

閉鎖性水域の底泥の環境条件と硫黄の化学形態

Identifying sulfur species in eutrophic marine sediment collected under different environment conditions

浅岡 聡^a, 青山克己^b, 与儀千尋^c, 太田敏明^c
Satoshi Asaoka^a, Katsumi Aoyama^b, Chihiro Yogi^b, Toshiaki Ohta^b^a神戸大学内海域環境教育研究センター,^b神戸大学大学院海事科学研究科附属練習船深江丸,
^c立命館大学 SR センター^aResearch Center for Inland Seas, Kobe University, ^bFukaemaru, Graduate school of maritime Sciences, Kobe University, ^cSR Center, Ritsumeikan University

大阪湾北海域 13 地点から底泥コアサンプルを採取してコアを深度 5 cm 毎に切り分け XAFS にて硫黄の化学形態を明らかにした。各サンプリング地点の硫黄の化学形態はサンプリング地点間で大きな差は認められず、むしろ深度によって変化した。深度 0-5 cm では硫酸塩、チオ硫酸塩、硫黄が約 50% を占め、残りの 50% がパイライトであった。一方、深度が 5 cm より深くなると、パイライトの占める割合が増加した。また、パイライト形成が間隙水中の硫化物イオン濃度の低下に寄与している可能性も示唆された。

The chemical composition of sulfur species in marine sediment cores collected from 13 sampling stations around Osaka Bay was identified using XAFS. The composition of sulfur species was analyzed at every 5 cm intervals of each core. Results showed that composition varied through depth rather than among sampling stations. At a depth of 0-5 cm, the sulfate, thiosulfate and sulfur accounted for approximately 50% with the rest identified as pyrite. On the other hand, at a depth over 5 cm, the proportion of pyrite increased. It was also indicated that the formation of pyrite might contribute toward decreasing the concentration of hydrogen sulfide in the marine sediment pore water.

Keywords: Hydrogen sulfide, Osaka Bay, Pyrite, Sulfur K edge-XANES

背景と研究目的:

底泥中の硫化物濃度は、分析の簡便さなどの理由により、主として酸揮発性硫化物 (AVS) によって評価されてきた。定義は分析法によって若干異なるものの、酸を加えて揮発する硫化物[1, 2]であり、硫化物の化学形態は考慮されていない。従来は硫黄の形態分析を明らかにしたい場合は、一般的に、多段抽出法によって行われてきた[3]。しかし、多段抽出法は何段もの抽出操作を行う過程で、硫黄の化学形態が変化してしまうことは避けられなかった。したがって、非破壊かつ、抽出操作が必要ない XAFS は底泥の硫黄の形態分析に有効な手段と考えられる。

大阪湾北部は淀川からの淡水の流入、生活排水、工場排水の流入、南からは、紀伊水道から太平洋の海水が流入するなど環境勾配が大きい。したがって、多様な環境条件 (塩分、酸化還元電位、海水交換時間の差異など) の

底泥を採取することが可能である。本申請課題の目的は、閉鎖性水域のひとつである、大阪湾北部海域各所から、多様な環境条件の底泥を採取し、採取した底泥中の硫黄の化学形態を XAFS 分析し、硫黄の化学形態と現場の底泥の物理化学的環境との関係を明らかにすることである。

実験:**(1) 試料の採取**

神戸大学海事科学部実習船「白鷗」にて大阪湾北海域13地点にて直径 5 cm の底泥コアサンプルを改良型怪簡易コアサンプラー (離合社) で採取した。底泥コアサンプルは船上で深度 5 cm 毎に切り分け、酸化還元電位、pH、泥温を測定した。間隙水は土壌採水器 (DIK-305A: 大起理化学工業) で採取し、間隙水に含まれる硫化物イオン濃度を溶存硫化物検知管 (200SA, 2000SB: 光明理化学工業) で測定した。また、XAFS 測定用試料はタッパー

で密閉し、研究室に迅速に持ち帰り、窒素ガス雰囲気下で乾燥させ、分析までポリエチレンバッグで真空パックして保存した。

(2)X線吸収微細構造による底泥コアサンプルの硫黄の形態分析

底泥コアサンプルのXAFS分析は立命館大学SRセンターBL10にて行った。放射光をGe(111)の2結晶モノクロメーターで分光し、ヘリウム雰囲気、大気圧下で硫黄(2440-2540 eV)のK殻のXANESスペクトルをSSD蛍光検出器(Techno X Co. Ltd.)にてPYF modeで測定した。また、標準試料は真空チェンバー内でTEY modeで測定した。CuSO₄・5H₂Oのメインピークのピークトップのエネルギーを2481.6 eVに校正した。

