

2. 10 低水温期に発生したかび臭物質の浄水処理性と水道水への影響

1. はじめに

かび臭は、2-メチルイソボルネオール（以下、2-MIB）とジェオスミンが原因物質であり、極微量に含まれていても感知され不快感を与える。大阪市の水源である淀川では、上流の琵琶湖において増殖した藻類から産出されたかび臭原因物質の流下によってその濃度が増加する。これまではかび臭の発生時期が平・高水温時に限られていたため、浄水処理による十分な除去が可能であった。しかし、令和4年1月、低水温期にも関わらず柴島浄水場原水に2-MIBが水質基準値（10ng/L）よりも高い濃度で検出された。以下に、各浄水場原水及び浄水処理過程における2-MIB濃度の推移を報告する。また、室内実験によりオゾン処理性について確認を行ったので併せて報告する。

2. 調査方法

2.1 2-MIB濃度の推移

1) 各浄水場浄水処理過程における2-MIB濃度の推移

各浄水場の原水、凝集沈殿処理水、中オゾン処理水、急速砂ろ過処理水、後オゾン処理水、GAC吸着処理水、及び浄水について令和4年1月5日～2月9日の間に採水し、測定を行った。原水及び凝集沈殿処理水については、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藻体外として測定を行った。また、原水及び凝集沈殿処理水に次亜塩素酸ナトリウムを遊離塩素として1時間後に1mg/L残るように添加し、1時間静置したものをかび臭物質の総和とした。中・後オゾン処理水については、10%チオ硫酸ナトリウムで脱オゾン処理を行い、測定を行った。なお、測定対象は2-MIBとし、ページ・トラップーガスクロマトグラフ質量分析計及びヘッドスペースーガスクロマトグラフ質量分析計にて測定を行った。臭素酸については、ポストカラム-イオンクロマトグラフ分析計にて測定を行った。

2) GAC使用年数による除去性調査

GACの使用年数毎の除去性を調査するために、令和4年1月13、21、27日について使用開始から1年、2、3、4、5年未満の柴島浄水場GAC処理水を毎日1回採水し、かび臭物質の濃度を測定した。

2.2 処理性評価

1) 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）を用いて中オゾン、後オゾン処理を想定したバッチ式のオゾン処理実験を行った。凝集沈殿処理水、急速砂ろ過処理水（水温8℃）に2-MIB標準溶液を50ng/Lとなるよう添加した試料100mLにオゾンガスを毎分0.2mg/Lで接触させた。精製水による試験によりオゾンの吸収効率は約40%であった。オゾン注入率は0.2mg/L（2.5分通気）、0.4mg/L（5分通気）、0.8mg/L（10分通気）とし、チオ硫酸ナトリウムで残留オゾン进行分解し、分析を行った。対照実験を実施し、曝気による揮散の影響はないことを確認している。なお、中オゾン処理は凝集沈殿処理水を、後オゾン処理は急速砂ろ過処理水をそれぞれオゾン処理している。

3. 結果と考察

3.1 各浄水場原水及び浄水処理過程における2-MIB濃度の推移

1) 浄水場原水及び浄水の濃度推移

柴島浄水場原水、下系浄水及び上系浄水の2-MIB濃度の推移を図1に示す。2-MIBは、原水中における藻体内外の総和として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4ng/L程度検出された。前田ら¹⁾が平成28年度に行った調査では、低水温期に原水中の総和として4ng/L程度検出されており、2月8日以降は平常時の検出濃度となったと考えられた。下系浄水は、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。1月6日、13日～18日（15日除く）は、浄水を脱塩後加温するとかび臭を感じた。表1に、柴島及び庭窪浄水場における中オゾン及び後オゾンの溶存オゾン濃度の制御目標値の変更履歴を示す。表1より、柴島浄水場下系では、1月6日から後オゾン処理を強化し、1月7日からは後オゾン処理の強化を終了し、中オゾン処理を強化した。上系浄水は、1月14日と17日に1ng/Lを超える濃度で検出され、最高で1.6ng/L検出された。1月14日、16

