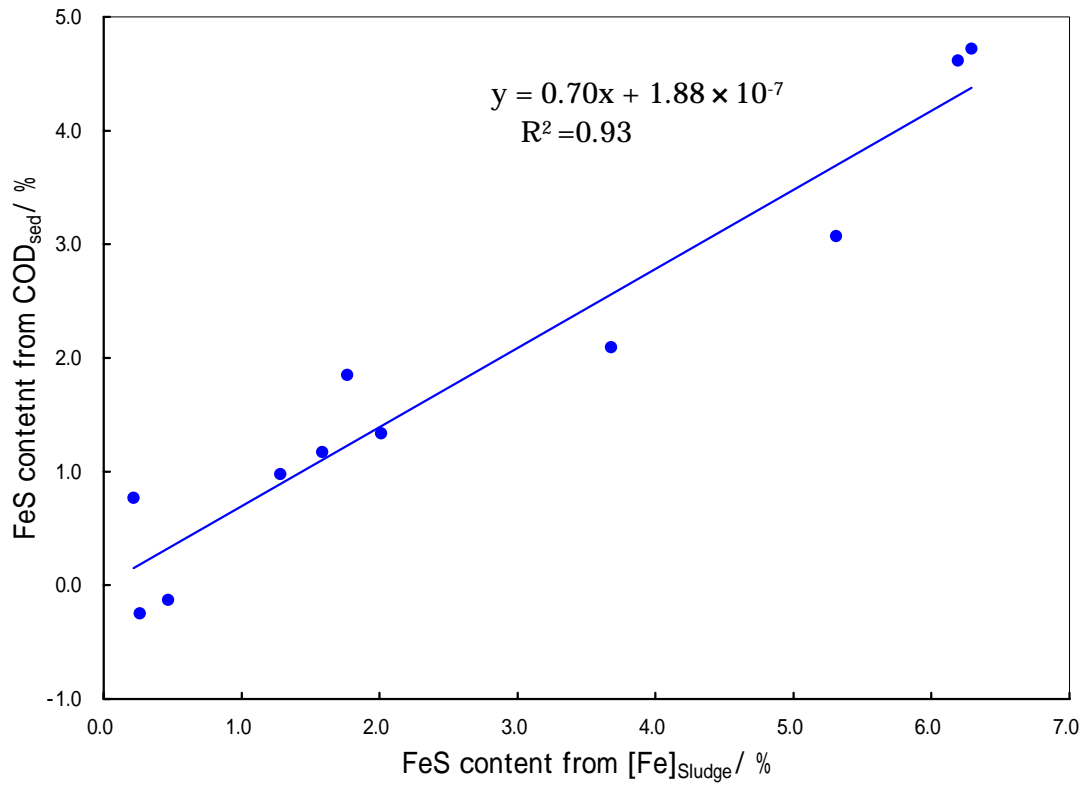


Figure 14. 鉄イオン濃度から算出した硫化鉄含有率と COD<sub>sed</sub> から算出した硫化鉄含有率の関係.

### 3-4. 拡散係数

溶出鉄イオン濃度の検討のほかに拡散係数についての検討も行った。電解酸化時間の変化に伴う  $t_{ex}$ 、および拡散係数の変化について検討を行った。その例を Table 1 に示す。電解酸化時間の増加に伴い  $t_{ex}$  は遅くなり拡散係数も減少することがわかる。

Table 1. 電解酸化時間の変化と  $t_{ex}$ 、 $i_{ex}$ 、拡散係数、および溶出鉄イオン濃度 $[Fe]_{FeS}$  の関係.

**FeS 1.45 wt%**

電解酸化時間 / sec	$t_{ex}$ / sec	$i_{ex}$ / $\mu A$	拡散係数 / $cm^2/sec$	濃度 / mM/min
0	37.5	9.33	4.00E-06	17.64
5	35.5	28.37	4.23E-06	50.77
10	33.6	29.12	4.46E-06	49.32
15	35.2	34.02	4.26E-06	60.36
30	34.7	70.81	4.32E-06	123.84
45	34.4	92.64	4.36E-06	160.62
60	35.1	107.11	4.27E-06	189.50

**FeS 2.12 wt%**

電解酸化時間 / sec	$t_{ex}$ / sec	$i_{ex}$ / $\mu A$	拡散係数 / $cm^2/sec$	濃度 / mM/min
0	32.8	12.78	4.57E-06	21.13
5	32.7	30.46	4.59E-06	50.21
10	32.9	32.72	4.56E-06	54.25
15	32.8	50.60	4.57E-06	83.66
30	33.1	78.35	4.53E-06	130.71
45	35.2	101.17	4.26E-06	179.50
60	36.2	132.93	4.14E-06	242.54

**FeS 2.89 wt%**

電解酸化時間 / sec	$t_{ex}$ / sec	$i_{ex}$ / $\mu A$	拡散係数 / $cm^2/sec$	濃度 / mM/min
0	23.4	25.91	6.41E-06	30.56
5	23.0	47.14	6.52E-06	54.65
10	22.3	66.60	6.73E-06	74.86
15	23.7	83.81	6.33E-06	100.12
30	24.3	105.69	6.17E-06	129.45
45	28.6	139.35	5.25E-06	200.88
60	30.4	226.61	4.93E-06	347.23

