

生物酸化鉄の構造と 3 価砒素の吸着特性の XAFS による検討 The structure of biogenic iron oxides formed in biological reactor and its effect on the arsenite removal

藤川陽子^a 南淳志^b 杉本裕亮^b 濱崎竜英^b 菅原正孝^b
櫻井伸治^a 八島浩^a 本間徹生^c 平山明香^c

Yoko Fujikawa^a, Atushi Minami^b, Yusuke Sugimoto^b, Tatsuhide Hamasaki^b, Masataka Sugahara^b
Shinji Sakurai^a, Hiroshi Yashima^a, Tetsuo Honma^c, Sayaka Hirayama^c

^a京都大学, ^b大阪産業大学, ^c高輝度光科学研究センター

^aKyoto University, ^bOsaka Sangyo University, ^cJASRI

鉄バクテリアの生物作用で形成された鉄酸化物は 3 価砒素の除去に特異的に高い能力を持つ。この理由を明らかにするために、XAFS 測定による生物酸化鉄試料の特性検討を行った。生物酸化鉄と塩素酸化により化学的に生成された酸化鉄とでは、Fe K-edge の EXAFS 測定結果については、大きな違いは認められなかった。一方過去の研究で γFeOOH が鉄バクフロックの鉄の構造に近いとの報告があったが、EXAFS 測定結果を見る限り、両者の構造には大きな違いがある。As K-edge の EXAFS 測定結果から、砒素の第 2 近接について、鉄バク法で形成された酸化鉄の吸着特性の特異性を見いだせる可能性がある。

キーワード：鉄酸化物、生物酸化、XAFS、砒素

はじめに—鉄バクテリア法(鉄バク法)による 3 価砒素除去：

鉄バクテリア法(以下鉄バク法と称する)は、もともと水の除鉄・除マンガン法として用いられてきた生物学的水処理法である。著者らは本方法を地下水中の砒素除去に拡大する技術開発を行ってきた^[1-3]。著者らのパイロット試験では、地下水を生物ろ過塔に連続的に通水して地下水中に自生する鉄マンガン酸化細菌をろ過層上に繁殖させる。水中の溶解性の鉄やマンガン等は生物酸化され固体状の酸化物(以下「鉄バクフロック」、大部分が酸素・鉄・マンガンから成る)となり、物理的ろ過で除ける。地下水中に含まれる地質由来の砒素は、ろ過層に連続生成され鉄バクフロックに吸着されて除去される。

表1 鉄バク法パイロット試験での3価砒素の除去

As(3) $\mu\text{g/L}$	2008/9/30	2008/10/23	2008/11/11	2008/11/27
原水	38.1	22.1	22.1	15.8
前曝気後	41.2	11.8	欠測	欠測
中の上	24.7	8.7	8.5	7.1
中の下	10.3	ND	5.8	ND
処理水	14	ND	ND	ND
除去率	63%	77%	77%	68%

As(3) $\mu\text{g/L}$	2008/12/12	2009/1/6	2009/1/20	2009/2/24
原水	9.4	9.2	欠測	19.1
前曝気後	欠測	ND	9.1	15.1
中の上	5.9	1.2	12.4	13.4
中の下	6.4	ND	2.2	ND
処理水	ND	ND	ND	ND
除去率	47%	46%	欠測	74%

ND：ボルタンメトリ法によるAs(3)定量下限値。
ここでは定量下限値を $5\mu\text{g/L}$ として除去率計算

ところで地下水中の砒素は、天然地層起源であれば無機態で、かつ鉄剤による凝集沈殿処理では前酸化しておくことが必要な 3 価の亜砒酸(As(3))が 5 価の砒酸(As(5))より高濃度であることが多い。特殊な鉄系の砒素吸着材で前酸化工程なしに As(3)の直接除去ができるものも米国で開発されているが、その使用時の通水速度(linear velocity, 以下 LV と称する)は数 10m/日のオーダーで、しかも吸着材自体が合成に手間がかかるため高価である。

著者らは、LV 150m/日から 600m/日の鉄バク法の現場パイロット試験で、砒素の前酸化を行うことなく、原水中の As(3)が除去されることを確認してきた(表 1)。鉄バク法では吸着材はバクテリアが自動

的に合成するもので手間も費用も不要である。我々はこの点を鉄バク法砒素除去の優位性にとらえ、同法で形成されるフロック中の酸化物の構造が鉄系吸着剤と異なる特異なものであるために3価砒素を高LVで直接除去できたとの仮説をたてている。

今回の検討の概要と目的：

上述の仮説を検証することを目的とし、著者らは SPring-8 の BL14B2 ビームラインで鉄バクフロックに吸着させた砒素および鉄バクフロック中の鉄の K 吸収端の XAFS 測定を行った。対照として化学プロセスで形成された酸化鉄に吸着された砒素、およびその中の鉄についても測定を実施した。

