

S18015

S-K 吸収端 XAFS による琵琶湖産シジミの殻皮

Chemical states of sulfur species in the periostracum of *Corbicula* sp. studied by Sulfur K-edge XAFS spectroscopy竹本 邦子^b, 馬場 大哉^b, 光原 圭^c, 太田 俊明^d
Kuniko Takemoto^a, Daiya Bamba^b, Kei Mitsuhashi^c, Toshiaki Ohta^d^a 関西医科大学, ^b 東レテクノ株式会社, ^c 立命館大学, ^d 立命館大学 SR センター^a Kansai Medical University, ^b Techno Co., LTD., ^c Ritsumeikan University, ^d The SR Center, Ritsumeikan University

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

貝殻のカルシウム層の最外にある殻皮には、幼生殻形成時からの生育環境についての情報が記録されている。殻皮に記録されたシジミが生育した環境の情報を読み出すため、酸化還元状態に敏感な S の K 吸収端 XANES 測定を異なる色の殻皮について行った。その結果、殻皮の表面と内部では硫黄の酸化状態は異なり、酸化数が+6 の硫酸塩や硫酸エステル塩などが存在していることが分かった。さらに、黒色の殻皮では、表面層に+2 のスルホキシドが存在していることが分かった。

The periostracum is an outermost thin organic layer of the shell. Information of the habitat of *Corbicula* sp. is recorded on the periostracum. Sulfur is one of the main redox sensitive elements. S K-edge XANES measurements were performed to obtain information on the habitat. It was revealed that the oxidation states of sulfur were different between the outer and inner parts of the periostracum. The outer layer contains sulfate (S^{6+}) and/or sulfate esters, while the black colored outer layer contains sulfoxide (S^{2+}).

Keywords: *Corbicula* sp., S K-XANES, periostracum, Lake Biwa**背景と研究目的**

日本には、ヤマトシジミ、セタシジミ、マシジミの3種が生息している。セタシジミは琵琶湖水系の固有種であり、近年環境の悪化や乱獲によりその資源量は激減している。資源回復対策を行っているがあまり効果はない。

貝殻は卵内成分からなる幼生殻に、分泌物が同心円状に蓄積され形成されるので、年輪のような構造をとる。貝殻は外部の侵食や剥離されない限り残り続け、生育環境の情報が記録されやすい。我々は、貝殻のカルシウム層の最外にある、厚さ数~10 ミクロン程度の殻皮に注目し、殻皮を詳細に調べることでシジミの生育した環境の情報を読み出すことを目指している。これまで、黄色の殻を持つシジミと黒色の殻を持つシジミでは、殻皮に含まれる構成物質の種類と量に違いがあるという結果を得ている。今回、殻皮の色と殻皮形成期の酸化還元状態の関係を明らかにするため、酸化還元状態に敏感な元素である硫黄(S)の K 吸収端 XANES を行った。

実験

試料は琵琶湖産と宍道湖産のシジミで、殻高（殻の全長）20 mm以下のものを用いた。貝殻を砕き、10 mm角程度の破片にした。琵琶湖産シジミについては、黄色の破片（黄色片）と黒色の破片（黒色片）の2種類の試料を用意した。立命館大学 SR センター-BL-13収束軟X線ビームラインで、SのK吸収端のXANES測定を行った。分光結晶はGe(111)を用い、測定モードは、SDD検出器による部分蛍光X線収量(PFY)と試料電流による全電子収量(TEY)で行われた。砕く前の貝殻と破片のPFYのXANESスペクトルの形状に大きな違いは見られなかった。

結果、および、考察

Fig. 1 に以前測定した硫黄化合物の S K 吸収端 XANES 測定の結果を示す。S の sp 遷移によるピーク強度とエネルギーは S の酸化数に比例する。形式酸化数が硫黄の電子密度を反映していない硫黄化合物の酸化数は Fig. 1 の結果を元に決定した[1]。

Fig. 2 に琵琶湖産シジミと宍道湖産シジミの S K 吸収端 XANES 測定の結果と硫黄化合物の各酸化数に対応するピークエネルギーを示す。全ての PFY で、2470~2474 eV にだけピークが見られる。この結果は、殻皮に含まれる硫黄は、含硫アミノ酸などの還元性硫黄に由来することを示している。

