

鉄バクテリア・フロックにおける 3 価砒素の酸化抑制の検討
— 地下水中砒素除去の高速生物濾過法の最適化のために
Inhibition of As (III) oxidation in iron bacterial floc

藤川陽子^a, 南淳志^b, 杉本裕亮^b, 濱崎竜英^b, 菅原正孝^b,
八島浩^a, 櫻井伸治^a, 本間徹生^c, 平山明香^c
Yoko FUJIKAWA^a, Atushi MINAMI^b, Ryosuke SUGIMOTO^b, Tatsuhide HAMASAKI^b,
Masataka SUGAHARA^b, Hiroshi YASHIMA^a, Shinji SAKURAI^a,
Tetsuo HONMA^c, Sayaka HIRAYAMA^c

^a京都大学, ^b大阪産業大学, ^c (財)高輝度光科学研究センター
^aKyoto University, ^bOsaka Sangyo University, ^cJASRI

申請者らは鉄バクテリア法による水中の砒素除去の技術開発を進めてきた。本法は低コストで処理に薬品を使用しない上に、地下水に多い 3 価砒素（亜砒酸）を塩素等の薬剤による前酸化工程なしに 600m/日の高通水速度で直接除去が可能なのが我々の現場試験で判ってきた。その機構を解明し、鉄バクテリア法の運転条件最適化をはかる情報を得るために XAFS による測定を行った。

キーワード：鉄バクテリア、砒素、水処理

1. 地下水中砒素除去の必要性と技術

地下水は、表流水に比べ人間活動由来の汚染の少ない優れた水源であるが、自然地層由来の無機砒素などの飲用障害成分を含むことがある。砒素を含む地下水は世界各地に存在するが、特にヒマラヤやチベットなどアジアの中央山塊を源にする大河川の中・下流域に賦存する地下水中に広範囲に含まれている。この地域に多い管井戸（帯水層にボーリングをして手押しポンプで水をくみ上げる簡易な井戸）等から地下水をえている住民は、無機砒素の経口摂取による各種の炎症症状から癌に至る慢性砒素中毒により、甚大な健康被害を受けているケースが見られる。砒素中毒は、砒素摂取開始当初は自覚症状があらわれず、数年以上の単位で徐々に病変が進行するため、住民は砒素汚染水摂取の危険に直ちに気付きにくい点も問題である。なお砒素について WHO の飲料水質基準は 0.01mg/L となっているが、例えばベトナムでは 1999 年時点の調査では管井戸 1228 本中約 43% が WHO 基準を超えていた。

無機砒素を水から除く従来の方法として、塩素等の酸化剤を用いてあらかじめ砒素を 5 価に酸化してから鉄等の凝集剤を添加する凝集沈殿ろ過法、砒素を特異的に吸着する樹脂などによる吸着法、逆浸透ろ過法等があり、設備の整った浄水場であれば難しくない。ただし、これらの砒素除去方法は個別の管井戸を数戸の家族が利用するような場合には、設備費と維持費が高く対応不可能である。

ところで、大部分の砒素含有地下水は、鉄などを含む。申請者らは、このことを利用し、日本国内で、用水の除鉄・除マンガン法である鉄バクテリア生物ろ過法（以下、鉄バク法）を砒素除去にも拡大し、砒素・鉄・マンガン同時処理法として確立する技術開発を実施してきた。鉄バクテリア法の原理については藤川他[1-3]で解説している。

2. 今回の検討の目的

著者らの研究の最終目的は、鉄バク法における砒素除去機構を明らかにし、対象地下水の水質（全砒素のうちの 3 価・5 価砒素の存在比等）に応じた処理装置の設計・運転方法マニュアルを確立することである。その研究の一環として、まず、鉄バク法において前酸化工程なしに 3 価砒素が除去される現象に着目し、鉄バクフロック（鉄バクテリアの形成した鉄およびマンガン酸化物）に吸着された砒素の化学形を放射光 XAFS により測定検討してきた。当初は 3 価砒素は 5 価に酸化されて鉄バク法で除去されると考えた。しかしその後、鉄バクフロック中の砒素は、著しく変質しやすく、XAFS 測定条件によりえられる分析結果が著しく変動することがわかった。

最近 SPring-8 で行った分析の結果から、3 価砒素が 3 価のまま鉄バクフロックに吸着除去されている可能性が高まってきた。また、鉄バクフロックと類似の組成の無機鉱物では、砒素はすべて 5 価に酸化されて吸着していることが判った。2008A 期は鉄バクフロックにおいて 3 価砒素の酸化抑制機構が作用しているかどうか、また XAFS 測定前に試料を常温でおくことで砒素の価数変化がどの程度おこるかを検討した。