この一例として、硫化鉄含有率が 3.6 % の懸濁液で溶出鉄イオン濃度と同時に決定した拡散係数の変化を、横軸を電解酸化時間、縦軸を拡散係数としてプロットしたものを Figure 15 に示す。

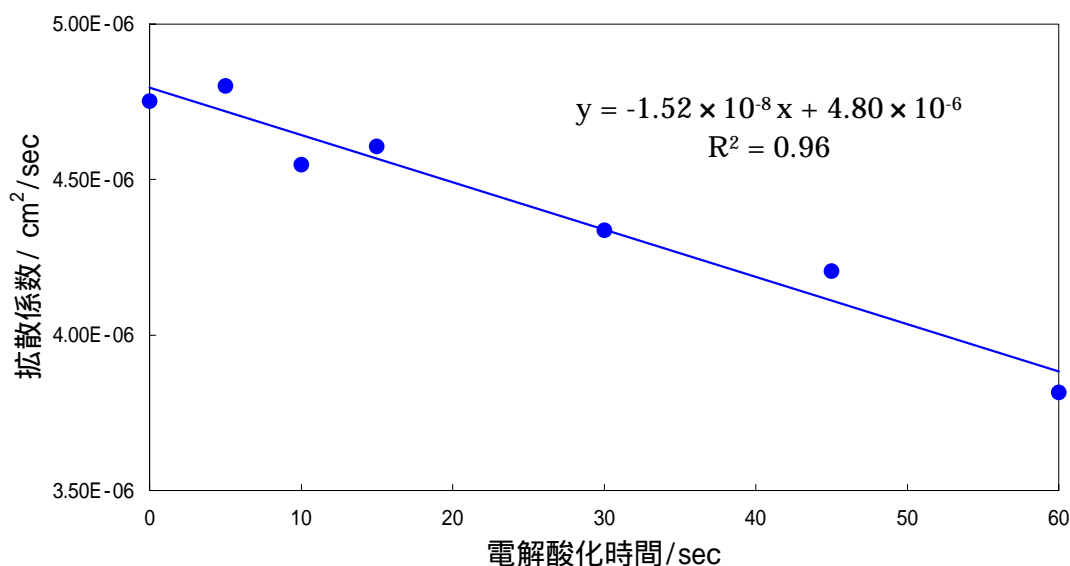


Figure 15. 電解酸化時間と拡散係数の関係.

この傾きについて検討を行ったところ、2 V(vs. SCE)電解酸化を 1 分間行ったものでは約 20 % の減少が見られた。次に、電解酸化時間 1 分間において測定される拡散係数と硫化鉄重量パーセントとの関係について求めたものを Figure 16 に示す。一部例外があるが、硫化鉄の重量パーセントが増加するにしたがって、拡散係数は減少していることが分かる。このように、試料条件および測定条件により鉄イオンの拡散係数は異なっており、ツイン電極による拡散係数と濃度の同時決定法が極めて有効であることが分かる。

