

飲料水製造における生物処理の適用

Application of Biological Treatment for Drinking Water Production



(環)技術部 計画第4課 松 下 滋
Sigeru Matusita
(環)技術部 計画第3課 隅 晃 彦
Akihiko Sumi

In the midst of increasing interest in drinking water, demand for quality water is getting severeness. Since conventional water production systems for refreshing drinks employ chemical treatment, the product water does not satisfy consumers' fervent demand for palatable water. Thus study for improved water treatment was conducted in response to the "Guideline for Quality Indication of Mineral Waters" recently published by the Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries. As a result, biological filtration using iron bacteria proved rapid and effective for removal of iron and manganese contained in ground water.

まえがき

近年水道水の質の低下が話題になっており、国民の水に対する関心、中でも「おいしい水」への要求が高まっている。このような中、食生活における水への嗜好も高級化しつつあり、わが国におけるミネラルウォーター消費量はこの数年急激な伸びを示している。

わが国は昔から良質な水源に恵まれていたため、近代水道の普及した20世紀になってからも水の味が問題にされることは少なかった。しかし産業の発展と生活様式の変化に伴う水道水源の悪化により、異臭味等の問題が発生するようになってきた。

こうした「まずい水」の改善に当たり、まず「おいしい水」とは何かとの問いかけに答え、厚生省は1984年に「おいしい水の要件」を発表した。その内容を第1表に示す。更に同省では、水道水質の改善のため国際的な動向及びこれまで規制の無かった化学物質を含めた見直しが行われた。その結果新水質基準が1993年度中に施行される予定である。また農林水産省は1990年、「ミネラルウォーター類(容器入り飲用水)品質表示ガイドライン」を設定した。このガイドラインは、水道水の高品質化に対応する形で、食品としての飲料水の品質を明確化させたものである。この内、ミネラルウォーター類の分類を第2表に示す。

最近、市販の清涼飲料水の中にも天然水または自然水を原材料としていることをうたった商品が増えているが、上記ガイドラインの制定によりその品質の分類は明確なものとなった。近年の消費者の自然志向の高まりは更に増すものと考えられ、原水の質はますます重視されると予想される。このため、その処理方法についても今後はより自然な方式が求められるものと思われる。

このような情勢に鑑み従来の飲料水処理プロセスにおける除鉄・除マンガン処理に関して見直しを行った結果、より自然的方法として鉄バクテリアを利用した生物処理に着目し、その検討と確認テストを実施したのでここに報告する。

1. 地下水の処理

「おいしい水」や「ミネラルウォーター」が脚光を浴びる以前から、地下水は飲料水として広く用いられてきた。これは、地下水が次に示すような優れた特長を有しているためである。

- ・土壌中で浄化されており、安全性が高い。
- ・CO₂及びミネラルが溶け込んでおり、味が良い。
- ・水温及び水質が安定している。

一方、地下水は土壌の性質によっては次の欠点を持つことがある。

- ・鉄、マンガンを多量に含み、金気や渋みが付いたり赤水、黒水が出ることもある。
- ・侵食性の遊離炭酸を多量に含み、金属類を溶出させる。
- ・バクテリア類が存在する。

このため飲料水として地下水を用いる場合には鉄及びマンガンの除去が必要な場合が多く、このような場合、清涼飲料水等の製造プロセスにおいては除濁及び除鉄、除マンガンと殺菌を組み合わせたプロセスが一般的に用いられて来た。

