

高速通水条件下での生物ろ過法による砒素・鉄処理過程のリアルタイム XAFS 測定

In-situ XAFS measurement of As and Fe removal by biological filtration under high flow rate

藤川 陽子^a, 岩崎 元^b, 橋口 亜由未^b, 濱崎 竜英^b, 菅原 正孝^b,
本間 徹生^c, 平山 明香^c

Yoko Fujikawa^a, Hajime Iwasaki^b, Ayumi Hashiguchi^b, Tatsuhide Hamasaki^b, Masataka Sugahara^b,
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

ろ材上に生息する微生物による水中砒素の除去を、実際の現場試験装置と同じ連続通水条件下で観測するための XAFS 測定方法を検討した。カプトンフィルムの窓付きの耐圧カラムを自作し、Quick XAFS により砒素の K 吸収端における XANES スペクトルを取得した。4mg/L の 3 価砒素と共に 8 から 40mg/L の鉄溶液を連続通水した時のろ材表面における砒素の状態から、①3 価砒素のままの吸着、と共に②3 価として吸着された砒素の 5 価への酸化、もしくは砒素が 5 価に酸化されてからの吸着、が同時並行的に起こっていると考えられた。

キーワード： 鉄バクテリア、マンガン、カラム、XAFS

背景と研究目的：

著者らは 6 年にわたる鉄バクテリア法（以下、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^[1]と共に SPring-8 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。SPring-8 での研究の目的は、鉄バク法の原理と利点を、誰の目にも明らかな形で立証することで同法の普及を加速すること、同法による水処理過程を詳細に解明することで、現場の水処理技術者に同法による処理装置の現場での調整について有用な知見を与えることとした。

2009 年度、著者らは、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を試みた。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てのことであった。砒素の吸着過程の連続通水条件下での観測にも 2010A 期に同様に取り組んだ（3 シフト 1 回）。As K 吸収端における測定は、Mn に比べれば感度の上で有利と考え、砒素の XAFS 測定に適すると想定した条件で生物ろ材馴致を行って測定を行った。しかしながら、流す溶液中の砒素濃度に対してろ材上の生物酸化鉄上に濃集する砒素濃度が十分でなく、S/N 比の高いデータをえることができなかった。なお、この時の実験においてはあらかじめ生物酸化鉄を表面に形成させたろ材に、3 価砒素のみを含む地下水を通水させた。溶解鉄を同時に流さなかったのは鉄酸化物がろ材上に生成することで濾過抵抗が上がり、ろ材を充填したカラム上の 12.5 μm 厚のカプトン窓に過剰の水圧がかかる可能性が考えられたためである。同様な理由で通水速度も低く取った。

そこで、今回 2010B 期の測定では、XAFS 測定を、現場で用いられている鉄バク法水処理と同一の水質（2 価溶解鉄と 3 価砒素を同時に含有）・流速(100m/day 超)の条件下で適用することとした。この条件で実施することでより高 S/N 比のデータを得ることができると考えたためである。

実験方法および結果：

(1) カラムの自作

耐圧の特製カラム(図 1)を作成した。本カラムのろ材充填部は、深さ 1cm×幅 2cm の矩形断面を有し、高さ 2cm までろ材を充填できる。X 線透過窓は円形で、25 μm 厚のカプトンフィルムを貼って使用した。このカラムはろ材を充填した状態で 600 m/day 程度の線速度に耐えることをあら

かじめ確認した。

(2) ろ材への通水条件下での観測法の決定

観測対象試料は、生物ろ材であって、表面は鉄・マンガン氧化物等で薄く被覆され微生物が生息する。カラムに通水する液は、2価鉄イオンおよび溶解性の亜ヒ酸（3価砒素）を含む。2価鉄の酸化反応は固液界面近傍で起こり、形成された水酸化鉄は微生物体およびろ材上に移行・付着して水中から除去される。この水酸化鉄に3価砒素が吸着する。そのため、時間と共に、ろ材上には水酸化鉄ならびにそれに吸着した砒素が集積する状況が観測されるはずである。今回のXAFS観測においてはろ材の表面において3価砒素が3価砒素のままであるのか、他の存在形態

