

## B-6 高効率鉄バクテリア法による 浄水性能安定化の検討

○南 淳志<sup>1\*</sup>・藤川 陽子<sup>2</sup>・谷 外司<sup>3</sup>・濱崎 竜英<sup>4</sup>・菅原 正孝<sup>4</sup>

<sup>1</sup>大阪産業大学 人間環境学研究科 (〒574 - 8530 大阪府大東市中垣内3-1-1)

<sup>2</sup>京都大学 原子炉実験所 (〒590 - 0494 大阪府泉南郡熊取町朝代西2丁目)

<sup>3</sup>東洋濾水機株式会社 (〒612-8296 京都市伏見区横大路柿の本町12-1)

<sup>4</sup>大阪産業大学 人間環境学部 都市環境学科 (〒574 - 8530 大阪府大東市中垣内3-1-1)

\* E-mail: s06mp24@sub.osaka-sandai.ac.jp

### 1. はじめに

鉄バクテリア法とは、地下水中に生息する様々な種類の鉄・マンガン酸化細菌を、ろ材を充てんしたろ過塔に地下水を通水して繁殖させ、地下水の溶解性2価鉄を3価鉄へ、2価マンガンを3・4価マンガンを生物酸化し、3価鉄、3・4価マンガンを酸化物として菌体上に沈積させ、それらを物理的ろ過により除去する方法をいう。この鉄バクテリア法は、鉄・マンガンの同時除去においては、既に確立された技術である。しかし現在、鉄・マンガン・砒素除去については英国・フランスでパイロット試験が行われ、成功が報告されているものの実プラントの技術としては未成熟である。<sup>(1)</sup> 本法を砒素除去についても確立すれば、日本国内のみならずアジア各国の地下水の砒素汚染問題解決に大きな波及効果がある。

著者らは、研究用井戸において、鉄バクテリア法による地下水の浄化実験を行なってきた。向日市においては2005年度から2007年度（現在も試験中）の三年にわたりパイロット試験を行ってきた。2005年度の平均除去率は、鉄は76±12%、砒素は67±9%であったが、マンガンは除去出来なかった。2006年度については、鉄：95±7%、砒素：73±16%、マンガン：86±23%であった。また、2006年は、川西市にて向日市と比べ砒素・鉄の含有濃度の異なる地下水を用い、向日市よりスケールアップした処理装置で処理効率の比較を行なった。

### 2. 研究目的

2006年度の向日市・川西市の2つの現場試験の結果、マンガン、砒素について処理効率に比較的大きな変動が

見られた。

2006年度の現場試験の結果を詳細に検討した結果、マンガン除去には、運転方式に依存するマンガン酸化細菌の繁殖が大きく関与していること、マンガン砂ろ材（著者らの使用したマンガン砂は貝塚市津田浄水場の砂ろ過池から採取しており、硝化菌を含んでいる可能性がある。）をろ材に用いたことの影響が考えられた。また、砒素除去については、原水中の砒素濃度や・マンガン除去率との相関等が考えられた。

2007年度の向日市の現場試験において、これらのマンガン・砒素の処理性能変動要因について更に、実験的に追及し、解明することが本研究の目的である。

### 3. 実験方法

2005年度の向日市における実験では、地下水を研究用井戸から直接、生物ろ過塔に通水していたものの、ORP値が鉄バクテリアによるマンガン酸化の起こりえる範囲外<sup>(2)</sup>であった。そのため、2006年度・2007年度については調整槽を設置して、落水曝気を行い溶存酸素濃度を上昇させた。ろ過速度は、150～600m/日の範囲で適宜変化させながら試験を行なった。向日市の試験については、ほぼ全期間、連続通水を行っている。ろ材構成は、2005年度は中空円筒プラスチックろ材のみ、2006年度は中空円筒プラスチックろ材+マンガン砂（津田浄水場）、2007年度は中空円筒プラスチックろ材+ゼオライトを使用した。中空円筒プラスチックろ材は、2005年度・2006年度はT社のものを使用し、2007年度はK社のものを使用した。

川西市の実験でも、地下水に前曝気を行い、ろ過速度

は、500m/dayとした。向日市の装置と違い間欠的な通水であった。ろ材構成は、アンストラサイト+ゼオライト+マンガ砂（津田浄水場）とした。

向日市・川西市ともに現場にてpH、ORP、DO、EC、水温の測定を行った。また、溶存2価鉄、残留塩素・遊離塩素（2005年度・2006年度のみ）は向日市でのみ測定した。また、現場にてストリッピング・ボルタンメトリー法を用いて、砒素の存在形態を確認した。

持ち帰った試料中の全鉄・マンガンはICP発光分光分析法により測定した。砒素は、2005年度は水素化物発生原子吸光度法、2006年度は水素化物発生ICP発光分光分析法、2007年度は水素化物発生原子吸光度法・水素化物発生ICP発光分光分析法を併用して測定した。

