

堆積物中における溶存硫化物簡易測定 のための間隙水採取法

山本 千裕¹・小塩 和輝²・野口 寛³・山崎 惟義⁴

¹正会員 NPO 法人 日本環境監視協会 (〒 810-0041 福岡市中央区大名 1 丁目 2-15)

E-mail: wolfram74@jcom.home.ne.jp (Corresponding Author)

²株式会社 ENJEC (〒 815-0075 福岡市南区長丘 3 丁目 1-18)

E-mail: koshio@enjec.com

³株式会社 ENJEC (〒 815-0075 福岡市南区長丘 3 丁目 1-18)

E-mail: noguchi@enjec.com

⁴フェロー会員 NPO 法人 日本環境監視協会 (〒 810-0041 福岡市中央区大名 1 丁目 2-15)

E-mail: yama@fukuoka-u.ac.jp

干潟などにおける環境汚染の指標として酸揮発性硫化物 (AVS) が広く使われている。しかし、AVS には硫化鉄などに由来する難溶性の結合硫化物が大量に含まれており生物に対する環境評価の尺度として問題があるとされる。一方、堆積物間隙水に含まれる溶存硫化物は酸素の存在下で不安定であり測定のためには技術や設備を要することから測定例は多くない。著者らは大気中の酸素の影響を軽減しながら堆積物に含まれる間隙水を採取する方法を発明 (特許 6467577 号) し、市販の簡易分析キットと組み合わせて溶存硫化物を現場で簡易に測定する方法を考案した。本方法の精度、再現性を検証したうえで博多湾などで測定を重ねた結果、本法による溶存硫化物測定は硫化水素生成や貧酸素水発生などの環境悪化を反映する有効な環境指標となることが示唆された。

Key Words: dissolved sulfides, sediment, pore water, AVS

1. はじめに

硫化水素や硫化イオンなどの硫化物は酸素の欠乏した富栄養化環境での堆積物中において硫酸塩還元菌の働きによって生成される¹⁾ことから環境悪化の指標として重要とされている。水産にかかる水域環境分野では硫化物の尺度として酸揮発性硫化物 (AVS) が指標として広く用いられ、水産用水の基準値²⁾にも掲げられている。しかし、後述するように AVS は硫化鉄などに由来する結合硫化物が大部分を占めている。このような結合硫化物は溶解度積が極めて小さい³⁾ことからほとんど水に溶けず、生物の生息に及ぼす影響を評価する尺度としては適切ではないことが指摘されてきた⁴⁾。一方、堆積物中の溶存硫化物測定は、必要性は認識されているものの測定例は多くない。公定法 JIS K 0102⁵⁾などによる溶存硫化物の分析では装置構成や手順が複雑であり多数の試料を処理するには不向きであることが理由である。筆者らは堆積物の溶存硫化物の測定を特別な技術を必要とせず現場で迅速に結果が得られることを目的として開発を行い、多くのフィールドでの測定を重ねてきた。本研究ではこの手法についての評価を行うことを目的とし、さらに従来の AVS と溶存硫化物の相違を検討するために博多湾を中心としたフィールドにおいて両者の計測を実施した。

2. 材料・方法

(1) 堆積物等間隙水の採取

a) 間隙水採取ピペット (特許第 6467577 号)

5号C定量濾紙を撥水処理して矢じり状に加工したろ過部を、使い捨てのポリエチレン製ピペットの先端に取り付けたものを製作した (図-1上)。本ピペットに窒素ガスを充てん後ガスバリア性のラミネート袋に一点の標準使用本数5本ずつを脱酸素剤とともに封入し、使用直前に開封することにより酸素の影響を少なくする工夫を行った (図-1下)。開封前ピペットの無酸素状態は酸素検知剤 (感度0.1% O₂) を同封することにより確認した (図-1下)。

b) 本ピペットの特徴

吸引力が70~100hPaと弱いため、目詰まりを起こしにくい。また、ある程度目詰まりを起こすことによりポアサイズが小さくなりヘドロのような粒子の細かい堆積物からも清澄な間隙水が得ることができる特徴を有する。

c) 使用方法

使い方は目的とする試料 (地盤) にろ紙部を挿入してスポイト部を潰して陰圧をかけることにより濾過された間隙水を採取する (図-2)。本ピペットは砂地など空隙の多い試料では採水困難なことがある。この場合、