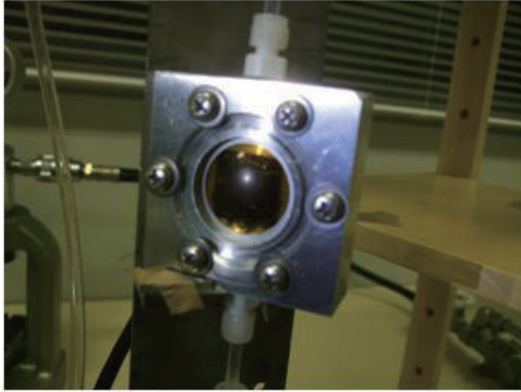


図1. 耐圧カラム

に変化するのかについて観測することをめざした。そのため、XANESスペクトルからろ材表面の砒素の価数別の存在割合の時々刻々の変化が測定できればよいとした。なお、本研究の試料は、X線が透過する深さの中に、①ろ材に対し通水する水（砒素を含む）、②ろ材表面に不均一な厚みで分布する水酸化鉄およびこれに吸着した砒素、③ろ材上に固着した砒素（現場での使用履歴のあるろ材の場合）、④ろ材本体の砂（ケイ素など）、⑤ところどころに微生物体、が存在する不均質な系である。そのため、得られた結果にはある程度の不確実性が存在する。

(3) XAFS 測定結果

本研究では通液する水中の亜砒酸(As³⁺)は 4 mg/L とした。通液する水中の砒素はろ材上の水酸化鉄に吸着する砒素と比べて低濃度で、得られるXANESスペクトルの大部分が吸着した砒素の与えるものであることが望ましい。そのため、①空のカラムに 4 mg/L の As³⁺ 溶液を入れたもの、②鉄(8 mg/L)と As³⁺(4 mg/L)を含む液を線速度 220m/day にて 1 時間 29 分通液した生物ろ材（この場合鉄バクテリア法により鉄のみを除去している吹田市・片山浄水場のもの）、の 2 種類の XANES スペクトルを比較した(図 2)。通液後のろ材においては明らかに 4mg/L の液に比べて As³⁺ の吸収強度が有意に増加している他に、As⁵⁺ も検出されている様子がみてとれる。なお、空のカラムに As³⁺ 溶液を入れた場合は、ろ材を充填したところに同じ濃度の As³⁺ 溶液を満たした場合に比べて、X線の透過深さが大きくなることが多く、スペクトルの吸収強度は高めになると推定される。上述の事項も勘案すると、今回の SPring8 における分析で、As³⁺ が鉄バクテリア法において除去されていく様子がリアルタイムで検出できたと言える。

図 3 には上述②のろ材において 220 m/day の線速度で通液開始後の時間毎の XANES スペクトルを示す。通液開始 7 分後は、大部分が溶液中の 3 価砒素のスペクトルと推定されるが、27 分後

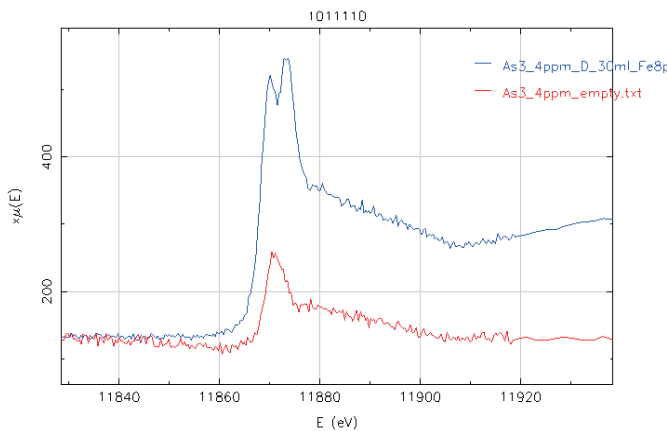


図 2. カラムに通液した 4mg/L の As³⁺ 溶液ならびに 4mg/L As³⁺+8 mg/L 2 価鉄混合溶液通液後のろ材の XANES スペクトルの比較

には 3 価砒素のスペクトル強度が大きく増加するとともに若干ながら 5 価砒素のピークが検出されている。その後、時間と共に、3 価砒素のピークが増加していくが、5 価砒素のピークも増加していき、66 分後の測定では 5 価砒素と 3 価砒素が同程度のピーク高さとなっている。このことから、(A)溶液中の 3 価砒素の少なくとも一部は 3 価のままろ材上の水酸化鉄に吸着する、(B)時間と共にいったん吸着した 3 価砒素が 5 価に酸化されるか、もしくは、ろ材上のバクテリアもしくはマンガン氧化物により 5 価に酸化されてから吸着する砒素の画分が存在する、ということが出来る。また、この 3 価砒素の酸化反応は、分単位で進行する過程であ

るとも言える。

なお、生物酸化により生成したろ材上に沈積していく鉄酸化物のみをとりだして、3価砒素の吸着を XAFS 測定により観測した結果（2008 年度から 2009 年度）では、このような 3 価砒素の 5 価砒素への酸化反応はほとんど認められないか、もしくは数時間以上の時間単位で進行する結果であった。今回の試験において認められた 3 価砒素の酸化現象は、鉄酸化物上というよりは生物ろ材上で活発に起こる反応であると考えられる。

