

水中の硫黄コロイドの定量に関する検討

山守英朋

Study on Determination of Colloidal Sulfur in Water

Hidetomo Yamamori

河川の感潮域で観察される白濁成分の定性試験を SEM-EDX 分析により行ったところ、硫黄コロイドであることが分かった。そこで、水中の硫黄コロイドの定量方法について検討を行った。一般に硫黄コロイドの粒子径は $0.001\mu\text{m}\sim 0.1\mu\text{m}$ 程度といわれているが、孔径 $0.1\mu\text{m}$ 未満のメンブレンフィルターであればフィルター上に 99%程度硫黄コロイドを捕捉できることが確認できた。

はじめに

名古屋市内を流れる河川の感潮域において、青潮や悪臭が問題となっている¹⁻⁵⁾。これは、水源が乏しいことに加え、汚濁物質の流入負荷が大きく河床にヘドロが堆積していること、河床が海面より低く海水が常時侵入しており、満潮時にはさらに上流まで遡上していることが関係している。そのため、比重が重い海水が河床に存在し、そこで底質により酸素を奪われ、貧酸素水塊が生成している。これが潮の干満とともに、河川表層に露出したり、溶存酸素が存在する淡水と接触したりすることで、青潮や悪臭を生成していると考えられる。

青潮は、水中の硫化物イオンが酸化されて、硫黄コロイドを生成することで発生し、水の自然浄化機構の一種ともいえる。しかし、市民目線では、灰緑色の水が流れており、どこかの工場が不法に排水を河川に流していないかと不安になり、通報されることも少なくない。

著者は、過去の感潮河川調査¹⁻⁵⁾において、この白濁原因物質を特定し定量することで、青潮の生成機構等の解明を目指し調査を行ってきた。ここでは青潮の原因物質すなわち硫黄コロイドの定量方法について報告する。

分析方法

1. 河川水中の白濁物質の定性試験

青潮が認められた河川水を 250mL のハイロート採

水器を用いて、表層から 50cm 毎に採水し実験室に持ち帰った。その後、多項目水質計(YSI 製 EXO2)データとの比較で、最も濁度の高かった表層下 3.0m の試料 100mL を、 $0.1\mu\text{m}$ のメンブレンフィルター(Merck 製 セルロース混合エステル基材 VCWP)を用いてろ過し、ろ過後のメンブレンフィルター表面について SEM-EDX(JEOL 製 JMS-6510LA)にて蛍光 X 線分析を行った。

2. 硫黄コロイド水溶液の調製

単体硫黄は水に不溶であるため、直接硫黄試薬を溶解し、コロイド状にすることはできない。そのため、一旦、水溶性の有機溶媒に溶解し、その一定量を水に添加することで、硫黄コロイド水溶液を調製することとした。最初に、水溶性の有機溶媒としては、エタノールやアセトンを選択したが、両者への溶解度も大きくは異ならず非常に小さい。したがって、今回はエタノールを溶媒として、コロイド状の硫黄(富士フィルム和光純薬製硫黄コロイド状)を溶解した。適当量の硫黄をエタノール溶液に入れ、時々攪拌しながら 1 日放置し硫黄原液とした。 α 硫黄はエタノール 100g 当たり 0.053g 溶解する⁶⁾とあったが、今回、定量は行っていない。その後、精製水を約 1L 採取し、硫黄原液を一定量添加し、その後 1L とした。調製後、徐々に白濁が強くなり一定時間経過した溶液を硫黄試験溶液とした。その際の濁度を、一般的な白濁河川と比較し、その後の定量実験の試料量を決定した。

3. 硫黄コロイドの定量方法の検討

硫黄コロイドは、疎水コロイドで負の電荷を帯びている。また、粒子の直径が、 $0.001\mu\text{m}\sim 0.1\mu\text{m}$ 程度の大

きさといわれている．そのため市販の水系溶媒をろ過可能なメンブレンフィルターを用い，硫黄試験溶液 50mL をろ過した．ろ過後フィルター上に残った硫黄とフィルターを通過したろ液中の硫黄を定量した．定量に際しては，メンブレンフィルターを溶解する必要があり，メンブレンフィルターまたはろ液をそれぞれ 100mL のトールビーカーに入れ，硝酸 1mL(関東化学製 Ultrapur100)および過酸化水素 1mL(関東化学製 Ultrapur)を添加し，時計皿で覆って，ホットプレート上で加熱分解した．