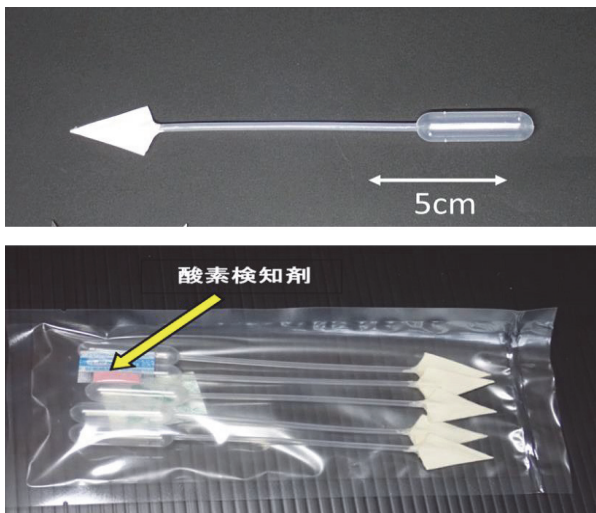


図-1 間隙水採取ピペット



図-2 干潟での間隙水採取

筆者らは試料を容器に取り振動を与えることにより間隙水を浸み出させて採水する工夫を行っている。採取量はピペット一本当たり 1.5 mL~2 mL である。採取した試料は採取ピペットの濾紙部分を切断して取り出し、次に示す簡易分析キットを用いて測定を行う。

(2) 簡易分析方法

簡易分析法は測定範囲 0.1~5 ppm で海水でも使用可である簡易キット（共立理化学研究所 WAK-S）を選択した。当該方法は JIS K 0102⁵⁾ に規定されているメチレンブルー法の変法である。必要とされるサンプル量は 1.5 mL でピペットから取り出したサンプルに第一試薬を加え、次に発色試薬を充填したパックに吸引して発色反応を起こさせる。測定上限濃度を超える試料については定量マイクロピペットとメスフラスコを用い酸素を含まない水で試料を希釈し測定結果に希釈倍率を乗じて測定値とした。分析操作中の大気酸素の影響をさけるためサンプル取り出しからパック吸引操作完了まで 30 秒以内で実施した。

(3) 精度の検定

a) 本ピペット使用の影響

ヨウ素滴定法により濃度を検定した 1000 ppm の硫化ナトリウム水溶液を酸素を含まない水で希釈し S^{2-} 濃度で 0.1, 0.5, 1.0 ppm の 3 段階に濃度調整した検液を化学用海砂（林純薬工業製）に含侵させ本ピペットにより間隙水として採取して簡易キットで発色させたもの（ピペット使用区）と検液を直接簡易キットで発色させたもの（対照区）を島津製 UVmini-1240 分光光度計にて純水をブランクとして波長 670 nm でそれぞれの濃度につき 8 回実施し吸光度を算出し本ピペットによる分析値への影響を検討した。

b) 比色カードの読み取り精度

前述した硫化ナトリウム水溶液を希釈して比色カードに示された濃度の検液を作成し簡易キットで発色させ複数の調査者によって屋外自然光の下で濃度を判定した。測定時に比色カードの中間の色調を示す場合は上下の値の平均値を測定値とした。また、後述する黒門川測定現場においては同一試料を用いて携帯型吸光度計（共立理化学研究所ラムダ 9000 型、以下携帯型吸光度計と略）により吸光度から濃度を算出し比色カードの読みと比較した。また携帯型吸光度計の精度を確認するためラボ用の吸光度計（島津 UVmini-1240 分光光度計、以下ラボ用と略）を用いてメチレンブルー（三水和物）水溶液によるクロスチェックを実施した。

