

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008 ～ 2010

課題番号：20560506

研究課題名(和文) 水中の砒素・鉄・マンガン反応吸着過程のリアルタイム観測による除去装置運転最適化—X線吸収分光とボルタンメトリ法の適用

研究課題名(英文) Optimization of operation condition of water treatment system based on the in-situ observation of the reaction of arsenic, iron and manganese

研究代表者

藤川 陽子 (FUJIKAWA YOKO)

京都大学・原子炉実験所・准教授

研究者番号：90178145

研究成果の概要(和文)：

研究を開始して2年はろ材上に生息する微生物による水中2価マンガンの酸化とろ材上でのマンガンの沈積の進行を *in-situ* 条件下で観測するための XAFS(x-ray absorption fine structure, x線)測定方法を検討した。カプトンフィルムの窓付きのカラムを自作し、Quick XAFSによりろ材表面に濃集するマンガンの K 吸収端における XANES スペクトル取得を試行した。4mg/L 程度のマンガンの溶液の連続通水時のマンガンの生物酸化現象が観測可能となった。その後、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压カラムを自作し、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 8 から 40mg/L の濃度の鉄を含む溶液を連続通水した時の生物ろ材表面における砒素の連続的な吸着を観測することが可能になった。その結果から、①3 価砒素のままでの吸着、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た。

研究成果の概要(英文)：

During the first year of the project, the principal goal was the development of the procedure to obtain XAFS spectrum at the solid - liquid interface of the biological filter where oxidation of dissolved Mn(II) to Mn(III) or Mn(IV), and accumulation of the manganese oxides are taking place. This was achieved by boring a window (fitted with polyimide film) on the empty plastic column, packing the column with biological filter acclimated for Mn removal, and applying the quick XAFS measurement technique. *In-situ* measurement of manganese oxidation was possible when water containing 4 mg/L of Mn(II) was fed to the column. Likewise, an attempt was made to observe the removal of As(III) (arsenite,) at the solid - liquid interface of the biological filter when raw water containing Fe(II) and As(III) was treated. A house-made column that can resist the pressure build-up due to accumulation of iron hydroxides on the filter was used to obtain As K-edge spectra when water containing 8 mg/L or 40 mg/L of Fe and 4 mg/L of As was fed to the biological filter. The results suggested that As(3) was sorbed on the biologically formed iron oxides as As(3), and was gradually oxidized to As(5).

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
H20 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
H21 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
H22 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：土木工学・土木環境システム 5206

キーワード：砒素 鉄 マンガン 鉄バクテリア 除去

1 研究の背景

(1) 生物学的マンガン除去に係わる問題

溶解性の 2 価マンガンは地下水・河川水等、広範囲の水道水源に含まれる上水利用上の無機障害成分である。マンガンの水道水質基準は $50 \mu\text{g/L}$ であるが、近年クリプトスポリジウム対策のため浄水処理への導入が進む膜ろ過法において微量のマンガンが悪影響を及ぼすことが明らかになり、原水中のマンガンが水質基準値以下でもマンガン除去を行う必要性が高まっている。一般的なマンガン処理法は次亜塩素酸ナトリウム（以下、次亜塩と略称）とマンガン砂を用いた凝集沈殿濾過処理法であるが、2008 年度より、次亜塩に不純物として含有される塩素酸に関する水道水質上の規制が強化されたことから、次亜塩を用いないマンガン処理に注目が集まっている。

著者らが検討する生物酸化法は、次亜塩を用いないマンガン処理法として有力である。本法ではろ材を充てんした反応塔にマンガンを含む原水を連続通水すると、ろ材上にマンガン酸化菌が繁殖し、菌の産するマンガン酸化酵素が原水中の 2 価マンガンを 3 価または 4 価の酸化物として菌体上に沈積し水中から除去する。大阪府下のある浄水場では日量数十万トン超の原水に含まれるマンガンをこの方法で処理している。しかし府下の別の浄水場では日量数万トンの処理に生物酸化法を適用して数年以上が経過するも、マンガン処理だけが立ち上がっていない。また、著者らの生物酸化法の現場パイロット試験でも、運転条件によってマンガン酸化の立ち上がりが著しく遅れたりする例が発生した^[1]。

