

9. 最適 CT 値領域における微量化学物質のオゾン処理低減効果

春田 知昭
北本 靖子

1. はじめに

大阪市水道局では、急速砂ろ過処理の前後でオゾン処理を行っている。後段のオゾン処理（以下、後オゾン）の目的は、前段のオゾン処理（以下、中オゾン）よりも長い接触時間を必要とする物質の処理を行うことで、かび臭物質等の除去がその一例である。一方、オゾンを過剰に注入すると、臭素酸等のオゾン処理副生成物が多量に生成するとともに、過剰なエネルギー消費になるため、適切なオゾン注入制御が必要となる。本市ではこれまでに、適切なオゾン処理を行うための制御方法として、溶存オゾン濃度 C と反応時間 T の積である「CT 値」を指標としたオゾン注入制御に着目し、臭素酸の生成が許容される CT 値を上限としたかび臭物質の処理と、粒状活性炭（GAC）吸着池における後生生物の増殖を抑える、最適 CT 値の領域を調べている。

本稿では、淀川水系に存在すると考えられる医薬品や農薬類等の微量化学物質、また、過去に水源水質事故として流出した実績のある揮発性有機化合物（以下 VOCs）等について、浄水処理全体での処理性を既報¹⁾²⁾³⁾の実験データに基づき解析を行ったため、その結果について報告する。

2. 本市における後オゾンの最適 CT 値領域

本市の浄水処理フローを図-1に示す。急速砂ろ過処理の前後でオゾン処理を行い、後オゾン処理の後段に GAC 処理を有している。中オゾン処理は主にマンガンを酸化するために必要最小限のオゾン注入を行い、後オゾン処理は主にかび臭や消毒副生成物前駆物質除去のために十分量のオゾン注入を行っている。

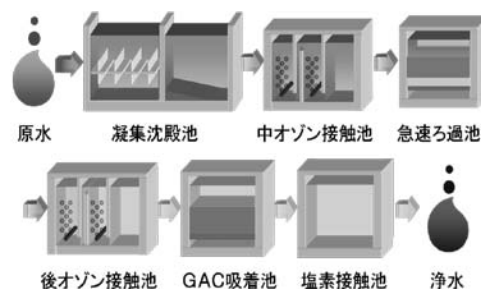


図-1 大阪市の浄水処理フロー

本市ではこれまでに、溶存オゾン濃度と反応時間の積である CT 値の最適領域について調査・検討を行っており、処理過程トータルシステムとしての最適 CT 値領域 ($\text{mg-O}_3 \cdot \text{min/L}$) は、かび臭物質の発生がある場合、 20°C 以上の高水温期では $4.5 \sim 6.0$ 、 10°C 以下の低水温期では 6.0 以上となった。低水温期の最適 CT 値が大きい理由は、臭素酸の生成が抑制される一方で、OH ラジカルを介したかび臭物質への間接反応が低下するためである。かび臭物質の発生がない通常時の場合は、臭素酸等に代表されるオゾン処理副生成物の生成、及び溶存オゾン濃度制御の安定性を考慮した結果、高水温期・低水温期共に目標 CT 値は 2.5 が妥当であるとの結論に至った。図-2 に過去に行った検討内容を要約する。