(4) 既往の研究・技術との比較

間隙水硫化物測定の既往研究として菅原ら⁶⁾の開発した方法が広く使われている。本研究では福岡市東区の干潟 8 地点で本法と菅原らによる方法（以下菅原法と略）で同一地点の間隙水溶存硫化物の測定を行い測定結果の比較を行った。

(5) フィールドでの測定

a) 博多湾奥部における測定

貧酸素水発生が頻発する福岡市早良区百道浜沖の博多湾奥部（図-3 上）において 2017 年 11 月、2019 年及び 2020 年 10 月の 3 回延べ 74 地点の測定を実施した。項目は本法による溶存硫化物、AVS および泥温である。間隙水はエクマンバージ採泥器（20 cm 角）を用いて採取した堆積物の約 5 cm の深さから採取した。また AVS は堆積物を冷蔵して持ち帰り、検知管法（ヘドロテック S330 硫化物キット）にて測定し 110 °C、2 hr 乾燥法によって求めた含水率を用いて干泥 1 g 当たりの値を算出した。さらに 2020 年 10 月の調査では鉄含有量との



図-3 博多湾(上)及び黒門川調査点(下)

表-1 本ピペットによる影響

	0.1ppm		0.5ppm		1.0ppm	
	ピペット使用区	対照区	ピペット使用区	対照区	ピペット使用区	対照区
平均	0.17	0.15	0.74	0.66	1.58	1.31
標準偏差	0.02	0.01	0.05	0.03	0.08	0.08
変動係数	0.09	0.05	0.07	0.04	0.05	0.06

表-2 吸光光度計変動係数比較

	1ppm	2ppm	4ppm	8ppm
携帯型	0.17	0.06	0.02	0.01
ラボ用	0.07	0.00	0.01	0.01

関係を検討するため上記項目に加えフレーム原子吸光法(日立 Z-2000 原子吸光光度計)により全鉄の分析も実施した。

b) 黒門川における季節変動の調査

溶存硫化物の季節変動をみるため、福岡市中央区大濠公園の人工湖から博多湾に流入する黒門川調査点6定点(図-3下)において2018年7月から2019年7月までの大潮の干出時に各季節ごとに全7回、延べ42定点について本法による溶存硫化物と前述の方法でAVSを測定し測定値の季節変化を比較した。

3. 結果及び考察

(1) 精度の検定

a) 本ピペット使用の影響

試験区及び対照区による吸光度を表-1に示した。ピペットを使用した区で低濃度では対照区に比べやや変動が大きいものの1ppmではほぼ同等となった。変動係数はいずれの場合も0.1以下でありピペットの使用が測定に大きな影響を及ぼすことはない判断された。



