

「X線吸収微細構造及び硫化物イオン直接定量による底泥の硫黄の化学形態の解明」

神戸大学 内海域環境教育研究センター 浅岡 聡

1 研究の背景と目的

大都市に隣接する閉鎖性水域では海底に多量に堆積したヘドロから有毒な硫化物イオンが発生し、漁業被害、青潮、悪臭をもたらしている。多くの水生生物種では、硫化物イオン濃度が $0.093\text{--}1.8\text{ mg L}^{-1}$ で呼吸器系に障害をもたらすことが報告されている (丸茂, 横田: 2012)。すなわち、硫化物イオンの発生は、砂の中に潜って夏眠するイカナゴの漁獲量の減少要因の一つであると考えられる。

これまで底泥の硫化物の指標は分析の簡便さから酸を加えて揮発する酸揮発性硫化物量 (AVS) が用いられてきた。しかし、従来法である AVS では硫黄の化学形態が特定できず、水生生物種に有害な硫化物イオンの毒性・環境影響を正しく評価できなかった。また、底泥の硫黄の化学形態を明らかにするためには、多段抽出法が適用されてきた。しかし、多段抽出法は操作が煩雑なため、操作過程で硫黄の酸化や損失などにより化学形態が変化してしまうことが懸念されてきた。

本研究の目的は播磨灘を中心に、隣接する大阪湾の底泥の硫化物イオンを直接定量するとともに、底泥の硫黄の化学形態を X 線吸収微細構造法によって分子レベルで解析し、より現場に近い環境で底泥間隙水の硫化物イオン濃度の分布の把握と底泥の硫黄の化学形態から硫化物イオン濃度の変動要因を明らかにすることである。

2 研究方法・研究内容

2-1 底泥の採取

播磨灘にて春(2015年5月14, 21日: 神戸大学内海域環境教育研究センター調査実習船「おのころ」), 夏(2015年6月9日, 11日: 広島大学生物生産学部練習船「豊潮丸」), 秋(2015年10月8日, 15日神戸大学内海域環境教育研究センター調査実習船「おのころ」), 冬(2015年11月10日: 姫路エコテック株式会社所有船「のじぎくV」)に航海し、底泥を採取した。比較対象として大阪湾の夏季の底泥試料も4地点で採取した。底泥の採取地点の緯度経度、水深を表1, 図1に示す。荒天等の影響により一部の底泥試料は採取できなかった。春, 夏, 秋の調査は不攪乱柱状採泥器 (HR型: 離合社) で底泥のコアサンプルを採取し、調査船の甲板上で深度5 cm 毎にカットした (写真1)。冬の調査は強風のため、沿岸に近い地点 St. HA1~4にて、エクマンバージ採泥器 (離合社) によって表層泥を採取した。

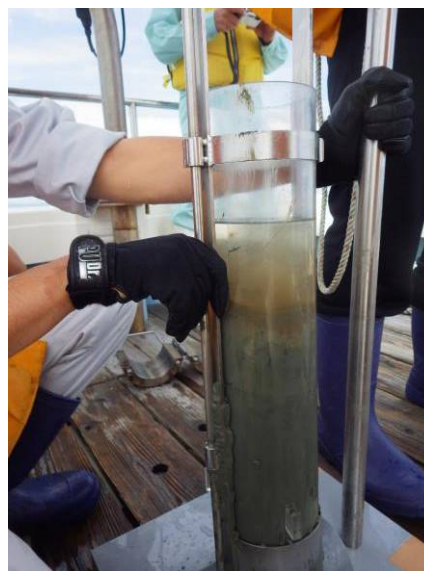


写真1 底泥のコアサンプル

2-2 底泥の分析方法

土壌溶液採取器 (DIK-301B: 大起理化学工業) を底泥に挿入し、ライゾン法にて底泥の間隙水を採取した。採取した間隙水に溶存硫化物用検知管 (200SA, 200SB; 光明理化学工業) を浸漬し、硫化物イオン濃度を測定した。

底泥の pH および酸化還元電位 (Eh) を pH メーター (pH meter Model C-73: アズワン) と

Eh メーター(ORP METER RM-30P : DKKTOA)の電極を泥に直接差し込み測定した。

X 線吸収微細構造(XAFS)分析用の試料は、化学形態が変化しないように、船上で直ちに真空パックし、冷暗を保って実験室に持ち帰った。その後、45°Cで真空乾燥しメノウ乳鉢で粉碎して均質化し、XAFS 分析まで真空で保管した。硫黄の形態分析は広島大学放射光科学研究センター(HiSOR)の BL11 に設置された XAFS 測定装置を用いて測定を行なった。偏向磁石からの放射光を Si(111)2 結晶分光器で分光し、試料を He 置換された試料室に設置して XAFS 測定を行なった。試料は中空 (15 mm 径) の銅板中央に両面テープ (ナイスタック NW-K15 ;ニチバン) で固定した。試料表面に対して 20°の角度でビームを照射し、底泥試料からの蛍光 X 線収量を測定した。