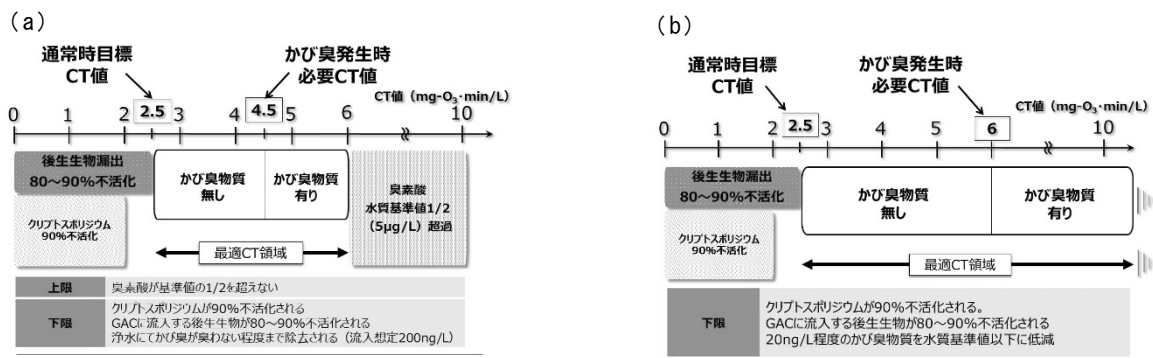


図-2 処理過程を考慮した最適 CT 値領域

(a) 高水温期 (b) 低水温期

(1) 臭素酸

高水温期における後オゾン処理条件と本市浄水場における臭素酸生成量の関係を調査したところ、図-3に示す関係性が認められた⁴⁾。臭素酸の生成量は浄水場毎に違いが認められるものの、(1)式のk値は、臭素酸の前駆物質である臭化物イオン濃度が40μg/L程度で高水温という条件下においても、最大で0.8程度であるため、後オゾンCT値が10程度であったとしても臭素酸生成量は水質基準値(10μg/L)以下に制御できると考えられた。

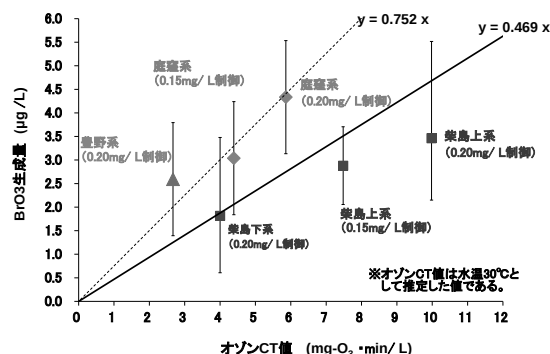


図-3 浄水場臭素酸生成量と
後オゾン CT 値の関係

$$(\text{臭素酸生成量}) = k \times (\text{オゾン CT 値}) \cdot \cdot (1)$$

(2) かび臭原因物質

近年、かび臭原因物質は高水温期だけではなく、低水温期に検出される事例が少なくない⁵⁾。また、下水処理場の活性汚泥中に存在する放線菌が、かび臭原因物質を放出することが知られており⁶⁾、複数の下水処理場放流水の影響を受ける本市の水源である淀川で、水温に関わらずかび臭原因物質が検出される可能性がある。さらに、オゾンが分解する際に発生するOHラジカルがかび臭原因物質の分解に有効であるとされており⁷⁾、オゾンの自己分解が少ない低水温期にはオゾン処理の有効性が低くなる。このため、低水温期におけるオゾン処理単独でのかび臭原因物質の除去は困難である。これらの状況から、本市の中オゾン処理、砂ろ過処理、後オゾン処理及びGAC処理を想定した、低水温期を含めたかび臭原因物質処理性調査を実施した⁸⁾。GACの経年劣化等を考慮したシミュレーションを行ったところ、高水温期(20℃以上)に200ng/Lの2-メチルイソボルネオール(2-MIB)を、臭気閾値(数ng/L程度)のレベルまで低減できるCT値は4.5以上となった。低水温期(10℃以下)では、CT値6.0以上で20ng/L程度の2-MIBを水質基準値(10ng/L)以下に低減できることがわかった。

(3) クリプトスポリジウム

クリプトスポリジウムを90%除去するのに必要なCT値は、既報⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾によれば、20℃で1.5~2.0とされる。したがって、CT値を2.0確保すればよいと考えられた。

(4) GAC吸着池における後生生物の増殖防止

GAC吸着池において増殖防止対策を取る必要のある生物として、線虫、ワムシ等の後生生物が挙げられる。後生生物の増殖抑制にはオゾン処理による不活化が効果的であるとされており、オゾンへの耐性が後生生物の中でも極めて高い線虫類の不活化について調査を行った¹²⁾は、CT値2.5程度の条件で行った回分方式及び攪拌方式での実験で80~90%の不活化効果を得ている。本市においては、後オゾン接触池におけるCT値を2.5程度とする運用と、GAC吸着池の洗浄頻度を適切に設定することにより、過度な増殖を抑制できている。

