

B-68 鉄バクテリア法における 3 価砒素除去速度と 除去機構の検討

○藤川 陽子^{1*}・南 淳志²・八島 浩¹・伊原 万佳³・吉川 恵里³・
菅原 正孝³・濱崎 竜英³・福井 正美¹・本間 徹生⁴

¹京都大学原子炉実験所 (〒590-0494 大阪府泉南郡熊取町朝代西)

²大阪産業大学大学院人間環境学研究科 ³同人間環境学部 (〒574-8530 大東市中垣内3-1-1)

³高輝度光科学研究センター (〒574-8530 兵庫県佐用郡佐用町光都1-1-1)

* E-mail: fujikawa@rri.kyoto-u.ac.jp

1. はじめに

(1) 本研究の背景

地下水中には自然地質起源の鉄やマンガンがしばしば含まれる。このような地下水の処理法の一つとして、地下水を生物ろ過塔に通水して地下水中に自生する鉄マンガン酸化細菌 (いわゆる鉄バクテリア, 本報では「鉄バク」と略称) をろ材上に定着・繁殖させる「鉄バクテリア法」(以後鉄バク法と略称) がある。鉄バク法においては、ろ過塔に通水される地下水中の溶解性の2価鉄・2価マンガンが鉄バクの酵素や鉄バクの放出する代謝物等の作用により3価鉄や3・4価マンガンの酸化され、更にこれが酸素と化合して鉄やマンガンの酸化物として鉄バクの細胞の表面や、ある種の鉄バクの作る鞘の外側・スライムの成分である細胞外ポリマー上に集積される。これらの鉄マンガン酸化物は鉄バクと共にろ材上に付着、もしくは下層のろ材により物理的に濾過されて水中から除去される。鉄マンガン除去の鉄バク法はまた、地下水中に含まれる砒素の同時除去にも適用可能なことが著者らのパイロット試験により判明している^{1,2)}。

ところで一般に嫌気性条件の水中では3価砒素が全砒素の56-76%を占めることが判っている。また有機砒素化合物は人為的汚染のない通常の地下水中では稀であり、深井戸からの水中に含まれる砒素の大部分は亜砒酸 (3価砒素) であると考えてよい。亜砒酸は pK_a 9.2の弱酸で pH 9の淡水中では解離せず、砒酸 (5価砒素) に比べて鉄酸化物に吸着し難いことが判っている。

著者らのパイロット試験においては、砒素の除去は生物ろ過塔内で鉄バクの形成した鉄マンガン酸化物 (本報では鉄バクフロックと呼ぶ) への砒素吸着により起こったと考える。一般に生物が関与して形成された鉄等の酸

化物は、生物の介在しない無機化学的反応のみにより形成された鉱物に比べて、高い表面活性を長時間維持できる³⁾、特異な結晶構造を有する⁴⁾等の特性がある。鉄バクフロック中では、 γ -FeOOH、 α -FeOOHなどのオキシ水酸化鉄⁵⁾、3価と4価の混合酸化物でパーネス鉱に近い構造を持つマンガン酸化物⁶⁾が存在すると考えられる。

鉄バクフロックの組成はこのように複雑であることから、亜砒酸のこれら酸化物への吸着は複数の機構により支配されることが考えられる。例えば従来の研究から純粋な γ -FeOOH、 α -FeOOH鉱物への亜砒酸吸着においては $As(III)$ - α -FeOOH・ $As(III)$ - γ -FeOOHの表面錯体が形成されることが知られている^{7,8)}。一方、合成マンガン酸化物存在下では3価砒素は5価に酸化される^{9,10)}。

(2) 研究の目的

本研究の目的は、地下水中に多い亜砒酸 (3価砒素) の鉄バクフロックへの吸着の機構と速度を明らかにすることにある。そのため砒素を吸着した鉄バクフロックについて砒素のK吸収端におけるX線吸収端構造測定を行うと共に、回分式吸着試験により鉄バクフロックへの3価砒素吸着速度を簡易的に把握することを試みた。

