

(様式第6号)

有明海の貧酸素海底の底泥及び底泥間隙水中の硫黄の
化学状態分析

Chemical speciation of sulfur compounds in sediment and its
interstitial water at oxygen deficient area in Ariaka Bay

田端 正明¹、西本潤²

Masaaki Tabata¹, Jun Nishimoto²

佐賀大学¹、県立広島大学²

Saga University¹, Prefectural University of Hiroshima²

1. 概要

閉鎖海域である有明海の底泥は赤潮発生等により貧酸素化していると言われている。本研究では底泥中の硫酸ナトリウムが貧酸素条件下で具体的にどのように還元されているかを明らかにするために、九州シンクロトロン光研究センター(BL11)で底泥中の硫黄化合物の酸化状態を X 線吸収端近傍構造(X-ray Absorption Near Edge Structure, XANES)法により測定し、標準硫黄化合物の XANES との比較から底泥中の硫黄化合物の同定を行った。有明海域において5地点で底泥を8月と12月に採取した。空気に触れないように窒素を通じながらグローブボックス内で底泥をシンクロトロン測定用ポリエチレン袋に入れ、シーラーで適当な大きさに封じた。全ての XANES スペクトルにおいて海水由来の Na_2SO_4 (2481.6 eV)の存在が確認された。そのほか、S(2471.7 eV)のピークが観測された。しかし、これらの強度は採泥地点及び季節に依存した。2012年8月に採泥した有明海西海岸沖(佐賀県藤津郡太良町糸岐海岸から沖合2kmの地点)の底泥には硫化鉄(FeS, 2469.6, 2476.8 eV)が生成していることが明らかになった。還元状態が進んでおり、硫化水素が発生しやすい底泥であった。12月採泥した底泥でも同地点では他の地点に比べて硫酸ナトリウム(Na_2SO_4)より硫黄(S)の含有量が多く、還元が進んでいた。底泥では海水中の硫酸ナトリウムは $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{S} \rightarrow \text{FeS}$ と還元されていることが分かった。FeSの生成は硫化水素(H_2S)が発生する前駆体化合物と考えられる。また、硫黄(S)は全ての底泥及び夏、冬とも存在しているので、有明海の底泥では硫化水素が発生し、直ちに酸化され、安定なSを生成していることが分かった。FeSとSは硫化水素発生の証拠である。

Ariake bay (Saga prefecture, Japan) is located in south west of Kyushu island, Japan and the sea water is slowly exchanged with outer sea water. That is, the sea water is closed system and the bottom is mud. Consequently, red tide often breakouts, resulting in the oxygen deficiency in the bottom. In order to clarify the degree of oxygen deficiency and of reduction of sodium sulfate (Na_2SO_4), we measured oxidation state of sulfur compounds in the sediment by X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) at BL11 in Kyushu Synchrotron Light Research Center (Saga, Japan). Mud samples were prepared in a glove box under nitrogen gas to avoid oxidation of the reduction of sulfur compounds. From the comparison of XANES spectra of the bottom mud-samples with that of standard sulfur compounds it was clarified that oxidation state of sulfur in the mud is a mixture of Na_2SO_4 and S and FeS that are reduced forms of sulfur compounds. Mud samples collected at Itoki coast area in August, 2012 contain FeS and other mud samples contain S and Na_2SO_4 . Intensity ratio of S to Na_2SO_4 also suggested a degree of reduced environment. In December, the mud samples collected in Itoki coast area was under reduced environment compared to other area. From the present study the following aspects were clarified. Na_2SO_4 is gradually reduced to S or/and FeS in the bottom of Ariake bay and its degree depended on area. The formation of FeS implies a potentiality of the evolution of H_2S . Sulfur (S) exists in all bottom mud collected in both August and December. That indicates the formation of hydrogen sulfide in all mud of Ariake bay.