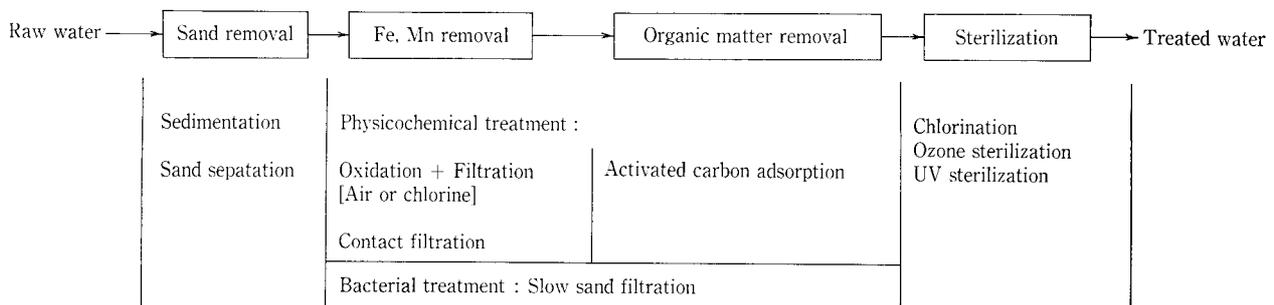
次に従来法における鉄、マンガンの除去機能について記載する。

第1表 おいしい水の要件
Table 1 Requisites for palatable water

	Requisites for palatable water	Drinking water standards
Total solids	30~200 mg/ℓ	≤ 500 mg/ℓ
Hardness	10~100 mg/ℓ	≤ 300 mg/ℓ
Free carbonate	3~ 30 mg/ℓ	—
Potassium permanganate consumption	≤ 3 mg/ℓ	≤ 10 mg/ℓ
Threshold odor	≤ 3	Not abnormal
Residual chlorine	≤ 0.4 mg/ℓ	≥ 0.1 mg/ℓ
Water temperature	≤ 20 °C	—

第 2 表 ミネラルウォーター類 (容器入り飲用水) の分類
 Table 2 Classification of mineral (bottled) water

Classification	Raw water	Applicable treatment
<Natural water> Natural water Natural mineral water	Ground water collected from specific water sources Ground water collected from specific water sources and containing inorganic salts dissolved during residence or passage in underground Mine water Mineral spring water, etc.	Limited to filtration, settling, and heat sterilization
<Mineral water> Mineral water	Water collected from the same source as natural mineral water	In addition to filtration, settling, and heat sterilization, following treatment are allowed. Adjustment of minerals Aeration Ozone sterilization UV sterilization, etc.
<Bottled water> Bottled water or drinking water	Water suitable for drinking Pure water Distilled water Surface water or river Tap water, etc.	Treating method is not limited



第 1 図 地下水の処理における基本フロー
 Fig. 1 Basic flow diagram of underground water treatment

1. 1 地下水の処理

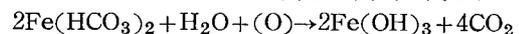
地下水は一般に遊離炭酸を含み、溶存酸素をほとんど含まないという特長を持っている。このような条件下では、鉄、マンガンはイオンとして溶存する場合が多く、これらは 2 価の重炭酸第 1 鉄 (Fe(HCO₃)₂)、重炭酸マンガン (Mn(HCO₃)₂) の形態をとるものと考えられている。地下水の処理においては、第 1 図に示すような方式が採られる。特に小規模の簡易水道及び製造工場用としては、その合理性により物理化学処理 (特殊濾材等による接触濾過) が多く利用されている。

1. 2 除鉄、除マンガン処理

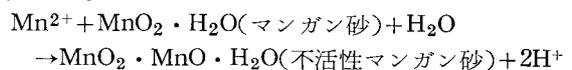
1. 2. 1 物理化学的な方法

地下水中に溶解している鉄、マンガンイオンはそのままでは除去できないため、一旦酸化剤により酸化して固形物として析出させた後濾過により除去するという方法が採ら

れている。そのうち鉄の酸化反応は次式で表される。



鉄の酸化剤は溶存酸素で十分であるが、マンガンは中性付近では Mn²⁺ として安定しており、容易には酸化されない。このため、触媒作用のある濾材 (マンガン砂等) と酸化剤を併用して効率的に酸化を行う接触濾過と呼ばれる方法が広く用いられている。酸化剤としては酸素よりも強力な次亜塩素酸ソーダ等がよく用いられる。その反応は次式で表される。



この方法だと、マンガンに対しても良好な除去性能が期待出来る。なお、活性を失ったマンガン砂は原水中の過剰塩素によって連続的に再生される。本法は当社でも実績の多い方式である。

第 3 表 緩速ろ過法と接触ろ過法の比較
Table 3 Slow sand filtration and contact filtration

Method	Applicability to the guideline		Taste	Removability		Filtration rate (LV)	Required area	Remarks
	Natural water	Mineral water		Fe	Mn			
Slow sand filtration	Aerated	×	○	○	○	5~6 m/d	Large	
	Non-aerated	○	○					
Contact filtration	Oxidation by air	×	△	○	○	Several tens ~200 m/d	Small	It is questionable whether this filtration with chemical treated media falls under a category of filtration prescribed in the guideline
	Oxidation by chlorination	×	×	×	○	○	Several tens ~200 m/d	Small

1. 2. 2 生物学的な方法

古くから用いられて来た緩速ろ過法において、地下水中の鉄及びマンガンが除去されることが知られている。この緩速ろ過法は原水を 5~6 m/d の速度で砂層に通すだけの簡便な水処理法であるが、砂層上に生じる生物膜（微生物の集団）の作用によって濁質はもとより有機物、アンモニア、細菌類、更には臭気まで除去することが出来ることが分かっている。