結果と考察：

各サンプリング地点の硫黄の化学形態は地点間で大きな差は認められず、むしろ深度によって変化した。全ての試料の硫黄は、パイライト、硫黄、チオ硫酸塩、硫酸塩のスペクトルでフィッティングできた。以下、紙面の制約上サンプリング地点 A (淀川河口沖; 34°-39.6°N, 135°-21.7°E)、地点 B (神戸港沖; 34°-38.5°N, 135°-12.0°E) の結果のみ示して議論する(Fig. 1)。深度 0-5 cm は硫酸塩、チオ硫酸塩、硫黄が約 50%、残りをパイライトが占めた。一方、深度が 5 cm より深くなると、パイライトの占める割合が大きくなった(Fig. 2)。いずれのサンプリング地点も極度な貧酸素水塊は発生しておらず、深度 0-5 cm は底泥から発生した硫化水素が硫黄、チオ硫酸へ酸化されたため、これらの化学種で組成比の半数が占められたと考えられた。一方、5 cm 以深では、水中からの酸素の供給速度よりも有機物の分解速度が上回り、嫌気状態になっていると考えられ、硫化水素の酸化よりもパイライトとして鉄に硫化水素が固定されていると考えられる。間隙水中の硫化物イオン濃度は、表層 0-5 cm に比べて、深度 5 cm 以深の方が低くなっていた。例えば地点 A では、表層 0-5 cm の硫化物イオン濃度が 25 mg-S L⁻¹ に対して、深度 10-15 cm では 15 mg-S L⁻¹ であった。このようにパイライト形成が間隙水中の硫化物イオン濃度の低下に大きく寄与している可能性が示唆された。今後、他の元素の結果と合わせて総合的に議論する。

文 献

[1] Howard and Evans (1993) Environ. Toxicol. Chem., 12, 1051-1057

[2]Rickard and Morse (2005) Mar. Chem., 97, 141-197

[3]Rice et al. (1993)Chem. Geol., 107, 83-95Colloid. Interf. Sci. 377(2012) 284

論文・学会等発表 (予定)

来年度学会発表および国際誌への投稿を予定している。(雑誌・学会名は未定)

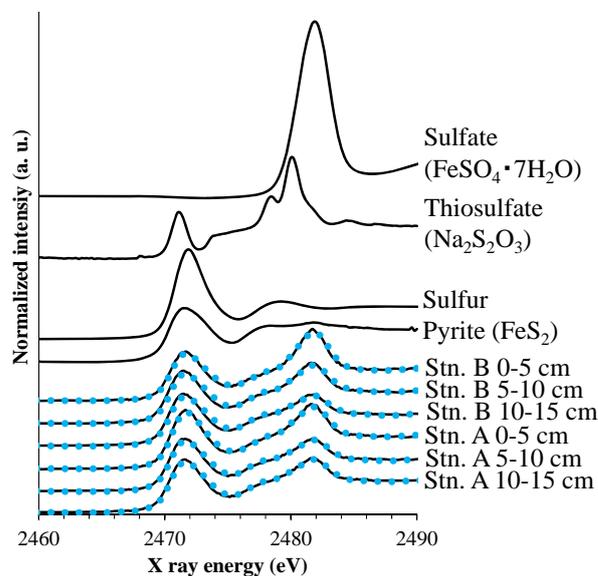


Fig. 1 Sulfur K-edge XANES spectra of marine sediments collected from Osaka Bay with each depth. The standards for sulfur species were also given. The blue colored dotted lines are the linear combination fit using these standard spectra.

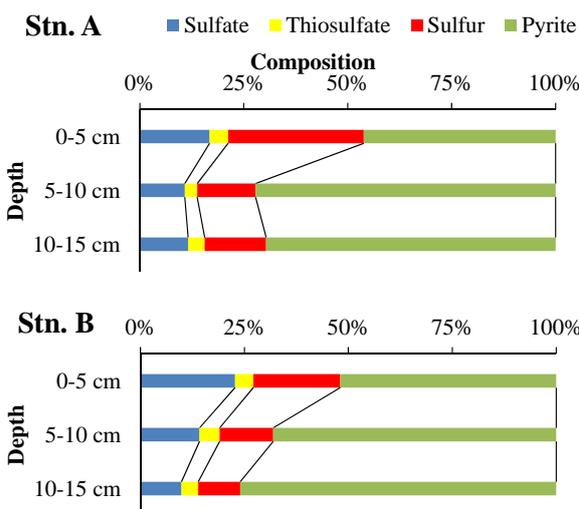


Fig. 2 The depth profiles of sulfur species in marine sediments collected from Osaka Bay. The composition was obtained by the linear combination fit.