

砒素・鉄・マンガン・アンモニア同時除去の 鉄バクテリア生物ろ過

——我が国および途上国の浄水施設への適用

藤川 陽子*・菅原 正孝**・濱崎 竜英**
米田 大輔***・南 淳志***
杉本 裕亮***・岩崎 元***

Biological Filtration Using Iron Bacteria for Simultaneous Removal
of Arsenic, Iron, Manganese and Ammonia
- Application to Waterworks Facilities in Japan and
Developing Countries

FUJIKAWA Yoko*

SUGAHARA Masataka**

HAMASAKI Tatuhide**

YONEDA Daisuke***

MINAMI Atushi***

SUGIMOTO Yusuke***

IWASAKI Hajime***

平成21年11月27日 原稿受理

*京都大学 原子炉実験所

**大阪産業大学 人間環境学部生活環境学科

***大阪産業大学大学院 人間環境学研究科

Abstract

We have worked on the development of a biological filtration system utilizing indigenous bacteria to remove arsenite, arsenate, iron, manganese and ammonia from groundwater. Among various bacteria, iron bacteria (bacterial species that biologically oxidize dissolved Fe and/or Mn, and deposit them as oxides) together with nitrifiers play the most important role in our system. This report is a brief summary of our pilot study (started in 2004), treating groundwater by the biological filtration. The purpose is to determine the optimal operating conditions to achieve the most efficient removal of arsenic.

要旨

地下水中に自生するバクテリアを用いた亜ヒ酸・砒酸・鉄・マンガン・アンモニア同時除去の生物ろ過システムの開発を行ってきた。様々なバクテリアのうち、鉄バクテリア(溶解性の鉄及びマンガンを生物学的に酸化し、これらを酸化物として沈積させるバクテリア)および硝化菌が著者らの生物ろ過システムでは大きな役割を果たす。この報告では2004年以來の生物ろ過のパイロット試験結果を概括する。目的は砒素の効率的除去を達成するための最適運転条件探索である。

1 本研究の目的と鉄バクテリア法の特徴

1-1 本研究着手の経緯

菅原正孝教授を代表とする本研究グループは、2004年以來、鉄バクテリア(以下、鉄バク)を利用した地下水中の砒素・鉄・マンガン・アンモニア同時除去システムの開発に携わってきた。きっかけは、上記4成分を含む地下水を凝集沈殿処理して自己水として活用している京都府下の自治体水道部関係者からの内々の要望であった。企業・自治体と共同で本法の開発を進める中で、本方法を我が国の浄水施設のみならず、地下水の自然砒素による汚染に悩む途上国に適用する方向に計画が発展した。現在は、京都府下およびベトナム・ハノイにおいて高通水速度での鉄バク法のパイロット試験を実施中である。

もともと鉄バク法は、地下水中等の環境水に自生する鉄バクが溶解性の2価鉄やマンガン等を生物酸化する現象を利用した、用水の除鉄・除マンガン法として実用化されたものである。具体的には、生物を保持させるためのろ材を充てんしたろ過塔に地下水等を連続通水し、バクテリアをろ過層上に定着・繁殖させる。バクテリアは地下水中の溶解性の鉄やマンガンを酸化して粒子状物質とする。これら粒子状物質は菌体上に沈積され、あるいはろ材層により物理的にろ過されて、除去される。また、原水中にアンモニアが含まれる

場合、アンモニアは濾過塔内に成立した微生物生態系の一部を構成する硝化菌により、硝酸・亜硝酸に硝化される。ろ材は、一定期間ごとに逆流洗浄(逆洗)し、ろ過速度を維持するとともに、活性のある菌をろ過塔全体に分布させる。

鉄バク法を砒素除去に発展的に適用し、長期にわたるパイロット試験によりその性能を立証した点が本研究の新規な点である。鉄バク法における砒素除去は、ろ過塔内で生物学的酸化により連続的に生成される鉄・マンガン酸化物(以下鉄バクフロック)に、水中の砒素が吸着されることで成立する。これまで地下水に砒素を添加しての試験や、その可能性について言及した研究は存在するものの、本方法を砒素除去に対して確立するための開発はこれまで十分に行われてこなかった経緯がある。

1-2 本研究の目的

鉄バク法の性能は地下水中に自生する微生物をろ材上に如何に効率的に定着・繁殖させるかどうかで決まる。これまでのパイロット試験の経験で、著者らは、生物保持ろ材の選択やろ材馴致時の運転条件によって、特にマンガンやアンモニア除去に関し、装置の立ち上がりが大きく異なることを知った。微生物とろ材の間の相互作用としては、理論的には(1)静電氣的結合あるいは反発、(2)分子間力による引力、(3)微生物の有する線毛等の付属器官もしくは微生物の出す細胞外ポリマーによる不可逆的吸着、があると考えられる。我々は、ろ材特性や運転条件により、上記(1) - (3)の相互作用のあり方や、微生物の繁殖程度が変化することが、装置の立ち上がりを左右すると考えている。

本報告では、これまでの著者らの鉄バク法パイロット試験の結果をろ材馴致および運転管理の観点から見直して取りまとめた。また、鉄バク法における砒素除去原理について、X線吸収分光法で検討した結果についても紹介する。以上の情報をもとに、鉄バク法装置の様々な条件下での立ち上げならびに性能維持の基本条件について見解をまとめた。