日に浄水を脱塩後加温するとかび臭を感じた。上系では、表 1 に示すように 1 月 14 日から中オゾン処理を強化した。次に、庭窪浄水場 1 系原水及び浄水の 2-MIB 濃度の推移を図 2 に示す。2-MIB は原水中における藻体内外の総和として 1 月 5 日から 24 日にかけて水質基準 (10ng/L) を超える濃度で検出され、最高で 37ng/L 検出された。藻体内のかび臭については、当初 10ng/L 程度検出され、1 月 12 日に最大値 (24ng/L) を記録したのちに減少し、1 月 28 日以降は検出されることはなかった。藻体外のかび臭については、期間中総じて 10ng/L 程度検出された。浄水は、1 月 13 日から 27 日までの間、1 ng/L を超える濃度で検出され、最高で 3.6ng/L 検出された。浄水を脱塩後加温してかび臭を感じた日は 1 月 16 日のみであった。庭窪浄水場では、表 1 に示すように 1 月 14 日から中オゾン処理を強化した。最後に、豊野浄水場原水及び浄水の 2-MIB 濃度の推移を図 3 に示す。2-MIB は原水中における藻体内外の総和として、調査期間中に水質基準 (10ng/L) を超える濃度で検出されることはなかった。藻体内のかび臭については、1 月 17 日に 5 ng/L 検出されたが、それ以外では 1 ~ 2 ng/L 検出されることが多く、1 月 28 日以降は検出されることはなかった。藻体外のかび臭については、1 月 20、21 日に 7 ng/L 程度検出されたが、それ以外では総じて 3 ng/L 程度検出された。浄水については、1 ng/L を超える濃度で検出され、最高で 1.7ng/L 検出された。浄水を脱塩後加温してかび臭を感じた日は、1 月 16 日のみであった。また、豊野浄水場では、オゾン処理の強化は行わなかった。

