

(24) 下水処理水のオゾン処理における全有機臭素化合物の挙動に関する研究

Study on the Behavior of TOBr during Ozonation of Sewage Effluents

金 孝相*、山田春美*、津野 洋*

Hyo-sang KIM*, Harumi YAMADA*, Hiroshi TSUNO*

ABSTRACT; The formation characteristic of TOBr during ozonation of sewage effluents was investigated. Though TOBr increased rapidly in the initial stage, it decreased slowly after CT value was over about 20mg・min/L. It was seen that absorbance at UV₂₅₄ is a very available parameter for the estimation of TOBr formation. TOBr in a secondary effluent was decomposed at extremely initial duration of ozonation. The result was confirmed by the increase of bromide concentration. The degradation and mineralization of organic compounds arise during ozone/hydrogen peroxide process. The addition of hydrogen peroxide also controls the formation of hypobromous acid and the dissolved ozone concentration. So, the amounts of bromate ion and TOBr formed can be controlled at low level.

KEYWORDS: TOBr; ozonation; sewage effluents.

1. はじめに

下水処理水のオゾン処理は、目的により処理の程度が異なる。その目的としては、1)有機物の質変換、2)有機汚濁負荷の除去、3)環境微量汚染物質の除去および4)消毒などが挙げられる。1)は高度処理システムを構成する単位操作の一つとして、2)は促進酸化処理などにより2次処理水の水質を改善することを目的とした3次処理として、3)は内分泌攪乱化学物質などの微量汚染物質の除去の目的で、4)は塩素処理に代わる消毒法として、それぞれ利用されている。ところが、臭化物イオン(Br⁻)を含む水のオゾン処理では、発ガンの可能性がある臭素酸イオン(BrO₃⁻)の生成が懸念されている¹⁾。また、Br⁻が酸化されて生成する次亜臭素酸(HOBr)が有機物と反応しトリハロメタン、ハロ酢酸などの有機臭素化合物が図1のような経路により生成される²⁾。これらの化合物は細胞毒性や変異原性があると報告されている³⁾。オゾン処理により下水処理水の水資源としてその利用範囲を広げるためには、反応効率を向上させるとともに反応副生成物による影響の観点も重要である。しかしながら、下水処理水のオゾン処理についてなされてきた研究は、汚染物質の除去効率や処理効率に重点が置かれ、副生成物の安全性に関する研究はほとんど見あたらない。

本研究では、下水2次処理水のオゾン処理において生成する有機臭素化合物を全有機臭素化合物(TOBr)という指標を用いて、生成特性を把握することを試みた。ここでは、全有機ハロゲン化合物分別測定装置により有機ハロゲン化合物を全有機臭素化合物

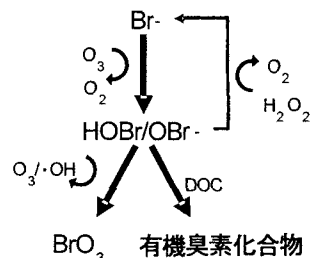


図1 有機臭素化合物の生成経路

*京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻

(TOBr)と全有機塩素化合物(TOCl)に分けて測定を行い、オゾン処理における TOBr の挙動を把握した。また、オゾン/過酸化水素処理におけるその挙動も把握し、その生成を制御することについても検討を行った。

2. 実験方法と分析法

2.1 試水

都市下水処理場である A、B 処理場から採水した 2 次処理水をろ紙(GF/B、Whatman)でろ過したものを試料とした。DOC、pH、Br⁻、TOBr-Br、BrO₃⁻、UV₂₅₄などの試水の性状を表 1 に示す。分流式である A 処理場の DOC と Br⁻濃度、UV₂₅₄値は合流式の B 処理場より高かった。特に、Br⁻濃度は処理地域、下水道方式などによりその値が異なり、また、同じ処理場でも採水日が異なることによる変動が大きかった。

表 1 試水の水質性状

区 分		DOC (mg/L)	pH	Br ⁻ (μg/L)	TOCl-Cl (μg/L)	TOBr-Br (μg/L)	BrO ₃ ⁻ (μg/L)	UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	その他
A 処理場	A-1	4.4	7.0	270	—	—	9.7	0.094	分流式
	A-2	4.8	6.9	482	38	5.6	6.7	0.096	
	A-3	4.8	7.0	789	29	4.9	6.5	0.111	
B 処理場	B-1	3.0	6.9	77	41	6.8	N.D	0.074	合流式