図-4 既知濃度硫化ナトリウム液による発色

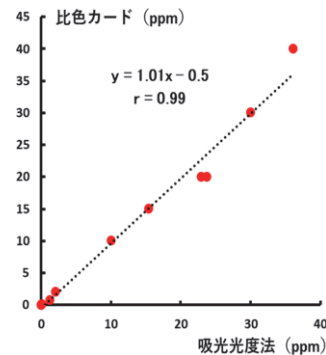


図-5 比色カードと携帯吸光光度計による測定値比較

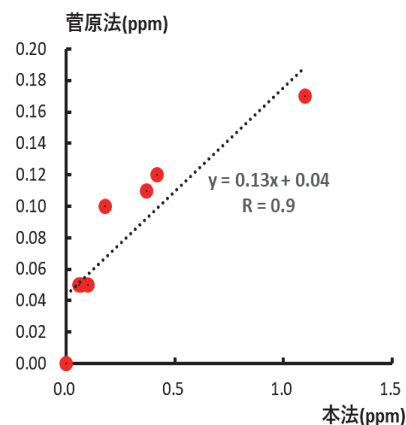


図-6 菅原法と本法による測定値比較

b) 比色カード読み取り精度の検討

カードに示された色調は視覚的によく一致し個人差もなかった(図-4)。黒門川測定現場実施した現場サンプルでの携帯型吸光光度計と比色カードによる比較では0.99という高い相関係数を示した(図-5)。しかし比色カードの読み取りは個人差や測定環境などの影響を受ける。特に低濃度サンプルでは誤差が生じやすいため低濃度の硫化物測定を目的とする場合は吸光光度計の使用が望ましい。メチレンブルー溶液を用いた携帯型吸光光度計とラボ用吸光光度計との比較では1ppmでは携帯型のばらつきが大きいですが2ppm以上では携帯型でも変動係数が0.6以下となった(表-2)。2ppmのメチレンブルー溶液は計算上約0.15ppmの硫化物に相当することから簡易キットの定量下限である0.1ppm以

上の試料であれば、携帯型であっても現場では使用に耐えるものと考えられる。

(2) 既往の研究・技術との比較

8 定点の溶存硫化物測定値は菅原法と本法では同じ傾向を示し相関係数は 0.9 であった(図-6)。但し測定値に関しては本法による測定値の方が数倍高く算出された。本法が間隙水そのものが分析対象であるのに対し、菅原法では水で抽出した試料を分析対象とすること。また試料処理や分析方法も大きく異なる。分析対象や分析方法が異なればある程度分析結果が異なることは想定されたがこのような差が生じた理由については不明である。

(3) 本法によるフィールドでの測定例とその評価

a) 博多湾奥部水域水平分布

測定結果を表-3、溶存硫化物と AVS の水平分布を図-7 に示した。溶存硫化物は 2017 年、2018 年は A1～A8、B1～B5 の沿岸に近い調査点で高濃度となる傾向があった。2020 年は E4、D5、A7 などの樋井川の澁筋な

表-3 博多湾調査点測定結果 (-: 欠測)

地点	2017/11/27			2019/10/15			2020/10/20			
	溶存硫化物	AVS	泥温	溶存硫化物	AVS	泥温	溶存硫化物	AVS	泥温	全鉄
	ppm	mg/g	℃	ppm	mg/g	℃	ppm	mg/g	℃	mg/g
A1	-	-	-	-	-	-	2.0	1.7	21.7	42.7
A2	-	-	-	0.3	0.8	21.9	0.5	0.8	21.8	36.2