微生物による除鉄、除マンガンの機構には、水中に存在する鉄バクテリアが関与しているものと考えられている。

まず、水中の鉄、マンガンは鉄バクテリアの菌体中に取り込まれ、固定される。この菌体がろ層中に捕捉されるため、同時に鉄、マンガンも除去される。なお鉄バクテリアとは、水中の第 1 鉄化合物を水酸化第 2 鉄として菌体の内部または外部に沈積する性質を持った細菌類の総称である。

鉄バクテリアをその栄養形態によって分類すると、次のようになる。

独立栄養型（真性鉄バクテリア）： Fe^{2+} を Fe^{3+} に酸化することによりエネルギーを得て炭酸同化を行うタイプで、化学合成菌（*chemosynthetic microbe*）に分類される。*gallionella* がこれに該当する。

従属栄養型（擬似鉄バクテリア）：鉄を沈積する作用はあるが、そのエネルギーを炭酸同化に利用しないタイプで、栄養源として他に有機物が必要である。鉄の酸化は無生物的に起こるものと解される。*crenothrix*, *leptothrix* 等、大部分の鉄バクテリアはこちらに該当する。

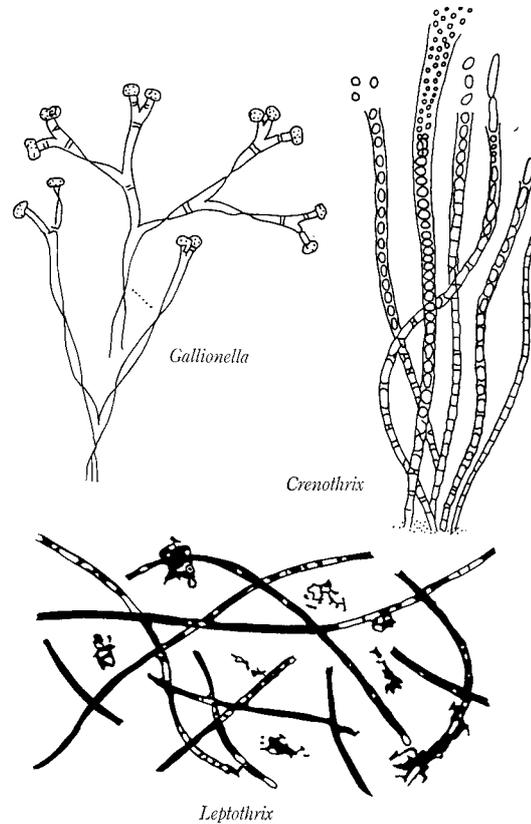
鉄バクテリアの一例を第 2 図に示す。

2. 清涼飲料水等の水処理

2. 1 従来法の検討

前述の通り、近年消費者が興味を示しているミネラルウォーター、ナチュラルウォーター等はその名称で販売若しくは製造に用いる場合、その水源だけでなく処理方法も先のガイドラインによって制約を受けることとなる。従って、殺菌を除く前処理として許容される処理方法は次の通りである。

ナチュラルウォーター：ろ過、沈殿



第 2 図 代表的な鉄バクテリア
Fig. 2 Typical iron bacteria

ミネラルウォーター：上記の他複数の原水の混合、ミネラル調整、曝気

これ以外の処理法は使えないことになる。なおここで言うろ過とは、「珪藻土、活性炭等を使用した基本的なろ過及び微生物を除去できる程度の膜ろ過までの範囲」である¹⁾。従来の物理化学処理は、人工的な特殊ろ材の使用や塩素酸化を行っているため自然的な処理とは言い難い。参考として従来法の適用可否と特長を第 3 表に示す。

2.2 処理方式の決定

2.1より、自然的な処理方法としては古くから利用されている緩速汚過が適していることが分かる。しかしながら、本方法は広大な敷地を要することから国土が狭く地価の高いわが国ではその経済性において大きな問題があり、その実施には困難が伴う。この問題は、汚過速度の遅さ故に広大な汚過面積を必要とすることから生じている。よって、この緩速汚過における生物膜による鉄、マンガンの除去という特性を維持したままで汚過速度を急速汚過程度に上げることが可能であればこの問題を解決することが出来る。

