

土壌及び底泥中イオウの簡易形態分析

硫酸態、酸揮発性態、パイライト態、並びに有機態イオウの分別定量

高松武次郎*

1. はじめに

イオウは環境中で様々な形態で存在し、環境状態の重要な指標となるだけでなく、他の元素の動態とも深く関わっているため、従来から地球化学分野でよく研究されてきた元素の一つである。また近年は、酸性雨問題との関連においても、その土壌や底泥中の挙動が注目されている。

土壌や底泥中のイオウの主要形態は、硫酸イオン、モノ硫化物、パイライト、元素状イオウ、及び有機イオウであるが、還元性イオウ化合物の酸化過程では微量の亜硫酸イオンやチオ硫酸イオンも存在する (Giblin & Wieder, 1992; Luther & Church, 1992)。現在これらのイオウ化合物を分別定量する方法が幾つか提案されているが (Landers *et al.*, 1983; Tabatabai, 1992)、いずれの方法にも以下の様な問題点がある (Wieder *et al.*, 1985; Cornwell & Morse, 1987)。すなわち、分析操作が煩雑で時間を要すること; 分別定量の段階に選択性の低いものがあり、目的以外の形態からの寄与が無視できない場合があること; 分別定量法の各段階の回収率が十分検討されていないこと、などである。

ここでは、土壌や底泥試料に含まれる全イオウ、硫酸イオン、酸揮発性イオウ、パイライト、元素状イオウ、及

び有機イオウを簡便に分別定量する方法と共に、酸揮発性イオウを一層詳しく、モノ硫化物、亜硫酸イオン、及びチオ硫酸イオン由来の画分に分別するための方法を提案する。併せて各分別定量段階での選択性と回収率を検討し、この方法を琵琶湖の底泥コア試料に応用した。

2. 実験

2.1. イオウ化合物

パイライトは、青森県金掘沢鉱山産のパイライト結晶 (容積: 約 1cm^3 ; 組成: $\text{FeS}_{1.804}$ 、組成は本報の全量イオウの分析法による) を Shatterbox Grinder (Spex Ind., Inc.) で粉碎し、クロロホルム、1M 塩酸 (加温) 及び水で各 3 回ずつ順次洗浄した後、凍結乾燥した。洗浄後の組成は、 $\text{FeS}_{1.998}$ であった。モノ硫化鉄は高純度化合物 (レアメタリック社; 純度: 99.9%) を用いた。他のイオウ化合物は全て試薬特級品を用いた。

2.2. 底泥試料

分析方法の検討に用いた試料は、琵琶湖の表面泥と国立環境研究所から配布されている環境標準試料の池底質試料 (Pond Sediment; NIES CRM No. 2) である。前者は、南湖盆の中心部でエクマン・バージ採泥器を用いて採取し

*国立環境研究所土壌環境研究室、〒305-0053 茨城県つくば市小野川 16-2

た後、凍結乾燥して用いた。後者は、配布されたものをそのまま用いた。両試料にはそれぞれ $3.6 \pm 0.1\%$ ($n=3$) 及び $11.9 \pm 0.1\%$ ($n=3$) の水分が含まれていたため (110°C で5時間乾燥)、必要に応じてこれを補正した。

確立した分析法を応用した試料は、重力式コアラー (内径 5 cm のプラスチックパイプ内蔵) を用いて、琵琶湖の3地点 (後掲の Fig. 4 参照) から採取した底泥コア (コア深度: 地点 I, 40 cm; 地点 II, 30 cm; 地点 III, 22 cm) である。コアは、採取後6時間以内に切断し (表層は 0.5 cm、中間層は 2 cm、下層は 5 cm の厚さ)、凍結乾燥して分析に用いた。

2.3. イオンクロマトグラフィー (IC) の分析条件

Ion Chromatograph (Dionex, Model 10) の分析条件は、溶離液: 0.004M 炭酸水素ナトリウム / 0.0025M 炭酸ナトリウム; 流量: 約 137 ml/h; プレカラム: HPIC-AG3 (内径 4 mm \times 50 mm); 分離カラム: HPIC-AS3 (内径 4 mm \times 250 mm); 除去カラム: Dowex 50w \times 8 (200-400 mesh) を充填したガラスカラム (内径 6 mm \times 250 mm); 検出感度: フルスケール 10 μ mho 又は 30 μ mho、である。

2.4. 分析方法

2.4.1. 全量イオウ【操作 A】

試料 (乾燥重で 3-10 mg 相当) をテフロン製のタフテナーバイアル (ジーエルサイエンス、7 ml 容) に取る。3 ml の 30% 過酸化水素水を加えた後、蓋を

して激しく振り試料を分散させる。バイアルはステンレス製の高压分解容器 (三愛科学) に納めて電気オーブンに入れ、 $140-150^\circ\text{C}$ で6時間以上加熱して試料を酸化分解する (この操作で、イオウ化合物は全て硫酸イオンに酸化される)。分解に際し、3-5 mg の三二酸化鉄 (イオウを含まないことを確認) を試料に共存させると分解効率が良くなる。イオウを含まない三二酸化鉄はシュウ酸鉄 (II) 二水和物を 650°C に加熱して酸化物とし、0.1M 炭酸ナトリウムで数回洗浄すれば得られる。分解液はホットプレート (約 130°C) 上で蒸発乾固した後、0.5 ml の 50% フッ化水素酸を加えて再び乾固し、残存するケイ酸塩を分解・除去する。残渣に 5 ml の 0.1M 炭酸ナトリウムを加えて振とうし (40°C 、2h)、硫酸イオンを抽出する。抽出液は濾過後 (ジーエルサイエンス、クロマトディスク、13AI、孔径: 0.45 μ m)、適宜希釈し、IC で硫酸イオンを分析してイオウ量を求める (Takamatsu, 1996)。

2.4.2. 硫酸イオン【操作 B】

試料 (乾燥重で約 100 mg 相当) をタフテナーバイアルに取り、5 ml の 0.1M 炭酸ナトリウムを加えて硫酸イオンを振とう抽出する (40°C 、2h)。抽出液は濾過後 (クロマトディスク、13AI)、適宜希釈し、IC で分析する。

2.4.3. 酸揮発性イオウ【操作 C】

Fig. 1 の反応容器 (A) に試料 (乾燥重で約 100 mg 相当) を取る。湿泥を分析する場合は、小さなポリエチレンカップ (例えば、径 10 mm \times 深さ 5

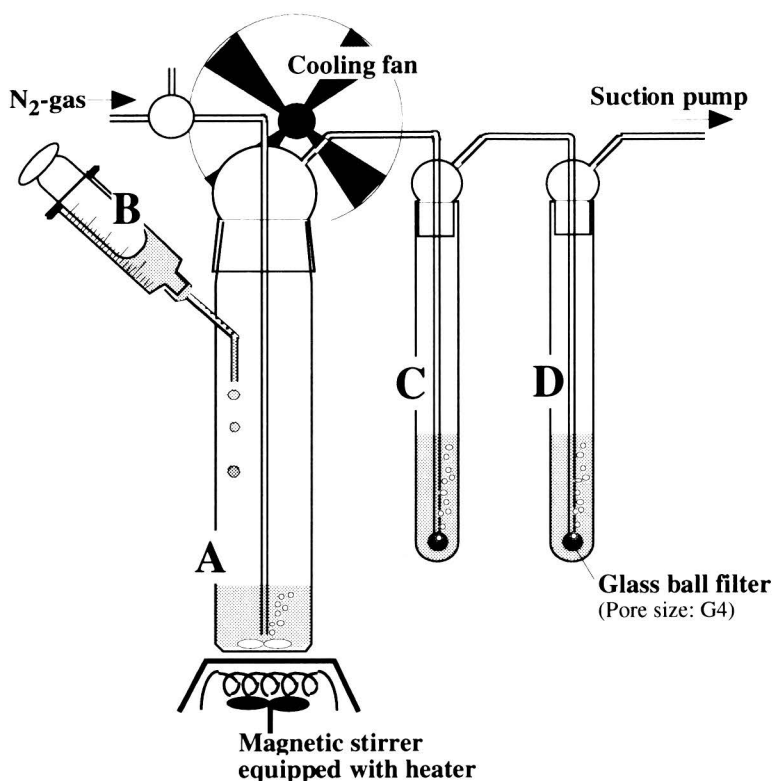


Fig. 1 Apparatus for analyses of acid-volatile S and Sn(II)/Zn-reducible S.

