

(26) 臭気物質濃度および臭化物イオン濃度が オゾン処理過程における臭気物質除去 および臭素酸イオン生成に及ぼす影響

水野 忠雄^{1,2,3*}・小原 慎也¹・津野 洋^{1,2,3}

¹京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻 (〒615-8540京都府京都市西京区京都大学桂C)

²京都大学—清華大学環境技術共同研究・教育センター (〒518055中華人民共和国広東省深圳市)

³清華大学深圳研究生院 (〒518055中華人民共和国広東省深圳市)

* E-mail: turbo.mzn@hy7.ecs.kyoto-u.ac.jp

2-MIBおよびジェオスミン濃度を最大609 ng/L, Br⁻濃度を最大513 μg/Lとして, オゾン注入率2 mg/Lにおいて, 臭気物質の除去性への影響および臭素酸イオンの生成への影響ならびにそれらの相互依存性について検討を行った。臭気物質の除去は, HOラジカルによるものがほとんどで, 処理初期に全除去量の64%以上が除去されていた。臭気物質の除去率は, その濃度およびBr⁻濃度の増加に伴い減少した。Br⁻濃度がBrO₃⁻生成に及ぼす影響は複雑で, 初期濃度が100 μg/L程度までは, BrO₃⁻濃度が増加したものの, それ以上になると減少し, 初期濃度が500 μg/L程度におけるBrO₃⁻濃度は, 初期濃度が50 μg/L程度の時とほぼ同程度であった。

Key Words : ozonation, taste & odor compounds, bromate ion, bromide ion

1. はじめに

わが国では, 水源水質の悪化に伴う浄水の異臭味問題への対応として, 2-MIBおよびジェオスミンについて, それぞれ10 ng/Lの水質基準値が設定されている。これらへの対応として, 高度処理の一つであるオゾン処理(後段の活性炭処理)が有望であると考えられている。一方で, 臭化物イオンを含む対象水のオゾン処理過程において生成する臭素酸イオンもまた10 μg/Lの水質基準値が設定されている。これまで多くの場合, オゾン処理の目的は, 水中物質の酸化, 分解除去, 消毒などであり, ある一定以上のオゾンを添加することで, その目的を果たしてきた。しかしながら, 臭素酸イオンのように酸化処理により生成する物質の抑制が求められるようになり, 除去対象物質を確実に除去し, 非意図的な副生成物の生成を確実に抑制するという相反する要求に対して応えうる制御方法が必要とされるようになってきた。このためには, それぞれの要因ならびに相互関係に対する理解がより一層必要となる。

Westerhoff et al.¹⁾がまとめているように, 2-MIBやジェオ

スミンなどの臭気物質を対象としたオゾン処理の研究は, 数多く行われているものの, その結果にはばらつきが認められている。オゾン処理過程には, オゾンの分解によって生成するHOラジカルも酸化反応に寄与することから, Westerhoff et al.¹⁾は, 2-MIBおよびジェオスミンとオゾンおよびHOラジカルとの反応速度定数を算出し, 2-MIBについては, $1 \text{ M}^1\text{s}^{-1}$ (オゾン)および $8.2 \times 10^9 \text{ M}^1\text{s}^{-1}$ (HOラジカル), またジェオスミンについては, $7.5 \text{ M}^1\text{s}^{-1}$ (オゾン)および $9.5 \times 10^9 \text{ M}^1\text{s}^{-1}$ (HOラジカル)の値を報告している。また, Peter and von Gunten²⁾も $0.35 \text{ M}^1\text{s}^{-1}$, $5.1 \times 10^9 \text{ M}^1\text{s}^{-1}$, $0.10 \text{ M}^1\text{s}^{-1}$, $7.8 \times 10^9 \text{ M}^1\text{s}^{-1}$ (順番同じ)の値を報告している。Peter and von Gunten²⁾は, オゾンおよびHOラジカルとの反応速度定数をそれぞれ個別に評価している一方, Westerhoff et al.¹⁾は, オゾンを添加した実験結果からモデルを用いたフィッティングでそれぞれの反応速度定数を算出している。このことに対して Peter and von Gunten²⁾は, 反応速度定数の疑わしさが高いことを指摘している。これら二研究で報告されている反応速度定数の相違について有意差検定を行ったところ, ジェオスミンとHOラジカルとの反応速度定数を除いて, 5%水準で有意な相違

が認められた。ただし、いずれにしても、オゾン処理過程における2-MIBおよびジェオスミンの除去は、HOラジカルによることが示唆されている。

臭素酸イオンの生成についても、Siddiqui et al.³および von Gunten⁴がレビューしているように、臭化物イオンからの生成経路、水中共存物質との反応、臭素酸イオン生成に影響を与える因子などが検討されているが、反応が多段階であり、オゾンおよびHOラジカルともに反応に関与することから、自然水を対象とした臭素酸イオンの生成予測は難しい。多くの研究では臭素酸イオン生成に影響を与える因子に関して検討を行っているため、回分式反応器を用いた実験が多い。これまでの研究で明らかとなっており、臭素酸イオン生成には、オゾンおよびHOラジカルと臭化物イオンに加え次亜臭素酸/次亜臭素酸イオンをはじめとする中間生成物との反応が複雑に関与しており、自然水を対象とした場合にはさらに有機物が関与してくるため、オゾンおよびHOラジカル濃度のバランスが重要な要因であると考えられる。このことから、オゾン濃度が初期に最も高くその後減少する回分実験に加え、常にオゾンの供給がある連続実験での検討も必要になってくると考えられる。

