

高濃度マンガン含有地下水の浄化技術に関する研究

久田紀夫・岡室美絵子¹・森下年起・宇田毅²

和歌山県農林水産総合技術センター農業試験場

Studies about the Purification Technology of
the High Density Manganese Component Subsurface Water

Norio Hisada, Emiko Okamuro, Toshiki Morishita and Takeshi Uda

Agricultura Experimen Station
Wakayama Research Center of Agriculture, Forestry and Fisheries

緒 言

田辺市及び西牟婁郡周辺の表層土壌の地質年代は、古第三紀から新第三紀に分類され、一部の地域でマンガン（以下、Mn）含有率の高い層が認められている（経済企画庁総合開発局 1974）。当該地域に位置する田辺市上芳養東山地区は、急傾斜畑が多く、水源に乏しい地域であったが、県営農地開発事業により、造成した圃場が持つ地下水涵養効果を利用することで、緩傾斜の畑と水源を同時に確保した（宇田 2005）。しかし、造成圃場の土壌及び地下水のMnを分析したところ、土壌で2,400ppm、地下水で10ppmのMnを含有していた。これは、土壌の平均的な含有量850ppm（農林水産技術会議事務局 1977）や、地下水の95%が示す値0~0.3ppm（全国簡易水道協議会 2000）に比べて、かなり高濃度である。このような圃場、灌漑用水は、栽培作物へのMn過剰障害が懸念される（青葉 1982, 大沢・池田 1974, 堀口 1987）。

Mnを含有している地下水の浄化について、1960年頃からMn砂を触媒として用いた接触ろ過除Mn法が全国各地の浄水場で行われている（三木ら 1959）。また、農耕地土壌や農業用水の重金属汚染の修復に、従来は主として、物理的、化学的手法が用いられてきた。Mn含有水の処理では、アルカリ剤でpHを9以上にしてMnO₂として沈殿させ、次に酸で中性に戻す複雑な工程とコストがかけられている。近年、化学的手法に代わり、微生物による環境修復技術が試みられている（宮下 2000, 笹木・黒沢 1999）。

そこで、高濃度Mn含有地下水の浄化のため、Mn砂を利用した化学的手法、及びMn酸化菌を利用した生物的手法について検討を行った。また、土壌溶液中Mn濃度は、土壌pHの影響を大きく受けるため（岡林・吉永 1992）、コマツナの幼植物試験により、高Mn含有土壌におけるpH矯正効果について検討した。

材料及び方法

試験1 Mn砂の粒径がMn除去能に及ぼす影響

Mn砂の作成は、「用水の除鉄・除マンガン処理」（産業用水調査会発行）のMn砂作成方法に準じて行った。Mn砂の担体は、粒径が0.5~1mmを細砂区、1~2mmを砂区、5~10mmを砂利区、10~20mmを小石区として、また10~30mmの軽石区の5区を設けた。砂及び石の表面を、MnSO₄-KMnO₄処理によりMnO₂で被覆した。2L容のカラムにMn砂を1L充填し、上部から田辺市上芳養東山地区造成圃場（東山パイロット）の灌漑用水（Mn濃度：7.19ppm）を通水した（第1図）。灌漑用水は、8~20L連続して流し、

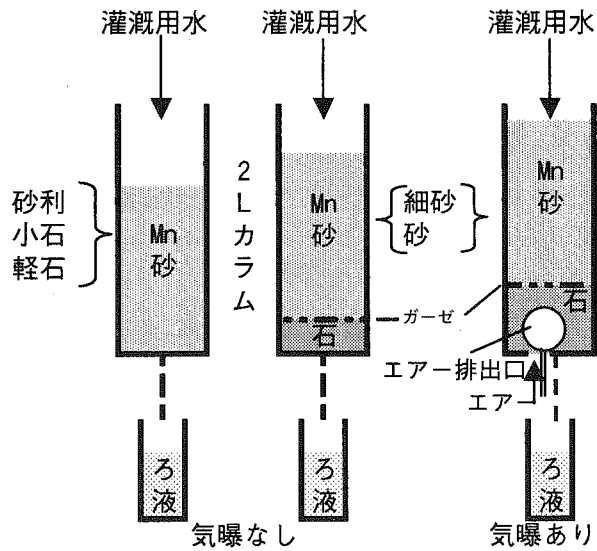
¹ 現在：果樹試験場うめ研究所, ² 現在：那賀振興局産業振興部農地課

ろ過された灌溉用水のMn濃度を測定した。流入速度は第1表のとおりであった。

また、水中Mnイオン除去はMnの酸化反応によることから、気曝処理効果を検討するため、細砂区及び砂区のMn砂充填カラム下部よりエアを送り、同様の試験を行った。エアは、カラムの底にエア排出口（スポンジフィルター）を設置して1.0 L/minの気曝をエアポンプで行った（第1図）。