N.D：不検出、—：不測定

2.2 実験装置とオゾン処理

本研究で用いたオゾン処理の反応器は、5 L のガラス製のカラム型で、試水 5 L はオゾンガス送入前に反応槽に注入した。オゾンガスは高純度酸素(日本エア・リキード株式会社製)を供給源とし、オゾナイザー(OS-1N、三菱電機株式会社製)を用い、0.2、0.5 L/min の流量と 10、30、120 mg/L のオゾン濃度で送入した。オゾン処理装置の運転は、オゾンガスのみを反応器底部の散気球により連続的に送入する半回分式とオゾンガスと試水とともに連続的に送入する連続式で行った(図 2)。また、反応槽入口および出口のオゾンガス濃度はオゾン濃度計(EG-500、EG-600、荏原実業株式会社製)によって測定した。

オゾン処理は、表 2 に示すように RUN-1~4 は半回分式で、RUN-5 は連続式で行った。RUN-2 では過酸化水素を添加し、その効果および臭素系副生成物の生成に及ぼす影響を把握した。また、RUN-3 では高濃度オゾンを導入し、その影響を検討した。RUN-4、5 の場合、試水の Br⁻濃度が低かったので臭素系副生成物の挙動を詳細に把握するためオゾンガス流量を 0.2 L/min に下げた。

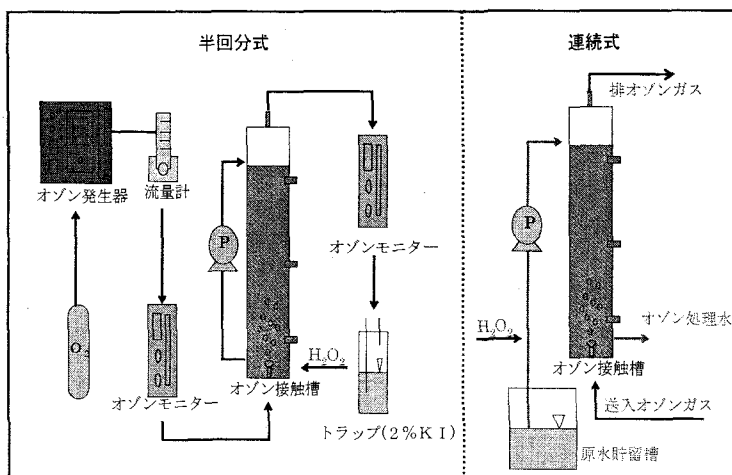


図2 オゾン処理装置

表2 オゾン処理条件

区分	試水名	オゾン処理条件		運転方式	備考
		送入オゾン濃度	送入ガス流量		
RUN-1	A-1	30 mg/L	0.5 L/min	半回分式	—
RUN-2	A-2	30 mg/L	0.5 L/min		H ₂ O ₂ (0、15、30 mg/L) 注入
RUN-3	A-3	30、120 mg/L	0.5 L/min		高濃度オゾン注入
RUN-4	B-1	10、30 mg/L	0.2 L/min		—
RUN-5	B-1	10、30 mg/L	0.2 L/min	連続式	—

2.3 分析法

DOCは燃焼赤外線分析法(TOC-V_{CSH}、島津製作所)に依った。溶存オゾン濃度の測定は、インジゴ法⁴⁾により紫外/可視分光光度計(UV-1600、島津製作所)を用いて行った。方法としては、あらかじめ試験管にインジゴ溶液を注入しておき、そこに処理水を注入して攪拌した後、光路長1 cmのセルを用いて、波長600 nmにおいて吸光度を測定した。Br⁻と低級脂肪酸(ギ酸、酢酸、シュウ酸)は採水後直ちに窒素ガスによりパージを行い残留オゾンを揮散させた後、イオンクロマトグラフ-CD検出法で、BrO₃⁻は α -ダイアニシジンを用いたポストカラム誘導体化イオンクロマトグラフ法により測定を行った。イオンクロマトグラフはDIONEX社製のDX-

