

2. 油類の高度浄水処理性（その1） ～分光蛍光光度計を活用した処理性評価～

外山 義隆
 藪内 宣博
 北本 靖子

1. はじめに

水源水質事故の原因の多くは油類の流出が占めている。油類は多種多様な成分で構成されており、中でも着臭成分が浄水処理過程で除去されなければ水道水が着臭する事故に繋がる。そのため、油流出事故発生時は一刻も早く事故原因の情報を入手し、対処する必要がある。

着臭成分の一つである水中の芳香族炭化水素は、オゾン処理により概ね除去可能と考えられている¹⁾²⁾が、粒状活性炭（以下、GAC）処理も含めた処理性について十分明らかになっていない。

分光蛍光光度計による励起-蛍光マトリクス（以下、EEMS）測定は化学構造上、蛍光発現を有する芳香族炭化水素を迅速に検出できる。また、高感度であるため微量な残存物質と着臭とを関連付けて検討することが可能となる。そこで、本市が取水する淀川水系で過去に流出事故が発生した油類（A重油、軽油、灯油）を対象とした、分光蛍光光度計による迅速測定法について検討するとともに、上記の測定法を用いて、オゾン及びGACによる油類の処理性調査を行ったので、得られた知見を報告する。

2. 調査方法

2. 1 EEMSの分析条件

使用装置及びEEMS測定条件は既報¹⁾と同様である。抽出波長は、対象油類に特徴的に発現する蛍光ピーク、①励起波長210nm/蛍光波長290nm、②励起波長220nm/蛍光波長335nm、③励起波長270nm/蛍光波長335nmとした(図-1)。

2. 2 試料

油膜はオイルフェンス等で除去され、浄水処理過程には水に溶解した油成分が流入すると考えられるため、砂ろ過処理水に対象油類を10mg/Lとなるよう添加し、1分間攪拌後に油膜の影響を受けないよう容器底部から採水したものを試料水とした。

2. 3 本市の浄水処理フロー

本市の浄水処理フローを図-2に示す。淀川の表流水を原水として取水し、急速ろ過池の前後にオゾン処理、後段にGAC処理を配置した高度浄水処理を採用している。

オゾン処理については、溶存オゾン濃度に基づくフィードバック制御を行っているが、中オゾン接触池では夏季に溶存オゾンが検出されなくなるため、夏季のみ注入率(0.7mg-O₃/L)制御を行っている。後オゾン接触池では、年間を通して溶存オゾン濃度制御を行っており、臭素酸生成抑制等の観点から溶存オゾン濃度と接触時

