

淀川水系において低水温期に発生したかび臭物質の浄水処理性

Water purification treatment of musty odor substances during the low water temperatures in the Yodo river basin

○船附壮一*、小林裕基*、鬼丸祐二**、藪内宣博*、平林達也*、北本靖子*
*：大阪市水道局 **：大阪市水道局（現：神戸市健康局保健所健康科学研究所）

論文要旨

令和4年1月に、大阪市が水源としている淀川水系から例年を上回る量のかび臭物質（2-メチルイソボルネオール）が検出された。通常、かび臭物質はオゾン-GAC処理によって除去されるが、低水温期であったため、かび臭物質を完全に除去することは困難であった。今後も低水温期にかび臭が発生する可能性が考えられることから、本市の高度浄水処理による低水温条件におけるかび臭物質の低減化手法について検討したところ、促進酸化処理や砂ろ過処理の前段でのオゾン処理強化が有効であると考えられた。

キーワード：促進酸化処理、飲用水

1. はじめに

かび臭の原因物質である 2-メチルイソボルネオール（以下、2-MIB）及びジェオスミンは、においの観点から水道法によって水質基準値が定められている項目である。浄水処理過程において、かび臭は粉末活性炭や粒状活性炭による物理吸着またはオゾン処理によって除去されるが、オゾン処理によるかび臭の除去性は水温によって変化し、低水温期における除去性は平・高水温期に比べて低いことが報告されている¹⁾。これまでは、かび臭物質を産生するアナベナやオシロトリア等の藻類の増殖時期が平・高水温期に限られていたため、浄水処理による除去が可能であった。しかしながら、令和4年1月には、低水温期にも関わらず、本市の水源である淀川から 2-MIB が 20ng/L 程度検出され、浄水からは最大 3ng/L 検出されることとなった。以下に、浄水場原水及び浄水処理過程における 2-MIB 濃度の推移及び本市の高度浄水処理による、かび臭物質の低減化手法の検討内容について報告する。

2. 調査方法

2.1 柴島浄水場浄水処理過程における 2-MIB 濃度の推移

本市の高度浄水処理フローを図-1 に示す。急速砂ろ過処理の前後に 2 段のオゾン処理を有しており、前段を中オゾン処理、後段を後オゾン処理と称し、後オゾン処理の後段に粒状活性炭（以下、GAC）吸着処理を設けている。柴島浄水場原水、沈澱処理水、砂ろ過処理水、GAC 吸着処理水、及び浄水の 2-MIB について令和 4 年 1 月 5 日～2 月 9 日の間に採水し、ページ・トラップーガスクロマトグラフ質量分析計を用いて測定した。原水については、遊離塩素が 1 時間後に約 1mg/L 残るように次亜塩素酸ナ

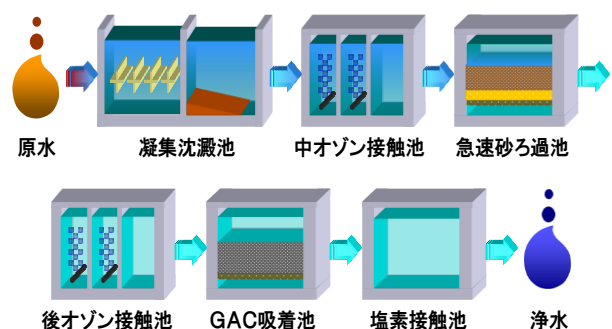


図-1 大阪市の高度浄水処理フロー

トリウムを添加した原水を 1 時間静置後に測定した値をかび臭物質の総和とし、藻体内のかび臭物質を除去するためガラス繊維ろ紙でろ過したろ液を測った値を藻体外とした。また、藻体内のかび臭物質は「かび臭物質の総

和」から「藻体外のかび臭物質」を減算した値とした。

2.2 過酸化水素による促進酸化実験

オゾンによるかび臭の除去機構として、オゾンの自己分解や水中に含まれる有機物との反応によって生成したラジカルによる酸化分解が挙げられる。ラジカルを利用した酸化分解として促進酸化に注目し、本市の浄水処理システムにおける過酸化水素添加による促進酸化処理の効果を検証した。実験は、処理水量 1.2m³/h で運転した柴島浄水場最適先端処理技術実験施設を用いた。実験処理フローを図-2 に示すが、図中にはかび臭物質添加後からの流達時間を示している。かび臭物質(2-MIB、ジェオスミン)を添加濃度が 100ng/L となるようにマイクロチューブポンプで連続注入し、オゾン注入率 0.25mg/L で一定注入した。過酸化水素は、オゾンに対するモル比が 1:1、1:2、1:4 となるように注入しオゾン単独処理と促進酸化処理で比較を行った。なお、流入水は図-1 の柴島浄水場 3 系急速砂ろ過処理水を使用し、水温は 8.1℃、pH は 7.0 であった。