500(CD20/USD-500

UV/VIS)を用い、ガードカラムおよび分析用カラムはそれぞれAG9HCおよびAS9HC(DIONEX社)を用いた。TOBrは、図3に示す全有機ハロゲン化合物分別測定装置に依った。本装置は、全有機ハロゲン吸着装置(TXA-03型、三菱化学)、自動試料燃焼装置(AQF-100型、三菱化学)および前述のイオンクロマトグラフで構成されている。

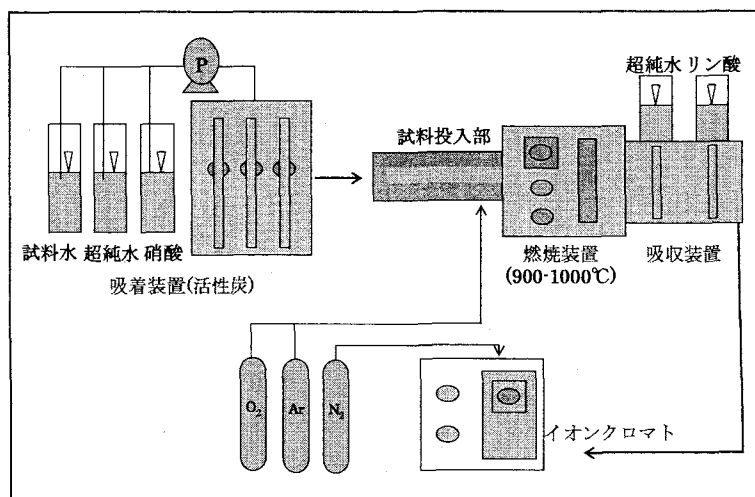


図3 全有機ハロゲン化合物分別測定装置

3. 実験結果と考察

3.1 全有機臭素化合物の測定

Br⁻を含有する水に対してオゾン処理を行うことにより生成される有機臭素化合物としては、臭素系のトリハロメタン類(THMs)、ハロ酢酸類(HAAs)および未知の副生成物等が考えられる。これらの化合物を個々に測定および評価を行うことは困難であるため、まず有機臭素化合物をまとめて評価する方法が必要である。そこで、本研究では、全有機ハロゲン化合物分別測定装置を用い、有機臭素化合物を全有機臭素化合物(TOBr)という総括指標でその挙動を把握することを試みた。図4は、その測定装置を用いて有機臭素化合物の回収率を求めた結果である。代表的な有機臭素化合物であるブロモ酢酸(BAA)、ジブロモ酢酸(DBAA)、ブロモホルム(Bromoform)は75~100%の高い回収率を示した。ところで、吸着装置を通さない場合、ほぼ

100%回収され、試料の活性炭への吸着が回収率を決定すると考えられた。 BrO_3^- は、約4%回収された。図5は、オゾン処理による Br^- 、 BrO_3^- および TOBr の合計によるマスバランスの1例を示している。これら3種類の形態の合計で高い回収率が得られ、 TOBr が有機臭素化合物の指標として適切であると考えられた。なお、 Br^- のオゾン酸化により生成する HOBr は、検出されなかった。