一般に3価砒素の鉄酸化物への吸着は5価砒素ほど効率的でないことから、鉄バクフロックへの3価砒素吸着は、直接間接の生物酸化によりあらかじめ3価砒素が5価に酸化されて後に起こると考えられてきた¹⁰⁾。この説が正しいければ、生物ろ過塔における3価砒素の除去はろ材上の吸着座への物理的輸送速度、砒素の酸化とその後の吸着の3つの過程の速度に律速され、5価砒素の除去に比べ5価砒素の除去は非効率になる可能性がある。その場合原水中の3価砒素の比率が高ければ生物ろ過塔への通水速度を低くするなどの調整が必要になると予測される。

2. 実験方法

(1) 回分式吸着試験

鉄バクブ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流排水を採取した。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ブロックをえて、湿潤状態のブロックを湿重にして4g（乾燥重量は0.1-0.2g程度、以下「生鉄バク」と略称）として1Lの模擬河川水中に懸濁させた。ここに3価砒素を0.43または2.16mg-As/Lになるように添加し、1, 2, 4, 24時間吸着、再度ろ別してろ液と砒素を吸着したブロックを回収した。対照として真空凍結乾燥させた鉄バクブロック（以下「乾燥鉄バク」と略称）ならびに γ -FeOOH（無機鉱物）それぞれ1g 乾重について同様の吸着操作を行った。ろ液はICP-水素化物発生装置により砒素濃度を測定し鉄バクブロックは真空凍結乾燥させて重量を測定した。なお、模擬河川水は $Mg(NO_3)_2$, $MgCl_2$, $CaCl_2$ を超純水に溶解し硫酸および水酸化ナトリウムによりpH7.6程度に調整して作成したものである。模擬河川水の代わりに処理後の地下水を使用したものを準備した。測定結果及から鉄バクブロックの砒素吸着量等を算出した。

(2) Spring8におけるXAFS測定

上述の吸着試験手順と同様の手順で3価砒素（初期濃度2.16mg-As/L）を1時間吸着させた鉄バク試料および γ -FeOOHを調製し、Spring8（高輝度光科学研究センター、兵庫県）のBL01B1ビームラインにおいて、砒素のK吸収端でのXANES（X-ray-absorption near edge structure, X線吸収端構造）測定に供した。砒素を吸着した鉄バク試料および γ -FeOOHは19素子SSDを検出器として蛍光法により測定した。標準試料としてはハ酸ナトリウムおよび亜ハ酸ナトリウムを透過法により測定した。

試料の乾湿および測定時の温度による結果の違いを知るために、イ真空凍結乾燥後錠剤成型・常温測定、ロ測定まで4℃で冷蔵保存して湿潤状態でポリ袋に封入し常温測定、ハ測定まで-4℃で保存し、銅製ホルダーに充てん・カプトンフィルムでシール後、液体窒素温度77Kに冷却し更にクライオスタット中で減圧して10Kで測定（以下「10K測定」）、の3通りを行った。なお試料保管中の砒素の価数変化の可能性を検討するため、吸着・試料調製から測定までの待ち時間が2日、7日の2通りの試料を準備した。真空凍結乾燥する試料については、ろ別後直ちに凍結乾燥操作を開始している。乾燥試料はメノウ乳鉢で粉碎の上、必要に応じ窒化ホウ素をバインダーとして加圧成型し、測定に供した。

測定中の試料の放射線化学的酸化の有無を知るために、ビームタイムの範囲で可能な限り同じ試料について繰り

返し測定を実施した。えられたデータの解析は（株）リガク REX2000 により行った。

3. 実験結果及び考察

(1) 回分式吸着試験結果

乾燥鉄バクおよび生鉄バクへの3価砒素吸着の経時変化を図1および図2に示す。横軸は砒素添加後の経過時間、縦軸は初期の砒素添加濃度（約0.4または2.0ppm）に対する各時点での液相中砒素濃度の比（相対濃度）として示している。なお、生鉄バク試料では湿重ベースで鉄バクブロックを投入したため、固液比は1から2g対1000mL程度の間でばらつく。乾燥鉄バクの固液比は1g対1000mLである。図3には吸着平衡時のデータを使って乾燥鉄バクおよび生鉄バクの砒素の吸着等温線をプロットしたものを示す。吸着等温線はHenry型に近い。

