

生物接触ろ過法による水中の重金属類除去プロセスについて

(株)奥村組 正会員 ○小河 篤史
(株)奥村組 正会員 三吉 純男
日本海水(株) 加納 裕士

1. はじめに

近年、建設分野において自然由来の重金属による地下水汚染が問題となることが増えた。その多くはトンネル工事にともなって発生する、砒素等の有害な重金属を含む湧水や掘削ズリからの浸出水である。一般的に、有害な重金属を含む湧水は水処理設備で水質を改善した後に放流されているが、従来の薬品処理ではランニングコストが高くなることが課題であった。筆者らは、この課題を解決すべく生物接触ろ過法と晶析法を併用した地下水浄化方法を開発し、自然由来の重金属汚染地下水対策に適用した。生物接触ろ過法と晶析法は両者ともに既に確立された技術で、重金属類の除去にも適用が検討されているが、特に生物接触ろ過法による重金属除去のメカニズムには不明な点が多い。そこで、生物接触ろ過法による重金属類の除去過程を把握するため、ろ材の SEM-EDX 分析や、微生物解析を実施し、水質改善との関係を考察したので報告する。

2. 生物接触ろ過法の概要と自然由来の地下水汚染対策への適用

生物接触ろ過法は、写真-1 に示すような鉄バクテリア（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）を利用した水処理方法で、上水分野で既に実用化されている。鉄バクテリアは水中に溶解している二価の鉄イオンやマンガンイオンを酸化する際のエネルギーを得て生活しており、自然界に一般的に存在する。鉄バクテリアによって酸化された鉄やマンガンは、水酸化第二鉄や酸化マンガンとして析出するが、これらが様々な重金属を吸着することが既往の研究で報告されており、水中の砒素等の重金属除去方法としての適用が検討されている^{1),2),3)}。



写真-1 鉄バクテリアの電子顕微鏡写真

建設分野において、重金属に汚染された水の処理方法として一般的な方法は、薬品を用いた化学酸化凝集処理である。この方法は、工場や事業場の排水等に適用される水処理方法を流用したものであり、薬品添加量を調整することで原水の濃度や流量の変化にも対応しやすいという利点がある。一方で、薬品を多量に使用することから薬品費が増大し、且つ、薬品に由来する汚泥が発生するため産廃処分費が高くなるという欠点もある。自然由来の地下水汚染は工場や事業場からの排水とは異なり、原水の濃度や流量が比較的安定しているという特徴があるため、水質改善能力と経済性の観点から検討すると化学酸化凝集処理よりも生物接触ろ過法の適用性が高いと考えた⁴⁾。

3. 生物接触ろ過法を利用した水処理プラント

生物接触ろ過法を利用した水処理プラントの適用事例を紹介する。このサイトは、閉鎖事業場からの湧水の水質を排水基準に適合させることを目的に実施したものである。

3. 1 プラントの概要

設置した水処理プラントを写真-2 に示す。水処理設備は①接触酸化塔、②生物ろ過塔、③処理水槽で構成

キーワード 生物接触ろ過法, 重金属, 水処理, 鉄バクテリア

連絡先 〒545-8555 大阪市阿倍野区松崎町 2-2-2 株式会社奥村組 西日本支社 環境技術部 TEL 06-6625-3948



写真-2 水処理プラント全景



写真-3 天日乾燥床全景

されており、このうち、①②が生物接触ろ過法によるものである。また、水処理の系統とは別に水処理の過程で発生する汚泥（鉄やアルミニウムの酸化物等）を貯留し減容化させる④天日乾燥床（写真-3）を備える。以下に、生物接触ろ過法に関する設備の役割を述べる。なお、本プラントでは生物接触ろ過法では除去できないふっ素を処理するため、晶析法によるプラントも併せて設置しているが本文では省略する。

① 接触酸化塔

接触酸化塔には粒径20 mm程度のゼオライトを充填しており、曝気を行いながら原水を下向流で通水する。曝気により鉄バクテリアが活性し、ろ材に定着することで、水中に溶解している二価鉄を酸化して三価鉄として析出させる。ろ材は鉄バクテリアの住処という機能の他に、析出した鉄やアルミニウムをろ過（粗漉し）する役割を持つ。なお、原水中の鉄やアルミニウムの濃度が低い場合は析出物の発生量が少なく、ろ材が目詰まりし難いため本設備を設置せずとも後述の生物ろ過塔のみで対応が可能である。

