

令和 2 年 6 月 5 日現在

機関番号：14301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2018～2019

課題番号：18H05918・19K21087

研究課題名（和文）水道水の着色制御のための化学形態を考慮した適切な浄水中マンガン濃度の提示

研究課題名（英文）Target concentration and state of manganese in finished water for controlling drinking water discoloration

研究代表者

中西 智宏（Nakanishi, Tomohiro）

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号：90824293

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000円

研究成果の概要（和文）：水道水には微量にマンガン(Mn)が残存しており、これが長い時間をかけて配水管内に蓄積するといずれ水道水を黒く着色させる恐れがある。本研究はMn粒子が物理的に管内面に付着する機構と、遊離塩素による酸化反応を介して蓄積する機構があることを実験的検討によって明らかにした。これを踏まえた数理モデルによって蓄積過程を記述した後、黒水被害を発生させないための浄水中Mn濃度の目標値について考察した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで配水管内のマンガン(Mn)の蓄積は生物作用や重力沈降によると考えられてきたが、日本のような塩素消毒をしている配水管網においては残留塩素とMnとの化学酸化を介した蓄積が重要となることを初めて明らかにした。また、科学的根拠を持って黒水被害を防止するための浄水中Mn濃度を提示することができ、水道水の快適性を確保するために重要な知見を得ることができた。

研究成果の概要（英文）：Trace manganese (Mn) in treated drinking water can accumulate in water distribution systems over a long period of time, which can eventually cause "black water" at customers' taps. This study revealed that there are two mechanisms for Mn accumulation in pipes: physical attachment of Mn particles and chemical oxidation by free chlorine. After developing the mathematical model of these pathways, the target value of Mn concentration in treated water was discussed for preventing the occurrence of "black water".

研究分野：上水道工学

キーワード：マンガン 配水管 蓄積 物理付着 自触媒反応 モデル化 浄水中の目標マンガン濃度

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

水道の送配水システムでは浄水中のマンガン(Mn)が蓄積し、配水管内の突発的な流況変化によって水中へ懸濁されることで水道水を黒く着色させる(「黒水」の発生)。人口や水需要の減少が進む我が国では管内流速の低下によって管内面への Mn の付着が加速するため、水道水の快適性確保の観点から黒水発生を高度に制御することが喫緊の課題となる。その制御方策として浄水処理による浄水中 Mn 濃度の管理が挙げられるが、例えば低濃度に Mn が管理できていても管内の蓄積は避けられないという報告も多く、浄水中 Mn 濃度の明確な目標値は未だ明らかでない。

一方、管内での Mn 蓄積機構には、塩素消毒後に生成する Mn 粒子が物理的に付着する場合と、管内面の Mn 付着物を自己触媒として浄水中の Mn^{2+} イオンが化学的に付着する場合の 2 通りが考えられる。特に後者の化学反応を介した経路は管内に Mn が蓄積するにつれて加速度的に進行し、長期的には主要な蓄積経路となると予想される。しかしこれまでの研究では、これら 2 つの経路が管内での Mn 蓄積に果たす役割や重要性は整理されてこなかった。

さらに、上記の蓄積機構を踏まえれば、浄水中に存在する Mn の形態(酸化物かイオンか)によって蓄積機構が異なるため、Mn の蓄積速度も変わると考えられる。これは、浄水中の Mn 濃度のみならず Mn の形態の制御によって蓄積物形成、さらには黒水発生を制御できる可能性を示している。

2. 研究の目的

以上の背景を踏まえ本研究では下記の課題を設定し、配水管内での Mn 蓄積物による黒水発生を制御できるような浄水中 Mn 濃度や形態を定量的に導き出すことを目的とした。