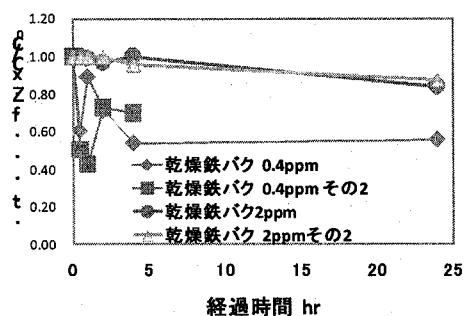


図1 乾燥鉄バクへの3価砒素吸着の経時変化

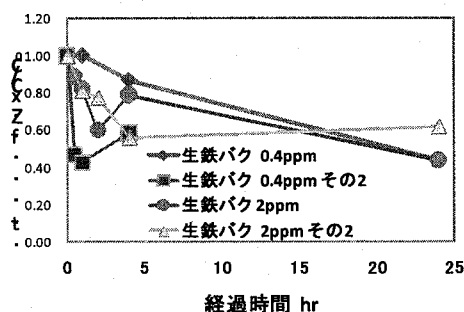


図2 生鉄バクへの3価砒素吸着の経時変化

図1, 2から乾燥鉄バク・生鉄バクともに最初の4時間以内に液相中の砒素濃度はやや急激に減少し、その後24時間後まで漸減する傾向にある。乾燥鉄バクと生鉄バクで一見して著しい砒素吸着速度の差は認められない。なお図3からも判るように生鉄バクは乾燥鉄バクに比べ3価砒素吸着性能が高いので液相中の砒素濃度は図2のほうが低くなっている。図には示さないが γ -FeOOHの吸着速

度もほぼ同様な傾向を示した。ただし、今回の実験結果にはデータのばらつきが認められており、カーブフィッティングによる吸着速度算出にはなお試験が必要である。

図3に示したように生鉄バクのほうが乾燥鉄バクより砒素吸着性能が高い理由として、生試料のほうが鉄バクの生物活性が高い、乾燥鉄バクでは真空凍結乾燥操作をい行ったため吸着活性の高い鉱物表面構造が失われた、等が考えられる。どの要因が支配的かは今後検討する。

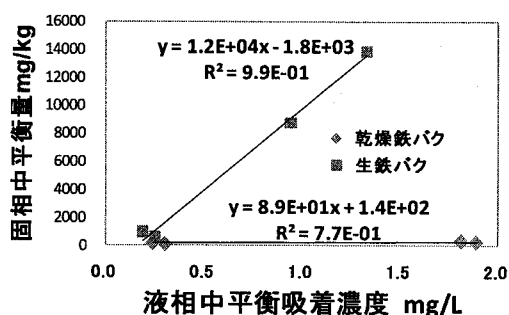


図3 3価砒素の吸着等温線

(2) XANES測定による砒素吸着機構の推定

図4に3価砒素の回分式吸着試験に供した鉄バクを相異なる条件で調製・測定（常温測定・凍結乾燥試料，10K測定・湿潤試料，常温測定・湿潤試料）したXANESスペクトルを示した。3価および5価標準砒素試料のスペクトルも同時に示す。