1-3 地下水中砒素除去の必要性と技術

地下水は、表流水に比べ人間活動由来の汚染の少ない優れた水源であるが、自然地層由来の無機砒素などの飲用障害成分を含むことがある。砒素を含む地下水は世界各地に存在するが、特にヒマラヤやチベットなどアジアの中央山塊を源にする大河川の中・下流域に賦存する地下水中に広範囲に含まれている。この地域に多い管井戸(帯水層にボーリングをして手押しポンプで水をくみ上げる簡易な井戸)等から地下水をえている住民は、無機砒素の経口摂取による各種の炎症症状から癌に至る慢性砒素中毒により、甚大な健康被害を受けているケースが見られる。慢性砒素中毒は、砒素摂取開始当初は自覚症状があらわ

れず、数年以上の単位で徐々に病変が進行するため、住民は砒素汚染水摂取の危険に直ちに気が付きにくい点も問題である。なお砒素についてWHOの飲料水質基準は0.01mg/Lとなっているが、例えばベトナムでは1999年時点の調査では管井戸1228本中約43%がWHO基準を超えていた。

無機砒素を水から除く従来の方法として、鉄等の凝集剤と塩素等の酸化剤を用いた凝集沈殿ろ過法、砒素を特異的に吸着する樹脂などによる吸着法、逆浸透ろ過法等があり、設備の整った浄水場であれば難しくない。ただし、これらの砒素除去方法は個別の管井戸を数戸の家族が利用するような場合においては、設備費とランニングコストが高く対応不可能である。

ところで、大部分の砒素含有地下水は、鉄などを含む。申請者らは、このことを利用し、日本国内で、鉄バク法をこのような水の処理法として適用してきた。同法における砒素除去メカニズムは、1-1で述べたように鉄バクが原水中の溶存鉄・マンガンを生体酸化することでろ過層に連続的に生成される鉄・マンガン酸化物フロックに地下水中の砒素が吸着除去されることである。なお、鉄バク法における砒素除去は、鉄を含むフロックに砒素が吸着作用等により取り込まれて除去される点では鉄剤を使用した凝集沈殿による砒素処理法とよく似ている。ただし一般の凝集沈殿においては次亜塩素酸ナトリウム等の強い酸化剤によりあらかじめ地下水中に存在する亜砒酸（3価砒素）を前酸化して砒酸（5価砒素）としておくことが必要であるのに対し、後の節で述べるように、鉄バク法砒素除去には、前酸化工程なしに亜砒酸も砒酸も処理可能という特異な性質がある。

特殊な鉄系の砒素吸着材で前酸化工程なしに亜砒酸直接除去ができるものも米国で開発されているが、その通水速度（linear velocity, 以下LV）は数十m/日のオーダーであり、しかも吸着材合成に手間がかかるため高価である。対するに鉄バク法で我々が用いているLVは150から600m/日のオーダーと高く、しかも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。我々はこの点を生物法による砒素除去の優位性にとらえている。地下水中ではしばしば亜砒酸が砒酸より多く含まれることから、鉄バク法のこの特性は砒素処理の効率化という点で非常に有利である。

1-4 アンモニアおよびマンガン除去の浄水処理における意義

我が国では平成20年4月より水道水質基準に、消毒用および酸化剤として多用される次亜塩素酸ナトリウム（以下「次亜」と略称）中の不純物である塩素酸が追加された（薬品基準0.4mg/L以下）。塩素酸は次亜の保管中に、その分解産物として自然に生成され、次亜の貯蔵期間が長いほど、貯蔵温度が高いほどその生成量は多くなる。

原水にアンモニアが含まれる場合、そのまま消毒用塩素を添加すると、遊離塩素に比して消毒力の低いクロロミン類(結合塩素)が生成する。そのため、不連続点塩素処理によるアンモニア除去を行うことになり、その酸化剤として、次亜を過剰量注入する。

一方、マンガンの水道水質基準は50ppbであるが、近年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の膜が目詰まりを起こすなどの悪影響を及ぼすことが現場の経験から明らかになり、原水中のマンガンの水質基準値以下でもマンガンを除去を行う必要性が高まっている。一般的なマンガンの処理法は次亜とマンガンを砂を用いた高速濾過処理法である。

たとえば同じ濃度の鉄・マンガン・アンモニアに対して、次亜の注入量は、鉄の場合を1とすれば、マンガンを2、アンモニアで15.9となる。特に、アンモニアを高濃度に含む原水を使用する浄水施設では、次亜の注入量が多くなりやすく、その結果、水道水中の塩素酸の基準の遵守がしばしば困難になる。基準を満たすためには、不純物としての塩素酸の含有量の少ない高規格品の使用、購入した次亜の低温保管のための冷蔵装置の導入、次亜の注入量削減のためアンモニアなどの少ない原水に変更する、等の対策が必要になる。

本研究で取り扱う鉄バク法は、マンガンの酸化による除去と硝化によるアンモニア除去が可能で、処理のための次亜を必要としない。そのため、塩素酸問題の解決に有効な方策として注目されている。

2. 実験方法

2-1 パイロット試験方法

パイロット試験は2004年より京都府向日市の研究用井戸にて行っている。2006年度までは直径100mmのカラム、2007年度以降は直径300mmのカラム(以上大型カラム)を生物ろ過塔として用いた。運転条件のうち、ろ過速度(LV)、流入水のDO、逆洗間隔、地下水の供給方法、ろ材高は処理結果とともに後出の表1に示す。

実験装置の概略の配置を図1に示す。2004年ならびに2005年の試験では前曝気を行っていないこと、2008年度の10月以降、落水による前曝気に代えてコンプレッサによる前曝気を行っている点が図1と若干異なる。図には示さないが、2007年以降、大型カラムでは制御盤からの指令によりタイマーによる自動逆洗を行っている。2006年以前は、制御盤を手動操作して逆洗を実施した。