課題 1 : 物理的/化学的経路を考慮した Mn 蓄積モデル基礎式の構築

課題 2 : 実際の水質・水理条件下での Mn の蓄積過程の把握

課題 3 : 適切な浄水中 Mn 濃度・形態の提示

3. 研究の方法

(1) 物理的/化学的経路を考慮した Mn 蓄積モデル基礎式の構築

Mn の 2 つの蓄積経路を明瞭に観察するため、バッチ式の蓄積実験を行った。テフロン製三角フラスコに $MnSO_4$ 溶液(10 μg -Mn/L) 300 mL を入れ、遊離塩素濃度が 1.5 mg/L となるように次亜塩素酸ナトリウム溶液を添加した。これにエポキシ樹脂粉体塗膜製(一般的な配水管内面材質)の試験片を垂直に挿入し、スターラーによる攪拌状態で 3 日間 Mn を試験片に蓄積させた。その後試験片を取り出し、同様に新しく調製した塩素添加済み Mn 溶液に挿入し蓄積を進行させる操作を 5 回あるいは 7 回繰り返し、各回での Mn 付着量を定量した。ここで、i) 試験片を $MnSO_4$ 溶液に塩素添加した直後に挿入する場合と、ii) 予め塩素との反応を 3 日間進行させ Mn^{2+} イオンを MnO_2 粒子に酸化してから挿入する場合を用意し、水中の Mn の形態が蓄積過程に及ぼす影響を把握した。さらに、臭化物イオン(Br^-)は Mn の酸化反応を促進させるため i) の実験で共存 Br^- の影響も把握した(Mn 濃度 : 100 $\mu g/L$)。

次に、物理的/化学的付着を表現した蓄積モデル(式 1~3)を構築した。なお、式 1~3 はそれぞれ Mn 蓄積量、水中の Mn^{2+} 、 MnO_2 濃度を記述している。

$$\frac{dMn_{sur}}{dt} = K_{att} \cdot [MnO_2] \cdot v + k_{sur} \cdot [Mn^{2+}] \cdot Mn_{sur} \quad (1)$$

$$\frac{d[Mn^{2+}]}{dt} = -k_0 \cdot [Mn^{2+}] - k_1 \cdot [Mn^{2+}] \cdot [MnO_2] - k_{sur} \cdot [Mn^{2+}] \cdot \frac{Mn_{sur}}{v} \quad (2)$$

$$\frac{d[MnO_2]}{dt} = k_0 \cdot [Mn^{2+}] + k_1 \cdot [Mn^{2+}] \cdot [MnO_2] - K_{att} \cdot [MnO_2] \quad (3)$$

ここで、 Mn_{sur} : 試験片上の Mn 蓄積量(μg)、 $[MnO_2]$ 、 $[Mn^{2+}]$: 水中の MnO_2 、 Mn^{2+} 濃度 (M)、 v : Mn 溶液の体積 (0.3 L)、 K_{att} : 物理付着速度定数 (s^{-1})、 k_{sur} : Mn 蓄積物上での自触媒反応速度定数 ($M^{-1}s^{-1}$)、 k_0 : Mn^{2+} の酸化速度定数 (s^{-1})、 k_1 : 水中での自触媒反応速度定数 ($M^{-1}s^{-1}$) である。さらに、 k_0 、 k_1 、 k_{sur} はそれぞれ式 4~6 のように記述した。ここで、 $k_{0,Cl}$ 、 $k_{0,Br}$ 、 $k_{1,Cl}$ 、 $k_{1,Br}$ 、 $k_{sur,Cl}$ 、 $k_{sur,Br}$ はそれぞれ次亜塩素酸と次亜臭素酸による Mn^{2+} の単相酸化 ($M^{-2}s^{-1}$)、水中での自触媒酸化 ($M^{-3}s^{-1}$)、蓄積物表面での自触媒酸化 ($M^{-3}s^{-1}$) に関する速度定数を、 α_{Cl} と α_{Br} はそれぞれ $HOCl$ と $HOBr$ の存在比率を示す。

$$k_0 = [OH^-] \cdot (k_{0,Cl} [HOCl]_T \cdot \alpha_{Cl} + k_{0,Br} [HOBr]_T \cdot \alpha_{Br}) \quad (4)$$

$$k_1 = [OH^-] \cdot (k_{1,Cl} [HOCl]_T \cdot \alpha_{Cl} + k_{1,Br} [HOBr]_T \cdot \alpha_{Br}) \quad (5)$$

$$k_{sur} = [OH^-] \cdot (k_{sur,Cl} [HOCl]_T \cdot \alpha_{Cl} + k_{sur,Br} [HOBr]_T \cdot \alpha_{Br}) \quad (6)$$

