

異なる性状を示す琵琶湖の底質の S K-XANES 分析

S K-edge XANES analysis of bottom sediments of Lake Biwa

竹本 邦子^a, 馬場 大哉^b, 小川 雅裕^c, 太田 俊明^c
Kuniko Takemoto^a, Daiya Bamba^b, Masahiro Ogawa^c, Toshiaki Ohta^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., ^cSR Center, Ritsumeikan University

湖沼の底質では嫌気化が進むと、硫酸還元菌により硫化物イオンが、硫酸化細菌により硫黄が生成することが知られている。このような底質環境を調べるため、硫黄の K 吸収端 XANES の応用を進めている。嫌気化状態にある 3 地点（長浜港沖、尾上港内、086 地点）の底質について XANES 測定を行った。還元型硫黄を示すピーク形状には違いがあり、同じ嫌気性の底質でも硫黄の循環に違いがあることが示された。

As the anaerobic reduction of sediment environment proceeds, sulfate reducing bacteria reduces sulfate ions to sulfide ions and sulfur bacteria produces elemental sulfur. To examine the anaerobic condition, S K-edge XANES studies were performed. Samples were collected at 3 different points under anaerobic conditions. The XANES spectra exhibit a characteristic peak of S²⁻. Although all the samples have similar DO values, spectral features were different from each other. This result indicates that these sediments have different sulfur cycling processes.

Keywords: Lake Biwa, sulfur compounds, sediment, XANES

背景と研究目的: 湖沼では底質環境の嫌気化が進むと、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(S²⁻)を生成し、硫酸化細菌であるベギアトアなどが硫化水素をエネルギー源として利用し単体硫黄(S)を生成することが知られている[1]。S は-2 から+6 価の様々な価数を取り、S 化合物は底質・土壌、水、大気中で様々な形態を取って存在している。我々は、底質環境の S の存在状態から、底質環境を理解することを目指している。

これまで、琵琶湖の沖帯および沿岸域の底質について、S の K 吸収端(S-K)の XANES 分析を行い、採取直後の底質から S²⁻の存在を確認した。さらに、S²⁻が底質の大気酸化により硫酸イオン(SO₄²⁻)にまで酸化される様子や、S²⁻の深さ方向分布を XANES で追跡することに成功した。

今回、嫌気状態にある琵琶湖の 3 地点の底質について S K-XANES 測定を行い、溶存酸素(Dissolved Oxygen: DO)では評価できない嫌気状態の評価を試みた。採泥地点は、長浜港沖 170 m (水深 約 5 m)、尾上港内 (水深 約 2m)、南湖の底面の土砂を掘った浚渫跡である 086 地点 (水深 約 12 m) で、底質表層 10 mm での DO は 0 % である。

実験: 2015年9月3日に琵琶湖の長浜港沖、尾上港内、9月4日に086地点で底質を採取した。小型コアサンプラーによって採取された底質は、大気非曝露で実験室へ輸送した。

以下の全ての試料操作は窒素を充填し、内部の酸素濃度を1%以下にした窒素ブース内で行った。窒素ブース内でサンプラーを開け、表層から10 mm (底質1)と10mmから20 mm (底質2)の深さで底質を採取し、専用の凹型セルに充填し底質試料とした。

底質をフィルター(0.45 μm)付のプラスチック製シリンジに入れ、ろ過採取した水を間隙水とし、Sを含まないろ紙に含浸させ試料セルに入れた。直上水も同様にろ紙に吸収させ試料セルに入れた。薄膜で密閉した試料セルはセルラックに取り付けられ、内部を窒素ガス置換した大気非曝露輸送用トランスファーベッセルに挿入し測定までの時間保管した。保管中の試料酸化の影響が無いことはこれまでの実験で確かめられている。

XANES測定は立命館大学SRセンターBL-10軟X線XAFSビームラインで行った。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。分光結晶にはSi(111)を用い、S K吸