A3	0.5	1.6	15.8	10.0	1.5	21.9	0.1	0.7	21.9	40.9
A4	-	-	-	0.5	0.6	21.9	0.1	0.4	21.3	39.5
A5	0.5	0.5	15.5	0.2	0.5	22.1	0.1	0.2	21.2	28.1
A6	-	-	-	2.5	0.7	21.9	4.0	0.6	21.3	39.8
A7	0.7	1.0	16.2	0.5	1.0	22.3	10.0	0.9	21.3	37.6
A8	-	-	-	-	-	-	0.3	0.5	20.9	18.9
B1	ND	0.1	13.5	0.3	0.5	22.2	0.3	0.2	21.4	35.9
B2	0.2	0.6	13.5	2.5	0.5	22.5	0.2	0.5	21.1	42.5
B3	0.1	0.2	14.2	4.0	0.6	22.7	0.3	0.8	20.9	44.6
B4	5.0	0.1	14.2	20.0	1.4	22.5	3.0	0.9	20.9	42.5
B5	1.5	0.8	14.0	2.5	0.6	22.4	2.5	0.7	20.9	31.5
C1	0.3	0.1	15.3	0.4	0.5	22.1	0.3	0.3	21.5	37.2
C2	0.1	0.3	15.2	0.1	0.3	22.2	0.2	0.6	21.3	42.4
C3	ND	0.3	14.8	4.0	0.7	22.5	0.2	0.3	21.2	41.5
C4	ND	0.3	14.6	0.1	0.3	22.4	2.0	0.5	21.1	28.6
C5	0.1	0.2	14.7	0.2	0.6	22.4	1.5	0.8	20.9	35.7
D1	ND	0.1	15.7	0.2	0.2	22.2	0.3	0.2	20.9	36.1
D2	ND	0.3	16.0	0.2	0.3	21.5	0.1	0.3	20.5	34.0
D3	ND	0.9	15.5	0.2	0.4	21.8	0.1	0.2	20.6	28.9
D4	ND	0.5	15.9	0.1	0.5	22.1	0.4	0.6	21.1	41.9
D5	1.3	0.3	15.4	0.2	0.5	21.8	2.5	0.5	21.2	42.1
E1	-	-	-	0.5	0.4	22.1	0.2	0.2	20.9	39.9
E2	-	-	-	0.2	0.4	22.1	0.5	0.3	20.9	38.0
E3	-	-	-	0.1	0.2	22.1	0.5	0.4	21.2	38.4
E4	-	-	-	1.5	0.2	21.9	2.0	0.5	20.6	44.9
R1	-	-	-	5.0	1.6	21.7	7.0	2.0	21.9	39.9
R2	-	-	-	1.0	1.5	22.3	10.0	2.8	21.8	38.0