蓄積実験結果に対して上記のモデルを適用し、 Mn^{2+} の自触媒酸化や MnO_2 粒子の付着等に関する速度定数 (K_{att} 、 $k_{0,Cl}$ 、 $k_{0,Br}$ 、 $k_{1,Cl}$ 、 $k_{1,Br}$ 、 $k_{sur,Cl}$ 、 $k_{sur,Br}$) を推定した。

(2) 実際の水質・水理条件下での Mn の蓄積過程の把握

図1に実験系の概要を示す。MnSO₄ 溶液を添加した水道水と次亜塩素酸ナトリウム溶液をポンプで連続的に反応タンクに供給し、Mn²⁺と MnO₂ が共存（全 Mn 濃度に対する溶解性 Mn 濃度の割合が 50%）するように酸化反応を進行させた。この反応タンクから2本のアクリル製の円筒型リアクターに試験水を管内流速が 0.05, 0.2 m/s となるように循環通水することで、実際の配水管内の水理条件を模擬した。このリアクターにはエポキシ樹脂製試験片が複数枚設置されており、時間的にこれを取り出して Mn 蓄積量を測定した。

次に、(1)で構築した蓄積モデルをリアクターや管路に適用可能な形に調整し、実験結果に適用することで、より実際に近い条件下での Mn 蓄積過程を予測できるようにモデルパラメータの校正を行なった。なお、(1)のモデルでは蓄積した Mn の脱離を考慮していないため、同様のリアクターを用いて別途脱離実験を行い、脱離速度に関する定数を推定してモデルに組み込んだ。また、再現する管内流速によって蓄積量に違いが見られたため、その影響を表す簡易的な経験式をモデルに組み込んだ。

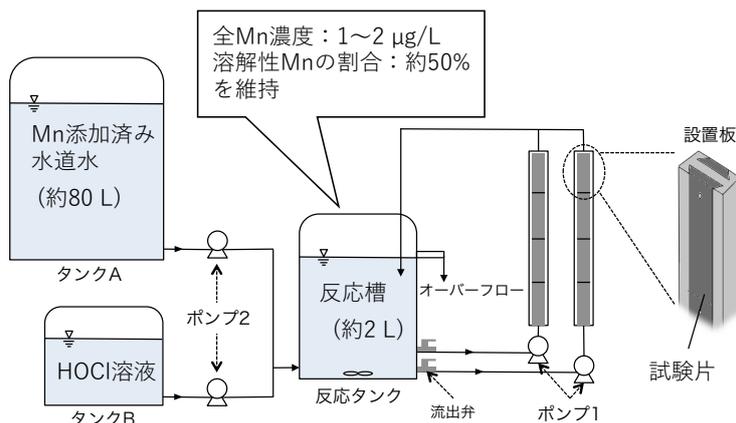


図1 連続式通水実験の概要

(3) 適切な浄水中 Mn 濃度・形態の提示

(2)で校正したモデル式を用いて仮想的な配水管内での Mn 蓄積過程を Mn の形態や濃度を変化させながら計算し、黒水制御のための Mn 濃度や形態について考察した。まず、水中の全 Mn 濃度を 0.1~2 µg/L に変化させながら内径 100 mm の配水管を想定して Mn の蓄積量を計算した。その際、全 Mn 濃度に占める Mn²⁺濃度の割合が 10%、50%、90%の3つのケースを想定し、各条件で定常状態に達した際の平衡蓄積量を推定した。計算期間は1年間とした。次に、水理条件の変化によって黒水が発生する状況を想定し、各ケースでの平衡蓄積物の全量が一度に管内に懸濁された場合の水中 Mn 濃度を算出した。なお、実際には管内流況の変化が発生したとしてもこのように一瞬で蓄積物の全量が剥離する訳ではなく、時間をかけて徐々に剥離していくと考えられるが、今回はこのような剥離プロセスのモデル化は行わず安全側の評価を行っている。最後に、懸濁後の管内 Mn 濃度と、黒水発生のための閾値 Mn 濃度(0.42 mg/L)を比較することで、各ケースで浄水中の Mn 濃度の目標値を算定した。この閾値 Mn 濃度は、水道利用者が目視によって黒水と認識し、水道局に苦情を申し立てると考える濃度であり、別途官能試験によって設定したものである。