わが国では、臭気物質および臭素酸イオンともに基準値が定められていることから、オゾン処理を導入している水道事業体における実証試験が行われ、オゾン処理の有用性が示されてきている。臭気物質およびもしくは臭素酸イオンの制御を目的として、オゾン α 値による制御^{5,6}、残留オゾン濃度による制御⁷、上限値を設けた一定オゾン注入率による制御^{8,9}、pHを低下させることによる制御^{10,11}、その他前塩素処理による制御^{12,13}に関する研究が行われている。また、残留オゾン濃度設定、オゾンの吹込量、接触時間の変更¹⁴やオゾン制御位置の変更¹⁵なども検討されている。しかしながら、プロセスとしての実証的な検討であり、必ずしも科学的にオゾン処理の限界性能を評価しようとしたものではない。また基礎研究を含め、臭気物質および臭素酸イオンの同時制御、ならびに臭気物質および臭化物イオンの初期濃度が臭気物質の除去および臭素酸イオンの生成に及ぼす相互影響に関する研究はほとんどない。今後予想される水源水質の悪化に対応するためには、水環境保全とともに、対応する処理技術としてのオゾン処理のより詳細な検討も必要である。

以上のことから、本研究では、気液の流動が押し出し流れに近い連続式のオゾン接触槽を用いて、さらに反応器出口のみならず、反応器途中での水質の変化も検討することとした。対象水は、河川水としたが、現在のところ共存有機物を適切に評価する指標などが存在しないことから、複数回の採水日に、初期2-MIBおよびジェオス

ミン濃度を約100 ng/Lおよび臭化物イオン濃度を約50 $\mu\text{g/L}$ とする条件を基本条件として実験を行うとともに、2-MIBおよびジェオスミン濃度を最大609 ng/L、臭化物イオン濃度を最大513 $\mu\text{g/L}$ として、オゾン注入率2 mg/Lにおいて、それぞれが及ぼす除去性への影響および臭素酸イオン生成への影響、ならびにそれらの相互依存性について検討を行った。

2. 実験方法

(1) 実験装置

本研究で用いた、実験室規模の連続式オゾン接触装置の概略を図1に示す。オゾン接触槽は、円筒型のアクリル樹脂製で、その内径は4.4 cm (断面積: 15 cm^2)、有効高さは200 cm、有効容積は3 Lである。接触槽以外でオゾンガスおよび被処理水と接触する部分は、すべてガラスまたはテフロン[®]製とした。オゾンガスは、空気を原料

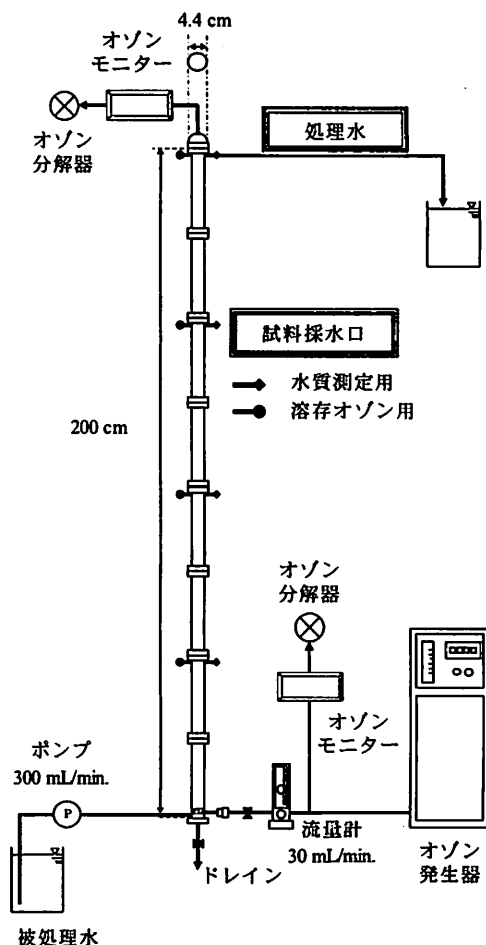


図1 実験装置

として PSA 酸素発生機付オゾン発生機(SGA-01A-PSA4, 住友精密工業株式会社)を用いて発生させ、接触槽底部に設置した口径 3 cm および孔径 100~130 μm の散気板より供給した。反応槽入口のオゾンガス濃度は、オゾンモニター(EG-600, 荏原実業株式会社)を用いて測定を行った。なお、モニターは、よう素滴定法により月に数回校正を行った。反応槽出口のオゾンガス濃度は、よう素滴定法により測定を行った。オゾンガス流量は、流量計(RK-1350V, コフロック株式会社)を用いて調整した。

