

## 大阪湾奥部の海浜における底泥間隙水中の硫酸イオンの硫黄安定同位体比

大阪大学 正会員 ○入江 政安  
大阪大学 学生会員 寺中 恭介

## 1. はじめに

閉鎖性水域において、栄養塩や還元物質の底土からの溶出や底土中の生物化学的反応による酸素消費は、程度の大小はあれ、水域中の物質循環には無視できない過程である。閉鎖性水域の環境悪化に及ぼす底質の影響を把握するため、底質についての詳細な分析が行われるようになって久しいが、生物化学的反応による変化の方が大きいため、底質中の物質の鉛直方向の移流拡散については不明な点が多い。底土の攪乱や、直上水と底土表層間の物質輸送だけではなく、底土中下層へと有機物分解に必要な物質が供給される可能性を含めた鉛直方向の物質拡散機構の解明を助けるため、硫酸還元反応に用いられる硫酸イオンの硫黄安定同位体比の分析を用いた解析を行った。本報ではこの結果について報告する。

## 2. 分析方法

(1) サンプルの採取と底質分析 尼崎西宮芦屋港内の御前浜及び甲子園浜でサンプルを採取した。御前浜では、夙川河口干潟で採泥した。甲子園浜は年に数回青潮が発生する水域であり、調査日にも青潮が発生している。河川の影響はあまり受けない。調査時期は西宮浜においては2009年6月、同7月、甲子園浜においては同8月に実施した。御前浜においては、夏季大潮の平均的最低水位から水深50cmにおいて、甲子園浜においては水深2m, 3m, 4mにおいてサンプルを採取した。現地において、泥温・ORPの調査を行い、持ち帰ったサンプルを用いて、表-1に示す項目の分析を行った。同時に直径11cm、高さ50cmのパイプで25cm厚の底泥と直上水を攪乱しないように採取したものをを用いて、底泥による酸素消費速度を測定した。酸素消費速度の測定にあたっては、直上水の溶存酸素DOを飽和状態にしてから計測を開始し、閉鎖系における直上水のDO減少量から算定した。

(2) 硫黄安定同位体比 持ち帰ったサンプルから、遠心分離器(3000回転約10分)を用いて、間隙水を分

表-1 底質分析項目

調査内容の区分		調査項目
底質分析	土粒子	含水比, 強熱減量, ORP, T-S, T-N, NH <sub>4</sub> -N, T-P, I-P, Al-P, Fe-P, Ca-P
	間隙水	T-N, NH <sub>4</sub> -N, NO <sub>2</sub> -N, NO <sub>3</sub> -N, T-P, PO <sub>4</sub> -P, SiO <sub>2</sub> , ΣH <sub>2</sub> S, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
溶出速度実験		NH <sub>4</sub> -N, NO <sub>2</sub> -N, NO <sub>3</sub> -N, PO <sub>4</sub> -P, SiO <sub>2</sub>
酸素消費速度実験		DO

離した。間隙水中の硫酸イオン濃度を測定するのに利用するJIS K0102 41.2 重量法を用いて、硫酸イオンを硫酸バリウムに固定した。この試料を(株)SIサイエンスに依頼し、硫黄安定同位体比分析を行った。分析にはThermo Fisher Scientific社製安定同位体比質量分析計DELTAplusAdvantageを用いた。硫黄の安定同位体比で用いるデルタ値 $\delta^{34}\text{S}$ は標準物質のもつ安定同位体比 $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ からのサンプルの $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ の乖離度を千分率で表したものである。本分析では標準物質として、IAEA S-1 ( $\delta^{34}\text{S}$ : -0.3‰), NBS123 (同+17.1‰), NBS127 (同+20.9‰)の3種を用いた。生物が関与する反応系においては同位体分別が起き、安定同位体比 $^{34}\text{S}$ が少ない物質が生成されるため、化学的反応と区別することが可能である。底泥中の硫酸還元反応においては、海水中から硫酸イオンが供給され、硫酸還元菌に用いられるため、底泥中の残存する硫酸イオンの $\delta^{34}\text{S}$ は直上水の $\delta^{34}\text{S}$ より大きくなる。

## 3. 結果と考察

表-2に底質およびその硫酸安定同位体比の分析結果を示す。青潮の $\delta^{34}\text{S}$ は濾過した濾過海水中のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の $\delta^{34}\text{S}$ であり、硫化水素起源の硫黄の白色固体の値ではない。甲子園浜の結果を見ると、底泥中のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度は、硫酸還元反応が活発で、硫化水素ΣH<sub>2</sub>S濃度が高くなる泥深で低くなっており、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の $\delta^{34}\text{S}$ も大きくなっている。閉鎖系において、硫酸還元反応が生じ、同位体分別が起きた場合、濃度の対数と $\delta^{34}\text{S}$ は直線の関係となる<sup>1)</sup>。図-1は御前浜および甲子園浜の底泥中におけるSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の濃度の対数と $\delta^{34}\text{S}$ の関係を示したものである。濃度の対数と $\delta^{34}\text{S}$ は西宮浜の1

キーワード 硫黄安定同位体比, 底泥, 硫化物, 貧酸素, 港湾域, 大阪湾

連絡先 〒565-0871 吹田市山田丘2-1 大阪大学大学院工学研究科地球総合工学専攻 TEL06-6879-7605

表-2 間隙水中の物質濃度及び SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>のδ<sup>34</sup>S, 酸素消費速度