向日市の大型カラムによる試験の測定分析は以下の通りとした。すなわち、原水、前曝気槽、「中の上」採水孔、「中の下」採水孔、ならびに処理水を採水し、現場にてpH、

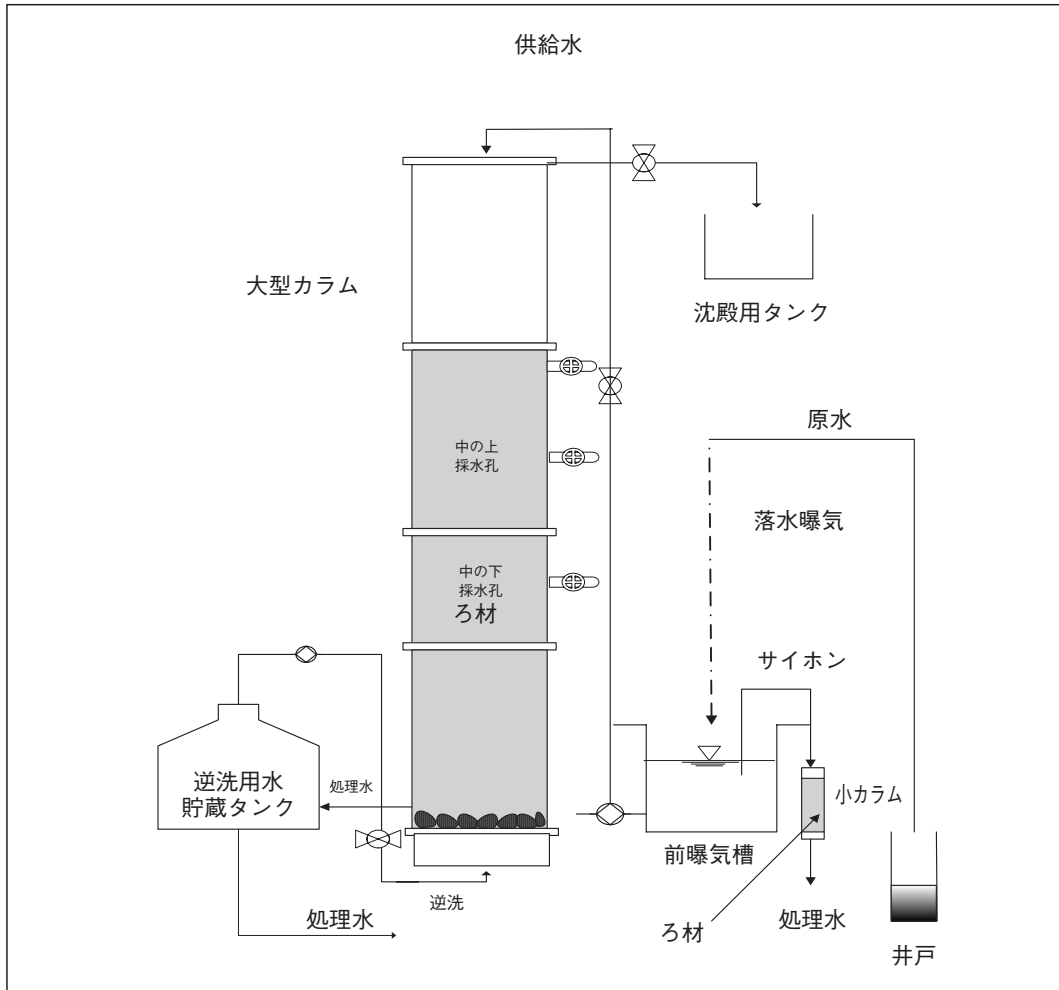


図1 パイロット試験における装置配置の概略

DO, ORP, EC, 水温, および2価鉄の測定に供した。2008年度からはボルタンメトリ法による亜硫酸(3価砒素)の選択的測定も現場にて実施している。また, 孔径 $0.45\mu\text{m}$ のメンブレンフィルターでろ過したサンプルに, 全砒素測定用には濃塩酸(1000mLあたり2mL, 水素化物発生一原子吸光法にて分析), 鉄・マンガン測定用には濃硝酸(1000mLあたり10mL, ICP発光分光分析にて分析), アンモニア測定用には少量の濃塩酸(1Lに80-90 μL を添加してpH2-3とする, 蒸留後インドフェノール青発色法にて分析)を添加して持ち帰り, 測定に供した。

なお, 2006年度には, 並行して川西市においても直径300mmの生物ろ過塔でパイロット試験を行った。前曝気後の原水と処理水を採水し, 分析項目は2価鉄・3価砒素・アンモニア測定は行わなかった以外は, 向日市と同様とした。

また、2007年から2008年にかけては、小型カラムでの試験を大型ろ過装置の試験と並行して実施した。直径5 cmのアクリル製カラムに、様々なろ材を10cm高さ程度に充てんし、60cm程度のサイホンで前曝気槽の水を通水した（一部のろ材は中の上および中の下からの水を通水した）。ろ材などの条件は処理結果とともに後出の表2に示す。通水量は、逆洗直後は数十m/day程度以上でろ材によっては数百m/dayにも達する。ろ過層内での鉄酸化物の蓄積や前曝気槽内のフロックの流入により数日以内に流量は大きく低下する。なお逆洗は、ろ材を取り出してざっと洗う方式で、1週間もしくは2週間に1度程度行うにとどめた。カラムからの流出水は、前曝気槽からの落水とカラムが短く大気に対して開放的であるために平均の溶存酸素濃度は前曝気槽より高くなっている。処理水はろ過せずに塩酸・硝酸を加えて持ち帰り、測定に供した。

