

(様式第5号)

閉鎖系海、有明海の貧酸素海域における底泥中の硫黄の酸化状態分析—硫化水素発生の前駆体化合物を探る—

Determination of oxidation state of sulfur compounds in sediment at oxygen deficient area in closed Sea Ariaka Bay: Determination of precursor compounds of the evolution of hydrogen sulfide

田端 正明¹・西本 潤²

Masaaki Tabata and Jun Nishimoto

佐賀大学、県立広島大学

Saga University, Prefectural University of Hiroshima,

- ※1 先端創生利用（長期タイプ、長期トライアルユース、長期産学連携ユース）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の開示が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後二年以内に研究成果公開〔論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表〕が必要です。（トライアルユース、及び産学連携ユースを除く）

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

閉鎖海域である有明海の底泥は赤潮発生等により貧酸素化していると言われている。本研究では底泥中の硫酸ナトリウムが貧酸素条件下で具体的にどのような還元されているかを明らかにするために、有明海域において4地点(2,5,12,15)で底泥を6月~8月に採取し(図1)、九州シンクロトロン光研究センター(BL11)で底泥中の硫黄化合物の酸化状態をX線吸収端近傍構造(X-ray Absorption Near Edge Structure, XANES)法により測定した。標準硫黄化合物のXANESとの比較から底泥中の硫黄化合物の同定を行った。全てのXANESスペクトルにおいて海水由来の Na_2SO_4 (2481.4 eV)の存在が確認された。そのほか、S(2471.4 eV)のピークが観測された。しかし、これらの強度は採泥地点及び季節に依存した。2012年8月には有明海西海岸沖(太良町糸岐海岸から沖合2kmの地点)の底泥には硫化鉄(FeS , 2469.3, 2476.9 eV)が生成していた。しかし、2013年8月は硫化鉄の生成はなかった。硫黄と硫酸イオンだけであった。全ての地点で6月は硫酸イオンだけであるが、7月、8月に硫黄と硫酸イオンの生成が見られた。夏の大雨の後晴天が続くと、海水の上層と下層との分離が起き、赤潮が発生しやすく、底泥では貧酸素水塊が生成しやすくなる。その結果硫酸イオンは硫黄に還元される。2013年は FeS への還元は起きていない。その結果硫化水素の発生の機会は少ないと考えられる。

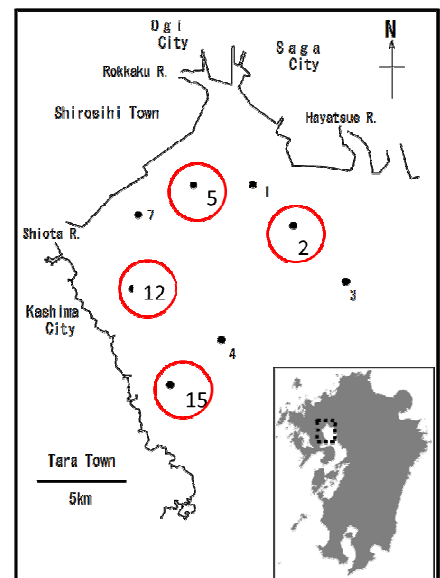


図1. 採泥地点

(English)

Ariake bay (Saga prefecture, Japan) is located in south west of Kyushu island, Japan and the sea water is slowly exchanged with outer sea water. Consequently red tide often breakouts, resulting in the oxygen deficient water in the bottom. In order to clarify how sodium sulfate

(Na_2SO_4) is reduced under oxygen deficient conditions, we collected bottom mud samples at 4 different arrears and measured the oxidation state of sulfur compounds in the sediment by X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) at BL11 in Kyushu Synchrotron Light Research Center (Saga, Japan). All mud samples were prepared in a glove box under nitrogen gas for XANES measurement.

From the comparison of XANES spectra of the bottom mud samples with standard sulfur compounds the oxidation sate of sulfur in the mud exist as Na_2SO_4 and sulfur (S). The mud samples collected in Tara, Itoki cost area in August, 2012 contained FeS, but the sediment collected in Aug. 2013 did not contain FeS. Na_2SO_4 and S were detected. That indicates the oxygen deficient conditions were weak in 2013 compared to 2012. There were a big rain in Summer in 2012 and red tide often occurred. The sediments collected in June in 2013 contain only Na_2SO_4 . All sediments collected in August contain sulfur, but the intensity ratio of S to Na_2SO_4 was small, suggesting a weakened oxygen-deficient environment. In conclusion Na_2SO_4 is gradually reduced to S in the bottom and the degree depends on area. The formation of FeS was not observed, implying a low potentiality of the evolution of H_2S in 2013.