第1表 各Mn砂の試験条件

Mn砂	粒径 (mm)	カラム充填重量 (g)	流水速度 (ml/sec)	
			気曝なし	気曝あり
細砂	0.5~1	1340	7~8	1.5~3.0
砂	1~2	1310	4~5	3.0~4.5
砂利	5~10	1130	10~12	—
小石	10~20	1170	11~13	—
軽石	10~30	300	11	—

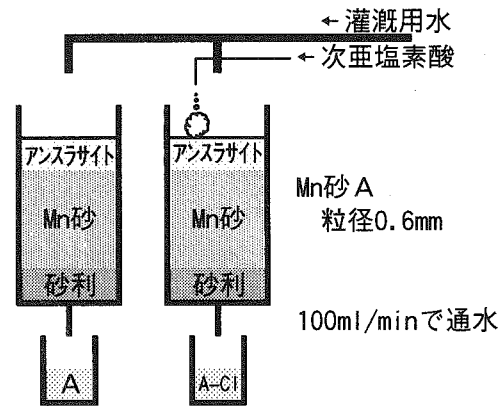


第1図 Mn砂充填カラム

試験2 Mn砂への次亜塩素酸添加がMn除去能に及ぼす影響

供試資材は、市販のMn砂A（粒径0.6mm：株式会社荏原製作所製）を用いた。カラム上層に、ゴミ等をろ過するために、粒径0.6~1.4mmのアンスラサイト（無煙炭を粉碎し粒状にしたもの）を充填した。2L容のカラムに、砂利（320ml）、Mn砂（800ml）、アンスラサイト（400ml）を充填した。

東山パイロットの灌溉用水（Mn濃度：6.60~7.57 ppm）に塩素剤（ジクロロイソシアヌル酸）を添加して、次亜塩素酸濃度を5ppmに調整し、カラム上部から通水した。ろ液をA-CIとしてMn濃度を0.2時間後と24時間ごとに8日後まで測定した。また、次亜塩素酸無処理の区を設け、灌溉用水（Mn濃度：5.82ppm）を通水し、ろ液をAとしてMn濃度を0.2時間後と1時間ごとに12時間後まで測定した（第2図）。



第2図 次亜塩素酸添加Mn砂ろ過試験装置

試験3 培養温度がMn酸化菌のMn酸化能に及ぼす影響

PYG液体培地（第2表）50mlを入れた100ml容三角フラスコにAmerican Type Culture Collection（以下、ATCC）より入手したMn酸化菌（*Leptothrix discophora* SP-6）を接種して、20℃で1週間振とうして前培養を行った。次いで、100ml容三角フラスコに、Mn濃度が10ppmとなるようにMnSO₄を添加したPYG液体培地を50ml入れ、前培養液1mlを接種し、5、10、20、30℃で静置培養を行った。培養2、3、4、5、6、7日後の培地のMn濃度を測定した。

第2表 Mn酸化菌培養PYG液体培地の組成

組成物質名	組成物質質量 (g)
HEPES	3.56
ペプトン	0.50
酵母エキス	0.50
グルコース	0.50
MgSO ₄ · 7H ₂ O	0.60
CaCl ₂	0.07
H ₂ O	1000ml

試験4 培地表面積がMn酸化菌のMn酸化能に及ぼす影響

培地の表面積が約8cm²、約24cm²、約64cm²となるように、50、100、300ml容三角フラスコにMn濃度が10ppmのPYG液体培地を50ml分取し、試験3と同様に前培養液1mlを接種し、30℃で静置培養を行った。培養2、3、4、5、6日後の培地のMn濃度を測定した。

試験5 Mn酸化菌固着木炭の粒径がMn酸化能に及ぼす影響

木炭（粒径0.5~2、2~4、4~6mmの3種類）0.5gとPYG液体培地50mlを入れた100ml容三角フラスコに試験3で用いた前培養液1mlを接種して、30℃で6日間振とうし、固着培養を行った。

続いて、Mn濃度10ppmのPYG液体培地を50ml入れた100ml容三角フラスコに、無処理（固着培養を行っていない）木炭及び固着培養を行った木炭を入れ、30℃で静置培養を行った。培養3、6、9、12日後の培地のMn濃度を測定した。