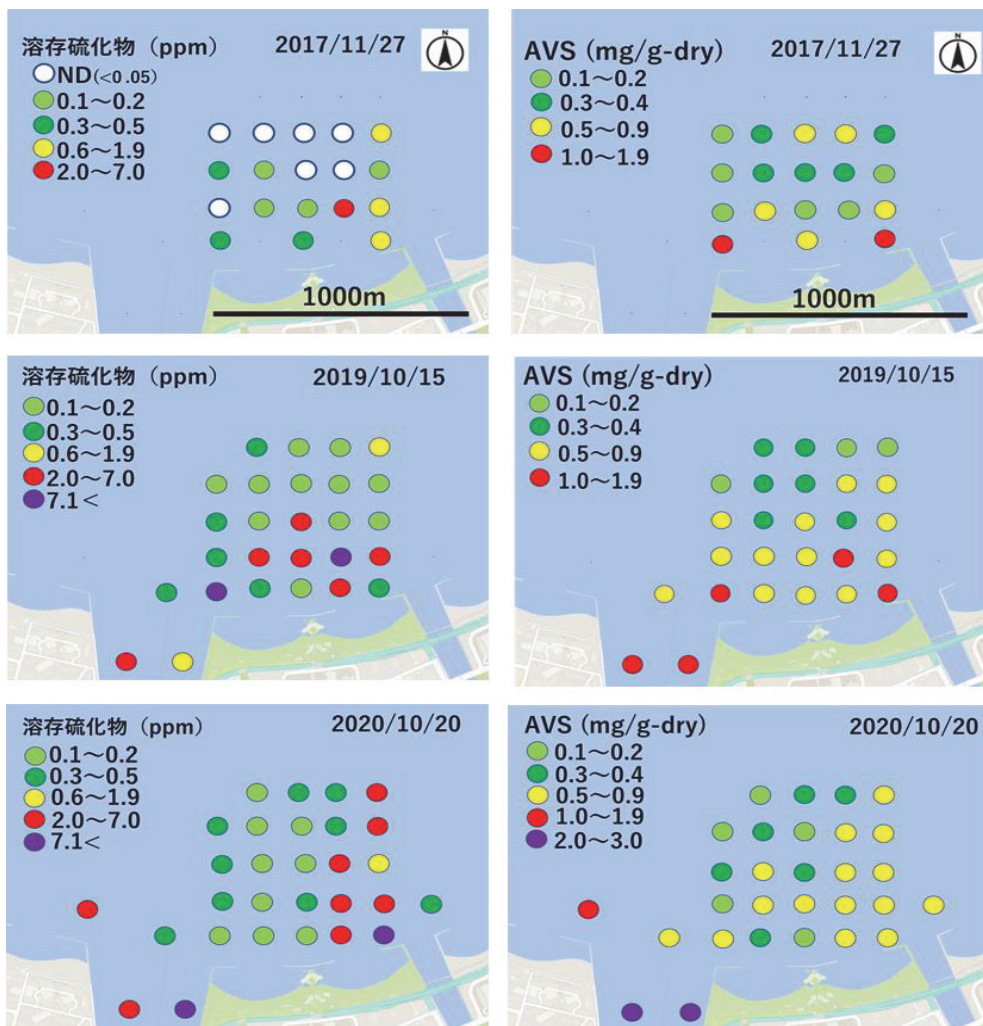


図-7 博多湾奥部堆積物の溶存硫化物及び AVS の分布

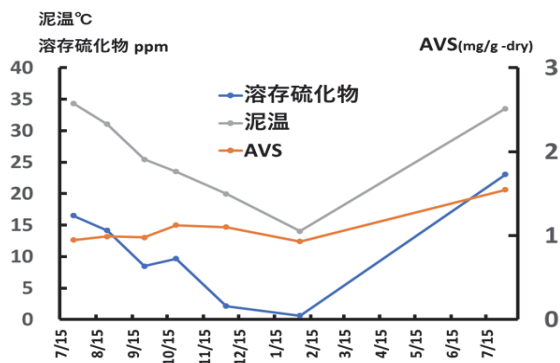


図-8 黒門川調査点における季節変動

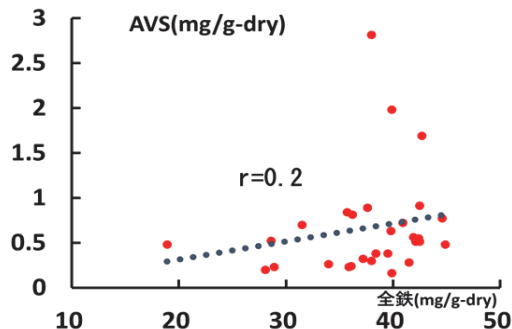


図-10 AVS と全鉄の関係 (n = 29)

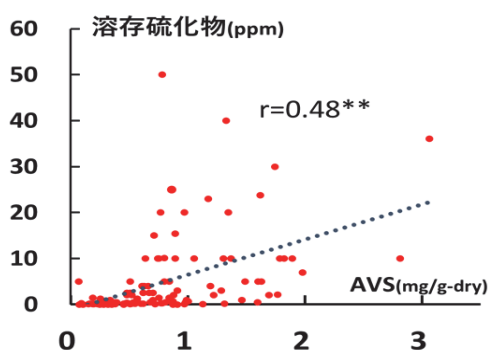


図-9 AVS と溶存硫化物の関係 (n = 116)

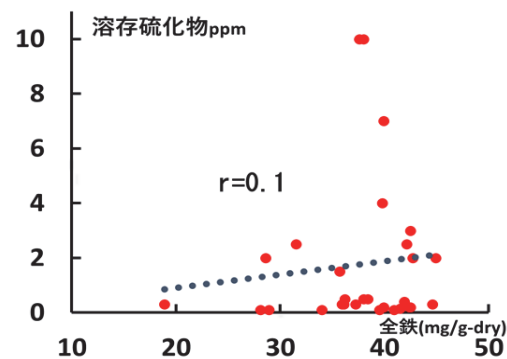


図-11 溶存硫化物と全鉄の関係 (n = 29)