運転条件は、オゾンガス流量 30 mL/min. (0.02 m^3/m^2 min.)および処理対象水流量 300 mL/min.の気液比 0.1 で、気液並流接触方式とした。HRT は 10 分である。塩化物イオンを用いたトレーサ試験の結果、上記の運転条件において、ほぼ押し出し流れとみなせたため、水質の評価には、接触槽高さ方向に時間表示することとした。供給オゾンガス濃度は 20 mg/L で、オゾン注入率は 2 mg/L である。

本研究で用いたオゾン接触槽には、接触槽底部より高さ方向に 1/4, 1/2, 3/4 および 1 の位置に、それぞれ 2 つの異なる採水口を設置した。1 つは、溶存オゾン分析用の採水口で、ニードルを取り付けたシリンジを直接接触槽に差し込むことができるように工夫しており、ガスを引き込まないように試料を採取後、速やかにインジゴ溶液と混合することで、空気との接触および大気中への溶存オゾンの散逸を起こさずに溶存オゾン測定できるようにした。もう 1 つの採水口は、その他の水質測定用で、2-MIB およびジェオスミン測定用の試料を採取する場合には、臭気物質の気散を防ぎ、溶存オゾン除去するために、予め 0.1 N の L(+)アスコルビン酸を 25 μL 加えた 100 mL のバイアルに採取した。その他の水質分析用の試料は、100 mL のバイアルに採取後、速やかに純窒素を用いて溶存オゾンのパージを行った。なお、余剰オゾンガスは、すべてオゾン分解器(荏原実業株式会社)を用いて処理している。

(2) 実験対象水および実験条件

実験対象水は、河川水を実験室で凝集沈殿/ろ過処理した後、臭化物イオン(Br^-)、2-MIB およびジェオスミンを所定の濃度となるように添加し作成した。河川水は、淀川下流域で採取した。前処理方法としては、採水日毎にジャーテストを行い、 UV_{254} 値が最も減少する PAC(要薬品株式会社)添加濃度を最適濃度として、凝集沈殿処理を行い、上澄み水をガラス繊維ろ紙(GF-B, Whatman)を用いてろ過した。凝集沈殿/ろ過後の水質を表 1 に示す。河川水中の Br^- 濃度は、38~44 $\mu\text{g/L}$ であった。また、2-MIB、ジェオスミンおよび BrO_3^- は検出されなかった。実験の各 Run でのオゾン処理対象水中の初期 Br^- 濃度(42

表 1 凝集沈殿/ろ過後の河川水水質

	A	B	C	D	E	F	G
TOC (mgC/L)	1.0	2.0	1.3	0.8	1.2	1.2	1.1
IC (mgC/L)	2.4	2.0	3.8	4.7	4.5	3.8	3.4
pH (-)	7.2	6.7	6.8	6.8	7.0	6.5	6.6
UV_{254} (1/cm)	0.013	0.021	0.020	0.019	0.019	0.017	0.017
2-MIB (ng/L)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
ジェオスミン (ng/L)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Br^- ($\mu\text{g/L}$)	38	39	38	43	44	44	39
BrO_3^- ($\mu\text{g/L}$)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

表 2 実験対象水水質

Run		Br^- $\mu\text{g/L}$	2-MIB ng/L	ジェオスミン ng/L	温度 $^{\circ}\text{C}$
A	1	53	71	86	22.5 $\pm$ 1.0
	2	49	609	435	
B	1	42	98	91	20.0 $\pm$ 1.5
C	1	51	88	88	20.0 $\pm$ 1.5
D	1	51	79	91	19.0 $\pm$ 1.0
	2	106	82	86	
	3	204	86	89	
	4	513	92	77	
E	1	51	87	99	20.0 $\pm$ 1.0
	2	476	85	89	
F	1	48	445	456	18.0 $\pm$ 1.0
	2	508	462	479	
G	1	47	86	121	18.5 $\pm$ 1.0
	2	51	503	490	

~513 $\mu\text{g/L}$), 初期 2-MIB 濃度(71~609 ng/L)および初期ジェオスミン濃度(77~490 ng/L)を表 2 に示す。pH は 6.5~7.2, 温度は室温とし 17.5~23.5 $^{\circ}\text{C}$ の範囲であった。なお、 Br^- 、2-MIB およびジェオスミンは、臭化カリウム(試薬特級, 和光純薬工業株式会社)、2-MIB 標準品(水質試験用, 和光純薬工業株式会社)およびジェオスミン標準品(水質試験用, 和光純薬工業株式会社)を用いて調整した。