黄色片の TEY で、2480 eV 付近にピークが見られた。この結果は、黄色の殻皮の極表面には最も酸化が進んだ硫酸塩やエステル硫酸塩などが存在していることを示している。一方、黒色片と宍道湖のシジミでは、2480 eV に加え、2476 eV 付近にも顕著なピークが見られた。2476 eV 付近のピークは酸化数が+2 のスルホキシドに由来する。この結果は、黒色の殻皮の極表面には、硫酸塩やエステル硫酸塩に加え、含硫アミノ酸の酸化の中間体であるスルホキシドも含まれていることを示している。

黄色片と黒色片は同じ貝殻から取り出したものであること、琵琶湖は淡水湖であり宍道湖は汽水湖であることから、貝殻の形成開始から成長中の底質の酸化還元状態の他に、生息地の局所的な酸化還元状態が、殻皮の極表面の硫黄化合物の形成に影響を与えたと考えられる。

今後、さらに詳細な XANES 測定と各種分析法の結果を元に、硫黄化合物の同定とそれらを生じさせる環境要因について検討したい。

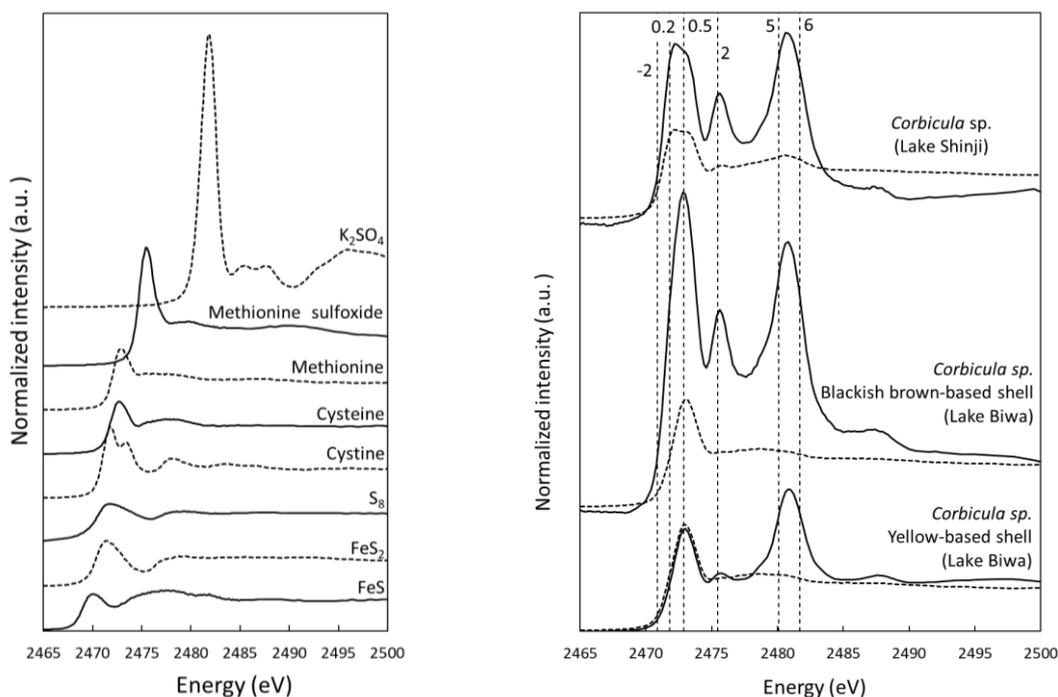


Fig. 1. S K-edge XANES of model compounds. **Fig. 2.** S K-edge XANES Spectra of *Corbicula* sp and energies of electronic oxidation state of S. Solid line: total electron yield (TEY), broken line: partial fluorescence yield (PFY).

参考文献

[1] J. Prietzel, J. Thieme, U. Neuhäusler, J. Susini, and I. Kögel - Knabner, Speciation of sulphur in soils and soil particles by X - ray spectromicroscopy, European Journal of Soil Science, June 2003, 54, 423-433.

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

ここで得られた結果を、琵琶湖産のシジミ資源の復活に向けた施策に生かす。