② 生物ろ過塔

生物ろ過塔には粒径2 mm程度のゼオライトを充填しており、被処理水を下向流で通水させて、前段の接触酸化塔で除去しきれなかった析出物をろ過すること、マンガン酸化菌を定着させて水中のマンガンを除去することを役割とする。ここで、水中の重金属は酸化物や水酸化物として析出しているか、鉄やマンガンの酸化物に吸着されていると考えられるため、析出物をろ過することで同時に除去される。

③ 一次処理水槽

一次処理水槽は20 m³を貯留できる水槽で、接触酸化塔および生物ろ過塔の逆洗に使用する水を貯留することと、後段のふっ素除去塔に流入する被処理水の水質を安定させる役割を持つ。

④ 天日乾燥床

天日乾燥床は、粒径0.6 mm程度のろ材をRC構造物内に敷き詰めたもので、接触酸化塔および生物ろ過塔からの逆洗排水を受入れて水と汚泥を分離し、ろ材表面に捕捉された汚泥を天日で乾燥させて減容化する役割を持つ。一般的に水処理設備周辺に広いヤードがある場合はランニングコストが安価な天日乾燥床を設置し、十分なヤードが確保できない場合は脱水設備を設ける。

3. 2 処理水の性状

通水開始から2ヵ月後の原水と処理水の性状を表-1に示す。表に示すとおり、全ての除去対象物質の濃度が処理目標値を達成することができた。次に、それぞれの除去対象物質と時間の経過にともなう除去率の変化を図-1に示す。通水開始から時間が経過するほど各物質の除去率は

表-1 原水と処理水の性状

鉄酸化細菌		原水側溝沈殿物	通水3日後		通水5週間後	
			接触酸化塔	生物ろ過塔	接触酸化塔	生物ろ過塔
<i>Gallionella</i>	<i>ferruginea</i>	1/30	8/19	6/8	3/9	8/17
<i>Sideroxydans</i>	<i>lithotrophicus</i>	4/30	4/19	—	3/9	—
<i>Ferrovium</i>	<i>myxofaciens</i>	—	2/19	—	1/9	2/17
<i>Acidstreamer</i>	—	—	1/19	—	—	—
<i>Ferritrophicum</i>	<i>radiciola</i>	—	—	—	1/9	—
鉄酸化細菌の割合		5/30	15/19	6/8	8/9	10/17

増加する傾向が見られた。本サイトでは通水開始から 45 日程度を運転調整期間とし、各機器の設定や接触酸化塔および生物ろ過塔内の鉄バクテリアの馴養を行った。通水当初は除去率は低いものの 1 ヶ月後には除去率が高くなり処理目標値を満足するに至った。カドミウムと鉛については分析の際の検出限界を 0.01 mg/L としているが、1 ヶ月後以降は当該物質について処理水の濃度が検出下限値以下となったため、検出下限値を分析値として採用した。したがって、図の表示は実際の除去率よりも低く示されている。マンガンの除去率については 2 ヶ月後以降も 50～60%程度で現在も経過を観察しているが、逆洗の頻度を減らす等の対策を講じることでマンガン酸化細菌の定着を図り、除去率が徐々に向上している。

4. 塔内反応過程についての考察

生物接触ろ過の過程で接触酸化塔および生物接触ろ過塔の内部の現象を確認するため、前項のサイトで二価鉄分析、ろ材の SEM・EDX 解析およびバクテリア分析を実施した。

4. 1 二価鉄分析結果

水質分析では、通水開始から 1 週間後、2 週間後、5 ヶ月後に原水、接触酸化塔流入前、生物ろ過塔流入前、生物ろ過塔出口の 4 箇所にて採水し、水中の二価鉄濃度をフェナントロリン法で確認した。