3. 分析方法

(1) 2-MIB およびジェオスミン

2-MIB およびジェオスミン分析は、ヘッドスペース固相マイクロ抽出法(HS-SPME法)を前処理として、ガスクロマトグラフ/質量分析計(GCMS)を用いて行った。試料水 25 mL を予めマグネチックスターラーの入った 40 mL バイアルにとり、塩化ナトリウム 8 g および内部標準液である 2-イソプロピル-3-メトキシビラジンTM(SUPELCO)を加えて冷蔵庫に保存した。なお、塩化ナトリウムは予め 450 $^{\circ}\text{C}$ で 2 時間加熱恒量したものを用い、2-イソプロピル-3-メトキシビラジンは、メタノール(高速液体クロマトグラフ用, 和光純薬工業株式会社)で希釈したものを用いた。分析の際には、冷蔵庫から取り出して常温になった試料を 60 $^{\circ}\text{C}$ に保ったホットプレートスターラー(アズワン株式会社)の上で、抽出用ファイバー Divinylbenzene/CarboxenTM/Polydimethylsiloxane(SUPELCO)を用いて 30 分間抽出し、GCMS(Agilent technology 6890

/Agilent technology 5973N)での測定に供した。このファイバーをGC/MSの注入口に挿入し、スプリットレスモードで、280℃、1分間の条件で、ファイバーから吸着物質の脱着を行った。昇温条件は、70℃(1分間)→160℃(10℃/分)→280℃(25℃/分)→280℃(3分間)とした。用いたカラムは、HP-5MS(長さ30 m, 内径0.25 mm, 膜厚0.25 μm, Agilent technology)である。キャリアーガスは、ヘリウムで1.7 mL/分とした。イオンの検出方法はSIM法で、定量イオンおよび確認イオンは、それぞれ2-MIB(95, 108), ジェオスミン(112, 125)および2-イソプロピル-3-メトキシピラジン(137, 152)とした。

(2) 臭素酸イオン (BrO_3^-) および臭化物イオン (Br^-)

BrO_3^- の分析は、 α -ダイアニシジンを用いたイオンクロマトグラフ法¹⁶⁾を用いて行った。イオンクロマトグラフィーのシステムは、オートサプレッサーを付属したDX-500(DIONEX)である。溶離液は、9 mM炭酸ナトリウム溶液を用い、IonPac AS9-HCを分析用カラム(ガードカラム IonPac AG9-HC)に用いて、陰イオンの分離を行った。 BrO_3^- の測定は、 α -ダイアニシジンによる誘導体化後、450 nmの波長でUV/VIS検出器(DIONEX)を用いて行った。また、 Br^- は誘導体化前に、電気伝導度検出器(CD20, DIONEX)を用いて直接測定を行った。

(3) 溶存オゾン (DO) および過酸化水素 (H_2O_2)

DO_3 は、インジゴ法にて^{17, 18)}, H_2O_2 は、DMP法¹⁹⁾にて分析を行った。

4. 結果と考察

(1) オゾン

a) 水質依存性 (Br^- および臭気物質以外の水質の影響)

初期 Br^- 濃度約50 μg/L(42~53 μg/L)、初期2-MIB濃度約100 ng/L(71~98 ng/L)および初期ジェオスミン濃度約100 ng/L(86~121 ng/L)における、 DO_3 濃度の経時変化を図2-aに示す。Runによって濃度の上昇傾向が異なるが、概ね処理時間5分で一定値となる傾向が得られ、処理時間10分における DO_3 濃度は、0.9(D-1)~1.4 mg/L(B-1)であった。この時のガス吸収率は、61(A-1)~73%(B-1)であった。 DO_3 濃度、ガス吸収率およびTOC濃度の間には、特に相関は認められなかった。

b) 初期臭気物質濃度依存性

初期臭気物質濃度約100 ng/L(71~121 ng/L)ならびに約500 ng/L(435~609 ng/L)および初期 Br^- 濃度約50 μg/L(47~51 μg/L)における、 DO_3 濃度の経時変化を図2-bに示す。オゾン注入率を2 mg/Lとしているものの、調整の都合で若干

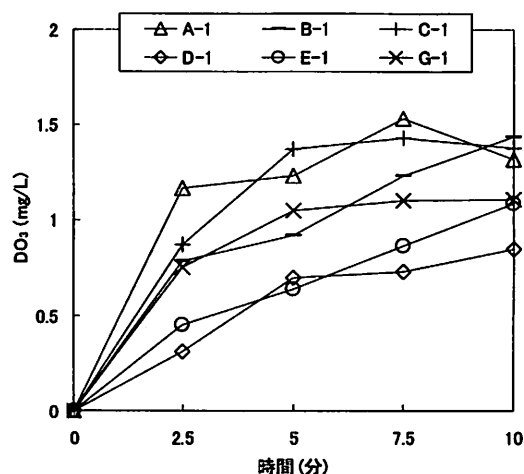


図 2-a DO_3 濃度の経時変化(水質依存性)

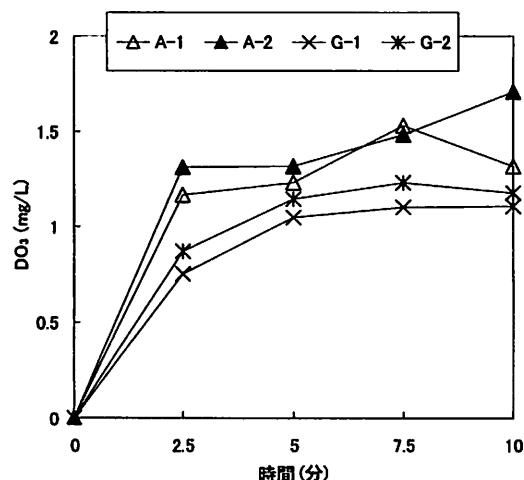


図 2-b DO_3 濃度の経時変化
(初期臭気物質濃度依存性)

