

3. 油類の高度浄水処理性（その2） ～GC-TOFMSを活用した処理性評価～

藪内 宣博
外山 義隆
北本 靖子

1. はじめに

油類の浄水処理性としてはオゾン及び生物活性炭処理により着臭成分は概ね除去可能である¹⁾²⁾という報告はあるが、それ以外の成分については不明であり、また低水温時についてはいずれも調査されていないことから、これらが解明されれば、水道水の安全に大きく寄与できると考えられる。

今回、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）を対象に、GC-TOFMSを活用して浄水処理性を調査した。GC-TOFMSは精密質量数を用いて油類を構成する成分のほとんどを定性・定量分析可能であるため、芳香族炭化水素のみならず、着臭原因の一つと考えられ、処理性の知られていない硫黄化合物の処理性や配管への付着などが考えられる脂肪族炭化水素の処理性も確認可能である。

そこで本市の高度浄水処理を想定したオゾン処理実験及び粒状活性炭（以下、GAC）処理実験を行い、新たな知見を得たので報告する。

2. 調査方法

2. 1 調査対象油類及び分析条件

A重油、軽油及び灯油に含まれる芳香族炭化水素、硫黄化合物ならびに脂肪族炭化水素について分析を行った。硫黄化合物及び脂肪族炭化水素の分析条件は既報³⁾を使用した。芳香族炭化水素については、既報ではトルエン及びm, p-キシレンが測定できないため、既報の昇温条件を40℃(0.57min)-17.59℃/min-250℃(0.57min)-70.36℃/min-300℃(8.53min)に変更したものをを使用した。

2. 2 試料の調製方法

油膜はオイルフェンス等で除去され、浄水処理には水に溶解した成分が流入してくると考えられるため、試料は砂ろ過処理水に油類を10mg/L となるよう添加したものを1分間攪拌し、油膜の影響がないように容器底部から採水したものをを使用した。

2. 3 本市の処理フロー

本市の浄水処理フローを図-1に示す。淀川の表流水を原水として取水し、急速砂ろ過池の前後にオゾン処理、後オゾン処理の後段にGAC処理

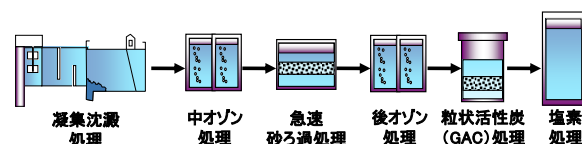


図-1 本市の高度浄水処理フロー

表-1 オゾン処理実験における接触時間及びCT値の関係

接触時間(min)	0	1	3	5	8	10	15	20	※30	※40	
CT値 (mg-O ₃ ・min/L)	A重油	0	0.0	0.1	0.3	0.7	1.1	2.5	4.4	9.4	15.0
	軽油	0	0.0	0.2	0.5	1.3	2.0	4.2	7.0	-	-
	灯油	0	0.0	0.2	0.6	1.5	2.3	4.8	7.7	-	-

※軽油及び灯油については接触時間30、40(min)の測定は行っていない。

どちらのオゾン処理についても、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、中オゾン処理は夏季に溶存オゾンが検出されなくなるため、夏季のみ注入率一定(0.7mg-O₃/L)で処理を行っている。後オゾン処理は年間を通して溶存オゾン濃度制御を行っている。臭素酸生成抑制等の観点から溶存オゾン濃度と接触時間の積（以下、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0.3mg-O₃/L・minの注入率で散気し、表-1に示す接触時間注入後、各接触時間において必要量の試料を採取し、直ちにアスコルビン酸を添加して試料中の残留オゾン进行分解し、GC-TOFMSにて分析を行った。計算されたCT値は表-1に示した。油成分の中には、揮散しやすい成分も含まれているため、対照実験として、酸素ガスの注入実験も同様に行った。

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: 26℃、11℃) をカラムに流量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水温26℃で100%、11℃で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。同様の条件で活性炭の物理吸着能のみを確認するため、GAC新炭の実験を行った。

2. 6 臭気試験

上記実験の処理水200mLを用い、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分間オゾン进行注入したものにアスコルビン酸を添加して残留オゾン进行分解し、臭気試験を行った。

