

原水の水質変動に対応した高度浄水プロセスによる 消毒副生成物前駆物質の低減効果と有機物指標との関連性評価

Degradation of disinfection by-product precursors and organic indicators, and their relationships during advanced drinking water treatment process to cope with fluctuations of raw water qualities.

○森田 久男*、小坂 浩司**、秋葉 道宏**

*：埼玉県企業局、**：国立保健医療科学院

論文要旨

パイロットプラント（オゾン/生物活性炭（BAC）処理）実験を行い、処理工程での消毒副生成物やその前駆物質、特にトリハロメタン生成能（THM-FP）の低減性を評価した。有機物指標（紫外外部吸光度（E260）、蛍光強度、全有機炭素（TOC））との関連性を見たところ、全ての処理工程でTHM-FPの挙動と一致する有機物指標はなく、凝集沈澱処理水のE260と蛍光強度の2指標を用いることでオゾン処理後のTHM-FPを予測した。THM-FPを低減するのに十分なTOCあたりのオゾン消費量は0.6～1.0 mg/mg C程度であった。

Pilot-scale experiments of ozone/ BAC process were conducted to reduce disinfection by-products and their precursors, especially THM-FP. There were no organic indicators that were related to the behavior of THM-FP in all treatment processes. Two indicators, E260 and fluorescence intensity, of water after coagulation and sedimentation were used to predict THM-FP after ozonation. The ozone consumption per TOC to reduce THM-FP sufficiently was about 0.6 to 1.0 mg/mg C.

キーワード：トリハロメタン 有機物指標 オゾン消費量

1. はじめに

トリハロメタン（THM）は水道原水中に存在するフミン質などの有機物の塩素との反応で生成することが知られており、その低減化のためには前駆物質である有機物の除去が有効な手段とされている。有機物の量を示す指標としては主に紫外外部吸光度（E260）、蛍光強度、全有機炭素（TOC）が用いられ、THM生成能（-FP）代替指標やTHMの生成量の予測に用いられている。

本研究では高度浄水プロセス（オゾン/生物活性炭（BAC）処理）のパイロットプラント実験を行い、THMの制御の観点から、THM-FPの処理工程での低減性を検討し、有機物指標との関連性やオゾン処理条件の影響を検討した。また、これらの制御を達成するオゾン処理条件での臭素酸（ BrO_3^- ）の生成抑制について評価した。

2. 実験方法

2.1 パイロットプラント実験

実験設備の概図を図1に示す。荒川から取水する大久保浄水場の凝集沈澱処理水（凝集沈澱水）を前段オゾン接触槽（前段）に導入し、オゾン注入は2段向流接触方式、注入制御はオゾン滞留槽出口（D）における溶存オゾン濃度（0.1 mg/L）のフィードバック制御で行った。オゾン処理の後段にはBAC吸着槽を設置し、さらに砂ろ過槽を設置した。