A : Reaction vessel. B : Disposable plastic syringe (10 or 20 ml) . C : Gas washer (10 ml of 30% H₃PO₄) to eliminate HCl vapor. D : Absorbent (0.1 M NaOH with trace H₂O₂) for H₂S and/or SO₂

mm) に試料を精秤し、カップごと反応容器に投入する。捕集容器 (D) には、揮発したイオウ化合物の捕集液として、0.1M 水酸化ナトリウム (10 ml) と 30% 過酸化水素水 (200 μl) を取る。また、注射筒 (B) には 6 (w/v) % の塩酸ヒドロキシルアミンを含む 9M 塩酸の 10 ml を取る。装置を Fig. 1 の様に組み、窒素ガスを通気 (10 ml/min) して容器中の空気を追い出す (約 15 min)。注射筒 (B) から塩酸溶液 (全量) を添加した後、加熱 (約 105°C) しながら、窒素ガスを通気して (10 ml/min) 発生するガス (硫化水素や亜硫酸ガス) を追い出し、容器 (D) の溶液に捕集する (捕集

は反応液をスターラーでゆっくりと攪拌しながら約 1.5 h 継続する)。この間、反応容器の上部をファンで空冷し、塩酸や水の蒸気の発生を抑える。反応終了後、捕集液中の硫酸イオンを IC で分析して、イオウ量を求める。

2.4.4. スズ (II) / 亜鉛還元性イオウ 【操作 D】

Fig. 1 の反応容器 (A) に試料 (乾燥重で約 100 mg 相当) と 1 g の砂状亜鉛 (ヒ素分析用試薬) を取り、消泡剤として 10% オクタノール (エタノール溶液) の 50 μl を加える。なお、湿泥の採取法は酸揮発性イオウの場合と同様

である。捕集容器 (D) には、0.1M 水酸化ナトリウム (10 ml) と 30% 過酸化水素水 (200 μ l) を取る。また、注射筒 (B) には、10 (w/v) % の塩化スズ (II) 二水和物を含む 11M 塩酸の 20 ml を取る。装置に、窒素ガスを通気して容器内の空気を追い出す。窒素ガスを止めた後、スターラーでゆっくりと攪拌しながら、注射筒 (B) から塩酸溶液を滴加する (この際、水素ガスの急激な発生が起きないように添加量を調節する)。塩酸溶液を加え終わり、水素ガスの発生が緩やかになれば、溶液を加熱 (約 105°C) し、窒素ガスを通気 (7 ml/min) しながら、反応をさらに 2 h 継続する。この間、反応容器の上部を空冷する。反応終了後、捕集液中の硫酸イオンを IC で分析する。

2.4.5. 元素状イオウ【操作 E】

試料 (乾燥重で約 100 mg 相当) をタフテナーバイアルに取り、100-200 μ l の 10% 酢酸亜鉛溶液を加える (Troelsen & Jørgensen, 1982) (ただし、既に酸化防止剤として亜鉛やカドミウムが添加されている湿泥を分析する場合には省略する)。これに 3 ml のシクロヘキサンを加え、元素状イオウを振とう抽出する (室温、6 h)。抽出は 2 回行う。抽出液は合わせ、予め 1 g の砂状亜鉛を入れた反応容器 (Fig. 1A) に定量的に移す。次に、シクロヘキサン抽出液の液面に窒素ガスを吹き付け、溶媒を完全に揮散させる。この時、抽出液に含まれた元素状イオウは硫化亜鉛として砂状亜鉛の表面に保存される。その後はスズ (II) /亜鉛還元性イオウの分

析と同様に操作する。

3. 結果と考察

3.1. 分析方法

3.1.1. 全量イオウ

全量イオウの分析法には、試料中のイオウ化合物を酸やアルカリで酸化分解して硫酸イオンとした後、比濁法、比色法、IC などで定量する方法 (Tabatabai, 1992)、強リン酸で分解し、最終的に二酸化イオウとして気化させて定量する方法 (Jenkinson, 1968) の他、元素分析計 (David *et al.*, 1989)、蛍光 X 線分析法、湿式酸化分解/ICP-AES (Pritchard & Lee, 1984) による方法などがあり、目的に応じて利用できる。ここでは、比較的簡便な方法として、高压分解容器を用いて試料を湿式酸化分解し、全イオウ化合物を硫酸イオンに変換して IC で分析する方法を検討した (Takamatsu, 1996)。酸化分解剤には、硫酸は無論のこと、硝酸や塩酸の様に、多量に共存すると硫酸イオンの IC に妨害を与える陰イオンの酸は使用できない。そこで、過酸化水素水/フッ化水素酸系で分解する方法を検討した。この系では、混液 (例えば、30% 過酸化水素水/50% フッ化水素酸: 3 ml/0.5 ml) を用いると回収率、再現性ともに悪いが、先ず 30% 過酸化水素水 (3 ml) のみで酸化 (140-150°C、6 h 以上) した後、残存するケイ酸塩を 50% フッ化水素酸で分解すれば、イオウの全量が定量的に分析できる。

Table 1 に、琵琶湖表面泥及び池底質試料 (NIES CRM No. 2) の分析値と両底泥に L-シスチン、ジベンゾチオフェ

Table 1. Recovery of sulfur from various sulfur compounds used to spike sediment samples

Matrix sediment	S added		S found	Recovery
	Compounds	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	%
Total S (Procedure A)				
L.Biwa sediment	-	-	724 (0.9, 6)*1	-
	L-cystine	267	987 (0.7, 4)	98.5
	FeS	365	1091 (1.5, 4)	101
	FeS ₂	535	1261 (0.6, 6)	100
Pond sediment (NIES CRM No.2)	-	-	2233 (1.7, 10)	-
	L-cystine	801	3042 (0.3, 4)	101
	FeS	365	2581 (0.3, 4)	95.4
	FeS ₂	1069	3390 (1.5, 8)	108
	S	610	2863 (0.7, 6)	103
	Dibenzothiophene	2110	4406 (2.4, 4)	103
SO₄-S (Procedure B)				
L.Biwa sediment	-	-	220 (1.0, 0.4)	-
	CaSO ₄	186	410 (2.3, 4)	102
	BaSO ₄	137	350 (0.6, 3)	94.6
	FeS	341	228 (0.8, 3)	2.3
Pond sediment (NIES CRM No.2)	-	-	788 (3.0, 3)	-
	CaSO ₄	186	980 (1.0, 3)	103
	BaSO ₄	137	920 (0.4, 4)	95.3
	FeS	341	778 (0.2, 4)	0.0
	Na ₂ SO ₃	500	798 (0.7, 4)	2.0
	Na ₂ S ₂ O ₃	611	789 (0.4, 3)	0.2
Acid-volatile S (Procedure C)				
L.Biwa sediment	-	-	20.1 (6.1, 3)	-
Pond sediment (NIES CRM No.2)	-	-	71.9 (5.5, 7)	-
	FeS	920*2	928*3 (1.0*4, 3)	93.1
	FeS ₂	413	74.1 (5.0, 4)	0.5
	S	1022	69.4 (3.0, 4)	0.0
	L-cystine	1000	75.8 (3.0, 4)	0.4
	Na ₂ S ₂ O ₃	1000	578 (3.2, 3)	50.6
	Na ₂ SO ₃	882	926 (1.0, 3)	96.8
Sn (II) / Zn-reducible S (Procedure D)				
L-Biwa sediment	-	-	95.0 (3.2, 3)	-
Pond sediment (NIES CRM No.2)	-	-	498 (1.4, 4)	-
	FeS ₂	413	864 (1.4, 3)	88.5
	S	1000	1372 (1.4, 3)	87.4
	L-cystine	1000	514 (1.1, 3)	1.6
	L-cysteic acid	1000	495 (2.5, 4)	0.0
	Dibenzothiophene	1000	497 (0.4, 3)	0.0
	K ₂ SO ₄	668	495 (1.6, 4)	0.0
	Glucose-6-sulfate	500	501 (1.1, 3)	0.6
Elemental S (Procedure E)				
L-Biwa sediment	-	-	32.7 (4.1, 6)	-
Pond sediment (NIES CRM No.2)	-	-	115 (1.3, 4)	-
	S	203	326 (4.0, 4)	104

*1 : The former value in parentheses shows the relative standard deviation(%) and the latter shows the number of determinations. *2 and *3 : Amounts of sulfur added and those recovered varied from 767 to 1026 $\mu\text{g/g}$ and from 783 to 1018 $\mu\text{gS/g}$, respectively, and thus the average values (920 and 928 $\mu\text{g/g}$, respectively) are shown. *4 : shows the relative standard deviation(%) for recoveries.