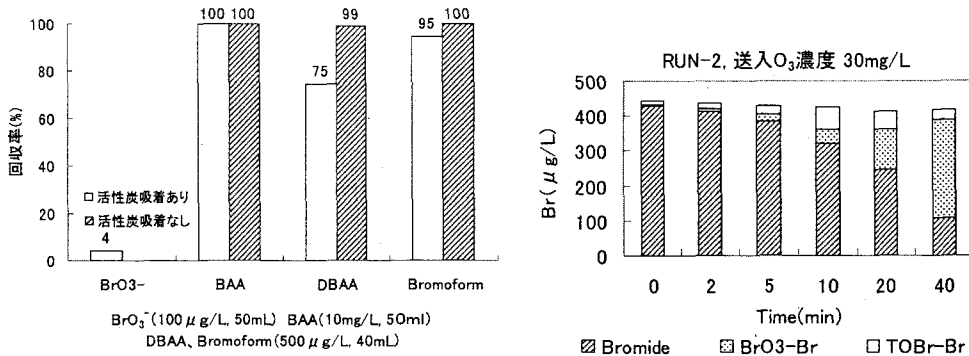


図4 全有機ハロゲン化合物分別測定装置による回収率 図5 オゾン処理におけるBrのマスバランス

3.2 オゾン処理における全有機臭素化合物の挙動

オゾン処理における TOBr の挙動は、図6(a)のように BrO_3^- がCTとほぼ一次的な相関関係にあること⁵⁾と比べて、RUN-2、3いずれも初期ではCT値の増加とともに速やかに増加し、CT値が約20 mg・min/Lを超えると減少する傾向を示した。すなわち、オゾン処理時 HOBr と高い反応性をもつ有機物が水中に共存すると図1に示すような経路により有機臭素化合物が生成する。また、ある程度の処理が進むと反応性の高い有機物がなくなって TOBr の生成は停止し、逆にオゾンやラジカルによる TOBr の分解が生じると考えられる。特に、初期(CT値20 mg・min/Lまで)でのオゾン処理による BrO_3^- と TOBr の生成速度は、図6(b)からわかるように TOBr の方が約1.5倍速かった。これは Br^- の濃度、有機物の HOBr との反応性などが関係すると考えられる。これらから例えば、CT値20 mg・min/L以下のオゾン処理は、臭素酸イオンより有機臭素化合物の生成に寄与することになると考えられる。

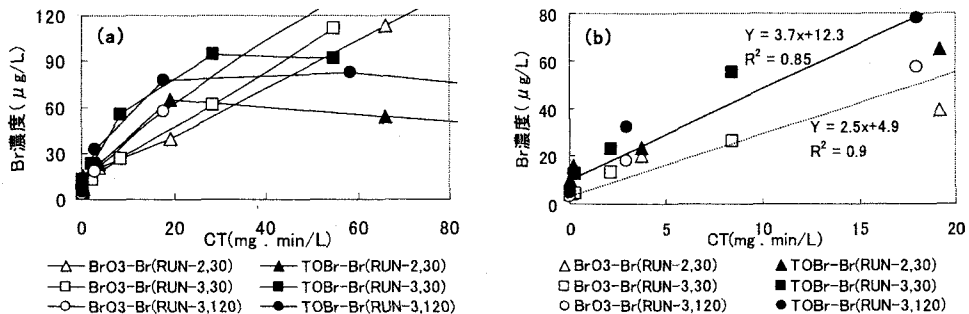


図6 オゾン処理による臭素系副生成物の挙動

(30、120 : 送込オゾンガス濃度 (mg/L)、(b)はCT値20 mg・min/Lまでの拡大図)

ところで、 HOBr と下水処理水中の有機物の反応性を直接把握するのは困難である。しかし、フェノール類などは HOBr との反応が非常に速いことが報告されている⁶⁾。そこで、水中の不飽和炭化水素や芳香族化合物の指標として一般に使用されている254 nmにおける吸光度 (UV_{254})と TOBr それぞれの挙動(図7)の関係を検討した。オゾン処理が進むことにより TOBr は初期では速やかに増加し、最大値に到達した後、緩や

かに減少した。一方、 UV_{254} 値は、オゾン処理の初期で速やかに低減され、それ以降は緩やかに減少した。すなわち、 UV_{254} 値が小さくなると $HOBr$ と反応しやすい部位がなくなると考えられた。図 8 は $TOBr$ の挙動に伴う UV_{254} 値の変化を示す。オゾン処理の経過に伴い UV_{254} 値は減少し、その値が 0.04 cm^{-1} 以下になると $TOBr$ の増加が停止し、その後減少する傾向を示すことが分かった。すなわち、被処理水の UV_{254} 値が約 0.04 cm^{-1} 以下になるとそこに残存している有機性中間体と $HOBr$ は反応せず、オゾン等による $TOBr$ の分解が起きると考えられた。