2. 背景と目的

2.1 底泥中の硫黄化合物

海底の環境悪化による硫化水素の発生は底泥に生息する貝類の斃死など大きな被害をもたらしている。有明海の疲弊は諫早湾閉切後、開門・閉門の両訴訟にまでに発展して未解決のままである。疲弊の原因の一つとして、夏季に起きる大規模な底層の貧酸素水塊での硫化水素発生の影響が大きい。[1-3] 林らはメスシリンダー底泥を入れ、海苔の酸処理剤を添加し、しばらく放置後、硫化水素が発生したことより、底泥での硫化水素の発生原因は底泥に蓄積した酸処理剤のためであると指摘した。[4] 一方、水産庁西海区研究所は、有明海の海水を採水・分析し、酸処理剤使用期間中でも底層に酸処理剤の主成分であるクエン酸やリンゴ酸は検出されなかったと発表した。[5] 酸処理剤の蓄積による硫化水素の発生は否定されたが、有明海底泥では貝類の死滅が続いている。

図1に示すように、硫化水素 (H_2S) は、赤潮発生後、底泥で硫酸還元菌により硫酸塩が特異的に還元されることによって発生し、海水に溶解 (HS^- ($pK_a = 7.0$))、海水中の微量元素、主に鉄イオンと反応して安定な硫化鉄 (FeS , FeS_2) として沈殿する。 HS^- は底生生物を死滅させ、大部分の活性な HS^- は海水中で酸化され、安定な硫黄 (S) として底泥に沈殿する。北風の強い冬に起きる青潮では、硫化鉄を含む底泥の湧昇で硫化水素が発生し、アサリが死滅し、ここでも S が生成する。[6]

2.2 硫黄の化学状態と分析法

発生した硫化水素は図2に示すように可溶性鉄と反応し沈殿する。未反応の活性な硫化水素は硫黄 (S) に酸化され、他は底泥間隙水に留まる。底泥中の硫黄 (S) の濃度は SO_4^{2-} と同程度 (17 mM) であり、間隙水中の硫化水素の濃度 ($\sim 1 \text{ ppm}$) より非常に多いので、活性な硫化水素は殆ど底泥中で硫黄 (S) として沈殿する。 S の濃度より活性な硫化水素発生証拠 (履歴) が分かり、更に、底泥中の硫化鉄 (FeS , FeS_2) は攪乱や酸性 (腐敗) 下での硫化水素発生の可能性 (危険性) を知ることができる。

一方、底泥中の硫化水素は、硫酸酸性下で発生する硫化水素として分析されている (酸揮発性硫化物 (AVS) 法)。しかし、AVS法は底泥中の全硫黄化合物 (H_2S , FeS , FeS_2 など) の総量を表わし、硫化水素の濃度を正しく評価する指標でない。底泥間隙水中の硫化水素を分析する方法もあるが [7]、揮発性で空気酸化を受けやすく、分析が難しい。

本研究では、底泥中の硫黄化合物に着目し、底泥に含まれる硫黄の化学形態をX線吸収端近傍構造 (X-ray Absorption Near Edge Structure, XANES) 法により測定し、その結果から硫化水素発生に関する知見を得るための底泥での硫黄の還元過程を明らかにする。更に、硫化水素を発生させる底泥環境を解明する。Sandstromは1545年に沈没したヘンリーVIII世の戦艦の材木部に付着した硫黄化合物を分析し、海水中での Na_2SO_4 の S への還元をXANESスペクトルより示した。[8] XANESは硫黄の酸化状態を直接分析できる有用な方法である。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