ン（それぞれ易分解性及び難分解性有機イオウの代表）、モノ硫化鉄、パイライト、及び元素状イオウをスパイクした試料からの回収率を示した。いずれの添加試料からもイオウは定量的に回収された。

また、0.1M 炭酸ナトリウムによる抽出過程で、鉄やアルミニウムの水和酸化沈殿が生成する。そこで、この沈殿を蛍光X線分析して、イオウの残存量をチェックした。その結果、池底質試料では約45 ppmのイオウが未回収であったが、その量は全量（2233 ppm）の2.0%程度であった。

さらに、池底質の分析結果は、元素分析計（0.23%；Carlo Erba Co., Model 1106による）や湿式酸化分解/ICP-AESによる値（0.20-0.23%）（岡本、私信）と良く一致した。また、イオウ含量が大きく異なる3種の海洋泥試料（名大、増澤氏より提供）の結果 {840 ± 8 ppm (n = 5)、1318 ± 79 ppm (n = 6)、3399 ± 99 ppm (n = 9)} も元素分析計での値 {それぞれ、830 ± 42 ppm (n = 4)、1200 ± 119 ppm (n = 5)、3400 ± 180 ppm (n = 5)} や王水分解/比色法での値（それぞれ、830 ppm、1280 ppm、3980 ppm）（増澤、私信）と一致した。

3.1.2. 硫酸イオン

土壌・底泥試料中の硫酸イオウの分析には種々の塩溶液による抽出法が用いられてきたが（Maynard *et al.*, 1987；Tabatabai, 1992）、ここでは0.1M 炭酸ナトリウムを用いた抽出法について検討した。炭酸ナトリウムはICに妨害を与えないので、抽出液を直接ICにかける

ことができる。

硫酸イオンは土壌・底泥中では主にイオン交換態として存在すると考えられる。硫酸バリウムの様な難溶性塩が存在する可能性もあるが、これを溶かすには、バリウムイオンとの溶解度積の小さい陰イオンで抽出するのが良い。炭酸イオンは難溶性硫酸イオウの良い抽出剤である。

Table 1には、琵琶湖表面泥及び池底質試料（NIES CRM NO. 2）の分析結果と両底泥に硫酸カルシウム及び硫酸バリウムをスパイクした試料からのイオウの回収率を示した。硫酸バリウム添加試料での回収率は硫酸カルシウム添加の場合よりやや低い、ほぼ定量的（約95%）である。しかし、天然に存在する結晶度の高い硫酸バリウム（重晶石など）では回収率が低下する可能性もある。

また、抽出は0.1M 炭酸ナトリウム（アルカリ性）を用いて大気下で行うので、還元性イオウ化合物（硫化物、亜硫酸イオン、チオ硫酸イオンなど）の一部が酸化される可能性がある。しかし、モノ硫化鉄（3500 μg-S）、亜硫酸ナトリウム（100 μg-S）、及びチオ硫酸ナトリウム（100 μg-S）を0.1M 炭酸ナトリウムに分散または溶解し、振とう処理（40°C、2 h）した結果、モノ硫化鉄とチオ硫酸ナトリウムからは硫酸イオンは全く生成しなかった。一方、亜硫酸ナトリウムは一部二チオン酸イオンに酸化されたが、硫酸イオンは検出されなかった。還元性イオウ化合物を底泥試料にスパイクした場合の硫酸イオウの分析結果を示したが、それら

の影響は殆ど見られなかった (Table 1)。

有機イオウの一形態であるエステル硫酸化合物には、アルカリで分解し易いものが存在する。事実、D-グルコース-6-硫酸のカリウム塩 (最も不安定な化合物の一つ) の $200 \mu\text{g-S}$ を抽出条件下で処理したところ、わずかに 4.1% が分解した。これに類縁の化合物を含む試料では、硫酸イオンを過大に評価する可能性がある。

3.1.3. 酸揮発性イオウ

酸揮発性イオウは試料に酸を加え、揮発する硫化水素などを分離・捕集して分析する (Davison & Lishman, 1983; Morse & Cornwell, 1987; Cornwell & Morse, 1987)。ここでは、モノ硫化鉄からのイオウの回収に、酸の種類と濃度、

及び試料に共存する酸化性物質 (鉄やマンガンの酸化物) がどのような影響を与えるかを検討した。なお、硫化鉄は、その 46.5 mg にカオリン (5 g) と 1% 酢酸亜鉛溶液 (5 ml) を混ぜ、スラリー状に調製した。

酸化性物質が共存しない系でのイオウの回収率は、30% 酢酸で約 75% であったが、1M、6M、及び 11 M 塩酸や 20% リン酸では定量的であった。

実際の土壌や底泥試料には、還元性イオウ化合物と酸化性物質が混在する場合、例えば、底泥表面の酸化層とその直下の還元層が混じった場合などがあり、この場合には、酸揮発性イオウの回収率が低下する (Morse & Cornwell, 1987; Cornwell & Morse, 1987)。Fig.2は、鉄酸化物 ($\alpha\text{-FeOOH}$;

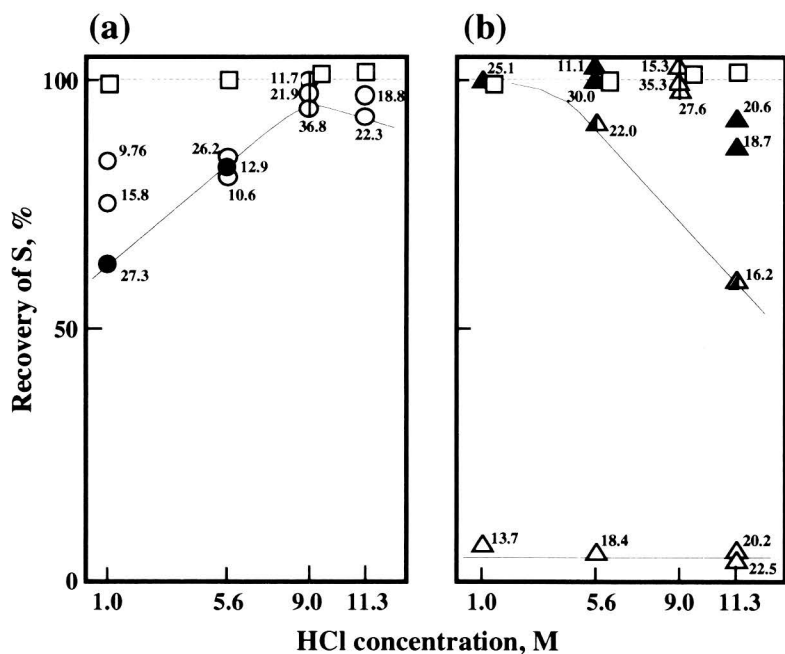


Fig. 2 (a) Inhibitory effect of $\alpha\text{-FeOOH}$ and MnO_2 , (b) On the recovery of sulfur from FeS using the procedure C. Concentrations of $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ in HCl solution: (○, △) None; (●, ▲) 0.1 g/ml; (○, △) 0.06 g/ml; (△) 0.02 g/ml. Numbers appended to the plots: Molar ratio of FeOOH or MnO_2 to FeS. (□) Without the oxides.