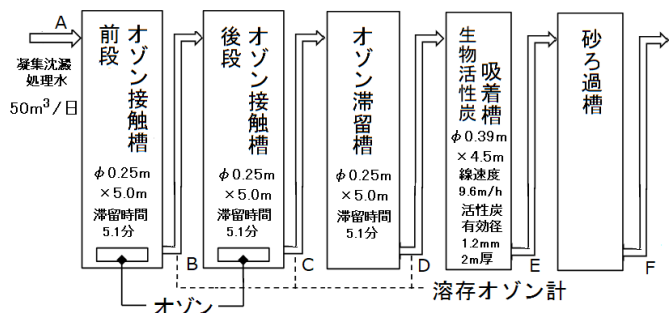


図1 高度浄水プロセスの実験設備の概略図

表 1 実験での水質及び条件

検討項目	実験No.	凝集沈澱水						溶存オゾン濃度** (mg/L)
		水温 (°C)	pH (-)	E260 (AU/5 cm)	蛍光強度 (QSU)	TOC (mg C/L)	Br ⁻ (mg/L)	
高水温期、 溶存オゾン濃度** 0.1~0.3 mg/L設定 でのTHM-FP及び BrO ₃ ⁻ 生成に及ぼす pH、Br ⁻ 濃度の影響	Run 1	28	7.6	0.12	0.28	1.1	0.23*	0.11
	Run 2	28	7.0	0.12	0.28	1.1	0.23*	0.10
	Run 3	29	6.6	0.13	0.26	1.1	0.20*	0.10
	Run 4	29	7.4	0.19	0.45	1.9	0.24*	0.13
	Run 5	28	7.5	0.13	0.30	1.2	0.19*	0.26
	Run 6	28	7.1	0.13	0.26	1.3	0.25*	0.29
	Run 7	28	6.5	0.12	0.28	1.2	0.22*	0.19
	Run 8	29	6.8	0.13	0.26	1.1	0.20*	0.09
低水温期、 溶存オゾン濃度** 0.1~0.3 mg/L設定 でのTHM-FPに 及ぼすpHの影響	Run 9	3.5	7.4	0.086	0.19	1.3	-	0.06
	Run 10	3.5	6.8	0.082	0.19	1.2	-	0.06
	Run 11	4.5	6.4	0.080	0.18	1.1	0.07	0.06
	Run 12	6.5	7.5	0.085	0.19	1.1	-	0.28

* Br⁻ 0.2mg/L添加 **滞留槽出口 -測定値なし

2. 2 測定項目及び方法

試料採取は原水及び図 1 の A、D~F 点について 2009 年 5 月から 2011 年 12 月まで日 1 回の頻度で行った。有機物指標としては E260、蛍光強度、TOC を測定した。THM-FP、BrO₃⁻ は、週 1 回の頻度で、上水試験方法に準じて測定した。また、高水温期の 2010 年 7~8 月と低水温期の 2011 年 1 月にオゾン処理の各槽での THM-FP の挙動を把握するため、各槽出口 (B~D 点) でも THM-FP を

測定した。その時の水質及び検討項目を表 1 に示す。オゾン発生濃度、溶存オゾン濃度、排オゾン濃度は紫外線吸収式オゾン計で測定し、オゾン注入率及びオゾン吸収効率を求め¹⁾、各槽 (オゾン接触槽前段、同後段、オゾン滞留槽) 出口のオゾン消費量を求めた²⁾。

3. 結果及び考察

3. 1 有機物指標及び THM-FP の推移と処理工程での低減率の比較

(a) 有機物指標

図 2 に処理工程での E260、蛍光強度及び THM-FP の推移を示す。原水の有機物指標の変動を見ると、いずれの指標も夏季に高くなる傾向を示したが、有機物指標の処理工程での挙動は異なった。E260 は、凝集沈澱処理で平均 46%低減し、特に、高濁度などで原水が高い時に低減率が高く 80%を超えることがあった。オゾン処理までで、平均 71%低減し、活性炭処理でさらに低減した (平均 80%)。蛍光強度は凝集沈澱処理での低減率は平均 16%であったが、オゾン処理までで平均 85%低減した。TOC の凝集沈澱での低減率は E260 と蛍光強度の中間 (平均 25%) で、オゾン処理ではほとんど変化しなかった。原水の THM-FP は平均 0.026mg/L、その範囲は 0.013~0.046 mg/L で、凝集沈澱処理、オゾン処理、BAC 処理で、それぞれ平均 27%、61%、74%低減された。

(b) THM-FP

原水の THM-FP は平均 0.026 mg/L で、有機物指標と同様に夏季に高い傾向が認められた (図 2)。THM-FP の凝集沈澱処理での低減率は平均 27%で、TOC と同程度であった。オゾン処理までの低減率は平均 61%で TOC より高かったが、E260 や蛍光強度より低かった。BAC 処理ではさらに低減した (平均 74%)。

凝集沈澱水とオゾン処理水の E260 や蛍光強度の相関係数が 0.4 程度であった一方、THM-FP の場合は 0.826 と高かった (図 3)。これは、3. 2 で後述するように溶存オゾン濃度を高くしても、THM-FP の低減率は同程度であったためと考えられた。溶存オゾン濃度一定制御は水質を直接把握し過不足なくオゾン注入できるとされているが、THM-FP についてはその増減に