試験6 高Mn含有土壌における土壌pH及び灌水のMn濃度がコマツナの生育に及ぼす影響

東山パイロットで採取した供試土壌（全Mn：2,400ppm）は、風乾後、2mm目のふるいに通した後、硫酸及び水酸化カルシウムでpHを4.5、5.5、6.5、7.5に調整した。供試土壌は、500mlずつノイバウエルポットに詰め、化成肥料をポット当たりN 25mg、P₂O₅ 25mg、K₂O 8mgとなるように混和した。次いで、MnSO₄を水に溶解してMn濃度を1、2、5、10、20ppmに調整したMn溶液を用いて、土壌水分を最大容水量の60%に調整して、コマツナ種子20粒を播種した。播種後は最大容水量の60%の水分を維持するようにMn溶液を灌水した。ハウス内で23日間（平成16年6月16日~7月8日）栽培した。各試験区におけるコマツナの生重量、作物体のMn濃度及び栽培後土壌の交換性Mn濃度を測定した。

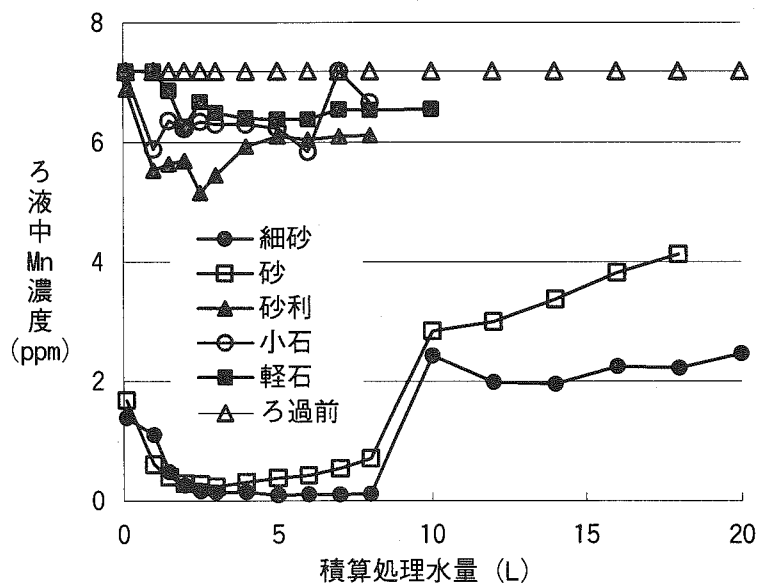
また、低Mn含有土壌（全Mn：600ppm）を用いて同様の試験を実施した。

結 果

試験1 Mn砂の粒径がMn除去能に及ぼす影響

細砂及び砂のMn砂は、処理水量8Lまでは、ろ液中Mn濃度が0.09~1.68ppmと低く推移した。細砂では最小で0.09ppm、砂では最小で0.20ppmにまで減少した。しかし、いずれも処理水量10LでMn濃度が2ppm以上と高くなった。粒径5mm以上のMn砂は、いずれもMn濃度が6ppm程度で推移した（第3図）。

細砂及び砂のMn砂に気曝しながらろ過しても気曝なしと比べてMn除去能は同程度であった。気曝ありで処理水量40Lまで試験したところ、細砂では30L以上で除去能が1ppmと著しく低下し、砂では30Lで除去能がなくなった（第4図）。