このようにマンガンの生物酸化処理においては生物反応塔のスタートアップがうまくいかないケースが起り、その原因と対策が明確でないことが現場での課題である。従来は、生物学的な現象にこの原因を求め、マンガン酸化細菌のろ材への定着と繁殖に長時間を要する、あるいはマンガン酸化細菌の増殖に先だって硝化菌が濾過層に増殖して

マンガン酸化細菌の生息環境を整える必要がある、等の説が唱えられてきた。しかし著者らが実際の生物濾過塔で条件を変えながらマンガン除去率の変化を検討した結果、マンガン除去の発現の遅れは、微生物活動だけでなく化学過程の影響もあると推量した。

(2) 生物法による砒素除去の XAFS 測定に係わる課題

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 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。SPring8 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 2010 年前期に同様に取り組んだ (3 シフト 1 回)。As の 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 $12.5\ \mu\text{m}$ 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。

2 研究の目的

(1) マンガン酸化に係わる研究の目的

この時の高輝度放射光施設SPring-8 における分析では、生物学的マンガン酸化の化学的過程を検討するためのXAFS実験手法の検討を目指した。すなわち、実際の生物濾過塔では連続通水条件下で、原水中のマンガンはろ材ならびにろ材上に沈積したフロック（鉄およびマンガンの酸化物とバクテリアから成る）と接触する。通水速度は 150 から $600\text{m}^3/\text{m}^2/\text{day}$ と比較的早く、例えば 1m 厚の濾層中での水の滞留時間は 2.4 分から 9.6 分である。短い時間の間でのマンガンの酸化反応の進行の有無を観測する必要がある。その観測を行うためのカラムを自作し、Quick XAFSによりろ材表面に濃集するマンガンのK吸収端におけるXANESスペクトル取得を試行した。並行して、ろ材上のフロックがマンガン酸化におよぼす影響についても簡易な回分式吸着試験により検討を行った。

(2) 生物学的砒素除去過程の可視化

研究の背景に記述したこれまでの検討結果に基づき、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価ヒ素を同時に含有）・流速（ $100\text{m}/\text{day}$ 超）の条件下で適用し、砒素除去過程を観測することを目指すこととした。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。

3. 研究の方法

(1) マンガン酸化の観測

(a) カラムの自作：市販のプラスチック製カラム（外径 10.4mm ）に窓を開け、厚み $12.5\ \mu\text{m}$ のカプトンフィルムをテフロン用接着剤にて貼り付けた（写真参照）。

(b) 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・マンガン酸化物等で薄く被覆され微生物が生息する。マンガンの酸化反応は固液界面



近傍で起こり、酸化されたマンガンは速やかに固相側に移行・付着して水中から除去される。そのため、XAFS 観測においてはろ材の表面における2、3、4価マンガンの集積状況の経時変化を観測することが最も望ましい。今回は、XANES スペクトルからろ材表面のマンガン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、②ろ材表面に不均一な厚みで分布する鉄・マンガン酸化物、③ろ材本体の砂、④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。

通液する水中のマンガンは、界面に濃集するマンガンと比べて十分低濃度で、えられるXANES スペクトルは実質的に固相側に濃集するマンガンの与えるものであることが必要である。そのため、空のカラムに $1000\text{mg}/\text{L}$ の Mn(II) 溶液を入れたもの、マンガン酸化物が表面に付着した生物ろ材を通液前のカラムに充填したもの、マンガン酸化反応の起こっていない馴致前のろ材に $4\text{mg}/\text{L}$ の Mn(II) 溶液を通液中のもの、の3種のXANES スペクトルを得た（図1）。このことから $4\text{mg}/\text{L}$ 程度の Mn(II) 溶液の連続通水時のXAFS観測が可能であることを確認した。

