

X線吸収分光法による新しい環境プローブの開発

— 底質中の硫黄の in situ 化学種分析 —

関西医科大学 楠本（竹本）邦子

1. はじめに

湖水中の溶存酸素量は、流入河川、大気、藻類の光合成活動などによる酸素供給と、湖内での呼吸、分解などの酸素消費の収支バランスで決定される。水中や湖底中の有機物が増加すると、分解時に酸素が大量に消費され、酸素濃度が低下し、底質は貧酸素化し易くなる。

湖沼の嫌気化が進むと、硫酸還元菌が底泥間隙水中の硫酸イオン(SO_4^{2-})を還元する。これによって、硫化物イオンが(S^{2-})生成し、例えば、チオプロローカやベギアトア等の硫黄酸化細菌が、硫化水素をエネルギー源として利用し、硫黄(S)を生成することが知られている。このことは、泥質環境中のSの存在状態を知ることで、底質の酸化還元状態を理解できる可能性があることを示している。

従来の環境分析法では、底質中のSの存在状態を知るために、吸光光度法、中和滴定法、イオンクロマトグラフ法で得られた結果を組み合わせた解析を行っている。これらの分析法は操作が多く、また底質採取後の時間経過や遠心分離などの試料調整により値が動き易いという難点があった。

我々は、元素の化学状態を、特別な前処理を施すことなく知ることができるX線吸収端近傍構造(XANES)分析を用い、底質の酸化還元状態を把握することを目指した。環境条件を保持した少量の底質に含まれるSの化学種を、XANESスペクトルから特定し、底質の酸化還元状態を評価する。今年度は、H25年度本助成により開発した底質用試料セルを用い、異なる底泥状態の底質についてSのXANES分析を行い、底質の酸化還元状態を評価した。さらに、底質中のSサイクルについて検討するため、これまで測定したXANESスペクトルの詳細な解析および溶存酸素量(DO)測定や物理化学的データの測定も行った。

2. SをプローブとしたX線吸収端近傍構造(XANES)法

X線吸収分光法(X-ray Absorption Spectroscopy: XAS)は、試料にX線を照射した際に、試料を構成する各元素の内殻電子が励起することに伴いX線が吸収され、その吸収強度が元素の価数や結合状態等に依存することを利用して、元素の存在状態を知る分析方法である。特に、吸収端近傍の数10eV程度に現れる微細構造をX線吸収端近傍構造(XANES: X-ray absorption near edge structure)と呼び、このエネルギー範囲を解析することで、電子状態(価数)、対称性などを知る

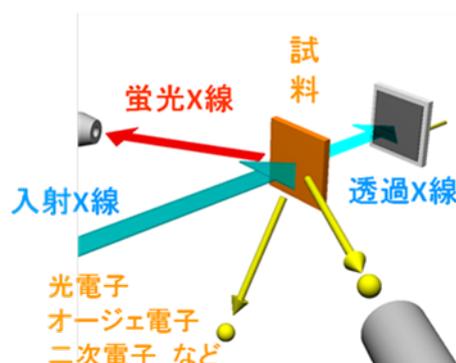


図1 X線と物質の相互作用

ことができる。

XANES 分析は、

- (1) 測定する試料の相を選ばない（固相，液相，気相でも測定可）
- (2) 混合物の測定が可能
- (3) 感度が高い

という特徴があり，環境条件を保存したまま底質中の物質の化学状態分析が可能となる。

プローブ元素はSとした。Sは、-2 から+6 価の様々な価数を取り，底質中で様々な形態を取って存在しており，有効なプローブとなりうると判断した。

3. 底質の XANES 測定

3.1 試料採取

2015 年 2 月 10 日，琵琶湖尾上港湾内において，ダイバー作業によって，内径 6.4cm のアクリル製コアサンプラーで底質を採取した。当日の天候は雪，気温 -1.5°C であった（図 2(a)）。

スペクトルを比較する試料は，2013 年 7 月 4 日，琵琶湖長浜沖 170m 地点において，エクマンバージで底泥表面約 10 cm を採取した底質とした（図 2(b)）。