2. 背景と目的

有明海は広大な干潟を有する閉鎖系の海であり、豊富な魚介類と国内の40%の海苔が生産されている。しかし、近年サルボウおよびタイラギ等の二枚貝類の資源量は減少し、経済的にも大きな損失となっている。不漁の主要因は、夏季に発生する大規模な底層の貧酸素水塊とその環境で発生する硫化水素の影響が大きいとされている。貧酸素水塊の発生機構については明らかになりつつあるが、硫化水素については有明海に限らず、モニタリング、生物への影響、発生の化学的機構や底質との関連研究はほとんど明確な知見がない。硫化水素のほとんどは、底泥中の硫酸還元菌が硫酸塩を特異的に還元する過程で生成されるとされているものの、底泥がなくても硫化水素は発生するため、二枚貝体内での含有硫黄アミノ酸等の分解過程で硫化水素が生成されている可能性もある。また、これら二枚貝の餌料である植物プランクトン（主に珪藻類）に起因するジメチルスルフィド（DMS）は、魚毒性が確認されている。しかし、DMSのサルボウおよびタイラギへの影響評価はなされていない。これらの状況に鑑み、本課題では貧酸素下での硫化水素発生の機構を解明することを目的として、底泥中の硫黄の酸化状態の測定を行う。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

(1) 試料 空気に触れないように窒素を通じながらグローボックス内で底泥をシンクロトロン測定用ポリエチレン袋に入れ、シーラーで適当な大きさに封じた。地点428では底泥に柱状パイプを打ち込み、底泥と直上海水を採取した(図2)。水中でポリエチレン袋に移し替えて、それをシーラーで

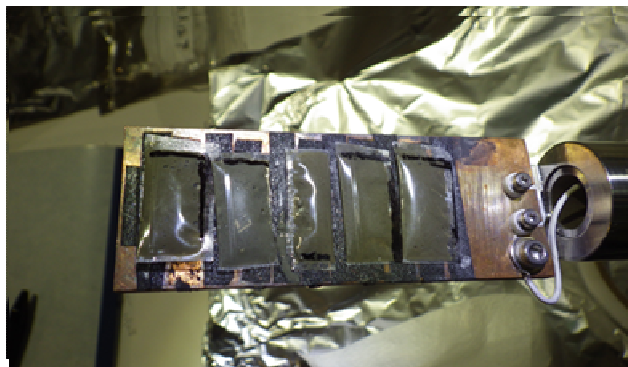


図2(右) 採取した底泥、上層と下層を分けて水中で取り出した。

図3(上) 底泥をビニール袋に入れて封じ、試料ホルダーに取り付けた。



適当な大きさに封じた(図3)。XANES測定は底泥が間隙水で湿ったままの状態で行った。次の標準化合物を測定した。硫黄(S)、硫化ナトリウム(Na_2S)、硫化鉄(II)(FeS)、チオ硫酸ナトリウム

($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)、亜硫酸ナトリウム(Na_2SO_3)、硫酸ナトリウム(Na_2SO_4)、L-シスチン、L-システイン、L-メチオニン。固体試料はメノウ乳鉢に取り粉碎し、アルコールを加えてペースト状にし、測定試料用の銅板に付着させた。

(2) 実験方法

試料室は空気を全てヘリウムガス置換して、空気の影響を除き、Sの吸収端付近の XANES スペクトルを転換電子収量蛍光収量(PFY)として室温で大気圧下で測定した。スリット 3mmx1mm、硫黄の標準吸収端エネルギーをタオリンとシスチンで確認した。

試料室に試料ホルダーをセットした。一つの試料：測定 30 分、He 充填、試料の入れ替えで合計 45 分から 50 分かかった。

4. 実験結果と考察

転換電子収量(CEY)と蛍光収量(PFY)の両方が測定可能であるが、液体と泥を含む試料であるので、蛍光収量法で測定した。以下に代表的な底泥の XANES スペクトルを示す (図 3 参照)。2012 年 8 月の地点 15 (図 A) では FeS の生成が見られたが、2013 年 8 月 (図 B) は見られなかった。硫黄と硫酸ナトリウムである。地点 12 でも同様であった。更に、6 月は硫酸ナトリウムだけであった。地点 5 (六角タワー) では 7 月でも硫黄の生成も少なかった。地点 2 (タカツタワー) では 7,8 月の硫黄の生成は施憂くなかった。このように、2013 年の夏は、2012 年に比べて、有明海底泥の貧酸素海域の生成は小さくなく、硫化鉄の生成もなく、硫黄の生成量も少なかった。底泥の貧酸素化は夏の雨量とその後の晴天に依存する。小潮時に大雨の後の晴天が続くと赤潮発生し、底泥の貧酸素海域が増大する。秋や冬になると、貧酸素塊域の生成は一層小さくなる。