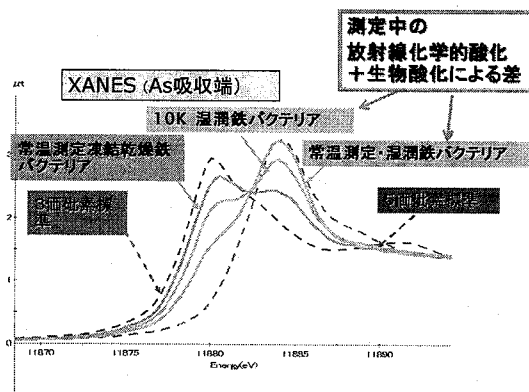


図4 3価砒素吸着鉄バク試料のXANESスペクトル

3価砒素は11879eV付近に吸収ピーク，5価砒素は11883eV付近にピークを有する。同じ湿潤試料の10K測定と常温測定と比較すると，10K測定のほうが常温測定よりも3価砒素が多い。真空凍結乾燥試料は湿潤・10K測定試料よりも更に3価砒素が多い。湿潤・10K測定試料と真空凍結乾燥試料の差の原因として，凍結乾燥試料は吸着操作後直ちに凍結乾燥に供したので試料変質がある程度防止できたのに対し，湿潤・10K試料は試料測定

まで-4℃で冷凍保管しており，この保管中に何らかの理由で砒素酸化が進行したことが考えられる。

このように鉄バク試料中の砒素は測定条件・前処理条件により著しく変質・酸化しやすい。図に示さないがXANES測定を常温で繰り返した場合や試料調製から測定までの2から7日の待ち時間（冷凍保存）の間にも鉄バク中では砒素酸化が進む。なお無機鉱物に吸着した砒素においてはこのような著しい酸化は起こらなかった。

しかし測定条件によって，砒素変質は起こるものの今回の結果は生鉄バクのフロックには3価砒素が3価のまま吸着可能なことを示している。なお，著者らの別のXANES測定において乾燥鉄バクには3価砒素が5価に酸化されてから吸着した可能性が明らかになっている。これが測定分析上のartifactでないかについては検討が必要であるが，仮にそうならば3価砒素を3価のまま吸着できるのが生鉄バクの3価砒素吸着性能の高い原因であることになり，興味深い。

4. 結語

3価砒素の鉄バクフロックへの吸着等温線と吸着速度を回分式吸着試験により検討した。鉄バクの砒素吸着等温線はHenry型に近く，生の鉄バクフロックは，乾燥させて活性を低下させた鉄バクフロックでに比べ砒素の平衡吸着能が高かった。しかし吸着速度には両者の間で大きな違いは認められなかった。また，放射光を利用したX線吸収微細構造解析を行って砒素と鉄バクテリアフロックの結合の化学的狀態を検討した。3価砒素を投与した吸着試験でえられた生の鉄バクフロック中の砒素は3価の可能性が高く，鉄バクフロックには3価砒素は5価に酸化されずに3価のまま吸着されうることがわかった。ただし，鉄バクフロックに吸着した砒素の価数は無機鉱物に吸着した砒素のそれに比べて著しく酸化されやすく，測定分析にあたり細心の注意が必要であった。

参考文献

- 1) Fujikawa, Y. *et al.*, *Chi. J. Geochem.* 25(Suppl), 113 (2006).
- 2) Hamasaki, T. *et al.*, *Proceedings of 11th International Congress of Toxicology*, Montreal, Canada (2007).
- 3) Kennedy C.B. *et al.*, *Chemical Geology*, 212, 269-277 (2004).
- 4) Chan, C.S. *et al.*, *Science* 303(5664), 1656 - 1658 (2004).
- 5) Mouchet, P., *Journal of AWWA* 84 (4), 158-167 (1992).
- 6) Jurgensen, A. *et al.*, *American Mineralogist* 89, 1110-1118(2004).
- 7) Manning, B.A. *et al.* *Environ. Sci. Technol.* 32, 2383-2388 (1998).
- 8) Farquhar, M. L. *et al.* *Environ. Sci. Technol.* 36, 1757-1762 (2002).
- 9) Scott, M.J., Morgan J. J. *Env. Sci. Technol.* 29, 1898-1905(1995).
- 10) Tounassat C. *et al.* *Env. Sci. Technol.* 36, 493-500(2002).
- 11) Katsoyiannis, I.A., Zouboulis, A.I., *Water Res.* 38, 17-26. (2004).