2-2 X線吸収分光法による砒素吸着機構の検討

3節に示すパイロット試験結果から明らかなように、鉄バク法ではLV600m/dayの高通水速度条件下でも、塩素などの薬剤による砒素の前酸化工程なしで、通常の鉄系の凝集沈殿剤では除去されにくいとされる亜砒酸（3価砒素）が除去される。著者らは、鉄バク法の生物ろ過塔で形成される鉄マンガン酸化物の亜砒酸吸着機構が通常の鉄系の凝集沈殿剤のそれと異なる特異なものであるために3価砒素を高いLVで直接除去できたとの仮説をたてている。その仮説を証明するためにシンクロトロン放射光施設であるSPring8（高輝度光科学研究センター）にてX線吸収分光法により数々の検討を行ってきた（Fujikawa *et al.*, 2008）。著者らは、X線吸収分光法の中でも、特にXAFS（X-ray absorption fine structure）測定と総称されるデータ取得法にて検討を行った。

XAFS測定とはX線が物質中を透過してエネルギーを失う現象のうち、特にX線が内殻電子を励起する現象に着目したものである。各元素には特有のイオン化エネルギーがあり、それにより高いエネルギーのX線を吸収すると内殻電子が光電子として飛び出す。そのため、X線吸収スペクトルはそれぞれのイオン化エネルギーに対応するエネルギーで急激に強度が大きくなる。これを吸収端と呼ぶ。各原子はK, L, Mなどの内殻電子の種類毎に特有の吸収端をもつ。こうした特性吸収端のエネルギーは各元素固有の値をとる。また、吸収端エネルギーは原子番号とともに増加する。

図2に示すようにX線吸収スペクトルは内殻準位で急激な立ち上がりを見せるが、より詳細にそのスペクトルを観察すると特性吸収端付近から高エネルギー側に数100から千eVの幅にわたって微細構造が現れる。吸収端付近の大きな変化（XANES: X-ray absorption near edge structure）と、よりエネルギーの高い領域での緩やかな波うち構造（EXAFS:

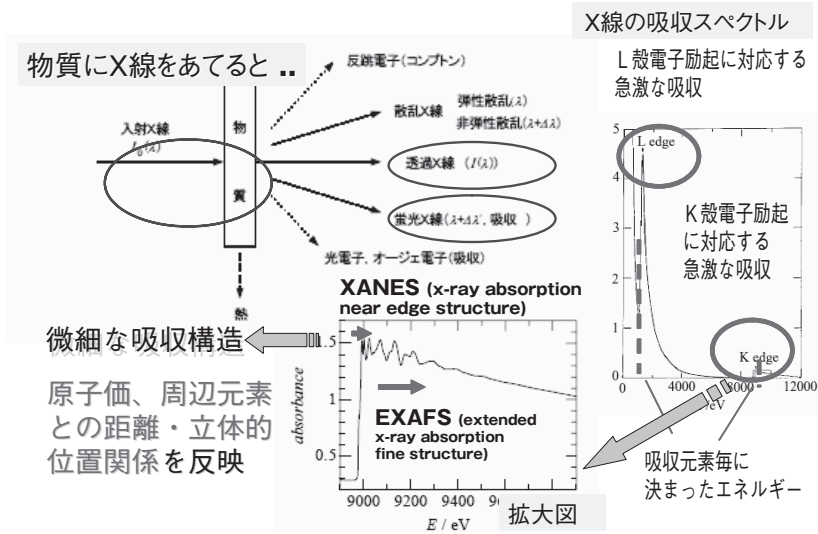


図2 X線吸収微細構造 (XAFS) の原理

Extended X-ray absorption fine structure, 広域X線吸収微細構造) があることが判る。XANESとEXAFSをまとめてXAFSと呼ぶ。XANESは内殻順位から空いた軌道, バンドへの遷移に対応するため空状態の電子密度・電子の状態 (たとえば原子価等) に関する情報を与える。ただし半導体や絶縁体では内殻に空孔ができて外側の軌道が内部に引き込まれ, 電子状態は大きく変形するためXANESスペクトルは対称性に関する情報も与えると言える。一方, EXAFSの波うち構造はX線によって飛び出す電子と周囲の電子によって散乱される電子の干渉効果によって起こる。そのためEXAFSのデータは, ①吸収原子と周辺にある散乱原子の結合距離, ②周辺原子の数, ③周辺原子の種類, ④周辺原子分布の様子と熱振動の程度, ⑤周辺原子の角度情報, を反映する。

XAFS測定に供した試料は, 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してえた鉄バクフロックとした。この鉄バクフロックについて (1) 液体窒素で凍結した後速やかに常温に戻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。これら (1) - (3) の試料をそれぞれ, 模擬河川水中に懸濁させて3価砒素または5価砒素を添加し, 固液比1:1000で1時間吸着・再度ろ別した (バッチ吸着試験)。ろ別したフロックを0.5, 2, 4, 24時間常温で置いたのち, SPring-8のBL14B2ビームラインにおいて砒素のK吸収端におけるXANES測定に供し, フロックに吸着された砒素の価数弁別を行った。対照として

砒素・鉄・マンガン・アンモニア同時除去の鉄バクテリア生物ろ過(藤川・菅原・濱崎・米田・南・杉本・岩崎)

γ -FeOOH, FePO_4 , MnO_2 (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)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、砒酸2ナトリウム(5価砒素)および亜砒酸ナトリウム(3価砒素)水溶液を測定した。なお、上記の一部の試料および浄水場において原水中の鉄の塩素酸化により生成された鉄酸化物(塩素酸化鉄と呼称)については、砒素および鉄のK吸収端におけるEXAFS測定も行った。X線スペクトルの測定器は19素子ゲルマニウム半導体検出器を用いる蛍光法または電離箱検出器を用いる透過法で、continuous XAFSモードで実施、測定時の試料温度はクライオスタットで冷却して概ね180K(一部試料は20K)とした。