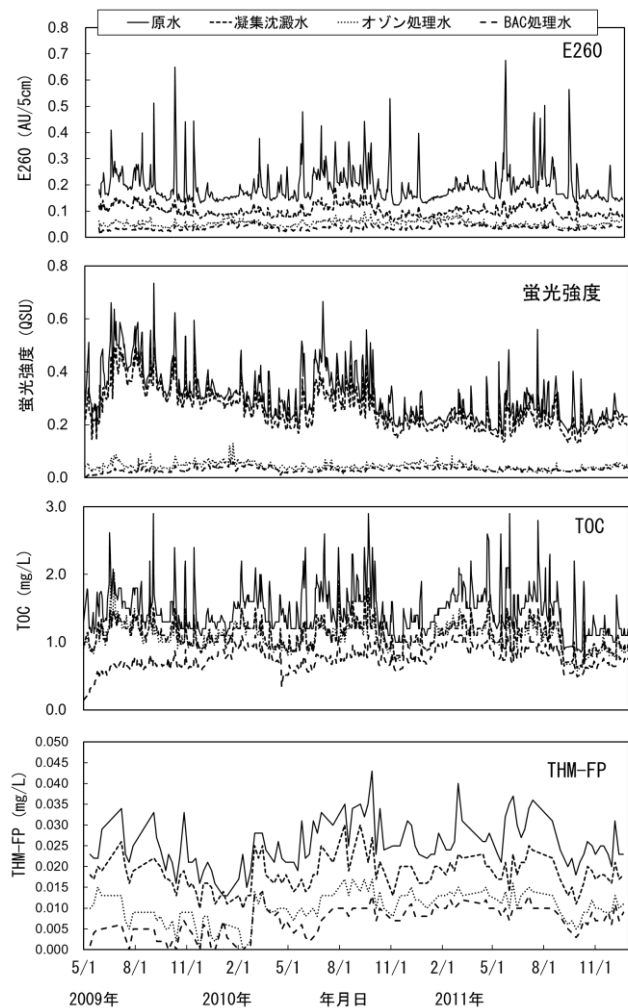


図2 処理工程での有機物指標及びTHM-FPの推移

は対応せず、一定の割合で低減する制御と考えられた。また、原水と凝集沈澱水、オゾン処理水と BAC 処理水の相関係数もそれぞれ 0.797、0.839 と高かった。

(c) THM-FP と有機物指標との関係

原水の THM-FP と E260 や TOC との相関係数はそれぞれ 0.682、0.707 と比較的高かった。一方、蛍光強度との相関はあまり高くはなかった。凝集沈澱水の THM-FP との相関は原水と同様であった。オゾン処理水の場合、THM-FP と E260、蛍光強度、TOC との相関係数はそれぞれ 0.419、-0.219、0.367 と低く、BAC 処理水でも同程度であった。

図 4 に、有機物指標及び THM-FP の凝集沈澱水に対するオゾン処理での低減率の推移を示す。E260 と蛍光強度のいずれも冬季に低減率が低下したが、E260 の方が顕著に低下したことから E260 で評価される成分は低水温時でのオゾンとの反応性が低いことがわかった。THM-FP の低減率を比較すると、水温やオゾン注入率が低い冬季に低くなる傾向を示したが、E260 ほど明確な季節変動は認められなかった。また、THM-FP と E260、蛍光強度、TOC の相関係数はそれぞれ 0.154、0.094、0.112 と低く、相関が見られなかった。

このように全ての処理工程で THM-FP の挙動と一致する有機物指標はなかったため、複数の有機物指標を組み合わせると THM-FP との関連性を見た。E260 と蛍光強度の 2 指標を組み合わせると多変量解析を行った場合、THM-FP との重相関係数は 0.663 に向上した。上述したように蛍光強度と E260 は異なる成分も評価しているため重相関係数が向上したと考えられた。さらに、蛍光強度と E260 の値をオゾン処理水から凝集沈澱水での値に変えたところ、オゾン処理水の THM-FP との重相関係数は 0.718 に向上した。図 5 にオゾン処理水の THM-FP の実測値と多変量解析で得られた 2 有機物指標による関係式(式 2)での予測値の推移を示す。予測値は実測値の変動に良く追従したが、溶存オゾン濃度も説明変数に加えても予測精度はほとんど変わらなかった。溶存オゾン濃度でのフィードバック制御により、オゾンとの反応性が高い物質が分解された場合、オゾン処理水の THM-FP は、凝集沈澱水の E260 と蛍光強度により、概ね予測可能であった。