3. 結果および考察

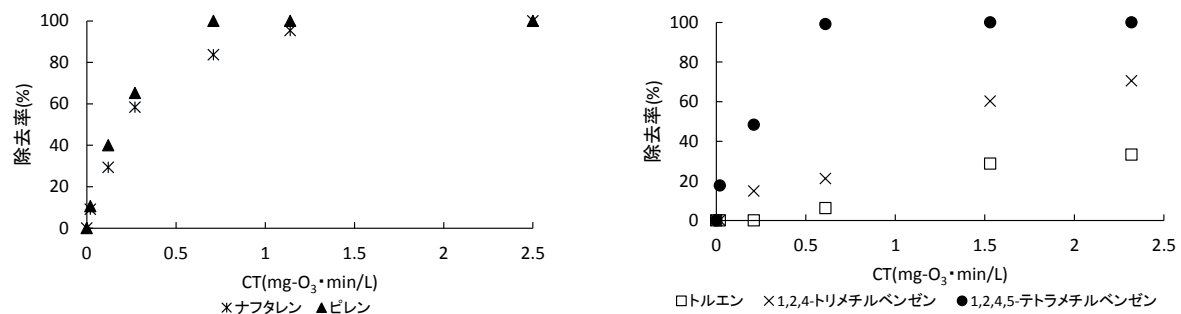
3. 1 オゾン処理実験

対照実験においてはいずれの成分も20%未満の除去率であったことから、本実験系における揮散の影響はわずかであるとみなして無視することとした。

オゾン処理実験の結果を図-2、表-2に示す。図-2のA重油に含まれる多環芳香族炭化水素については、ピレンの方がナフタレンよりやや除去されるのが速かった。また図-2の灯油に含まれるメチル化ベンゼンについては、ベンゼン環に付加するメチル基の数が多いほど除去されるのが速かった。SonntagとGuntenの報告⁴⁾によるとオゾンと各物質の反応速度定数はナフタレン<ピレン、トルエン<1,2,4-トリメチルベンゼンとなっており、今回の実験結果と矛盾していない。なお、ベンゾ[a]ピレンはピレンよりも反応速度定数が小さいと報告されており、環数が多くなればなるほど反応速度も大きくなるというわけでもないと考えられる。

本市の後オゾン処理を想定したCT値 (2.5mg-O₃・min/L) においては、テトラメチルベンゼンや多環芳香族炭化水素は80%以上除去された。またその他の芳香族炭化水素についても、30~70%除去された。硫黄化合物については50~80%程度除去された。脂肪族炭化水素についてはオゾンとの反応性はないと考えられるため、0~10%程度とほとんど除去されなかったが、C₁₀~C₁₂、C₁₅及びC₁₆のn-アルカンについては20%~30%程度除去される場合があった。

オゾン処理水の臭気については、いずれの油においても柑橘系の臭気が確認されたが、臭気の原因物質については特定できなかった。



A重油に含まれる多環芳香族炭化水素

灯油に含まれるメチル化ベンゼン

図-2 オゾン処理におけるCT値と芳香族炭化水素の除去率との関係

表-2 オゾン及びGAC処理における除去率と臭気試験結果

構造	化合物名	分子式	オゾン処理						GAC新炭						GAC経年炭					
			CT値 2.5(mg-O ₃ ・min/L)			26℃			11℃			26℃			11℃					
			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	A重油	軽油	灯油			
芳香族 炭化水素	トルエン	C7H8	-	△	△	-	○	○	○	-	○	○	-	○	○	○	-	○	○	○
	m,p-キシレン	C8H10	-	△	△	-	○	○	○	-	○	○	-	○	○	○	-	○	○	○
	o-キシレン	C8H10	-	△	△	-	○	○	○	-	○	○	-	○	○	○	-	○	○	○
	1,2,4-トリメチルベンゼン	C9H12	△	△	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	1,2,4,5-テトラメチルベンゼン	C10H14	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	ナフタレン	C10H8	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	2-メチルナフタレン	C11H10	○	○	-	○	○	-	○	○	-	○	○	-	○	○	-	○	○	-
	ピレン	C16H10	○	-	-	○	-	-	○	-	-	○	-	-	○	-	-	○	-	-
	ナカン	C10H22	-	-	△	-	-	○	-	-	△	-	-	○	-	-	○	-	-	○
	ウンデカン	C11H24	-	-	△	-	-	△	-	-	△	-	-	○	-	-	○	-	-	△
	ドデカン	C12H26	-	-	△	-	-	△	-	-	△	-	-	○	-	-	○	-	-	△
	トリデカン	C13H28	-	-	x	-	-	△	-	-	△	-	-	○	-	-	○	-	-	△
	テトラデカン	C14H30	-	-	x	-	-	△	-	-	△	-	-	○	-	-	○	-	-	△
	ペンタデカン	C15H32	△	x	-	△	△	△	△	-	-	-	-	○	○	○	-	○	○	-
ヘキサデカン	C16H34	△	x	-	△	△	△	△	-	-	-	-	○	○	○	-	○	○	-	
ヘプタデカン	C17H36	x	x	-	○	△	△	△	-	-	-	-	○	○	○	-	○	○	-	
オクタデカン	C18H38	x	x	-	△	△	△	△	-	-	-	-	○	○	○	-	○	○	-	
ノナデカン	C19H40	x	x	-	△	△	△	△	-	-	-	-	○	○	○	-	○	○	-	
イコサン	C20H42	x	x	-	△	△	△	△	-	-	-	-	x	○	○	-	○	○	-	
硫黄化合物	メチルジベンゾチオフェン	C13H10S	△	-	-	○	-	-	-	-	-	-	○	-	-	-	○	-	-	
	ジメチルジベンゾチオフェン	C14H12S	△	-	-	○	-	-	-	-	-	-	○	-	-	-	○	-	-	
臭気試験結果			柑橘系の臭い			無臭			無臭			かすかに油臭			無臭			かすかに油臭		