3. 実験結果

3-1 大型カラムのパイロット試験結果

パイロット試験で大型カラムの運転条件および処理結果を表1に示す。表からわかるように、鉄除去については試験番号1を除いて、今までの間に大きな問題は起こっていない。試験番号1では、新鮮な地下水をろ材に通水せず、最長5日間、貯留タンクに貯留した地

表1 パイロット試験結果

試験番号	試験期間	ろ材	LV (m/day)	流入水の DO(mg/L)	逆洗 間隔	新鮮な地下水 の給水の有無	ろ材高	平均化した データ数	平均除去率% (-は未測定)*					
									Fe	Mn	As	$\text{NH}_4\text{-N}$	亜砒酸	砒酸
1	2004年11月	中空円筒プラスチックろ材	150	未測定	3日	5日おき	1.5m	5	45	75	0	69	-	-
2	2005年9-12月	中空円筒プラスチックろ材	150	1.5	2日	週日は連続 (週末休止)	1.5m	6	76	0	72	-	-	-
3	2006年5-8月 および11月	中空円筒プラスチックろ材+津田浄水場急速ろ過池のろ過砂	150	3.6	2日	連続	1.5m	12	96	88	71	52	-	-
4	2006年 9, 10月	同上	300	2.6	2日	連続	1.5m	2	86	81	89	96	-	-
5	2006年10月	同上	600	4.5	1日	連続	1.5m	1	98	72	76	-	-	-
6	2007年7-9月	中空円筒プラスチックろ材+ゼオライト	150	3.5	1日	連続	1.5m	5	97	12	50	24	-	-
7	2007年10月 -2008年9月	軽石	150	4.2	1日	連続	1.5m	13	95	8	74	58	-	-
8	2008年10月 -2009年1月	軽石	600	7.7	0.5日	連続	1.5m	6	97	51	71	88	85	- 69
9	2009年4月 -2009年7月	軽石	600	5.6	0.5日	連続	1.0m	6	98	19	66	62	83	40
10	2006年7月 -2006年11月	アンスラサイト0.6m+ ゼオライト1.0m+津田 浄水場ろ過砂0.1m	500	5.6	0.5日	週数日 (一時期 は連続)	1.8m	9	89	-70	59	-	-	-

除去率は原水と処理水中の濃度から算出した。

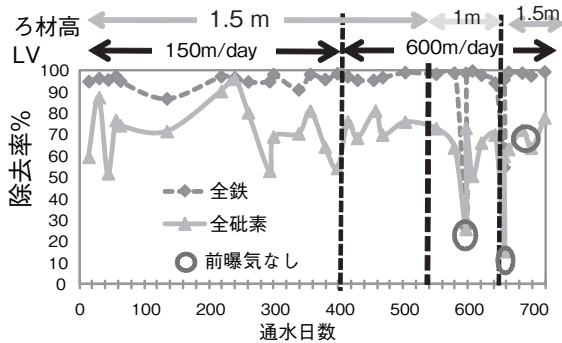


図3 試験7-9およびそれに引き続く試験における全鉄と全砒素の除去率の推移

ろ過塔を原水としている。このため、鉄は貯留タンクの中で空気酸化され、ろ過塔での鉄の生物酸化が起こらなかったと判断している。この試験では砒素除去率も0%となり、生物酸化鉄の存在が砒素の除去に不可欠であることを示している。

2番以降の試験では、すべて新鮮な井戸水をろ過塔に給水して実施した。試験番号2では原水の前曝気を行わずに運転し、試験番号3-10では、前曝気を行ってから運転しているが、前曝気の有無を問わず、鉄は76から98%、除去されている。砒素除去についても9つの試験中6つで70%を超える平均除去率をえた。後に論じるマンガンやアンモニア除去と比べ、鉄バクテリア法における鉄・砒素の除去は容易であるとの結果となった。

なお、原水の前曝気の有無により、ろ過塔内に繁殖する菌種が異なってくると著者らは考える。これは、試験7-9およびそれに引き続いて現在実施中のパイロット試験において、たまたまコンプレッサによる曝気が装置の不調により停止した時の採水分析結果から推察される(図3)。すなわち、この試験期間中、3回のコンプレッサ停止が起こって、一時的にろ過塔に供給される水の溶存酸素(DO)濃度は1mg/L程度に低下した(通常は4-7mg/L程度)。図からわかるように最初の2回の曝気停止時には鉄および砒素除去率がともに大きく低下した(なお、このとき、曝気を再開して1時間後に再採水・測定したところ、鉄および砒素の除去はある程度回復し、鉄バクの活性は保たれていた)。一方、それ以前の試験2ではDO濃度1mg/L程度の曝気を行わない水をろ過塔に供給して鉄と砒素が除去されていた。このことから、試験2の時には低いDO濃度下で鉄を酸化する*Gallionella ferruginea*のような鉄バクがろ過塔で繁殖した優先種であったが、試験8-9では、鉄・マンガンを酸化するのに好気的な条件を必要とする*Leptothrix*等が優先種になっていたために、DO濃度が低下すると生物酸化鉄も生成されず、したがって鉄・砒素共に除去できなくなったと考える。図3に示す3回目のコンプレッサ停止時には、低いDO条件下であるにもかかわらず鉄と砒素は除去されていた。この原因として、たまたまコンプレッサ停止期間が長く、その間にろ過塔内に*Gallionella ferruginea*のような鉄バクが繁殖した可能性が考えられるが、検討課題である。なお、本生物ろ過塔に繁殖している微生物群のPCR-DGGE法による解析が横浜国立大学の鈴木市郎博士によって行われてお

