底質中の硫化物の定量法¹⁾

山根靖弘, 川畑利明

千葉大学薬学部²⁾

Determination of Sulfides in Sediments¹⁾

YASUHIRO YAMANE and TOSHIAKI KAWABATA

Faculty of Pharmaceutical Science, University of Chiba²⁾

(Received February 16, 1976)

Determination of sulfides in sediments is an important indicator for the extent of water pollution, but usual determination method is insufficient in accuracy because of the lability of sulfides. As the error in determination may occur in pretreatment, sulfides have to be stabilized immediately after samples are taken from sediments. Samples were kept stable for 5 days by using hexaamminezinc solution as the pretreatment solution and storing below 5°. The proposed method was satisfactorily applied to the determination of sulfides in sediments, since the recovery and standard deviation of sulfides (in sediments) was 100.1% and 100±8.28%, respectively.

1. 緒 言

近年、人口の大都市集中化および各種産業の発展に伴い、それらの活動の所産である生活污水、産業排水は河川、海域へ流入し、水質が汚濁され BOD 負荷は大となり、水中の DO が消費される。その結果、水質および底質は嫌気の状態になる。

このような嫌気の状態における底質では硫酸イオンは還元されて硫化物を生成する。したがって、硫化水素が発生し、悪臭の原因となったり、また、底質から水中への二次汚染をひき起し、水産業へ影響を与えるなど問題は大きい。このような観点から、底質中の硫化物は汚濁の良き指標となるため、これを量的に明らかにすることは衛生化学的に非常に意義深いものと考えられる。

一方、衛生試験法³⁾における硫化物の定量方法は試料を硫酸酸性下に水蒸気蒸留し、留出する硫化水素をヨウ素滴定にて測定する方法であるが、この方法は操作が簡便で、短時間に行なえるという長所をもち優れたものと言えるが、底質中の硫化物、特に遊離型のものは不安定で好気的条件下にさらされると、たやすく揮散または酸化分解を受け消失してしまうため、サンプリングから6時間以内に分析を行なわねばならないという時間的制約を

受けている。したがって、サンプリング地点が遠く運搬に時間がかかる場合、または6時間以内にも分解する可能性があることなどを考え合わせると、正確さという点で欠点があると思われる。この点を補うためには前処理に十分注意する必要があるものと思われる。

そこで著者らは前処理、すなわち、いかにして試料を安定化するかということに重点をおき、種々の検討を加えた結果、亜鉛アンミン溶液(亜鉛アンミン溶液を Fig. 2-7 および Table I において $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ として示した)と S^{2-} との錯体は非常に安定度が高いということを利用し、これを硫化物の定量に応用したところ良好な結果を得たので報告する。

2. 実験方法

2.1 試薬 亜鉛アンミン溶液: $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 5g を水約 500 ml に溶かし、これに NaOH 6g を水約 300 ml に溶かした溶液を加える。ついで $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 70g をかき混ぜながら加え、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ の沈殿を完全に溶かし、水を加えて 1000 ml とする。

その他の試薬: 全て特級品を使用した。

2.2 装置 Fig. 1 に示すように、内容 300—500 ml のナス型フラスコおよび付属器具を用いた。なお、

1) 日本薬学会第95年会で発表, 西宮, 1975年4月。

2) Location: 1-33, Yqyoi-cho, Chiba-shi (千葉市弥生町1-33)。

3) 日本薬学会編, 衛生試験法注解, 1973, p. 828。

Fig. 1. Apparatus of Distillation of Sulfide

受器の三角フラスコ (E) はガラス毛細管aをゴム管で連結し、交換できるようにする器の末端に毛細管を連結し、受器容量は 200 ml とする。なお、本装置は衛生試験法に準じた。³⁾

3. 定量方法

3.1 前処理 採泥した底質を密閉容器に移しよく混和する。混和した底質 100 ml をメスシリンダーにとり、あらかじめ前処理剤としての 亜鉛アンミン溶液 300 ml を満たした内容 500 ml の硬質ポリエチレン製びんにあけ、別に 50 ml ずつの亜鉛アンミン溶液を用い、先のメスシリンダーに付着した底質を 2 回洗い硬質ポリエチレン製びんの内容に合わせる。よく混和したのち 5° 以下に保存する。

