

11. オゾン処理によるマンガン有機錯体の生成と浄水処理における挙動

森實 圭二
梅谷 友康
立石 浩之
原 郁夫
宮田 雅典

1. はじめに

マンガン及びその化合物は、産業活動に広く利用されており、公共用水域における監視項目として 0.2mg/L の指針値が設定されている。水道水質についても、着色の観点で 0.05mg/L の水質基準値及び 0.01mg/L の水質管理目標値が設定されているが、何れの基準についても、全マンガンとしての設定値である。

一方、マンガンを浄水処理する際には、原水中のマンガンが電離した 2 価マンガンイオン：Mn(II) が不溶性で安定な 4 価のマンガン酸化物：Mn(IV) へで処理方法が異なり、Mn(IV) の場合は凝集沈澱や砂ろ過により固液分離できるが、Mn(II) では塩素等の酸化剤と反応させ Mn(IV) として処理するのが一般的である。本市の浄水場では、オゾンを利用した Mn(II) の酸化処理を行っている。

化学量論的には、オゾンは Mn(II) をモル等量比で 1 : 1、重量比では $Mn : O_3 = 1 : 0.87$ で Mn(IV) へ酸化するものと考えられ、この反応はオゾンが十分に存在すれば、通常の pH において遅くとも分単位で完了することを実験的に確かめている。したがって、十分な反応時間を設定し、僅かな溶存オゾンが処理水に残留する程度のオゾン注入を行っている本市のオゾン処理では、概ね良好なマンガン処理が可能となっているが、低水温期になると、砂ろ過水で水質管理目標値付近の濃度レベルまでマンガンが濃度上昇する現象が確認されている。

そこで、本現象の発生要因の解明に向け、Mn(II) イオンや単純なマンガン酸化物以外の存在形態として、環境水中の腐植性有機物によるマンガンの有機錯体生成に着目したオゾン処理実験等を行ったので、以下に報告を行う。

2. 調査方法

2. 1 大阪市の高度浄水処理フロー

本市の浄水場における処理フローは、図-1 に示すように、砂ろ過の前後で二段のオゾン処理を配置し、フロー最終段階の塩素消毒直前に GAC 処理を配置している。前段のオゾン（中オゾン）処理では、流入する凝集沈澱水に含まれる溶解性の Mn(II) の不溶化を、後段のオゾン処理（後オゾン）では微量有機物の分解を主たる目的としている。

中オゾン処理プロセスにおけるオゾン注入は、反応槽の末端付近で 0.1mg/L の溶存オゾンが残留するように、原水水質の変化に応じて注入率を可変制御する方式を低水温期に採用し、オゾンの自己分解が大きくなる中-高水温期には、通常の前水水質レベルにおいて 0.7mg/L で一定注入する方式を採用している。中-高水温期の注入率については、当該時期の溶解性マンガンの処理が問題なく行える注入率として、経験的に得られたものである。

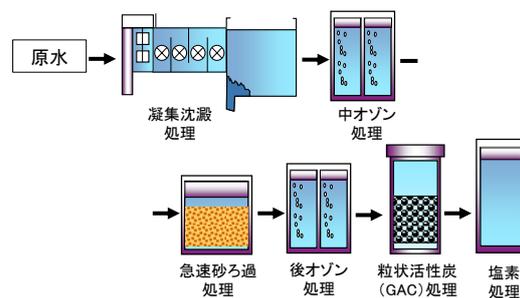


図-1 大阪市の高度浄水処理フロー

2. 2 試薬及び器具

本調査で使用した試薬及び器具は、以下のとおりである。なお、標準原液については、使用の都度、精製水で設定した濃度に希釈して試料水に添加した。

1) Mn(II)標準原液 [1000mg-Mn/L]

和光純薬工業社製の硫酸マンガン(II)五水和物(試薬特級)4.382gを1Lメスフラスコに採り、精製水で溶かして全量を1Lにした溶液をMn(II)標準原液とした。

2) ラジカル捕捉剤 [1M t-ブチルアルコール]

和光純薬工業社製のt-ブチルアルコール7.4gを100mL用メスフラスコに採り、精製水で溶かして全量を100mLとした溶液をラジカル捕捉剤とした。

3) MnO₂懸濁水 [25000mg-MnO₂/L]

林純薬工業社製の粉末状二酸化マンガン(試薬一級)25gを精製水1Lに添加し、十分に攪拌したものをMnO₂懸濁水とした。

4) Cu(II)標準原液 [1000mg-Cu/L]

関東化学社製の硫酸銅(II)五水和物(試薬特級)3.930gを1Lメスフラスコに採り、精製水で溶かして全量を1Lにした溶液を2価銅：Cu(II)標準原液とした。

5) フミン酸溶液 [色度として30440度]

和光純薬工業社製の石炭系フミン酸(化学用)適量を0.1Nの水酸化ナトリウム水溶液1Lで溶解し、そこに塩酸を加えて溶液のpHを7.0に調整した後、GF/Bろ紙でろ過した溶液をフミン酸溶液とした。

6) ろ過用フィルター

メルクミリポア社製で孔径0.2μmのシリンジ接続型フィルター(材質：親水性PTFE)を使用した。

7) ろ過砂充填カラム

長さ1000mm、内径30mm、肉厚2mmの亚克力製パイプに、経年砂(本市浄水場の砂ろ過池で11年間使用したろ過砂を水道水で洗浄したもの)を層厚60cmとなるように充填して作成した。

2.3 オゾン処理実験

ラウンドサイエンス社製WAT-08オゾン発生装置を用いてバッチ式のオゾン処理実験を行った。その際の試料量は5Lとし、0.05mg/L/minまたは0.1mg/L/minの速度でオゾン注入を行った。オゾン処理後の試料水は、エアレーションを行い、溶存オゾンを除去した。

2.4 実施設における溶解性マンガン濃度の調査

溶解性マンガン濃度の調査は、実施設における砂ろ過池(平成26年4月～平成27年3月n=22)及びGAC吸着池(平成26年12月～平成27年3月n=11)で実施した。