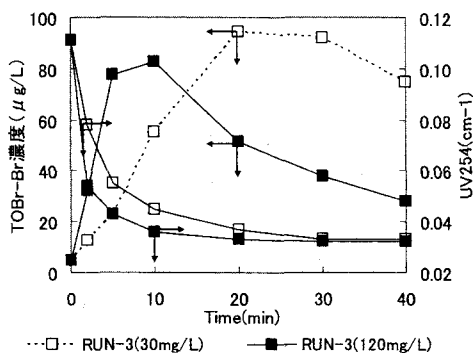


図 7 オゾン処理による $TOBr$ と UV_{254} の挙動

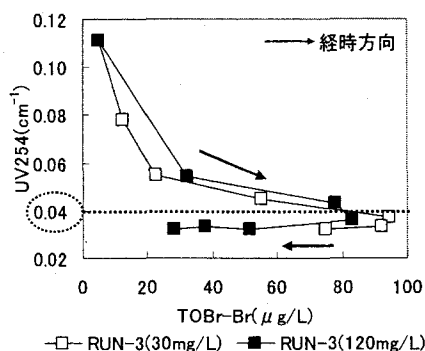


図 8 $TOBr$ の挙動に伴う UV_{254} 値の変化

3.3 オゾン処理による有機臭素化合物の分解

図 9 は、送入オゾン濃度 10 mg/L と 30 mg/L の連続式オゾン処理におけるオゾン消費量 ($\text{mg O}_3/\text{mg}$ 初期 DOC) あたりの $TOBr$ の挙動を示す。本実験の被処理水である下水処理水からは $6.8 \mu\text{g/L}$ の $TOBr$ と $41.5 \mu\text{g/L}$ の $TOCl$ が検出された。 $TOBr$ は、初期のオゾン処理(オゾン消費量 $0.5 \text{ mg O}_3/\text{mg}$ 初期 DOC)で最大 $3.4 \mu\text{g/L}$ 減少し、その後オゾン処理を継続することにより増加する傾向が見られた。これは、原水の Br^- 濃度が $77 \mu\text{g/L}$ と低い値であり、有機臭素化合物の生成が生じる反応の前に既存の有機臭素化合物がオゾン処理により分解され、結果として $TOBr$ が減少したと考えられる。さらに、半回分式実験での Br^- の挙動を調べてみると、図 10 に示すように、初期消費量の範囲で Br^- が $2 \sim 5 \mu\text{g/L}$ 増加したことが確認された。これらの結果から、有機臭素化合物がオゾン処理により分解され、 Br^- が増えたと考えられる。

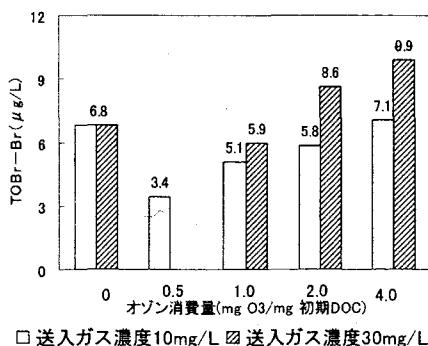


図 9 $TOBr$ の挙動 (RUN-5)

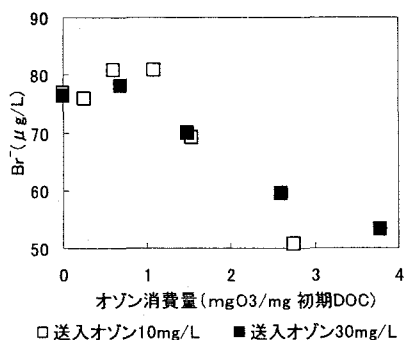


図 10 Br^- の挙動 (RUN-4)

3.4 オゾン/過酸化水素処理での全有機臭素化合物の挙動

下水 2 次処理水のオゾン/過酸化水素処理における臭素系副生成物の挙動を把握する目的で、表 2 に示す

RUN-2 の処理条件で次のような実験を行った。過酸化水素(H_2O_2) 0、15、30mg/L を添加した試水を反応器にそれぞれ入れ、ガス流量 0.5L/min で濃度 30mg/L のオゾンを連続的に送入する半回分式で運転を行った。オゾンガスの濃度変化と溶存オゾンの挙動を図 11 に示す。 H_2O_2 を添加することにより、オゾン消費量は無添加の場合と比べ約 2 倍増加した。すなわち、 H_2O_2 は溶存オゾンの自己分解を加速させ、溶存オゾン濃度の上昇を抑制した。さらに、 H_2O_2 は TOBr の生成に係わる中間産物である HOBr と反応し、 Br^- に還元する役割を持っている⁷⁾ (図 1、 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HOBr} \rightarrow \text{Br}^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ $k = 7 \times 10^4 / \text{M} \cdot \text{s}$ 、 $\text{HO}_2^- + \text{HOBr} \rightarrow \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ $k = 7.6 \times 10^8 / \text{M} \cdot \text{s}$) ことから H_2O_2 の添加が副生成物の生成機構に大きく影響を与えるものと考えられた。

