

鉄バクテリア法による砒素処理にかかわる酸化還元反応の放射光 XAFS とボルタンメトリ法による観測

京都大 藤川陽子 大阪産業大 南淳志 濱崎竜英 菅原正孝 杉本裕亮 船戸大幹
京都大 櫻井伸治 高輝度光科学研究センター 本間徹生 MTI 社 ポールルータス

Observation of redox reactions relevant to biological arsenic removal by synchrotron x-ray absorption spectroscopy and voltammetric analyses, by Yokoyama FUJIKAWA (Kyoto Univ.), Atushi MINAMI, Tatsuhide HAMASAKI, Masataka SUGAHARA, Ryosuke SUGIMOTO, (Osaka Sangyo Univ.), Shinji SAKURAI, (Kyoto Univ.), Tetsuo HONMA (JASRI) Paul Lewtas (MTI),

1. 鉄バク法砒素除去に関するこれまでの研究

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」)は水中砒素の除去にも適用可能なことはこの間の著者らの研究で証明されてきた^{1,2)}。鉄バク法の砒素吸着機構は、鉄バクテリアの生物酸化作用により地下水中の溶解性鉄・マンガンが鉄マンガン酸化物(以下、「鉄バクフロック」)に転化してろ過層上に連続生成され、これに地下水中の砒素が吸着されることと考えられる。

ところで、地下水中に多い3価砒素(亜砒酸)は、鉄系凝集剤による処理においては、前塩素抽出等で5価に酸化しておかなければ処理できない。しかし著者らの鉄バク法のパイロット試験においては原水中の砒素は7割程度は3価であるが、凝集沈殿法の場合のような前酸化工程なしに70-90%の砒素除去率がえられている。

著者らは鉄バク法のパイロット試験と並行し、高輝度光科学研究センターの大型放射光施設 SPring-8 にて X 線吸収分光法の一つである XANES (X-ray-absorption near edge structure, X 線吸収端構造)法で鉄バクに吸着させた砒素の化学的存在形態の観測を行ってきた。その結果、3 価砒素が鉄バク法で効率的に除去されるのは、鉄バクフロックが3 価砒素を3 価のまま吸着する能力があるためではないかと考えるに至った。ただし、鉄バクフロックは XANES 測定の場合次第で変質しやすいこともわかり、測定条件設定の基礎的な検討が必要となった。

2. 今回の検討の目的

著者らは将来的に連続通水条件下の鉄バクの生物ろ過塔で *in-situ* の砒素吸着反応過程の観測をおこなうことを目指しており、そのための基礎的な検討を行った。まず砒素を吸着させた鉄バクフロックの XANES 測定において、測定スペクトルが測定条件により変化する原因を明らかにすることを目指した。従来の SPring-8 での経験では、アンジュレータ光源等からの強い入射光を使っての測定中に砒素の放射線酸化が認められた例があるが、例えば亜砒酸ナトリウム(3 価砒素の標準)粉末や水溶液の測定では砒素の放射線酸化は顕著

でない。また、著者らの計算によれば測定時の試料の吸収線量は 0.2Gy 程度で、鉄バクの産する酵素等の活性は失われず、湿潤鉄バク試料の常温測定では測定中の放射線酸化以外に生物作用の関与している可能性も否定できない。

また鉄バクフロックに接触させた砒素溶液中の砒素の存在形態を試験現場で把握するため、アノードック・ストリッピング・ボルタンメトリ法(以下「ASV」)による3 価砒素の分析を試行した。

3. 実験方法

XANES 測定 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を模擬河川水中に懸濁させて3 価砒素を添加し、固液比 1 : 1000 で1 時間吸着・再度ろ別(バッチ吸着試験) 固相部を(1)直ちに液体窒素凍結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 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 FeOOH、FePO₄、MnO₂(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)および FeOOH のみについて、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。測定方式は蛍光法・continuous XAFS 法で実施した。測定中の試料変質の影響を調べるために不活化および常温鉄バクにあらかじめ常温で X 線ビームを一定時間照射後、クライオスタットで冷却・可能な限り照射スポットと同じ個所で測定を行った。

ASV 測定 XANES 測定のためのバッチ吸着試験と同様な操作を「生」(採取後ろ別してすぐの状態)と「乾燥」(「生」試料を真空凍結乾燥)の2 通りの鉄バクフロックについて実施した。添加する砒素は、3 価および5 価砒素の2 通りとした。砒素添加後 0.5、1、2、4、96(または120)時間の液相中砒素濃度を ASV および水素化物発生原子吸光

法(全砒素測定)で測定した。ASV測定は英国MTI社のPDV6000で行い作用電極は金薄膜、3価砒素測定のため-300mVでプレーティング、+350 mVまで電圧を上げストリッピングした。

4. 結果と考察

XANES測定 不活化鉄バクのXANESスペクトルは、10分照射+90分の待ち時間、30分照射+70分の待ち時間、60分照射+40分待ち時間、でほぼ同一のXANESのスペクトルを与えた。ただし、未照射の不活化鉄バクは照射後の鉄バクより3価砒素の多いスペクトルであった。前照射ありとなしの試料の違いの原因は、照射+測定待ち時間の計100分の常温での時間中の試料変質の可能性が高く、放射線化学的酸化の影響は考えにくい。一方、常温鉄バクのXANESスペクトルは0分照射、10分照射+90分待ち時間、30分照射+70分待ち時間、60分照射+40分待ち時間で異なっていた。不活化鉄バクでは照射や常温での待ち時間中に時間とともに様に砒素酸化が進行している形跡があるが、常温鉄バクでは酸化反応だけでなく還元反応も起きている可能性もある。対照試料である模擬鉄バクでは3価砒素は全て5価に酸化されて吸着されていた。模擬鉄バクと同等の組成を持つ鉄バク試料のほうが、砒素の酸化が起こりにくいことが特徴と考えられた。

ASV測定 5価砒素を添加した試験でも96-120時間の反応時間後は図のように3価砒素が液相中に検出された。鉄バク存在下で砒素の還元も起こることに留意して今後検討する。

参考文献

- 1)南他、第44回環境工学研究フォーラム講演集、45-47(2007)。
- 2)藤川他、用水と廃水、50(2)、印刷中(2008)。
- 3)藤川他、第44回環境工学研究フォーラム講演集、227-229(2007)

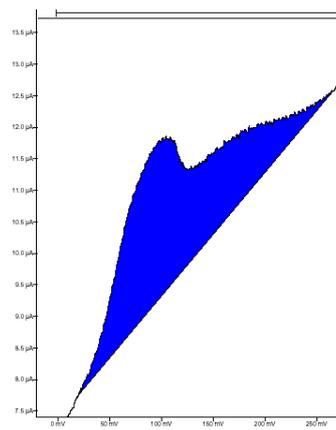


図 3 価砒素のボルタモグラム
(5 価砒素添加 96 時間後)