以上を基に、今回、緩速汚過の処理機能を応用してその汚過速度を高速化した際の性能確認テストを行った。この結果を次章に述べる。

3. 実験

3.1 実験内容

深井戸水を原水とし、2種類の生物膜汚過装置を用いて鉄・マンガンの除去性能をテストした。

3.1.1 装置概要

写真1にテスト装置を示す。

1) 汚過器

テストに用いた2種のカラムを第3図に示す。

・複層汚過

アンストラサイト及び砂を汚材としている。空隙率の大きいアンストラサイト層に鉄バクテリアを繁殖させ、砂層にてバクテリアの流出を防止する。

・BCF (Bio Contact Filter) (当社登録商標)

汚材に球状・多孔質の無機質焼成品を用いた生物膜汚過装置で、微生物保持能力が高く、空隙率が大きいことから高効率の処理が行える。

2) 通水方法

フローシートを第4図に示す。

地下から汲み上げられた深井戸水は、砂を除かれた後原水槽に導かれる。原水槽には散気管が設けてあり、DO (溶存酸素) の調整が可能である。原水はポンプにて各カラムに送られ、汚過される。この際、薬品類は一切使用しないものとする。

なお複層汚過、BCF、共通水は重力式で行っているが、複層汚過については圧力式のテストも実施し、影響の有無を調査した。

3.1.2 条件

1) 原水水質 (平均)

- ・鉄 : 0.07 mg/l
- ・マンガン : 0.06 mg/l

2) 目標水質

- ・鉄 : <0.05 mg/l
- ・マンガン : <0.01 mg/l

水道水の現行水質基準は共に 0.3 mg/l 以下であるが、新基準ではマンガンについて 0.05 mg/l 以下に設定された。(快適水質項目としては 0.01 mg/l 以下)

3.1.3 実験項目

1) 分析項目

- ・主項目 : 鉄, マンガン
- ・追加項目 : 濁度, 色度, SS, 一般細菌, 大腸菌群

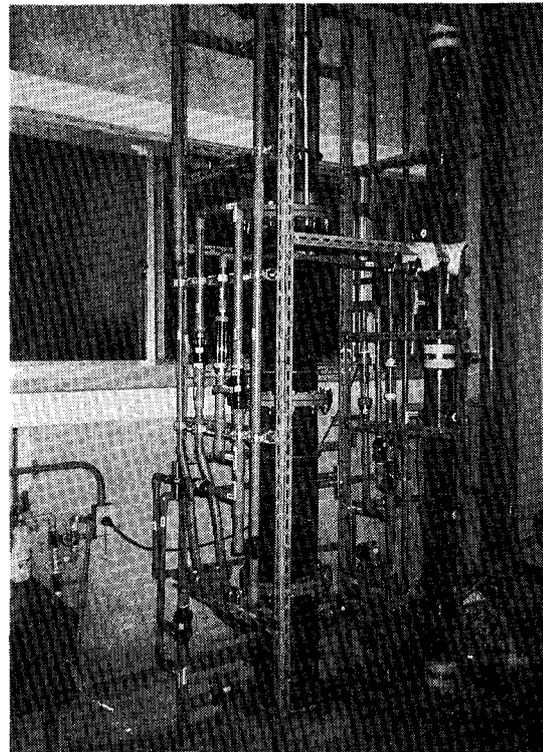


写真1 テスト装置
Photo. 1 Test unit

2) 確認事項

- ・最適DO (溶存酸素)
- ・最適LV (汚過速度 : 処理水量 / 汚過面積)
高効率の処理を目指し、汚過速度の上限を確認する。
- ・最適逆洗条件
運転の自動化のため、装置の逆洗についてテストする。
- ・通水停止の影響
飲料水製造工程においては、生産上の都合により断続運転または長期停止も予想されるため、このことが汚過器の性能に及ぼす影響についてテストする。

