

連続通水条件下での鉄バクテリア法砒素除去過程の観測試行  
*The first trial of in-situ XAFS observation of the biological arsenic removal  
process under continuous supply of raw water*

藤川 陽子<sup>a</sup>, 岩崎 元<sup>b</sup>, 橋口 亜由未<sup>b</sup>, 米田 大輔<sup>b</sup>, 濱崎 竜英<sup>b</sup>, 菅原 正孝<sup>b</sup>,  
本間 徹生<sup>c</sup>, 平山 明香<sup>c</sup>

Yoko Fujikawa<sup>a</sup>, Hajime Iwasaki<sup>b</sup>, Ayumi Hashiguchi<sup>b</sup>, Daisuke Yoneda<sup>b</sup>,  
Tatsuhide Hamasaki<sup>b</sup>, Masataka Sugahara<sup>b</sup>, Tetsuo Honma<sup>c</sup>, Sayaka Hirayama<sup>c</sup>

<sup>a</sup> 京都大, <sup>b</sup> 大阪産業大, <sup>c</sup> (財) 高輝度光科学研究センター

<sup>a</sup> Kyoto University, <sup>b</sup> Osaka Sangyo University, <sup>c</sup> JASRI,

著者らの研究開発してきた鉄バクテリア法砒素除去は、地下水の砒素汚染に悩むアジア途上国で広く適用可能な水処理手法である。今回、実装置運転に近い連続通水条件下で同法の砒素除去メカニズムを XAFS により観測することを試みた。

キーワード： 砒素、地下水、鉄バクテリア、水処理、XAFS

#### 研究の概要：

連続通水条件下で、実験室で馴致した鉄バクテリア法の生物ろ材上の砒素の XANES スペクトルを観察した。予想よりも砒素の固液界面での蓄積状況が不十分で、スペクトルの S/N 比がやや不十分であった。しかし鉄バクテリアにより生成した鉄酸化物の蓄積したろ材、そうでないろ材について 3 価砒素の吸着状況について一定の知見を与えることができた。ろ材の馴致および XAFS 観測に用いるカラムの構成により工夫をすることでより良いデータが得られると期待される。

#### 研究の背景：

著者らはアジア途上国で広く認められる地下水砒素汚染の低コストな解決策として非常に有望な鉄バクテリア生物ろ過法（以後、鉄バク法と略称）の研究開発を行ってきた。国内での実証実験を経て、昨年 11 月より、ベトナム・ハノイにて現地地の砒素含有地下水を対象に同法による水処理のパイロット試験を開始した。本方式の普及によりアジア各地の砒素中毒問題はほぼ解決できると考える。

鉄バク法は地下水を生物ろ材に連続通水し、原水中の鉄の生物酸化と菌体上への蓄積、連続的に生成する鉄酸化物への砒素の吸着を同時並行的に行わせるものである。地下水中では砒素は 3 価砒素（亜ヒ酸）の形態をとることが多い。鉄バク法の大きな利点は、塩素剤などにより砒素を 5 価にする前酸化工程なしに 3 価砒素を除去できることである。そのメカニズムとして、著者らは鉄バクの作る酸化鉄が 3 価砒素を迅速に直接吸着できるためと考えてきた。このことを回分式の吸着試験によって証明してきた。ただし、これまでその説を実際の鉄バク法砒素除去と同一の条件下で確認するには至らなかった。

著者らは 6 年にわたる鉄バク法のパイロット試験を中心にした技術開発を国内で実施すると共に SPring8 における XAFS 測定により同法の原理の解明に取り組んできた。2009 年度、はじめて連続通水条件下で鉄バク法による溶解性 2 価マンガン酸化過程の観測に挑戦し、3 シフト 2 回目のトライアルによりマンガン酸化を in-situ の条件下で検出することに挑戦した。Mn の K 吸収端における XAFS 測定に適した状態の生物ろ材を作るために半年近くをかけて生物ろ材の馴致を行ったことであった。