4. 研究成果

(1) 物理的/化学的経路を考慮した Mn 蓄積モデル基礎式の構築

図2に MnSO₄ 溶液と塩素との反応時間によって水中の Mn の形態を変化させたバッチ式蓄積実験の結果を示す。予め Mn²⁺を3日間酸化反応させてから試験片を接触させた場合は蓄積量が線形的に増加した。これは水中の Mn²⁺の大半が MnO₂ に酸化されているため、MnO₂ 粒子の物理的付着が支配的な蓄積機構であったことを示している。一方、塩素添加直後に試験片を挿入し、水中に Mn²⁺を存在させた条件では蓄積量が加速度的に増加した。試験片上の Mn 蓄積物表面で Mn²⁺の自触媒酸化反応が進み、蓄積量の増加に従って蓄積が加速したものと考えられる。

図3に Mn²⁺と Br を共存させた場合の蓄積量の推移を示す。Br は実際の水道水中に存在し、残留塩素との反応によって塩素よりも酸化力の強い次亜臭素酸を生成することが知られている。図2より、Br 濃度が大きいほど蓄積量の加速は大きくなることが確認された。これは共存 Br が化学的経路を促進させた結果と考えられ、化学酸化による蓄積経路の存在が改めて示された。

さらに、以上の2つの蓄積経路を表現したモデルによってこの実験結果を再現できた(図2,3)ことから、想定していた蓄積機構の妥当性が確認できた。表1に各速度定数の推定結果を示す。このように、蓄積過程の物理的経路と化学的経路に関する速度論情報を整理することができた。

加えて、結果は省略するが、試験片材質をポリエチレンや硬質ポリ塩化ビニルなどに変更して実験を行った結果、特に初期の3日間での蓄積量に有意な差が見られ、その後どの材質でも加速

度的な蓄積量の増加が見られた。この違いは蓄積モデル式の K_{att} の値のみによって表現できたことから、管内面材質は Mn の初期の蓄積過程 (=物理的経路) にのみ大きく影響し、化学的経路には顕著な影響を与えないことが明らかとなった。

以上のように、配水管内での Mn の蓄積には物理的な付着と化学酸化による2つの経路が存在することを初めて確認することができ、これは本研究の主要な成果と言える。

(2) 実際の水質・水理条件下での Mn の蓄積過程の把握

図4に連続通水実験における Mn 蓄積量の推移と蓄積モデルによる適合結果を示す。Mn²⁺と Mn 粒子の共存する水道水を連続通水した結果、特に流速 0.2 m/s の条件では(1)と同様の加速度的な蓄積量の増加が見られ、化学的経路による蓄積が実際の水理条件のもとでも発生している様子が確認できた。さらに、(1)の基礎式によって蓄積量を精度よく予測でき、実際の水道水質・水理条件に近い条件下で物理的/化学的経路を考慮した蓄積モデルを構築することができた。

なお、本研究の主要な目的とは異なるが、通水時の管内流速を 0.05 m/s と 0.2 m/s として比較した場合、0.2 m/s の流速下での蓄積量が明らかに大きくなり、管内流速が蓄積過程に大きく影響する可能性が考えられた。実際の配水管網では、管網末端部の管路では管内流速が 0.05 m/s 以下になることも多く、一方で配水本管では 0.2 m/s 以上となるケースもある。本研究ではこのような管内流速の違いが Mn の蓄積量に大きな影響を及ぼしうることが新たに明らかとなった。今後その影響をより定量的に評価することが望ましい。

(3) 適切な浄水中 Mn 濃度・形態の提示

図5に(2)の連続通水実験をより長期間継続した場合の予測結果を示す。(2)のモデル式では蓄積物の脱離過程を考慮しているため、蓄積期間 100 日以降は蓄積量の増加速度は小さくなり、いずれ平衡に達するという予測結果となった。また、水中の Mn の形態比を変化させた場合、