アンモニア態窒素、硝酸イオン、亜硝酸イオン、色度、アルカリ度、硬度も測定した。

2006年度の向日市・川西市の鉄バクテリアフロック中のマンガンの価数を、高輝度光科学研究センター（兵庫県佐用郡）Spring-8におけるX線吸収微細構造測定により推定した。

#### 4. 結果と考察

##### (1) 2007年度の結果

2007年度の向日市の結果を表-1に示す。

2007年度の現段階までの結果で、2006年度に比べさらに大きく砒素・マンガンの処理性能が変動した。すなわち鉄は9割を超える除去率を安定して得られたが、マンガンは、2006年度と比較して大幅に除去率が低下し、砒素は、54・70日目に著しく除去率が低下した。

表-1 2007年度 向日市 除去率(%)の推移

| 経過日数 | 鉄  | マンガ | 砒素  |
|------|----|-----|-----|
| 21日  | 98 | 6   | 69  |
| 35日  | 98 | 22  | 83  |
| 42日  | 98 | 40  | 未測定 |
| 54日  | 98 | 2   | 21  |
| 70日  | 98 | 17  | 55  |

##### (2) a) マンガンの処理性能の変動実態

2006年度の向日市のマンガンの平均除去率は $86 \pm 23\%$ 、川西市のマンガンの平均除去率は $70 \pm 106\%$ であった。また、2007年度の向日市のマンガンの平均除去率は $17 \pm 15\%$ であった。

2006年度、向日市では平均除去率は8割を超えていたものの、処理性能に変動が見られた。2007年度の向日市の結果は、処理性能が低い上に変動が見られている。2006年度の川西市では、マンガンの処理が行われなかった。この原因については以下で検討する。

##### (2) b) マンガン酸化細菌の繁殖と運転方式の関連

地下水中の2価マンガンは、通常の条件下では自動酸化しない。そのためマンガンを酸化を行うためには、人工的なpH調整・酸化剤添加または生物酸化が必要である。著者らの実験装置では、マンガンを酸化細菌による生物酸化が起こって初めて、マンガンの除去が起こる。

そこで、生物ろ過塔におけるマンガンを酸化細菌の繁殖程度を知るため、2006年度の向日市・川西市の鉄バクテリアフロック中のマンガンの価数測定（X線吸収微細構造測定）を行った。その結果を図-1に示す。

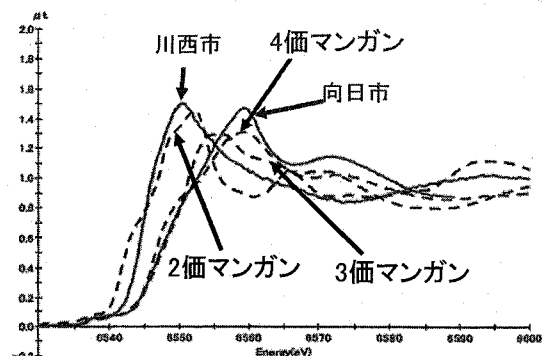


図-1 鉄バクテリアフロック中のマンガンの価数測定

2006年度の向日市の鉄バクテリアフロック中のマンガンは、3・4価のマンガンの混合であり、マンガンを酸化が起こっていた。川西市の鉄バクテリアフロック中のマンガンは、2価のマンガンのみであり、地下水中の2価マンガンの鉄バクテリアのフロックに吸着しただけと推定された。

川西市においては、間欠的な通水であったためにマンガンを酸化細菌が繁殖せず、マンガンを酸化が起こらなかったと考えられる。また、通水停止時に生物ろ過塔内で還元条件が発現し、マンガンのろ材からのマンガンの溶出が起こったものと推察する。

一方川西市では鉄除去率は $75 \pm 41\%$ であり、マンガンを酸化細菌は鉄酸化細菌に対し運転方式により繁殖状況が大きく変化すると考えられた。

##### (2) c) マンガン砂ろ材（硝化）の影響

向日市のアンモニア態窒素・マンガンの除去率について表-3に示す。

表-2 向日市のアンモニア態窒素・マンガンの除去率

|                    | 2006年度      | 2007年度      |
|--------------------|-------------|-------------|
| アンモニア態窒素<br>除去率(%) | $63 \pm 38$ | $23 \pm 21$ |
| マンガ<br>除去率(%)      | $86 \pm 23$ | $17 \pm 15$ |

2006年度は、アンモニア態窒素の硝化と、マンガンの除去の両方が行われた。しかし、2007年度については、その両方が起こらなかった。これに関連し、硝酸の存在下では

マンガン還元が抑制され、マンガン除去効率が4割程度向上したという既報がある。<sup>9)</sup> また、硝酸がマンガン酸化細菌の栄養源として重要であるという可能性も考えられる。

