

S17028

S-K 吸収端 XAFS による湖沼の底質環境評価

Sulfur K-edge XANES study of coastal sediments of Lake Biwa

竹本 邦子^a, 吉村 真史^b, 中西 康次^b, 馬場 大哉^c, 太田 俊明^b
Kuniko Takemoto^a, Masashi Yoshimura^b, Koji Nakanishi^b, Daiya Bamba^c, Toshiaki Ohta^b

^a 関西医科大学, ^b 立命館大学 SR センター, ^c 東レテクノ株式会社 環境科学技術部
^a Kansai Medical University, ^b The SR Center, Ritsumeikan University, ^c Toray Techno Co., Ltd.

e-mail: takemoto@hirakata.kmu.ac.jp

琵琶湖は、琵琶湖大橋を境に北と南に大きく二つに分かれ、橋より北側の北湖と南側の南湖は、水質や水の動きが大きく異なり、生態系も大きく異なる。底質の環境を調べるため、北湖と南湖の沿岸で採取した底質について S-K 吸収端 XAFS を行い、その局所構造解析を行った。嫌気保存をした南湖の底質のスペクトルは、硫酸イオンが硫化物にまで還元したことを示していた。この結果は南湖の底質の方が有機物多いことを示唆している。

Lake Biwa is composed of two parts. A northern part is called the northern basin (NB) and a southern part is called the southern basin (SB). Since the characteristics, quality, and movement of water in the NB are significantly different from those in the SB, their ecosystems also differ. To investigate sediment quality, S K-edge XAFS measurements were performed. XANES spectra of sediments at the NB stored under the anaerobic and aerobic conditions showed that sulfate was reduced to sulfide. As a result, it is revealed that the total organic content of the sediment in the SB was larger than that in the NB.

Keywords: sediment, S K-XANES, Lake Biwa, northern basin (NB), southern basin (SB)

背景と研究目的

環境省では、湖辺における水質と生態系との関係性について、底生生物を指標とした湖辺の改善状況を把握する手法の整理・検討を行っている。その一つの要素として、底生生物の生育環境である底質の評価が求められている。湖沼の底質の酸化還元状態を把握する指標として、硫黄化合物の化学形態を利用する方法がある。特に、硫化水素などの揮発性硫黄化合物は、底質の悪化による還元状態を把握する指標となるだけでなく、硫化水素は有毒物質であり底生生物への影響も大きい。堆積物中の溶存硫化物の定量・定性分析法には、酸揮発性硫化物態硫黄の定量法、水蒸気蒸留法、窒素ガス通気法などいろいろあるが、一度に全化学種の分析ができない、装置が大掛かりである、時間がかかる、系が限られる、試料が大量に必要など問題がある。我々は、系を問わず、一度に全ての化学種の分析が可能である XAFS を湖沼の底質環境評価への適応することを目指し、2011年から BL-10 で実験を開始した。これまでの結果から、S-K 吸収端 XAFS で湖沼の底質の状態について評価できる可能性を見出した[1]。

今回、これまで調査したことのない琵琶湖大橋より北側部分の北湖と南側部分の南湖で採取した底質について S-K 吸収端 XAFS を行い、底質の状態について調べた。

実験

2018年12月に、南湖のA地点と北湖のB地点で採取したコアサンプルの表層約1cmの底質をチャック袋に入れ、好気状態と嫌気条件で約50日保管した底質を、保存袋から専用の液セルにディスプレイスポイトで注入後、余分な水分をピペット取り除いた。

立命館大学SRセンター収束軟X線XAFS ビームラインBL-13で、SのK吸収端XANES測定を行った。分光結晶はGe(111)を用い、検出モードはシリコンドリフト検出器を用いた蛍光X線収量法にて行った。S K吸収端のエネルギーはK₂SO₄のホワイトラインを2481.7 eVとして校正した。

結果、および、考察： Fig. 1 に、南湖の A 地点と北湖の B 地点で採取した底質の S K 吸収端 XANES 測定の結果を示す。実線は好気保存した底質からのスペクトルで、破線は嫌気保存した底質からのスペクトルである。採取時、現場の底泥直上は好氣的な水が存在していたことから、好気保存した底質が環境条件に近い底質と考えられる。