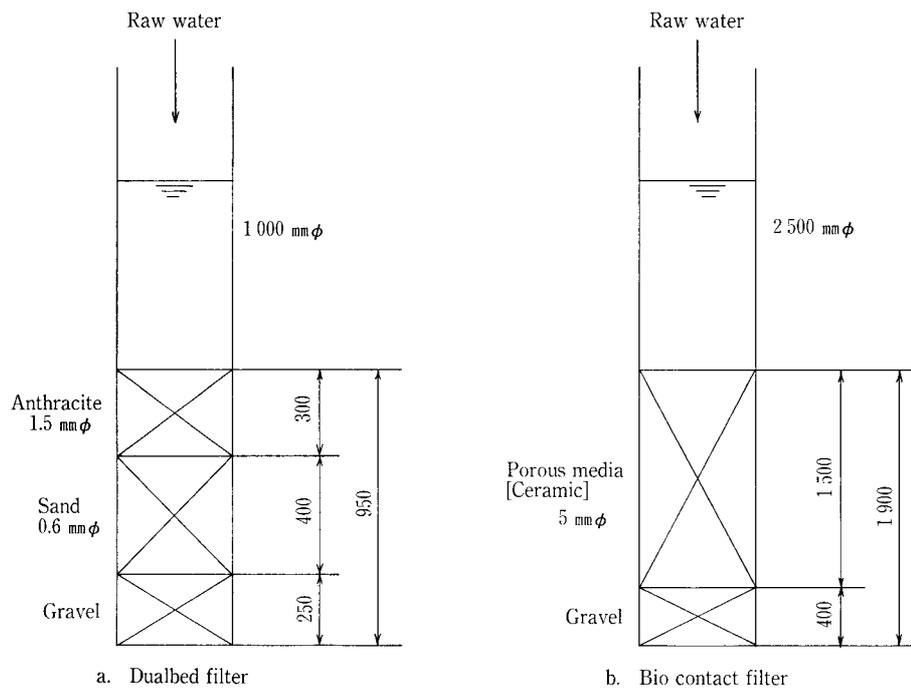
3.2 実験結果

第5, 6, 7図にテスト条件と通水結果を示す。

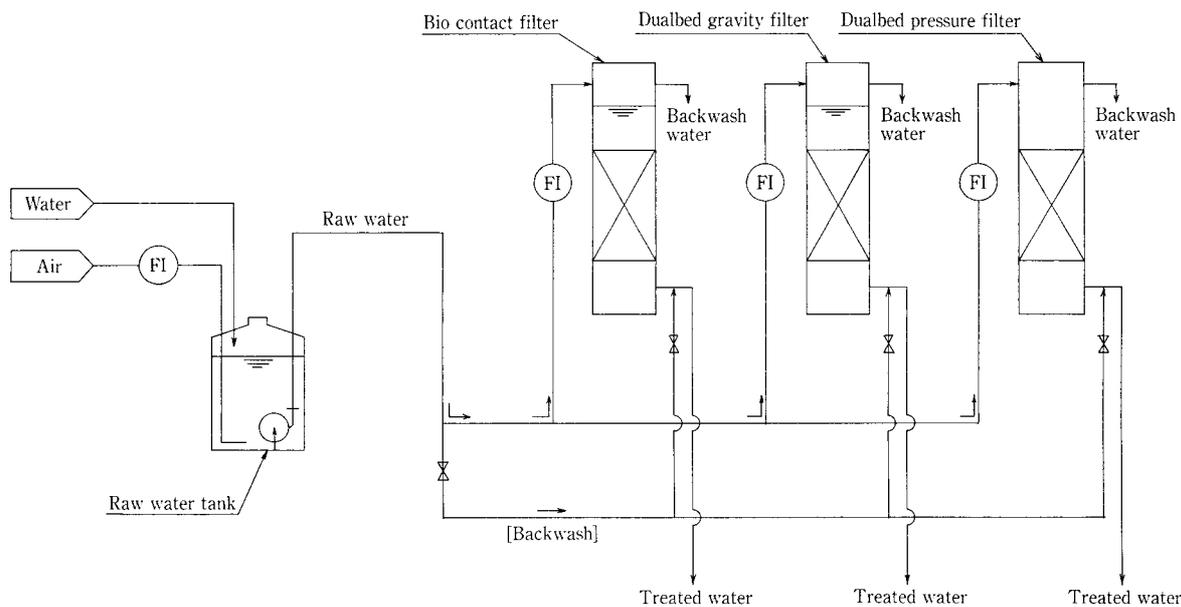
3.2.1 最適DO

・第5図のRUN1-1, 1-3において溶存DOの違いによる鉄、マンガン濃度の経時変化を示す。

DO 5~6 mg/l では安定した除去性能を示したのに対し、無曝気では処理水質の悪化がみられ、目標値を超過した。このことから鉄バクテリアによる鉄、マンガンの除去には酸素の存在が不可欠であることが分かる。その値は5~6 mg/l 程度で十分である。