2.5 MnO₂による接触酸化実験

実験では、20℃に保った500mL試料水に対して、MnO₂懸濁水2mLを加えて(MnO₂として100mg/Lとなる)十分に攪拌を行い、時間経過に伴う試料水中の溶解性マンガン濃度を調べた。

2.6 ろ過砂充填カラムによる通水実験

水温が30℃付近であった平成28年7月21日から9月15日の期間に、実施設の砂ろ過池の側にろ過砂充填カラムを設置し、これに砂ろ過池の未ろ水を流入させて溶解性マンガン等の挙動を調査した。

図-2は、本調査における実験フローを示したものである。未ろ水については、カラムへの流入前に冷却装置を用いて、水温が概ね10～30℃の範囲となるように適宜設定した。また、カラムへの通水速度は30m/日で一定とした。

2.7 活性炭による吸着試験

精製水を24時間通水したGAC(新炭)を、乾燥器内で乾燥(115℃±5℃で3時間以上)させた後、デシ

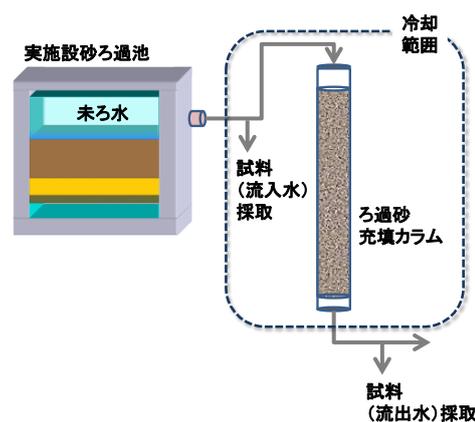


図-2 ろ過砂充填カラムによる実験系の概要

ケータ内で放冷した。この GAC を専用の粉砕機で 30 分間粉砕処理し、得られた粉炭を再度、同じ条件で乾燥及び放冷した。

次に、300mL 用三角フラスコに、試料水 100mL と前述の方法で調製した粉炭を所定量入れ、密栓して振とう機で所定時間（振幅 45mm、回転数 200rpm）振とうし、振とう後の試料水の溶解性マンガン濃度を測定した。

2. 8 分析方法

1) 溶解性マンガン

試料水を孔径 0.2 μ m のフィルターでろ過して得られた、ろ液中のマンガンを溶解性マンガンと定義し、日立ハイテクノロジーズ社製 Z-2000 型フレイムレス - 原子吸光光度計 (FAAS) またはサーモサイエンティフィック社製 X-Series II 誘導結合プラズマ - 質量分析計 (ICP-MS) により濃度を測定した。

2) Mn(II)

精製水中に Mn(II) を添加してオゾン処理した試料水の場合は、残留する溶解性マンガンは Mn(II) のみであるため、Mn(II) 濃度を正確に測定可能なキレート化 - LC-MS/MS 法¹⁾ を適用した。

3. 結果及び考察

3. 1 砂ろ過水のマンガン濃度の推移

本市では、柴島、庭窪、及び豊野の 3 つの浄水場を運用しており、何れの浄水場においても、同じ浄水処理フローを採用している。

図-3 は、本市の豊野浄水場において、平成 24 年度から平成 28 年度までの 5 年間にわたる、砂ろ過水のマンガン濃度の推移を示した結果である。このように、何れの年度も 12 月から 3 月の低水温期にマンガンが μ g/L レベルで検出される事象が確認されており、このことは他の浄水場においても同様であった。

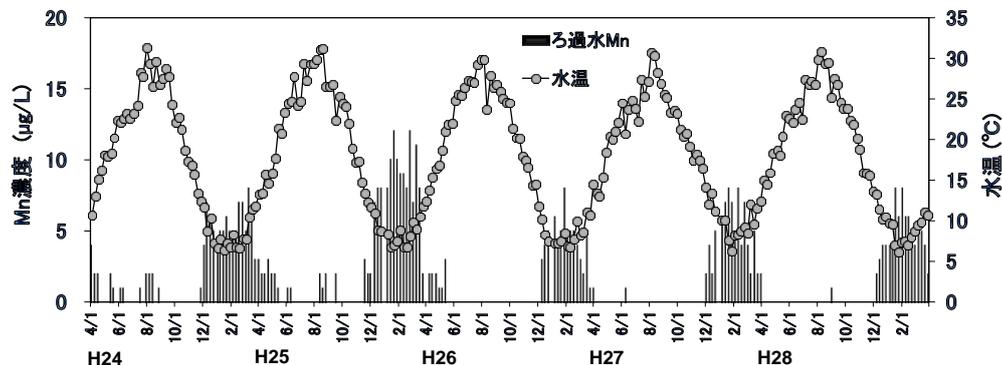


図-3 砂ろ過水の Mn 濃度の推移(豊野浄水場)

3. 2 Mn(II) のオゾン処理における水温の影響

図-4 は、実施設の凝集沈澱水を採取し、そこに Mn(II) を添加してオゾン処理実験を行った結果である。平成 24 年度から平成 28 年度における本市の 3 浄水場原水の水温範囲は 4.9~32.3 $^{\circ}$ C (平均 17.8 $^{\circ}$ C) であったことから、本実験においては、概ね当該水温範囲の上下限及び平均値付近の水温を設定し、オゾン処理時間と Mn(II) 残存率の関係を基に酸化反応の速さを比較した。

実施設において、低水温期にマンガンが砂ろ過水で濃度上昇する要因の一つとして、水温が低下することでオゾンによる酸化反応の速度が鈍化し、溶解性である Mn(II) の一部が砂ろ過水に漏出している可能性が考えられたが、図-4 で示すように水温の違いによる処理性に大きな差はなく、むしろ 4.3 $^{\circ}$ C の試料水の方が、他の試料水より処理速度が速くなる傾向を示している。