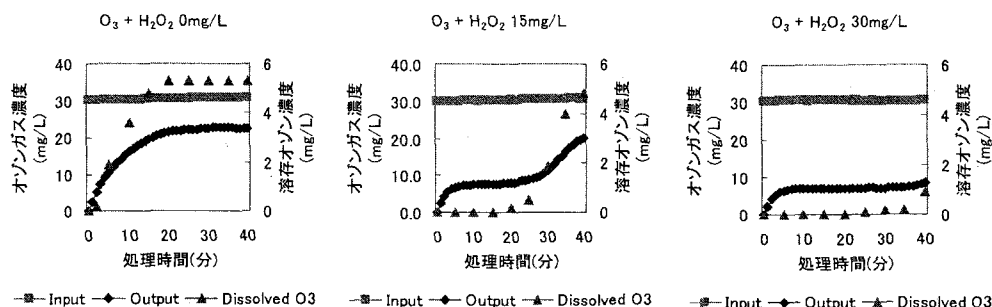


図 11 送入・出口オゾンガス濃度および溶存オゾン濃度の経時変化(RUN-2)

有機物の挙動(図 12)をみると、オゾン処理のみの場合(a)、40 分の処理時間で DOC は 4.2 から 4.0 mg/L に減少し、低分子化された化合物の DOC 値(酢酸、ギ酸、シュウ酸の生成量を DOC で表した合計)は、0.9 mg/L であった。オゾン/過酸化水素処理では H_2O_2 15 mg/L 添加の場合(b)が 30 mg/L 添加の場合(c)より有機物の除去率が高かった。これは過剰な H_2O_2 の添加は、 HO ラジカルのスキャベンジャーとなりオゾンの無効消費が起きた⁸⁾と考えられた。 H_2O_2 15 mg/L 添加の場合、10 分と 20 分の DOC 除去量はそれぞれ 0.9 mg/L、2.1 mg/L、また、低分子化された DOC も 1.5 mg/L、1.6 mg/L で、低分子化と無機化のいずれもより進んでいたことが分かった。

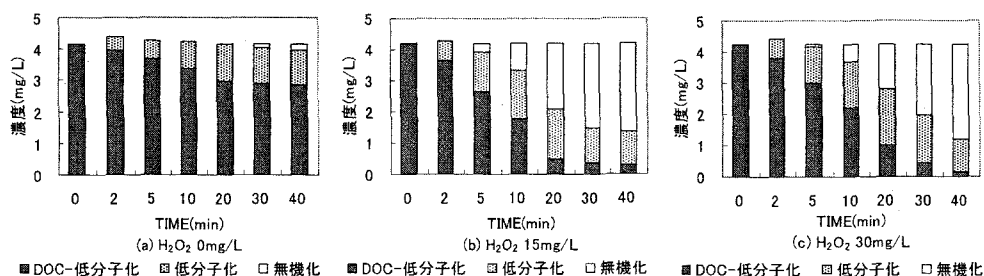


図 12 オゾン処理による有機物の性状の変化(RUN-2)

(低分子化：酢酸、ギ酸、シュウ酸の生成量を DOC で表した合計、無機化： $\text{DOC}_0 - \text{DOC}$ (DOC_0 ：初期 DOC))