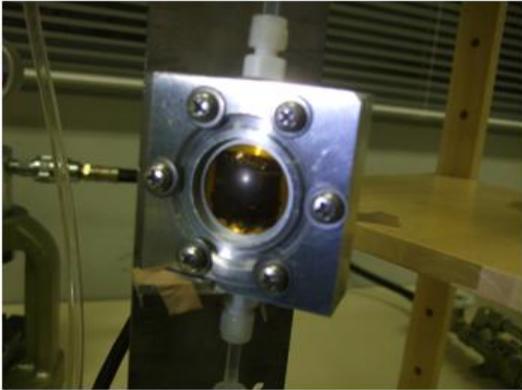
続いて、馴致済みの生物ろ材をカラムに充てん、2価マンガンを含む $100\text{mg}/\text{L}$ 溶液を1時間ほど通水した後、通水を停止して水を除いた。これを速やかにQ-XAFSによるLOOP測定（繰り返し測定）に供した。この方法により新たな2価マンガンの供給がない状態で、ろ材上の鉄マンガン酸化物にイオン交換吸着した2価マンガンが酸化されていく様子を観察することとした。

(2) 砒素除去過程の観測

(a) カラムの自作

耐圧の特製カラム（写真）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 μ m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600m/day程度の線速度に耐えることをあらかじめ確認した。



(b) 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・マンガン酸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。

4. 研究成果

(1)マンガン酸化

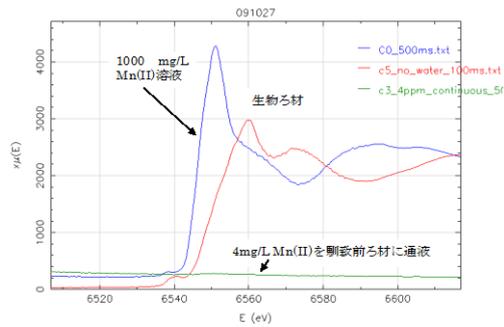


図1 MnのK吸収端XANESスペクトル

結果の一部を図2に示す。なお、当初、生物ろ材上に既に固着していたマンガンの価数分布は2価が4%、3価が4%、4価が93%弱であった。Mn(II)溶液通水直後の生物ろ材中では、2価が8%、3価が10%、4価が82%となった。その後、通水停止して放置することで、3価マンガンは20分以内に急速に4価に酸化された。Mn(II)のMn(III)への酸化は通水停止条件下ではこれ以上は進展しなかった。このことから、原水中のMn(II)が3価（または4価）に酸化されてろ材上に沈積し、Mn(III)はその後Mn(IV)に酸化されていくと推定される。Mn(II)を3価を経ずに4価に酸化する生物酸化反応もあるが、本研究のろ材ではMn(III)を経る酸化反応が関与している可能性が明らかになった。

(2) 砒素除去過程

研究では通液する水中の亜砒酸(As³⁺)は4mg/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、えられる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4mg/LのAs³⁺溶液を入れたもの、②鉄(8mg/L)とAs³⁺(4mg/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3）。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と同じ濃度の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と言える。

図 4 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酸化物により 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。