オゾンが種々の化合物を酸化・分解する際の反応では、オゾン分子が直接反応する経路のほか、オゾンの分解過程で生成するヒドロキシルラジカルが反応する経路が想定される。Mn(II) のオゾン酸化の反応経路については、オゾン分子によるものであることが von Gunten の報告²⁾ を例に推定できることから、浄水

処理における凝集沈澱水を試料水として、これを確認することとした。

Staehelinらは、オゾン及びヒドロキシルラジカルの反応に関して調査しており、オゾン処理時にラジカル捕捉剤として t-ブチルアルコールを加えることによって、ヒドロキシルラジカルによる酸化・分解が停止することを報告している³⁾。そこで、浄水処理条件と同じ中性 pH 域で Mn(II) のオゾン酸化におけるヒドロキシルラジカルの影響を調査するため、ラジカル捕捉剤を用いたオゾン処理実験を行った。

図-5 は、実施設の凝集沈澱水を使用して、そこに Mn(II) を約 110 $\mu\text{g/L}$ となるように添加した試料水について t-ブチルアルコールを添加した場合とそうでない場合に分け、同じオゾン処理条件で得られた結果である。なお、実験に供した凝集沈澱水中で 1mM の t-ブチルアルコールが有効に機能することについては、かび臭の原因物質の一つでありラジカルによって分解することが一般に知られているジェオスミンを用いて、事前確認を行っている。

凝集沈澱水に添加した Mn(II) は、図中に溶解性マンガンとしてその挙動を示しているが、t-ブチルアルコール添加の有無に関わらず、何れの試料水も処理時間 7.5 分（積算オゾン注入率として 0.75mg/L）までに、概ね同じ傾きで大きく濃度減少した。したがって、Mn(II) のオゾンによる酸化反応の場合は、ヒドロキシルラジカルの関与の可能性は低く、オゾン分子との直接反応によるものと確認できた。

一般に、化学反応の速度は反応温度のほか、反応物質の濃度にも左右されることが知られている。図-4 の実験で、4.3 $^{\circ}\text{C}$ の低水温に設定した試料水の場合を考えると、他の試料水に比べてオゾンの自己分解量が少なくなるほか、実験に供した実施設の凝集沈澱水に含まれるオゾン消費物質による消費速度が低下して、より多くのオゾンが残留したものと考えられる。これにより、低水温であっても、十分に Mn(II) が処理できたものと推察される。

また、Mn(II) とオゾンの反応速度に影響を及ぼす、温度とオゾン濃度の二つの因子の挙動は相反する関係にあることから、実施設における Mn(II) の処理性は、年間を通して大きな差がないものと考えられる。

3. 3 凝集沈澱水のオゾン処理における溶解性マンガンの挙動

図-6 は、精製水に Mn(II) を添加した試料水を 20 $^{\circ}\text{C}$ 、中性 pH 域の反応条件でオゾン処理した結果で、横軸にはオゾン処理時間を、縦軸には Mn(II) 濃度を示したものである。試料水の Mn(II) 初期濃

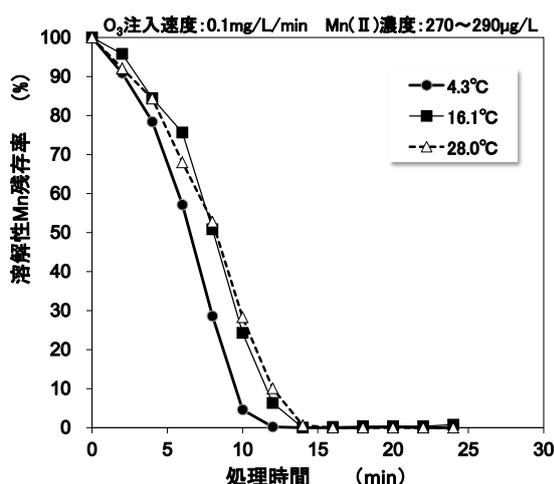


図-4 Mn(II) のオゾン処理に及ぼす水温の影響

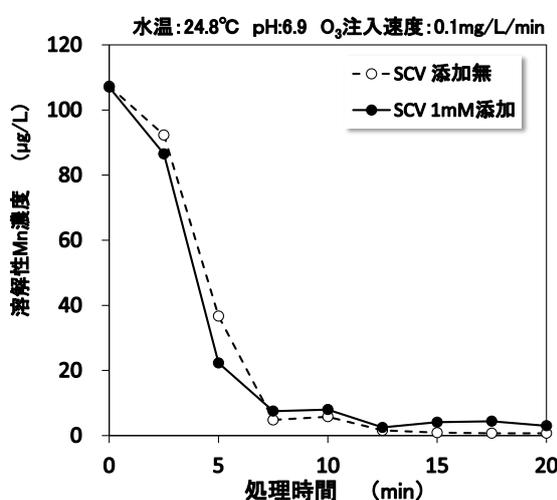


図-5 凝集沈澱水中 Mn(II) のオゾン処理におけるラジカル捕捉剤 (SCV) の影響

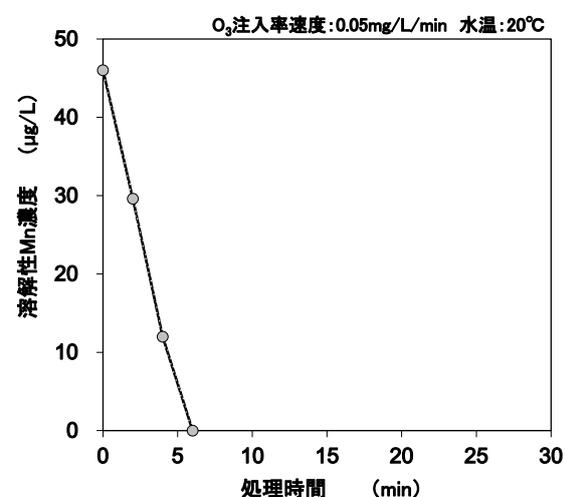


図-6 精製水中 Mn(II) のオゾン処理による挙動

度は、本市の浄水場原水における溶解性マンガン平均濃度の 2.5 倍程度に当たるが、0.05mg/L/min のオゾン注入速度において Mn(II) は顕著に濃度減少し、約 6 分で完全に酸化された。これにより、0.3mg/L 程度のオゾンが消費されることがわかった。