レアメタリック社、99.9%) やマンガン酸化物 (β - MnO_2 ; 天然軟マンガン鉱) が混在した系でのイオウの回収率である。鉄酸化物の場合、その添加量 (α - FeOOH/FeS 比) の増大と共にイオウの回収率が低下し、その程度は塩酸濃度が低い場合に大きい。これは、 $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$ 系の酸化還元電位が pH 2 より酸性では殆ど変化しないのに対して、 $\text{S}^2 \leftrightarrow \text{S}^0$ 系の電位がより酸性領域まで酸濃度の増加と共に正に移行すること、塩酸濃度が高いと、鉄酸化物の表面が塩素錯体となって酸化力を失うことによると考えられる。また、鉄酸化物の影響は、酸に還元剤、例えば塩酸ヒドロキシルアミンを添加しても除去できなかった。従って、鉄酸化物の影響を最小限に抑えるには、塩酸濃度を高く ($\geq 9\text{M}$) する必要がある。一方、マンガン酸化物を加えた場合は、その量の多少によらず、全塩酸濃度領域でイオウの回収率は 4-5% に低下した。しかし、還元剤を添加した塩酸を用いると回収率は著しく回復し、塩酸濃度が 9M 以下、そして塩酸ヒドロキシルアミン濃度が 6 (w/v) % 以上の条件下でイオウの回収率は定量的になった。以上から、酸揮発性イオウの分析には、6 (w/v) % の塩酸ヒドロキシルアミンを含む 9M 塩酸の 10 ml を用いることにした。

琵琶湖表面泥及び池底質試料の分析結果から (Table 1)、モノ硫化鉄と亜硫酸イオウのイオウが定量的に回収されることが分かった。また、チオ硫酸イオンからは 50% のイオウが回収されたが、これは、チオ硫酸イオンが、強酸性下で、不均化反応 ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow$

$\text{SO}_2 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$) や還元反応 ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e} \leftrightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$) を起こした結果と考えられる。一方、パイライトは殆ど分解しなかった。有機イオウの L-シスチンは分解しなかったが、チオ酢酸 (-COSH)、ジエチルジチオカルバミン酸 {-N (CS) SH}、及びグリオキサール重亜硫酸 {-C H (OH) OSO₂H} はほぼ完全に分解した。試料にこのような不安定なイオウ結合が存在する場合には、分析値を過大に評価する可能性がある。

揮発したイオウ化合物の捕集には、以後の IC 分析を容易にするために、0.1M 水酸化ナトリウム (10 ml) に 30% 過酸化水素水 (200 μ l) を酸化剤として添加したものをを用いた。この溶液中では、捕集されたイオウ化合物は迅速かつ定量的に硫酸イオンに酸化される。水酸化ナトリウム溶液の濃度は 0.1M が最適で、これより高濃度例えば 0.5M では、酸化過程で生成する不安定なイオウ化合物が不均化反応などを起こし、硫酸イオンへの酸化が不完全になる場合がある。

3.1.4. スズ (II) / 亜鉛還元性イオウ

パイライトの分析はこれまで主にクロム (II) - 塩酸を用いた還元分解法で行われてきた (Zhabina & Volkov, 1978; Howarth & Merkel, 1984; Howarth & Jørgensen, 1984; Canfield *et al.*, 1986; Fossing & Jørgensen, 1989)。しかし、クロム (II) は酸化され易く頻繁 (2-3 日毎) に調製しなければならない点やその調製にアマルガム (水銀/亜鉛) を使用する点が問題である。ここでは調製

の容易な、亜鉛（砂状）一塩酸、スズ (II) 一塩酸、スズ (II) /亜鉛一塩酸などでパイライトを還元分解する方法を検討した。なお、パイライトは粉末状の二酸化ケイ素で濃度 1% に希釈した。

亜鉛一塩酸系では、亜鉛の量 (1, 2, 3 g)、塩酸濃度 (5, 7, 11 M) とその容量 (10, 15, 20 ml) に関係なく、パイライトと元素状イオウからのイオウの回収率は高々 60% に留まった。また、スズ (II) 一塩酸系では、20 (w/v) % の塩化スズ (II) 二水和物を含む 11 M 塩酸で最高の回収率が得られ、元素状イオウからの回収率は約 90% に達したが、パイライトではやはり低かった (約 40%)。一方、二種の還元剤を同時に使用したスズ (II) /亜鉛一塩酸系では、亜鉛の量 (1-2 g)、塩化スズ (II) 二水和物 {10-20 (w/v) %} の塩酸溶液 (5-11 M; 15-20 ml) の広い範囲で、パイライト及び元素状イオウからのイオウの回収率は 85% 以上に達した。しかし、亜鉛やスズ (II) の添加量を増やしたり、塩酸濃度を低くしたりすると、有

機イオウの一部が分解し、特に、ジスルフィド結合を持つ L-シスチンでは分解率が最大約 33% に達して、その寄与は無視できなかった。そこで、1 g の亜鉛（砂状）と 10 (w/v) % 塩化スズ (II) 二水和物 11 M 塩酸溶液の 20 ml を用いることにした。この系では、パイライトと元素状イオウからのイオウの回収率は 85% 以上で、かつ、有機イオウの分解は無視できる程度 (<3%) であった。

Table 2 に、種々のイオウ化合物からのイオウの回収率を示した。パイライト、難溶性モノ硫化物 (HgS と PbS)、元素状イオウ、亜硫酸イオン、及びチオ硫酸イオンから 85% 以上のイオウが回収できた。L-シスチンも僅かに (<3%) 分解しているが {クロム (II) - 塩酸系と同程度; Wieder *et al.*, 1985; Canfield *et al.*, 1986}、この化合物は分解し易い有機イオウの一つであるので、実試料の分析では殆ど問題にならないと考える。なお、チオ酢酸、ジエチルジチオカルバミン酸、グリオキサール

Table 2. Recovery of sulfur from various sulfur compounds using procedure D

Sulfur compounds	S taken	S found	Recovery
	μg	μg	%
FeS ₂ *1	43.2	37.7 (3.3, 4)*2	87.6
HgS*1	68.9	67.5 (1.3, 3)	98.0
PbS*1	67.0	66.2 (1.4, 3)	98.8
S	203	183 (3.1, 4)	90.2
Na ₂ S ₂ O ₃	100	97.4 (1.5, 3)	97.4
Na ₂ SO ₃	90.8	86.7 (1.3, 3)	95.5
K ₂ SO ₄	167	< 0.1	0.0
L-cystine	100	2.9 (13, 3)	2.9
L-cysteic acid	100	< 0.1	0.0
Dibenzothiophene	100	< 0.1	0.0

*1 : as 1% compounds in pulverized quartz sand. *2 : The former value in parentheses shows the relative standard deviation(%) and the latter shows the number of determinations.

重亜硫酸などの非常に不安定な有機イオウは、酸揮発性イオウの場合と同様、完全に分解した。

3.1.5. 元素状イオウ

元素状イオウは通常有機溶媒（例えば、アセトン、シクロヘキサン、二硫化炭素など）に抽出して分析される (Troelsen & Jørgensen, 1982; Watkinson *et al.*, 1987)。そこで、クロロホルム、アセトン、ベンゼン、*n*-ヘキサン、及びシクロヘキサンについて、元素状イオウの溶解性を調べたところ、クロロホルムが最も迅速に元素状イオウを溶解し、次いでシクロヘキサンであった。タフテナーバイアルで抽出操作を行う場合、水より軽い溶媒を用いると操作し易い。また、硫酸イオウの混入量を少なくするには、極性が低く水の溶解度の小さい溶媒が良い。これらの点から、ここではシクロヘキサン抽出で分析することにした。結果はTable 1にまとめて示した。

3.1.6. パイライトと有機イオウ量の算出

酸揮発性イオウ（操作 C）の分析値には、モノ硫化物、亜硫酸イオン、及びチオ硫酸イオン（0.5 当量）からの、また、スズ (II) /亜鉛還元性イオウ（操作 D）の分析値には、パイライト、元素状イオウ、モノ硫化物、亜硫酸イオン、及びチオ硫酸イオンからのイオウが含まれる。従って、パイライトイオウは、スズ (II) /亜鉛還元性イオウから酸揮発性イオウと元素状イオウを、また有機イオウは、全量イオウから硫酸イオンとスズ (II) /亜鉛還元性イオウを

差し引いて求める。チオ硫酸イオンを多く含む場合には、パイライトを過大に見積ることになるが、土壌や底泥にはチオ硫酸イオンは通常少ししか含まれないので (Nor & Tabatabai, 1976)、大きな誤差の原因にはならない。