り(竹崎他, 2007)。Leptothrix discophoraやGarionella属の鉄バクが著者らの生物ろ過塔に生息していることがわかっている。

一方, 硝化および特にマンガン除去(ろ過塔内に形成される鉄酸化物へのマンガンの吸着ではなく, マンガンの酸化によるもの)については, 鉄や砒素除去に比べて装置運転条件により問題が起こりやすかった。すなわち, 筆者らの大型カラムによる試験のうち, 硝化率が低かったのは1例(試験6)である。またマンガン除去率が低かったのは5例(試験2, 6, 7, 9, 10)になった。マンガン酸化菌の繁殖には好気的な条件が必要なことから, 試験2でマンガン除去が起こらなかったのは当然であるが, 原水を曝気してから給水した試験6, 7, 9, 10でのマンガン除去の不成立の原因が明らかでない。このため, 原水の水質やろ材条件を制御した室内通水カラム試験でマンガン除去率の観測を行うとともに, XAFSによるマンガン酸化のリアルタイム観測を試行中である。現時点では, マンガン酸化菌は, 鉄を酸化・集積する細菌に比べてろ材上に定着・繁殖し難い, またマンガン酸化についてはろ材上の鉄バクフロックの沈積の有無等の物理化学的な状態が関与する, 等を原因として考えているが, 確定的な知見を得るには至っていない。生物保持ろ材の特性によってマンガン酸化が起こりやすいものと起こりにくいものが存在する可能性も検討中である。

鉄バク法におけるマンガン酸化の機序について, ある種の示唆を与えるのが, 図4に示す試験7-9およびそれに引き続く試験におけるマンガンの除去率の推移である。このときのろ材は一貫して軽石(シャモット)であり, 試験間で変更したのは, 表1に示すようにろ材高とLV, その他表には掲載していないが, 逆洗時に水洗浄に加え空気洗浄を行うようになったこと(試験8以降), そして曝気方式(試験8から落水曝気に代えてコンプレッサによるインライン曝気)である。また, 試験8においてマンガン除去が認められる前に, 正月期間1週間余りの通水停止期間があった。図4から明らかなように, マンガン除去率はこのろ材に通水を開始してから1年を経た試験8になってから急激に増加するが, ろ材高を1mと低くすると除去率は大幅に低下(試験9), ろ材高を1.5mに戻すと再びマンガン除去が行われるようになった(試験9後に引き続いて実施中, データ取りまとめが未完了

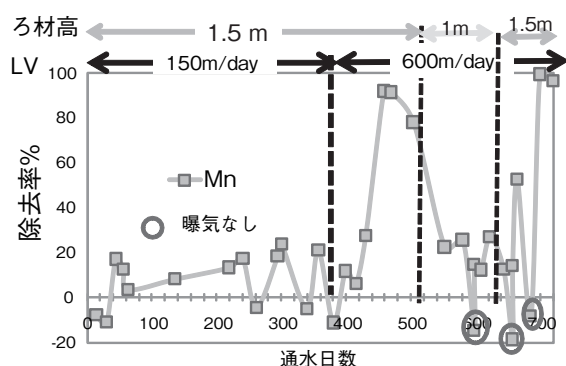


図4 試験8, 9およびそれに引き続く試験におけるマンガンの除去率の推移

なため表1には掲載していない)。この除去率の変動について、著者らは、マンガン除去は、鉄除去が完了して鉄バクフロック（大部分が鉄から成る）のほとんど存在しない層部で起こりやすいためと考えている。たとえば、試験8から追加した空気洗浄による逆洗によって、試験8ではろ過塔下部の沈積物が著しく減少した。すなわち、ろ過塔における鉄除去はろ材高1.5mの時はほぼ中の上までに終了して鉄バクフロックもろ過塔上部に蓄積するが、空気逆洗導入以前は逆洗が不十分で、中の上より下部のろ過塔内にも洗いきれないフロックが残ってろ材表面に沈積した状態であった。試験9ではろ材高を1mとろ層厚を薄くしたために、鉄除去はろ過層の表面から下層部までの間で起こるようになり、鉄バクフロックもろ過層全体で生成されるようになった。試験9より後の試験では、ろ材高を1.5mと試験8と同条件に戻したことで、再度、鉄除去が完了して鉄バクフロック（大部分が鉄から成る）のほとんど存在しない層部が生成された。

一方、試験7の間に、1年をかけてマンガン酸化菌の馴致が行われたという可能性も皆無ではない。ただし、同じ軽石ろ材を用いてマンガン除去が行われなくなった試験9の後、再度マンガン除去が起こり始めるのには1カ月程度しか要しておらず、一度マンガン除去の起こったろ材では、再度除去が発現するのは速やかである。ろ材特性とマンガン酸化についてはなお検討を要する。

また、試験8における最初のマンガン除去上昇の前に運転休止期間があったことから、同様な運転休止を試験9の間に試行したが、マンガン除去率向上の効果は認められなかった。

マンガン除去の起こった試験1と3-5については、中空円筒プラスチックろ材（T社）のものをを用いている。これは後出の小型カラム試験13および21においても用いたろ材であるが、中の下からの水を通水した。試験1は貯留して古くなった井戸水を生物ろ過塔に通水しており、このときの原水のDO値は測定していないものの、貯留中にDO値が上昇しマンガン酸化菌の繁殖する条件になっていたものと推察される。試験3-5では中空円筒プラスチックろ材（T社）と合わせて用いた浄水場のろ過砂は、すでにマンガン酸化菌および硝化菌について馴致されていたので、マンガン除去・硝化の立ち上がり自体が早かった。

3-2 小型カラムのパイロット試験結果

表2に小型カラムのパイロット試験結果を試験条件とともに示す。この試験の目的は簡易なカラムへの手動通水・手動逆洗でも砒素が除去できるか、またマンガン除去（酸化）の起こりやすいろ材とそうでないろ材があるか否か、を明らかにすることであった。