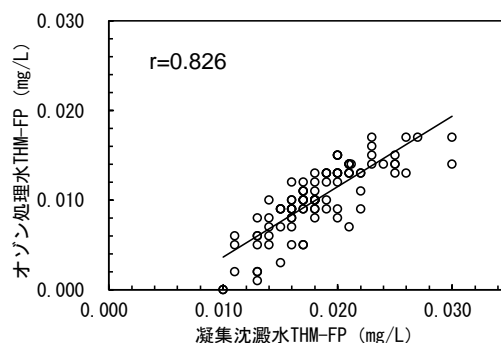


図3 凝集沈澱水とオゾン処理水THM-FPの関係

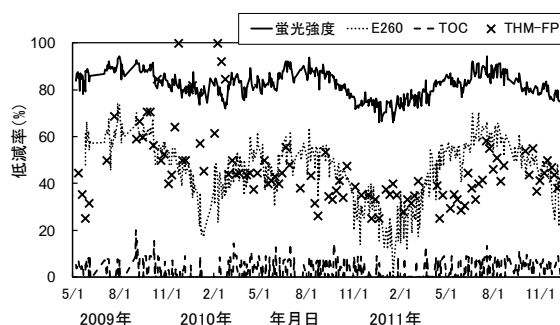


図4 オゾン処理過程での有機物指標とTHM-FPの低減率の推移

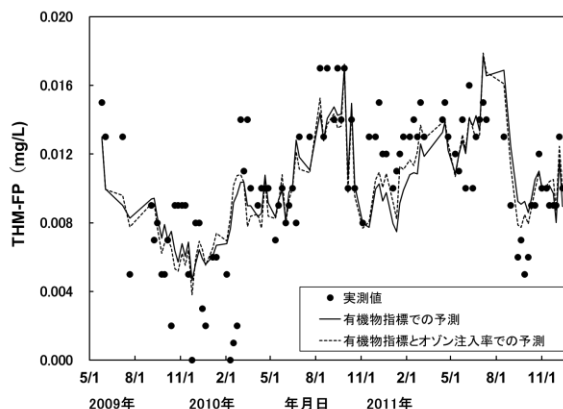


図5 オゾン処理水のTHM-FPの実測値と予測値の推移

$$\begin{aligned} \text{オゾン処理水のTHM-FP (mg/L)} = & \\ & 0.00160 + 0.188 \times \text{E260 (AU/5 cm)} \\ & - 0.041 \times \text{蛍光強度 (QSU)} \quad \text{式2} \end{aligned}$$

3. 2 オゾン処理工程での THM-FP 及び BrO₃⁻の挙動

オゾン処理の各槽出口で THM-FP の低減率について図 6 に示す。高水温期で、D 点の溶存オゾンが 0.1 mg/L の場合 (Run 1~3、8)、前段でオゾン消費量は 0.7~0.8 mg/L、THM-FP の低減率は 40% で、後段以降で 2~9% 増加した。ここで、後段と滞留槽出口のオゾン消費量や THM-FP の値は同程度で、後段まででほぼ達成されていると考えられた。pH が 6.6 の場合 (Run 3) は、後段以降での低減が低かった (2%)。低水温で D 点の溶存オゾンが 0.06 mg/L の場合 (Run 9~11)、前段、後段でも pH の違いによる THM-FP の違いは認められなかつ

た。pH や滞留槽の溶存オゾンが同程度の場合 TOC が高い Run 4 においてオゾン消費量も大きかったが、TOC あたりのオゾン消費量は同程度の値であった。

オゾン消費量/TOC と TOC あたりの THM-FP の低減量 (Δ THM-FP/TOC) の関係について図 4 の結果を用いて整理した (図 7)。THM-FP/TOC の値は、ばらつきは大きいですが、オゾン消費量/TOC や水温による影響は認められなかった。ここで、THM-FP を低減するのに十分なオゾン消費量/TOC は 0.6~1.0 mg/mg C 程度であると考えられ、簡易に有機物濃度に応じた THM-FP の低減を目的とするオゾン処理条件の目安が示せた。また、TOC と同様に、蛍光強度と E260 当たりのオゾン消費量について整理すると、THM-FP を低減するのに十分な値は、それぞれ 2.0~4.0 mg/(L・QSU) 程度、6.0~10 mg/(L・AU/5 cm) 程度であった。