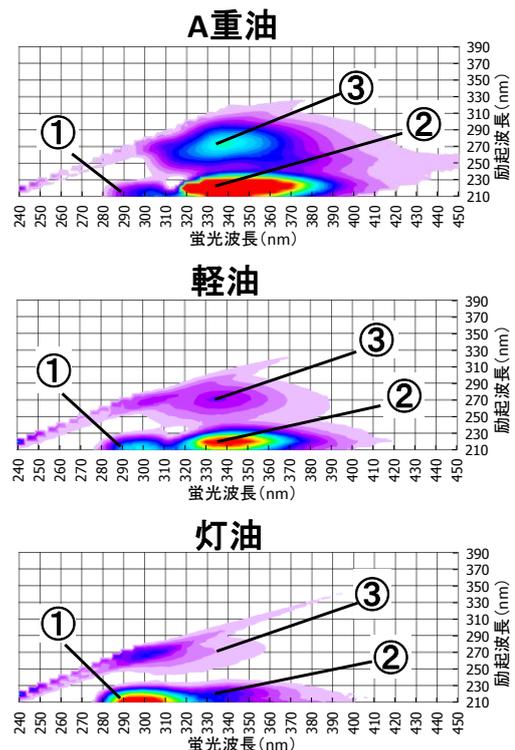


図-1 対象油類のEEMS

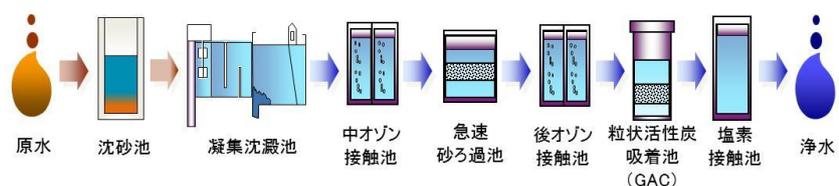


図-2 高度浄水処理フロー

間の積、CT値の目標値を2.5 (mg-O₃・min/L) としている。

2. 4 オゾン処理実験

オゾン発生装置 WAT-08 (ラウンドサイエンス社製) を用いてバッチ式のオゾン処理実験を行った。試料 5L (水温 18℃) に、オゾンガスを毎分 0.3mg-O₃/L で 1、3、5、8、10、15、20 分間注入後、各接触時間において必要量の試料を採水、A 重油については 30、40 分間注入後の試料も採水、直ちにアスコルビン酸を添加して試料中の残留オゾンを分解し、EEMS にて分析を行った。また、油成分の揮散による影響を確認するため、対照実験として、酸素ガスの注入実験を行った。

2. 5 GAC 処理実験

直径 5cm、長さ 90cm のガラス製円筒形カラムに本市柴島浄水場で約 6 年使用後の GAC (石炭系、水蒸気賦活のもの) を層厚 20cm となるよう充填したものを実験に用いた。試料 (水温: 高水温期 26℃、低水温期 11℃) をカラムに流速 45mL/min で 30 分以上通水後採水し、分析を行った。この時の空間速度 (SV) は 7/h であった。本実験で使用した GAC はアンモニア態窒素の除去率として高水温期 100%、低水温期 93% であり、両実験条件においても生物処理能が働いていると考えられた。活性炭の物理吸着能のみを確認するため新炭での実験を同様の条件で行った。

2. 6 臭気試験

上記実験の処理水 200mL を使い、パネラー 2 人で臭気試験を行った。オゾン処理実験については、A 重油は 40 分間、軽油及び灯油は 20 分間オゾンを注入したものにアスコルビン酸を添加して残留オゾンを分解し、臭気試験を行った。

3. 結果及び考察

3. 1 EEMS の測定結果

油類に含有する芳香族炭化水素の成分単体の蛍光ピークを把握するため標準物質の

EEMS 測定を行った。例としてトリメチルベンゼンとナフタレンの EEMS 測定結果を図-3 に示す。トリメチルベンゼン等のベンゼン環 1 個を有する芳香族炭化水素は①付近、ナフタレン等のベンゼン環 2 個を有する芳香族炭化水素は②及び③付近に蛍光を発現することがわかった。

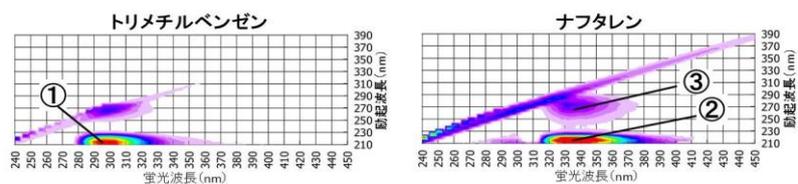


図-3 トリメチルベンゼン及びナフタレンの EEMS

3. 2 オゾン処理実験

A 重油及び灯油のオゾン処理実験結果を図-4 に示す。除去率は各蛍光ピークの強度を用いて計算したもので、酸素ガスを用いた対照実験の除去率は 0~18% の範囲であったことから僅かであるものとみなして無視することとした。軽油については A 重油とほぼ同様の挙動を示した。これらの結果から、オゾン CT 値が大きくなるにつれて芳香族炭化水素の蛍光強度除去率が向上するが、ピークによって差が認められ、①と比較して、②及び③はオゾンにより除去されやすいことがわかった。Sonntag と Gunten³⁾ はベンゼン環 1 個と比べてベンゼン環 2 個の方がオゾンで分解され易いことを報告しており、今回得られた結果と一致していた。灯油の①は A 重油や軽油と比較して除去されやすかった。これは灯油の②及び③の強度が A 重油や軽油と比較して低い、即ち反応性の高いベンゼン環 2 個を有する芳香族炭化水素の量が少ないため、①がオゾンとより速く反応したものと推測している。