この実験の成功を見て、今回、砒素の吸着過程の連続通水条件下での観測にも同様に取り組んだ。

行った分析の概要：

### (1) 対照試験および空試験

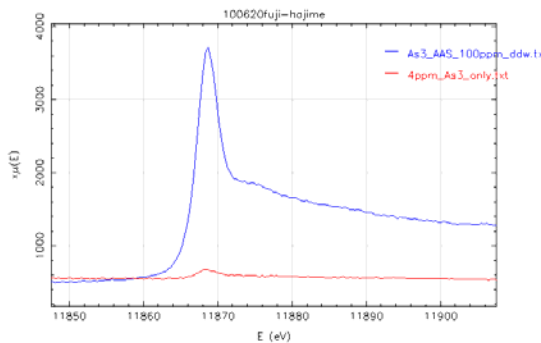


図 1. 3 価砒素の 4mg/L およびの 100mg/L の XANES

カラム通水時に先立ち、まず XAFS 観測のためカプトン窓をつけたカラムに砒素の溶液だけを湛水したものを作成、砒素の吸収の実質的に無視できる濃度を実験的に定めることを試みた。実際には例えば 4mg/L の砒素であっても、有意な吸収を示した (図 1 に 100mg/L と 4mg/L の 3 価砒素の XANES スペクトルを示す)。また、実際に通水に使用する水は、鉄バクテリアを含む地下水であるので、この水に添加した砒素が X 線ビームまたは水中のバクテリアによって酸化還元などを起こさないことを実際の分析により確認した。

### (2) 鉄バクテリアの生息するろ材への砒素通水と XANES スペクトル観測

カラム通水試験に供試したろ材は鉄バクテリアについて馴致済みのものとした。ただしろ材として軽石 (セラミック砂) と繊維質ろ材の 2 種があり、また馴致条件も、原水中に鉄のみの場合、鉄のみならずマンガンがあり、マンガン除去についてもろ材が馴致されている場合、がある。

図 2 に示すのは鉄除去について馴致済みのろ材に 4mg/L の 3 価砒素を流しながら XAFS スペクトルを得た結果を示す。通液している液中の 4mg/L の 3 価砒素自体の信号も検出されているが、2 回目の観測で若干吸収が増加しており、また砒素の価数自体は 3 価のままである。従ってこの結果は、3 価砒素は 3 価のまま鉄バクテリアの作る鉄酸化物に捕捉されるという著者らの予見に合致する。ただし、この吸収の増加がきわめて僅かであるため、ろ材上に砒素が吸着されて集積した結果であるか否かについては、断言できない。ろ材への砒素の集積を高めるためには、同じ液中砒素濃度を保ちながら、カラムに圧力をかけて通水速度を高めることが有効であるが、現行のカプトン窓付きのカラムではこれ以上流速をあげることは困難である。圧力に耐えるようにカラムの構造を変更し、2010 年 B 期に改めて試験を行う。

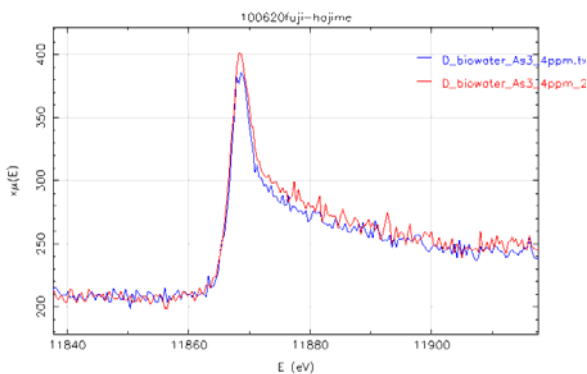


図 2. 鉄除去馴致済み軽石ろ材観測結果

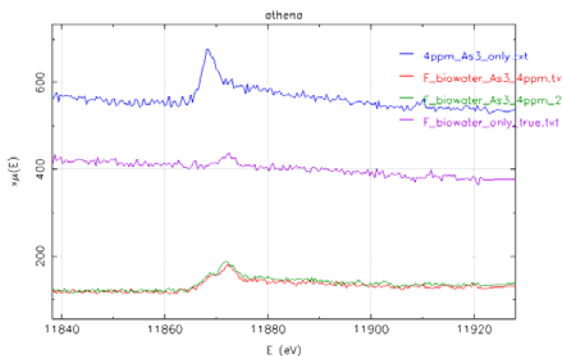


図 3. マンガン除去馴致繊維ろ材観測結果

図 3 に示すのは、マンガン除去について現場にて馴致済みの繊維ろ材に 3 価砒素を流した結果である。もともとのろ材上に微小であるが 5 価砒素の吸収が認められ、おそらく現場の地下水のごく微量の砒素に由来するものであると推定される。このろ材に砒素を通液後も、ろ材上には 5 価砒素が認められる。これはろ材上で 3 価砒素が 5 価に酸化された結果と考えられ、そのメカニズムとしてはろ材上に固着している 4 価マンガン酸化物の作用と推察する。なお、4 価マンガンが 3 価砒素を 5 価に酸化することは既知の事実である。