この時の TOBr と BrO_3^- の経時変化を図 13(a)、(b)にそれぞれ示す。 TOBr はオゾン処理時間 10 分後に、オゾン処理のみの場合 $64.5 \mu\text{g/L}$ まで増加したが、 H_2O_2 15 mg/L 添加の場合では $7.9 \mu\text{g/L}$ までに抑えられた。また、 BrO_3^- 濃度も H_2O_2 無添加の場合 $62.4 \mu\text{g/L}$ であったが、 H_2O_2 15 mg/L と 30 mg/L の添加の場合は、それぞれ $27.2 \mu\text{g/L}$ 、 $18.2 \mu\text{g/L}$ に止まった。さらに、オゾン/過酸化水素処理を進めると H_2O_2 の枯渇により溶存オゾン濃度の上昇とともに BrO_3^- の急激な増加が現れたが、 TOBr は有機物の分解・無機化が進んで

いるため、その増加の傾向は大きくなかった。これらの結果から、オゾン/過酸化水素処理により TOBr と BrO_3^- の生成を抑制できることがわかった。

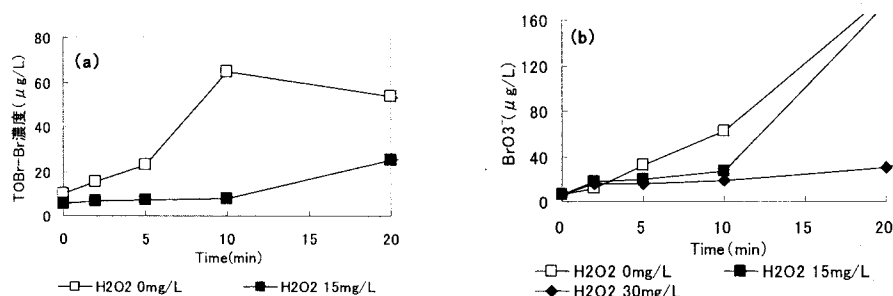


図 13 オゾン処理による TOBr と BrO_3^- の経時変化(RUN-2)

4. まとめ

下水 2 次処理水中には Br^- が 77~790 $\mu\text{g/L}$ の広い範囲で検出された。オゾン処理において BrO_3^- は CT 値とともに直線的に増加するのに対して、TOBr の生成傾向は初期に CT 値の増加とともに BrO_3^- の約 1.5 倍の速さで増加し、CT 値が約 20 $\text{mg} \cdot \text{min/L}$ を超えると減少した。また、オゾン処理の経過に伴い UV_{254} 値は減少し、その値が 0.04 cm^{-1} 以下になると TOBr の増加が停止し、減少する傾向を示した。

2 次処理水中の既存の TOBr は、原水の Br^- 濃度が低い場合、有機臭素化合物が生成する前に既存の有機臭素化合物がオゾン処理により分解され、相応量の Br^- が増えることが確認された。一方、過酸化水素を添加した促進酸化処理では有機物の低分子化と無機化が進み、しかも HOBr の生成とオゾンの溶存が抑制され、従って BrO_3^- や TOBr の生成も抑えられることが明らかにされた。

参考文献

- 1) Urs Von Gunten and Jurg Hoigne : Bromate formation during ozonation of bromide-containing waters: Interaction of ozone and hydroxyl radical reactions, Environ. Sci. Technol. Vol.28, 1234-1242(1994)
- 2) William H. Glaze et al : Evaluating the formation of brominated DBPs during ozonation, Jour. AWWA. 85, 96-103(1993)
- 3) Michael J. Plewa et al : Development of quantitative comparative cytotoxicity and genotoxicity assay for environmental hazardous chemicals(2001)
- 4) 日本オゾン協会 : オゾン濃度測定方法(1994)
- 5) 金 孝相, 山田 春美, 津野 洋 : 下水 2 次処理水のオゾン処理による臭素酸イオンの生成特性と除去に関する研究, 環境工学研究論文集 Vol. 40, 81-89(2003)
- 6) Shinya Echigo : Kinetics and speciation of brominated disinfection by-products during ozonation, thesis for the degree of doctor of philosophy in environmental engineering in the graduate college of the university of Illinois(2002)
- 7) Urs Von Gunten and Yvonne Oliveras : Kinetics of the reaction between hydrogen peroxide and hypobromous acid: Implication on water treatment and natural systems, Wat. Res. Vol.31, No.4, 900-906(1997)
- 8) 宍田 健一 : オゾン/過酸化水素処理法による廃水処理システムの開発に関する研究, 京都大学大学院工学研究科博士論文(2002)