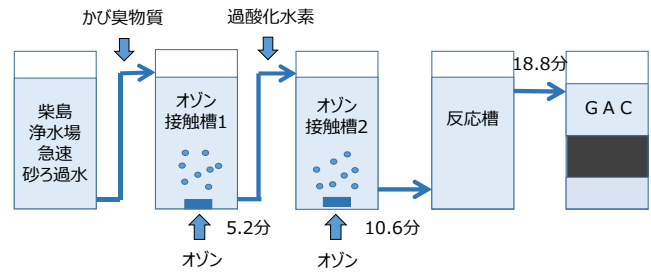


図-2 実験処理フロー

図-2 に示すが、図中にはかび臭物質添加後からの流達時間を示している。かび臭物質(2-MIB、ジェオスミン)を添加濃度が 100ng/L となるようにマイクロチューブポンプで連続注入し、オゾン注入率 0.25mg/L で一定注入した。過酸化水素は、オゾンに対するモル比が 1:1、1:2、1:4 となるように注入しオゾン単独処理と促進酸化処理で比較を行った。なお、流入水は図-1 の柴島浄水場 3 系急速砂ろ過処理水を使用し、水温は 8.1℃、pH は 7.0 であった。

2.3 オゾン処理実験

オゾンと有機物の反応の一例として、図-3 に示すような、オゾンの自己分解によって生成した活性酸素が有機物と反応し、有機物由来のラジカルを生成する反応が考えられる²⁾。そこで、有機物とかび臭物質が共存している条件でのかび臭物質の除去性を検証した。実験にはオゾンとの反応性が高く、原水に多く含まれていると考えられる有機物としてフミン酸を用いた。また、オゾン処理実験は低水温期のかび臭物質の除去性について検証するため、冷却恒温水槽を用いて試料水温を 8℃ に調整して行った。

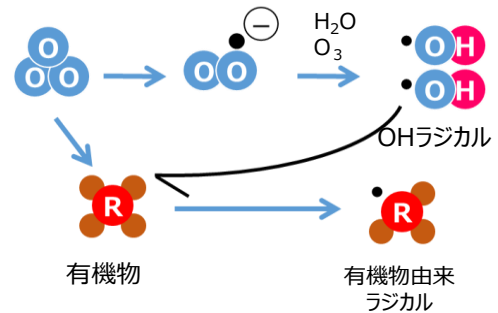


図-3 オゾンと有機物の反応例

精製水に、各 50ng/L の 2-MIB 及びジェオスミン標準溶液(水溶液)と、TOC 換算で 0.1mg/L、0.4mg/L、0.8mg/L に相当するフミン酸を溶解し pH を 7 とした試料を 100mL 比色管に入れ、HPLC 用ステンレス製インレットフィルタを用いて注入率 0.2mg-O₃/L/min、流量 10mL/min で 5 分間オゾンガスを通気した。また、実設備の沈殿処理水、及び砂ろ過処理水に、50ng/L 相当のかび臭物質を添加した試料を 100mL 比色管に入れ、注入率 0.2mg-O₃/L/min、流量 10mL/min で通気時間を変化させてオゾンガスを通気した。

3. 結果と考察

3.1 実態調査

3.1.1 柴島浄水場原水及び浄水における 2-MIB 濃度の推移

原水及び浄水の 2-MIB 濃度の推移を図-4 に示す。2-MIB は、原水中の総和として 1 月 5 日から 21 日にかけて水質基準 (10ng/L) を超える濃度で検

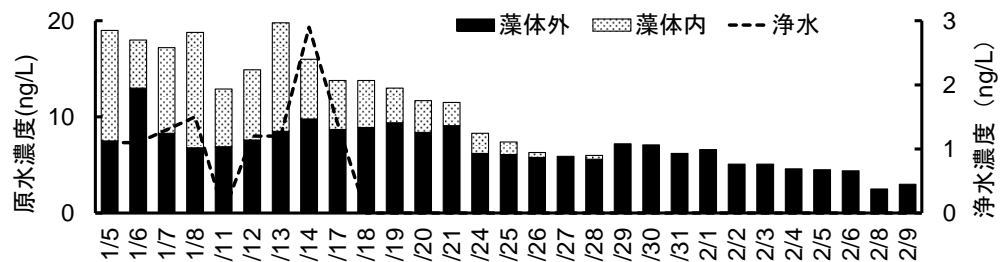


図-4 原水及び浄水における 2-MIB 濃度の推移

出され、最高で 20ng/L 検出された。藻体内のかび臭については、当初 10ng/L 程度であったが、週ごとに減少し、1 月 28 日以降は検出されなかった。藻体外のかび臭については 1 月 21 日までは 9ng/L 程度、1 月 24