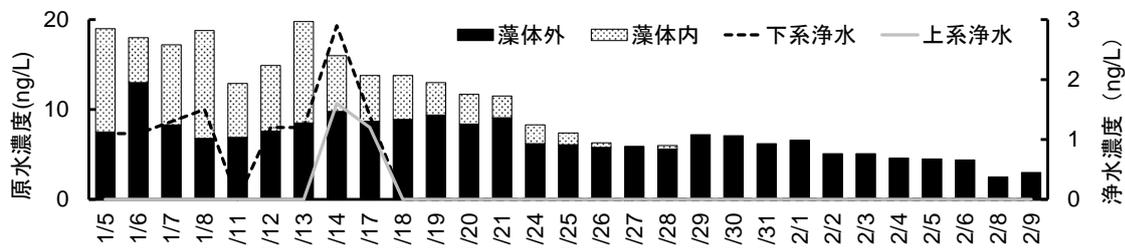


図 1 柴島浄水場原水及び浄水における濃度推移

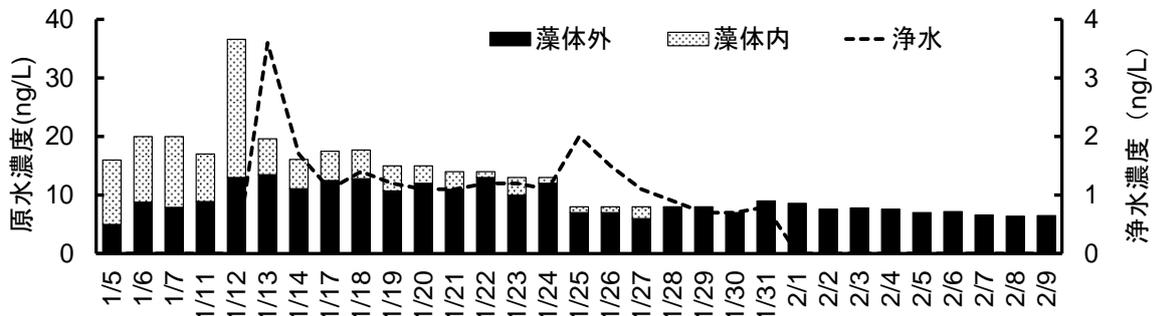


図 2 庭窪浄水場原水及び浄水における濃度推移

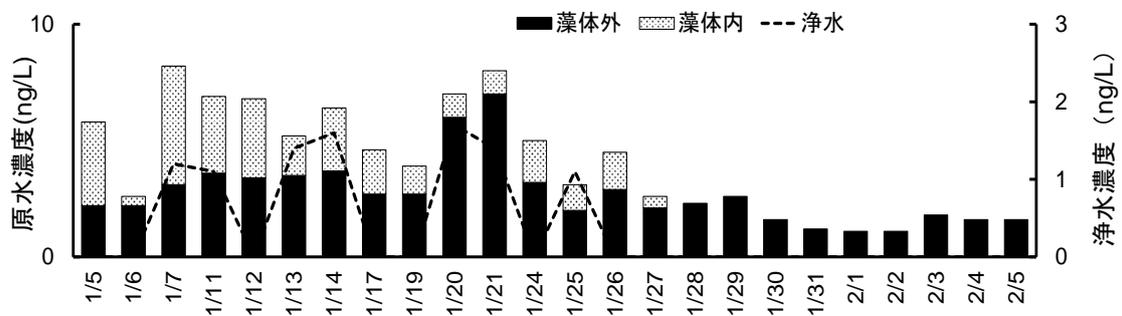


図 3 豊野浄水場原水及び浄水における濃度推移

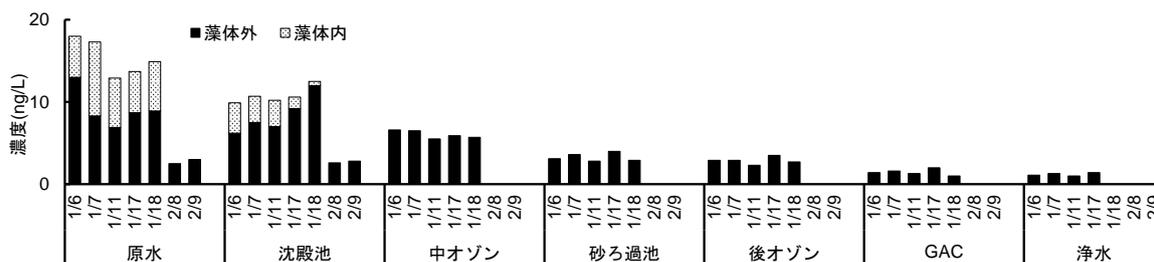
表 1 柴島及び庭窪浄水場における溶存オゾン濃度の制御目標値の変更履歴

単位 (mg/L)

日	中オゾン			後オゾン
	柴島下系	柴島上系	庭窪全系	柴島下系
1月6日	0.1	0.1	0.1	0.12→0.15
1月7日	0.1→0.15	0.1	0.1	0.15→0.12
1月14日	0.15	0.1→0.15	0.1→0.15	0.12
1月17日	0.15→0.2	0.15→0.2	0.15→0.2	0.12
2月3日	0.20→0.15	0.20→0.15	0.20→0.15	0.12
2月8日	0.15→0.10	0.15→0.10	0.15→0.10	0.12

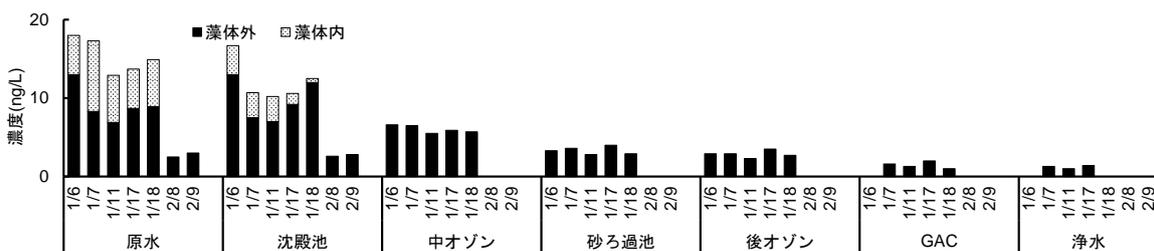
2) 浄水場処理過程の 2-MIB 濃度の推移

柴島、庭窪、豊野浄水場の浄水処理過程における濃度推移結果をそれぞれ図 4～図 7 に示す。柴島浄水場では、2-MIB は、下系で 1月 6、7、11、17 日に、上系で 1月 7、11、17 日に原水から浄水まで検出された。庭窪浄水場では、1月 17 日、18 日に原水から浄水まで検出された。豊野浄水場では、1月 11 日に原水から浄水まで検出された。豊野浄水場においては、流入濃度が柴島・庭窪に比べて低いにも関わらず、浄水で検出されることもあったため注意が必要である。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、浄水処理により柴島・庭窪については、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。豊野浄水場については、原水中の総和の 1/8 程度の濃度まで除去できると考えられる。