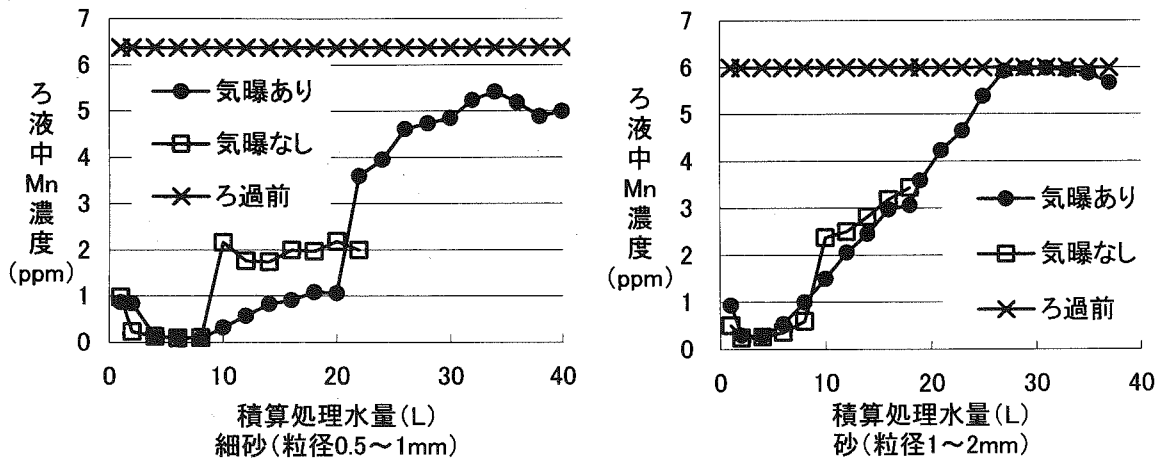


第3図 接触ろ過除MnにおけるMn砂の粒径がろ液中Mn濃度に及ぼす影響

注)ろ過前灌漑用水Mn濃度:7.19ppm

細砂:φ0.5~1, 砂:φ1~2, 砂利:φ5~10, 小石:φ10~20,

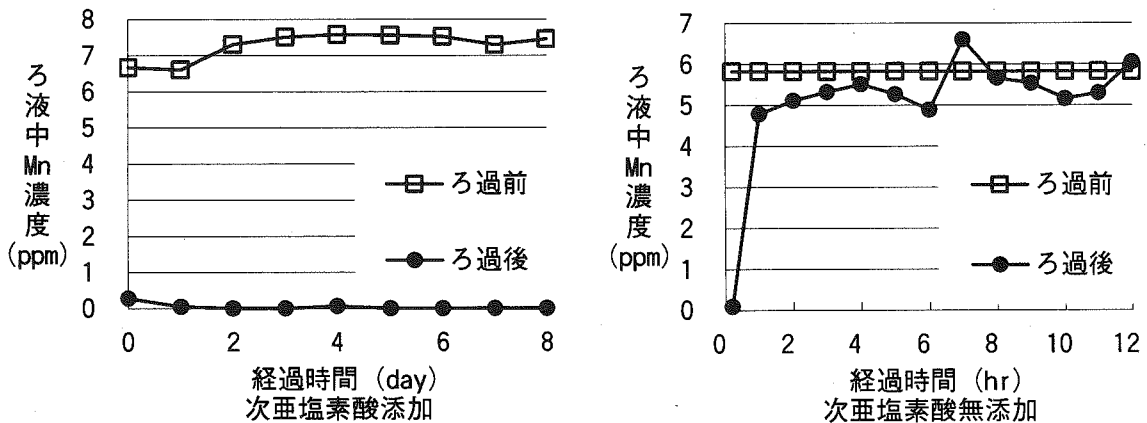
軽石:φ10~30mm



第4図 接触ろ過除Mnにおける気曝の有無がろ液中Mn濃度に及ぼす影響
注) ろ過前灌漑用水Mn濃度：細砂6.37ppm, 砂5.99ppm

試験2 Mn砂への次亜塩素酸添加がMn除去能に及ぼす影響

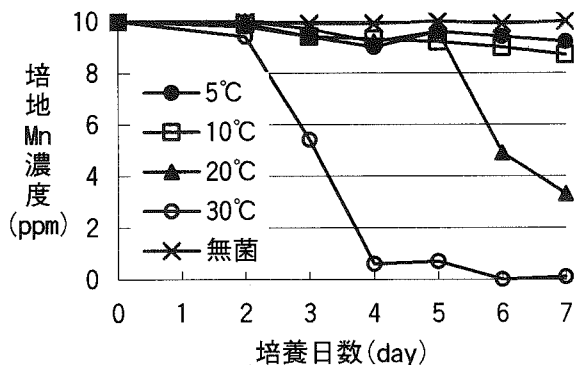
市販Mn砂A (粒径0.6mm：株式会社荏原製作所製) に次亜塩素酸を添加しながら灌漑用水を通水すると、ろ液中Mn濃度は、8日後までほぼ0ppmで推移した(第5図)。次亜塩素酸無添加の場合は、通水0.2時間後では、灌漑用水のMn濃度を5.82ppmから約0.1ppmにまで低下した。しかし、通水1時間以降、Mn濃度は5ppm前後で推移し、Mn除去能は低下した(第5図)。



第5図 接触ろ過除Mnにおける次亜塩素酸添加の有無がろ液中Mn濃度に及ぼす影響
注) 灌漑用水のMn濃度：添加6.60~7.57ppm, 無添加5.82ppm
灌漑用水の流入速度：約100ml/min

