

(様式第5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、西本潤
Masaaki Tabata, Jun Nishimoto

佐賀大学、県立広島大学
Saga University, Prefectural University of Hiroshima

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 (2481.4 eV) の存在が確認された。そのほか、S (2471.4 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。8 月に採泥した有明海西海岸沖 (太良町糸岐海岸から沖合 2 km の地点) の底泥には硫化鉄 (FeS , 2469.3, 2476.9 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る。12 月採泥した底泥でも同地点ではほとんべて硫酸ナトリウム (Na_2SO_4) より硫黄 (S) の含有量が多く、還元が進んでいる。底泥では海水中の硫酸ナトリウムが $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{S} \rightarrow \text{FeS}$ と還元されていることが分かった。その程度は底泥の還元状態に依存し、 FeS_2 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。

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 of the closed system and the bottom is mud. Consequently red tide often breakouts, resulting in the oxygen deficient water in the bottom. In order to clarify the degree of oxygen deficient and how sodium sulfate (Na_2SO_4) is reduced, we measured the 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 for XANES measurement.

From the comparison of XANES spectra of the bottom mud samples with standard sulfur compounds the oxidation sate of sulfur in the mud exist as the mixture of Na_2SO_4 and the reduced forms of sulfur compounds. Mud samples collected in Tara, Itoki cost area in August, 2012 contain FeS and others contain S and Na_2SO_4 . Intensity ratio of S to Na_2SO_4 also suggested a degree of reduced environment. In December too, the mud samples collected in Itoki coast area was reduced environment compared to other area. From the study the followings are clarified. Na_2SO_4 is gradually reduced to S or/and FeS in the bottom and the degree depends on area. The formation of FeS implies a potentiality of the evolution of H_2S .

2. 背景と目的

先に、粉砕したアスベストに多硫化カルシウム溶液をまぜ攪拌すると、常温でアスベストの繊維構造が破壊することを明らかにした。その過程では、アスベスト繊維にインターカレーとした硫黄化合物が $S^{2-} \rightarrow S \rightarrow SO_3^{3-} \rightarrow SO_4^{2-}$ と順次空気酸化され、硫黄の酸化とともにイオン半径が大きくなりアスベストの結晶構造が「風化」現象のようにして破壊される。その研究のポイントは個々の処理過程で硫黄の酸化状態を直接X線吸収端近傍構造(XANES)法で決定できたことである。それとは逆に、還元状態にある海底では海水中の硫酸ナトリウムが還元され、最悪の状態では硫化水素(H_2S)が発生する。九州の南西部に位置する有明海は外海との海水の入れ替わりに1ヶ月かかる閉鎖系の海である。しかも、有明海では日本の40%を占める干潟が干潮時には現れ、干潟は多くの生物を育み有明海は栄養豊富な内海である。干潟の自然浄化作用はあるものの、大雨後の晴天が続く夏には赤潮が発生し、海底の底泥には有機物が蓄積することがある。その結果、海底の底泥は貧酸素化されやすい。貧酸素化した底泥では硫化水素が発生しやすく、底生生物が棲息しづらくなる。

本研究では底泥中の硫酸ナトリウムが貧酸素条件下で硫酸ナトリウム(Na_2SO_4)が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)法により直接測定し、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。

2. 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。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、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測定した。

標準硫黄化合物：硫黄(S)、硫化ナトリウム(Na_2S)、硫化鉄(II)(FeS)、二硫化鉄(I)(FeS_2)、チオ硫酸ナトリウム($Na_2S_2O_3$)、亜硫酸ナトリウム(Na_2SO_3)、亜硫酸水素ナトリウム($NaHSO_3$)、硫酸ナトリウム(Na_2SO_4)。

固体試料はメノウ乳鉢に取り粉砕し、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、二硫化鉄(I)(FeS_2)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、測定試料ホルダーに固定した(図1)。

② 験方法

試料室は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)として同時に室温で大気圧下で測定した。スリット3mmx1mm、硫黄の標準吸収端エネルギーをタオリンとシスチンで確認した。