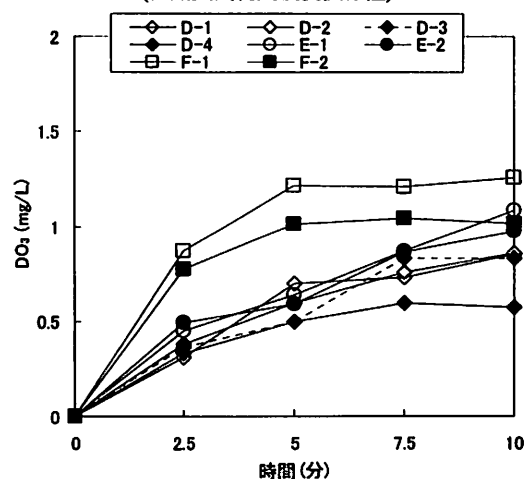


図 2-c DO_3 濃度の経時変化(初期 Br^- 濃度依存性)

の大小が存在することから、実質的には、臭気物質濃度の DO_3 濃度への影響はないといえる。このことは、臭気物質とオゾンとの反応速度定数からもいえる。2-MIB およびジェオスミンとオゾンとの反応速度定数は、それぞれ、 $1 \text{ M}^1\text{s}^1$ および $7.5 \text{ M}^1\text{s}^1$ と報告されている¹⁾。ここで、図2-aおよびbに見られたように、 DO_3 濃度として 1 mg/L ($2.1 \times 10^5 \text{ M}$)、臭気物質濃度としては、よりオゾンの消費が進む条件という位置づけから、 500 ng/L (2-MIB: $3.0 \times 10^9 \text{ M}$, ジェオスミン: $2.7 \times 10^9 \text{ M}$)として、5分間(300秒)反応が進行したとすると、この時に2-MIBおよびジェオスミンによって消費されるオゾンは、それぞれ0.9および6.1 ng/L であり、我々が実測する範囲では無視できるものである。また、実際には臭気物質の分解も進行しているはずであるが、オゾンとの量論関係を1とすると、2-MIBおよびジェオスミンは、オゾンによってそれぞれ22および24 ng/L 分解されるにすぎず、これらの分解によってオゾンの消費量が減少するというレベルでもない。

c) 初期Br濃度依存性

初期Br濃度48~513 $\mu\text{g/L}$ 、および初期臭気物質濃度約100 ng/L (77~99 ng/L)ならびに約500 ng/L (445~479 ng/L)における、 DO_3 濃度の経時変化を図2-cに示す。初期Br濃度を51(D-1)、106(D-2)、204(D-3)および513 $\mu\text{g/L}$ (D-4)としたRunDの結果から、初期Br濃度が200 $\mu\text{g/L}$ 程度までは、 DO_3 濃度の違いは認められなかったが、500 $\mu\text{g/L}$ では DO_3 濃度が低くなっていた。RunEではそれほど違いが認められなかったが、RunFではRunDと同様に、初期Br濃度が、48(F-1)と508 $\mu\text{g/L}$ (F-2)では、処理10分において、 DO_3 濃度は、0.3 mg/L 低くなっていた。オゾンとBrとの反応は、量論関係が1でその速度定数は、 $160 \text{ M}^1\text{s}^1$ ²⁰⁾と報告されている。b)と同様に DO_3 濃度1 mg/L ($2.1 \times 10^5 \text{ M}$)、Br濃度500 $\mu\text{g/L}$ ($6.25 \times 10^6 \text{ M}$)として、5分間(300秒)反応が進行したとすると、この時の DO_3 消費濃度は0.3 mg/L となる。RunFを見ると比較的よい一致を見るがこれは偶然であると考えられる。上記の計算では、Brはそのほとんどが反応を終えていることになるが(そうであるとすれば、 DO_3 の消費量は0.3 mg/L よりは少なくなる)、本研究の結果では、Brおよび BrO_3^- として検出できない臭素系化合物は最大でも17%であり、ほとんどはBrとして検出されている。また、オゾンとBrとの反応の結果生成した次亜臭素酸イオン(OBr^-)は、オゾンとの反応によりBrに還元されることが知られており²⁰⁾、RunDおよびRunEの結果も考慮すると、初期Br濃度の DO_3 への影響としては、これらの初期反応による DO_3 の消費よりは、オゾンと臭素系中間生成物との反応による消費の影響の方が大きいと考えられる。

d) 考察

純水中の DO_3 は、pHが低く、IC濃度が高い方が安定²¹⁾

²²⁾とされる。本研究の中では比較的pHが低く、またIC濃度が最も高く、さらにはTOC濃度が最も低かったRunDで DO_3 濃度が最も低いなど、 DO_3 濃度は共存物質の質への依存性が大きいと考えられた。初期臭気物質濃度による DO_3 の消費は、実際の環境中では無視しうるレベルであった。初期Br濃度による DO_3 の消費は、オゾンとBrとの反応による消費は少なくないものの、検出される DO_3 濃度は、臭素系中間生成物によるオゾンの消費の方により大きい影響を受けると考えられた。

