

S19011

底泥の有機物分解材料表面の導電性物質の化学形態変化

Chemical transformation of conductive materials doped in sediment organic matter decomposer

浅岡 聡^a, 山本 悠策^b, 片山 真祥^c, 梅原 亮^d
Satoshi Asaoka^a, Yusaku Yamamoto^a, Misaki Katayama^a, Akira Umehara^b,

^a神戸大学内海域環境教育研究センター, ^b立命館大学生命科学部,
^c立命館大学 SR センター, ^d広島大学環境安全センター

^aResearch Center for Inland Seas, Kobe University, ^bCollege of Life Science, Ritsumeikan University,

^bThe SR Center, Ritsumeikan University, ^dEnviron. Res. and Manage. Center, Hiroshima University

e-mail: s-asaoka@maritime.kobe-u.ac.jp

火力発電所から発生するフライアッシュとセメントを反応させた造粒物にマンガンを担持し底泥の有機物分解実験を行った。石炭灰造粒物に担持したマンガン酸化物は 4 価であった。有機物分解実験後にはマンガンは 2、3 価へ還元されていた。有機物分解実験で底泥の全菌数は増加したものの、底泥の有機炭素濃度は減少せず、マンガン担持石炭灰造粒物は有機物の分解に伴う電子の受容体として機能しなかったと考えられた。

Decomposition experiments for organic matter in marine sediments was carried out using a manganese oxide doped granulated coal ash prepared from mixing coal fly ash with cement. Mn K edge XANES showed the manganese oxide doped granulated coal ash was tetravalent. After the organic matter decomposition experiments, the manganese oxide was reduced to divalent or trivalent oxide. When the manganese oxide doped granulated coal ash was mixed with the sediments, the number of total bacteria in the sediments increased compared to control. However, total organic carbon concentration in the sediments mixed with the manganese oxide doped granulated coal ash did not decrease, indicating that the manganese oxide doped granulated coal ash did not play role in the electron acceptor derived from organic matter decomposition.

Keywords: Granulated coal ash, Mn K-XANES, Organic matter decomposition

背景と研究目的

近年、陸域からの難分解性有機物の流入量が増えており、海底に堆積した底泥も以前に比べて難分解性となっていると予想される。難分解性有機物は自然環境では分解されにくい。通常では、底泥中の有機物の無機化は有機物の分解を担う微生物が有機物を水と二酸化炭素へと酸化・分解するが、有機物の分解に伴って生じる電子の受容体が不足すると有機物の分解速度は遅くなる。そこで、本研究では火力発電所で副生する石炭灰とセメントを反応させ、比表面積を増大させた材料（石炭灰造粒物 [1]）を担体として、石炭灰造粒物に ZVI（ゼロ価鉄）、酸化チタン、マンガン酸化物を担持し電子伝達のメディエーターとしての機能を付与することを試みた。今回の報告では、XANES スペクトルに差がみられたマンガン担持石炭灰造粒物について、底泥の有機物分解実験前後のマンガンの化学形態変化から酸化還元反応を推定することを目的とする。

実験

マンガンの石炭灰造粒物への担持は、担持率が 5% となるように、過マンガン酸カリウム溶液に石炭灰造粒物を 1 日間浸漬し含浸法で担持した。その後、110 °C で 24 時間乾燥させた。その後、700 °C で 3 時間焼成した。

底泥の有機物の分解実験は蓋にエアバントフィルターを取り付けた 500 mL のポリビンに大阪湾奥で採取した底泥 100 g にマンガン担持石炭灰造粒物を 10 g を混合後、予め GF/F フィルターでろ過した大阪湾奥の自然海水を 200 mL 注水した。ろ過海水へエアストーンを通じて、概ね 0.2 L min⁻¹ で

空気を通気した。実験は25 °Cのインキュベーター内で行った。対照区はマンガン担持石炭灰造粒物を添加しない底泥のみポリビンに入れ、同様の条件で実験を行った。分解実験開始および5日後、116日後（90日以降に残存する有機物を難分解性とみなす）の底泥の全有機炭素量および微生物の全菌数を定量した。また、底泥に混合したマンガン担持石炭灰造粒物について底泥と分離し純水で洗浄後、真空乾燥しXAFS分析に供した。