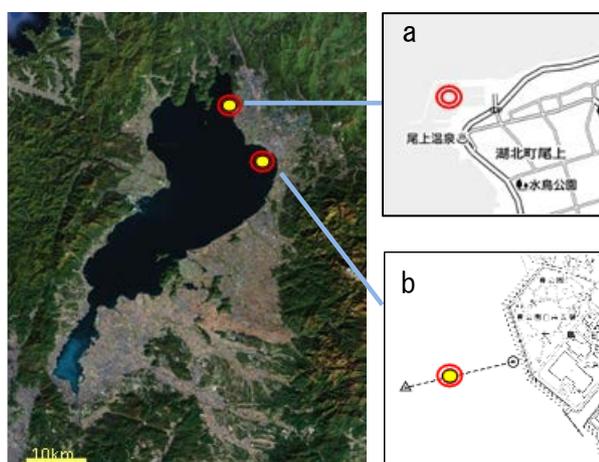


図 2 試料採取地点
尾上港 (a) と長浜沖 170m (b)

3.2 試料調整

採取したコアサンプルは，直ぐに調整室へ運搬し，H25 年度本助成により開発した底質用の深凹型セルに充填した（図 3）。全ての操作は，内部の酸素濃度を 1% 以下になるように調整した窒素ブース内で行われた。

窒素ブース内でコアサンプル（図 4）を底部から突き上げて，底質表面から順に底質と間隙水を採取した。

採取手順は以下の通りである。

- ① 窒素ブースの設営（試料と機材の投入）
- ② ブース内部の空気を窒素に置換
- ③ コアサンプルの蓋を開け，底部からピストンで突き上げ，必要な量の底質をピンセットで採取し，試料セルに充填
- ④ シリンジフィルター（ $0.45\mu\text{m}$ ）付のプラスチック製シリンジに底質を入れ，ろ過採取した水を間隙水とし（図 5(a)），ろ紙に含浸させ試料

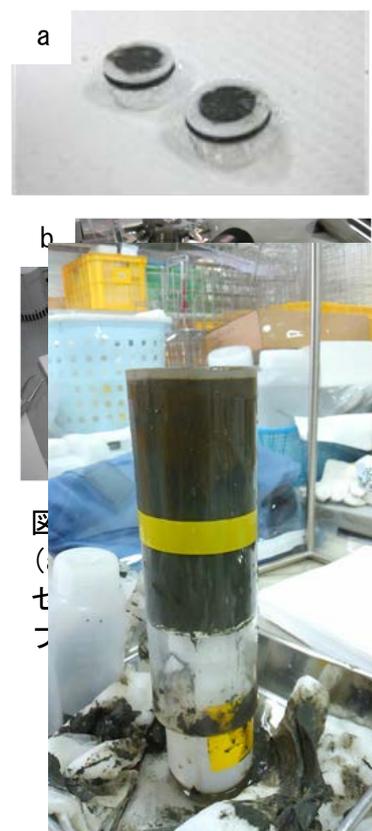


図 4 コアサンプル

セルにセット

- ⑤ 試料セルに 3525 Ultralene[®] (SPEX-CERTIPREP) フィルムを被せ、Oリングで密封
- ⑥ 試料セルをセルラックに装着 (図 5(b))
- ⑦ ラックをトランスファーベッセル (図 3(b)) に挿入し、ブース内でバルブを閉封

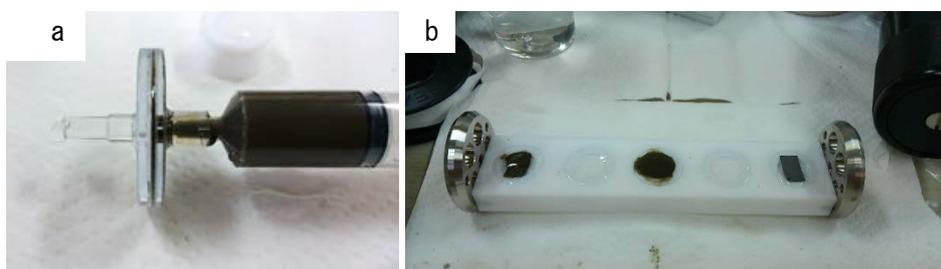


図 5 間隙水 (a) 採取と底質と試料セルを詰めたラック (b) 右端は位置確認用マーカ

3.3 S K XANES 測定

XANES 測定は立命館大学 SR センター BL-10 軟 X 線 XAFS ビームラインを用いて行われた。BL-10 では、高真空測定用の試料測定室の他に、大気圧測定室 (He ガス雰囲気) が配置されており、乾燥試料以外にも含水試料の測定が可能となっている¹⁾。また、トランスファーベッセルを使用することで、試料を試料調整室から大気非暴露で輸送・測定することも可能となっている。