○: 除去率80%以上 △: 除去率20%以上80%まで ×: 除去率20%まで

3. 2 GAC処理実験

GAC処理実験の結果を表-2に示す。芳香族炭化水素及び硫黄化合物については水温やGACの使用年数に関係なく完全に除去された。脂肪族炭化水素については、水温26℃の経年炭では完全に除去され、水温11℃の経年炭、及び新炭では一部の物質で完全に除去されるものの、20%以上80%未満と一定量しか除去されないものが多かった。新炭と経年炭の差から活性炭の物理吸着能のみでは脂肪族炭化水素を一定量しか除去できず、経年炭の水温の違いによる脂肪族炭化水素の除去率の差から水温が高い時に生物処理能が強く働いていることが主な理由と考えられた。新炭の物理吸着能は一般的に高水温期よりも低水温期の方が高いと予想されるため、水温が低い方が除去率が高くなると予想されたが、今回はどちらの水温においてもほぼ同等の結果であった。

GAC処理水の臭気については、新炭、経年炭ともに水温26℃の流出水は無臭であったが、水温11℃では、かすかに油臭がした。表-2の結果から水温11℃では芳香族炭化水素や硫黄化合物は完全に除去されているが、脂肪族炭化水素については残存していた。流出水が無臭である水温26℃の新炭においても脂肪族炭化水素は残存していることから脂肪族炭化水素は臭気の原因物質ではないと考えられる。同様の水温11℃の試料を分光蛍光光度計で測定した既報⁵⁾においては、芳香族炭化水素が残存していることから、GC-TOFMSで測定できる感度よりも低い濃度で臭気原因物質が残っていることが臭気の原因と考えられた。このように、低水温期においては臭気原因物質を完全に取り除くことができないと考えられるため注意が必要である。

3. 3 オゾン処理とGAC処理を組み合わせた場合の処理性

表-2のオゾン処理とGAC処理の結果から両処理を組み合わせた場合の処理性について考察した。GACが新炭の場合、流入濃度によっては油類を完全に除去できない場合があるが、経年使用により生物処理能が発現すると高水温期は油類を完全に除去できるようになると考えられる。

4. まとめ

- 1) オゾン処理により脂肪族炭化水素はほとんど除去されず、芳香族炭化水素及び硫黄化合物は一定の除去が可能であり、その処理性は芳香環や置換基の数、またオゾンCT値に影響を受けることがわかった。
- 2) 新炭では芳香族炭化水素及び硫黄化合物については完全に除去できるが、脂肪族炭化水素の大部分が一定の除去しかできなかった。一方、経年炭では、水温26℃で油類を完全に除去することができたが、水温11℃では新炭と同様に芳香族炭化水素及び硫黄化合物については除去できるものの、脂肪族炭化水素の多くについては一定の除去しかできなかった。
- 3) オゾンとGAC処理を組み合わせた場合の処理性について、GACが新炭の場合、油類を完全に除去できない場合があると考えられる。一方、経年炭の場合、高水温期は油類を完全に除去できるが、低水温期は完全に除去できない場合があると考えられる。

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回研究発表会概要集、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）概要集、pp.262-263（2016）
- 3) 藪内ら：GC-TOFMSを活用した油類の迅速分析法の検討、日本水道協会関西地方支部第60回研究発表会概要集、pp.126-129（2017）
- 4) Sonntag and Gunten. : CHEMISTRY OF OZONE IN WATER AND WASTEWATER TREATMENT, IWA Publishing, pp.109-130（2012）
- 5) 外山ら：油類の高度浄水処理性（I）-分光蛍光光度計を活用した処理性評価-、日本水道協会平成29年度全国会議（水道研究発表会）概要集、pp.778-779（2017）