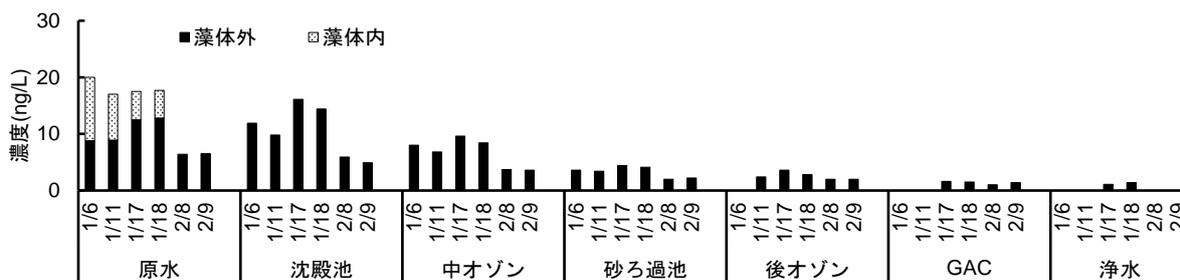
※ 2月 8 日、9 日の中オゾン、後オゾンについては測定していない

図 4 柴島浄水場下系の処理過程における濃度推移



※ 2月 8 日、9 日の中オゾン、後オゾンについては測定していない

図 5 柴島浄水場上系の処理過程における濃度推移



※ 沈殿池の藻体内については測定していない

図 6 庭窪浄水場上系の処理過程における濃度推移

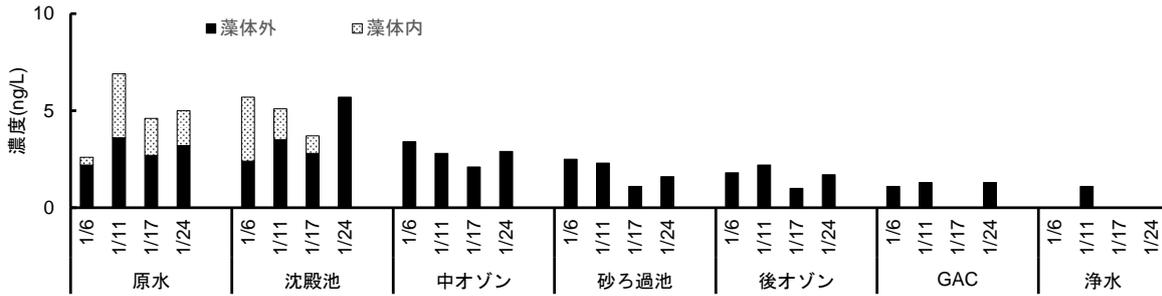


図7 豊野浄水場の浄水処理過程における濃度推移

3) お客さまからの水質に関するお問い合わせ

本調査期間（1月5日～2月9日）において、水質試験所への「かび臭い・土臭い・葉臭い・味がおかしい」などの臭気や味に関するお問い合わせが15件あった。内訳については、臭気10件、味・臭気3件、味2件となっており、臭気に関するお問い合わせが多かった。また、それらの水質試験の結果、浄水を脱塩後加温してかび臭を感じた件数は7件であった。1月24日以降は、水質試験においてかび臭を感じることはなかった。

4) 中オゾン処理による除去性調査

柴島及び庭窪浄水場の中オゾン処理の注入率と除去率の関係を図8に示す。どちらの浄水場においても注入率と除去率に相関がみられ注入率を大きくすると除去率が増加していたが、この除去率では流入濃度が高くなるとオゾン強化では、浄水中に検出される場合があると考えられる。

5) オゾン注入強化による臭素酸の増加について

オゾン注入強化による臭素酸の生成が懸念されるが、注入強化時の臭素酸の濃度は最高で、柴島下系浄水0.002mg/L、柴島上系浄水0.003mg/L、庭窪浄水0.001mg/Lとなった。これは、注入強化を行っていない平常時、特に臭素酸の生成が抑制されている低水温期の測定値（令和2年度最大で0.001mg/L）よりは増加するものの、水質基準値（0.01mg/L）よりも十分に低い値であった。

6) GAC使用年数による除去性調査の結果

柴島浄水場下系 GAC の使用年数と除去率の関係を図9に示す。使用から1年未満の炭で90%、2年未満の炭60%、3年未満の炭以降で40%程度が除去できた。5年未満の炭においては、除去できていない日もあったことから水質や運転条件によって除去性が変化すると考えられる。確実に除去するためには、物理吸着能が残存している新炭もしくは使用から1年未満の炭による除去が必要と考えられる。今回の結果は、前田ら¹⁾の報告と概ね一致していた。