この他、底泥の全有機炭素および全鉄、含水率を底質調査方法に基づき定量した。また、海水の水温、塩分、溶存酸素濃度を測定した。

海域	地点	緯度	経度	水深(m)	春	夏	秋	冬
播磨灘	St. HA1	34° 40.0' N	134° 45.0' E	25	○(10)	○(10)	○(10)	○(表層)
播磨灘	St. HA2	34° 45.0' N	134° 35.0' E	12	○(30)		○(25)	○(表層)
播磨灘	St. HA3	34° 40.0' N	134° 40.0' E	30	○(15)		○(15)	○(表層)
播磨灘	St. HA4	34° 35.0' N	134° 45.0' E	26	○(35)	○(15)	○(35)	○(表層)
播磨灘	St. HA5	34° 30.0' N	134° 30.0' E	42	○(25)		○(25)	
播磨灘	St. HA6	34° 25.0' N	134° 35.0' E	40	○(25)	○(15)	○(25)	
播磨灘	St. HA7	34° 30.0' N	134° 35.0' E	35	○(25)	○(20)	○(35)	
播磨灘	St. HA8	34° 30.0' N	134° 45.0' E	30	○(5)		○(15)	
大阪湾	St. OO1	34° 40.0' N	135° 20.0' E	16		○(20)		
大阪湾	St. OO2	34° 35.0' N	135° 15.0' E	20		○(10)		
大阪湾	St. OO3	34° 30.0' N	135° 10.0' E	36		○(5)		
大阪湾	St. OO4	34° 25.0' N	135° 05.0' E	37		○(15)		

○: 底泥試料が採取できた地点
括弧内の数字は採取したコアの長さ(cm)

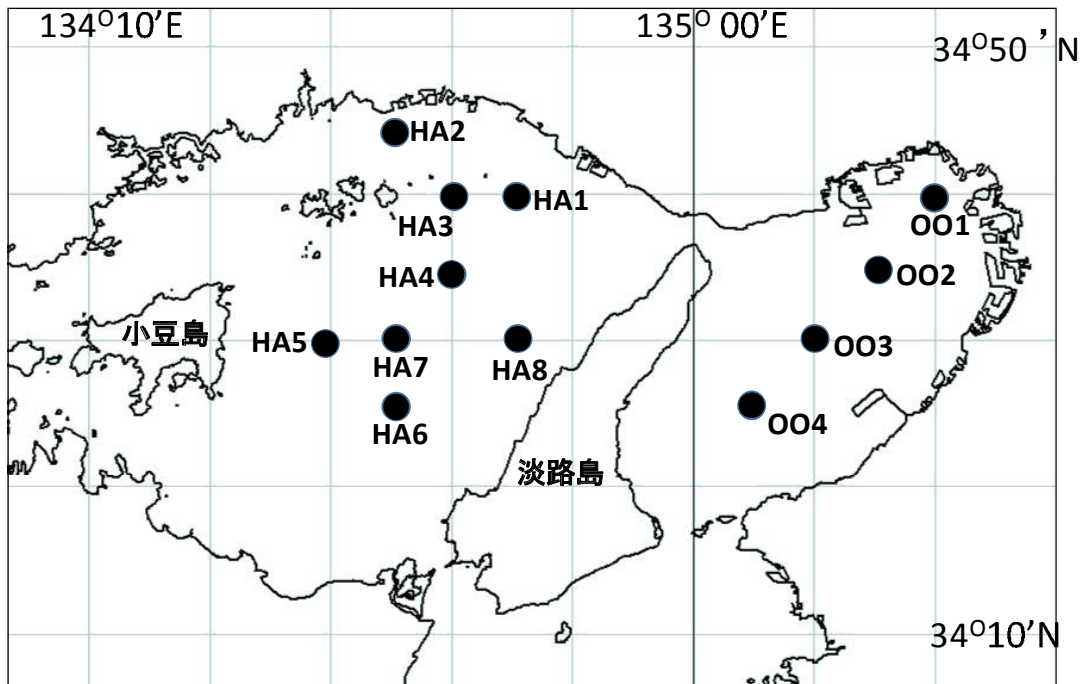


図1 播磨灘および大阪湾の調査地点

3 研究成果

3-1 底泥間隙水中の硫化物イオン濃度

調査全体を通して、播磨灘の St. HA4 の冬、大阪湾の St. OO4 の夏の表層泥(0-5 cm 層)の間隙水を除いて硫化物イオンは検出されなかった。この原因は、今回の調査において貧酸素水塊は観測されず、堆積物と直上水の界面は好氣的であったため、硫化物イオンの酸化、および硫化物イオンを生成する硫酸還元菌にとって生息難い環境であったことが考えられる。