(2) 臭気物質濃度

a) 水質依存性

初期Br濃度約50 $\mu\text{g/L}$ (42~53 $\mu\text{g/L}$)、初期2-MIB濃度約100 ng/L (71~98 ng/L)および初期ジェオスミン濃度約100 ng/L (86~121 ng/L)における、2-MIB濃度の経時変化を図3-aに示す。2-MIBとジェオスミンはその反応速度定数^{1,23)}から2-MIBの方が除去されにくいことが考えられ、また本研究においても図4に示す(本研究でのすべてのデータを示した)ようにこのことが確認できたことから、以下臭気物質としては、2-MIBについて議論する。ただしこのときには、ジェオスミンも同時に除去されていることを注意されたい。また、図4の傾きは、Westerhoff et al.¹⁾により報告されたHOラジカルと2-MIBおよびジェオスミンとの反応速度定数の比1.16ともよい一致を見ており、定量的な相関が得られたといえる。処理時間2.5分までに57~83%の除去がなされた。これは、処理時間10分までに除去される2-MIBの70~91%が2.5分までに除去されたことを意味する。処理時間10分における残存濃度は、3.9~18.0 ng/L で、後段の活性炭処理を考慮すると、初期Br濃度約50 $\mu\text{g/L}$ 、初期2-MIB濃度約100 ng/L では、オゾン注入率2 mg/L において、水質基準を達成できると考えられる。

b) 初期臭気物質濃度依存性

初期臭気物質濃度約100 ng/L (71~121 ng/L)ならびに約500 ng/L (435~609 ng/L)、および初期Br濃度約50 $\mu\text{g/L}$ (47~51 $\mu\text{g/L}$)における、2-MIB濃度の経時変化を図3-bに示す。2-MIBの除去が一次反動的に起こるとしたときの評価を図中にあわせて示した。初期2-MIB濃度によらず、処理初期に除去が起こることがわかる。初期2-MIB濃度が高い方が、除去される2-MIB量が多い一方で、図中図からもわかるように、除去率は低くなっていた。

c) 初期Br濃度依存性

初期Br濃度48~513 $\mu\text{g/L}$ 、および初期臭気物質濃度約100 ng/L (77~99 ng/L)ならびに約500 ng/L (445~479 ng/L)における、2-MIBの除去が一次反動的に起こるとしたときの評価を図3-cに示す。初期Br濃度を51(D-1)、106(D-2)、204(D-3)および513 $\mu\text{g/L}$ (D-4)としたRunDの結果から、初

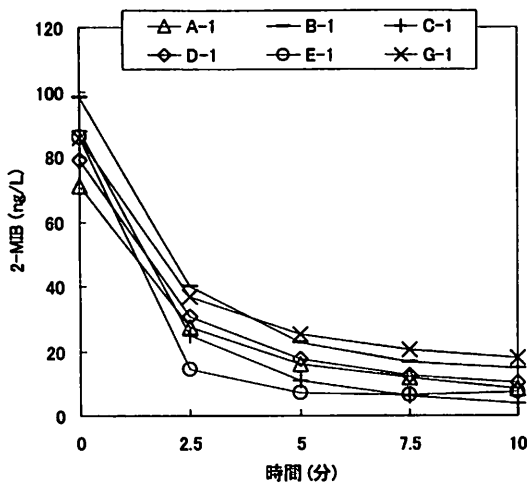


図 3-a 2-MIB 濃度の経時変化(水質依存性)

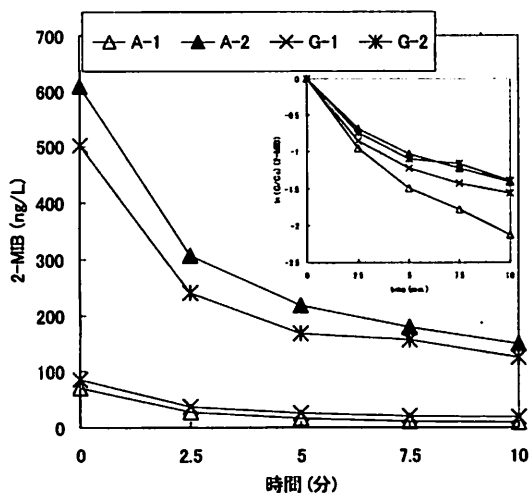


図 3-b 2-MIB 濃度の経時変化と除去率
(初期臭気物質濃度依存性)