表2の砒素除去率からわかるように、小型カラムにおいては大型カラムのような自動化

表2 小型カラムの処理成績のまとめ

試験番号	ろ材名	通水モード	データの個数	鉄除去			マンガン除去			アンモニア除去			砒素除去		
				発現までの経過日数の最大値	期間中の平均除去率%	期間中の除去率%	発現までの経過日数の最大値	期間中の平均除去率%	期間中の除去率%	発現までの経過日数の最大値	期間中の平均除去率%	期間中の除去率範囲%	発現までの経過日数の最大値	期間中の平均除去率%	期間中の除去率%
11	T 浄水場急速ろ過砂 ¹	調整槽・間歇	5	0	62	11から93	0	66	-3から99	0	51	17から95	0	44	16から89
12	TY 社人工マンガン砂	調整槽・間歇	5	26	46	31から97	0	-12	-111から96	0	7	-57から43	0	38	1から97
13	T 社中空円筒ろ材 ²	調整槽・間歇	5	0	21	56から65	26	9	-16から49	15	21	1から52	15	39	1から79
14	K 社中空円筒ろ材 ³	調整槽・間歇	4	14	54	20から100	26	16	-1から58	26	24	-13から45	14	79	72から87
15	TK 社軽石	調整槽・間歇	4	14	56	18から95	26	21	-4から92	26	17	3から34	14	73	72から73
16	ゼオライト ⁴	調整槽・間歇	4	14	45	15から72	発現せず	7	-11から20	26	17	-9から48	14	72	56から76
17	クラレコール4CG	調整槽・間歇	5	42	43	-2から73	120	22	2から46	120	29	15から48	42	46	-17から95
18	クラレコールSW	調整槽・間歇	5	42	58	19から79	120	23	-11から64	120	8	-25から53	42	2	-63から61
19	ナガオろ材	調整槽・間歇	5	42	62	32から80	120	28	-17から80	120	16	-16から48	?	-26	-188から38
20	中の下-軽石 ⁵	中の下・連続通水	5	原水に鉄なし	-	-	140日までに発現せず	-50	-169から8	99	-228	-341から95	21	61	20から92
21	中の下-T社中空円筒 ²	中の下・連続通水	4	原水に鉄なし	-	-	86日までに発現せず	8	-8から19	86	-357	-948から44	6	33	16から48
22	中の上-TY社ゼオライト	中の上・連続通水	3	原水に鉄なし	-	-	48日までに発現せず	17	9から27	7	79	50から98	25	0	-44から43

* 1 試験3-5, 10で使用したのと同じろ材, * 2 試験3-5で使用したのと同じろ材,

* 3 試験6で使用したのと同じろ材, * 4 試験6, 10で類似のろ材を使用

* 5 試験7-9と同じろ材

した通水や定期逆洗のようなメンテナンスが行われず、処理水もろ過せずに分析に供したにも関わらず、全ての条件で、砒素除去が起こった。ただし、ろ材により物理的なる過性能に差があり、砒素を吸着した鉄バクフロックが処理水中に多く流出すれば砒素除去率は低下する。砒素の平均除去率の低い試験18, 19は主にこの物理ろ過性能の低さによる。試験22は、ゼオライト自体が強い負電荷を帯びているため、水中で陰イオンである砒酸(5価砒素)の吸着が低いことが考えられる。

マンガン除去が全く起こらなかったろ材は、中の下らの水を通水した軽石(試験20)と中空円筒ろ材(試験21)、ゼオライト2種(試験16, 22)である。それ以外の活性炭系のろ材(試験17-18)、砂(試験11, 12)、ケイ酸アルミニウムのろ材(試験19)、大型カラムでの試験で除去がマンガン除去が不成立であったK社中空円筒ろ材(試験14)も、小型カラムでは除去が成立している。

中の下からの水を通水した軽石(試験20)と中空円筒ろ材(試験21)については、ろ過塔における物理ろ過で、通水した水中のマンガン酸化菌量が少ないことが原因である可能性もあり、確定的なことは言えない。すなわち、軽石(試験20)は、ろ過塔の中の下から

の水を給水したとき、140日たっても30%を超えるマンガン除去がおこっておらず、また、大型らカムの試験7-9でも一見してマンガン馴致に1年を要したようにも解釈でき、マンガン除去がどちらかというところにくいろ材とも見える。ただし、別の会社からの軽石(試験15)については、前曝気槽からの水を通水して最高で92%のマンガン除去が起こっている。また、中空円筒プラスチックろ材も、大型ろ過塔(試験1, 3-5)や、前曝気槽からの水を通水した小型カラム試験(試験13)時にはマンガン除去が起こったにもかかわらず、中の下からの水を通水するとマンガン除去が起こらなかった。

ゼオライト2種(試験16, 22)については、中の上や前曝気槽の水を通水していずれもマンガン除去率は低く、鉄バク法におけるマンガン除去にあまり適していない可能性がある。

3-3 鉄バク法における亜砒酸除去メカニズム

結論的に鉄バク法のろ過塔で生物学的に形成された鉄マンガン酸化物は、亜砒酸(3価砒素)を酸化せずに3価砒素のまま吸着できる特異な特性を有しているとみられる。

5価砒素を添加・吸着させた鉄バクフロック中の砒素は時間をおいても5価のままであった。そのため、鉄バクフロック中で5価砒素が還元されることはないと判断された。一方、3価砒素を添加・吸着させた鉄バクフロック(1)-(3)および模擬鉄バク中の砒素の価数は図5に示すようになっていいる。模擬鉄バク以外は砒素の価数は時間とともに変化したが、その傾向から常温鉄バクおよび不活化鉄バクに対しては3価砒素は3価のまま吸着されやすく、凍結乾燥鉄バクでは3価砒素は5価に酸化されて吸着している割合が高いと考えられた。常温鉄バクでは不活化鉄バクに比べて放置時間とともに砒素酸化が進行する度合いが著しいがこれは3価砒素の生物酸化も関与していると考えられる。