採泥場所 年月	サンプル (泥深)	NH <sub>4</sub> -N 濃度 mg/l	ΣH <sub>2</sub> S 濃度 mg/l	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 濃度 mg/l	δ <sup>34</sup> S ‰	酸素消費 速度 g/m <sup>2</sup> /day
御前浜 2009.6	直上水			1530	19.4	
	2-5cm			2010	20.0	4.66
	20-25cm			2060	21.5	
御前浜 2009.7	直上水			570	20.2	
	2-5cm			830	19.4	2.95
	20-25cm			1560	35.2	
甲子園浜 2009.8	直上水			2390	20.4	
	水深 2m					1.63
	0-2cm	4.3	3.3	2290		
	2-5cm	5.3	4.8	2170		
	5-10cm	6.4	5.6	1820	23.4	
	10-15cm	5.5	0.5	1970		
甲子園浜 2009.8	水深 3m					4.24
	0-2cm	17.6	67	1630		
	2-5cm	22.4	126	1490		
	5-10cm	21.5	100	1400	39.8	
	10-15cm	17.7	44	1473		
	15-20cm	15.7	46	1760		
甲子園浜 2009.8	水深 4m					2.93
	0-2cm	25.2	49	1420		
	2-5cm	37.0	158	1082		
	5-10cm	36.1	179	980	48.1	
	10-15cm	28.7	140	1230		
	15-20cm	27.6	85	1362		
	20-25cm	26.4	44	1280	42.8	
	青潮				20.5	

泥深を除いて、ほぼ直線上に分布する。レイリーの蒸留モデル<sup>1)</sup>を当てはめると、この海域における硫酸還元菌の異化作用による同位体分別はおおよそ 28%と推定され、これは、Canfield<sup>2)</sup>が硫酸還元菌の天然個体群の同位体分別を閉鎖系かつ 25°C、海水と同じ SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の濃度で測定した値とほぼ同じであったことから、泥深 5cm 以深は閉鎖性の強い環境であることが示唆される。甲子園浜では泥深 5cm 付近でΣH<sub>2</sub>S および NH<sub>4</sub>-N が共に最大値となっている。

そこで、間隙水中に蓄積しているΣH<sub>2</sub>S 濃度に着目すると、甲子園浜の水深 2m 地点の泥深 5-10cm では、δ<sup>34</sup>S が 23.4‰で海水中に比べやや高いのに対し、残存するΣH<sub>2</sub>S 濃度は他地点の値に比べて低い。この地点では、水深 2m および 3m の地点に比べて、供給される鉄イオンとの反応し、発生したΣH<sub>2</sub>S が FeS となって沈殿する割合が高い可能性がある。

一方、2009 年 7 月の御前浜での観測は直前の出水の影響を受けている。直上水の SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度はわずか 570mg/l であり、泥深 2~5cm では SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度が 830mg/l と低いものの、δ<sup>34</sup>S が直上水とほぼ変わらない。従って、御前浜のこの日の泥深 2-5cm で SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度が低いのは硫酸還元反応によるものではなく、直上水の拡散による供給を受けたか、あるいは出水により、

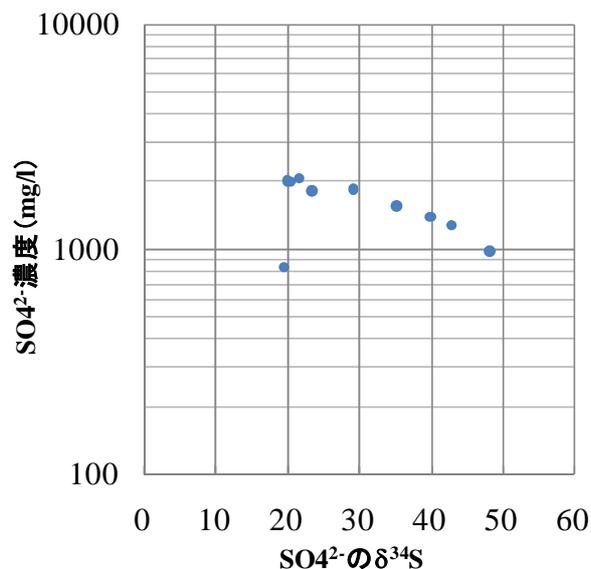


図-1 底泥中の SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度の対数とδ<sup>34</sup>S

底泥の攪乱が起きたことを示唆している。また、泥深 20-25cm では 6 月より SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度が低く、δ<sup>34</sup>S が高いことから、出水があってもその影響を受けず、6 月に引き続き、安定的に硫化水素の発生が起きていることを示している。これらのδ<sup>34</sup>S の時空間的な差は硫酸還元による酸素消費の履歴とも捉えることができるが、底泥による酸素消費速度とは明確な関係は認められなかった。

4. おわりに

本研究では、通常底質分析に加えて、間隙水中に含まれる SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の硫黄安定同位体比分析を合わせて行った。この硫黄安定同位体比は、底質の環境によっては、簡単に酸化し測定が難しいΣH<sub>2</sub>S 濃度に代替しうるでもあり、また、通常底質分析では判別できない、拡散や攪乱に伴う底質の特徴を明らかにしうる分析項目であるといえる。今後もデータの蓄積を図り、水底間の物質循環の解明の一助としたい。

謝辞 本研究は(財)クリタ水・環境科学振興財団の研究助成により実施されたものである。記して深甚の謝意を表す。

参考文献

- 1) J.ヘフス：同位体地球化学の基礎、シュプリンガー・ジャパン、383pp、2007。
- 2) Canfield, D.E.: Isotope fractionation of natural population of sulfate-reducing bacteria, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol.65, No.7, pp.1117-1124, 2001.