フィルター上またはろ液中の硫黄は，これらの酸化剤により，最終的には硫酸へ変化していると考えられる．硫酸の定量は，試料中に高濃度の硝酸が残留していることから，ICP 発光分析が最適と考えた．

したがって，分解液を一定量にメスアップ後，ICP 発光分光分析装置(サーモフィッシャーサイエンティフィック製 iCAP-Pro XP DUO)にてイットリウムを内部標準物質として定量した．以下に ICP 発光分光分析の測定条件を表 1 に示した．

表 1 ICP 発光分析の分析条件

装置:	サーモフィッシャー iCAP Pro DUO XP
観測方式:	Axial
高周波出力:	1150W
Arガス流量:	0.5L/min
測定波長:	182.034nm
参照波長:	180.731nm
検量線濃度:	0.5~100mg/L
内部標準物質:	イットリウム10mg/L オンライン添加
内標準測定波長:	371.030nm

結果 および 考察

1. 河川水中の白濁物質の定性試験

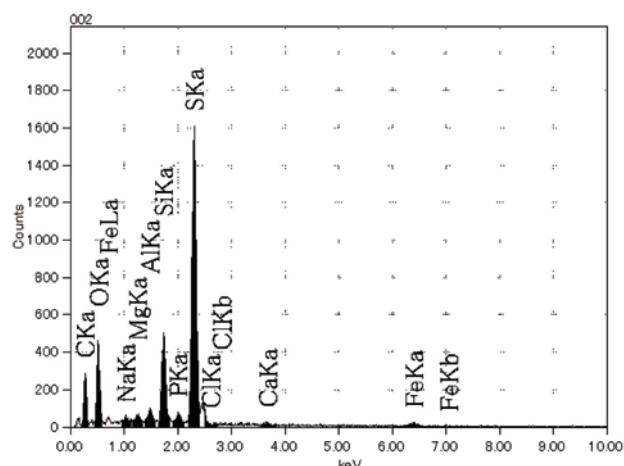


図 1 ろ過後フィルターの蛍光 X 線分析結果

図 1 に代表的な河川水をろ過したメンブレンフィルター表面の蛍光 X 線分析結果を示した．

元素としては，炭素，酸素，ケイ素，硫黄のピークが強く表れ，他にはナトリウム，マグネシウム，アルミニウム，リン，塩素，鉄が検出された．炭素と酸素はフィルター由来，ケイ素は土壌由来と考えられるので，白濁成分は硫黄と考えられた．

2. 硫黄コロイド水溶液の調製

図 2 に硫黄試験溶液添加量と添加 1 時間経過後，4 時間経過後，1 日経過後の濁度との関係を示した．硫黄試験溶液添加後濁度が上昇し，1 日経過後が最大値となった．一方，単位時間当たりの濁度増加量では，1 時間経過後の値が他より大きく時間経過とともに小さくなっていった．したがって，硫黄試験溶液を添加すると速やかに濁度が上昇し，その後徐々に増加速度が減少することが分かった．また，河川調査における濁度の最高値は，30 度程度であり実際の河川の濁度に近い値で行いたいと考えたことから，硫黄試験溶液添加量は 1mL の 4 時間および 1 日，2mL の 1 時間が候補となった．今後の試験では，可能な限り短時間に目的濁度に達してかつ安定した濁度が得られる，1mL 添加で 4 時間経過した試料にて孔径の検討を行うこととした．

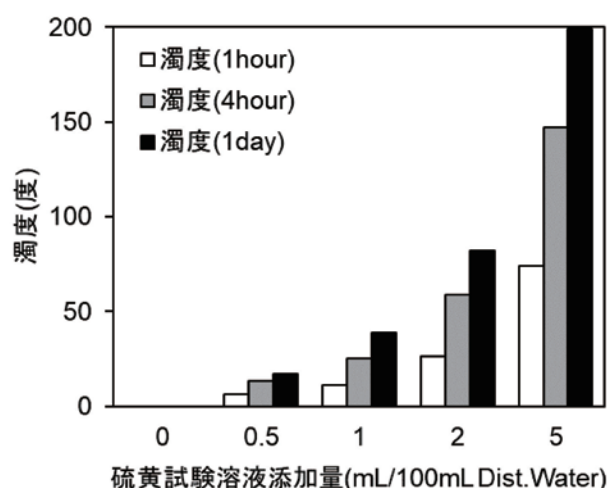


図 2 硫黄試験溶液添加量と濁度との関係

3. メンブレンフィルター孔径の検討

図 3 にセルロース混合エステル基材のメンブレンフィルターの粒径とフィルター上またはろ液中の硫黄コロイドの比率について示した．コロイド粒子の粒子径は 0.001 μ m~0.1 μ m 程度とされているが，市販のメンブレンフィルターは 0.025 μ m が最小孔径であり，孔径が小さくなるにつれて，ろ過時間が非常にかかる事