① 試料

底泥：有明海の底泥を5地点で、2012年8月と12月に採取した (図3)。空気に触れないように海水と一緒に容器に保存した。窒素を通じながらグローブボックス内で

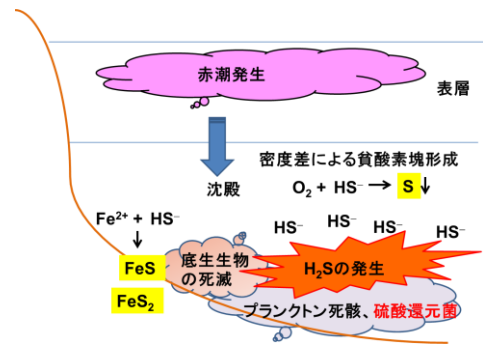


図1. 底泥での硫化水素発生と反応。

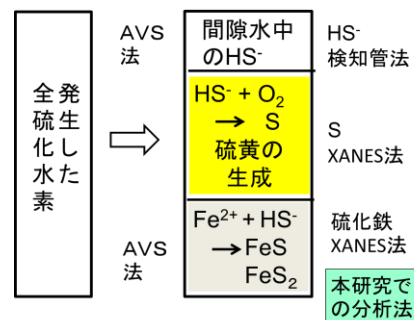


図2. 底泥中の硫黄の化学状態変化と分析法。

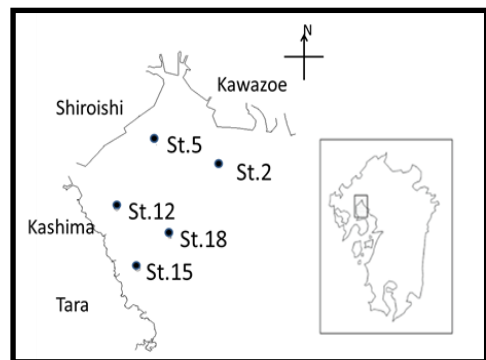


図3. 有明海の採泥並びに調査地点。

底泥をシンクロトロン測定用ポリエチレン袋に入れ、袋の上部を閉じた。底泥の入ったポリエチレン袋を湿ったまま底泥と一緒にシーラーで適当な大きさに封じた。XANES測定は底泥が間隙水で湿ったままで測定した。

標準硫黄化合物：硫黄(S)、硫化ナトリウム(Na₂S)、硫化鉄(II)(FeS)、二硫化鉄(I)(FeS₂)、チオ硫酸ナトリウム(Na₂S₂O₃)、亜硫酸ナトリウム(Na₂SO₃)、チオ硫酸水ナトリウム(Na₂SO₃)、硫酸ナトリウム(Na₂SO₄)。

固体試料はメノウ乳鉢に取り粉碎し、アルコールを加えてペースト状にし、測定試料用の銅板に付着させた。但し、硫化鉄(FeS)と二硫化鉄(I)(FeS₂)はグローボックス内で上記の操作を行った。底泥試料はポリエチレン製の袋に入れたまま、測定試料をホルダに固定した(図4)。

② 実験方法

試料室の空気を全てヘリウムガス置換して空気の影響を除き、Sの吸収端付近のXANESスペクトルを転換電子収量(CEY)と蛍光収量(PFY)として室温・大気圧下で測定した。スリット3 mm × 1 mm、硫黄の標準吸収端エネルギーをシスチンで確認した。試料室に試料を取り付けたホルダをセットした。一つの試料の測定に、試料室へのHe充填、試料の入れ替え、測定30分、合計45分から50分かかった。



図4. 底泥柱状コア試料(上)とXANES測定試料状態(下)。

4. 実験結果と考察

底泥は多量の水を含んでいるので、湿潤状態でXANESを測定した。水に可溶性標準物質(Na₂SO₄)は固体と溶液(1.0 M)の両方のXANESスペクトルを測定した。固体はCEYとPFYの両方が測定可能であるが、CEYの方がPFYよりも綺麗なスペクトルが得られた。しかし、XANESのピーク位置は同じであった。したがって、標準固体試料ではCEYの値を主に採用した。溶液試料は通常PFYしか測定できないが、有明海底泥では試料によってはCEYが測定できた。有明海底泥は海水を含む泥であるので伝導度が高いためと考える。

4.1 標準硫黄化合物のXANESスペクトル

XANESスペクトルを帰属するために、干潟底泥に存在すると思われる硫黄無機化合物(S, Na₂SO₃, Na₂S₂O₃, Na₂SO₄, Na₂S, FeS)のXANESスペクトルを測定した(図5)。硫黄の酸化状態に応じてピーク値が変化する。ピーク位置は高酸化数ほど高エネルギー側に現れる。硫酸イオンは高エネルギー側に、FeSは低エネルギー側に現れる。従って、底泥中の硫黄の酸化状態を知ることができる。

4.2 有明海底泥のXANESスペクトル

有明海の底泥状態を知るために、赤潮が発生し、貧酸素が起きやすい8月と赤潮発生が少ない安定した底泥環境にある12月に底泥コアを採取した。そのXANESスペクトルを図6.7に示す。

8月と12月の底泥のXANESスペクトルを比較すると次のことが分かる。8月の底泥ではSt15が他と異なったスペクトルを示す。St2, St5, St12では高エネルギー側のピークはSO₄²⁻に相当し、低い側のピークはSに相当する。これらの地点ではSO₄²⁻とSが主成分である。しかも、SO₄²⁻がSより多い。しかし、St15では、低エネルギー側のピーク(2469.2 eV)はS(2471.6 eV)とは異なっており、FeSに類似している。中央部のふくらみ(2477 eV)もFeSに類似している。高エネルギー側のピーク(2481.7 eV)はSO₄²⁻である。St15ではFeS, S, SO₄²⁻が共存していると考えられる。12月の底泥のXANESスペクトルは採泥地点での変化は小さい。いずれの地