日からは6ng/L程度、2月8日からは3ng/L程度検出された。浄水は、1月5日から17日（11日除く）にかけて1ng/Lを超える濃度で検出され、最高で3ng/L検出された。浄水で1ng/L以上検出された日においては、浄水を加温するとかび臭を感じるが多かった。1月6日からかび臭対策としてオゾン処理を強化したが、異臭味に関する数件の問い合わせがあった。

3.1.2 柴島浄水場処理過程における2-MIB濃度の推移

浄水処理過程における2-MIB濃度の推移を図-5に示す。2-MIBは、1月6、7、11、17日に原水から浄水まで検出された。流入

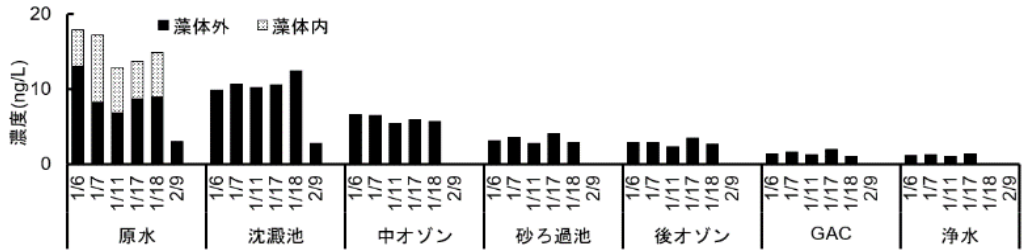


図-5 浄水処理過程における2-MIB濃度の推移

濃度が低い日は中オゾン処理水以降では検出されなかった。流入濃度が高いと除去しきれず浄水で検出されていたが、浄水処理により原水中の総和の1/10程度の濃度まで除去できると考えられる。

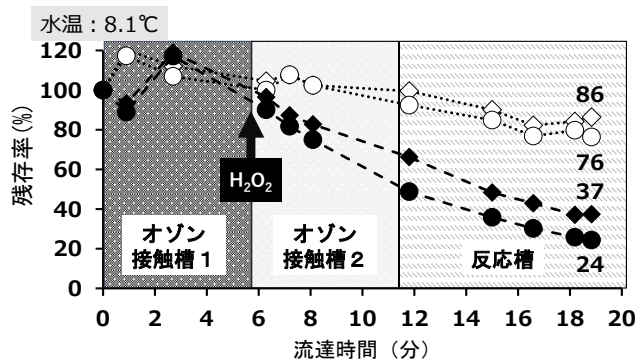
3.2 過酸化水素を用いた促進酸化実験

過酸化水素添加による促進酸化処理実験の結果を表-1に示す。なお、オゾン単独処理の実験系(表中のモル比1:0)は、溶存オゾン濃度と接触時間の積であるCT値が2.5となっており、本市の浄水処理条件を反映したものになっている。水温23.4℃の条件下でのオゾン単独処理(表-1網掛け箇所)では、かび臭物質の残存率は47~61%であったのに対して、水温8.1℃におけるオゾン単独処理ではかび臭物質の残存率が76~86%であったことから、低水温時ではかび臭物質の除去性が低下することがわかる。低水温時において過酸化水素を添加しない条件とオゾン-過酸化水素モル比1:4条件における、かび臭物質の残存率変化の比較を図-6に示す。オゾン-過酸化水素モル比1:4条件での最終的なかび臭物質の残存率は24~37%となった。また、過酸化水素を添加した時点からかび臭物質の残存率が大きく低下したことから、促進酸化処理が低水温期におけるかび臭物質の除去性向上に有効であることが示された。

表-1 促進酸化処理実験結果 (水温:8.1℃)

	残存率(%)				
	オゾン:過酸化水素(モル比)				
	1:0	1:1	1:2	1:4	1:0
2-MIB	86	67	41	37	61
ジェオスミン	76	56	29	24	47

※表中の網掛け箇所は対照実験(水温23.4℃)結果

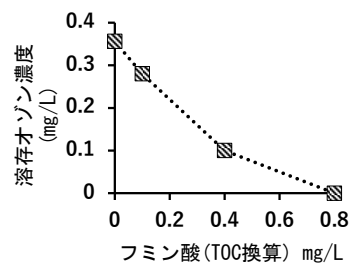
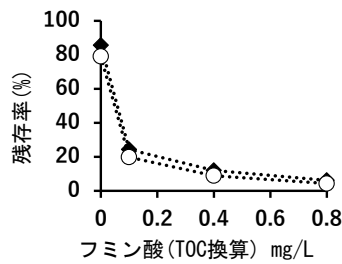


◇: 2-MIB ○: ジェオスミン (オゾン:過酸化水素=1:0)
◆: 2-MIB ●: ジェオスミン (オゾン:過酸化水素=1:4)