第3図 テストカラム外形図
Fig. 3 Test columns



第4図 処理試験フローシート
Fig. 4 Flowsheet of treatment test

3. 2. 2 最適LV

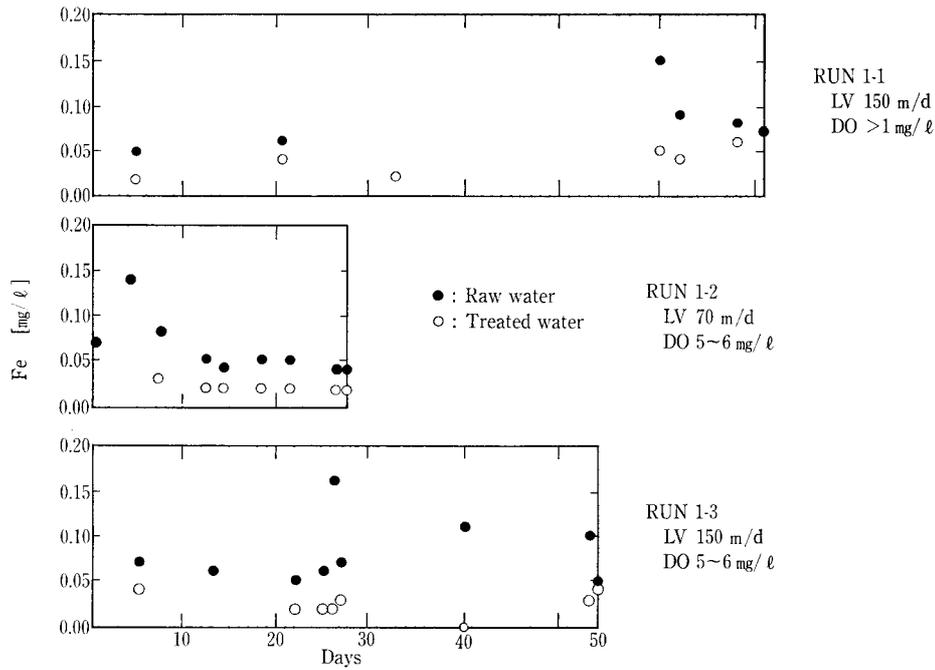
第5図のRUN1-2, 1-3において複層濾過（重力式）のLVと処理水質の関係を示す。

なお圧力式での結果は第6図のRUN2に, BCFでの結果は第7図のRUN3-1, 3-2に示す。

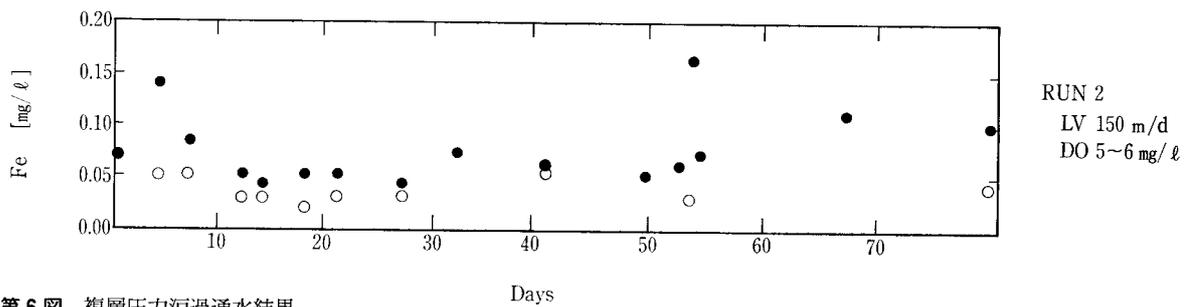
複層濾過では70 m/d で鉄は常時0.02 mg/l, マンガンでは 0.01 mg/l 以下の濃度を維持できることが分かった。150 m/d でも鉄は0.03 mg/l, マンガンは 0.01 mg/l 以下となり, 処理目標値を満足していた。なお150 m/d の条件