3. 調査方法

3.1 調査対象物質

(1) 医薬品

医薬品は水溶性が高く、生分解性が低い物質が多いため、通常の下水处理では除去されにくい。よって、医薬品類の水環境中への排出源は、下水処理場からの放流水が主であると考えられており、河川水や浄水中に残留する可能性が懸念されている¹⁾。このため、医薬品73物質の処理性を調査し、CT値による本市浄水処理過程トータルシステムとしての評価を行った。既報¹⁾で行った、半回分式オゾン処理実験及び4年経年炭を使用したGACカラム実験でのデータを元に、中オゾン注入率0.7mg-O₃/L、後オゾンCT値2.2、4年経年炭という条件で水温2℃及び30℃におけるシミュレーションを行い、医薬品の処理工程最終残存率を求めた。

(2) 農薬類

農薬類は水田や畑等の農耕地のみに留まらず、様々な場所で広範囲に使用されているため、水道水源にも流入しており、本市の水源である淀川水系においても多数の農薬が使用されている実態がある²⁾。このため、分解物も含んだ農薬類 127 物質について処理性調査を行ない、CT 値による評価を行った。既報²⁾で行った実験データを元に、中オゾン注入率 0.7mg- O_3 /L、後オゾン CT 値 2.5、5 年経年炭という条件で水温 8℃及び 26℃におけるシミュレーションを行い、農薬類の処理工程最終残存率を求めた。

(3) VOCs

突発的な原水水質異変において、VOCs が原因物質となっているケースがあり、実際に本市の水源である淀川においても、ジクロロメタンやベンゼン等が流出した事例がある。このため、危機管理上の観点から VOCs 21 物質について処理性調査を行い、CT 値による評価を行った。既報³⁾で行った実験データを元に、中オゾン注入率 0.9mg- O_3 /L、後オゾン CT 値 1.4~5.0、5 年半経年炭という条件で、水温 20℃におけるシミュレーションを行い、VOCs の処理工程最終残存率を求めた。

3. 2 処理性調査

VOCs 添加試料の処理実験を行った。オゾン処理実験は半回分式装置であるラウンドサイエンス社製の WAT-08 を用い、精製水添加試料に対して行った。採水後、直ちに試料中の残留オゾンを分解した。GAC 処理については、既報³⁾の実験結果を用いた。また、医薬品、農薬類についても既報¹⁾²⁾の実験結果を用いた。

3. 3 シミュレーション方法

各対象物質のシミュレーション方法は図-4 に示すように、各処理過程の残存率を乗じたものを浄水処理全体の最終残存率として算出した。凝集沈殿、急速砂ろ過処理での除去はできないものとし、中オゾン注入率 0.7~



図-4 シミュレーション方法の概要

0.9mg- O_3 /L、後オゾン CT 値 1.4~5.0 (オゾン注入率及び CT 値は半回分式オゾン処理実験より算出)、4~5 年経年炭における、医薬品 73 物質、農薬類 127 物質 (分解物も含む)、VOCs 21 物質についてのシミュレーションを行い、浄水処理過程全体での評価を行なった。

4. 結果及び考察

4. 1 医薬品

シミュレーションの結果、中オゾン処理では概算ではあるが、0~20%程度の除去が見込まれた。また、73 物質中 42 物質が CT 値 2.2 の後オゾン処理で完全に分解され、57 物質が 80%以上の除去を示したことから、調査対象の医薬品類を除去する上でオゾン処理が有効であることが示唆された。一方、イオパミドール、イオプロ

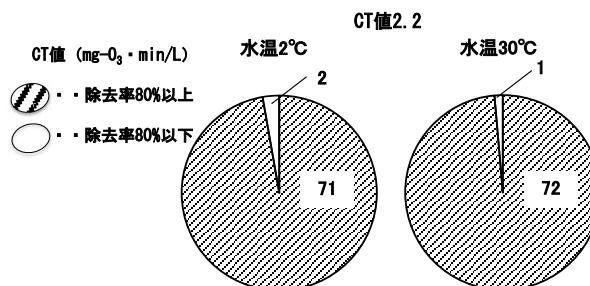


図-5 トータルシステムでの医薬品処理性

ミド、イオベルソール、イオヘキソール、イオキシラン（いずれもX線造影剤）とコチニン（ニコチン代謝物）はCT 値 2.2 の後オゾン処理後も 50%以上が残存していた。併せて、GAC 処理を含めた浄水処理全体について残存率の積によるシミュレーションを行ったところ、イオパミドール及び低水温時のイオヘキソール以外の物質は、目標 CT 値 2.5 程度の浄水処理全体で 80%以上の除去率を示すことがわかった。(図-5)