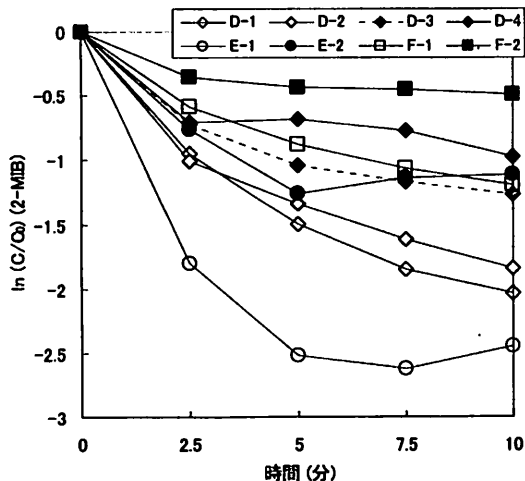


図 3-c 2-MIB の除去率(初期 Br 濃度依存性)

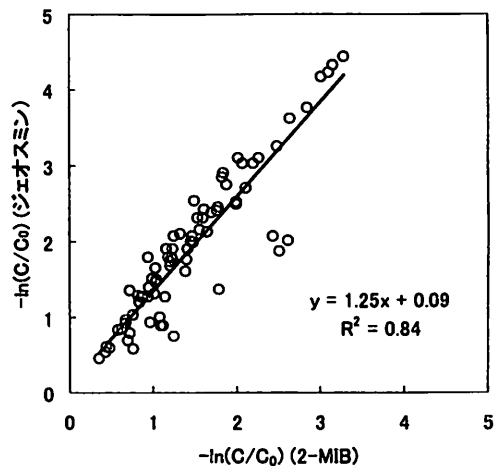


図 4 2-MIB とジェオスミンの除去の関係

期Br濃度が高くなるに従って、2-MIBの除去率が低下することがわかる。RunDと同様に、初期2-MIB濃度を約100 ng/L(85~99 ng/L)としたRunEおよび初期2-MIB濃度を約500 ng/L(445~479 ng/L)としたRunFでも同様の結果が得られた。これは、Brをはじめとして臭素系中間生成物もHOラジカルと反応することから、HOラジカルが捕捉されていることによると考えられる。

d) 考察

4(1)b)で考察したように、臭気物質のDO₃濃度への影響は無視しうることから、それぞれの濃度は独立に規定されると仮定して、DO₃による臭気物質除去への寄与を検討したところ、最大で全分解量の3%であった。この時、臭気物質の濃度としては初期値を与えていることから、実際の寄与率はさらに低いと考えられる。臭気物質とオゾンおよびHOラジカルとの反応速度定数に示唆され、本検討からもわかるように、オゾン処理過程における臭気物質の除去はほとんどがHOラジカルによるものであるといえる。また、初期臭気物質濃度が臭気物質の除去に与える影響として図3bでも示したように、初期濃度が高いほど除去率が低下した。このことは、臭気物質がHOラジカルと反応することによって、HOラジカル濃度を低下させていることを示している。このように、対象とする微量物質濃度がng/Lオーダーでも、反応系に影響を与えていることがわかった。

一般にオゾン処理では、処理初期にオゾンを消費する物質によりオゾンが分解され、この時にHOラジカルの生成量が多い(濃度が高い)とされる²⁹⁾。そこで、処理時間25分までとそれ以降に分けて、2-MIBの除去量をすべての結果についてまとめたものを図5に示す。同時に、初期濃度を1として100%の割合で表したものと、および除去された濃度を1として100%の割合で表したものを示す。処理時間25分までに除去される2-MIB量が多いこと、初

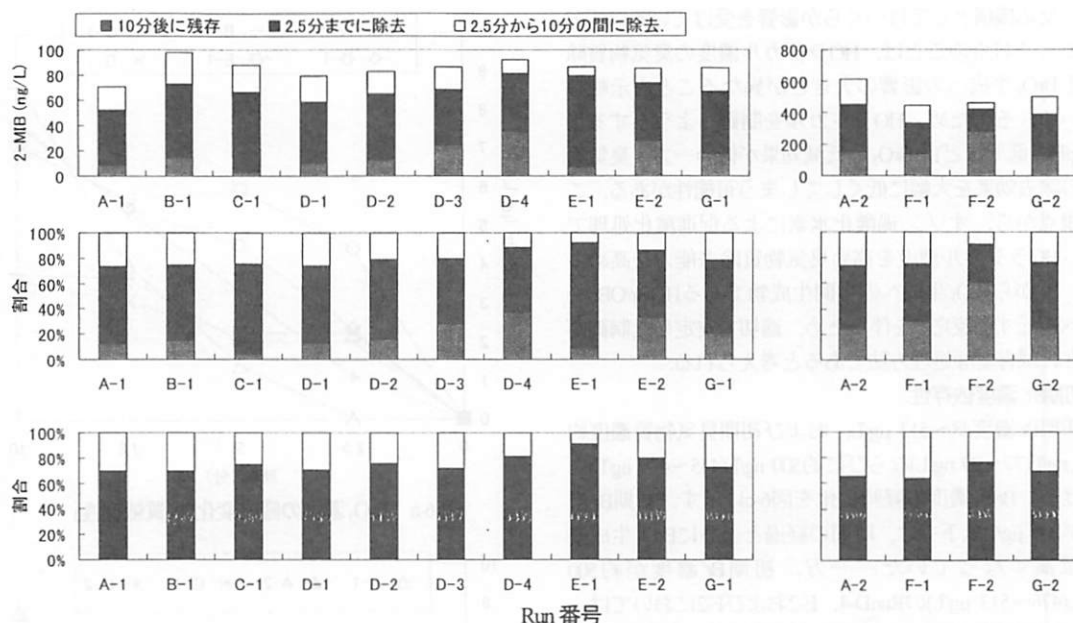


図5 2-MIBの時間区分による除去量および除去割合
(上から、濃度、初期濃度を1とした時の割合、除去された濃度を1とした時の割合)