図-7 は中オゾン処理を想定し、実施設の凝集沈澱水を用いてオゾン処理実験を行った結果で、オゾン処理時間と溶解性マンガン濃度の関係を示したものである。精製水中での Mn(II) のオゾン処理結果を示した先の図-6 では、オゾン注入の開始後速やかに濃度低下が始まったが、凝集沈澱水中では処理開始後 5 分程度まで濃度低下が生じていないことがわかる。この結果から、凝集沈澱水にはオゾンとの反応速度が Mn(II) と同等、もしくは Mn(II) より速い物質が存在するものと考えられ、本市浄水場で取水する淀川原水では、これによる中オゾン注入率の増加分を 0.3mg/L 程度見込んでおく必要があることが明らかとなった。

さらにオゾン処理を継続すると、5~10 分の間に顕著な溶解性マンガンの濃度低下が認められたが、10 分以降は、およそ 8 μ g/L で横ばいとなっている。この結果から、オゾン処理した凝集沈澱水には酸化（不溶化）が困難な溶解性マンガンが残留することがわかった。

次に、図-8 は、実施設の砂ろ過池において、未ろ水（凝集沈澱水の中オゾン処理水）及び砂ろ過水中の溶解性マンガン濃度を調査した結果であり、水温との関係を示したものである。また、図-9 は、本調査期間における砂層深度ごとに水温と各砂層深度に至った時点での除去率の関係を示したものである。なお、調査期間内において、淀川原水に含まれる、オゾンとの反応速度が Mn(II) と同等、もしくは Mn(II) より速い物質による消費量を考慮に入れても、Mn(II) を処理するための中オゾン注入率は十分であり、反応時間についても今回実験で検証したレベルを上回る 20 分以上確保されている。

先に述べたように、水温の違いによる Mn(II) のオゾン処理性には大きな差はないものと考えられるが、このように砂ろ過池の未ろ水には年間を通してほぼ同じ濃度レベルの溶解性マンガンが存在することが明らかとなった。これは、図-7 で示した酸化が困難な溶解性マンガンである可能性が高く、水温が 15 $^{\circ}$ C 程度を下回ることで、砂層の最深部にあたる 60cm 地点までで完全に除去できなくなって、砂ろ過水で検出されたものと思われる。

また、砂ろ過水で 5 μ g/L 程度の溶解性マンガンが検出された際に、砂ろ過水のオゾン処理実験（注入速度 0.1mg/L/min、処理時間 15 分）を試みたところ、溶解性マンガンの濃度低下は認められず、単純な Mn(II)

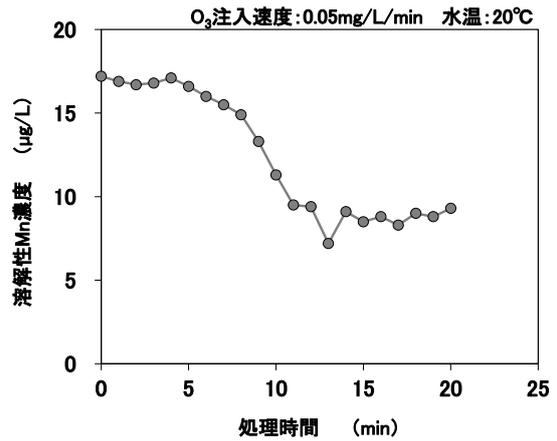


図-7 凝集沈澱水のオゾン処理における溶解性 Mn の挙動

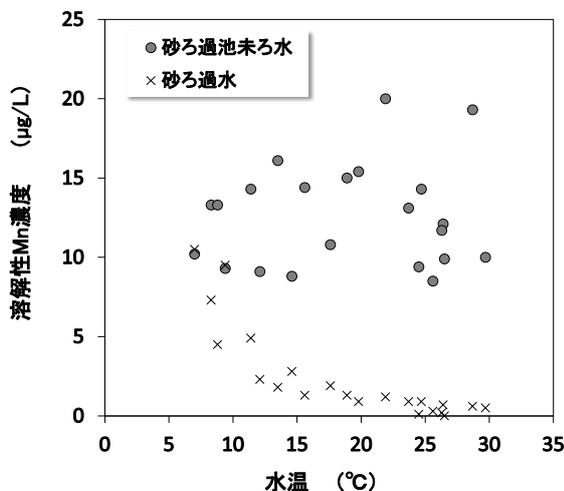


図-8 実施設砂ろ過池における溶解性 Mn 濃度の調査結果

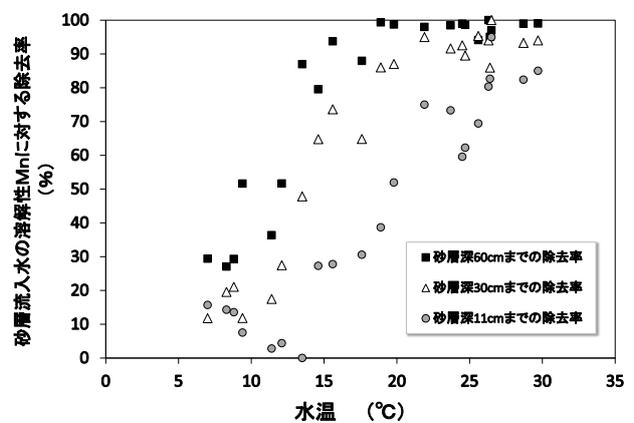


図-9 実施設砂ろ過池における砂層内での溶解性 Mn の挙動

ではないことが確認されている。

3. 4 オゾン処理によるマンガン有機錯体の生成

先に示したように、酸化が困難な溶解性マンガンの存在が明らかになったが、当該マンガンの生成については腐植性有機物が関係している可能性がある。

環境水中には、土壌由来の腐植性物質、あるいは光合成によって生じたプランクトンの分解生成物など多くの有機物が含まれている。このうち、腐植性有機物であるフミン酸やフルボ酸は、分子構造内にあるアルキルや芳香族の炭素骨格上にカルボキシル基、フェノール基、アミノ基、ヒドロキシル基等の官能基が複数存在することが知られており⁴⁾、水中の重金属イオンに配位して錯体を形成することが報告されている⁵⁾⁶⁾。