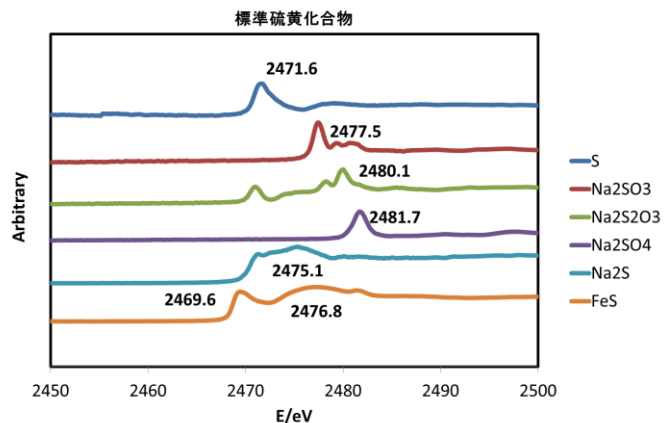


図5. 硫黄標準XANESスペクトル

点でも、S と SO_4^{2-} が主成分である。St15 では 8 月に生成した FeS は 12 月には消滅している。8 月がより還元状態の底泥であることが分かる。St2 と St5 では 8 月と 12 月で底泥での硫黄の状態に大きな変化がない。しかし、St12 では S と SO_4^{2-} の存在割合が異なる。12 月の方が S を多く含む。St15 の 12 月では 8 月と違っていることはもちろん、S と SO_4^{2-} の存在割合は同じである。

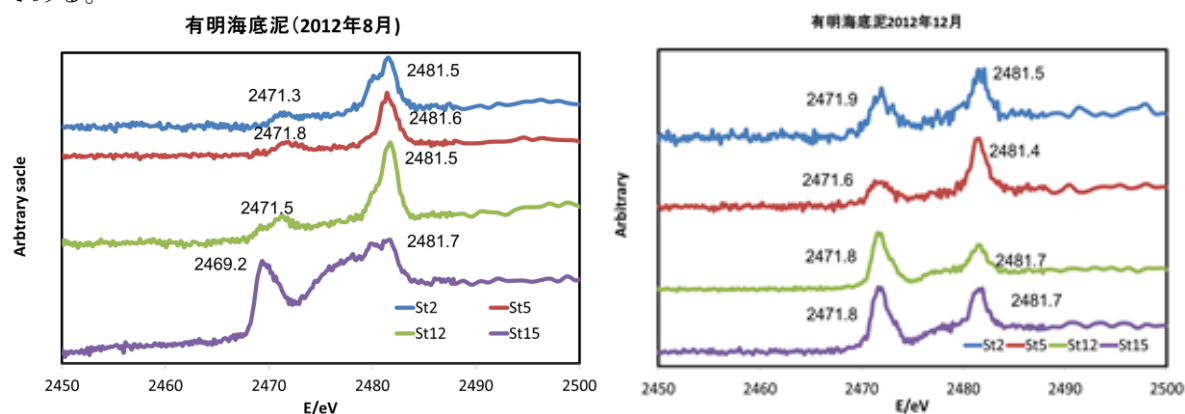


図 6.7. 有明海底泥

図 3 の採水地点と図 6,7 の硫黄の XANES スペクトルを比較すると、St15(佐賀県鹿島市飯田海岸)の底泥環境が悪いと考えられる。St2 (高津タワー) と St5 (六角タワー) の有明海中央部では硫黄の化学種の状態変化は 8 月と 12 月には見られない。St12 (佐賀県鹿島市沖) では冬に底泥環境の悪化が見られた。即ち、有明海西海岸の底泥環境が悪いと言える。