試験3 培養温度がMn酸化菌のMn酸化能に及ぼす影響

30℃における培地のMn濃度は、培養2日後以降に低下が始まり、3日後で6ppm程度、4日後以降は0~0.7ppmと低く推移した。20℃における培地のMn濃度は、5日後以降に低下が始まり、6日後に約5ppm、7日後に約3ppmとなった。しかし、5及び10℃では、7日後でもMn濃度の低下は、僅かであった(第6図)。

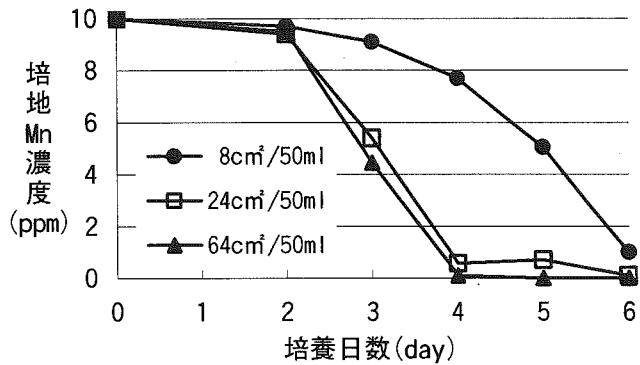


第6図 培養温度がMn酸化菌のMn酸化能に及ぼす影響
注) Mn濃度が10ppmの液体培地にMn酸化菌を接種し各温度で培養後、濃度を測定。

試験4 培地表面積がMn酸化菌のMn酸化能に及ぼす影響

培地表面積が24及び64cm²/50mlでは、培養2日後以降に培地Mn濃度の低下が始まった。培地Mn濃度は、培養3日後に5ppm程度、4日後以降には0~0.7ppmと低下した。

培地表面積が8cm²/50mlでは、培地Mn濃度の低下時期は、他区と同様であったものの、低下速度が他区に比べて遅く、培地Mn濃度は、培養3日後で約9ppm、4日後で約8ppm、5日後で他区の3日後と同じ約5ppm、6日後で他区の4日後以降と同様に低くなった(第7図)。

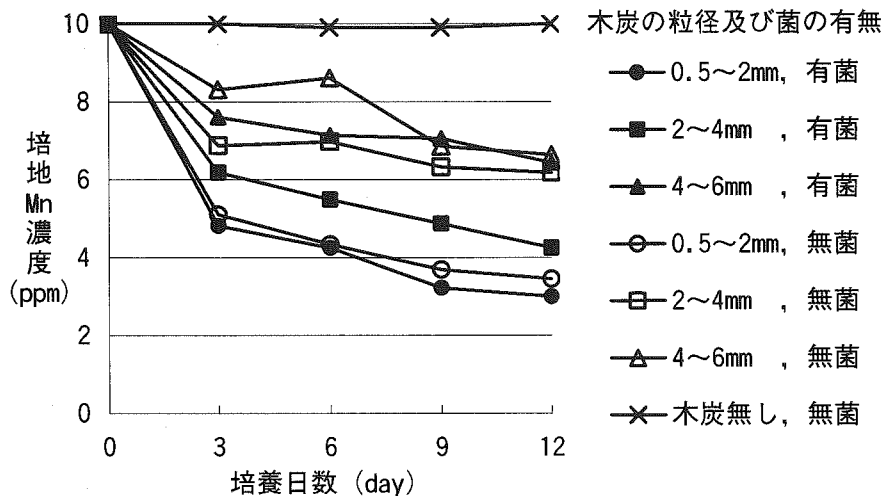


第7図 培地表面積がMn酸化菌のMn酸化能に及ぼす影響
注) Mn濃度が10ppmの液体培地にMn酸化菌を接種し30℃で培養後、濃度を測定。

試験5 Mn酸化菌固着木炭の粒径がMn酸化能に及ぼす影響

Mn酸化菌を固着させた木炭を用いた場合、培地Mn濃度は、培養12日後に0.5~2mmでは約3ppmに、2~4mmでは約4ppmに、4~6mmでは約6ppmまで低下した(第8図)。

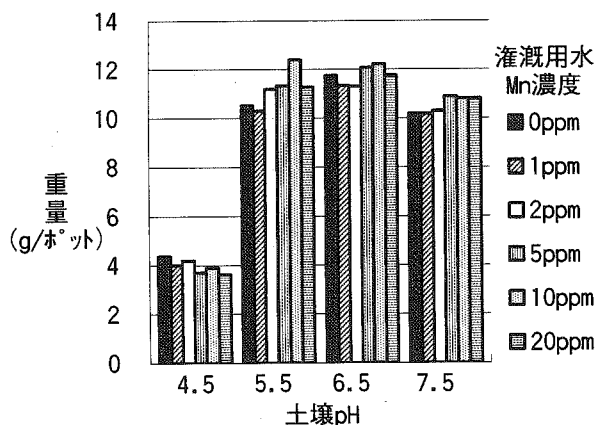
無処理の木炭を用いた場合、培地Mn濃度は、木炭投入後から低下し始め、投入12日後に0.5~2mmでは4ppm程度に、2~4及び4~6mmでは6ppm程度まで低下した(第8図)。