が予想されたため、 $0.05\mu\text{m}$ ～ $0.8\mu\text{m}$ を用いて検討を行った。棒グラフは、フィルター上またはろ液中の硫黄コロイドの濃度比率、折れ線は両者の濃度の合計を表している。

孔径 $0.1\mu\text{m}$ 未満のフィルターでは、98.8%以上の硫黄が捕捉され、それ以上では徐々にフィルター上の残留割合が減少し、孔径 $0.45\mu\text{m}$ 以上では、90%を下回った。

一方、ろ過時間は、孔径が小さくなるにつれて非常に大きくなり、 $0.05\mu\text{m}$ では、50mL ろ過するのに5分程度費やした。また、実試料では、硫黄コロイドの他に、土壌やプランクトンなども含まれており、更に時間を費やすことが予想された。このことを考慮し捕捉比率が大きい、 $0.1\mu\text{m}$ のフィルターで行うこととした。

参考までに、 $0.1\mu\text{m}$ のメンブレンフィルターで実際の河川試料をろ過する場合、50mL 当たり概ね10分～15分程度要した。

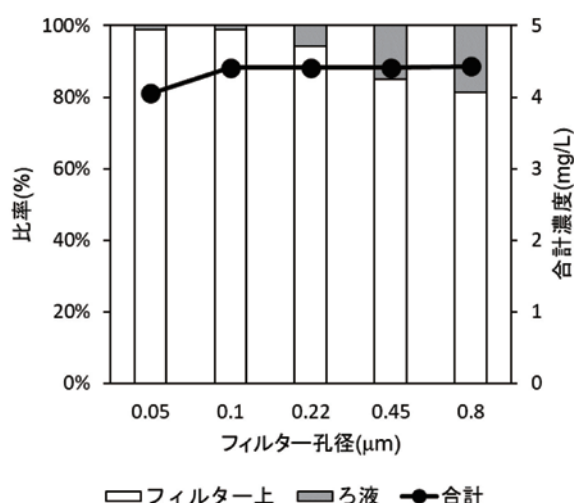


図3 フィルター孔径と硫黄濃度との関係

まとめ

感潮域の河川で観察される白濁成分の定性試験をSEM-EDX 分析により行ったところ、硫黄コロイドであることが分かった。実験室で、エタノールに硫黄を溶解し、それを水に添加することで、河川水の濁度と同程度の白濁水を作製した。この白濁水を用いて水中の硫黄コロイドの定量方法について検討を行った。一般に硫黄コロイドの粒子径は $0.001\mu\text{m}$ ～ $0.1\mu\text{m}$ 程度といわれているが、孔径 $0.1\mu\text{m}$ 未満のメンブレンフィルターであればフィルター上に99%程度硫黄コロイドを捕捉できることが確認できた。

文 献

- 1) 山守英朋, 朝日教智, 長谷川絵理:新堀川上流部における悪臭発生原因に関する調査, 名古屋市環境科学調査センター年報, 7, 49–53 (2018)
- 2) 山守英朋, 岡村祐里子, 中島宏則, 平生進吾, 鷺崎美和, 熊崎文菜:河川感潮域における青潮および悪臭発生原因調査, 名古屋市環境科学調査センター年報, 8, 17–22 (2019)
- 3) 山守英朋, 岡村祐里子, 中島宏則, 平生進吾, 鷺崎美和, 熊崎文菜:河川感潮域における青潮および悪臭発生原因調査(第2報), 名古屋市環境科学調査センター年報, 8, 23–40 (2019)
- 4) 山守英朋, 岡村祐里子, 森健次, 中島宏則, 平生進吾, 加藤顕成, 熊崎文菜:河川感潮域における青潮および悪臭発生原因調査(第3報), 名古屋市環境科学調査センター年報, 9, 57–74 (2020)
- 5) 山守英朋, 岡村祐里子, 森健次, 中島宏則, 平生進吾, 熊崎文菜:河川感潮域における青潮および悪臭発生原因調査(第4報), 名古屋市環境科学調査センター年報, 9, 75–92 (2020)
- 6) <https://www.you-iggy.com/ja/chemical-substances/sulfur/> (2022.8.1 アクセス)