試料セルを装着したラックをトランスファーベッセルに封入し、SR センターまで運搬した。底質および間隙水の XANES 測定は全て 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 線収量法で、標準試料は全電子線収量法で行った。分光結晶には Si (111) を用いた。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⁾。

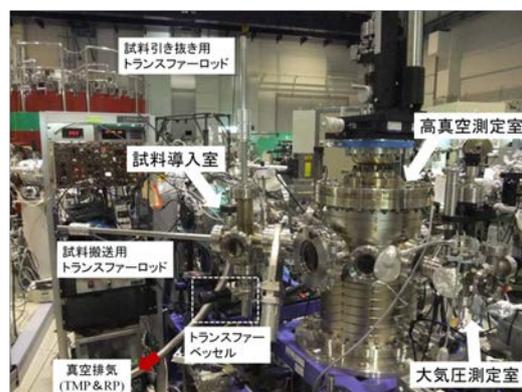


図 6 立命館大学 SR センター BL-10 軟 X 線 XAFS ビームライン¹⁾

4. 結果と考察

4.1 標準試料の S K XANES スペクトル

図 7 に標準試料と嫌気および好気状態の長浜沖の底質の XANES 測定の結果を示す³⁾。嫌気および好気状態の底質は、長浜沖で採取した底質を、七ヶ月間、嫌気および好気条件で保存して得たものである³⁾。

S に関連したピークは価数により、2つのエネルギー帯に出現する。2468-2474 eV のエネルギー帯に還元型 S, 2478-2484 eV のエネルギー帯に酸化型 S が出現する。

還元型 S は、無機態 S と有機態 S からなる。無機態 S の標準試料として、単体 S (0 価), FeS (ピロータイト: -2 価), FeS₂ (パーライト: -1 価) を、有機態 S の標準試料として、RSR' (メチオニン: 0 価) のスペクトルを示した。酸化型 S の標準試料としては、K₂SO₄ (+6 価) や RSO₃ (+4 価) などのスペクトルを示した。

嫌気状態の底質は、還元型の無機態 S と有機態 S と同定できるエネルギー位置と、+4 価と+6 価の酸化型 S と同定できるエネルギー位置にピークを示した。

好気状態の底質では、還元型の無機態 S の-2 価と酸化型 S +4 価の S に由来するピークが消滅し、+6 価の SO₄²⁻ に由来する極めて強いピークと還元性型の無機態 S (-1 価〜) と有機態 S に由来するなだらかなピークを示した。