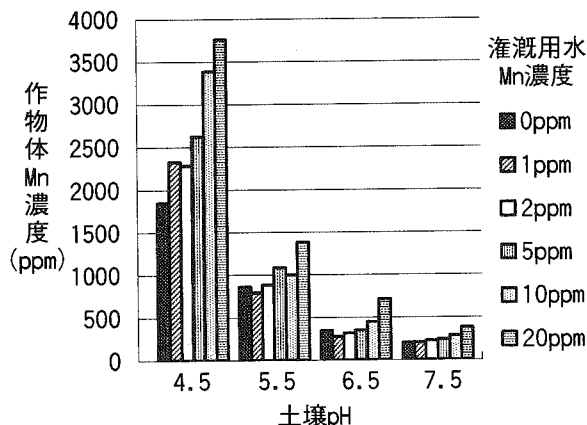
第8図 Mn酸化菌固着木炭の粒径がMn酸化能に及ぼす影響
注) Mn濃度が10ppmの液体培地に木炭を入れ30℃で培養後、濃度を測定。

試験6 高Mn含有土壌における土壌pH及び灌水のMn濃度がコマツナの生育に及ぼす影響

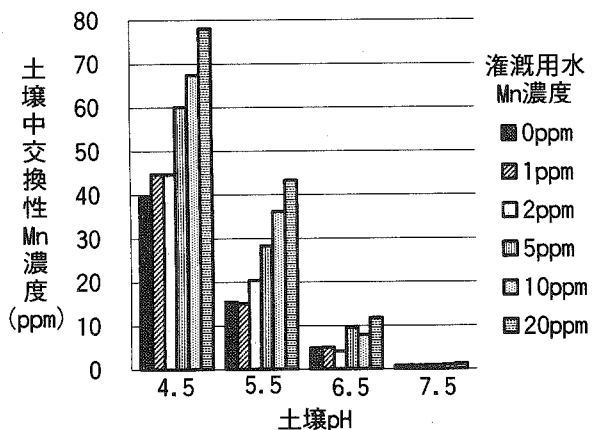
高Mn含有土壌におけるコマツナの生育は、土壌pH4.5で約4g/ポット、pH5.5, 6.5, 7.5で10~12g/ポット程度であり、土壌pHによる差はみられたが、いずれのpH区においても灌水のMn濃度による差は見られなかった(第9図)。達観でも過剰障害の症状は見られなかった。コマツナの作物体Mn濃度は、土壌pHが低いほど、また、灌水のMn濃度が高いほど高くなった。土壌pHが4.5では、灌水のMn濃度が0ppmでも、作物体Mn濃度が1,000ppmを超えた。また、土壌pHが5.5では、灌水のMn濃度が5ppm以上で、作物体Mn濃度が1,000ppmを超えた(第10図)。土壌中交換性Mnは、pHが低くなるほど、灌水のMn濃度が高くなるほど増加した(第11図)。



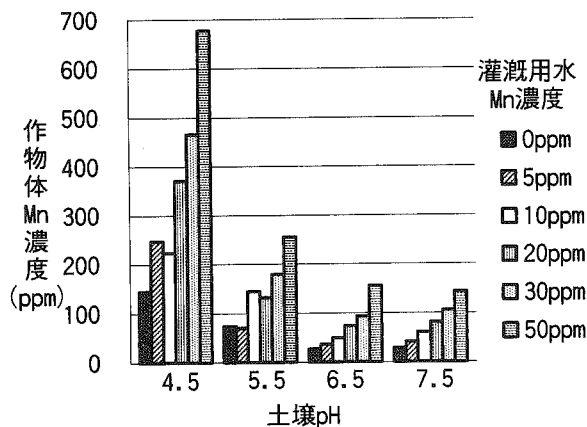
第9図 土壌pHと灌水Mn濃度がコマツナの重量に及ぼす影響
注) 土壌全Mn濃度：2,400ppm, 重量：生重量