どで高濃度となる傾向があった。AVS でも類似の傾向を示したが溶存硫化物ほど明瞭な傾向はみられなかった。硫酸塩還元菌は複数の菌種で構成される混合系でほとんどすべての有機物を利用できるとされている⁷⁾このことから有機物の量が多い地点では硫酸塩還元菌の活動も促進されることにより高濃度の地点が存在したものと考えられる。2017年の平均底泥温度は15.0℃に対し2019年、2020年ではそれぞれ22.1℃、21.2℃であった。後述するように硫酸塩還元菌の活動は温度の影響を強く受ける。2017年は測定時期が他の2回に比べ約1か月遅く7℃近く温度が低かったことが不検出が多かった理由と考えられる。

b) 黒門川における溶存硫化物の季節変動

6定点の平均値の変動において溶存硫化物の濃度変動はほぼ泥温の変動に連動している一方、AVSではこの傾向はほとんど見られなかった(図-8)。AVSでは後述するように大部分が比較的安定した結合硫化物で占められていることから温度変化の影響が小さかったことが考えられる。この調査点は博多湾からの海水と上流からの淡水が混和する場所で底泥が著しくヘドロ化し、夏季干出時には直射日光により40℃近くまで表面泥温が上昇する。多くの硫酸塩還元菌は28~30℃、あるいは37℃が最適増殖速度とされている⁸⁾ことから硫酸塩還元菌の活動は夏季に活発になり冬季には衰退する。

溶存硫化物濃度が泥温に連動しているのは硫酸塩還元菌の活動を反映しているものと考えられる。AVSは翌年7月になると再び上昇していることから溶存硫化物の変化にゆるやかに追従し長期的な汚染の履歴を反映するものと考えられる。

c) AVS と溶存硫化物の関係

博多湾奥部調査及び黒門川調査点の延べ116点におけるAVSと溶存硫化物の相関を図-9に示した。AVSと溶存硫化物濃度には有意の相関性はあるものの強くない。測定結果からAVSに占める結合硫化物の割合は116点の平均で98.5%と算出され、溶存硫化物は1.5%に過ぎなかった。116点におけるAVSの変動係数は0.8、溶存硫化物の変動係数は1.8であった。AVSは比較的安定した結合硫化物が大部分を占めているのに対し、溶存硫化物は不安定で温度や有機物負荷などの変動を鋭敏に反映することが理由と考えられる。

d) 鉄分との関係

2020年10月に実施した博多湾調査点での堆積物の全鉄分量は表-3に示したとおり19~45 mg/g-dryであった。全鉄含有量とAVS、溶存硫化物の関係は図-10及び図-11に示したように両者には相関性が見られなかった。前述のようにこの地域においてAVSは結合硫化物が大部分を占めており、結合硫化物のすべてを硫化鉄(II)であると仮定して計算しても硫化鉄(II)として存在

している鉄分は全鉄の約3%程度であることがこの結果から算出された。全鉄には硫化物と無関係の鉄も含まれるが二硫化鉄の存在も無視できない。硫化鉄(II)は二硫化鉄に変化し環境中に蓄積されることが指摘されている^{9),10)}。二硫化鉄は難溶性¹¹⁾のためAVSとしては検出されないことからAVSを評価するときは鉄硫化物の化学種についても注意を払う必要があると考えられる。

4. おわりに

東京湾では貧酸素や青潮の発生と海底堆積物中の溶存硫化物の動向は密接な関連がある一方AVSとは関連が少ないことが報告されている⁴⁾。溶存硫化物は貧酸素環境で生成し有酸素環境では容易に消滅する不安定な成分である。その測定値は短期的な環境状況を反映する指標と考えられる。溶存硫化物の変動を積極的にAVSで代用することは避けるべきである¹²⁾とする指摘もある。本方法の問題点としては未知の干渉物質が混入する可能性がある間隙水を直接分析することに対する信頼性の問題がある。筆者らは本報告以外に実施した多数の測定結果からは大きな誤差をもたらす干渉成分は少ないと考えているが、より確実な分析法にするため現場で硫化亜鉛などに固定するなどの更なる改良を重ねる予定である。

