

地下水・湧水中砒素除去の鉄バクテリア法の原理 - XAFS とパイロット試験による検討

京都大学 正会員 ○藤川陽子 大阪産業大学(院) 南淳志 杉本裕亮
京都大学(院) 学生会員 櫻井伸治 大阪産業大学 正会員 菅原正孝 濱崎竜英 JASRI 本間徹生

1. 研究の背景と目的

鉄バクテリア法(以下,鉄バク法)は,もともと,地下水中に自生する鉄バクテリア(鉄およびマンガンを酸化する鉄・マンガン酸化細菌群の総称)を利用する用水の除鉄・除マンガン法である.鉄バク法においては地下水をアンスラサイト等のろ材を充てんしたろ過塔に連続通水し,鉄バクテリアをろ過層上に定着・繁殖させる.バクテリアは地下水中の溶解性の鉄やマンガンを酸化し,酸化された鉄やマンガンは粒子状物質として菌体上に沈積またはろ材層により物理的にろ過・除去される.バクテリアの繁殖と鉄マンガン酸化物蓄積に伴い,ろ層には目詰まりが起るため,ろ過塔は定期的に逆洗を行う.逆洗により生菌の一部もろ過塔外に排出されるため,逆洗操作実施直後には若干の除去性能の低下が起るがその回復は速い.

著者らは砒素含有地下水の処理のパイロット試験に鉄バク法を適用し,例えば通水速度 600m/日の一塔ろ過方式でも原水 - 処理水間で 75%の砒素除去が成立することを確認した.砒素除去は過層上に沈積した鉄マンガン酸化物(鉄バクフロックと略称)への砒素吸着によるものと推定された.なお,このパイロット試験に供した原水は,含まれる砒素の 6 割程度が鉄酸化物などには吸着し難いと言われる亜砒酸(3 価砒素)で,本来は塩素等による砒酸(5 価砒素)への前酸化工程が必要な性質の水であった.しかし実際の鉄バク法砒素除去においては砒素の前酸化なしに除去が成立し,その理由は十分に解明されていない.

そこで本研究では,鉄バク法における 3 価砒素除去機構解明を目的として,鉄バクフロック(Fe 31%, Mn 2% w/w のものを使用)に砒素を吸着させた試料を作成,鉄バクフロックの砒素吸着能を測定するとともに,X 線吸収微細構造(X-ray Absorption Fine Structure, 以下 XAFS)の測定によりフロックに吸着された砒素の価数を明らかにした.過去のパイロット試験結果の対比も行い,3 価砒素吸着に関与する因子について検討した.

2. 実験方法

2-1 吸着試験 鉄バクフロックを濃厚に含む奈良県大和郡山市の鉄バク法浄水場の逆洗排水を採取した.なお,同浄水場の地下水中の飲用障害成分は鉄・マンガン等であり砒素は含まれていない.排水をろ別して鉄バクフロックをえて,湿潤状態の鉄バクフロック(以下「生鉄バク」と略称)を湿重にして約 4 g をとって 1L の模擬河川水中に懸濁させた.ここに 3 価砒素または 5 価砒素を約 0.4 または 2mg-As/L になるように添加したものをプラスチックの 1L 容器に 1 重複ずつ準備し,0.5, 1, 2, 4, 120 時間吸着させた.容器は液相水採取時刻 5 - 10 分前に一度全体を攪拌するだけで,それ以外の時間は静置した.各吸着時間後の吸着試験の液相水は,アノーディック・ストリッピング・ボルタンメトリ法(ASV)による 3 価砒素の測定,水素化物発生原子吸光法による全砒素測定に供し,砒素の化学形および濃度を確認した.吸着試験終了後,生鉄バクは真空凍結乾燥させて乾燥重量を測定した.対照として真空凍結乾燥させた鉄バクフロック(以下「乾燥鉄バク」と略称)について固液比 1:1000 で同様の吸着操作を行った.測定結果から鉄バクフロックの砒素吸着量等を算出した.

2-2 SPring8 における XAFS 測定 生鉄バクおよび乾燥鉄バクを固液比 1:1000 で模擬河川水中に懸濁させて 3 価砒素を 2 mg/L になるように添加し,1 時間吸着・再度ろ別して測定試料を得た. γ -FeOOH, FePO₄, MnO₂ の無機鉱物を鉄バクフロックに近い元素・鉱物組成になるように混合したもの(「模擬鉄バク」と呼称),および γ -FeOOH のみについて,同様の吸着操作を行った.これらの試料を As K-edge における XAFS 測定のうち,特に X 線吸収端近傍構造(XANES)の測定に供し,試料中の砒素の価数を明らかにした.