一方、河川水中に含まれる金属類の存在形態については、幾つかの調査事例がある。尾崎らは、河川水に含まれるマンガンを形態別して定量を行ったところ、有機態のマンガンは検出されなかったと報告している⁷⁾。同様の調査は Benes らによっても行われ、河川水のマンガンは水和された単純な陽イオンであると述べており⁸⁾、マンガンの場合、腐植性有機物と反応した錯体で河川水に存在する割合は、無視できるレベルなのかも知れない。

河川水に存在する溶解性マンガンの大半が水和された単純な Mn(II)であると仮定すると、酸化が困難な溶解性マンガンはオゾン処理によって生成される可能性が考えられる。これまでのところ、腐植性有機物と Mn(II)が存在する状況でオゾン処理を施した場合の反応については未解明な部分が多く、不溶性である Mn(IV)以外の生成物についての報告例は見当たらない。

そこで、市販のフミン酸を用いて、フミン酸存在下における Mn(II)のオゾン処理を試みた。図-10 は、溶解性マンガンが 100 $\mu\text{g/L}$ 程度となるように Mn(II)を添加した実施の凝集沈澱水と、さらにフミン酸溶液を色度として 12 度及び 36 度となるように添加した試料水について、オゾン処理を行った結果である。このように、フミン酸添加濃度の増加に応じて残留する溶解性マンガン濃度が顕著に高くなったことから、Mn(II)はフミン酸の存在によって酸化が困難なマンガン(II)有機錯体(以後、マンガン有機錯体と称す)に変化したものと推察される。

図-11 は凝集沈澱水と、それに Mn(II)を添加し、溶解性マンガンとしておよそ 50 $\mu\text{g/L}$ に濃度調整した試料水について、オゾン処理実験を行った結果である。Mn(II)を添加していない凝集沈澱水では、図-7 で示した結果と同様に、十分なオゾン処理を行っても溶解性マンガンは完全に処理できず、10 $\mu\text{g/L}$ 程度残留した。しかしながら、Mn(II)を添加して溶解性マンガンの初期濃度を高く設定した凝集沈澱水では、5 分以降顕著な濃度低下が見られ、15 分経過した時点でマンガンの定量下限値である 1 $\mu\text{g/L}$ 程度に至っている。

図-11 において、溶解性マンガンの濃度低下が顕著に見られるオゾン注入領域では、Mn(II)のオゾン酸化で Mn(IV)のコロイドが生成するが、これは水中で均一に分散して、残留する Mn(II)を 3 価マンガ

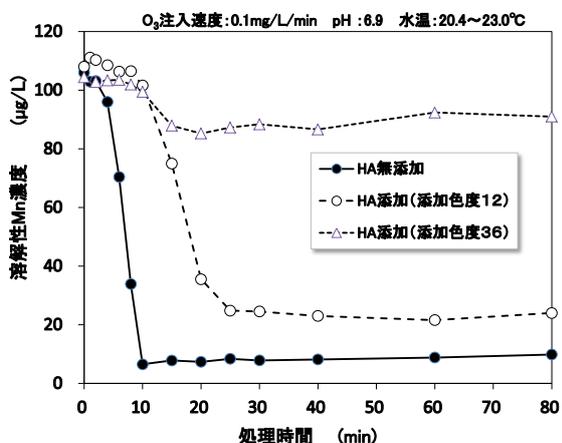


図-10 フミン酸 (HA) 共存下における Mn(II) のオゾン処理実験結果

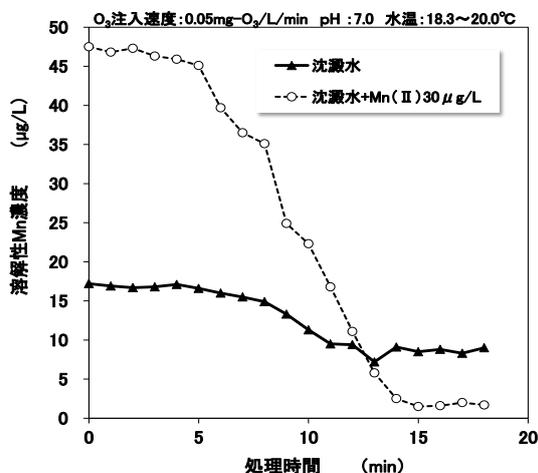


図-11 Mn(II)濃度の異なる凝集沈澱水のオゾン処理実験結果

Mn(III)へ接触酸化する酸化力を有している。また、生成した Mn(III)はオゾン雰囲気ですぐに Mn(IV)に変化し、Mn(II)の接触酸化に寄与することとなる。

Mn(II)の初期濃度が高い試料水の場合、Mn(II)とオゾンの反応初期において Mn(IV)の生成量が多くなるため、オゾンによる酸化以外に Mn(IV)の接触酸化の寄与が大きくなり、Mn(II)の Mn(IV)への酸化が進んで、結果としてマンガン有機錯体と考えられる溶解性マンガンの残留濃度が低下するものと推察されるが、定量的な濃度の収支については未解明である。

次に、図-12は、実施設の凝集沈澱水にフミン酸及び Mn(II)を添加した試料水と、更にこれをオゾン処理した試料水について、MnO₂懸濁水を所定濃度になるように加えて接触攪拌した際の、溶解性マンガン濃度の挙動を示した結果である。オゾン処理していない試料水では、接触時間の経過に伴って顕著に溶解性マンガンは濃度低下しているが、オゾン処理した試料水の場合は明確な濃度低下は認められず、両試料水に含まれる溶解性マンガンの形態が異なることが明らかとなった。即ち、オゾン処理を行っていない試料水では、溶解性マンガンとして Mn(II)がそのままの形態で残留しているため、MnO₂による酸化を受けて、不溶性である Mn(III)に変化したことにより溶解性マンガンの濃度低下が生じ、オゾン処理を行った試料水では、酸化が困難であるマンガン有機錯体が溶解性マンガンとして残留したため、濃度変化しなかったものと推察される。