3.1.6. モノ硫化物、亜硫酸イオン及びチオ硫酸イオウの分別

酸揮発性イオウ（操作 C）の分析では、モノ硫化物からは硫化水素が、亜硫酸イオンからは二酸化イオウが、そしてチオ硫酸イオンからは硫化水素と

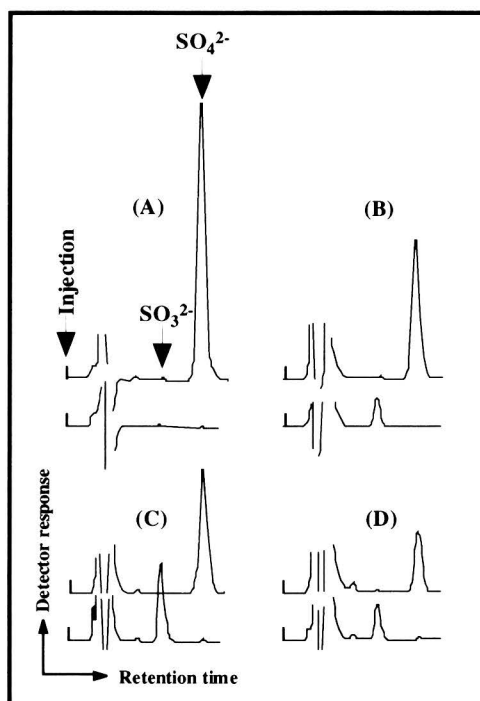


Fig. 3 Ion chromatograms of 0.1 M NaOH solution containing absorbed gases (H_2S and/or SO_2) evaporated from FeS , $Na_2S_2O_3$, Na_2SO_3 , and sediment using procedure C.

Lower chromatograms: Original; Upper chromatograms: After oxidation with H_2O_2 . (A) FeS ($87.0 \mu g-S$); (B) $Na_2S_2O_3$ ($100 \mu g-S$); (C) Na_2SO_3 ($50 \mu g-S$); (D) Pond sediment ($100 mg$; NIES CRM No. 2) detector response: $\times 3$.

二酸化イオウの両方が発生する。Fig. 3は、操作Cにおいて、これら3種のイオウ化合物と池底質試料 (NIES CRM No. 2) から発生したガスを、酸化剤 (過酸化水素) を含まない0.1M 水酸化ナトリウムに捕集し (捕捉された硫化水素と二酸化イオウは、暫くは、それぞれ硫化物イオン及び亜硫酸イオンとして保持される)、IC分析した時のクロマトグラムである。また結果から、揮発した全イオウ中の二酸化イオウの含有比率を計算して、Table 3に示した。チオ硫酸イオンから揮発したイオウは、27.7%が二酸化イオウで、残りは硫化水素であった。また、琵琶湖表面泥と池底質試料では、それぞれ88.9%と99.2%が二酸化イオウであった。琵琶湖表面泥には、亜硫酸イオン (17.9 ppm-S) とモノ硫化物 (2.2 ppm-S)、あるいは亜硫酸イオン (17.0 ppm-S) とチオ硫酸イオン (3.1 ppm-S) が含まれ、池底質試料には、亜硫酸イオン (66.3 ppm-S) とモノ硫化物 (5.6 ppm-S)、あるいは亜硫酸イオン (64.1 ppm-S) とチオ硫酸イオン (7.8 ppm-S) が含まれたと考えられる。いずれにしても、両底泥試料中の主要な酸揮発性イオウは亜硫酸イオンであった。

琵琶湖表面泥には、亜硫酸イオン (17.9 ppm-S) とモノ硫化物 (2.2 ppm-S)、あるいは亜硫酸イオン (17.0 ppm-S) とチオ硫酸イオン (3.1 ppm-S) が含まれ、池底質試料には、亜硫酸イオン (66.3 ppm-S) とモノ硫化物 (5.6 ppm-S)、あるいは亜硫酸イオン (64.1 ppm-S) とチオ硫酸イオン (7.8 ppm-S) が含まれたと考えられる。いずれにしても、両底泥試料中の主要な酸揮発性イオウは亜硫酸イオンであった。

3.1.7. 琵琶湖表面泥と池底質試料 (NIES CRM No. 2) のイオウ形態

両底泥試料中の各態イオウの濃度をTable 4にまとめた。両試料とも、その

Table 3. Percentage of SO₂-S in gaseous sulfur evaporated from sulfur compounds and sediments using procedure C

Sample	SO ₂ -S, %
FeS	0.0 (-, 3) ^{*1}
Na ₂ S ₂ O ₃	27.7 (2.6, 4)
Na ₂ SO ₃	101 (2.0, 3)
Pond sediment (NIES CRM No.2)	92.2 (1.5, 4)
L.Biwa sediment	88.9 (0.6, 3)

*1 : The former value in parentheses shows the relative standard deviation(%) and the latter shows the number of determinations.

Table 4. Sulfur speciation in pond sediment (NIES CRM No.2) and L.Biwa sediment

S-species	S, ppm ^{*1} (abundance, %)	
	Pond sediment	L.Biwa sediment
Total S	2533 (100)	751 (100)
SO ₄ -S	894 (35.3)	228 (30.4)
Acid-volatile S	82 (3.2)	21 (2.8)
Pyrite-S	353 (13.9)	44 (5.8)
Elemental S	130 (5.2)	34 (4.5)
Organic S	1074 (42.4)	424 (56.5)

*1 : Averages of 3-10 determinations ; based on materials dried at 110°C. Acid-volatile S includes the contribution from sulfides, sulfites and thiosulfates which can evolve H₂S, SO₂ and H₂S + SO₂ with acid, respectively. Pyrite-S = Sn/Zn-reducible S- (acid-volatile S + elemental S) . Organic S = total S - (SO₄-S + Sn/Zn-reducible S) .

順序は、有機イオウ>硫酸イオン>パイライト>元素状イオウ>酸揮発性イオウであって、有機イオウが全イオウ量の約半分を占めた。また前述の様に、酸揮発性イオウの大部分は亜硫酸イオンであった。亜硫酸イオンは、モノ硫化物を含む底泥を大気に曝すと生成され、底泥中で金属イオンと結合して安定に存在するので{底泥懸濁液 (pH 8-9) に添加したモノ硫化鉄は亜硫酸イオンを生成した}、試料採取後にモノ硫化物の酸化によって生成したものと推測される (Pronk *et al.*, 1990; Luther & Church, 1992)。

3.1.8. 試料の保存・乾燥過程での還元性イオウの酸化とその防止

土壌や底泥、特に還元環境下の本来のイオウ化合物組成を知るには、採取した試料を直ちに分析するのが良いが、

試料を一時保存しなければならない場合もある。酸化は、主に大気中の酸素によって起こるが、試料に鉄やマンガンの酸化物などの酸化性物質が混在するとより速く進む。この酸化は、試料に適量の酢酸亜鉛、例えば、1% 酢酸亜鉛を 1 ml/g-乾燥重の割合で添加すると防げる。事実、モノ硫化鉄 (36.6 mg) とカオリン (5 g) の混合物に 1% 酢酸亜鉛 (5 ml) を加えて調製した模擬試料に、鉄酸化物 (α -FeOOH; 50 mg) とマンガン酸化物 (β -MnO₂; 25 mg) を加えて大気下で冷蔵保存した結果、3、5、及び 7 日後のイオウの回収率 (硫化水素として) は、それぞれ 98.0、102、及び 101% (n=3) と定量的であった。過剰の亜鉛イオンが硫化鉄に対して Fe^{δ+} + S^{δ-} ... Zn²⁺ 結合で吸着して、表面を保護したためと考えられる。

また、試料を乾燥させると酸化はよ

Table 5. Transformation of S-species in sediment during freeze-drying

S-species	S, ppm		
	Sample 1	Sample 2	Sample 3
Total S	744 (1.2, 5) ^{*1}	744 (1.5, 5)	746 (2.4, 4)
SO ₄ -S	13 (3.8, 5)	16 (1.3, 6)	22 (2.3, 6)
Acid-volatile S	34 (8.8, 10)	51 (2.0, 5)	52 (3.8, 4)
Sn(II) / Zn-reducible S	316 (3.5, 4)	302 (3.6, 3)	300 (2.0, 4)
Elemental S	49 (1.0, 3)	40 (7.2, 4)	30 (4.7, 3)
Pyrite-S	233	211	219
Inorganic S	329	318	322
Organic S	415	426	422
		[+2.7]	[+1.7]

Sediment : 5-10-cm layers of sediment collected in the southern basin of Lake Biwa on 21 Nov., 1988. Sample 1 : Wet sediment with zinc (1ml of 10% zinc acetate solution was added to 10 g-wet sediment just after sampling). Sample 2 : Sample 1 was freeze-dried. Sample 3 : The sediment was freeze-dried without zinc. Values are based on the dried material (at 110°C). *1 : The former value in parentheses shows the relative standard deviation (%) and the latter shows the number of determinations. *2 : increments or decrements (%) based on the values for sample 1. Pyrite-S = Sn / Zn-reducible S - (acid-volatile S + elemental S). Inorganic S = SO₄-S + Sn / Zn-reducible S. Organic S = total S - inorganic S.