春の播磨灘調査では St. HA2 の 15 cm 以深の層および、St. HA4 の 15-25 cm 層の底泥間隙水において 3~15 mg-S L⁻¹ および 0.7-1.5 mg-S L⁻¹ の硫化物イオンが検出された。

夏では、St. HA4 の 15 cm 以深の層の底泥間隙水において 1.5~5.5 mg-S L⁻¹ の硫化物イオンが検出された。秋では、St. HA2 の 10 cm 以深の層、St. HA4 の 5 cm 以深の層の底泥間隙水において、それぞれ、0.1~0.8 mg-S L⁻¹、0.7~5.5 mg-S L⁻¹、また、St. HA5 の 20~25 cm 層の底泥間隙水において 0.4 mg-S L⁻¹ の硫化物イオンが検出された。

冬では、St. HA4 の底泥間隙水において 0.5 mg-S L⁻¹ の硫化物イオンが検出された。

以上より、播磨灘では年間を通して St. HA4 の地点にて表層以深で硫化物イオンが検出される傾向を示した。

大阪湾の夏季の硫化物イオン濃度は St. OO1 の 10 cm 以深で 1.5~7 mg-S L⁻¹、St. OO2 の 5-10 cm 層で 0.7 mg-S L⁻¹、St. OO4 の表層以深で 7~25 mg-S L⁻¹ であった。播磨灘の夏季の底泥の硫化物イオン濃度は <0.1~5.5 mg-S L⁻¹ であったので、大阪湾の底泥に比べて、底質が悪化する夏季においても播磨灘の硫化物イオン濃度は低く保たれていると言える。

3-2 底泥の硫黄の化学形態

播磨灘において硫化物イオンが通年に亘って検出された St. HA4 および、硫化物イオンが検出されなかった St. HA1、大阪湾で最も高い硫化物イオンが検出された St. OO4 の底泥の硫黄の化学形態および底泥間隙水中の硫化物イオン濃度について比較した。図 2 には底質が最も悪化する夏季について比較した例を代表として示す。図 2 中の括弧内は底泥間隙水中の硫化物イオン濃度である。

播磨灘の St. HA1 では硫化物イオンは検出されなかったが、St. HA4 の 5-10 cm 層、10-15 cm 層それぞれ、1.5、5.5 mg-S L⁻¹ の硫化物イオンが検出された。表層泥(0-5 cm 層)で硫化物イオンが検出されなかった原因として、直上水の溶存酸素濃度が 7.8 mg L⁻¹ であり好氣的であったためと考えられた。大阪湾の St. OO4 では表層から 15 cm の深さで 7~25 mg-S L⁻¹ の硫化物イオンが検出された。