試料室に試料ホルダーをセットした。

一つの試料：測定30分、He充填、試料の入れ替えで合計45分から50分かかった。

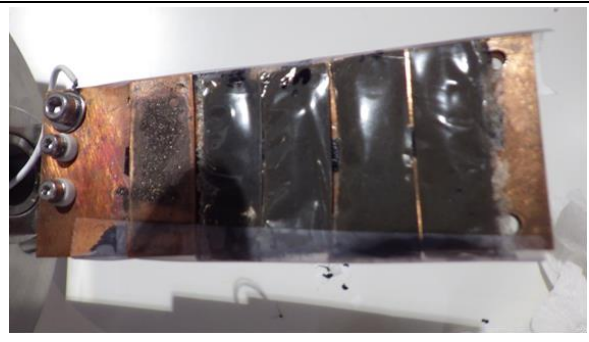


図1. 試料の固定。固体標準試料(左)、ポリエチレン袋に入れた底泥 (右)

4. 実験結果と考察

溶液状態の XANES スペクトルの測定例は少ないが、前回標準物質の固体と溶液の XANES スペクトルを比較した。固体は電子収量(CEY)と蛍光収量(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。

以下に代表的な標準試料の XANES スペクトルと有明海底泥の XANES スペクトルを示す。

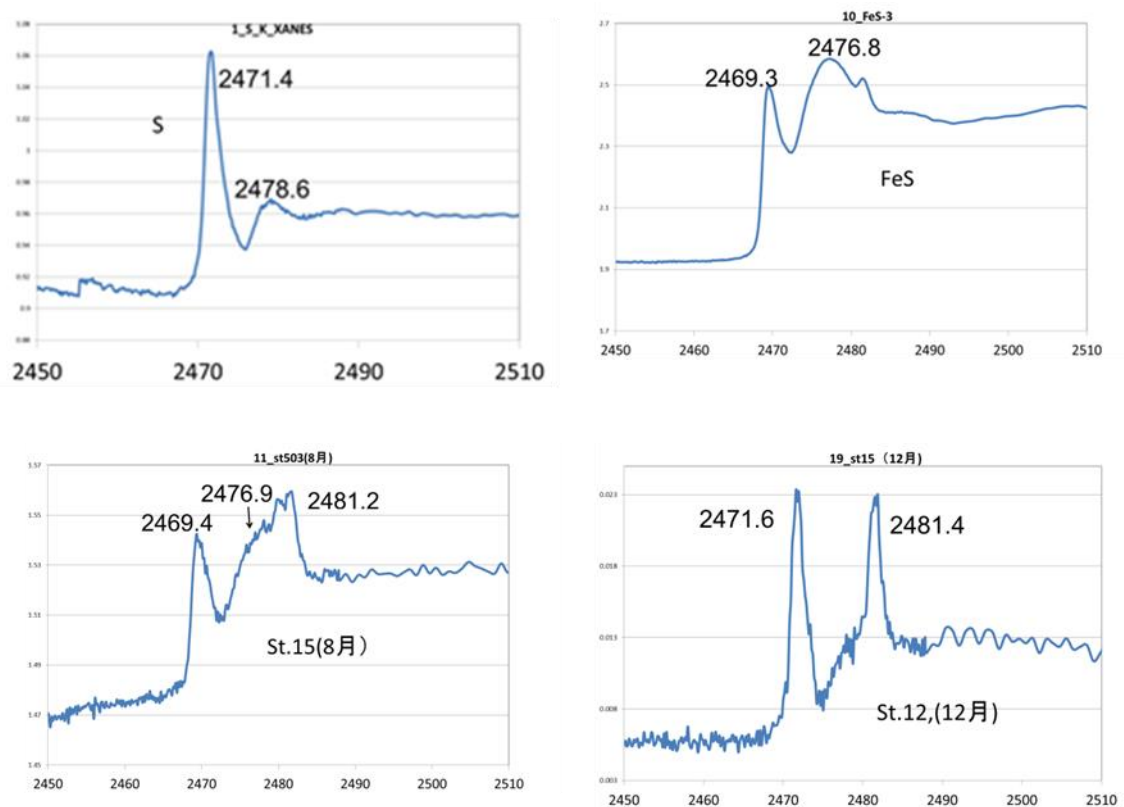


図2. 標準化合物(上2つ)と底泥(下2つ)の XANES スペクトル.