で圧力式の通水テストを実施した結果, 鉄で0.03 mg/l, マンガンで 0.01 mg/l 以下の性能を示しており, 重力式との差異は見られなかった。

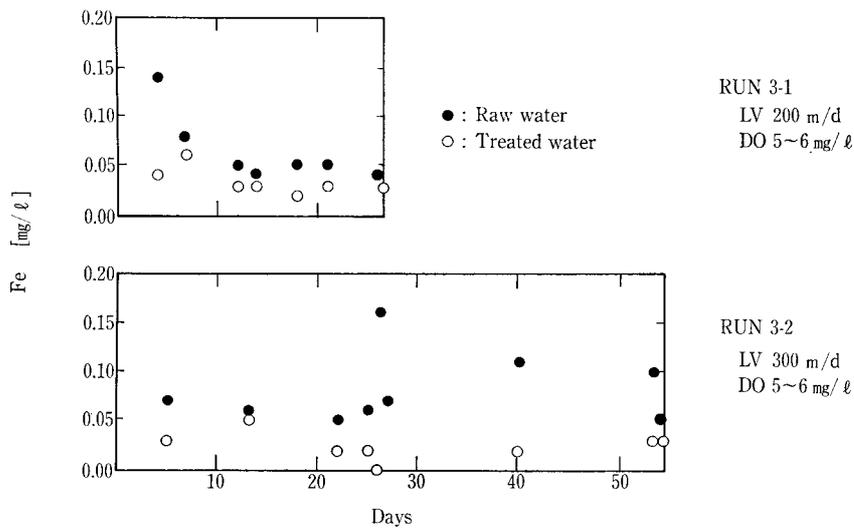
BCFでは, 200 m/d, 300 m/d の両条件とも鉄で 0.03 mg/l, マンガンで 0.01 mg/l 以下であった。この方式では濾材粒径及び空隙率が大きいので, バクテリアが流出して処理水中の全鉄, 全マンガンが高くなる可能性が考えられた。しかし予想に反して処理水質は良好であり, SS捕捉能力も高いことが判明した。



第5図 複層重力汙過通水結果
Fig. 5 Test result of dualbed gravity filter



第6図 複層圧力汙過通水結果
Fig. 6 Test result of dualbed pressure filter



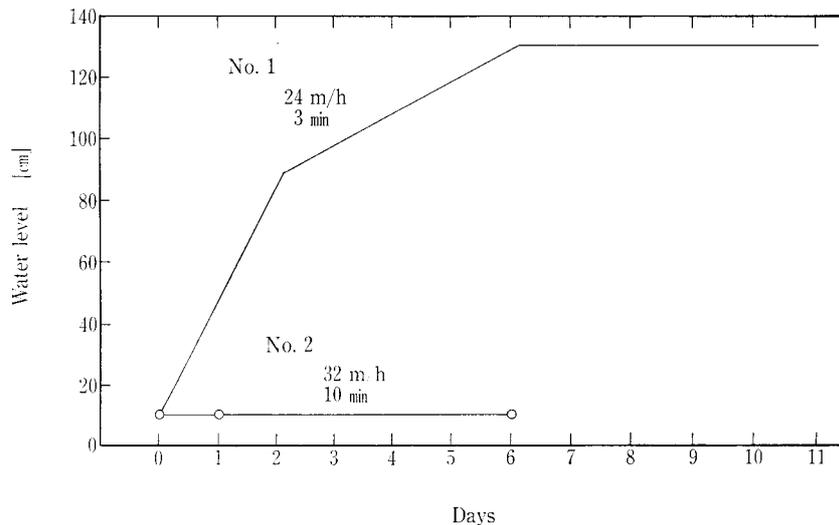
第7図 BCF通水結果
Fig. 7 Test result of BCF

第4表 複層重力汙過逆洗後におけるFe濃度経時変化
Table 4 Fe concentration after backwash of dualbed gravity filter

Water		Before backwash	After backwash											
			0 min	5 min	10 min	15 min	30 min	60 min	120 min	1 day	2 days	4 days	6 days	
No. 1	Raw	0.16	—	—	—	—	—	—	—	—	0.07	—	—	—
	Treated	0.02	0.05	0.04	—	0.03	0.05	0.05	0.03	0.03	—	—	—	—
No. 2	Raw	0.05	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Treated	0.04	0.04	—	0.04	—	0.04	0.04	0.04	—	0.03	—	—	—
No. 3	Raw	0.09	—	—	—	—	—	—	—	0.03	—	—	—	—
	Treated	0.03	0.04	—	0.04	—	0.03	0.04	0.05	0.04	—	0.03	0.03	—

Backwashing :

	Rate	Time	Expansion
No. 1	24 m/h	3 min	10 %
No. 2	32 m/h	10 min	20 %



第8図 逆洗後における汙過抵抗の変化
Fig. 8 Head loss increase after backwash

3. 2. 3 最適逆洗条件

複層重力汙過のみについてテストした。第4表に条件及び処理水と、第8図に逆洗前後の汙過抵抗の変化を示す。

この結果より逆洗流量約 30 m/h で 5 ~ 10 分間が適当と判断される。

3. 2. 4 通水停止の影響

第5表に条件及び結果を示す。

1) 1日未満 (18 hr) の場合

再起動直後から良好な水質を示しており、停止の影響は特に見られない。

2) 7日間の場合

再起動後 8 日を経ても回復が見られず、鉄が 0.05 mg/l 以上となっている。更にマンガンも処理水中に出るようになっており、生物層の変化もしくは死滅があったと思われる。