収端のエネルギーは K_2SO_4 のホワイトラインを2481.7 eVとして校正した[2]。測定は、採泥から1日以内に行った。

結果、および、考察： Fig. 1 に底質 1 (Sediment1)と底質 2 (Sediment2)の S K-XANES 測定の結果を示す。スペクトルは、2469-2470 eV のエネルギー帯の S^{2-} 、2472-2474 eV のエネルギー帯の還元型無機態および有機態 S 化合物 (還元型 S 化合物)、2478-2484 eV のエネルギー帯の酸化型 S に由来する 3 つのピークの組み合わせからなっている。

長浜港沖では、底質 1 と底質 2 で良好な S K-XANES スペクトルを得ることができた。還元型 S 化合物と酸化型 S は、底質 1 および 2 でも検出され、底質 2 の方が還元型 S 化合物の比率が多かった。底質 1 で存在が確認できた S^{2-} のピークが、底質 2 では確認できなかった。

尾上港では、底質 2 でのみ良好な S K-XANES スペクトルが得られた。底質 2 では、長浜沖と同様に、 S^{2-} と還元型 S 化合物の存在が確認できた。底質 1 のスペクトルは直上水とほぼ同じで、尾上港の底質の表層は水分量が多く、浮泥には硫黄化合物の蓄積や吸着が無いと推察される。

086 地点では、底質 1 でのみ良好な S K-XANES スペクトルが得られた。底質 1 の S^{2-} のピーク強度は長浜港沖や尾上港に比べ非常に強く、酸化型 S はほとんど検出できなかった。10mm 以下に S 化合物の蓄積が認められなかったことに非常に興味深い現象であり、今後詳細に調べていく予定である。

086 地点、長浜港沖、尾上港の表面から 10mm の DO は 0% であり、強熱減量(土壌や鉱物中に含まれる有機物量)は 086 地点と尾上港は長浜港沖の 2 倍以上を示す。また、水分量も 086 地点と尾上港に比べ長浜港沖は低い。以上より、これらの S K-XANES スペクトルは、嫌気的な底質中で起きている異なる硫黄循環現象を示唆するものである。今後、データの解析を進め、従来法のデータと比較しながら、それぞれの硫黄循環現象の解明を進めていく予定である。

文 献

[1] Pickering, I. J., George, G. N., Yu, E. Y., Brune, D. C., Tuschak, C., Overmann, J., Beatty, J. T. and Prince, R. C.: *Biochem.*, **40** (2001) 8138–8145.

[2] Nakanishi K., Ohta T., 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)

[1] Goldschmidt2016 (予定)

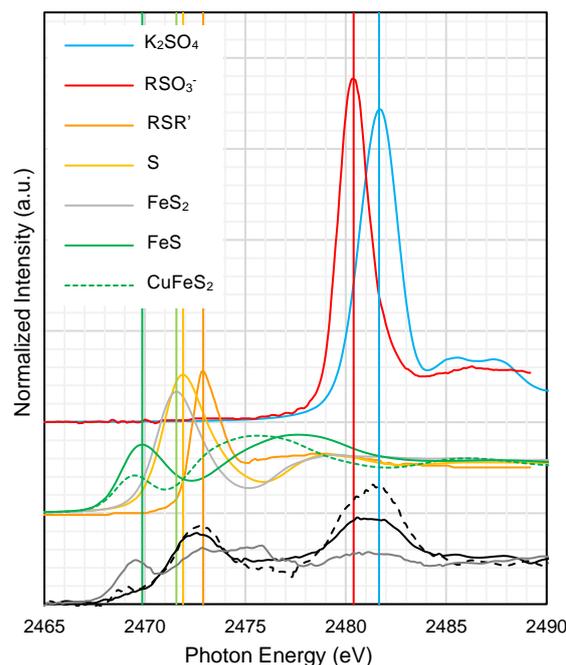


Fig. 1. S K-edge XANES spectra of standards and 3 sediments (— Nagahama Port offshore (Sediment1), --- Onoe Port (Sediment2), — 086 point (Sediment1)).