BrO_3^- の挙動を THM-FP と比較すると、THM-FP と異なり、 BrO_3^- 濃度は溶存オゾン濃度が高くなる後段以降で増加した。図 8 に、凝集沈澱水の水温と Br^- 濃度で分類して、D 点での溶存オゾン濃度と BrO_3^- 濃度の関係を示す。 BrO_3^- 濃度は、いずれの水温のグループでも、溶存オゾン濃度の増加にともなって増加した。また、溶存オゾン濃度が同程度の場合、水温が高いグループにおいて BrO_3^- 濃度は高い傾向にあった。また、水温や溶存オゾン濃度が同程度であった場合、 Br^- 濃度が高い場合の方が BrO_3^- 濃度は高い傾向にあった。

D 点での溶存オゾン濃度が 0.1 mg/L 程度では、 BrO_3^- 濃度は最大 0.005 mg/L であったが、オゾン消費量/TOC が 1.2 mg/mg C、水温が 30 °C と高い場合であった。本研究での沈澱処理水の Br^- 濃度が最大 0.08 mg/L であったことから、溶存オゾン濃度 0.1 mg/L でのフィードバック制御した場合、 Br^- 濃度が 0.08 mg/L 程度までの範囲では、オゾン処理後の BrO_3^- 濃度は水質基準値 (0.01 mg/L) の 50% 以下に制御可能であった。

4. まとめ

パイロットプラント実験を行い、処理工程での THM-FP の低減性を評価した。有機物指標との関連性を見たところ、全ての処理工程で THM-FP の挙動と一致する有機物指標はなく、特にオゾン処理では挙動が異なったが、E260 と蛍光強度の 2 指標を用いることでオゾン処理後の THM-FP を予測できた。THM-FP は、オゾン処理ではその多くは前段オゾン接触槽で低減され、その低減に十分なオゾン消費量/TOC は 0.6~1.0 mg/mgC 程度であった。また、溶存オゾン濃度が 0.1 mg/L のフィードバック制御で、 BrO_3^- も十分抑制されることが示された。

本研究の一部は、国立保健医療科学院研究課程において実施した。

参考文献

- 1) 日本オゾン協会：オゾンハンドブック [改訂版]。日本オゾン協会，東京，2016。
- 2) 尾崎勝，北澤弘美，田中繁樹，芦田裕志，増子敦，小泉明：高度浄水処理におけるオゾン注入率の予測手法に関する研究。環境工学研究文集，46，205-212，2009。

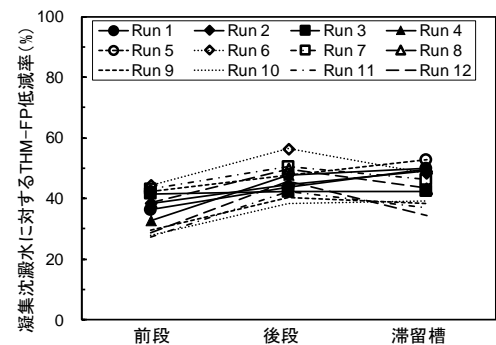


図6 各槽出口での凝集沈澱水に対するTHM-FPの低減率

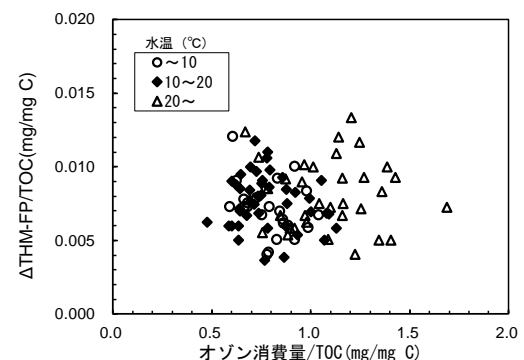


図7 D点でのオゾン消費量/TOCとTHM-FP低減率の関係

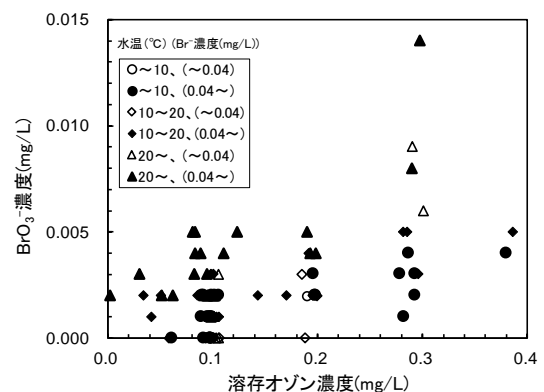


図8 D点での溶存オゾン濃度と BrO_3^- 濃度の関係