第10図 土壌pHと灌水Mn濃度がコマツナの作物体中Mn濃度に及ぼす影響（高Mn土壌）
注) 土壌全Mn濃度：2,400ppm



第11図 土壌pHと灌水Mn濃度がコマツナ栽培跡の土壌中交換性Mn濃度に及ぼす影響
注) 土壌全Mn濃度：2,400ppm



第12図 土壌pHと灌水Mn濃度がコマツナの作物体中Mn濃度に及ぼす影響（低Mn土壌）
注) 土壌全Mn濃度：600ppm

また、Mn濃度が低い土壌（全Mn：600ppm）を用いて同様の試験を実施したところ、Mn濃度が高い土壌と同様に、コマツナの作物体Mn濃度は、土壌pHが低いほど、また、灌水のMn濃度が高いほど高くなった。しかし、土壌pHが4.5で灌水のMn濃度が50ppmであっても、作物体Mn濃度は1,000ppmを超えなかった（第12図）。

考 察

本試験での接触ろ過除Mnは、粒径5mm以上のMn砂ではほとんど効果が無く、2mm以下のMn砂では灌漑用水のMnを除去できたことから、接触表面積が多い方がMn除去能が高かった。しかし、2mm以下のMn砂においても、処理水量の増加とともにMn除去能が低下した。これは、ろ材表面の4価Mn [MnO(OH)₂]が、2価Mn [Mn(HCO₃)₂]（Mnイオン）を酸化触媒することで、3価Mn [MnO₂・MnO]になり酸化触媒機能が不活化し、Mnイオンの除去能が持続しないためである（高井・中西 1987）。



また、酸化作用を補助するため通気ろ過を行ったが、気曝によるMn除去能の持続効果は見られなかった。

三木ら（1959）は、4価MnがMnイオンを吸着して生じた3価Mnの4価Mnへの再生酸化剤として次亜塩素酸が有効としている。そこで市販Mn砂充填カラムに、次亜塩素酸を添加しながら灌漑用水を通水したところ、Mn除去能が失活することなく、連続的に灌漑用水のMnを除去できた。次亜塩素酸を添加しない場合は、処理水量の増加とともにMn除去能が低下した。このことから、Mn砂のMn除去能の安定、維持には、灌漑用水への次亜塩素酸の連続的な添加が必要である。

しかし、白川・我孫子（2001）は、次亜塩素酸濃度が5ppmでレタスに生育障害が生じると報告しており、本試験の連続式塩素再生接触ろ過除Mn法においては、Mn除去後の灌漑用水の次亜塩素酸濃度が約5ppmであるため、Mn除去した灌漑用水へのチオ硫酸ナトリウムの添加や日光の照射などを行い次亜塩素酸を除去する必要がある。

一方、微生物によるMnの除去が、小島（1972）により報告されている。また、Mn酸化菌の生育、Mn酸化機能について研究がなされている（笹木ら 2002）。そこで、Mn酸化菌（*Leptothrix discophora* SP-6）のMn酸化能の効率的発現条件について検討を行った。ATCC（Mn酸化菌の入手先）の菌株特性表では、同菌の増殖最適温度は20℃であるが、本試験におけるMn酸化菌が水中Mn濃度を低下させる最適温度は、5～30℃の範囲では30℃であった。20℃以上では、Mn酸化能が認められたものの、10℃以下では、Mn酸化能が非常に低かった。このことから、水温が低い場合は、加温または、Mn砂を用いた連続式塩素再生接触ろ過除Mn法などの化学的浄化を組み合わせる必要があると考えられた。

また、培地表面積／培地容積が0.16cm²/mlでは、Mn酸化能の発現時期は0.48cm²/ml以上と同時期であったが、Mn酸化の初期速度は0.48cm²/ml以上に比べて遅いため、効果的なMn除去を行うには、十分な空気接触面の確保が必要である。

笹木ら（2004）は、Mn酸化カビの効果発現に炭素繊維への固着が有効であるとしている。そこで、本試験では、Mn酸化菌の木炭への固着について検討した。粒径の小さい木炭の方が、粒径の大きい木炭に比べてMn除去能に優れたが、これは粒径の小さい方が、体積当たりの表面積が大きいため吸着能も高くなると思われた。また、木炭のみでもMn除去が見られる。しかし、高井・中西（1987）は、多孔質による接触ろ過法では、処理水量の増加とともに細孔が埋まり効果が持続しないとしており、木炭のMn除去機能は一時的なものと考えられた。