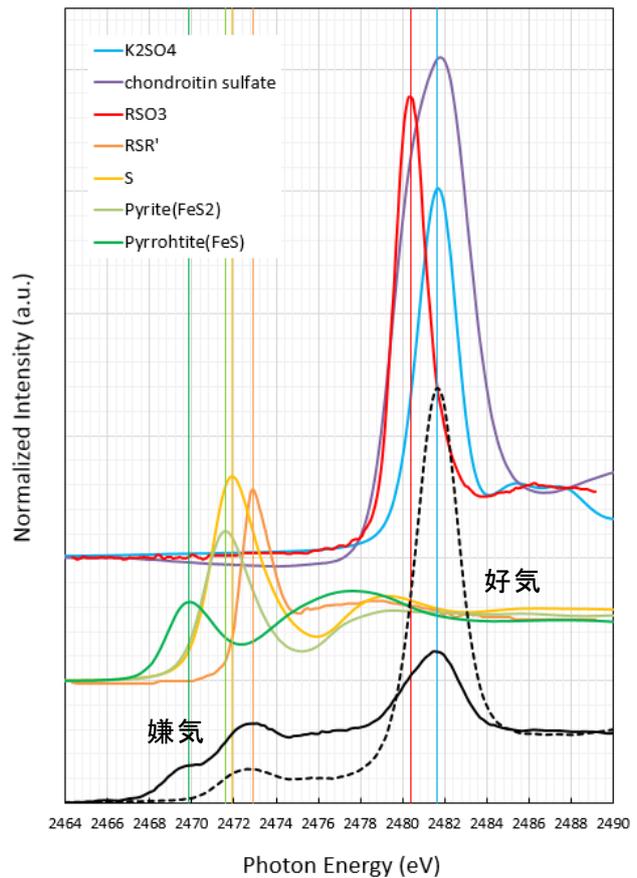


図 7 標準試料と嫌気（実線）および嫌気状態（点線）で保管した長浜沖の底質の S K 吸収端 XANES スペクトル

それぞれの間隙水について XANES 分析を行ったところ、嫌気状態の底質から採取した間隙水からは、ろ紙と同程度の S のシグナルしか検出されなかった (図 8)。一方、好気状態の底質から採取した間隙水からは、非常に強い SO_4^{2-} に由来するピークが検出された (図 8)。この結果は、好

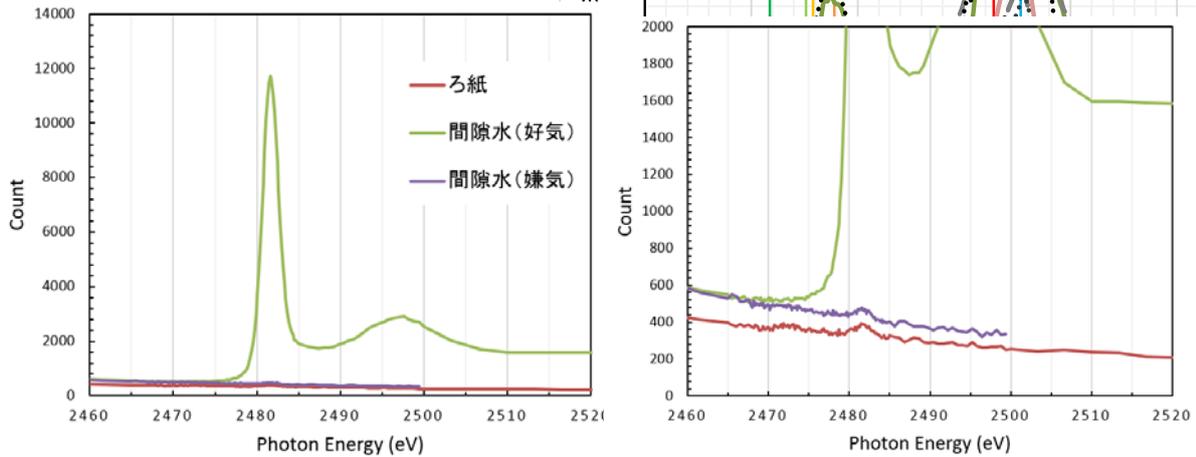


図 8 間隙水の XANES スペクトルの生データ

気性の底質中の易分解性の S は全て酸化され硫酸イオンとして間隙水中に存在していることを示している。

2015年2月10日に尾上港内で採取した底質の XANES 測定の結果を図 9 に示す。表層部 (表面から 2mm) の底質 (①泥) と深層部 (20mm から 22mm) の底質 (⑥泥) の XANES 測定と、比較のため、長浜沖で採取した底質を 1 週間嫌気保存した底質 (嫌気保存 1 週間) と 7 ヶ月嫌気保存した底質 (嫌気保存 7 ヶ月) も示した。

酸化型 S によるピークと還元型 S によるピークが確認できる。これより、尾上港の底質は深部だけでなく表層部も還元状態にあることが分かる。

深い泥 (⑥泥) ほど還元型 S のピーク強度が高く、浅い泥 (①泥) ほど酸化型 S のピーク強度が高いことから、深いほど還元状態が進行していると考えられる。①泥の酸化型 S は、特に、 SO_4^{2-} のピークが強い。①泥の間隙水の SO_4^{2-} のシグナル強度を調べたところ、直上水と同程度であった。これより、少なくとも表面から 2mm の範囲では、湖水が十分に供給されていることが分かる。よって、①泥の SO_4^{2-} のピークは湖水由来と考えてよい。

全ての泥において、還元型 S の FeS に対応するピークが確認できなかった。底質中には少なくとも長浜沖と同じかそれ以上の Fe が存在していたことから、尾上港の底質環境は、還元性であるが、FeS が存在し続けることができない状態にあると考えられる。

