

連続通水条件下でのマンガンの生物酸化過程のリアルタイム XAFS 測定 An *in situ* real - time XAFS measurement of biological Mn oxidation under continuous flow

藤川 陽子^a, 杉本 裕亮^b, 岩崎 元^b, 橋口 亜由未^b, 田中 裕佳^b, 濱崎 竜英^b, 菅原 正孝^b,
本間 徹生^c, 平山 明香^c

Yoko Fujikawa^a, Yusuke Sugimoto^b, Hajime Iwasaki^b, Ayumi Hashiguchi^b, Yuka Tanaka^b,
Tatsuhide Hamasaki^b, Masataka Sugahara^b, Tetsuo Honma^c, Sayaka Hirayama^c

^a 京都大, ^b 大阪産業大, ^c (財)高輝度光科学研究センター

^a Kyoto University, ^b Osaka Sangyo University, ^c JASRI,

連続通水の生物反応塔に近い条件下でのマンガンの生物酸化反応を、XAFS 測定によって *in-situ* 観測する測定手法の開発に取り組んだ。

キーワード： 鉄バクテリア マンガン 生物酸化 連続通水

背景と研究目的：

鉄バクテリア法とは、地下水中に自生している鉄・マンガン酸化細菌（以下、鉄バクと呼ぶ）を生物反応塔に充てんした砂等のろ材上に繁殖させて地下水中の溶解性の鉄およびマンガンを生物酸化して粒子状とする。酸化された鉄・マンガンはろ材による物理的ろ過効果によって原水から除かれるため、本法によって地下水の除鉄・除マンガンが可能であり、既に浄水製造技術として活用されている。一般的にはろ速 150m/day 程度以下での適用が多いが、著者らは 1.5m 厚さのろ過床に 600m/day のろ速（ろ床での水理学的滞留時間は 3.6 分）でも高効率でマンガン酸化が起こっていることを見出した。ただし、鉄バク法によるマンガン除去においては、ろ材馴致すなわちマンガンの生物酸化の立ち上がりにはしばしば長期間（1 年以上に及ぶ例もある）を要するという問題がある。従来は、微生物側にこの原因を求め、マンガン酸化細菌のろ材への定着と繁殖に長時間を要する、あるいはマンガン酸化細菌の増殖に先だって硝化菌が濾過層に増殖してマンガン酸化細菌の生息環境を整える必要がある、等が唱えられてきた。一方、水処理の観点からマンガン酸化反応の化学的側面に注目した研究は十分でない。今回、実際の生物反応塔に近い条件下でのマンガンの生物酸化反応を、*in-situ* 観測する XAFS 測定手法開発に取り組んだ。

実験：

カプトンフィルムの窓をつけた通水用カラム(図 1)を製作してマンガン酸化について馴致済みの生物ろ材をこれに充てんし、2 価マンガンを含む水、もしくは 2 価マンガンと 2 価鉄を含む水を連続通水しながら蛍光法での Quick scan XAFS 測定に供してマンガンの生物酸化のリアルタイム観測を SPring-8 の BL14B2 ビームラインにおいて試みた。Si(111)分光結晶の角度範囲は 16.15-18.65°（約 6.2-7.1keV）、1 ステップ 0.001° とし、測定時間を信号強度により適宜調整した結果、1 スペクトルをえるための測定時間は概ね 8 分となった。なお、並行して、生物ろ材上に生成される鉄バクフロック（鉄およびマンガンの酸化物が主成分、これと少量のバクテリアから成る）がマンガン酸化におよぼす影響についても 2 価マンガンを接触させた後の鉄バクフロック中のマンガンの価数の経時変化を回分式に観測する方法で検討した。

特に連続通水下での測定の場合、X 線ビームの到達する範囲には図 1 に示すように様々な物質が存在する。マンガンの酸化反応は固液界面近傍で起こり、酸化されたマンガンは速やかに固相側に集積するはずなので、今回の XAFS 測定においてはろ材の表面における 2、3、4 価マンガンの集積状況の経時変化を観測できることが最も望ましい。ところで、馴致済みの生物ろ材には既にマンガン酸化物が付着している。この付着マンガン酸化物層が厚いと、新たに固液界面に生成されたマンガン XAFS で検出することが難しくなる。試験に供する生物ろ材の馴致方法について試行を重ねた結果、鉄バクテリアを含む低濃度のマンガン含有地下水を調製して実験室で数カ月 にわたり未馴致のシャモット(軽石)ろ材に通水することで、マンガン酸化物の被覆が薄く、な