以上のことから、マンガン有機錯体はフミン酸と Mn(II)を共存させるだけでは生成されず、オゾン処理することによって生成されることがわかった。

図-13は、実施設の凝集沈澱水と、そこに 1000µg/L となるように Cu(II)を加えた試料水について、0.1mg/L/min の注入速度でオゾン処理した際の、処理時間経過に伴う溶解性マンガン濃度の推移を示した結果である。オゾン処理前に Cu(II)を添加していない凝集沈澱水では、5分を過ぎたところから溶解性マンガンの残存濃度は横ばいとなりマンガン有機錯体の生成がうかがえたが、Cu(II)を含む試料水の場合は、10分程度まで顕著な濃度低下が生じ、残留濃度に明らかな差が認められている。

腐植性有機物と重金属イオンの、錯体形成における安定度定数の測定については、幾つかの報告例がある^{9)~12)}。一般には、2価金属イオンが形成する錯体の安定度は、アーヴィング・ウィリアムス系列[Ba(II) < Sr(II) < Ca(II) < Mg(II) < Mn(II) < Fe(II) < Co(II) < Ni(II) < Cu(II)]で知られているように、金属イオンの種類に応じて大小関係がある。本調査において存在を推定しているマンガン有機錯体は、フミン酸のような腐植性有機物がオゾンによって分解する過程で生じた、特定の官能基を有する分解物質と Mn(II)が配位結合して生成するものと考えられる。したがって、Mn(II)より錯体形成における安定度定数が上位にある Cu(II)が多量に共存する試料水では、Mn(II)はフミン酸の分解物質と反応し難くなったため、オゾンによる Mn(IV)への酸化反応が進んで、図-13のような挙動を示したものと推定される。このような実験結果からも、実施設のオゾン処理において、マンガン有機錯体が生成している可能性が裏付けられたものとする。

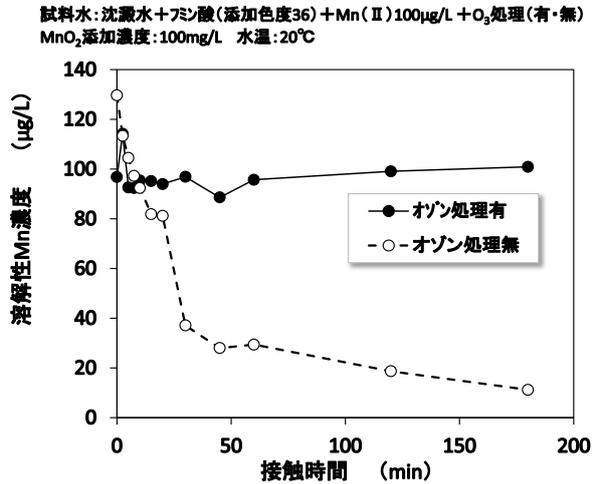


図-12 MnO₂による接触酸化における溶解性 Mn の濃度推移

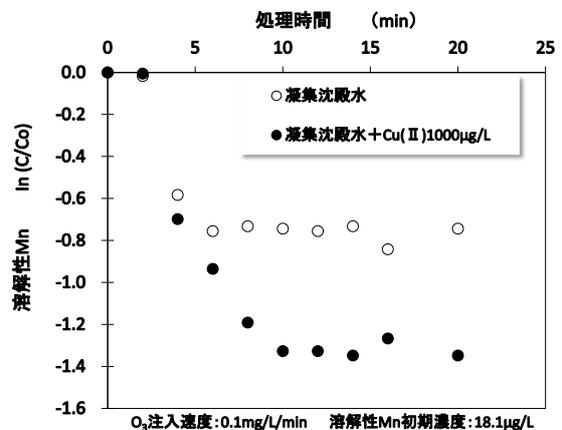


図-13 Cu(II)共存下における凝集沈澱水中溶解性 Mn のオゾン処理実験結果

3. 5 マンガン有機錯体の浄水処理性

3. 5. 1 砂ろ過におけるマンガン有機錯体の処理性

図-14は、水温が30℃付近となった時期に、実施設の砂ろ過池においてろ過砂充填カラムを設置し、ここに砂ろ過池から分岐させた未ろ水を通水して、溶解性マンガンの処理性を調査した結果である。なお、調査期間内においてマンガン有機錯体と考えられる溶解性マンガンのカラム流入濃度は、6.1~21.9µg/Lの範囲であった。

7月21日にカラムへの通水を開始すると、直ぐに溶解性マンガンの顕著な処理性が見られ、通水から起算して7日経過後のカラム流出濃度は、流入濃度のおよそ10%となった。その後の濃度低下は緩やかになったが、13日経過後の8月3日には、溶解性マンガンがカラム流出水で検出されなくなった。また、当該調査期間の水温については、概ね27~29℃の範囲であった。

次に、冷却装置を稼働して、カラム流入水の温度を低下させた。これによる流出水で見る水温の変化は、8月5日の時点で29.3℃であったものが、8月25日までの20日間で11.6℃（調査期間内の最低水温）まで徐々に低下し、それ以降は概ね12~15℃程度で推移した。溶解性マンガンについては、水温の低下に伴って処理性が顕著に悪化し、9月9日以降には流出水と流入水の濃度差がなくなった。

本調査では、溶解性マンガン以外に、微生物の活動指標となるアンモニア態窒素と溶存酸素の挙動についても調査を行っている。このうち、アンモニア態窒素については、カラム流入水で0.03~0.22mg/Lの濃度範囲で推移した。

