

XANES 測定による琵琶湖底質土の分析

S K-edge XANES study on bottom sediments in Lake Biwa

竹本 邦子^a, 馬場 大哉^b, 中西 康次^c
Kuniko Takemoto^a, Daiya Bamba^b, Koji Nakanishi^c

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

琵琶湖の湖底環境の酸化還元状態と元素の存在状態との関係を調べるため、硫黄細菌の代謝と関連し、硫酸イオンから硫化物等に変化しやすい硫黄に着目し、S-K 吸収端の XANES 測定を行った。SO₄²⁻と単体硫黄のピークが検出された。硫黄は、底質環境を評価するよい指標になると考えられる。

X-ray absorption near edge structure (XANES) spectroscopy at the sulfur K-edge was applied to probe the speciation of sulfur of metabolically different sulfur-accumulating bacteria in muddy sediments. The peak of the sulphate ion and solid S₈ were detected. S K-XANES was found to be sensitive index to estimate the lake bottom environment.

Keywords: Lake Biwa, muddy sediment, S K-XANES

背景と研究目的: 湖沼の底質環境の泥質化にともなう嫌気化が進むと、硫酸還元菌が底泥間隙水中の硫酸イオンを還元することにより硫化物イオンが(S²⁻)生成し、硫黄細菌であるベギアトアが硫化水素をエネルギー源として利用し硫黄を生成することが知られている[1]。これらのことから、泥質環境の硫黄の存在状態を知ることは、底質の酸化還元状態を知る上で重要である。

従来、環境分析の分野では、これら硫黄の存在状態を知るために、吸光光度法、中和滴定法、イオンクロマトグラフ法により得られた結果を組み合わせで解析していた[2-4]。また、間隙水を採取するために遠心分離を用いる等を行う場合もあり、これら一連の試験操作中に空気中の酸素との接触による形態変化が生じる懸念があったり、試験操作が多岐にわたる煩わしさがあった。

そこで本研究では、元素の存在状態を1回の測定で知ることが出来るX線吸収端近傍構造(XANES)測定に着目し、対象元素を硫黄として、S K 吸収端 XANES 測定を行った。

実験: 琵琶湖の沿岸帯で、底質環境の異なる地点の底泥を採取した。各底質は、採取後、測定まで、乾燥を防ぎながら冷暗所(4℃)で保管した。

実験は立命館大学SRセンターBL-10軟X線

XAFSビームラインを用いて行った。各泥を10 μm厚のポリエチレン袋にウェットなままパックして測定試料とした。測定はHeガス置換の大気圧条件下で行い、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。また、比較のための標準試料は高真空中で測定を行い、検出モードは試料電流を用いた全電子収量にて行った。分光結晶にはGe(111)を用い、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[5]。

結果, および, 考察: Fig. 1 に採取した底泥の代表的なS K吸収端XANESスペクトルを示す。底泥中の硫黄は含有量が少なく、また、主成分であるSiO₂に由来するSiが大きなバックグラウンドとなり、低S/B比、低S/N比であったが、硫黄の化学状態分析が十分に可能なスペクトルを得ることができた。

A および B 両地点のスペクトルは、CuSO₄やFeSO₄·7H₂O, Fe₂(SO₄)₃·nH₂Oと同様に、硫酸イオン(SO₄²⁻)を示すエネルギー位置(約2481 eV)に鋭いピーク構造を持った。このことから、両地点の底質土には硫酸イオン(SO₄²⁻)が含まれていることが分かった。

B 地点のスペクトルは単体硫黄(S₈リング)を示すエネルギー位置(2472 eV)にピーク構造を持っていたが、A 地点のスペクトルにはこの構造は含まれていなかった。これは底質

環境の違いによるものであると考えられる。

今回、底質泥について信頼性のある S K 吸収端 XANES スペクトルが取得できることを確認した。硫黄は、底質環境を評価するよい指標となりうることを確認できた。

文 献

- [1] Ingrid J. Pickering, Graham N. George, Eileen Y. Yu, Daniel C. Brune, Christian Tuschak, Jörg Overmann, J. Thomas Beatty, and Roger C. Prince, *Biochem.* 40 (2001) 8138–8145
- [2] 一瀬諭,若林徹哉,加賀爪敏明,辻元宏,琵琶湖北湖沿岸帯湖底における泥質化の現状と藻類・アオコ形成種の分布, *用水と廃水*,46-5(2004)39-49
- [3] JIS K 0102 工場排水試験方法(2008),日本規格協会
- [4] 改訂版底質調査方法とその解説(1988),環境庁水質保全局水質管理課
- [5] K Nakanishi, T Ohta, Verification of the FEFF simulations to K-edge XANES spectra of the third row elements, *J. Phys.: Condens. Matter* 21 (2009) 104214.

論文・学会等発表 (予定)

未定

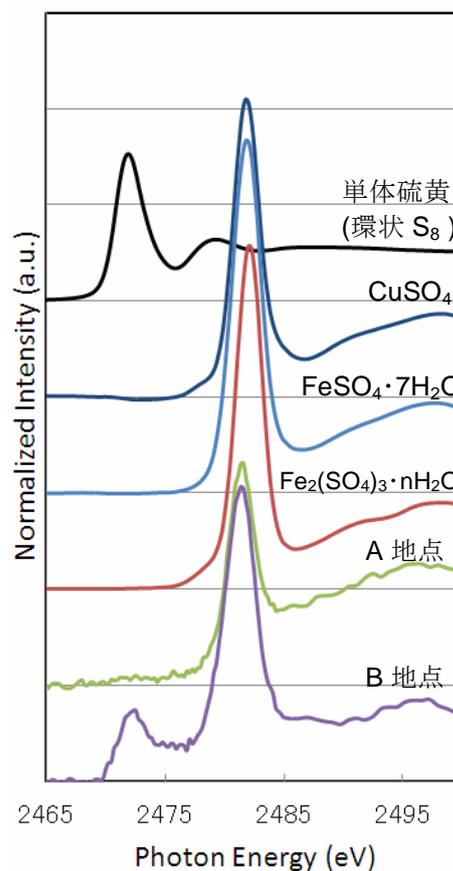


Fig. 1. 採取した底泥と標準試料 S K 吸収端 XANES スペクトル。