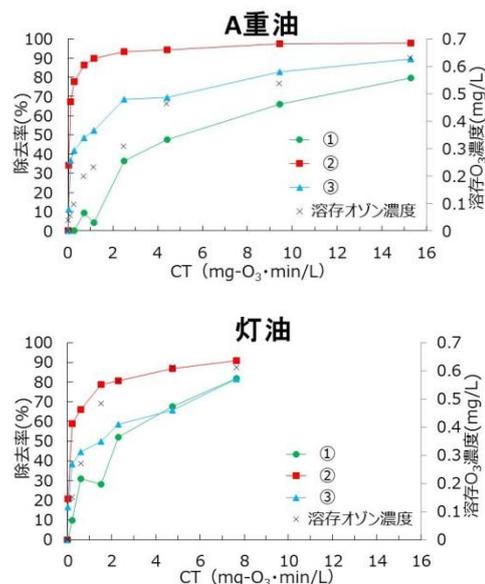


図-4 オゾン処理における A 重油及び灯油の蛍光ピーク除去率と CT 値の関係

本市の浄水処理においては、砂ろ過処理の前後にオゾン処理が配置されており、前段を中オゾン処理、後段を後オゾン処理と呼んでいる。後オゾン処理を想定した CT2.5 (mg-O₃・min/L) における除去率は、

①25～50%、②80%以上、③55～85%であり、中オゾン処理のCTは不明であるが、いくらかの除去は期待できると思われる。また、①付近に蛍光を発現する芳香族炭化水素は、オゾン処理で除去されにくいことがわかった。

オゾン処理水の臭気については、どの油種についても柑橘系の臭いであったが、この臭気の原因物質については特定できなかった。

3. 3 GAC 処理実験

GAC 処理実験結果を表-1 に示す。A 重油及び灯油は、水温や GAC の使用年数による違いはほぼみられず、全て

表-1 GAC 処理実験結果

| | GAC新炭(高水温期) | | | GAC新炭(低水温期) | | | GAC経年炭(高水温期) | | | GAC経年炭(低水温期) | | |
|---|-------------|----|----|-------------|----|----|--------------|----|----|--------------|----|----|
| | A重油 | 軽油 | 灯油 | A重油 | 軽油 | 灯油 | A重油 | 軽油 | 灯油 | A重油 | 軽油 | 灯油 |
| ① | ○ | △ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| ② | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| ③ | ○ | △ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | ○ |

○: 除去率80%以上 △: 除去率50%以上80%未満 ×: 除去率50%未満

において除去率 80%以上であった。一方、軽油では水温や使用年数の違いにより、除去率に差異がみられる蛍光ピークがあった。

低水温期の新炭及び経年炭の流出水において、油 3 種ともに蛍光ピークが残存していることが確認された。低水温期の経年炭流出水における A 重油の EEMS を図-5 に示す。②付近の蛍光強度が高く、ベンゼン環 2 個を有する芳香族炭化水素が残存していると推測される。

GAC 処理水の臭気については、高水温期には新炭及び経年炭とも無臭であったが、低水温期の新炭及び経年炭は微かに油臭があり、図-5 に示す EEMS の結果と相関がみられた。また、除去率は高いものの GAC 処理では、水温によっては人の臭気閾値以下まで芳香族炭化水素を処理できない可能性が示唆された。

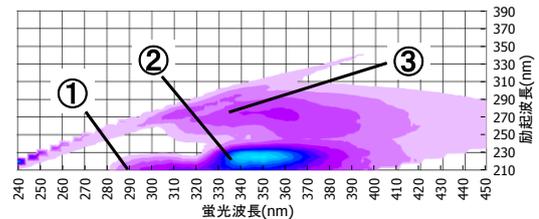


図-5 A 重油の経年炭流出水
低水温期の EEMS

よって油類に含有する芳香族炭化水素は、オゾン処理と GAC 処理を組み合わせることで効果的に処理可能と推測され、高度浄水処理により油流出事故に起因する着臭事故のリスクを低減化することが可能と考えられる。

4. まとめ

- 1) オゾン処理実験において、オゾン CT 値が大きいほど、油類に含まれる芳香族炭化水素の処理性は向上するが、各成分が有するベンゼン環の数により処理性に差異があることがわかった。
- 2) GAC 処理実験において、低水温期の新炭及び経年炭ともに、流出水で芳香族炭化水素由来の蛍光ピーク及び微かな油臭が確認された。水温や流入濃度等によっては人の臭気閾値以下まで芳香族炭化水素を低減化できない可能性が示唆された。

5. 参考文献

- 1) 外山ら：油流出事故による原水水質への影響及び着臭成分の処理性、日本水道協会関西地方支部第 58 回研究発表会講演集、pp.177-180 (2014)
- 2) 船洞ら：高度浄水処理における油臭除去調査、日本水道協会平成 28 年度全国会議（水道研究発表会）、pp.262-263 (2016)
- 3) Sonntag and Gunten. : CHEMISTRY OF OZONE IN WATER AND WASTEWATER TREATMENT、IWA Publishing、pp.109-130 (2013)