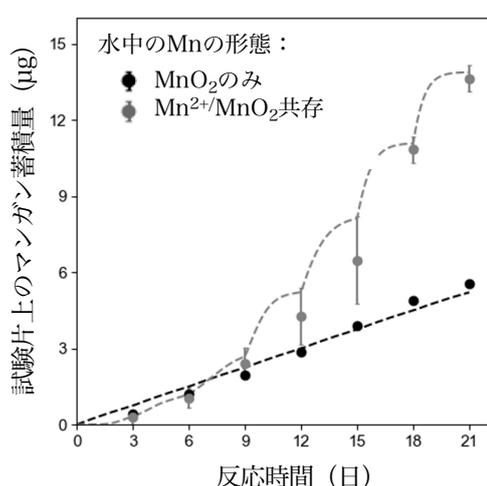


図2 異なる水中 Mn の形態のもとでの蓄積量とモデル式によるフィッティング

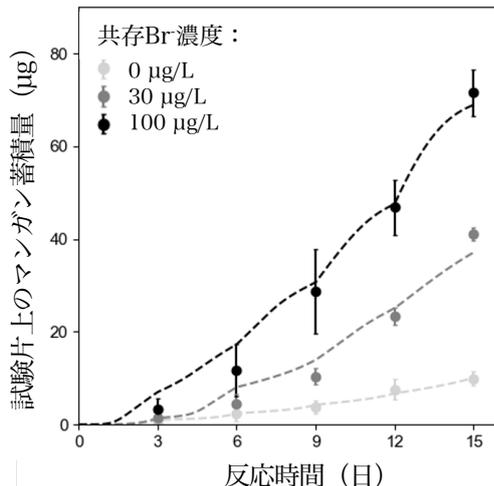


図3 共存 Br⁻が Mn の蓄積に及ぼす影響とそのモデルフィッティング

表1 バッチ式実験における各速度定数の推定結果

| 速度定数 (単位) | 全 Mn 濃度 (µg/L) | |
|---|----------------------|----------------------|
| | 100 | 10 |
| K_{att} (s ⁻¹) | 1.9×10^{-6} | 1.1×10^{-6} |
| $k_{0,Cl}$ (M ⁻² s ⁻¹) | 1.3×10^4 | |
| $k_{0,Br}$ (M ⁻² s ⁻¹) | 1.5×10^5 | |
| $k_{1,Cl}$ (M ⁻³ s ⁻¹) | 7.3×10^{12} | 9.8×10^{13} |
| $k_{1,Br}$ (M ⁻³ s ⁻¹) | 8.5×10^{13} | 1.2×10^{15} |
| $k_{sur,Cl}$ (M ⁻³ s ⁻¹) | 4.5×10^{11} | 1.2×10^{13} |
| $k_{sur,Br}$ (M ⁻³ s ⁻¹) | 5.3×10^{12} | 1.4×10^{14} |

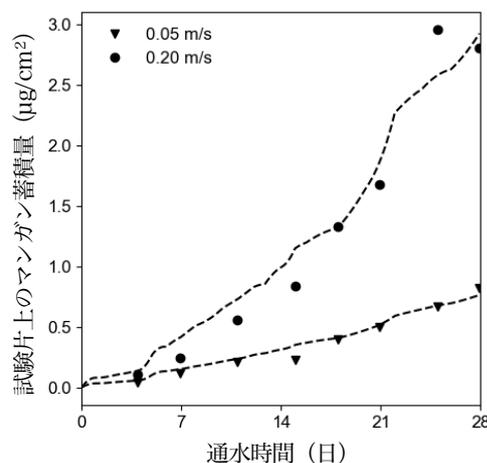


図4 連続式通水実験の結果と蓄積モデルによるフィッティング

Mn²⁺の割合が大きい時は通水初期の段階では蓄積量が小さいものの、最終的な平衡蓄積量は大きくなる傾向が見られ、水中の Mn の形態によって長期的な蓄積過程は大きく影響されることが示された。