図-15はその結果で、アンモニア態窒素の残存率及び溶存酸素消費率の推移を示したものである。図-14の結果と対比して見ると、通水開始から水温が27~29℃で維持され、カラムで溶解性マンガンが処理できた期間では、アンモニア態窒素についても処理できている。また、アンモニア態窒素や溶解性マンガンが処理できた期間では、カラム内で溶存酸素が消費されることを確認できた。

微生物の作用を利用した水中の溶解性重金属の処理については、幾つかの報告例があり、マンガンの処理が可能であることについても確かめられている¹³⁾¹⁴⁾。横山らは、試料水から単離した細菌や分解菌のマンガン存在下での培養実験を行い、20℃の環境下に比べて4℃ではマンガンの酸化及び細菌の増殖が著しく低下したことを報告¹⁵⁾しており、マンガンに対する微生物を利用した水処理性に、水温が影響する可能性が示されている。

今回行ったカラム実験では、比較的短期間に水温を大きく変化させ、カラムの生物活性の指標とした溶存酸素やアンモニア態窒素が濃度変化した際に、溶解性マンガンの除去性がこれに応じて変化することを確認できた。加えて、本調査結果以外の事象として、実施設砂ろ過池においては、水温上昇に伴ってTOCの除去性が高くなる（TOC平均低下濃度 水温20℃：0.29mg/L、25℃：0.34mg/L、30℃：0.40mg/L 2012.4~2017.3 n=772）挙動が明らかになっている。以上のことから、砂ろ過によるマンガン有機錯体と考えられる溶解性マンガンの直接的な処理要因は未解明であるものの、生物学的な除去効果については否定できるものではなく、可能性の一つとして推察できるものとする。

3. 5. 2 GAC処理におけるマンガン有機錯体の処理性

図-16は、低水温期に実施設の砂ろ過池で検出されたマンガン有機錯体と考えられる溶解性マンガンが、それ以降の処理プロセスでどのように推移するかを示した結果である。このように、後オゾン処理水では

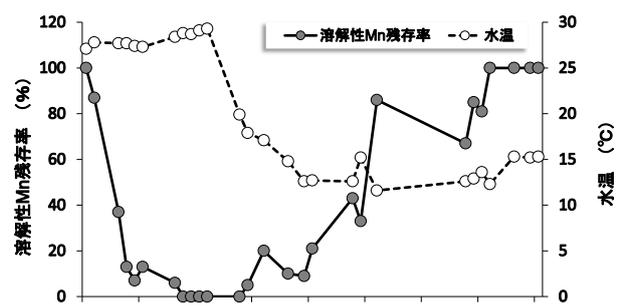


図-14 ろ過砂充填カラムにおける溶解性Mnの挙動

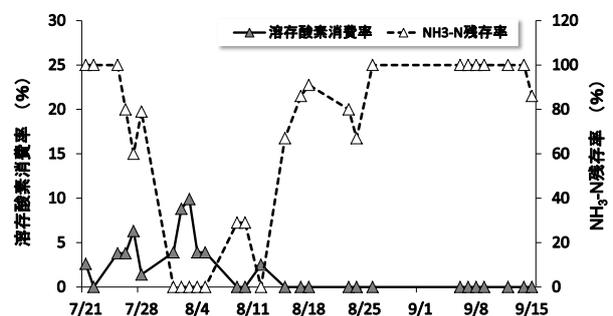


図-15 ろ過砂充填カラムにおけるアンモニア態窒素及び溶存酸素の挙動

概ね濃度変化はなく、後段の GAC 吸着池において、210cm ある吸着層の層深 25cm までに 40%程度濃度低下し、75cm で完全に消失することが確かめられた。ここで示した結果は、平成 26 年 12 月から平成 27 年 3 月の間に 12 回調査した結果を平均して描いたものであるが、個々の調査結果についても濃度推移の傾向はほぼ同じであった。

本市における GAC 処理では、GAC の有する吸着能による処理効果のほか、GAC の前段に後オゾン処理を配することで、生物活性炭 (BAC) としての処理効果も期待できる。

しかしながら、砂ろ過水で溶解性マンガンが検出され、それが GAC 処理へ流入する事象は、BAC の処理機能が低下する低水温期のみを生じることから、その際の GAC 処理における処理要因は吸着能による可能性が推定される。そこで、マンガン有機錯体と考えられる溶解性マンガンの GAC による吸着試験を試みることにした。

吸着試験では、先に示した 図-10 の結果を参考に、実施設の凝集沈澱水 5L を採取し、そこに Mn(II) 標準液及びフミン酸溶液を適量添加した後、これをバッチ式のオゾン処理実験装置により 0.1mg/L/min のオゾン注入速度で 30 分間処理して、試験に供する試料水を作成した。この際、試料水にはマンガン有機錯体と考えられる溶解性マンガンが 65 μ g/L 含まれていることを確認している。

試料水は、三角フラスコ数本に 100mL ずつ分取し、そこに粉碎した GAC (新炭) を 0.1~1.0g の範囲で

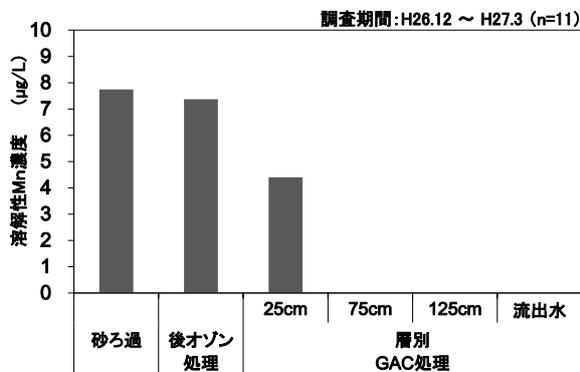


図-16 低水温期の後オゾン - GAC 処理プロセスにおける溶解性 Mn の挙動

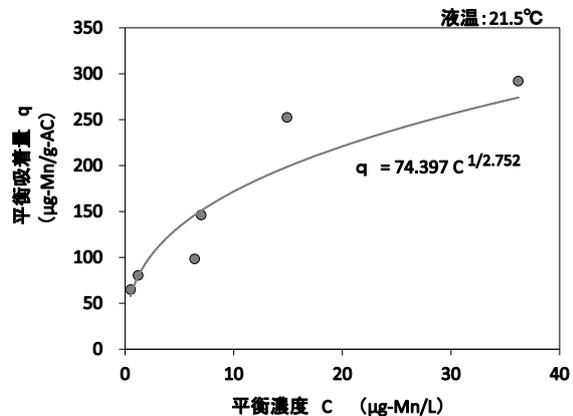


図-17 マンガン有機錯体の吸着等温線

段階的に添加した後、振とう接触を行った。図-17 は、各フラスコの試料水に残留した溶解性マンガンの濃度 (平衡濃度: C) と、添加した活性炭の単位量あたりの溶解性マンガン吸着量 (平衡吸着量: q) の関係を示す吸着等温線である。