り速く進む。Table 5は、凍結乾燥過程での還元性イオウ化合物の変化を示したものである。乾燥によって、硫酸イオンと酸揮発性イオウが増え、元素状イオウが減少した。硫酸イオンの増加と元素状イオウの減少は、還元性イオウ化合物、特に、モノ硫化物、元素状イオウなどの酸化によるものと考えられる。酸揮発性イオウの増加は、モノ硫化物の減少分以上に亜硫酸イオンやチオ硫酸イオンが増加した結果である (Jørgensen, 1990; Luther & Church, 1992)。一方、パイライトの減少は僅かであり (<10%)、また、全イオウ、無機イオウ (硫酸イオン + スズ (II) / 亜鉛還元性イオウ)、及び有機イオウの量はほぼ完全に保存された (Canfield *et al.*, 1986)。また、乾燥過程での酸化は亜鉛の添加で一部防止できたが、その効果は不十分であった。

3.1.9. 応用—琵琶湖底泥コアの分析—

琵琶湖の3地点 (Fig. 4) から採取した底泥コアを、凍結乾燥した後分析した。前述の様に、硫酸イオン、酸揮発性イオウ、及び元素状イオウの含量は凍結乾燥によって変動する。しかし、全イオウ、パイライト、無機イオウ、及び有機イオウの含量は保存されていると考えられ、それらの凍結乾燥重当たりの全層平均値 (最小値-最大値) を示すと、地点Iでは、709 (460-2540) ppm、67 (13-270) ppm、380 (174-1630) ppm、及び329 (258-915) ppm、地点IIでは、508 (377-2650) ppm、31 (19-225) ppm、210 (98-1730) ppm、及び298 (235-924) ppm、そして地点IIIでは、901 (596-

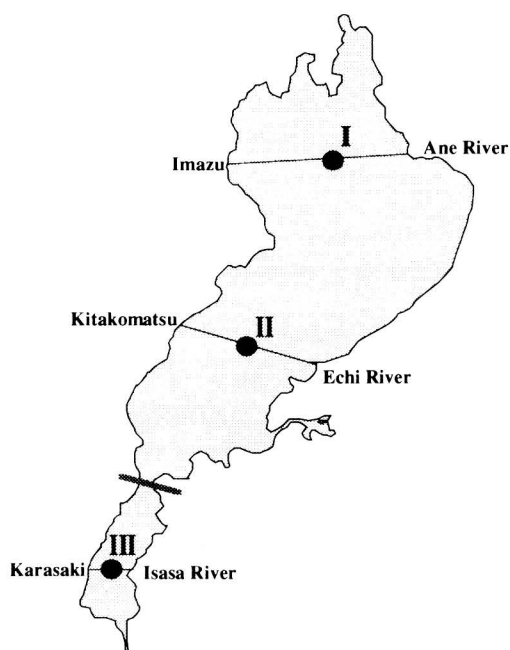


Fig. 4 Sampling sites of sediment cores in Lake Biwa. Date: 22 Jan., 1985. Water depth: (I) 90m; (II) 60m; (III) 3m.

1380) ppm、256 (35-519) ppm、409 (156-685) ppm、及び492 (330-714) ppmであった。その結果、琵琶湖底泥には、無機と有機のイオウがほぼ等量存在すること、パイライトは全ての堆積層に存在し、南湖盆の底泥中には比較的多く存在することが分かった (Giblin *et al.*, 1990)。また、炭素/全イオウ (モル) 比と有機炭素/有機イオウ (重量) 比は、3地点の平均で、それぞれ111 (72-253) と41 (27-95) であって、湖底泥について報告された値の中では比較的高かった (Nriagu, 1984; Cook *et al.*, 1990)。

Fig. 5には、イオウ濃度が大きく変化する底泥上部15 cm層での各態イオウの鉛直分布を示した。北湖盆の底泥 (地点IとII) では、底泥表面から下層

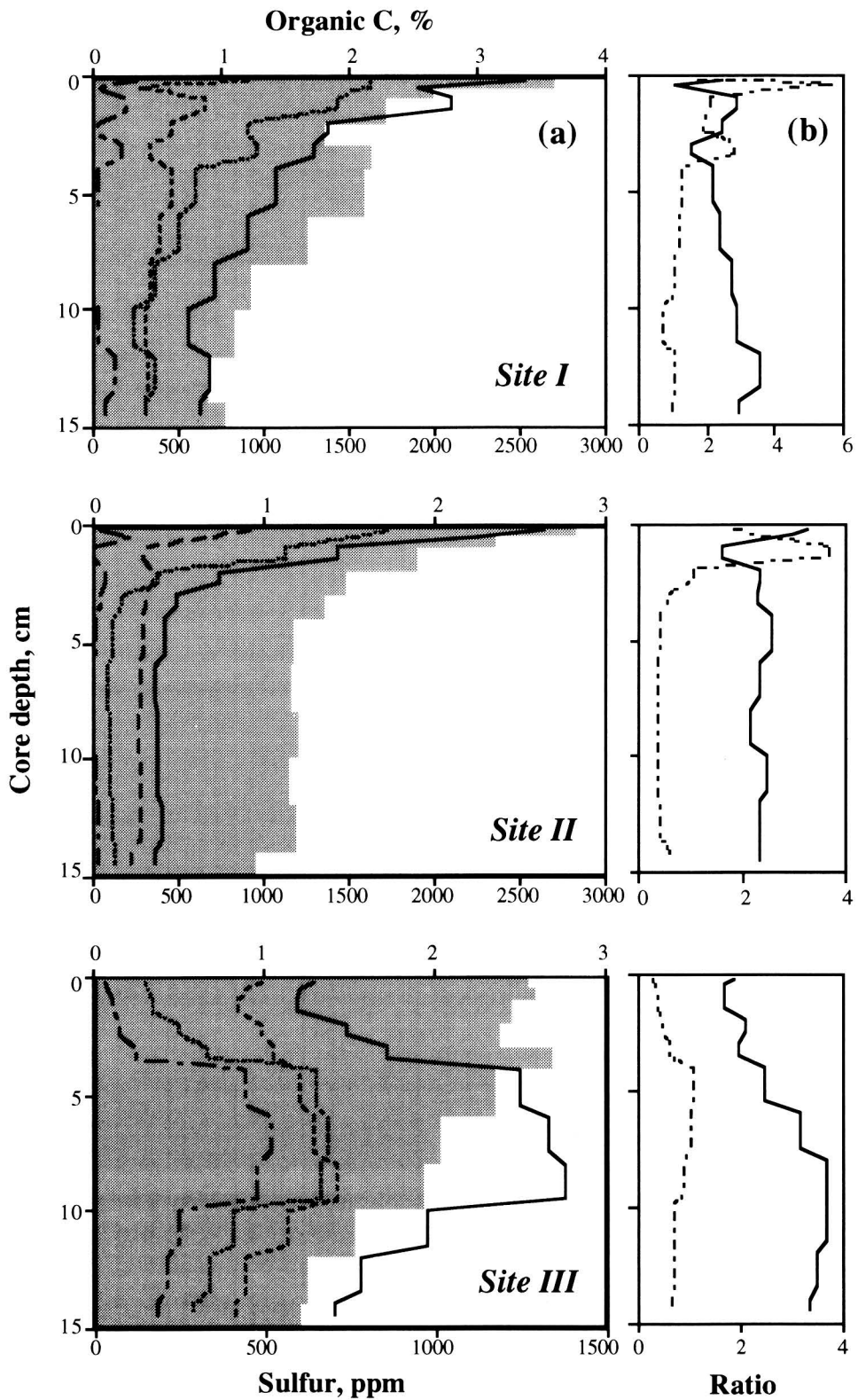


Fig. 5 Vertical distributions of S-species in the Lake Biwa sediments.