4. 3 赤潮発生と底泥の XANES スペクトル

有明海では赤潮は発生しにくいと言われていたが近年赤潮の発生回数が増えている。即ち、1993 年～1999 年は赤潮の発生件数は少ないが、2000 年の「色落ちノリ被害」以降急速に赤潮の発生件数が増大している。¹⁾ 特に 4-9 月の増加傾向が著しい。大雨による大量の河川水の有明海への流入は、栄養素を海にもたらすだけでなく、塩類濃度の減少と透明度の増大、更には海水の成層形成をもたらす。その結果、太陽光は海水深くまで届き、表層の植物プランクトンの光合成が盛んになる。増大しすぎたプランクトンは栄養不足で死滅し、海底に沈降する。海底でのプランクトンの残骸は、酸化分解されるので底泥の酸素が減少し貧酸素環境となる。その結果、貧酸素環境では硫酸還元菌により、海水に多量にある硫酸イオンが還元され硫化水素が発生する。硫化水素は不安定であるので、鉄と反応して FeS や FeS_2 として沈殿する。あるいは海水中の酸素と反応して S となる (図 1)。また、貧酸素水塊での硫化水素の発生は底泥生物を死滅させる。従って、本研究での底泥中の硫黄の化合物の分析結果は底泥の還元環境と硫化水素の発生の履歴を知る上で重要である。

図 6,7 に示すように、有明海西海岸の St15 は、夏には赤潮が発生し貧酸素水塊域となり、硫酸イオンが H_2S に還元され、 FeS や S を生成していることが分かる。それは冬には解消される。

有明海底泥のもう一つの特徴は、いずれの地域の底泥でも、更に季節を問わず、S が検出されることである。いくつかの硫黄化合物が共存する中での S だけの分析は困難であるが、XANES 法により、S の生成を確認することができた。S の生成量は還元状態による硫化水素の発生量と頻度を示す。固体 S は安定であるからである。

5. 今後の課題

有明海底泥中の硫黄化合物の XANES スペクトルを測定した。測定における課題は次のことがあげられる。①貧酸素水塊域の試料であるので、グローブボックス内で空気に触れないように試料をサンプルホルダに固定する作業が大変である。②ポリエチレン袋に取った底泥試料を加熱シールする時に、泥があるので熱が伝わりにくく、シールが破れることがある。③測定試料室の空気をヘリウム置換するのに時間がかかる。④試料には海水と泥を含んでいるので、全硫黄化合物の存在量が測定場所によってことなり、測定強度が弱いことがある。⑤試料を入れたポリエチレンが封筒する時に膨らむので表面での散乱が起こると考えられる。しかし、試料位置を変えて測定しても XANES スペクトルにはあまり影響がなかった。⑥底泥には含硫黄有機物も共存すると考えられたが、それらの同定が困難であった。

6. 参考文献

- [1] 日本海洋学会編、有明海の生態系再生をめざして、恒星社厚生閣(2005)、
- [2] 評論 沿岸海洋学, 日本海洋学会 沿岸研究会編、恒星社厚生閣(2004).
- [3] 大嶋雄治編、豊穰の海有明海の現状と課題、日本水産学会監修、恒星社厚生閣(2012).
- [4] 奥園 他, “有明海の諸特性に及ぼす酸処理剤と温度の影響”、木学会西部支部研究発表会(2004).
- [5] 長崎 他、水産技術、**8**, 37 (2015).
- [6] 丸茂、横田、海生研報、**16**, 1 (2012).
- [7] 菅原 他、分析化学 **59**、1155 (2010).
- [8] M. Sandstrom et al., PNAS **102**, 14165 (2005).

7. 論文発表・特許

1. 田端正明、植木良、西本潤
有明海底泥攪拌における窒素の溶出と色落ち海苔の回復
佐賀大学有明海総合研究プロジェクト成果報告集, 第1巻, p. 1-6, 2005年
2. 田端 正明、衛藤 勇男、西本 潤
有明海における重金属イオンの濃縮されやすい底泥環境
佐賀大学有明海総合研究プロジェクト成果報告集, 第2巻, p. 7-12, 2006年
3. 田端正明、大久保壮志、速水祐一、濱田孝治
2006年夏季における有明海湾奥部海水中の貧酸素水塊と鉄の濃度化
佐賀大学有明海総合研究プロジェクト成果報告集, 第3巻, 55-60, 2007年
4. 田端正明、Abdul Ghaffar、保見真悟、速水祐一、濱田孝治、山本浩一、郡山益実
有明海沿岸の海水中の鉄濃度変化と環境変化
佐賀大学有明海総合研究プロジェクト成果報告集, 第4巻, 53-58, 2008年
5. 田端正明、Abdul Ghaffar、保見真悟、吉田 誠、片野 俊也、山口創一、速水祐一
2008年夏季の有明海水中の鉄の濃度変化とプランクトン発生
佐賀大学有明海総合研究プロジェクト成果報告集, 第5巻, 33-38, 2009年

8. キーワード

XANES、有明海底泥、硫黄化合物