St. HA1 では明石海峡の強い流れを受けて付近の堆積物は中央粒径が 2~4φ の細砂が分

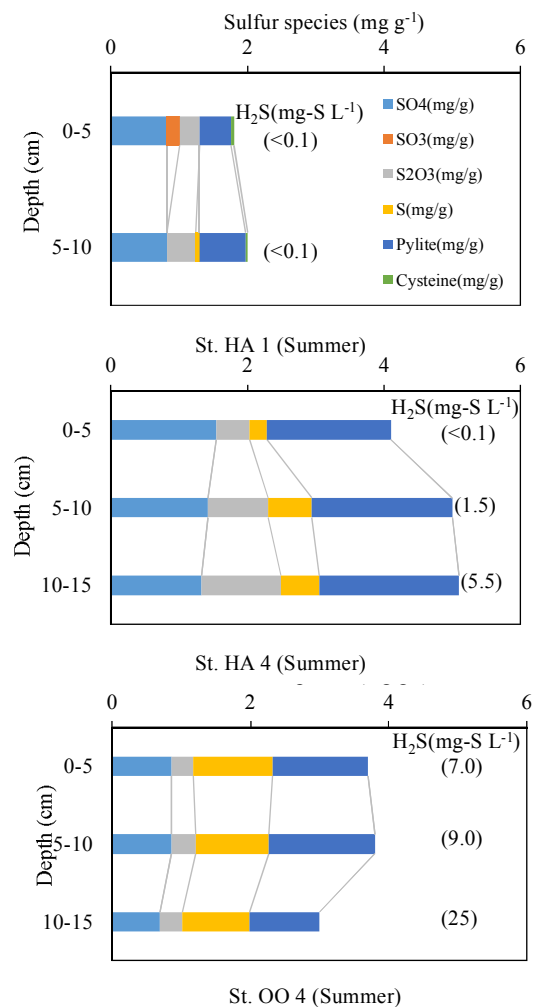


図2 夏季の底泥の硫黄の化学形態と底泥間隙水中の硫化物イオン濃度

布しており(星加ら:1983),堆積物の有機物炭素含有量も0.4%と低く,硫化物イオンが生成し難い環境であると考えられた.一方,St. HA4付近の堆積物は中央粒径が4~7 ϕ の砂と泥が混じっており,有機物炭素含有量も1.3~1.9%とSt. HA1に比べて高いことが硫化物イオンの発生につながっていると考えられた.大阪湾のSt. OO4の底泥の有機炭素量は1.8%であった.この付近の堆積速度は0.8~1.11 g cm⁻² y⁻¹であり(星加:2008),大阪湾内で最も堆積速度が大きい,すなわち有機物の沈降フラックスも大きい場所と考えられるため,硫化物イオンの発生につながっていると考えられた.

底泥の硫黄の主たる化学形態は硫酸塩,亜硫酸塩,チオ硫酸塩,硫黄,パイライト,システインであった.St. HA4ではSt. HA1に比べて,パイライト,硫黄,チオ硫酸塩の含有量が高かった.これは,硫化物イオンの発生後,パイライトの形成あるいは,硫黄,チオ硫酸への酸化によるものと考えられた.大阪湾のSt. OO4の底泥のパイライトの含有量は1.0~1.5 mg g⁻¹と播磨灘St. HA4の1.8~2.1 mg g⁻¹に比べて少なかった.つまり,大阪湾のSt. OO4では発生した硫化物イオンに対してパイライトの生成量が少なかった結果として,間隙水中に7~25 mg-S L⁻¹と高濃度の硫化物イオンが検出されたと考えられた.

今後の課題として,底泥間隙水中の硫化物イオン濃度を決定する因子の重みづけを行い,底泥間隙水中の硫化物イオン濃度を予測するモデルを作製し,環境アセスメントへの貢献を果たす.

4 生活や産業への貢献および波及効果

本研究は申請者が知る限り,播磨灘の底泥間隙水中の硫化物イオン濃度の直接定量,および底泥の硫黄の化学形態をXAFS分析を用い,従来法に比べて,より現場に近い環境で明らかにした初めての報告である.本研究から,通年に亘って播磨灘の表層泥の間隙水中の硫化物イオン濃度は概ね検出限界以下(<0.1 mg-S L⁻¹)であることがわかった.つまり,底質が悪化する夏季においても大阪湾に比べて,播磨灘は表層底泥の間隙水中の硫化物イオンの濃度が低濃度に抑えられ,夏眠するイカナゴの生息場が健全に保たれていると言える.すなわち,播磨灘がイカナゴの産地である所以である.

本研究では,底泥間隙水の直接定量およびXAFS分析による底泥の硫黄の化学形態分析を組み合わせ,閉鎖性水域の硫化物イオン濃度の変動要因を考察した点で,新たな閉鎖性水域の硫化水素問題の解析法を提案した.国内のみならず世界ではアラビア湾,地中海など代表的な閉鎖性水域の面積は13,567,500 km²にもおよぶ.したがって,本研究は世界各地の閉鎖性水域の水環境問題の解決に大きく貢献し,環境保全研究・事業へ発展する.

【参考文献】

- 星 加章, 塩沢孝之, 松本英二(1983)日本海洋学会誌, 39, 82-87
- 星 加章(2008)柳哲雄編著「瀬戸内海 of 海底環境」p20, 恒星社厚生閣, 東京
- 丸茂恵右, 横田瑞郎(2012)海生研研報, 15, 23-40

【謝辞】

本研究課題に研究助成いただきました,ひょうご科学技術協会 熊谷信昭理事長および関係者の皆様に心より感謝申し上げます.

また,航海調査では,神戸大学内海域環境教育研究センター 牛原康博船長,広島大学生物圏科学研究科練習船 中口和光船長,関係者各位,姫路エコテック株式会社 村田祐介様,関係者各位,海水観測では大阪市立大学工学研究科 遠藤徹先生にお世話になりました.深くお礼申し上げます.