

VII-54

同化性有機炭素前駆物質に関する基礎的研究

東北大学工学部 学生会員 ○高橋 惇, 金 志勲

東北大学大学院工学研究科 正会員 野村 宗弘, 中野 和典, 千葉 信男, 西村 修

1. はじめに

浄水処理プロセスにおいては、塩素処理やオゾン処理により同化性有機炭素（AOC：Assimilable Organic Carbon）濃度が増加する。これは、AOC 前駆物質すなわち AOC 濃度測定法では検出できないが、塩素やオゾン処理などの酸化作用によって分解され、AOC 成分となる有機物質が原水中に存在するためであると考えられる。水源および浄水処理プロセスにおいて AOC を適切に管理するためには、AOC 前駆物質も含めて除去する必要がある。金ら¹⁾は AOC 前駆物質の測定法として、オゾン処理を前処理に利用した AOC 生成能測定法を提案した。金らの研究では、原水としてフミン酸を含むモデル原水を用い、pH、温度を一定としてオゾン処理を行った。本研究では、自然水を用いて AOC 生成能測定法を行い、1) AOC に対するオゾン注入率の影響、2) AOC に対する pH の影響を把握することで、AOC 生成能測定法の自然水への適応性を評価した。

2. 実験方法

(1) 試料

ダム湖からの放流水が混入する河川水を試料水とした。

(2) オゾン処理

所定の pH に調整した試料水 3 L を 5 L 容量のオゾン接触槽(高さ 900 mm、直径 100 mm)に入れ、オゾン化ガス吹込量 0.6 L/min、オゾンガス濃度 2 mg/L-air で所定の時間通気してオゾン処理を行った。オゾンガスは純酸素を用いたオゾン発生システム(ISHIMORI company, Inc., Japan)によりを発生させた。

(3) AOC 等の測定

AOC、溶存有機炭素（DOC）、260nm 紫外線級光度（E260）、残留オゾン濃度を上水試験方法に従い測定した。また、pH および排ガスオゾン濃度を測定した。

3. 結果

(1) オゾン注入率と AOC の関係

試料水 3 L を pH7 に調整し、注入時間を 9 段階に設定することで、オゾン注入率を変化させてオゾン酸化した。この検水の AOC-total, AOC-P17, AOC-NOX および残留オゾン濃度を図 1 に示した。

AOC-P17 はオゾン注入率 0~2 mg/L で増加し、注入率 2~6 mg/L で減少、注入率 6, 8, 10 mg/L ではほぼ一定であった。AOC-NOX はオゾン注入率 0~3 mg/L で増加し、注入率 3~6 mg/L で減少、注入率 6, 8, 10 mg/L ではほぼ一定であった。AOC-NOX が増加から減少に転じる注入率と、残留オゾンが検出し始める注入率が一致していた。

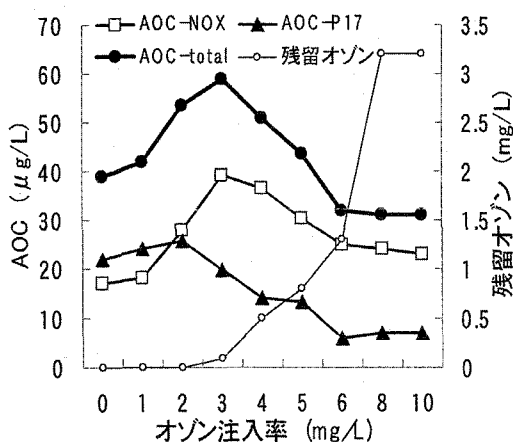


図1 オゾン注入率の変化に対するAOCおよび残留オゾン濃度の変化

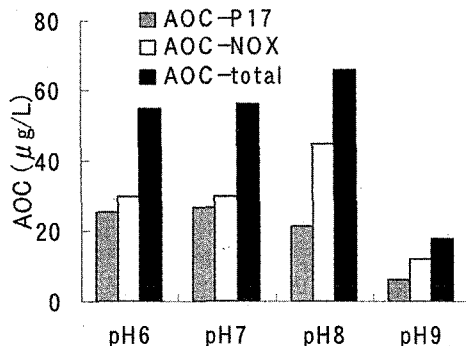


図2 オゾン酸化における pH の変化に対する AOC の変化

(2) pH と AOC の関係

試料水 3 L を pH6, 7, 8, 9 にそれぞれ調整し、オゾン注入率 3 mg/L でオゾン酸化した。この検水の AOC-P17, AOC-NOX および AOC-total を図 2 に示した。pH6, 7 では、AOC はほぼ等しかったが、pH8 の AOC-NOX は pH6, 7 の値よりも大きく、AOC-P17 は小さかった。pH9 では AOC-P17, AOC-NOX とともに、他の pH での値よりも著しく減少していた。