謝辞: この研究に多大なご支援を頂いた株式会社 EN-JEC 代表取締役 故 津村英介氏に深い感謝の意を表す。

参考文献

- 1) 古坂澄石: 特集「酸性硫酸塩土壌」, 硫酸還元菌, アーバンクボタ, Vol. 25, pp. 32-41, 1986.
- 2) 日本水産資源保護協会: 水産用水基準第8版, 2018年版, pp. 4-6, 2018.
- 3) 化学便覧(基礎編): 12 分析化学, p. 1338, 1966.
- 4) 金谷 弦, 中村泰男, 東 博紀, 牧 秀明: 都市沿岸海域の底質環境劣化の機構とその底生生物影響評価に関する研究(特別研究), 国立環境研究所プロジェクト報告, 106号, pp. 1-8, 2013.
- 5) 経済産業省: 工場排水試験方法(JIS K 0102), pp. 126-128, 2013.
- 6) 菅原庄吾, 坂本達也, 鮎川和泰, 木元克則, 千賀有紀子, 奥村稔, 清家泰: 砂泥堆積物中溶存硫化物の簡便な現場抽出/吸光度定量及びその有明海北東部堆積物への応用, 分析化学, Vol. 59, No. 12, pp. 1155-1161, 2010.
- 7) 井上雄三(編): 安定型最終処分場における高濃度硫化水素発生機構の解明ならびにその環境汚染防止対策に関する研究, 国立環境研究所研究報告 第188号, (独) 国立環境研究所, pp. 6-7, 2005.
- 8) 松井三郎, 立脇正弘: 硫酸塩還元菌, 環境技術, 環境技術学会, Vol. 18, No. 4, pp. 25-30, 1989.
- 9) 松尾基之: 多摩川底質中の硫酸還元菌による硫化鉄化合物生成と悪臭低減に関する研究, 研究助成・学術研究, Vol. 34, No. 250, pp. 1-10, とうきゅう環境浄化財団, 2006.
- 10) 浅岡聡, 青山克己, 片山真祥, 稲田康宏: 閉鎖性水域の堆積物の鉄・マンガンの化学形態と堆積物間隙水中の硫化イオン濃度の関係, 立命館大学先端研究施設共用促進事業報告書, R1250, 2012.
- 11) 松本健: 難溶解性物質の分解法, ぶんせき 2002-2, pp. 61-62, 公益財団法人日本分析化学会, 2002.
- 12) 菅原庄吾, 坂本達也, 鮎川和泰, 木元克則, 千賀有紀子, 奥村稔, 清家泰: 有明海北東部タイラギ漁場における海底堆積物中溶存硫化物の経月変化, 陸水学雑誌, Vol. 73, pp. 23-30, 2012.

(Received May 13, 2021)
(Accepted January 17, 2022)

PORE WATER SAMPLING METHOD FOR SULFIDE MEASURING IN SEDIMENT

Chihiro YAMAMOTO, Kazuki KOSHIO, Hiroshi NOGUCHI
and Koreyoshi YAMASAKI

The concentration of sulfide contained in the bottom sediment is important as an indicator of environmental pollution in enclosed coastal seas. Acid-Volatile sulfide (AVS) is widely used as an index of this sulfide concentration in Japan. However, AVS contains a large amount of sparingly soluble bound sulfides that have little effect on living organisms. Therefore, it is considered that the accuracy is low as an environmental index for evaluating the effect on living organisms. On the other hand, there are few measurement examples of dissolved sulfide because it is difficult to collect and analyze many samples in short time. We have devised a method to easily collect pore water from sediments and analyzing the dissolved sulfides contained in this pore water. The accuracy of this analysis method was examined and it was confirmed that sufficiently practical measured values could be obtained. As a result of comparing dissolved sulfide with conventional AVS at the survey site of Hakata Wan enclosed coastal sea by this method, it was found that the dissolved sulfide concentration is a highly independent index different from AVS and is an effective index for evaluating environmental pollution.