一般に、吸着等温線の評価の一つとして用いられる Freundlich の式 $q = aC^{1/n}$ (a, n は吸着定数を表す) では、吸着定数 n の値によって評価が区分され、 $n > 1$ の場合は、吸着剤表面と吸着質の間に吸着を促進させる引力が働いていると判断できる。図中に示したように、本実験で得た n 値はこれに該当するものであることから、マンガン有機錯体と考えられる溶解性マンガンは、GAC の持つ吸着能によって除去できることが明らかになった。

4. まとめ

本調査により得られた知見は次の通りである。

- (1) Mn(II) のオゾンによる酸化反応は、水中に残留するオゾン分子との直接反応によるものであり、実施設におけるマンガン処理では、反応速度に影響を及ぼす、水温と残留オゾン濃度という二つの因子の挙動が相反することから、低水温により反応速度が鈍化する時期であっても、残留オゾン濃度が高くなることで Mn(II) の処理性が確保できている。
- (2) 溶存有機物であるフミン酸と、Mn(II) が共存する状況でオゾン処理を行った場合には、Mn(IV) 以外にマンガン有機錯体が生成されることが推定できた。
- (3) 実施設において、砂ろ過池の未ろ水で検出される溶解性マンガンはマンガン有機錯体であると考えられる。低水温期以外の砂ろ過水で当該物質が検出されない要因として、砂層内で微生物による除去作用を

受けている可能性が推察された。

(4) 低水温期の砂ろ過水で検出されたマンガン有機錯体と考えられる溶解性マンガンは、GAC 吸着池の上層部分で完全に消失する。その除去要因は、GAC の有する吸着能によるものであった。

以上のことから、中オゾン-砂ろ過の目的であるマンガン処理は概ね良好に運用できているものの、低水温期に溶解性マンガンの一部（中オゾン処理の際に生成したマンガン有機錯体）が処理できず、GAC 処理に委ねている状況の詳細が明らかになった。

GAC 処理は、農薬類をはじめ微量有機物の処理を主たる目的としていることから、GAC 吸着能へのマンガン負荷は最小限に抑制することが望ましい。そのためには、中オゾン-砂ろ過による溶解性マンガンの処理条件を、より最適化する必要があり、今回得られた知見は有効に活用できるものとする。

5. 参考文献

- 1) 立石浩之、森實圭二、キレート化-液体クロマトグラフ-タンデム質量分析法によるマンガン（Ⅱ）の定量、日本水道協会関西地方支部第 58 回研究発表会概要集、131-134(2014)
- 2) von Gunten, U. , Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and products formation. *Water Res.* , 37, 1443-1467(2003)
- 3) Staehelin, J. and Hoigne, J., Decomposition of Ozone in Water in the Presence of Organic Solutes Acting as Promoters and Inhibitors of Radical Chain Reactions, *Environ. Sci. Technol.* , 19, 1206-1213(1985)
- 4) Aiken, G. R., McKnight, D. M., Wershaw, R. L. and MacCarthy, P., Humic substances in soil, sediment and Water : Geochemistry, Isolation, and Characterization, Wiley-Intersci. (1985)
- 5) Tipping, E. and Hurley, M. A., A unifying model of cation binding by humic substances, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 3627-3641(1992)
- 6) Boily, J-F. and Fein, J. B., Proton binding to humic acids and sorption of Pb(Ⅱ) and humic acids to the corundum surface, *Chemi. Geol.* , 168, 239-253(2000)
- 7) 尾崎富生、吉村哲彦、奥野年秀、有機体マンガン（Ⅱ）および無機体マンガン（Ⅱ）の分別定量、兵庫県立公害研究所研究報告、19、144-147(1987)
- 8) Benes, P. and Steinnes, E., Migration Forms of Trace Elements in Natural Fresh Waters and The Effects of The Water Storage, *Water Res.* , 9, 741-749(1975)
- 9) Shuman, M. S. and Cromer, J. L., Copper association with aquatic fulvic and humic acids. Estimation of conditional formation constants with a titrimetric anodic stripping voltammetry procedure, *Environ. Sci. Technol.* , 13, 543-545(1979)
- 10) Buffle, J., Greter, F.-L. and Haerdl, W., Measurement of complexation properties of humic and fulvic acids in natural waters with lead and copper ion-selective electrodes, *Anal. Chemi.* , 49(2), 216-222(1977)
- 11) Mantoura, R. F. C., Dickson, A. and Riley, J. P., The complexation of metals with humic materials in natural waters, *Estuar. & Coast. Mar. Sci.* , 6(4), 387-408(1978)
- 12) Wilson, D. E., An equilibrium model describing the influence of humic materials on the speciation of Cu²⁺, Zn²⁺, and Mn²⁺ in freshwaters, *Limnol. & Oceano.* , 23(3), 499-507(1978)
- 13) 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、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、大阪産業大学人間環境論集、9、261-276(2010)
- 14) 小島貞男、生物をつかった除鉄・除マンガン処理、用水と廃水、14 (6)、709-715(1972)
- 15) 横山亜希子、滝玲加、大鐘由加子、八木明彦、尾瀬ヶ原に現れるアカシボと鉄・マンガン酸化細菌、低温科学、70、67-73(2012)