測定はシンクロトロン放射光施設 SPring8(高輝度光科学研究センター,兵庫県)の BL01B1 および BL14B2

キーワード: 砒素除去,鉄バクテリア,地下水,鉄,マンガン

連絡先 〒593-0494 大阪府泉南郡熊取町朝代西 京都大学原子炉実験所 TEL 072-451-2447

ビームラインにおいて行った．砒素を吸着した試料は 19 素子 SSD を検出器として蛍光法により測定した．標準試料として砒酸ナトリウムおよび亜砒酸ナトリウムを透過法により測定し、未知試料中の砒素の価数同定の指標とした．えられたデータの解析は(株)リガク REX2000 により行った．今回紹介する測定結果は 2006 年後期、2007 年前期および後期にえたものの一部である．

3．実験結果と考察



図 1 鉄バクフロック(生または凍結乾燥)への 3 価・5 価砒素の吸着係数

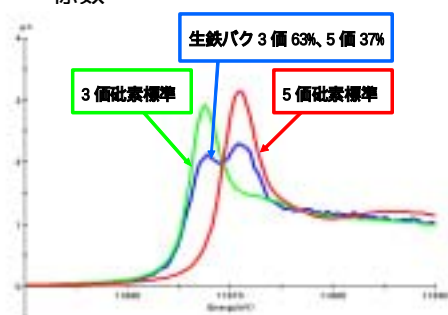


図 2 湿潤(生)状態の鉄バクフロックに 3 価砒素溶液を接触後のフロックの As-K 吸収端 XAFS

3-1 鉄バクフロックの砒素吸着能 図 1 に吸着試験からえられた鉄バクフロックの砒素吸着係数(L/kg)を図示する．砒素吸着係数は横軸に液相水中砒素濃度、縦軸に鉄バクフロック乾重当たり砒素吸着量のデータをプロットし、これを直線近似した吸着等温線からえた．

一般に 3 価砒素の鉄酸化物への吸着は少ないと言われる．しかし生鉄バクへの 3 価砒素の吸着係数は 3000L/kg 程度で、これは、例えばリン吸収能が高いことで有名な黒ボク土へのリンの吸着係数なみである．生鉄バクへの 5 価砒素の吸着係数は 3 価砒素のそれよりさらに高い．これに対し、鉄バクフロックを真空凍結乾燥させたものに、3 価・5 価砒素を吸着させると、砒素吸着力が生鉄バクと比べ大幅に低下した．特に固液接触時間 4 時間の場合、乾燥鉄バクへの 3 価砒素の吸着係数は低く約 120L/kg である．また乾燥鉄バクへの 5 価砒素吸着係数は生鉄バクへの 3 価砒素吸着係数より小さい．すなわち、凍結乾燥することで生鉄バクの有していた高い砒素吸着能は大幅に低下する．

3-2 鉄バクフロック中砒素の価数 XAFS 測定の結果、3 価砒素は 63% が酸化されることなく生鉄バクに 3 価のまま吸着されており(図 2)、3-1 節で示したようにその吸着係数も高い．ただし、この鉄バクフロックを真空凍結乾燥させてから 3 価砒素を吸着させると、3 価砒素は酸化されて 70% が 5 価として吸着され、かつフロックの砒素吸着力は低下していた．無機鉱物を混合した模擬鉄バクではマンガンの化学酸化力により 3 価砒素はほぼ 100% が 5 価に酸化されて吸着した．

4．まとめ—鉄バク法における 3 価砒素除去機構に関する総合的考察

大学の鉄バク法パイロット施設で運転条件を変えた時の鉄・砒素・マンガンの除去率を表 1 に示す．表中で 2004 年は原水をろ過塔に通水する前に長期間貯水したため貯水槽で鉄の空気酸化が起こり鉄バクによる生物酸化ができなかったものである．前曝気をしなかった 2005 年および前曝気不十分であった 2007 年は鉄の生物酸化は成功しマンガンの生物酸化に失敗した．なおこの原水中の砒素は 6 - 7 割が 3 価である．表から明らかに鉄の生物酸化が起こっている時のみ砒素の除去が成功した．マンガンの生物酸化が起こっても必ずしも砒素除去率向上には結びついていない．

以上より、鉄バク法において 3 価砒素が前酸化工程なしに除去されるのは、鉄バクの生成する酸化物のうち特に鉄酸化物が、水中の 3 価砒素を 3 価のまま効率的に吸着するためと考えられた．

この生物酸化で形成された鉄酸化物は溶存鉄の自動酸化により生成されるものとは異なる構造・特性を有しているが、凍結乾燥によりその 3 価砒素吸着能は大幅に低下する．凍結乾燥後の鉄バクフロックではマンガン酸化物による 3 価砒素の酸化・吸着機構が優先的に作用するようになったと考えられる．

表1 大学の鉄バク法パイロット施設の鉄・ヒ素・マンガンの除去率

集計した実験時期	鉄 (除去率%)	マンガン (除去率%)	砒素 (除去率%)
2004年11月 *1	45	75	0
2005年9 - 12月 *2	76	0	72
2006年度*3	97	84	62
2007年前期 *2	96	13	40
2007年後期 *2	94	8	54

*1 鉄は生物酸化でなく自動酸化後、ろ過層に捕捉、マンガンは生物酸化 *2 鉄は生物酸化、マンガンの生物酸化は失敗 *3 鉄・マンガンとも生物酸化