4. 2 農薬類

シミュレーションを行った結果、2,2-DPA(ダラボン)、アセフェート、テルブカルブ(MBPMC)、トリクロルホン(DEP)の4物質は低水温、高水温共に80%以上の分解ができなかったが、現在の目標CT 値 2.5 で127物質の内8割以上(中・高水温:123物質、低水温:107物質)の物質が除去率80%以上を示すことがわかった。(図-6)

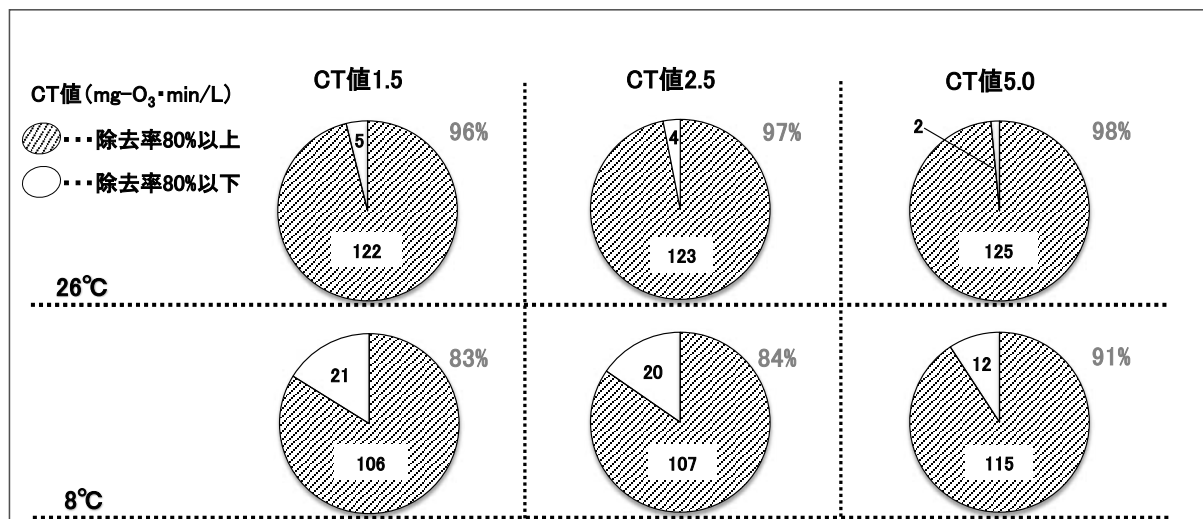


図-6 CT 値、水温別のトータルシステムでの農薬類処理性

4. 3 VOCs

VOCs についてシミュレーションを行ったところ、後オゾン CT が値 2.5 での浄水処理トータルシステムで、約半数の物質が除去率 80%を示すことがわかった（図-7）。しかし、後オゾン CT 値を変化させても 80%以上の除去率を示す物質数は変化せず、オゾン処理による効果が低い物質の存在が示唆された。一方、活性炭の使用年数を変化させシミュレーションを行った結果、活性炭の使用年数が少なく、ヨウ素吸着能が大きくなるほど VOCs の処理性が向上したことから、オゾン処理性が低い物質は活性炭の物理吸着能によって除去されると考えられた（図-8）。