3.2 試験操作 試料をよく振とうし、80—100ml をメスシリンダーにとり、局方No. 32号ふるいでふるい分け、ついでNo. 5Cの濾紙を用いて吸引濾過し、濾紙上の残留物を検体とする。このようにして得られた検体の 2—5g (湿重量) をナス型フラスコ (B) にとり、水 20—30 ml を加えて混和し、受器 (E) に亜鉛アンミン溶液 10 ml を入れ、ガラス毛細管 (a) の先端を同溶液に挿入する。ついで (C) より 2N H₂SO₄ 5 ml を注加したのち、水蒸気蒸留を行い、受器 (E) の内容液が約 90 ml になるまで蒸留を継続する。蒸留が終了したならば受器中のガラス毛細管をはずし受器に入れる。これに HCl 1 ml を加え、直ちに 0.01 N I₂ 溶液 25 ml を加えデンプン試液を指示薬として 0.01 N Na₂S₂O₃ 溶液で残存する I₂ を滴定する。

4. 実験結果

4.1 亜鉛アンミン溶液による S²⁻ の安定性の検討

Fig. 2 は S²⁻ として Na₂S を用い、亜鉛アンミン溶液を安定化剤とし、その比較として各種のアルカリを用いたモデル実験であるが、亜鉛アンミン溶液では S²⁻ を 1

Fig. 2. Stability of Sulfide in Alkaline Media and [Zn(NH₃)₆]²⁺ Solution

- (1): [Zn(NH₃)₆]²⁺ pH 8.9, ○—○
 (2): NaOH pH 12.0, ●—●
 (3): NaHCO₃ pH 8.9, ○—○
 (4): H₂O pH 6.5, ▲—▲
 condition 25°

Fig. 3. Decomposition Rate of Sulfide in Sediment

- (1): [Zn(NH₃)₆]²⁺ pH 8.9, ○—○
 (2): NaOH pH 8.9, ●—●
 (3): H₂O pH 6.5, ▲—▲
 condition 25°

週間安定化できることが解った。

そこで実際の河川の底質を用い、亜鉛アンミン溶液を安定化剤としたモデル実験を行ってみると、Fig. 3 のように H₂O, NaOH 中では極めて短時間に S²⁻ 量は減少しているのに対し亜鉛アンミン溶液を添加した場合は 3 時間安定であることがわかった。

4.2 河川底質への実際的应用

Fig. 3 におけるモデル実験から亜鉛アンミン溶液は実際の河川、海域の底質に対しても応用の可能性があることがわかったので実際に現地処理剤として亜鉛アンミン溶液を用い検討した。その結果を Fig. 4 に示す。こ

Fig. 4. Decomposition of Sulfide in Sediment

- (1): $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ pH 8.9, ○—○
 (2): NaOH pH 8.9, ●—●
 (3): H_2O pH 6.5, ▲—▲
 condition 25°

Fig. 5. Behavior of Sulfide in Sediment at 25°

- (1): $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ pH 8.9, ○—○
 (2): NaOH pH 8.9, ●—●
 (3): H_2O pH 6.5, ▲—▲

の時保存温度は 25° とした。Fig. 4 からわかるように亜鉛アンミン溶液は 8 日間安定化できるが、 H_2O 、 NaOH では、サンプリング時から定量操作までの 6 時間以内に極めて速やかに S^{2-} が消失していることがわかる。この事実から亜鉛アンミン溶液は前処理安定化剤として十分に応用できるものと思われるため種々の底質について検討した。

しかし、検討している間に Fig. 5 に示すように、亜鉛アンミン溶液でも 1 日目までは安定であるが、3 日、5 日目になると S^{2-} 含量が増加する例が見出された。この事実は底質の硫化物が好気的条件下において揮散や酸化を受け消失してしまうという予想を覆す興味ある事実で、実際の底質は化学的考察からだけでは理解し得ない複雑な反応を呈するものと思われる。