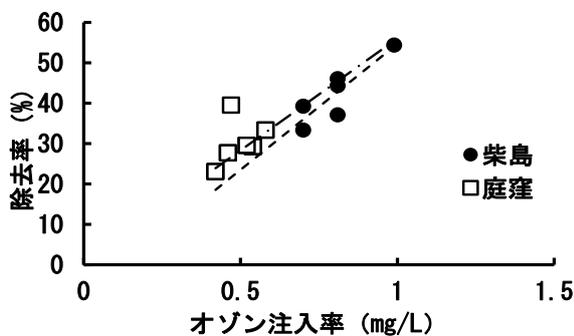


図8 中オゾン処理におけるオゾン注入率と除去率の関係

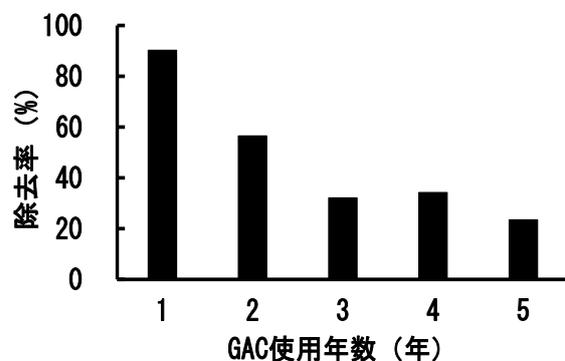


図9 GAC処理における使用年数と除去率の関係

3. 2 処理性評価結果

1) オゾン処理実験結果

オゾン処理実験の結果を図 10 に示す。注入率 0.4mg/L を超えると中オゾン処理での除去率の方が高くなった。注入率 0.8mg/L の時の除去率は中オゾン処理 46%、後オゾン処理 32%であった。溶存オゾン濃度については、注入率 0.4mg/L を超えると中、後オゾンともに検出されていた。かび臭などの有機物の除去を後オゾン処理で行っているが、実験結果より必要量のオゾンが確保されていると考えられる溶存オゾンが検出される条件においては注入率が高い場合は、中オゾン処理の方が有効であることがわかった。

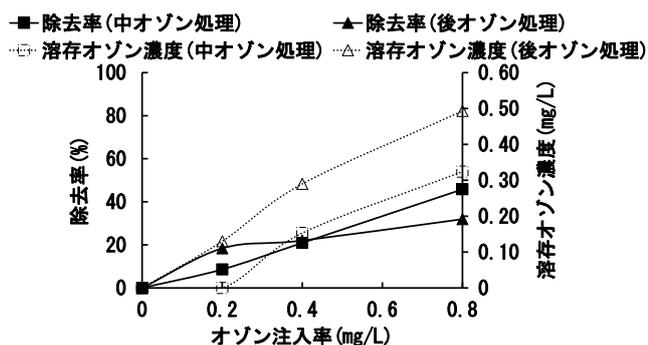


図 10 オゾン処理における注入率と除去率の関係

4. まとめ

1) 2-MIB の最高濃度は、原水（総和）については、柴島浄水場で 20ng/L、庭窪浄水場で 37ng/L、豊野浄水場で 7ng/L 検出された。浄水については、柴島浄水場で 3 ng/L、庭窪浄水場で 3.7ng/L、豊野浄水場で 1.7ng/L 検出された。浄水で 1 ng/L 以上検出された日においては、柴島浄水場では、浄水を脱塩後加温するとかび臭を感じるが多かったが、庭窪浄水場及び豊野浄水場ではほとんど感じなかった。調査期間中、お客さまからは異臭味に関する問い合わせが 15 件あった。

2) 2-MIB は、低水温時において浄水処理で柴島及び庭窪浄水場では原水中の総和の 1/10 程度、豊野浄水場では 1/8 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) 中オゾン処理によるかび臭物質の除去率は注入率と相関があった。オゾン注入率を上げてても流入濃度によっては浄水中に検出される場合がある。

4) オゾン注入を強化した場合に、平常時に比べて浄水での臭素酸濃度は増加するものの、水質基準値よりも十分低い水準であった。

5) GAC 処理では 5 年未満の炭を用いても水質や処理条件によればある程度除去できることもあるが、確実に除去するためには、新炭もしくは使用から 1 年未満の炭による除去が必要である。

6) オゾン処理実験の結果、中オゾン処理、後オゾン処理を比較すると、必要量のオゾンが確保されていると考えられる溶存オゾンが検出される条件においては、注入率 0.4mg/L を超えると中オゾン処理の方が、除去率が高かった。今後、低水温期におけるかび臭物質の濃度増加や長期化を見据えた更なる低減化手法の検討が必要であると考えられた。

5. 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、日本水道協会関西地方支部第 60 研究発表会概要集、P146-149 (2017)

(担当：小林)