二価鉄濃度の測定結果を図-2 に示す。いずれの測定結果においても、処理の過程が進むにつれて水中の二価鉄濃度は減少する傾向がみられた。通水開始 1 週間後の測定結果は、原水に含まれる二価鉄の濃度は 48 mg/L、接触酸化塔流入前（原水に苛性ソーダを添加し pH を調整した段階）も 48 mg/L となり、ここで二価鉄濃度に変化はみられなかった。一方、接触酸化塔を通過して生物ろ過塔に流入する前では二価鉄濃度は 13 mg/L となっており、大きく低下していることが確認できた。通水開始 2 週間後の測定結果は、原水に含まれる二価鉄の濃度は 61 mg/L で、接触酸化塔流入前は 47 mg/L となっており、若干の濃度低下がみられた。また、生物ろ過塔流入前では二価鉄濃度は 1.3 mg/L となっており、接触酸化塔を通過することで二価鉄濃度が 45.7 mg/L も低下した。これは、通水開始 1 週間後の測定結果と比較しても大きく変化しており、接触酸化塔内に定着した鉄バクテリアの作用により二価鉄が三価鉄に変化しやすい環境となった結果と考えられる。生物ろ過塔出口の二価鉄濃度は 1.2 mg/L であり、生物ろ過塔では二価鉄濃度はほとんど変化がなかった。通水開始 5 ヶ月後の測定結果も傾向は通水開始 2 週間後の測定結果と同様であったが、接触酸化塔流入前での二価鉄濃度の減少がより顕著であった。以上より、水中に溶解している二価鉄は、接触酸化塔でそのほとんどが酸化されて三価鉄に変化していることがわかった。通水開始 2 週間後以降は原水槽から接触酸化塔への配管内で二価鉄濃度の低下が確認されているが、その原因は明らかではない。しかし、通水開始 1 週間後の測定結果では当該部分での濃度低下が見られなかったことを考えると、pH 調整の条件は同じであるため、配管内での鉄バクテリア等の作用が考えられる。

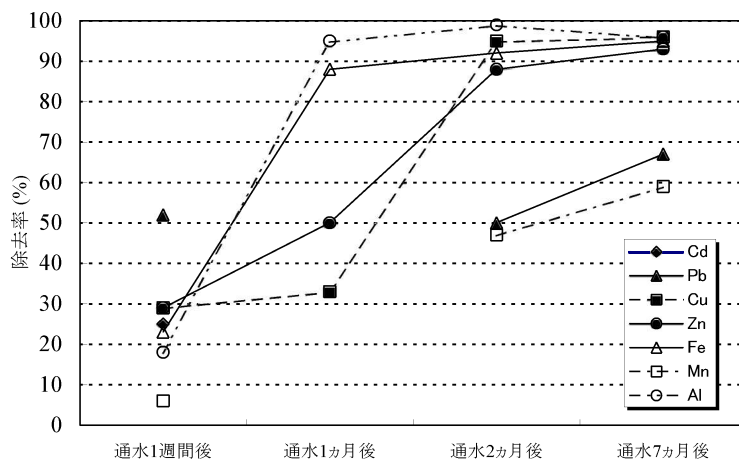


図-1 時間経過と除去率の関係

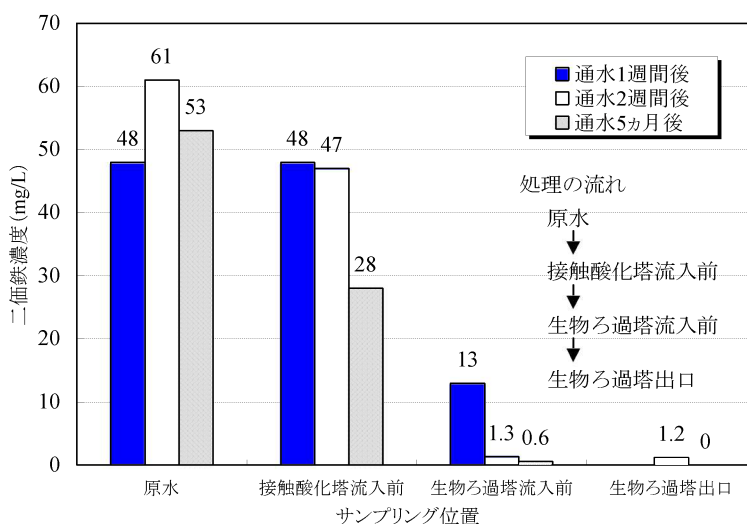


図-2 フェナントロリン法による二価鉄濃度分析結果

4. 2 SEM-EDX 解析結果

接触酸化塔からプラントに通水を開始する前のゼオライトと通水開始1週間後および5週間後のゼオライトを採取し、その表面のSEM-EDX解析を実施した。SEM-EDX解析で得られたスペクトルは図-3に示すとおりで、通水開始後、時間の経過とともにFeのピークが顕著にみられるようになった。また、酸素のピークも確認されることから、Feは酸化物として存在しているものと考えられる。前節の二価鉄分析結果において、時間の経過とともに接触酸化塔で水中の二価鉄がより酸化されやすくなることがわかっており、これはSEM-EDX解析の結果と一致する。以上より、接触酸化塔で酸化された鉄はゼオライト表面に沈着していることがわかる。3項の分析結果によれば、生物ろ過塔を通過した処理水からは鉛やカドミウムも除去されていることが確認できたが、SEM-EDX解析ではゼオライト表面にこれらの重金属は検出されなかった。