3. 実験方法

鉄マンガン除去のため鉄バク法で稼働している浄水場（大和郡山市北郡山浄水場）のろ過池の逆洗排水からろ別により鉄バクフロックをえた。この鉄バクフロックについて(1)液体窒素で凍結した後速やかに常温に戻して生物活性を抑制(不活化鉄バク)、(2)常温のまま保存して測定供試(常温鉄バク)、(3)直ちに真空凍結乾燥(乾燥鉄バク)、の 3 通りの処理を施した。これら(1)-(3)の試料をそれぞれ、模擬河川水中に懸濁させて 3 価砒素または 5 価砒素を添加し、固液比 1 : 1000 で 1 時間吸着・再度ろ別した（バッチ吸着試験）。ろ別したフロックを 0.5, 2, 4, 24 時間常温で置いたのち、SPring-8 の BL14B2 ビームラインにおいて As K-edge における XANES 測定に供した。対照として γFeOOH 、 FePO_4 、 MnO_2 （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）について、同様の吸着操作を行い XANES 測定を行った。標準試料として、ひ酸二ナトリウム（5 価砒素）および亜ひ酸ナトリウム（3 価砒素）水溶液を測定した。測定は蛍光法・continuous XAFS 法で実施し、測定時の試料温度は概ね 180K（一部試料は 20K）とした。

4. 結果と考察

5 価砒素を添加・吸着させた鉄バクフロック中の砒素は時間をおいても 5 価のままであった。そのため、鉄バクフロック中で 5 価砒素が還元されることはない判断された。一方、3 価砒素を添加・吸着させた鉄バクフロック(1)-(3)および模擬鉄バク中の砒素の価数は図 1 に示すようになっている。模擬鉄バク以外は砒素の価数は時間とともに変化した。その傾向から常温鉄バクおよび不活化鉄バクに対しては 3 価砒素は 3 価のまま吸着されやすく、凍結乾燥鉄バクでは 3 価砒素は 5 価に酸化されて吸着している割合が高いと考えられた。常温鉄

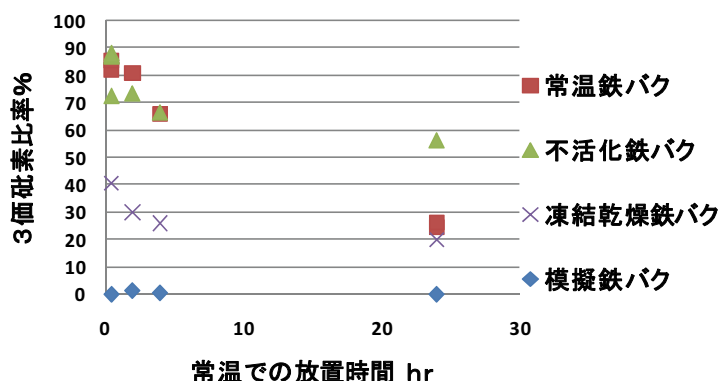


図1 3価砒素を吸着させた鉄バクフロック中の砒素の価数

バクでは不活化鉄バクに比べて放置時間とともに砒素酸化が進行する度合いが著しいがこれは生物酸化作用も関与していると考えられる。

凍結乾燥鉄バクでは常温鉄バクに比べて 3 価砒素の吸着能力自体も低下していることが判っている。鉄バクフロックを脱水させると、鉄酸化物鉱物に変質し、3 価砒素を吸着する特性が低下すると共に、砒素を酸化する能力の高いマンガン酸化物の吸着効果が相対的に高くなることが、原因と考えられた。従って、鉄バク法においては、水分を含む新鮮な鉄マンガン酸化物がたえず生物濾過塔で生成されることで、3 価砒素の吸着除去にも優れた特性を発揮すると考えられた。なお、これまでの現場試験の経験から鉄除去がうまくいっている鉄バク法のろ過塔では砒素は除去されるが、マンガン除去が成功している鉄バク法のろ過塔では砒素除去は失敗することが判っている。このことから、鉄バク法砒素除去には、生物の作る鉄酸化物への砒素吸着が大きな役割を果たしていると推定される。

参考文献：

- [1] 藤川陽子他、鉄バクテリア活用の水処理技術 1.鉄バクテリア法の原理、用水と廃水、50 (1)、18-25、2008.
- [2] 藤川陽子他、バクテリア活用の水処理技術 2.鉄・マンガン・ヒ素・アンモニア性窒素同時除去、用水と廃水、50 (2)、105-113、2008.
- [3] 藤川陽子他、鉄バクテリア活用の水処理技術 3.実用化に向けての技術と事例、用水と廃水、50 (4)、277-287、2008.