

浄水製造のための生物学的マンガン酸化反応塔の立ち上げ条件解明
—連続通水条件下での *in-situ* XAFS 測定条件の導出
**Start-up of the biological manganese oxidation reactor for drinking water
treatment**
**- Development of the *in-situ* XAFS measurement technique under
continuous flow**

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

Yoko Fujikawa^a, Yusuke Sugimoto^b, Hajime Iwasaki^b, Ayumi Hashiguchi^b, Yuka Tanaka^b,
Tatsuhide Hamasaki^b, Masataka Sugahara^b, Tetsuo Honma^c, Sayaka Hirayama^c

^a 京大, ^b 大阪産業大, ^c (財)高輝度光科学研究センター

^a Kyoto University, ^b Osaka Sangyo University, ^c JASRI,

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沈積の進行を *in-situ* 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。

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：

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 μg/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。

本方法で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、ある仮説をたてるに至った。

今回の SPring-8 における分析では、この仮説を検討するための XAFS 実験手法の基礎的検討を目指した。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ば

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。

実験方法および結果：

(1) 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）。



(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 1000mg/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 4mg/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 4mg/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 100mg/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。

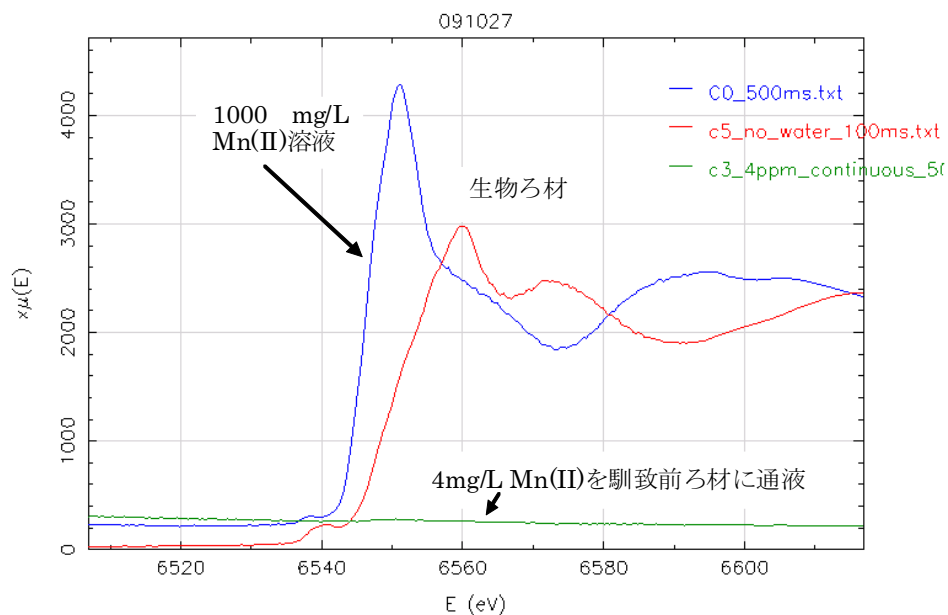


図 1. Mn の K 吸収端 XANES スペクトル

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。

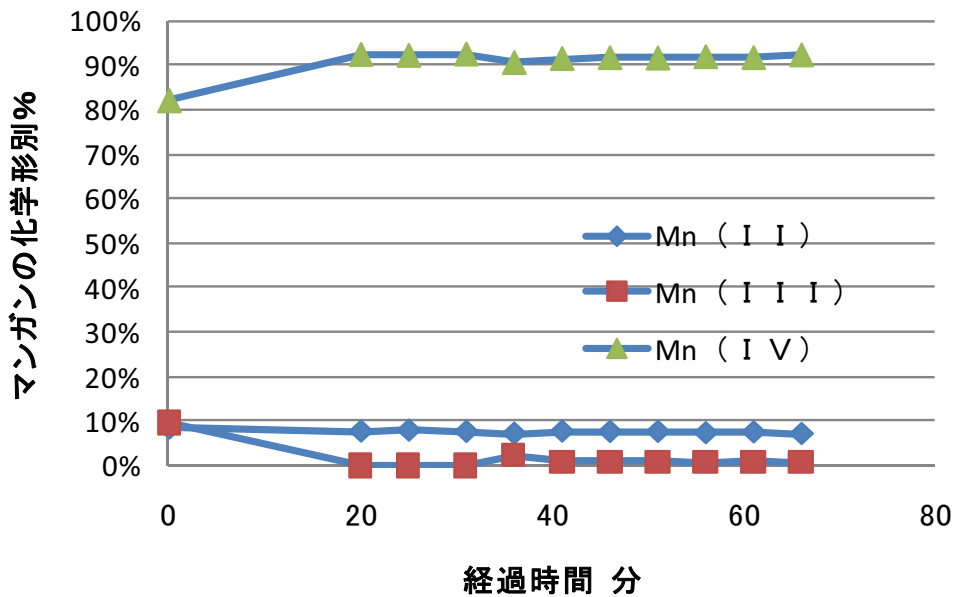


図2. 北郡山浄水場生物ろ材でのマンガン酸化

今後の課題：

ろ材表面に既に沈積したマンガンが少なく、かつ高効率でマンガン酸化が起こっているろ材においてMn(II)溶液を連続通水して界面上でのマンガン酸化速度等を明らかにする。

参考文献：

- [1] 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