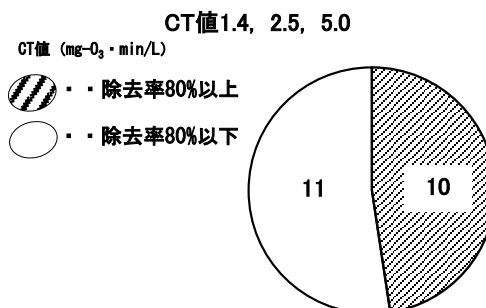


図-7 トータルシステムでの VOCs 処理性

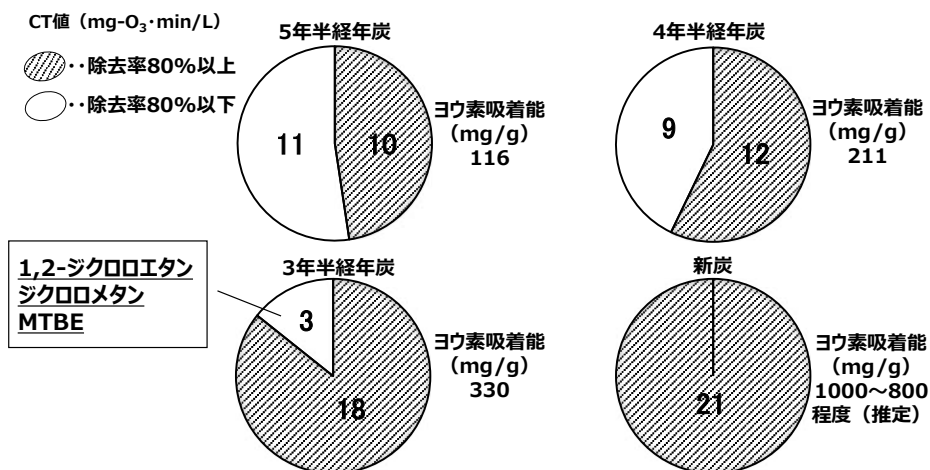


図-8 使用期間が異なる GAC におけるシミュレーション結果 (CT 値 2.5)

5. まとめ

1) 農薬類 127 物質（分解物も含む）、医薬品 73 物質について、浄水処理全体でのシミュレーションを行った結果、80%以上の除去率を示した物質数が対象物質数の 8 割以上（医薬品：59 物質、農薬類：102 物質以上）となり、本市の後オゾン目標 CT 値である 2.5 において十分な低減が可能であることが分かった。

2) 水源水質事故を想定した、VOCs 21 物質の浄水処理全体でのシミュレーションを行った結果、約半数の物質（10 物質）が後オゾン CT 値 2.5 の条件で 80%以上の除去率を示した。残りの物質については、CT 値を増加してもその処理性は大きく変化せず、オゾン処理による効果が低い物質の存在が示唆された。一方、オゾン処理性が低い VOCs であっても、活性炭の物理吸着能により除去可能であると考えられた。

6. 参考文献

- 1) 鶴田ら：2010. 医薬品類の水道水源での実態及び浄水処理性について，日本水道協会関西地方支部第54回研究発表会概要集, 28-31.
- 2) 藪内ら：2018. 対象農薬リスト掲載農薬類の浄水処理性, 水道協会雑誌第87巻 第6号(1005号), 2-14
- 3) 吉川ら：2008. Report of GAC Replacement in Osaka City. (大阪市における粒状活性炭更新)，日本水道協会第57回全国水道研究発表会概要集, 734-735.
- 4) 平林ら：2006. オゾン濃度と接触時間の積（CT値）を用いたより適正な後オゾン注入制御方法について，日本水道協会関西地方支部第50回研究発表会概要集, 35-38.
- 5) 阿部ら：2008. 低水温期の河川における高濃度カビ臭発生事例, 日本水道協会第57回全国水道研究発表会概要集, 572-573.
- 6) 稲森ら：2008. 最新環境浄化のための微生物学, 82-83.
- 7) 中山ら：2008. OHラジカル類の生成と応用技術, 235-240.
- 8) 前田ら：2017. 淀川水系における年間を通したかび臭原因物質の検出状況と処理性調査、日本水道協会関西地方支部第60回研究発表会概要集, 146-149
- 9) G. R. Finch et al.：1993. Ozone inactivation of *Cryptosporidium parvum* in demand-free phosphate buffer determined by in vitro excystation and animal infectivity. Appl. & Environ. Microbiol, 59(12), 4203-4210.
- 10) Hirata et al.：2000. The effect of temperature on the efficacy of ozonation for inactivating *Cryptosporidium parvum* oocysts. Water Science and Technology, 43(12), 163-166
- 11) Mark W LeChevallier et al.：2004. Water treatment and pathogen control. WHO & IWA publishing, 41-65.
- 12) 丁国際：1996. 浄水処理における微小動物の制御に関する研究 東北大学大学院工学研究科, 112-142.