4. 3 バクテリア分析結果

水処理プラントに通水を開始してから3日後および5週間後に塔内のろ材を採取し、バクテリア分析を実施した結果を表-2に示す。分析は、PCR法でDNA抽出を行った後に大腸菌にDNA導入、培養（プラスミド構築）し、クローンライブラリ法により同定を行った。

通水3日後の細菌の生息状況は、接触酸化塔で検出された全19クローンのうち14クローンが鉄バクテリア、生物ろ過塔で検出された全8クローンのうち6クローンが鉄バクテリアとなっており、両者ともに鉄バクテリアが主要細菌であった。

一方、通水開始4週間後の細菌の生息状況は、接触酸化塔で検出された全9クローンのうち8クローンが鉄バクテリアとなり鉄バクテリア以外の細菌が淘汰されているのに対し、生物ろ過塔では検出された全17クローンのうち10クローンが鉄バクテリアとなっており、鉄バクテリア以外の細菌が増えるという結果になった。

接触酸化塔における鉄バクテリアの占める割合が、通水開始3日後よりも5週間後のほうが増加した原因は、原水に含まれる二価鉄の濃度が高かったため、これをエネルギー源とする鉄バクテリアが増

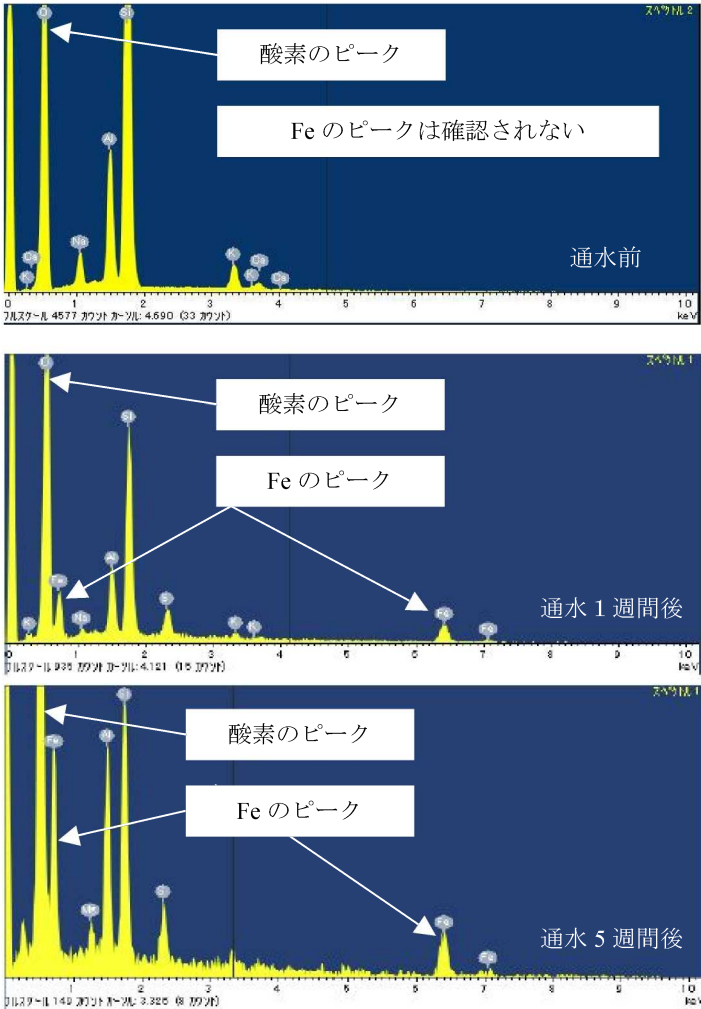


図-3 ゼオライト表面のX線スペクトル

表-2 バクテリア分析結果

鉄酸化細菌		原水側溝 沈殿物	通水3日後		通水5週間後	
			接触酸化塔	生物ろ過塔	接触酸化塔	生物ろ過塔
<i>Gallionella</i>	<i>ferruginea</i>	1/30	8/19	6/8	3/9	8/17
<i>Sideroxydans</i>	<i>lithotrophicus</i>	4/30	4/19	—	3/9	—
<i>Ferrovum</i>	<i>myxofaciens</i>	—	2/19	—	1/9	2/17
<i>Acidstreamer</i>		—	1/19	—	—	—
<i>Ferritrophicum</i>	<i>radiciola</i>	—	—	—	1/9	—
鉄酸化細菌の割合		5/30	15/19	6/8	8/9	10/17