(a): (—) Total S; (-----) Inorganic S; (- - -) Organic S; (· · ·) Pyrite-S; (////) Organic C. (b): (—) Organic S/Organic C (w/w; $\times 10^2$); (-----) Inorganic S/Organic S.

に向かって、有機物の減少と共に全イオウ及び無機イオウが減少しており、プランクトン遺骸 {淡水藻類は1500 ppm-19600 ppm のイオウを含むと言われており (Baker *et al.*, 1989)、琵琶湖の藻類 (優占種: *Staurastrum*, *Pediastrum*, *Merlosira* など) にも2420 - 3960 ppm のイオウが含まれた} などの沈降粒子と共に堆積したイオウが、底泥表層で急速に可溶化 (無機化) され、暫時硫酸イオンとして底泥表層中に留まった後、湖水に回帰すると思われる (Mitchell *et al.*, 1985; Baker *et al.*, 1989; Cook & Kelly, 1992)。無機イオウ/有機イオウ比が表層 (特に、地点Iでは0.5-1 cm層、地点IIでは1-2 cm層) で高いのは有機イオウがここで活発に無機化している証拠である。また、有機イオウ/有機炭素比は無機化の最も活発な表層で一度低下した後下層で再び上昇する。これは、一度可溶化したイオウ、主に硫酸イオンが底泥微生物に吸収され、固定 (有機化) された結果と考えられる (Strickland & Fitzgerald, 1985; Rudd *et al.*, 1986; Bein & Nielsen, 1988; Luther & Church, 1992; Cook & Kelly, 1992)。パイライトは全層を通して微量であるが、無機イオウ/有機イオウ比が最大となる層の上下 (地点Iでは0-0.5 cmと1-2 cm層; 地点IIでは0.5-1と2-3 cm層) では明らかに多く、そこでは元素状イオウも他の堆積層に比べると多いので、無機化の活発な層から運ばれてきた硫化水素が、底泥中の鉄やマンガンの硫化物と反応して、パイライトを生成したと考えられる (Howarth & Jørgensen, 1984; Oenema, 1990; Luther & Church,

1992)。琵琶湖底泥の酸化還元電位は約100 mV (対NHE) であり (川嶋ら, 1978)、間隙水中の硫酸イオン濃度も全層で0.13 ppm-S以下と非常に低いので (地点I付近での値; 増澤, 私信)、硫酸還元はかなり起こり難かったと考えられる (Ingvorsen *et al.*, 1981; Lovley & Klug, 1986; Thode *et al.*, 1987)。従って、パイライトの生成には、硫酸還元よりもむしろ含硫アミノ酸などの分解で生成した硫化水素が主に利用されたと推測される (Dunnette, 1989)。同様の現象はウインターグリーン湖 (Molongoski & Klug, 1980) やブレルハム湖 (Jones & Simon, 1980) でも既に報告されている。

一方、南湖盆 (地点III) では、最表層の全イオウ (及び無機イオウ) 濃度は低いが、下層 (4-10 cm層) では増加する。また4-10 cm層では、有機イオウとパイライトの濃度も増加する (特にパイライトは北湖盆の底泥中よりかなり多い)。これは、底泥中で可溶化 (無機化) した硫酸イオンや硫化水素が、微生物活性の最も高い0-4 cm層 (有機炭素の分解速度がこの層で最も速いことから裏付けられる) で、有機イオウやパイライトとして再び固定・集積された結果と考えられる。下層では、腐植酸やフルボ酸中のイオウ含量も顕著に増加したので {腐植酸: 8390 ± 170 ppm (0-5 cm層)、 10640 ± 290 ppm (5-10 cm層); フルボ酸: 8050 ± 50 ppm (0-5 cm層)、 12090 ± 150 ppm (5-10 cm層)、乾燥重当たり、 $n = 3$ }、イオウの再固定 (有機化) が明らかに起こっていた (Strickland & Fitzgerald, 1985;

Rudd *et al.*, 1986 ; Francois, 1987 ; Bein & Nielsen, 1988 ; Vairavamurthy & Mopper, 1989 ; Luther & Church, 1992)。しかし、下層での有機イオウの富化は、 $\delta^{34}\text{S}$ 値の低下を伴っていなかったので {腐植酸：-1.0 ‰ (0-5 cm 層)、-1.5 ‰ (5-10 cm 層)；フルボ酸：+0.8 ‰ (0-5 cm 層)、+1.0 ‰ (5-10 cm 層)；cf. 湖水：+0.2 ‰、藻類：+0.2 - +3.8 ‰}、ここでも硫酸還元への寄与は比較的少なかったと考えられる。

謝 辞

琵琶湖底泥試料を提供して頂いた滋賀大学教育学部川嶋宗継教授に深謝致します。

引用文献

- Baker, L.A., Urban, N.R., Brezonik, P.L. & Sherman, L.A.: Sulfur cycling in a seepage lake. *In*: Saltzman, E. & Cooper, W. (eds.), *Biogenic Sulfur in the Environment*, Amer. Chem. Soc., Washington DC, pp. 79-100(1989).
- Bein, A. & Nielsen, H.: Sulfur diagenesis in freshwater lignites (Hula Basin, Israel): Implication for S-C relationships in organic sediments. *J. Geol. Soc., London*, **145**, 133-136 (1988).
- Canfield, D.E., Raiswell, R., Westrich, J.T., Reaves, C.M. & Berner, R.A.: The use of chromium reduction in the analysis of reduced inorganic sulfur in sediments and shales. *Chem. Geol.*, **54**, 149-155 (1986).
- Cook, R.B. & Kelly, C.A.: Sulfur cycling and fluxes in temperate dimictic lakes. *In*: Howarth, R.W., Stewart, J.W.B & Ivanov, M.V. (eds.), *Sulphur Cycling on the Continents*, Scope 48, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, pp. 145-188 (1992).
- Cook, R.B., Kreis Jr, R.G., Kingston, J.C., Camburn, K.E., Norton, S.A., Mitchell, M.J., Fry, B. & Shaue, L.C.K.: Paleolimnology of McNearney Lake: An acidic lake in northern Michigan. *Paleolimnol.*, **3**, 13-34 (1990).
- Cornwell, J.C. & Morse, J.W.: The characterization of iron sulfide minerals in anoxic marine sediments. *Mar. Chem.*, **22**, 193-206 (1987).
- David, M.B., Mitchell, M.L., Aldcom, D. & Harrison, R.B.: Analysis of sulfur in soil, plant and sediment materials: Sample handling and use of an automated analyzer. *Soil Biol. Biochem.*, **21**, 119-123 (1989).
- Davison, W. & Lishman, J.P.: Rapid colorimetric procedure for the determination of acid volatile sulphide in sediments. *Analyst*, **108**, 1235-1239 (1983).
- Dunnette, D.A.: Origin of hydrogen sulfide in freshwater sediments. *In*: Saltzman, E. & Cooper, W. (eds.), *Biogenic Sulfur in the Environment*, Amer. Chem. Soc., Washington DC, pp. 72-78 (1989).
- Fossing, H. & Jørgensen, B.B.: Measurement of bacterial sulfate reduction in sediments: Evaluation of a single-step chromium reduction method. *Biogeochemistry*, **8**, 205-222 (1989).
- Francois, R.: A study of sulfur enrichment in the humic acid fraction of marine sediments during early diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**, 17-27 (1987).
- Giblin, A.E., Likens, G.E., White, D. & Howarth, R.W.: Sulfur storage and alkalinity generation in New England lake sediments. *Limnol. Oceanogr.*, **35**, 852-869 (1990).
- Giblin, A.E. & Wieder, R.K.: Sulfur cycling in marine and freshwater wetlands. *In*: Howarth, R.W., Stewart, J.W.B & Ivanov, M.V. (eds.), *Sulphur Cycling on the Continents*, Scope 48, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, pp. 85-117 (1992).
- Howarth, R.W. & Jørgensen, B.B.: Formation of ^{35}S -labelled elemental sulfur and pyrite in coastal marine sediments (Limfjorden and Kysing Fjord, Denmark) during short-term $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ reduction measurements. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**, 1807-1818 (1984).
- Howarth, R.W. & Merkel, S.: Pyrite formation and the measurement of sulfate reduction in salt marsh sediments. *Limnol. Oceanogr.*, **29**, 598-608 (1984).