図 9 好気常温で保管した底質の経時変化

4.2 硫黄サイクル

底質の XANES 分析の結果から、S サイクルと尾上港の底質中で起こっている S の挙動

について検討した。

同時に測定した物理化学測定によると、尾上港の底質は長浜沖の底質に比べ有機物量も水分用も多かった。また、DO は、底質表層で 0~40%程度、深層部で 0%であった。

有機態 S は、嫌気性微生物による、 SO_4^{2-} の同化的硫酸還元で合成されたアミノ酸などを由来すると考えられる。合成された有機態 S は、微生物により嫌氣的に分解（無機化）され、硫化物となる。また、 SO_4^{2-} は硫酸還元菌による異化的硫酸還元により生成される硫化物の原料でもある。よって、嫌気性の底質では、図 10 のような S サイクルが予測される。その結果、出発物質である SO_4^{2-} と、合成物である有機態 S、中間生成物である単体 S や FeS および硫酸塩や亜硫酸塩に由来する XANES ピークが出現すると考えられる。さらに、中間生成物である FeS は生物学的および非生物学的反応により FeS_2 となることが知られている⁴⁾。長浜沖では、全ての FeS が FeS_2 の生成に利用されなかったことから FeS が検出され、尾上港では、全ての FeS が FeS_2 の生成に利用され、FeS が検出されなかったと考えられる。

一方、十分に好気化した底質の場合、全ての還元型 S は SO_4^{2-} まで酸化され、 SO_4^{2-} 、不溶性の単体 S、有機態 S に由来するピークが出現すると考えられ、得られた結果とも一致する（図 11）。

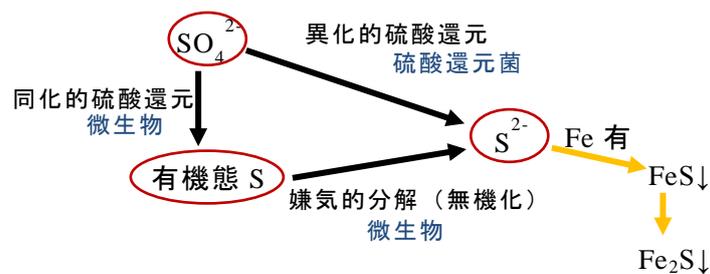


図 10 嫌気状態の底質の S サイクル



図 11 好気状態の底質の S サイクル

5. まとめ

試料に含まれる元素の化学状態を特別な前処理することなく知ることができる XANES 分析法を、湖沼の底質環境評価に応用することを目指した。

環境条件を保持した少量の琵琶湖の底質に含まれる S 化合物の化学種を XANES スペクトルから特定し、以下の結果を得た。

- (1) 好気的な底質と嫌気的な底質の XANES スペクトルを詳細に解析し、好気状態と嫌気状態のスペクトルの特徴を得た
- (2) 尾上港の底質は、表層から 2mm は既に還元状態にあり、深いほど還元状態が高い

(3) 尾上港の底質は、Fe の硫化物は FeS の状態で存在せず、FeS₂ の状態で存在している

(4) 尾上港の底質と長浜沖の底質は、同じ還元性状態でも質が異なる

これら結果は、底質の物理化学データから予測される結果や、S サイクルから予測される結果とも一致した。今後、この方法の実用化に向け、基礎データの収集を継続していく予定である。

謝辞

この研究は、文部科学省先端研究施設共用促進事業(立命館大学 SR センター)を利用して行われた。XANES の測定において、立命館大学 SR センターの太田俊明センター長をはじめ小川 雅裕氏、与儀 千尋博士(現 株式会社日産アーク)、中西 康次博士(現 京都大学)にご協力を頂いた。深く感謝の意を表します。

参考文献

1. BL-10 軟 X 線 XAFS ビームライン http://www.ritsumei.ac.jp/acd/re/src/beamline/BL10_201401.pdf
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.
3. 竹本 邦子, 馬場大哉, 小川雅裕, 与儀千尋, 太田俊明, XANES による底質の保存法と試料調製操作が与える化学状態影響評価, 先端研究基盤共用・プラットフォーム形成事業, 利用成果報告書 R1322 (<http://www.ritsumei.ac.jp/acd/re/src/report/platform/R1322.pdf>)
4. M. A. A. Schoonen: Mechanisms of sedimentary pyrite formation, In “Sulfur biogeochemistry—Past and present”, Edited by: Amend JP, Edwards KJ, Lyons TW. Boulder, Colorado; 2004:117-13.