

亜ヒ酸含有水の生物学的連続酸化処理に関する基礎的研究

岩手大学 〇瀧口 央子
岩手大学 学生会員 三浦 洵一
岩手大学 正会員 伊藤 歩 相澤 治郎 海田 輝之

1. はじめに

ヒ素による地下水汚染はインド・バングラデシュの西ベンガル地域などで問題になっている¹⁾。中性付近で亜ヒ酸として存在するヒ素は共沈や吸着の効率が低い²⁾、酸化剤によりヒ酸に酸化してから除去されている。しかし、酸化剤のコストの問題などがあり、経済的な酸化法として亜ヒ酸酸化能を有する微生物を用いた方法が考えられる。

本研究では亜ヒ酸酸化細菌を担体に固定し、連続反応槽において亜ヒ酸の生物学的酸化に及ぼす滞留時間の影響について検討を行った。

2. 実験方法

本実験では昨年度同様、亜ヒ酸酸化細菌の固定化担体として、(株)クラレのクラゲールを用いた。

反応槽には、内径 40mm、長さ 1m の円柱状アクリルパイプを用い、上向流方式で底部から 2.5L/min で曝気し担体を流動させた。反応槽の実容積は約 1L で、担体が占める容積を約 100mL とした。

細菌の接種源として活性汚泥から分離した亜ヒ酸酸化細菌の継代培養液を用いた。

担体に細菌をある程度固定させてから実験を行う為、連続運転の前に回分培養を行った。この回分培養は、初期の亜ヒ酸濃度を 100mg/L とし、その後 10mg/L に低下させて 2 回行った。

亜ヒ酸含有水は Weeger らの培地成分³⁾のうち有機炭素源である乳酸ナトリウムを除いたものを 100 倍に希釈した溶液とした(表-1)。作成時の亜ヒ酸濃度は 1mg/L であり、pH を 7 に調整した。

実験は 25℃に保たれた恒温室で行い、水理学的滞留時間は 8, 4, 2, 1, 0.5 時間とし、各滞留時間で定常状態になった後に変更した。

送液には滞留時間が 8 時間から 1 時間までは微量定量ポンプ(IWAKI,PST-100N)、滞留時間 0.5 時間は定量ポンプ(TACHINA,CS II-100-VTCF-HW)を用いた。送液は反応槽下部から行き、反応槽上部からオーバーフローさせた。

分析試料は、流入水は亜ヒ酸含有水の貯留タンク内から、流出水は反応槽内から直接採取し、0.2μm のメンブレンフィルターでろ過後、HPLC-ICP/MS 法で亜ヒ酸とヒ酸濃度を測定した。

反応槽内の細菌数は、トーマ氏血球計数板と生物顕微鏡を用い、担体内部の細菌数と液相の細菌数を計数した。前者については担体をメスで切り刻み 10~20mL の蒸留水を入れたガラス製ホモジナイザーですり潰し水中に懸濁させ計数した。

滞留時間毎の平均酸化速度は、滞留時間 4, 2, 1, 0.5 時間で定常状態時に測定した。振とうフラスコに反応槽内の担体 10 個と亜ヒ酸濃度 1mg/L の培地 300mL を入れ振とうし、0, 30, 60, 120, 240, 360 分で採水し、ろ過後、亜ヒ酸及びヒ酸濃度を測定した。また、担体内部の細菌数も計数した。

さらに、連続酸化の停止再開による処理への影響を検討した。亜ヒ酸含有水の流入を 10 日間停止し、エアレーションのみで放置した。その後、滞留時間 4 時間で処理を再開し、0, 4, 12, 24, 48, 72 時間後のヒ素濃度を測定した。

また、流入亜ヒ素濃度を変化させ処理への影響を検討した。滞留時間 4 時間で流入亜ヒ酸濃度を 2mg/L に変え、0, 4, 8, 12, 24 時間後に測定した。再び流入亜ヒ酸濃度を 1mg/L に戻し酸化が安定後、亜ヒ酸濃度が 5mg/L についても検討した。