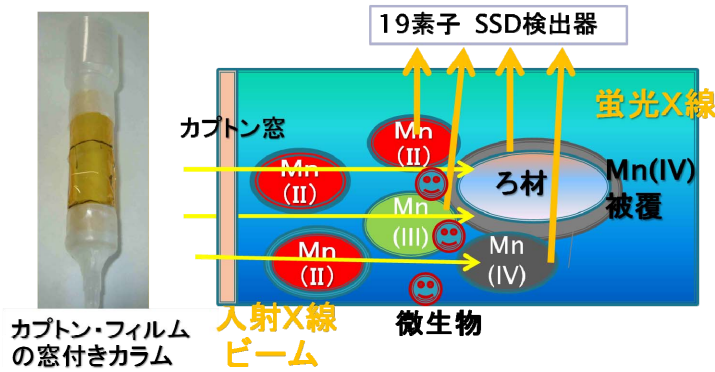
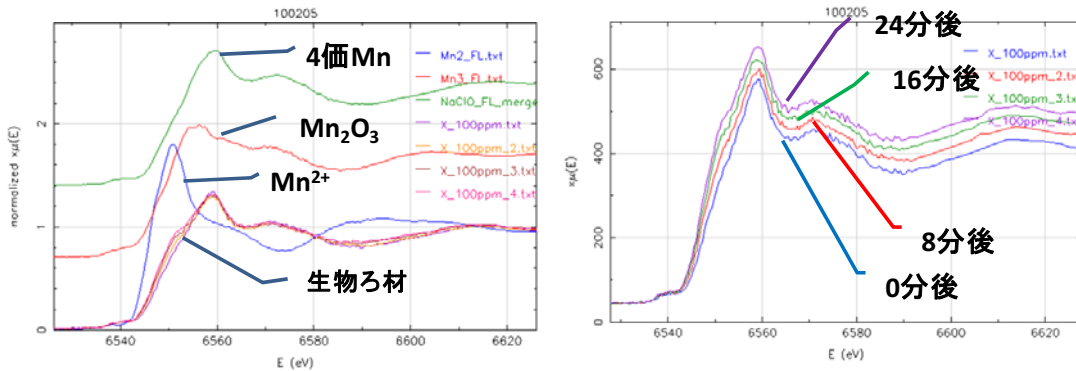


図 1. XAFS によるろ材表面の Mn 酸化反応観測

おかつ XAFS 測定時に固液界面でのマンガン蓄積を検出できる程度に高いマンガン酸化能力を持つ生物ろ材をえることができた。本課題ではこの生物ろ材を XAFS 測定に供した。実験結果と考察：連続通水条件下でろ材表面の微生物と水中の 2 価マンガン反応する時、固液界面においてマンガンが酸化されて行く様子をリアルタイム観測することができた (図 2)。すなわち、XAFS 観測は生物ろ材を充てんしたカラムの定点において行っており、通水する水は 100ppm の 2 価マンガンを含んでいる。XANES 領域の吸収スペクトルを正規化せず示したのが図 2(b)である。この測定では X 線吸収強度が時間ともに増えていることから、固液界面においてマンガン酸化物の集積が起こっていることが読み取れる。さらに、図 2(a)から、図 2(b)で時間とともに強度の上がっていく生物ろ材のスペクトルは、正規化するとほぼ同じ形状であって、主に 4 価マンガンであることが判る。このことから、今回の課題実施で、鉄バクによるマンガン酸化においてはろ材表面で溶液中の 2 価マンガンは遅滞なく 4 価に酸化されていく様子を観測できたと考える。



(a) 連続通水時の生物ろ材の Mn K-edge 吸収端におけるスペクトルと 2,3,4 価 Mn 標準の比較 (正規化後)

(b) 連続通水の生物ろ材の Mn K-edge 吸収端におけるスペクトル (正規化なし)

図 2. 連続通水条件下での生物ろ材の XANES スペクトル

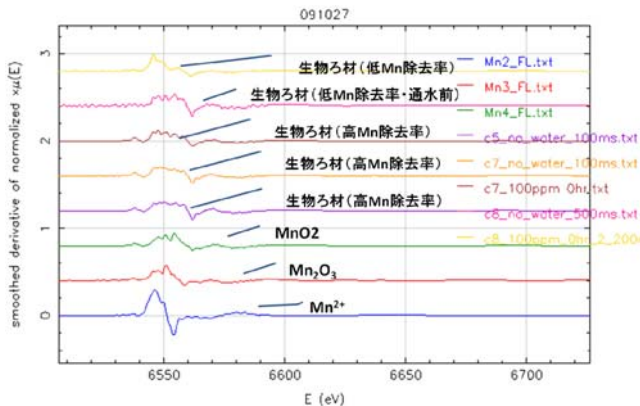


図 3. 低マンガン除去率ろ材等の XANES スペクトル

ろ材が、酸化物は安定である。一般的な酸化反応と標準酸化還元電位は $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+} + e^-$ ($E_0' = 0.84V$)、 $Mn^{3+} + 2H_2O \rightarrow MnO_2 + 4H^+ + e^-$ ($E_0' = 0.08V$) である。微生物は 2 価から 3 価を経ずに 4 価マンガンへの酸化を起こすという説もある一方、量子化学の観点からは 3 価を経る反応がより一般的と言われる。

図 3 に、マンガン除去率が低いろ材と高いろ材のマンガンの K 吸収端 XANES スペクトルの一次微分を比較したものを示す。低マンガン除去率のろ材 (通水前) では pre-edge ピークが認められず 8 面体構造の Mn 酸化物が形成されていない。また、通水後は 2 価マンガンをおそらく吸着によって保持する他に、4 価マンガンへの酸化に至らず 3 価までの酸化にとどまっている可能性がある。3 価マンガンは溶液中ではフリーなイオンとしては不安定で錯体形成をしない限り安定に存在しえず、 Mn^{2+} と MnO_2 に不均化する。