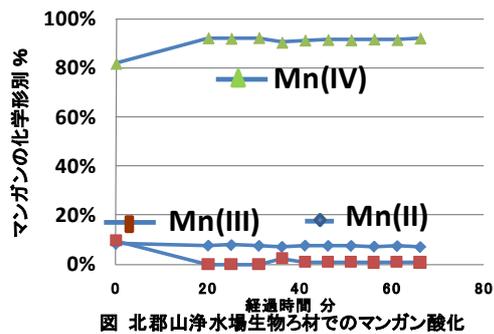


図 2 Mn の価数分布

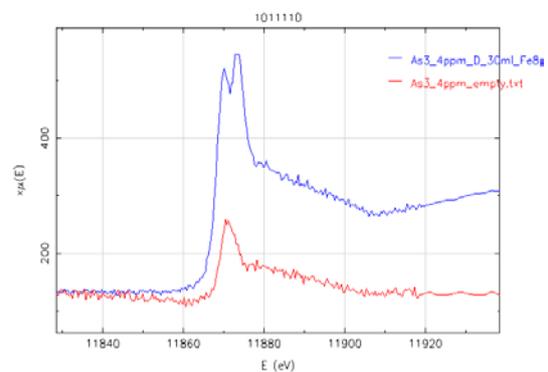


図 3 カラムに通液した 4mg/L の As₃ 溶液ならびに 4mg/L As₃+8 mg/L 2 価鉄混合溶液通液後のろ材の XANES スペクトル比較

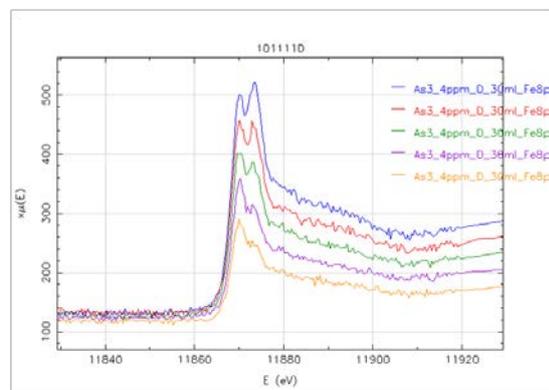


図 4 鉄 (8 mg/L) と As₃ (4 mg/L) を含む液を線速度 220m/day にて通液した生物ろ材における As K-edge XANES スペクトルの変化

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 15 件)

1. 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 ?. IWA World Conference, Vienna, Austria (2008) 査読有
2. 藤川陽子, 池島正浩, 雪本正佳, 田村太喜男, 高田勝己, 濱崎竜英, 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. 査読無
3. 藤川陽子, 菅原正孝, 濱崎竜英, 生物起源資材による有害金属成分等の選択的吸着と資材選抜の考え方 用水と廃水 51 (9)、571-580, 2009 査読無
4. Fujikawa, Y., Sugahara, M., Hamasaki, T., Yoneda, D., Minami, A., Sugimoto, Y. & Iwasaki, H., Takada, K., Tani, S., 6 - year pilot study of the biological filtration for low-cost arsenic removal. Arsenic in Geosphere and Human Diseases.457-459 (2010). 査読有
5. Lewtas P., Fujikawa Y., Hamasaki T., Sugahara M., Yoneda D., Field analysis of arsenic by voltammetry -Practical techniques for reduction of interferences. Arsenic in Geosphere and Human Diseases.4830385 (2010). 査読有

[学会発表] (計 19 件)

1. 藤川陽子 南淳志 杉本裕亮 櫻井伸治 菅原正孝 濱崎竜英 本間徹生、地下水・湧水中砒素除去の鉄バクテリア法の原理－XAFSとパイロット試験による検討、土木学会第 63 回年次学術講演会(2008/9/12) 東京
2. 藤川陽子 南淳志 杉本裕亮 水嶋智之 佐藤文仁 濱崎竜英 菅原正孝 櫻井伸治 八島浩 本間徹生 平山明香 生物酸化鉄による 3 価砒素の吸着現象の特異性 第 43 回日本水環境学会年会(2009/3/18) 山口
3. 藤川陽子 杉本裕亮 岩崎元 橋口亜由美 田中裕佳 濱崎竜英 菅原正孝 本間徹生 平山明香, 連続通水の生物反応塔におけるマンガン等の吸着・酸化過程のリアルタイム観測の試み, 第 44 回日本水環境学会年会(2010/3/16) 福岡
4. 藤川陽子, 岩崎元, 橋口亜由未, 濱崎竜英, 菅原正孝, 本間徹生, 平山明香, 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、第 45 回日本水環境学会年会 (2011/3/18). 札幌

[図書] (計 1 件)

藤川陽子、水浄化技術の最新動向 (第一章 6 節 鉄バクテリア法砒素・マンガン除去)、シーエムシー出版 (2011 印刷中)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤川 陽子 (FUJIKAWA YOKO)
京都大学 原子炉実験所 准教授
研究者番号 : 90178145

(2) 研究分担者

菅原 正孝 (SUGAHARA MASATAKA)
大阪産業大学 人間環境学部 教授
研究者番号 : 60026119

濱崎 竜英 (HAMASAKI TATSUHIDE)
大阪産業大学 人間環境学部 准教授
研究者番号 : 50340617

八島 浩 (YASHIMA HIROSHI)
京都大学 原子炉実験所 助教
研究者番号 : 40378972

(3) 連携研究者 なし