

鉄バクテリア法砒素除去に関する新しい知見 XAFS に基づく砒素除去過程の再検討

京都大○藤川陽子、大阪産業大 南淳志、京都大 八島浩
大阪産業大 菅原正孝、濱崎竜英、吉川恵里、伊原万佳、山中崇人、鳥羽信太郎、米田大輔
地下水利用技術センター 殿界和夫、JASRI 本間徹生

Biological Removal of Arsenic from Groundwater 2 Re-examination of the Arsenic Removal Mechanisms Based on XANES Analysis, by Yoko FUJIKAWA(Kyoto Univ.), Atushi MINAMI(Osaka Sangyo Univ.), Hiroshi YASHIMA (Kyoto Univ.), Eri YOSIKAWA, Kazuyoshi IHARA, Tadato YAMANAKA, Shintaro TOBA, Daisuke YONEDA, Tatsuhide HAMASAKI, Masataka SUGAHARA (Osaka Sangyo Univ.), Kazuo TONOKAI (Groundwater Resour. Development Center) Tetsuo HONMA (JASRI)

1. 研究の背景と目的

鉄バクテリア法は鉄・マンガン同時除去に関しては既に確立された実績があり、例えば日本においては京都府城陽市、奈良県大和郡山市において浄水処理に供されている。著者らは本法を鉄・砒素・マンガン同時除去に適用すべく研究を行ってきた。欧州においては実地下水に砒素を添加して鉄バク法による試験を行い、同法による砒素除去が可能なが明らかなにされている (Lehmas et al., J. CIWEM, vol 15: 190-192, 2001) が、鉄・砒素・マンガン同時除去のために恒常的に運転している鉄バク法の施設は日本国内には存在しない。鉄バクテリア法の生物ろ過塔内で起こっている除去過程の詳細は未だ不明で、これを明らかにすることで本方法を技術的にも確立できる。

著者らは昨年度、砒素を吸着させた鉄バクテリアフロク中の砒素・鉄・マンガンの化学形態を XANES (X-ray-absorption near edge structure, X線吸収端構造) により測定・検討した。その結果、鉄バク法において地下水中に多い 3 価砒素の除去に(1)酸化作用による 3 価砒素の 5 価砒素への転換、(2)生成した 5 価砒素が鉄バクの鞘上に沈積した鉄・マンガン酸化物へ吸着、の 2 段階の反応が関与していると考えた。また、砒素の酸化には、生物作用 (ただし、鉄バクテリアによるものとは限らない) と、フロク中の無機鉄物の触媒作用もしくは直接的な酸化還元作用の両者が寄与していると推定した。なお、フロク中の無機鉄物も鉄バクテリアにより形成されたものであるから、無機鉄物の作用も間接的には生物作用と言うこともできる。その一方で砒素酸化に関わるメカニズムについてはなお不明な点があった。

そこで 2006 年度には、地下水中の鉄バクテリア法における砒素除去過程において、バクテリア

の形成するフロク中のマンガン酸化物の砒素酸化作用が主に作用するとの仮説を立て、再度検討を行った。

2. 鉄バクテリアの砒素吸着試験と XANES 測定

鉄バクテリアの形成した鉄・マンガン酸化物フロクを濃厚に含む水を採取し、鉄バクのフロクをろ別により回収、これを直ちに模擬河川水中に懸濁させて 3 価砒素を添加し、1 時間吸着させた。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。対照として鉄バクテリアのフロクを乾燥させたもの、鉄バクテリアの元素組成を模して MnO_2 , $\gamma-FeOOH$, $FePO_4$ を混合した鉄物ならびに $\gamma-FeOOH$ についても同様の吸着試験を行った。

SPring8 (高輝度光科学研究センター、兵庫県) の BL19B2 ビームラインにおいて、鉄バクテリアフロク (未知試料)、砒素化合物ならびに砒素を吸着させた無機標準鉄物につき、砒素、鉄、マンガン K 吸収端における放射光 XANES 測定を行った。XANES 測定は目的元素の濃度の高い標準試料については透過法、濃度の低い未知試料については蛍光法で行った。

3. 結果と考察

米田他の研究 (2006 年度環境技術学会) で 3 価より 5 価の砒素のほうが鉄物やバクテリアに吸着しやすいこと、3 価砒素については生の鉄バクテリアのほうが乾燥した鉄バクテリアよりよく吸着すること、5 価砒素については生の鉄バクテリアでも乾燥した鉄バクテリアでも吸着は同程度であること、が判っている。

2006 年度の XANES 測定結果の一部を図に示す。

3 価砒素を吸着させた生の鉄バクテリアのスペクトルは亜ヒ酸ナトリウムと同じ立ち上がりになっており 3 価砒素を多く含んでいることを示す。ただしスペクトルの広がり示すように 5 価の砒素も若干含んでいる。2005 年度の試験においては湿润（生）の鉄バクテリアのフロックには砒素は 3 価亜ヒ酸の形態で添加しても 5 価として吸着するという結果であったが、2006 年度の SPring8 の実験で新しい知見がえられた。すなわち、①3 価砒素が 3 価砒素のまま鉄バクテリアのフロックに吸着されるが、時間と共に 3 価砒素として吸着した砒素も 5 価に転換している可能性がある、②一部の 3 価砒素は 5 価に酸化されてからフロックに吸着される、等の複数の過程の存在が示唆された。一方、鉄バクテリアフロック中のマンガン酸化物による砒素酸化については、十分な証拠は得られなかった。

図 1 に示すように乾燥した鉄バクテリアには 3 価砒素の多くは 5 価砒素に酸化されて吸着されていた（ただし、試料調整から XAFS 測定までの期間中に砒素が酸化されるなど、前処理条件による現象である可能性もある）。一般的に考えるならば、生きた鉄バクテリアのほうが鉱物表面の触媒作用、酵素による砒素酸化促進の両方が作用して、3 価砒素を 5 価に酸化して吸着する機能が高いはずである。しかし、2006 年度の XANES 測定結果では 3 価砒素を 3 価砒素のまま吸着しやすいのは生きた鉄バクテリアという結果になった。生の鉄バクテリアは 3 価砒素をそのまま吸着できるので、乾燥させた鉄バクテリアより 3 価砒素吸着性能が高いという解釈もできる。

2005 年度と 2006 年度の XANES 測定結果の違いは液相水の条件（2005 年度は地下水、2006 年度は模擬河川水）、砒素吸着時間（2005 年度は数時間、2006 年度は 1 時間）、試料調整から測定までの待ち時間も関与している可能性がある。2007 年度の SPring8 での分析により検討する。

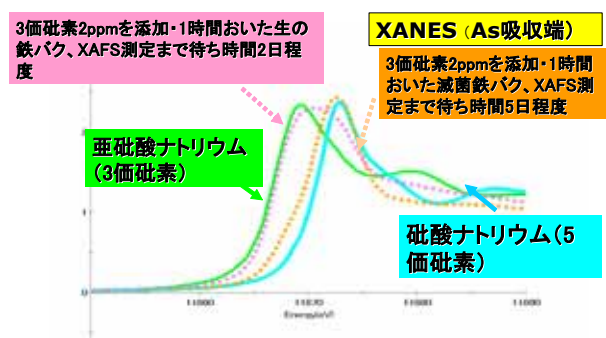


図 1. 鉄バクテリア中の砒素の XANES スペクトル