表-1 亜ヒ酸含有水の成分

Chemical reagent	mg/L
MgSO ₄ ·7H ₂ O	20.0
NH ₄ Cl	10.0
Na ₂ SO ₄	10.0
K ₂ HPO ₄	0.10
CaCl ₂ ·2H ₂ O	0.60
FeSO ₄ ·7H ₂ O	0.039
NaHCO ₃	8.0
NaAsO ₂	1.733

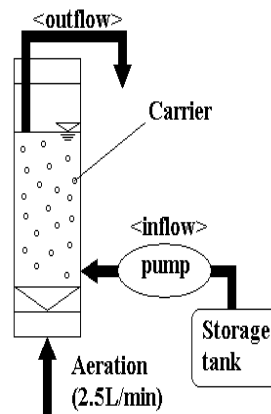


図-1 装置の概略

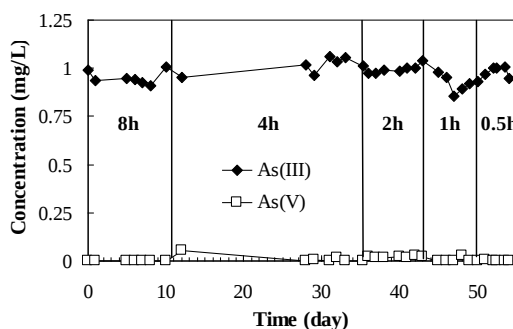


図-2 流入水の形態別ヒ素濃度の経時変化

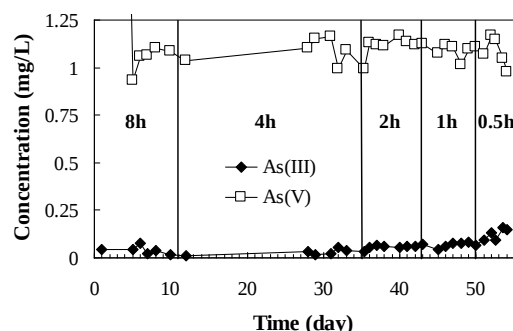


図-3 流出水の形態別ヒ素濃度の経時変化

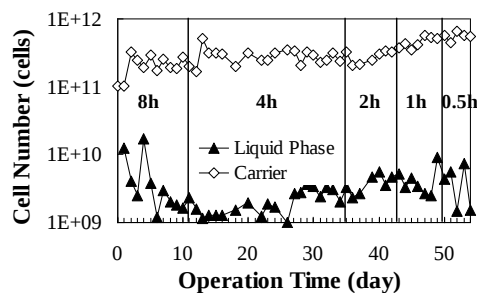


図-4 担体及び液相の細菌数の経時変化

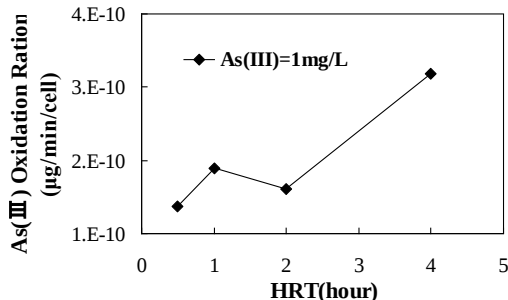


図-5 滞留時間毎の平均酸化速度

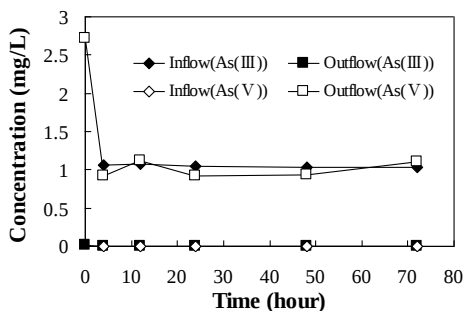


図-6 連続酸化再開後の形態別ヒ素濃度の経時変化

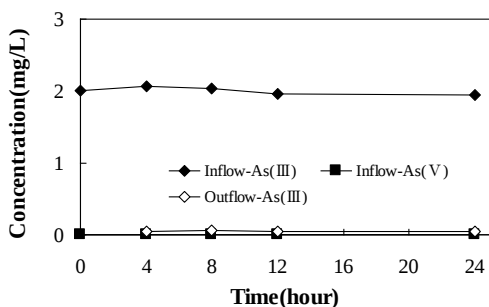


図-7 流入亜ヒ酸濃度 2mg/L での形態別ヒ素濃度の経時変化

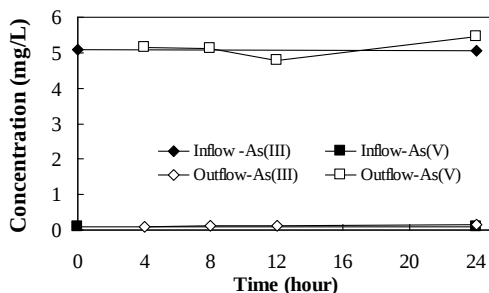


図-8 流入亜ヒ酸濃度 5mg/L での形態別ヒ素濃度の経時変化

3. 実験結果及び考察

図-2 に流入水の形態別ヒ素濃度の経時変化を示す。なお、図中の縦線は滞留時間の変化させた時点を示している。流入水のほとんどは亜ヒ酸である。滞留時間 4 時間のデータが一部欠落している箇所は、亜ヒ酸濃度が低下しヒ酸濃度が増加していたので削除した。これは貯留タンク内と送液チューブ内に亜ヒ酸酸化細菌が混入し、亜ヒ酸が酸化されてしまったと考えられ、タンクとチューブを定期的に塩酸で洗浄し実験を続けることで解消され、その後はヒ酸濃度の増加は見られなくなった。

図-3 に流出水の形態別ヒ素濃度の経時変化を示す。滞留時間 8 時間から 1 時間までは酸化率が 90% 以上であり、亜ヒ酸がヒ酸にほとんど酸化されるが、滞留時間 0.5 時間では酸化率が約 84% に減少した。