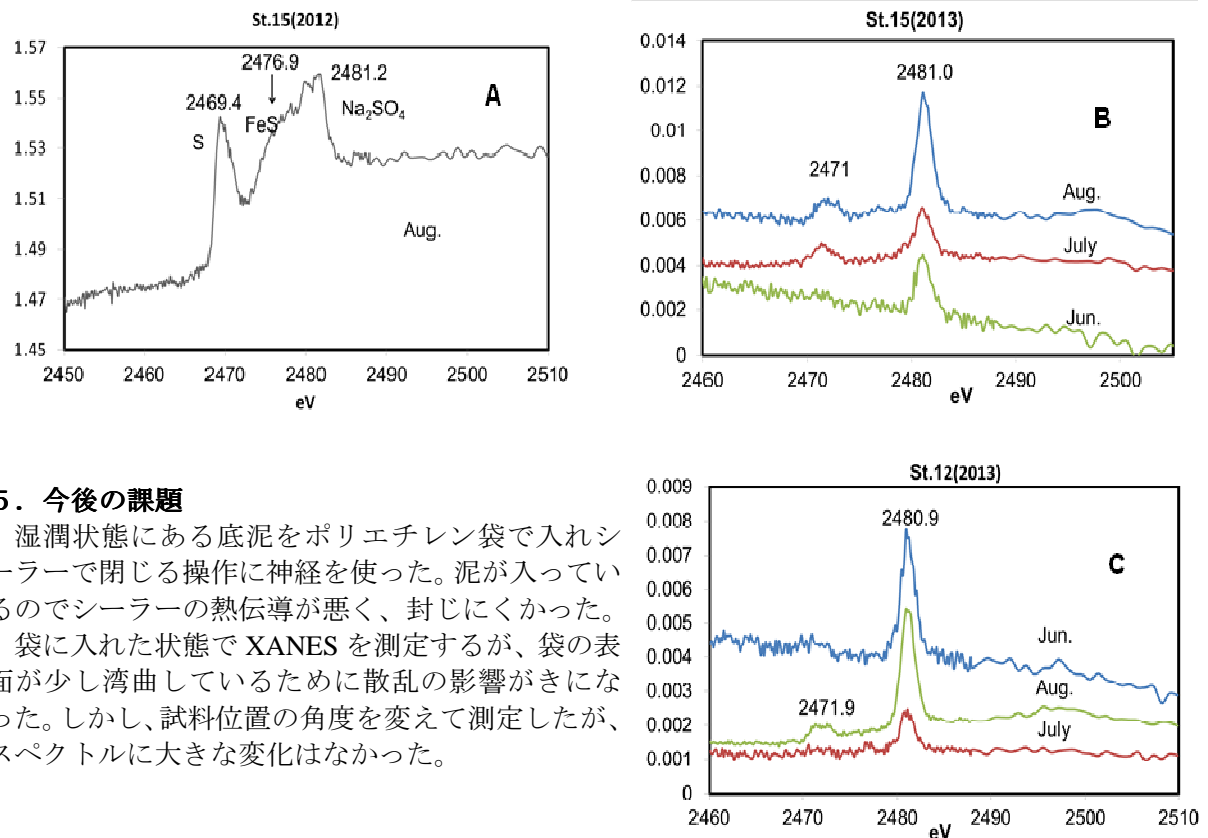


図 4. 有明海底泥の XANES スペクトル

5. 今後の課題

湿潤状態にある底泥をポリエチレン袋に入れシーラーで閉じる操作に神経を使った。泥が入っているのでシーラーの熱伝導が悪く、封じにくかった。

袋に入れた状態で XANES を測定するが、袋の表面が少し湾曲しているために散乱の影響が大きくなった。しかし、試料位置の角度を変えて測定したが、スペクトルに大きな変化はなかった。

6. 参考文献

田端正明ら、平成 23 年度環境研究総合推進補助金推進研究事業総合研究報告書(K2140, 22096, K2309)
田端、西本、岡島、有明海底泥中の硫黄化合物の酸化様態直接分析、日本分析化学会第 62 年会、大阪、9 月、2013。

7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

Masaaki Tabata, Jun Nishimoto, Toshihiro Okajima

Determination of Oxidation States of Sulfur in Solid Samples Masaaki Tabata, Jun Nishimoto, Toshihiro Okajima, Asianalysis XII, Fukuoka, Aug. 2013.

8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3)

X線吸収端近傍構造(XANES)

物質にX線を照射するとX線吸収原子の内殻電子の結合エネルギーに相当するエネルギーでX線の吸収係数が急激に上昇する。X線吸収スペクトルにおいてこのエッジ構造を吸収端と呼ぶ。吸収端のエネルギーは吸収原子と励起される内殻電子の量子数および価電子帯の電子配置によって決まる。

貧酸素塊

富栄養化が進み赤潮が発生し海底にプランクトンの死骸が蓄積すると、海底では死骸を分解するのに酸素が消費され、酸素濃度が少なくなる。その結果底生生物が死ぬ。夏の大雨の後に赤潮の発生の可能性が高い。

9. 研究成果公開について (注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください(2013年度実施課題は2015年度末が期限となります。))

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文(査読付)発表の報告

(報告時期： 2015 年 8 月)