さて、実際に運転中の鉄バク法の生物ろ過塔では、通常、原水中の溶解性 2 価鉄はほぼ 100%、生物酸化されて除去される。そのため、時間と共にろ材上に蓄積する鉄酸化物の層はぶ厚くなり、ついには逆洗（通常の通水方向とは逆の方向に清浄な水を高速通水して、ろ材を洗浄する過程）によりこの鉄酸化物を取り除かなければろ過流速が低下するほどになる。従って、実際のろ過塔においては、逆洗直後には、図 3 に見られるように 3 価砒素が 3 価のまま吸着する過程と共に 3 価砒素が 5 価砒素に酸化される過程が活発に進行すると考える。その後、時間と共にろ材は 3 価砒素の酸化能力の低い鉄酸化物に覆われて、原水中の 3 価砒素は 3 価のままこの鉄酸化物に吸着し、酸化されずに存在することが多くなると推定される。

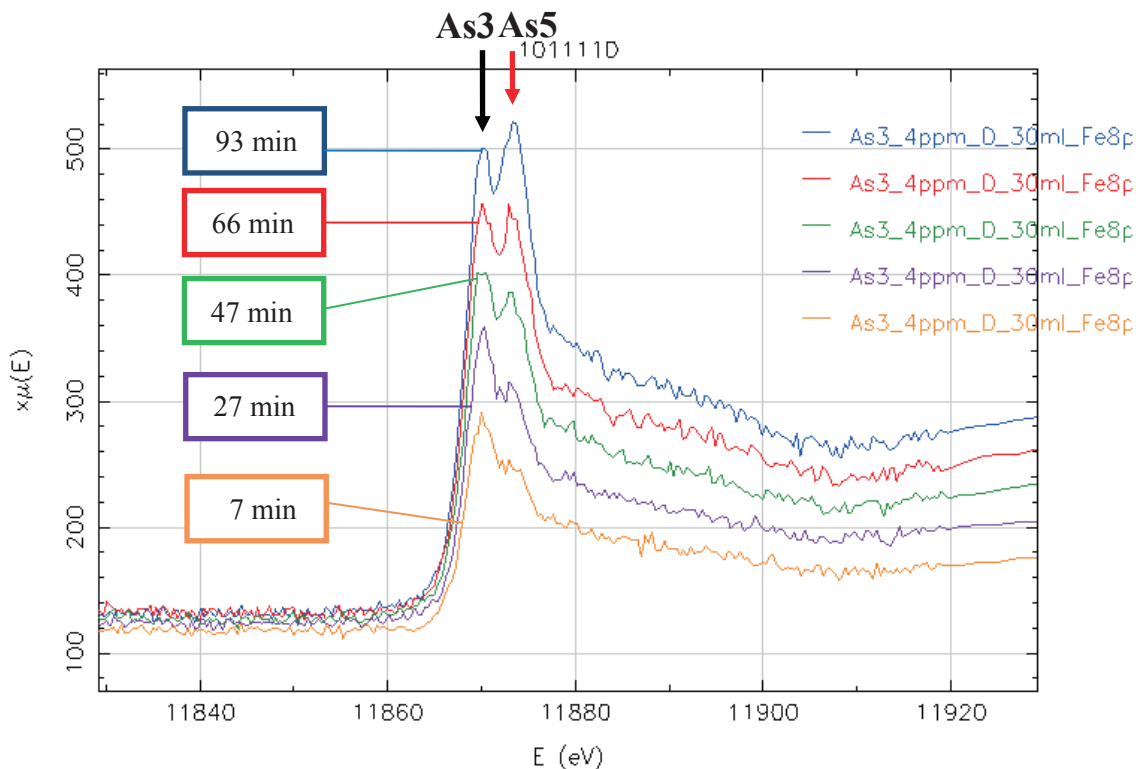


図 3. 片山浄水場のろ材における 3 価砒素の吸着除去過程を示す XANES スペクトル
(図中の時間は、通水開始後の経過時間を示す)

参考文献：

- [1] Y. Fujikawa, M. Sugahara, T. Hamasaki, D. Yoneda, A. Minami, Y. Sugimoto, H. Iwasaki, K. Takada, S. Tani, 6 - year pilot study of the biological filtration for low-cost arsenic removal. 457-459, Arsenic in Geosphere and Human Diseases. J. S. Jean, J. Bundschuh, P. Bhattacharya (Eds.), CRC Press, The Netherlands, 2010.