この現象は 25° で保存すると硫酸還元菌の作用により底質中の硫酸イオンが還元されて S^{2-} を生成するものと

Fig. 6. Time Course of Sulfide Amount in Sediment at 5°

- (1): $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ pH 8.9, ○—○
 (2): NaOH pH 8.9, ●—●
 (3): H_2O pH 6.5, ▲—▲

Fig. 7. Stability of Sulfide in Sediment treated with $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ Solution and Alkaline Media

- (1): $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ pH 8.9, ○—○
 (2): NaOH pH 8.9, ●—●
 (3): H_2O pH 6.5, ▲—▲
 condition 5°

著者らは推定し、次に保存温度を検討することにした。

4.3 保存温度の検討

S^{2-} の増加という現象が微生物の活動によるものとするれば、保存温度を下げるということは非常に効果的であると思われる。

そこで、Fig. 5 において増加のみられた底質を用い、保存温度を 5° としたモデル実験を行ってみると Fig. 6 に示したように S^{2-} の増加はみられず、亜鉛アンミン溶液では 5 日間安定であった。しかし、 NaOH 、 H_2O では 1 日目で、すでに 5—6 % の分解がみられ、3 日、5 日目とさらに分解し不安定であることがわかった。

このことから他の底質について、亜鉛アンミン溶液で現地処理し、保存温度を 5° とすると 5 日間安定であることを確認した。その例を Fig. 7 に示した。

4. 4 亜鉛アンミン溶液 および 底質 からの S^{2-} の回収率

亜鉛アンミン溶液を S^{2-} の現地処理剤として用いた場合、捕集された S^{2-} の回収率が問題となってくる。

そこで亜鉛アンミン溶液 10ml に S^{2-} として 1.058 mg を含む Na_2S 溶液を添加し、10 回にわたる回収実験を行い、その結果を Table I に示したが、平均回収率が 98.3 %、相対標準偏差が 100 ± 4.03 % であった。さらに乾泥 1 g あたり 6.860 mg の S^{2-} を含む 実際の底質に 1.058 mg の S^{2-} を添加し、同じく 10 回にわたり回収実験を行ったところ、平均回収率が 100.1 %、相対標準偏差が 100 ± 8.28 % という良好な結果が得られた。

相対標準偏差において、底質からの回収率におけるものが亜鉛アンミン溶液からのものより大きいのは底質自体の不均一性によるものと思われるが、実際の定量に際しそれほど問題はないと思われる。

5. 考 察

以上の結果から、底質中の硫化物は 6 時間以内にもかなり分解消失するが、亜鉛アンミン溶液を現地処理剤として前処理したものは、その消失がほとんどなく安定化できることがわかった。

したがって、亜鉛アンミン溶液を現地処理剤として使用することにより 25° で保存すれば 1 日、5° で保存すれば 5 日間安定化でき、従来の方法により正確さをもたせ、また、6 時間以内に分析しなければならないという煩雑さを改善したものと思われる。

TABLE I. Recovery Test of Sulfide

No.	From $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$ solution	From sediment
1	98.0 %	105.9 %
2	98.0	89.6
3	95.0	89.6
4	95.0	108.9
5	103.9	113.3
6	90.5	104.4
7	99.5	97.0
8	100.9	91.0
9	99.5	101.4
10	102.5	100.0
$\bar{x}$	98.3	100.1
c. v	100 ± 4.03	100 ± 8.28

sulfide content in sediment: 6.860 mg/g (dry base)
sulfide added to sediment and $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$ solution:
1.058 mg

なお、25° における保存法として殺菌剤などの保存剤を加えいろいろ検討したが、保存剤による定量妨害などがみられ、十分な効果が現われなかった。したがって、現在のところ 5° 以下に保存しておくことが最良と思われる。

謝辞 本研究に対し、有益な御助言を給わった大阪府公害監視センターの永井迪夫氏に厚く謝意を表するものである。