3. 2. 5 Fe, Mn 以外の実験項目

複層, BCF の各方式について試験を行い、次の結果を得た。() 内は水質基準である。

- ・濁度 (≤ 2 度) : 検出限界 (0.2 度) 以下まで除去される。
 - ・色度 (≤ 5 度) : 若干の向上が見られ、基準を満足する。
 - ・SS (—) : BCF についてのみ実施した。汙材粒径が大きいため菌体の流出が懸念されたが、検出限界 (1 mg/l) 以下まで除去されることが判明した。
 - ・一般細菌 (≤ 100 個/ml) : 常時基準を満足している。
 - ・大腸菌群 (検出されないこと) : 一度痕跡が見られた他は、常時陰性である。
- 以上のように、鉄、マンガン以外の項目についても良好な結果が得られた。

第 5 表 通水停止の影響
Table 5 Effect of interruption in filtration

Water	Before interruption	After interruption				
		0 min	20 min	30 min	60 min	4 days
Raw	0.04	0.07	0.04	—	0.03	0.07
Treated	0.02	0.02	0.05	0.05	0.02	0.04

Fe concentration after 18 hours interruption
Condition : LV=150 m/d, DO=5~6 mg/ℓ

		Before interruption	After interruption						
			0 min	5 min	15 min	60 min	120 min	1 day	8 days
Raw water	Fe	0.04	0.08	—	—	—	—	0.08	0.07
	Mn	0.16	—	—	—	—	—	0.06	—
Dualbed gravity filter	Fe	0.03	0.12	0.07	0.04	0.06	0.05	0.05	0.05
	Mn	<0.02	0.04	0.03	0.02	0.03	0.03	0.02	—
Dualbed pressure filter	Fe	0.02	0.07	0.08	0.05	0.06	0.06	0.08	0.05
	Mn	<0.02	0.07	0.06	0.04	0.04	0.03	0.03	—
BCF	Fe	0.05	0.05	0.06	0.06	0.07	0.06	0.05	0.05
	Mn	<0.02	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	—

Fe and Mn concentration after 7 days interruption
Conditions : LV=150 m/d, DO=5~6 mg/ℓ (Dualbed filters)
LV=300 m/d, DO=5~6 mg/ℓ (BCF)

第 6 表 生物膜の成分
Table 6 Substance of biomass

	Substance			
	VSS (Volatile SS)	Fe	Mn	Others
Dualbed gravity filter	26 %	23 %	20 %	31 %
Bio contact filter	20 %	21 %	9 %	50 %

3. 2. 6 菌体の付着状況

鉄バクテリアの存在を確認するため、複層重力沝過及び BCF について沝層の表層部を採取し、分析及び観察を行った。

1) 鉄、マンガン保有量

沝層サンプル中、SS (懸濁物質) の成分は第 6 表の通りであった。

この結果より、鉄とマンガンが生物膜中に高濃度で含まれていることが分かった。

2) 生物相観察結果

根足虫及び珪藻類が見られたが、第 2 図に示すような種類の鉄バクテリア類は発見出来なかった。

む す び

以上の結果から、鉄バクテリアを用いた生物学処理方法 (ミネラルウォーターの基準を満足する) により、高速で鉄マンガンを除去出来ることが分かった。今回の原水水質の場合、複層沝過では 150 m/d, BCF では 300 m/d まで L V を上げられることが確認された。なお、この時の D

O は 5~6 mg/ℓ あれば十分である。定期的な自動逆洗による維持管理の合理化も可能である。

本テストでは、生物膜中に高濃度で鉄、マンガンが存在することから鉄バクテリアの存在が窺われ、その種類は *Siderochystis*, *Siderocapsa* のような不定形の群体を形成する物が中心であると思われる。

また、従来マンガンの除去は鉄より難しいとされていたが、本テスト結果では安定して良好な結果を示しており、この点は大いに着目できる。

以上、本報告では除鉄、除マンガン処理への高速生物沝過の適用が可能であることを述べたが、今後実装置での最適運転条件及び管理方法の具体化並びにバクテリアの鉄、マンガン除去機能の解明等が必要である。

〔参考文献〕

- 1) 農林水産省消費経済課：品質表示ガイドライン解説書ミネラルウォーター類 (容器入り飲用水), (1990), 社団法人全国清涼飲料工業会
- 2) V. Sládeček : 淡水指標生物図鑑, (1991), 北隆館