図-4 に反応槽内の担体及び液相の細菌数の経時変化を示す。担体内部の細菌数は滞留時間が短くなると徐々に増加した。また、担体内部の細菌数は液相の細菌数の約 100 倍多かった。これより亜ヒ酸の酸化は担体内部の細菌によってほとんどが行われていると考えられる。

図-5 に滞留時間毎の平均酸化速度を示す。滞留時間が長くなるほど酸化速度が増加した。

図-6 に連続酸化再開後の形態別ヒ素濃度の経時変化を示す。10 日間エアレーションのみで流動させていたので反応槽内の液相の容積が減少したため、初期のヒ酸濃度が増加している。しかし、連続運転を再開させ 4 時間以上経過すると酸化率は約 99% まで回復した。よって、基質が長時間ない状態でもエアレーションさえ行っておれば、運転再開後も速やかに処理できることがわかった。

図-7, 8 に流入亜ヒ酸濃度 2mg/L, 5mg/L の形態別ヒ素濃度の経時変化を示す。どちらも酸化率は約 97% と高く、流入亜ヒ酸濃度が 2mg/L, 5mg/L に突然増加しても影響なく処理できることがわかった。

4. まとめ

亜ヒ酸酸化細菌を担体に固定化して亜ヒ酸の連続酸化実験を行った。その結果、亜ヒ酸濃度が 1mg/L の場合、滞留時間が 1 時間でも 90% 以上ヒ酸に酸化された。また、連続運転を 10 日間停止しても、再開すると酸化率は回復し問題なく処理できた。さらに、急激な流入亜ヒ酸濃度変化にも対応できることがわかった。

5. 参考文献

- 1) 日本地質学会環境地質研究委員会編, 砒素をめぐる環境問題, pp.146-153, 1998.
- 2) Bissen M, and Frimmel F. H., Arsenic-a Review, Part I : Occurrence, Toxicity, Speciation, Mobility, *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, Vol.31, No.1, pp.9-18, 2003.
- 3) Weeger W., Lièvremon D., Perret M., Lagarde F., Hubert J.-C., Leroy M., Lett M.-C.: Oxidation of arsenite to arsenate by a bacterium isolated from an aquatic environment, *BioMetals*, Vol.12, pp.141-149, 1999.