好気保存の A 地点のスペクトルには、2482 eV 付近に硫酸イオンに由来するピーク 1 と 2473 eV 付近にチオールなどに由来するピーク 2 がみられる。好気保存の B 地点のスペクトルには、2482 eV 付近に硫酸イオンに由来するピーク 1 と 2473 eV 付近にチオールなどに由来するピーク 2 に加え、2475 eV 付近にスルホキシドに由来するピーク 3 がみられた。今回、ピーク 3 は、琵琶湖の底質の分析で初めて検出されたものであり、物質の由来については検討中である。

それぞれの底質を 50 日以上嫌気保存したところ、ピーク 2 が減少し、ピーク 1 が増加した。また、2480 eV 付近にスルホン酸に由来する肩（ピーク 4）が出現した。B 地点のピーク 3 も、嫌気保存により消滅した。これは、嫌気保存により底質中の硫酸還元菌による硫黄化合物が還元されたことによる変化であると考えられる。

硫酸塩還元菌は、嫌気条件で有機物の分解で生じた電子を用い硫酸イオンを硫化物イオンにまで還元する。南湖の A 地点のスペクトルには硫化物に由来する肩が出現している。A 地点に十分な有機物があり、硫酸イオンの硫化物イオンへの還元が進んだと推察される。また、セルへの試料充填中、硫化水素の臭いは感じられなかったことから、生成した硫化物イオンは全て硫化物を形成したと考えられる。一方、北湖の B 地点のスペクトルには硫化物に由来する肩はないことから、B 地点は有機物が少なく、硫化物イオンまで還元が進まなかったと推察される。12 月の底質は、南湖、北湖ともに比較的好氣的であるといえるが、嫌気保存による S の還元の効果が大い A の底質の方が、B の底質に比べ有機物が多い状態であると推察される。この結果は、底質の化学成分分析で、A 地点の底質は、B 地点の底質に比べ、全有機物量が多かった結果とも一致する。

セルを改良することでより簡便に底質の状態を調べることができる。底質の嫌気保存は、湖内の嫌気化が進んだ時の様子を知る手がかりになりうる。

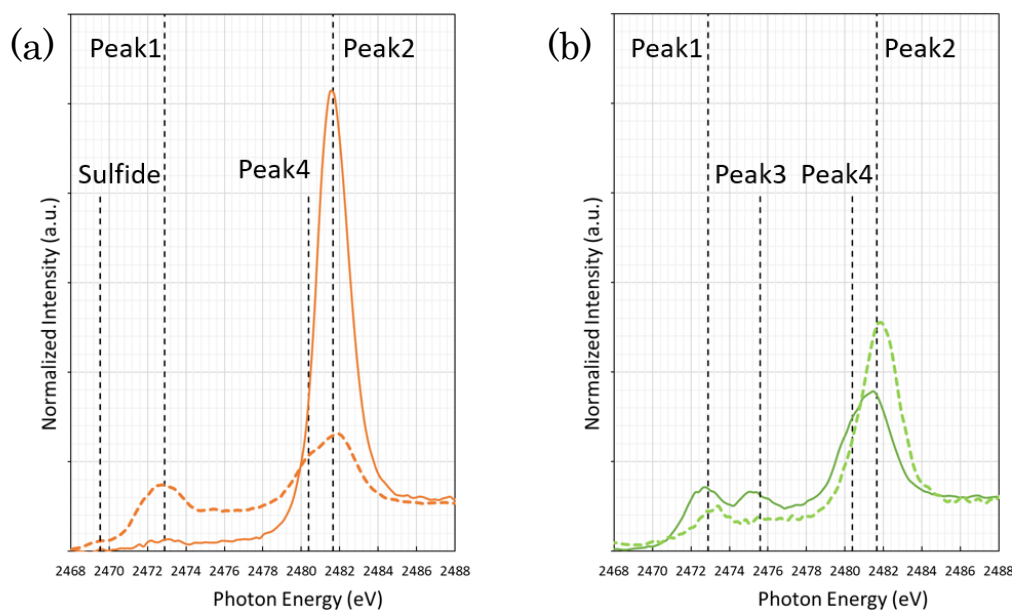


Fig. 1. Observed S K-edge XANES spectra from sediments collected at southern basin (a) and northern basin (b). Solid line: aerobic condition. Broken line: anaerobic condition.

参考文献

[1] K. Takemoto D. Bamba, M. Ogawa, and T. Ohta. J. Wat. Environ. Tech. **14** (2016) 82-89.