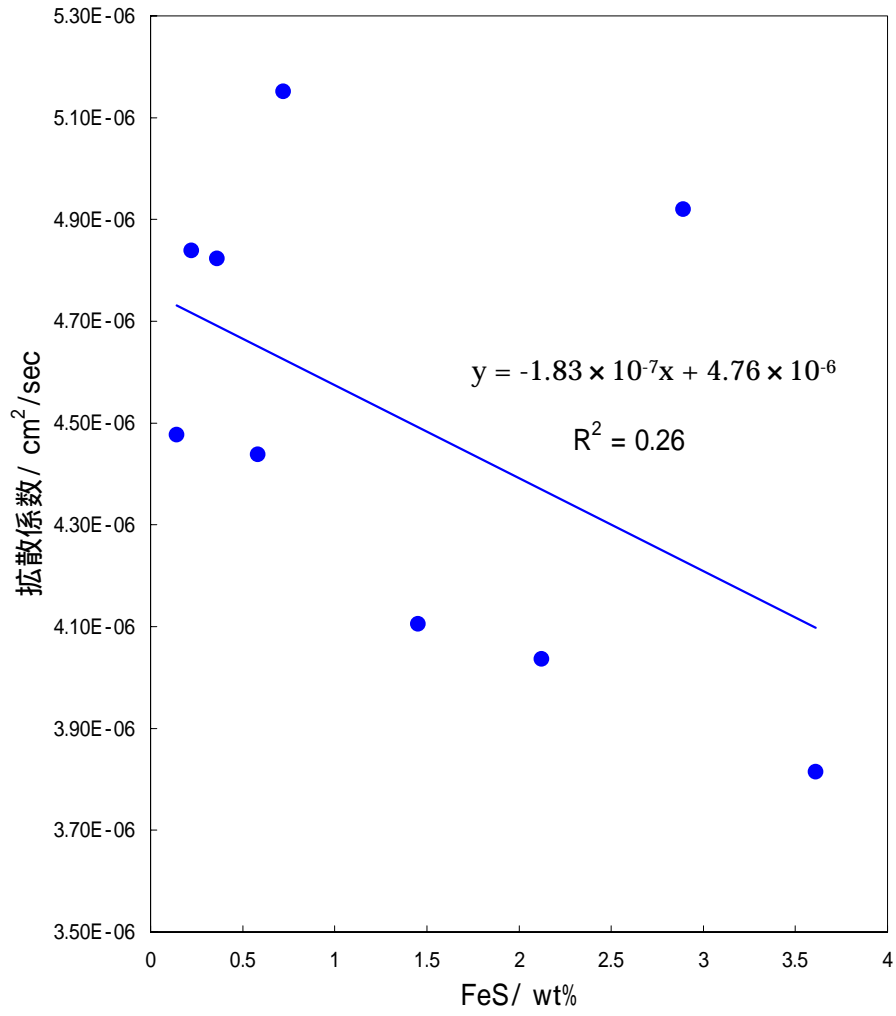


Figure 16. 硫化鉄重量パーセントと拡散係数の関係.

## 第4章 結論

本研究より、底泥試料への電解酸化によって溶出する鉄イオンは硫化鉄由来であることが示唆された。底泥試料において溶出鉄イオン濃度と  $\text{COD}_{\text{sed}}$  との間に直線的な相関関係が認められ、溶出鉄イオン濃度が環境汚染指標として機能する可能性があることが分かった。

硫化鉄の重量パーセントを変化させて調製した試料を用いて溶出鉄イオン濃度を測定したところ、電解酸化時間と溶出鉄イオン濃度、および硫化鉄の重量パーセントと溶出鉄イオン濃度の間にはそれぞれ直線的な相関関係が認められた。これをもとに溶出鉄イオン濃度から懸濁試料中の硫化鉄重量パーセントを算出する検量線として作成したものを Figure 12 に示す。底泥試料の測定結果を用いて底泥試料における検量線の有効性を調査したところ、底泥試料の測定にも適用できると示唆された。すなわち、底泥試料中の溶出鉄イオン濃度を測定することで硫化鉄重量パーセントを算出し、更に硫化鉄含有率を求めることができる。底泥試料中の固形成分量を明らかにすることで、溶出鉄イオン濃度は硫化鉄含有率という観点から  $\text{COD}_{\text{sed}}$  に続く新しい環境汚染指標として機能することが分かった。

現地での速やかなオンサイト測定を可能にするために解決すべき今後の課題には、(1) 固形成分量の簡易測定方法の開発、(2) 検量線の最適化、(3) 他の内湾試料での測定、(4) 分解洗浄が不要なセンサー部の開発、(5) 鉄イオン濃度測定プログラムの作成などが挙げられる。

## 第5章 参考文献

1. 松永勝彦. 海と海洋汚染. 三共出版 (1997)
2. 西條八束. 新編 湖沼調査法. 講談社 (1997)
3. 西條八束. 内湾の環境科学 上巻・下巻. 培風館 (1984)
4. 村上彰男. 赤潮と富栄養化. 公害対策技術同友会 (1976)
5. 環境庁水質保全局水質管理課編. 改訂版底質調査方法とその解説. 日本環境測定分析協会 (1996)
6. 日本分析化学会北海道支部編. 環境の化学分析. 三共出版 (1998)
7. 日本規格協会編. JIS ハンドブック環境測定 1999. 日本規格協会 (1999)
8. 角克宏; 西森沙織; 伊藤隆文; 山下志津香; 古江正興. 日化第 79 回年会. **2001**
9. 角克宏; 山下大介; 伊藤隆文; 古江正興. 四万十・流域圏学会 2001. **2001**, 43
10. 角克宏; 古江正興; 細川隆弘; 小廣和哉; 六車仁志; 吉永勝利; 葛西宏直. 高知工科大学研究報告書プロジェクト研究成果報告 2001. **2001**, 1
11. 角克宏; 山下大介; 日野貴之; 古江正興. 日化第 81 回年会. **2002**, I, 444

本研究について、日化第 82 回年会で発表した。

日野貴之; 山下大介; 角克宏; 古江正興. 「ツイン電極を用いた硫化鉄電解酸化により溶出する鉄イオン濃度の測定とその環境汚染指数としての機能」 日化第 82 回年会. **2002**, 226



## 謝辞

本研究を行うにあたり、終始ご指導ご鞭撻を戴いた高知工科大学環境システムコース 古江正興教授、角克宏助教授に深く感謝申し上げます。また、適切なご助言を戴いた小廣和哉助教授に深くお礼申し上げます。最後に、西森沙織氏、山下大介氏、高橋伸幸氏をはじめ、研究を行っていく上で協力して戴いた古江正興研究室、角克宏研究室の方々に厚くお礼申し上げます。