2006年度は、ろ材として硝化菌を含むマンガン砂を使用していた。これにより、生物ろ過塔内で早期に硝化が起こり、これがマンガン酸化菌の繁殖を促して、マンガン除去をの効率化に結び付いた可能性がある。それに対して2007年度は、硝化菌、マンガン酸化細菌共に不十分と考えられる。この原因として、マンガン砂（津田浄水場）を使用しなかったこと。もしくは、2007年度の中空円筒ろ材が何らかの理由で硝化菌の定着を阻害していることが考えられる。

### (3) 砒素の処理性能の変動要因

#### (3) a) 原水中の砒素濃度依存性

原水中の砒素濃度と砒素除去率の相関を図-2に示す。

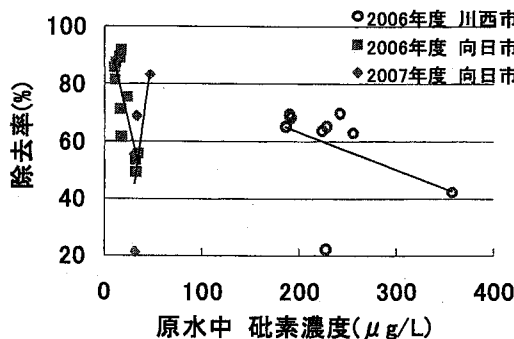


図-2 原水中の砒素濃度と除去率の相関

2006年度の向日市・川西市については高濃度では除去率が低下する傾向が見られたが、2007年度の向日市の結果では、若干ながら高濃度の方が除去率が高くなる傾向が見られた。このことから原水中砒素濃度ではなく、それ以外の要因（装置の逆洗頻度、気温、地下水中の砒素の価数分布）が除去率の変動に大きく寄与している可能性がある。

#### (3) b) マンガン除去率との相関

これまでに、別途行った室内吸着試験により、砒素は価数を問わず4価マンガンの鉱物によく吸着することが分かっていた。また、X線吸収微細構造分析よりマンガン酸化細菌の作る鉱物には4価マンガが含まれるため、マンガン酸化が進めば砒素に対して、マンガンの化学的な吸着除去効果も期待できると考え、そのため、マンガン酸化を促す事で砒素の除去効果も改善されるものと考えてきた。<sup>4)</sup>

マンガン除去率と砒素除去率の相関を図-3にて示す。

2006年度の川西市の結果ではマンガン除去が起こらな

くても、砒素の除去は6割程度が可能である。また、2007年度の向日市の結果では、砒素除去率とマンガン除去率には弱い相関があるようにも見える。実際、表-1にも示したようにマンガン除去率2%に低下した54日目に砒素除去率も21%に低下している。

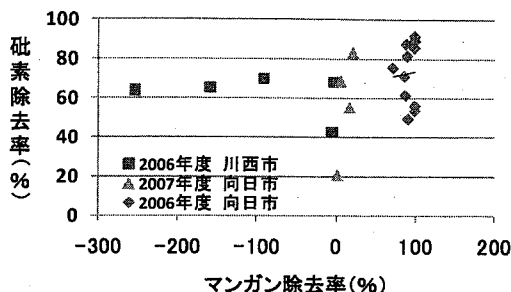


図-3 マンガン除去率と砒素除去率の相関

しかし、マンガン除去率0%で通水も間欠的な川西市で6割の砒素除去率がえられていることを考え合わせると、2007年度の向日市において、砒素除去が一時的に低下した原因がマンガン除去がうまくいっていないことだけで説明できない。

### 5.まとめと今後の課題

鉄バクテリア法におけるマンガン除去については、マンガンの除去率を向上させるには、マンガン酸化細菌が十分に繁殖することが必要である。また、生物ろ過塔内で硝化が起こっていると、マンガン酸化が効率的に起こることが示唆された。

鉄バクテリア法における砒素除去については、砒素除去率は原水中の砒素濃度に依存しない可能性がある。また、マンガン除去が起こっていなくても、砒素除去は可能であった。

硝化性能のあるマンガン砂を現行の生物ろ過塔内に投入し、硝化及びマンガン除去の発現が起こるかを観察中である。また、複数の代替ろ材について現場にて地下水を使用したカラム試験を実施中である。

### 参考文献

- (1) 殿界和夫、『高効率鉄バクテリア法の効果と特長』、第3回世界水フォーラムポスター発表
- (2) Mouchet, P. From conventional to biological removal of iron and manganese in France. Journal of American Water Works Association. 1992 vol. 84(4), 158-167.
- (3) Vandenberghe J., Beer D. DE, Gemonpri R., Van de Sande R. and Verstraete W., Influence of nitrate on manganese removing microbial consortia from sand filters. Water Research. 29(2), 579-587 (1995).
- (4) 南他 鉄バクテリア法による地下水中砒素・鉄・マンガン同時除去 第6回 環境技術学会年次大会 予稿集 P159-160, 2006