XAFS分析は立命館大学SRセンターBL-3にて行った。放射光をSi(220)の2結晶モノクロメーターで分光し、マンガン担持石炭灰造粒物 (6520-6600 eV)のK殻のXANESスペクトルを3素子SSD蛍光検出器にて測定した。また、標準試料は窒化ホウ素で希釈し厚さ1 mmの錠剤を成型し透過法にて測定した。δ-MnO₂のプレエッジのピークを6540 eVにエネルギー校正した。

結果と考察：

マンガン担持石炭灰造粒物について底泥の有機物分解前後のマンガンK殻のXANESおよび、MnO、Mn₂O₃、MnO₂の標準試料すなわち、2価、3価、4価のマンガン酸化物のスペクトルをFig. 1に示す。マンガン担持石炭灰造粒物はMnO₂と類似したスペクトルを示し、石炭灰造粒物に担持されたマンガンは4価のマンガン酸化物であることが示唆された。一方、116日間の底泥の有機物分解実験後のマンガン担持石炭灰造粒物のマンガンのXANESのピークは低エネルギー側へシフトし、Mn₂O₃およびMnOのピークトップと一致するエネルギーに相当するピークが認められた。したがって、底泥の有機物分解実験後では石炭灰造粒物に担持された4価のマンガン酸化物は2価および3価へ還元されていた。底泥の有機物分解実験後の底泥に含まれる全菌数（定量性が悪く参考値）は対照区で 1.4×10^{10} cells g⁻¹、マンガン担持石炭灰造粒物で 2.3×10^{10} cells g⁻¹であり、マンガン担持石炭灰造粒物を底泥に添加すると全菌数が増加する傾向が認められた。しかし、実験開始時と116日間の有機物分解実験後の底泥の全有機炭素濃度から底泥の有機物の分解率を見積もったところ対照区で15%分解したのに対して、マンガン担持石炭灰造粒物混合区では底泥の有機物の分解は認められなかった。したがって、石炭灰造粒物に担持したマンガン酸化物は還元され、さらには底泥の全菌数は増加したものの、有機物の分解に伴う電子受容体として機能しなかったと考えられた。したがって、今後の課題として、底泥の有機物の分解に伴う電子の受容体として機能する化合物の検索が必要である。

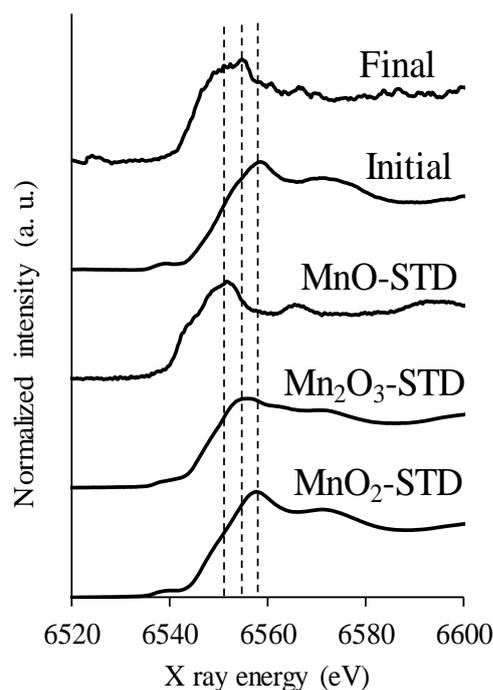


Fig. 1 Mn K edge XANES of initial and final Mn doped granulated coal ashes.

Initial and Final indicate before and after the organic matter decomposition experiments, respectively.

参考文献

[1] Asaoka, S., Hayakawa, S., Kim, K. H., Takeda, K., Katayama, M., & Yamamoto, T. (2012). Combined adsorption and oxidation mechanisms of hydrogen sulfide on granulated coal ash. *Journal of Colloid and Interface science*, 377(1), 284-290.

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・本研究成果をもとに石炭灰造粒物に担持する酸化物を再検討し、底泥の有機物の分解実験の結果とともに、SCI論文に投稿予定である。