別に行った吸着試験では凍結乾燥鉄バクでは常温鉄バクに比べて3価砒素の吸着能力自

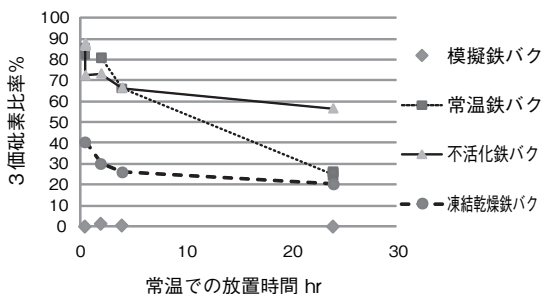


図5 3価砒素を吸着させた鉄バクフロック中の砒素の価数

体も低下していることが判っている。鉄バクフロックを脱水させると、鉄酸化物鉱物に変質し、3価砒素を吸着する特性が低下すると共に、砒素を酸化する能力の高いマンガン酸化物の吸着効果が相対的に高くなることが、原因と考えられた。従って、鉄バク法においては、水分を含む新鮮な鉄マンガン酸化物がたえず生物濾過塔で生成され

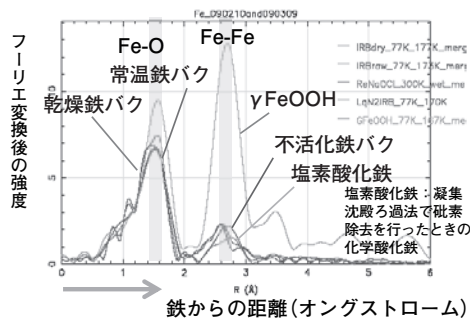


図6a 鉄のK吸収端におけるEXAFS測定結果(動径構造関数化したデータ)

動径構造関数: 標準鉱物 γ -FeOOH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

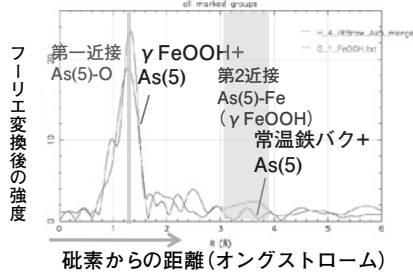


図6b 砒素のK吸収端におけるEXAFS測定結果(動径構造関数化したデータ)

ることで、3価砒素の吸着除去にも優れた特性を発揮すると考えられた。なお、これまでの現場試験の経験から鉄除去がうまくいっている鉄バク法のろ過塔では砒素は除去されるが、マンガン除去が成功していても鉄除去の失敗している鉄バク法のろ過塔では砒素除去は失敗する(表1の試験1)ことが判っている。このことから、鉄バク法砒素除去には、生物の作る鉄酸化物への砒素吸着が大きな役割を果たしていると推定される。

図6に示すのは、EXAFS測定の結果である。鉄バクフロックと塩素酸化鉄とでは、Fe K-edgeのEXAFSでは大きな違いは認められなかった(図6a)。また、過去の研究で γ -FeOOH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(図6b)から、砒素に対する第2近接原子について、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た可能性があると考えている。

4. 結語と今後の展望

筆者らのこれまでの研究では、鉄バク法は、高通水速度で自動化した装置システム条件下で運用する浄水用システムを想定して、大型のカラムに高速通水ポンプと自動逆洗機能を備えたパイロット試験装置を構築し、検討を行ってきた。鉄と砒素に関しては、新鮮な水をろ過塔に給水して鉄の自動酸化を防止すれば、前曝気の有無やろ材の種別その他の運転条件に大きく依存することなく、除去が達成できる。アンモニアおよびマンガン除去には前曝気は必須で、ろ材の種別や馴致期間の通水速度、逆洗方式やろ材高が影響し、鉄や砒素に比して繊細な運転条件の制御が求められる。

一方、筆者らは直径5 cmの亚克力製カラムにろ材を高さ12.5cm程度充てんした小型

カラムにサイホンにより通水するだけの方式でも鉄バク法による砒素除去が可能であることを見出した。このことから、鉄バク法砒素除去は、先進国・途上国を問わず浄水施設として機能するほか、途上国において管井戸単位で適用可能な分散型の水処理システムとしても機能しうる可能性が示された。

なお、X線吸収分光測定結果から、鉄バク法における亜砒酸（3価砒素）除去は、鉄バク菌の作る生物酸化鉄が亜砒酸を亜砒酸のまま吸着するという特異な性質により成立すると考えられた。

謝辞

本研究遂行においては、文部科学省・科学研究費補助金の支援を受けた。ここに記して感謝します。

参考文献

- Fujikawa Y., Yashima H., Minami A., Hamasaki T., Sugahara M.& Honma T. 2008. XANES Analysis of mechanisms of arsenic(III) removal in the reactor colonized by iron bacteria: Arsenic(III) oxidized after sorption ? Proc. IWA World Water Congress, Vienna, 7-12 September 2008.
- T. Hennebel, B. D. Gussemé, N. Boon, W. Verstraete, Biogenic metals in advanced water treatment. *Trends in Biotechnology*, 27(2): 90-98(2008).
- 竹崎潤, 鈴木市郎, 笹田良, 佐藤継久, 武田穰, 小泉淳一, Fe, Mnを含む地下水の生物ろ過による上水処理における微生物群集の構造, 第41回日本水環境学会年会講演集, p.608 (2007)