実験方法：

鉄マンガンを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(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通りの処理を施した。これは、鉄バクフロックが上述の処理によって吸着性能が変化することがこれまでの研究で判っているためである。(1) - (3)各々を固液比1:1000で模擬河川水中に懸濁させて3価または5価砒素を4ppm添加したバッチ吸着実験系を作成

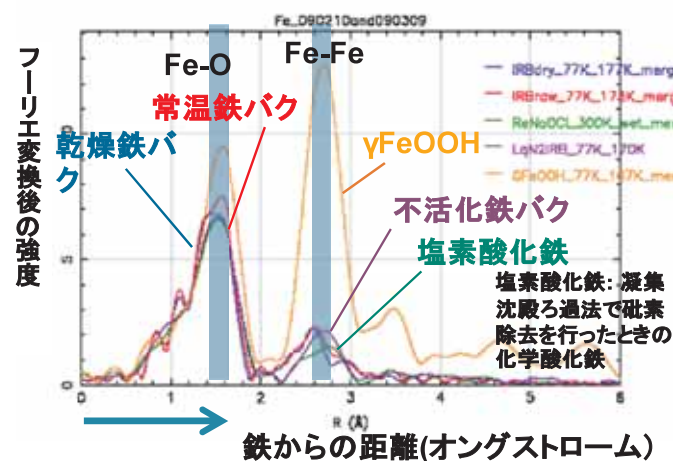


図1 鉄の K 吸収端の EXAFS 測定結果(動径構造関数)

動径構造関数: 標準鉱物 γFeOOH に吸着させた As(5) と 常温鉄バクに吸着させた As(5) → 第2近接以降で構造の違い

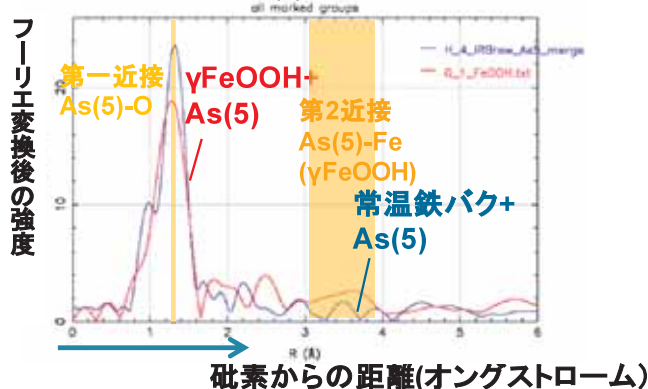


図2 砒素の K 吸収端の EXAFS 測定結果(動径構造関数)

した。砒素を添加して1時間後に固相をろ別して XAFS 測定に供した。 γFeOOH , αFeOOH および 浄水場で塩素酸化により形成された鉄スラッジについても同様に検討した。測定においてはクライオスタットを使用し、原則として約 180K の低温で湿潤状態の試料の測定を行った。

結果と考察、課題：

図1、図2に EXAFS 測定の結果を示す。鉄バクフロックと塩素酸化鉄とは、Fe K-edge の EXAFS では大きな違いは認められなかった。一方、過去の研究で γFeOOH が鉄バクフロックの鉄の構造に近いと言われてきたが、EXAFS 測定結果を見る限り、両者の構造には大きな違いがある。As K-edge での EXAFS 測定結果から、砒素の第2近接について、鉄バク法で形成された酸化鉄の吸着特性の特異性を見いだせる可能性がある。現在、データの解析中である。なお、図には示さないが、As(3)と As(5)を吸着した鉄バクフロックの砒素の K 吸収端での動径構造関数には明確な差異が認められた。鉄バクフロックでの EXAFS 測定においては当初、SN 比の高いデータ取得の可否につ

いて懸念があったが、今回の測定ではその点で大きな問題は生じなかった。

実際の鉄バク法は連続通水のろ過塔で機能する。今後、カラム式の反応塔で XAFS 測定を可能にし、実際の現場と同じ状態での砒素除去の観測を実現することが課題である。

参考文献:

- [1] 藤川、池島、雪本、田村、高田、濱崎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.
- [2] Fujikawa Y., Yashima H., Minami A., Hamasaki T., Sugahara M., Honma T., XANES Analysis of Mechanisms of Arsenic (III) Removal in the Reactor Colonized by Iron Bacteria: Arsenic (III) Oxidized after Sorption ? Proceedings of IWA World Water Congress (2008).
- [3] 藤川、南、杉本、谷、高田、菅原、濱崎、殿界、生物濾過法による地下水中砒素・鉄・マンガン・アンモニア同時除去ろ材の選択と馴致条件について、環境衛生工学研究、22(3),140-143、2008.