酸性土壌では、土壌中交換性Mnが増加して、作物がMnを過剰吸収することにより、生育障害を引き起こすことが報告されている（橋本 1982）。本試験では、Mnの過剰障害は認められなかったが、コマツナの作物体Mn濃度は、土壌pHが低いほど、また、灌漑用水のMn濃度が高いほど高くなった。高Mn含有土壌では、土壌pHが4.5及び、5.5で、灌漑用水のMn濃度が5ppm以上の場合、作物体Mn濃度が1000ppm（多くの作物において過剰領域とされる濃度（農林水産技術会議事務局 1977））を上回った。このような条件下で作物の栽培を行うとMn過剰障害が懸念されるため、東山パイロットにみられるような高Mn含有土壌では、土壌pHを6.5以上に保つ必要があると考えられた。

摘 要

田辺市及び西牟婁郡周辺でMn含有率の高い土壌及び地下水が認められている。このような高Mn含有土壌において高Mn灌漑用水を用いた栽培では、作物へのMn過剰障害が懸念される。

そこで、高濃度Mn含有地下水の浄化のため、化学的浄化としてMn砂の利用、生物的浄化としてMn酸化菌の利用について検討を行った。また、高Mn含有土壌におけるpH矯正効果について検討した。

- 1) 高濃度にMnを含有している灌漑用水のMn除去は、次亜塩素酸を用いた連続接触ろ過除Mn法により可能であるが、Mn除去後の灌漑用水の次亜塩素酸除去が必要と考えられた。
- 2) Mn酸化菌の利用については、水温が20℃以上であれば灌漑用水のMn除去の可能性はあるが、水温が10℃以下では酸化能が低く加温または連続接触ろ過除Mn法との組み合わせが必要と考えられた。
- 3) Mn酸化菌を用いて灌漑用水のMnを効率的除去するには、空気接触面積を広くする必要がある。

- 4) 高Mn含有土壌及び高Mn灌漑用水で作物を栽培する場合は、土壌pHを6.5~7.5に維持するとともに、灌漑用水のMn濃度を低くすることで、Mn過剰障害を回避できると思われる。

引用文献

- 1) 宇田毅. 2005. 小規模地下ダムにおける簡易ろ過システムの提案. 農業土木学会誌. 73 (7) : p 565 ~ 568.
- 2) 経済企画庁総合開発局. 1974. 表層地質図—平面的分類図—. 土地分類図.
- 3) 農林水産技術会議事務局. 1977. 植物の金属元素含量に関するデータ集録.
- 4) 青葉幸二. 1982. 果樹のマンガンを吸収と体内挙動. 植物と金属元素. 博友社. 東京. p 167~212.
- 5) 大沢孝也・池田英男. 1974. そ菜の重金属過剰障害に関する研究 (第3報). 園芸学会雑誌. 43 (3) : p 260~266.
- 6) 堀口毅. 1987. 培養液および植物体中の過剰マンガンをに対する耐性の種間差異. 日本土壌肥科学雑誌. 58 : p 708~712.
- 7) 三木暉一郎ら. 1959. マンガン砂によるマンガンの除去法について. 昭和34年度第10回全国上下水道研究発表会講演概要集. p 76.
- 8) 宮下清貴. 2000. 有害化学物質のバイオレメディエーション. 微生物の資材化・研究の最前線. ソフトサイエンス社. 東京. p 301~313.
- 9) 笹木圭子・黒沢邦彦. 1999. マンガン酸化菌を含む土壌によるバイオレメディエーション. ノーステック財団 一般研究奨励事業 研究成果報告書.
- 10) 笹木圭子ら. 2002. Removal of Manganese(II) Ions from Water by *Leptothrix discophora* with Carbon Fiber. Materials Transactions. Vol43. No11. p 2773~2777.
- 11) 笹木圭子ら. 2004. Removal of Manganese(II) Ions from Aqueous Neutral Media by Manganese-Oxidizing Fungus in the Presence of Carbon Fiber. Biotechnology and Bioengineering. 03-348. p1~8.
- 12) 岡林俊宏・吉永憲正. 1992. 高pH土壌におけるナスのMn過剰症とその対策. 高知県農業技術センター研究報告. 1 : p 49~56.
- 13) 橋本武. 1982. 酸性土壌と作物生育. 養賢堂. 東京. p 40~51.
- 14) 高井雄・中西弘. 1987. 用水の除鉄・除マンガ処理. 産業用水調査会. 東京.
- 15) 白川隆・我孫子和雄. 2001. 水耕栽培における大腸菌の消長と制御技術の開発. 野菜・茶業試験場研究報告. 16 : p 135~146.
- 16) 小島貞夫. 1972. 生物を使った除鉄・除マンガ処理. 用水と排水. 14 (6) : p 59.
- 17) 全国簡易水道協議会. 2000. 水道統計. 平成12年度統計.