4. 考察

P17 菌および NOX 菌は試料中に存在している有機物を利用して増殖する。P17 菌および NOX 菌の同化可能な有機物を表 1 にまとめた。

水中でのオゾンの反応は a) オゾンと溶質の直接反応, b) オゾンが分解されて生成する OH ラジカル (OH・) による溶質の酸化反応, c) 溶質から誘導される酸化反応に分けられる。オゾンによる直接反応は優先性を持ち、主に分子内に不飽和結合をもつ有機物群に作用し、低分子有機物との反応は遅い。OH・による間接反応は、直接反応にくらべて反応性に富み、その選択性は低く、カルボン酸、飽和炭化水素などに作用する。

オゾン酸化の最終生成物はおもに、ケトン・アルデヒド・カルボン酸で、特にシュウ酸、酢酸は分解されにくいために蓄積していく。ギ酸はカルボン酸であるが、ギ酸イオンの反応性が高いために、炭酸ガスまで無機化される。これらの知見をもとに本研究結果を考察した。

(1) AOC の変化に及ぼすオゾン注入率の影響

注入率 0~2 mg/L では、残留オゾンが検出されなかった。これは、水中に吸収されたオゾンが、試料水中の二重結合をもつ高分子有機物などと優先的に速やかに反応したことを示す。高分子有機物は、低

表 1 P17 菌および NOX 菌の同化可能な有機物

	同化可能	同化不可
P17	アミノ酸	カルボン酸(シュウ酸、ギ酸、グリオキシル酸等)
	炭水化物	
	芳香族酸	
	カルボン酸の一部(酢酸、フマル酸等)	
NOX	カルボン酸(シュウ酸、ギ酸、グリオキシル酸、酢酸等)	アミノ酸
	アミノ酸の一部(混合基質下では同化不可)	
		炭水化物 芳香族酸

分子化されて、アミノ酸、芳香族酸などの P17 成分やカルボン酸などの NOX 成分を生成する。このために、AOC-P17, AOC-NOX は増加した。

注入率 3 mg/L では、残留オゾンが検出されたが、これは、試料水中の反応しやすい有機物がほとんど反応し終えたことを示す。このことから、注入率 4 mg/L 以上では、オゾンが低分子である P17, NOX 成分の有機物を酸化し始めたことが推測できる。このようなメカニズムにより、AOC-total は注入率 3 mg/L で最大となったと考えられた。

(2) AOC の変化に及ぼす pH の影響

水中の溶存オゾンは酸性溶液では安定であるが、アルカリ性下では、急速に酸素へ分解され、これに伴い OH・を生成する。このため、水中での酸化反応は、酸性・中性域ではオゾンによる直接反応、アルカリ域では OH・による間接反応の影響が大きくなる。

初期 pH6, 7 では、オゾンによる直接反応が支配的である。このために、酸化反応は同程度進み、各 AOC はそれぞれほぼ等しい値を示したと考えられる。初期 pH8, 9 では、OH・の間接反応が促進している。OH・は飽和炭化水素やカルボン酸など、オゾンによる直接反応では酸化されにくい有機物を低分子化・無機化する。つまり、NOX 成分、P17 成分の有機物は増加と減少の効果を同時に受ける。初期 pH9 では、OH・の間接反応は促進し、P17, NOX 成分がともに分解され、オゾンに対して安定であるカルボン酸も無機化されたと考えられる。

5. まとめ

- ・ 自然水において、残留オゾンの検出し始めるオゾン注入率で AOC 濃度が最大となることが明らかになった。これは、モデル原水を用いた実験の結果と一致し、AOC 生成能測定法を自然水へ適用することは可能であることが示唆された。
- ・ 初期 pH8, 9 では AOC に対する OH・の影響が大きいと推測された。初期 pH6, 7 での AOC はほぼ等しかったことから、オゾン処理条件として初期 pH7 が妥当であると考えられた。

参考文献；1) 金志勲ら：オゾン処理による同化性有機炭素生成能の測定方法の開発, 第 39 回日本水環境学会年会講演集, pp.528, 2005