標準固体化合物として、FeS, Na₂S, Na₂S₂O₃, Na₂SO₃, Na₂SO₄ の XANES スペクトルを測定した。それらの XANES スペクトルの主なピーク位置は次のとおりであった。FeS (2469.3, 2476.8 eV), Na₂S (2471.0, 2475.0 eV), S (2471.4 eV), Na₂S₂O₃ (2479.4eV), Na₂SO₃ (2477.5.0 eV), Na₂SO₄ (2481.5 eV) であった。これらの標準化合物の XANES スペクトルと底泥試料とを比べると、St.15(8月)では FeS が生成し Na₂SO₄ と共存している。同様に、St.15(12月)では S と Na₂SO₄ が共存している。夏季の有明

海西海岸沖（太良町糸岐海岸から沖合 2 km の地点）は還元状態がかなり進んでいることが分かる。同地点では 12 月でも Na_2SO_4 と同じぐらい S が生成している。他の地点では FeS の生成は見られないが、すべての地点で S が生成している。しかし、S と Na_2SO_4 の強度比は地点によって異なった。鹿島市飯田海岸から沖合沖合 3 km の地点では、12 月でも S の生成が多かった。これらの結果から、有明海西海岸では還元状態が夏季に進み、底泥では FeS が生成し、硫化水素の発生の可能性が高いことが暗示された。12 月でも同地域では S が生成していることが明らかになった。酸化還元電位(ORP) の値も St.15(8 月)では他と比べて低い値 (-410 mV vs. Ag/AgCl(3.33M KCl)) を示した。

本研究で初めて有明海底泥中の硫黄の酸化状態を直接観測することができた。硫化水素の発生までに至っていないが、その前駆体として FeS が還元状態の海域では生成していることが分かった。今までは、試料に酸を加えて硫化水素が発生するかどうかを判断していたが、硫黄の酸化状態を直接測定することで、硫化水素発生の可能性を予想できる。特徴的なことは、すべての底泥で S が生成している。有明海底泥では海水中の硫酸ナトリウムが $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{S} \rightarrow \text{FeS}$ と還元されている。その反応の振興程度は地域による。

5. 今後の課題

①本測定で、泥、水混合物中の硫黄の酸化状態を XANES スペクトルで測定できた。しかし、海水中の SO_4^- の濃度は $2 \times 10^{-2} \text{ M}$ であるので、XANES 測定にはノイズが多くなった。更に感度を上げることが可能か検討する必要がある。

③ 底泥をポリエチレンの袋に入れ、熱線で封をするのが難しかった。泥も一緒に加熱しなければならぬので、熱伝導が悪く時々うまく封じることができなかった。

6. 参考文献

田端正明ら、平成 23 年度環境研究総合推進補助金推進研究事業総合研究報告書(K2140, 22096, K2309)
田端、岡島、アスベスト常温分解生成物における硫黄の酸化状態同時分析、2012 年 9 月、日本分析化学会第 61 年会（金沢）講演要旨集

7. 論文発表・特許（注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果）

2013 年 9 月、日本分析化学会第 62 年会（大阪）で発表予定

8. キーワード（注：試料及び実験方法を特定する用語を 2～3）

X 線吸収端近傍構造(XANES)

物質に X 線を照射すると X 線吸収原子の内殻電子の結合エネルギーに相当するエネルギーで X 線の吸収係数が急激に上昇する。X 線吸収スペクトルにおいてこのエッジ構造を吸収端と呼ぶ。吸収端のエネルギーは吸収原子と励起される内殻電子の量子数および価電子帯の電子配置によって決まる。

貧酸素塊

富栄養化が進み赤潮が発生し海底にプランクトンの死骸が蓄積すると、海底では死骸を分解するのに酸素が消費され、酸素濃度が少なくなっている箇所を言う。その結果底生生物が死ぬ。

夏の大雨の後に赤潮の発生の可能性が高い。

9. 研究成果公開について（注：※2 に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消して下さい。）

また、論文（査読付）発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入して下さい（2012 年度実施課題は 2014 年度末が期限となります。）

④ 研究成果公報の原稿提出

（提出時期：2013

年 4 月）