- Ingvorsen, K., Zeikus, J.G. & Brock, T.D.: Dynamics of bacterial sulfate reduction in a eutrophic lake. *Appl. Environ. Microbiol.*, **42**, 1029-1036 (1981).
- Jenkinson, D.S.: A titrimetric method for determining total sulfur in mineral soils. *Analyst*, **93**, 535-539 (1968).
- Jones, J.G. & Simon, B.M.: Decomposition processes in the profundal region of Blelham Tarn and the Lund tubes. *J. Ecol.*, **68**, 493-512 (1980).
- Jørgensen, B.B.: A thiosulfate shunt in the sulfur cycle of marine sediments. *Science*, **249**, 152-154 (1990).
- 川嶋宗継, 中川利宏, 中嶋美栄子, 塩田晃, 谷口孝敏, 板坂修, 高松武次郎, 松下録治, 小山睦夫, 堀太郎: 琵琶湖堆積物における種々の元素の鉛直分布と化学的性質—特に、マンガン、リン、ヒ素の分布について—。滋賀大学教育学部紀要 (自然), **28**, 13-29 (1978).
- Landers, D.H., David, M.B. & Mitchell, M.J.: Analysis of organic and inorganic sulfur constituents in sediments, soils and water. *Inter. J. Environ. Anal. Chem.*, **14**, 245-256 (1983).
- Lovley, D.R. & Klug, M.J.: Models for the distribution of sulfate reduction and methanogenesis in freshwater sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**, 11-18 (1986).
- Luther, G.W., III & Church, T.M.: An overview of the environmental chemistry of sulphur in wetland systems. In: Howarth, R.W., Stewart, J.W.B & Ivanov, M.V. (eds.), *Sulphur Cycling on the Continents*, Scope **48**, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, pp. 126-144 (1992).
- Maynard, D.G., Kalra, Y.P. & Radford, F.G.: Extraction and determination of sulfur inorganic horizons of forest soils. *Soil Sci. Am. J.*, **51**, 801-805 (1987).
- Mitchell, M.J., David, M.B. & Uutala, A.J.: Sulfur distribution in lake sediment profiles as an index of historical depositional patterns. *Hydrobiologia*, **121**, 121-127 (1985).
- Molongoski, J.J. & Klug, M.J.: Anaerobic metabolism of particulate organic matter in the sediments of hypereutrophic lake. *Freshwater Biol.*, **10**, 507-518 (1980).
- Morse, J.W. & Cornwell, J.C.: Analysis and distribution of iron sulfide minerals in recent anoxic marine sediments. *Mar. Chem.*, **22**, 55-69 (1987).
- Nor, Y.M. & Tabatabai, M.A.: Extraction and colorimetric determination of thiosulfate and tetrathionate in soils. *Soil Sci.*, **122**, 171-178 (1976).
- Nriagu, J.O.: Role of inland water sediments as sinks for anthropogenic sulfur. *Sci. Total Environ.*, **38**, 7-13 (1984).
- Oenema, O.: Pyrite accumulation in salt marshes in the Eastern Scheldt, Southwest Netherlands. *Biogeochemistry*, **9**, 75-98 (1990).
- Pritchard, M.W. & Lee, J.: Simultaneous determination of boron, phosphorus and sulphur in some biological and soil materials by inductively-coupled plasma emission spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, **157**, 313-326 (1984).
- Pronk, J.T., Meulenberg, R., Hazeu, W., Bos, P. & Kuenen, J.G.: Oxidation of reduced inorganic sulphur compounds by acidophilic thiobacilli. *FEMS Microbiol. Rev.*, **75**, 293-306 (1990).
- Rudd, J.W.M., Kelly, C.A. & Furutani, A.: The role of sulfate reduction in long term accumulation of organic and inorganic sulfur in lake sediments. *Limnol. Oceanogr.*, **31**, 1281-1291 (1986).
- Strickland, T.C. & Fitzgerald, J.W.: Incorporation of sulphate-sulphur into organic matter extracts of litter and soil: Involvement of ATP sulphurylase. *Soil Biol. Biochem.*, **17**, 779-784 (1985).
- Tabatabai, M.A.: Methods of measurement of sulphur in soils, plant materials and waters. In: Howarth, R.W., Stewart, J.W.B & Ivanov, M.V. (eds.), *Sulphur Cycling on the Continents*, Scope **48**, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, pp. 307-344 (1992).
- Takamatsu, T.: A convenient determination method of total sulfur in environmental and biological samples. *Inter. J. Environ. Anal. Chem.*, **62**, 303-310 (1996).
- Thode, H.G., Dickman, M.D. & Rao, S.S.: Effects of acid precipitation on sediment downcore profiles of diatoms, bacterial densities and sulfur isotope ratios in lakes north of Lake Superior. *Arch. Hydrobiol./Suppl.*, **74**, 397-422 (1987).

- Troelsen, H. & Jørgensen, B.B.: Seasonal dynamics of elemental sulfur in two coastal sediments. *Coastal Shelf Sci.*, **15**, 255-266 (1982).
- Vairavamurthy, A. & Mopper, K.: Mechanistic studies of organosulfur (thiol) formation in coastal marine sediments. In: Saltzman, E. & Cooper, W. (eds.), *Biogenic Sulfur in the Environment*, Amer. Chem. Soc., Washington DC, pp. 231-242 (1989).
- Watkinson, J.H., Lee, A. & Lauren, D.R.: Measurement of elemental sulfur in soil and sediments: Field sampling, sample storage, pretreatment, extraction and analysis by high-performance liquid chromatography. *Aust. J. Soil Sci.*, **25**, 167-178 (1987).
- Wieder, R.K., Lang, G.E. & Granus, V.A.: An evaluation of wet chemical methods for quantifying sulfur fractions in freshwater wetland peat. *Limnol. Oceanogr.*, **30**, 1109-1115 (1985).
- Zhabina, N.N. & Volkov, I.I.: A method of determination of various sulfur compounds in sea sediments and rocks. In: Krumbein, W.E. (ed.), *Environmental Biogeochemistry and Geomicrobiology: Methods, Metals and Assessment*, Ann Arbor Sci. Publ., pp. 735-745 (1978).

[英文要旨]

Convenient Chemical Speciation of Sulfur in Soil and Sediment

T. Takamatsu

*Soil Science Section, National Institute for Environmental Studies,
Tsukuba, Ibaraki 305-0053, Japan*

Sulfur species in soil and sediment samples were analysed, including sulfate, acid-volatile-S, Sn(II)/Zn-reducible-S, elemental-S, and organic-S. Each form of S was selectively extracted from the samples or converted to sulfate after evaporation from the samples as gaseous S as described below, and finally determined by ion chromatography. *Sulfate*: extracted from samples with 0.1 M Na₂CO₃. *Acid-volatile-S*: evaporated from samples with 9 M HCl containing 6(w/v)% NH₂OH · HCl upon heating (ca. 105°C), and trapped in 0.1 M NaOH with trace H₂O₂. This fraction included S from monosulfides, sulfites and thiosulfates (0.5 equivalent). The addition of NH₂OH · HCl to the HCl solution was effective for eliminating the inhibition due to Fe/Mn-oxides contained in the samples. *Sn(II)/Zn-reducible-S*: evaporated reductively from samples with a mixture of granulated Zn and 35% HCl containing 10(w/v)% SnCl₂ · 2H₂O upon heating, and trapped in 0.1 M NaOH with trace H₂O₂. This fraction included S from monosulfides, pyrite, elemental-S, sulfites and thiosulfates. *Elemental-S*: extracted from samples with cyclohexane, and then analysed according to the procedure for Sn(II)/Zn-reducible-S. *Total S*: converted to sulfate by digestion of samples with 30% H₂O₂ in a high-pressure bomb (at 140-150°C), and then with 50% HF. After the digest had been dried, the sulfate was extracted from the residue with 0.1 M Na₂CO₃. *Pyrite-S*: estimated from: Sn(II)/Zn-reducible-S - (acid-volatile-S + elemental-S). *Organic-S*: total-S - (sulfate + Sn(II)/Zn-reducible-S). The methods developed were applied to analysis of sediment cores from Lake Biwa.