さらに、浄水中の全 Mn 濃度が 0.1~2 µg/L の範囲で内径 100 mm の配水管に通水した時の平衡蓄積量を計算し、その全量が管内に剥離した場合の全 Mn 濃度を推定した結果、浄水中の全 Mn 濃度と剥離時の管内 Mn 濃度との関係は図 6 のようになった。浄水中の全 Mn 濃度とそれに占める Mn²⁺の割合が大きいほど平衡蓄積量は大きくなるため、剥離時の Mn 濃度も増加する傾向にあった。ここで、剥離時の Mn 濃度が、水道利用者によって黒水と認知され苦情を発生させる閾値 Mn 濃度 (0.42 mg/L) を下回れば、それに対応する全 Mn 濃度の浄水を配水しても黒水被害を発生させないと考えられる。浄水中の全 Mn 濃度に対する Mn²⁺の割合が 10%、50%、90%の場合での黒水被害を発生させない浄水中全 Mn 濃度の目標値はそれぞれ 1.1 µg/L、0.6 µg/L、0.4 µg/L と推定された。これは水道水質基準値の 0.05 mg/L を大きく下回る厳しい値ではあるものの、多くの水道事業者での浄水中全 Mn 濃度は 1 µg/L を下回っていることも事実であり、達成不可能な目標ではないと考えられる。また、Mn の形態比によって目標値も変わることも本研究によって明らかになった重要な知見である。

なお、今回は課題(2)での速度論情報をそのまま用いていることや、1本の理想的な管路での推定に留まっていることなど、課題も残っている。今後は実配水管網で実測した Mn 蓄積量との整合性をとった蓄積モデルの確立や、管網内での空間的な蓄積量分布を推定することが重要である。

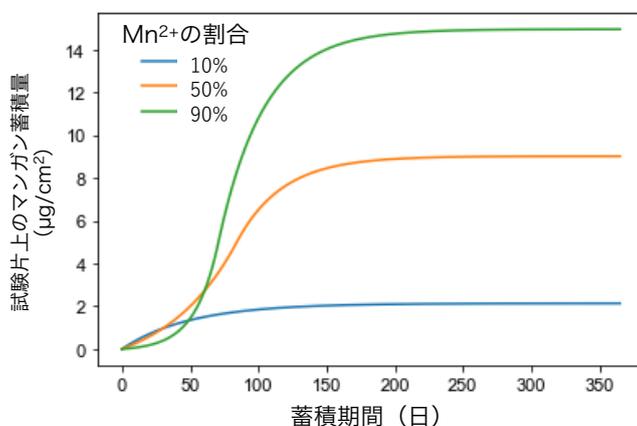


図 5 蓄積モデルによる長期通水時の蓄積量の予測 (水道水中の全 Mn 濃度に占める Mn²⁺の割合を変化)

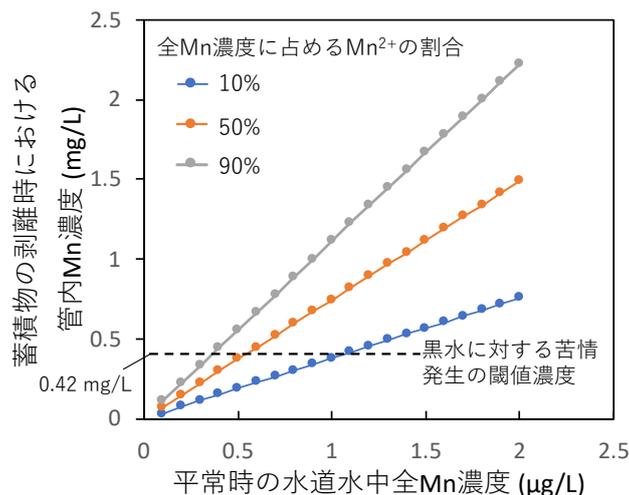


図 6 浄水中 Mn 濃度・形態と蓄積物剥離時の管内 Mn 濃度との関係

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

| |
|--|
| 1. 発表者名 周心怡 |
| 2. 発表標題 Study on Characteristics of Mn Accumulation on Epoxy-Lining Pipelines in Distribution System, |
| 3. 学会等名 平成30年度全国会議（水道研究発表会） |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Xinyi Zhou |
| 2. 発表標題 Characteristics of Manganese Accumulation in Drinking Water Distribution Pipelines |
| 3. 学会等名 The 11th International Symposium on Water Supply Technology（国際学会） |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Xinyi Zhou |
| 2. 発表標題 Influence of Mn Species on its Accumulation in Drinking Water Distribution System |
| 3. 学会等名 Water and Environment Technology Conference 2019（国際学会） |
| 4. 発表年 2019年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| 氏名 （ローマ字氏名） （研究者番号） | 所属研究機関・部局・職 （機関番号） | 備考 |
|---------------------------|-----------------------|----|
|---------------------------|-----------------------|----|