図-6 促進酸化処理実験におけるかび臭物質残存率変化

3.3 オゾン処理実験結果

有機物共存下におけるかび臭物質の残存率変化を図-7に示す。水温8℃の低水温条件であっても、TOC換算で0.1mg/Lのごく微量のフミン酸の添加により、かび臭物質は添加濃度の約20%まで低減した。なお、10分間の酸素曝気により、かび臭物質の揮散の影響はないことを確認している。溶存オゾン濃度の推移を図-8に示すが、フミン酸の添加量の増加に伴って溶存オゾンは減少し、TOC 0.8mg/L相当の添加試料では溶存オゾンは検出されなかった。一方で、フミン酸を添加しない試料では溶存オゾン濃度が十分に確保されているにも関わらず、かび臭物質が約80%残存していたことから、フミン酸が、かび臭物質のオゾンによる分解除去に大きく寄与していることが示された。

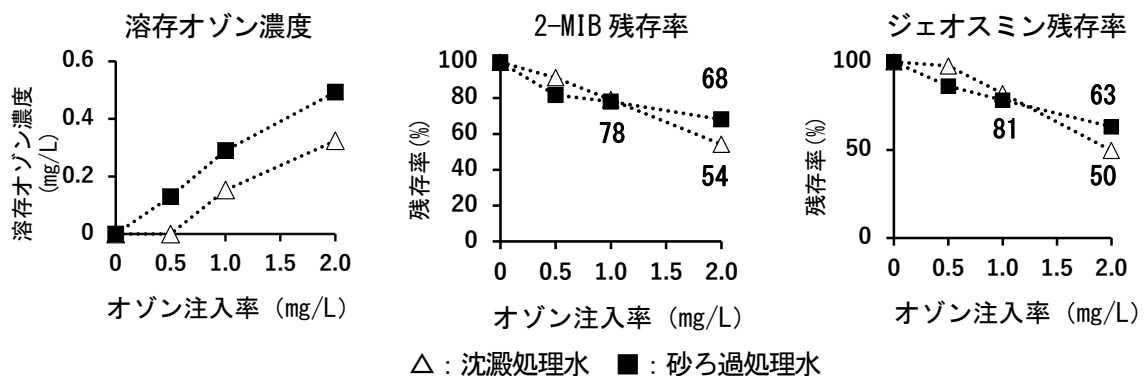


◆ : 2-MIB ○ : ジェオスミン

図-7 有機物共存下におけるかび臭物質の残存率変化

図-8 フミン酸添加量と溶存オゾン濃度の関係

沈澱処理水と砂ろ過処理水を用いたオゾン処理実験結果を図-9に示す。オゾン注入率の増加に伴い溶存オゾン濃度は高くなるが、沈澱処理水ではオゾン注入率0.5mg/Lで溶存オゾンが検出されなかったものの、砂ろ過処理水は中オゾン処理を経ているため、オゾンの消費量が沈澱処理水よりも少なく、溶存オゾン濃度は高くなった。一方で、オゾン注入率2.0mg/Lの時のかび臭物質の残存率は2-MIB、ジェオスミン共に沈澱処理水の方が低く、かび臭物質の除去性としては沈澱処理水の方が高かった。これらのことから、オゾンが有機物と反応して生成するラジカルが、かび臭物質の除去に有効であり、本市の浄水処理過程においては、後オゾン処理よりもオゾンと反応する有機物が多く共存している段階である中オゾン処理の強化を実施する方が、低水温期のかび臭物質の除去に有効であると推測された。



△ : 沈澱処理水 ■ : 砂ろ過処理水

図-9 オゾン注入に伴う各物質の推移

4. まとめ

- 1) 柴島浄水場における2-MIBの最高濃度は、原水(総和)で20ng/L、浄水で3ng/Lが検出された。浄水で1ng/L以上検出された日においては、浄水を加温するとかび臭を感じる事が多く、異臭味に関する数件の問い合わせがあった。
- 2) 2-MIBは、低水温時において本市の浄水処理で原水中の総和の1/10程度に低減できるが、流入濃度が高いと除去しきれず浄水で検出されていた。
- 3) 低水温条件におけるかび臭物質の除去には、オゾン-過酸化水素による促進酸化処理や有機物共存下でのオゾン処理が有効であり、その反応機構にはラジカルが関与していると考えられた。
- 4) 本市の高度浄水処理を活用した低水温期のかび臭対策として、急速砂ろ過処理の前段である中オゾン処理強化の実施が有効であると考えられた。

【参考文献】

- 1) 前田ら：淀川水系における年間を通じたかび臭原因物質の検出状況と処理性評価、日本水道協会 関西地方支部 第60回研究発表会概要集 平成28年度 和歌山市、pp.146-149
- 2) Gunten : Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. Water Research, 37, pp1443-1467 (2003).