殖し、その他の細菌が淘汰されたものと考えられる。一方、生物ろ過塔で鉄バクテリアの割合が低下した原因は、接触酸化塔で二価鉄の多くが酸化されて三価鉄に変化してしまうため、鉄バクテリアの増殖が抑えられて他の細菌が増殖したものと考えられる。このような鉄バクテリアの割合の変化は前述の二価鉄濃度の推移と一致しており、両者に密接な関係があることが確認できた。

原水が流れる側溝の沈殿物に生息する細菌を確認した結果、検出された全 30 クローンのうち、鉄バクテリアは 4 クローンに過ぎず、多様な細菌叢が確認された。接触酸化塔および生物ろ過塔では、原水に由来しない鉄バクテリアも確認されており、鉄バクテリアの由来は現時点では特定できていない。

5. まとめ

生物接触ろ過法を利用した水処理プラントを自然由来の重金属汚染地下水対策に適用した結果、水中の様々な重金属を排水基準値、環境基準値以下まで除去することができた。

生物接触ろ過法における、重金属の除去プロセスを調べるため水質分析、SEM-EDX 解析、バクテリア分析を実施した結果、次のことが明らかとなった。

- ① 水中の二価鉄は接触酸化塔でほとんどが酸化される。
- ② 接触酸化塔のゼオライト表面には鉄酸化物が沈着する。
- ③ 接触酸化塔および生物ろ過塔の主要細菌は鉄バクテリアである。
- ④ 接触酸化塔における二価鉄濃度の減少の程度と、ゼオライト表面の鉄酸化物沈着状況、接触酸化塔の細菌叢に占める鉄バクテリアの割合には密接な関係がある。

以上より、水中に溶解している二価鉄の除去については鉄バクテリアの関与が確認できた。今回は、鉄酸化物およびゼオライト表面にカドミウムや鉛の吸着を確認することができなかったが、処理水分析の結果より、これらが除去されることが確認できた。本サイトでは、原水に含まれるカドミウムや鉛の濃度が、鉄やアルミニウムの濃度と比較して 2~3 オーダー低いため、SEM-EDX 分析で確認することは困難な可能性が高い。したがって、今後は接触酸化塔で生成された鉄酸化物と重金属の吸着特性等を検証することで、重金属除去プロセスを追究したい。

6. おわりに

生物接触ろ過法は、機構が単純で薬品をほとんど使用しないことから、原水性状が大きく変化する条件での適用には課題が残るが、自然由来汚染のような比較的水質が安定している場合にはランニングコストの面で有利になりやすい。また、薬品使用量が少ないため処理の過程で産業廃棄物となる汚泥の発生が少なく、地球環境にも優しいといった特徴がある。しかし、本方法における重金属の除去プロセスには未だに不明な点があるため、この解明が今後の更なる普及展開に向けての課題といえる。

なお、生物接触ろ過法における塔内の反応過程の確認において、ご指導を賜りました秋田大学国際資源教育研究センター増田信行准教授に厚く御礼申し上げます。

【参考文献】

- 1) 藤川陽子・南淳志・杉本裕亮・櫻井伸治・菅原正孝・濱崎竜英・JASRI・本間徹生：“地下水・湧水中砒素除去の鉄バクテリア法の原理”,土木学会第 63 回年次学術講演会講演概要集,第 7 部門, pp.195-196 (2008)
- 2) 鈴木市朗：“生物ろ過がつくるおいしい水ー微生物複合系による地下水からの重金属除去ー”,生物工学会誌第 90 巻 4 号, pp.170-173 (2012)
- 3) 中澤廣・佐藤敏人・工藤靖夫・横本康平・小森充雄・大久保聡：“バクテリアによる 3 価の As の酸化について”,資源と素材 Vol.117, pp133-137 (2001)
- 4) 小河篤史・三吉純男・加納裕士：“重金属を含む地下水等の浄化技術”,環境浄化技術 2012.9-10 Vol.11 No.5, pp.26-29 (2012)