初期Br濃度が高いほど、2-MIBの除去率が低いこと、初期2-MIB濃度が高いほど、その除去率が低いことが確認できる。一方で処理時間10分までに除去された2-MIBのうち、処理時間2.5分までに除去された割合は、初期2-MIB濃度の異なる場合も含めて、64～81%の範囲であり異なる水質間での差は小さいことがわかった。また、初期Br濃度が約500 $\mu\text{g/L}$ (476～513 $\mu\text{g/L}$) と高かったRunD4、E-2およびF-2では、77～81%と他に比べて高い傾向にあった (RunE-1は、初期の除去率が高かったため、本検討からは除いた)。これは、図3-cからもわかるように、反応後期における2-MIBの除去量が少ないことに起因する。処理初期には、HOラジカルの生性能 (反応速度式におけるHOラジカル生成項) が高いために、BrによるHOラジカル捕捉の影響 (HOラジカル消費項) が相対的に小さくなる一方、処理後期には、HOラジカル生成能が低くなるため、BrによるHOラジカル捕捉の影響が大きくなり、Br濃度の影響が大きくなったためである。

本考察では、RunE-1は、初期の除去率が高かったため検討から除外したが、RunEの結果から、初期にオゾンと反応する物質のHOラジカル生成能が高い対象水であったと考えられる。このことから、HOラジカル連鎖反応により DO_3 も消費されるため反応初期にその濃度が比較的 low、連鎖反応が収まるにつれ DO_3 が平衡濃度に向けて上昇した (図2-a) と考えられる。

(3) BrO_3^- 生成濃度

a) 水質依存性

初期Br濃度約50 $\mu\text{g/L}$ (42～53 $\mu\text{g/L}$)、初期2-MIB濃度約100 ng/L (71～98 ng/L) および初期ジェオスミン濃度約100 ng/L (86～121 ng/L) における、 BrO_3^- 濃度の経時変化を図6-aに示す。基本的には、時間の経過とともに BrO_3^- 生成濃度は高くなっていった。ただし、特に DO_3 濃度との相関は認められなかった。RunE-1では、処理初期に BrO_3^- の生成濃度が高かった。Brから BrO_3^- 生成へのHOラジカルの寄与は小さくないことが報告されており^{24, 25)}、 DO_3 濃度 (図2-a) および臭気物質の除去特性 (図3-aおよびc) に関する考察とも一致する。処理時間10分における BrO_3^- の生成濃度は、3.6 (G-1)～8.8 $\mu\text{g/L}$ (A-1) で、初期Br濃度約50 $\mu\text{g/L}$ 、初期2-MIB濃度およびジェオスミン濃度約100 ng/L では、オゾン注入率2 mg/L において、水質基準を達成できると考えられる。

b) 初期臭気物質濃度依存性

初期臭気物質濃度約100 ng/L (71～121 ng/L) ならびに約500 ng/L (435～609 ng/L)、および初期Br濃度約50 $\mu\text{g/L}$ (47～51 $\mu\text{g/L}$) における、 BrO_3^- 濃度の経時変化を図6-bに示す。RunAにおいては、若干データにばらつきがあるものの、RunGの結果を合わせて考えると、初期臭気物質濃度の BrO_3^- 生成への影響は小さいものと考えられる。しかしながら、4(2)で示したように、初期臭気物質濃度の上昇に伴いHOラジカル濃度は低減していると考えられるた

め、反応機構としてはいくらか影響を受けているはずである。これらのことは、HOラジカル濃度の臭気物質除去と BrO_3^- 生成への影響の大きさが異なることを示唆している。そのため、HOラジカルを制御しようとする場合(pHの低下など)、 BrO_3^- の低減効果が低い一方、臭気物質の除去効果を大幅に低くしてしまう可能性がある。この観点から、オゾン/過酸化水素による促進酸化処理では、HOラジカル濃度を高め臭気物質除去能力を高めつつ、 Br^- から BrO_3^- 生成への中間生成物である HOBr/OBr^- を Br^- へ還元する反応²⁶⁾を伴うため、適切で安定した制御ができれば有望な処理方法であると考えられる。

c) 初期 Br^- 濃度依存性

初期 Br^- 濃度48~513 $\mu\text{g/L}$ 、および初期臭気物質濃度約100 ng/L (77~99 ng/L)ならびに約500 ng/L (445~479 ng/L)における、 BrO_3^- 濃度の経時変化を図6-cに示す。初期 Br^- 濃度が200 $\mu\text{g/L}$ 以下では、時間の経過とともに BrO_3^- 生成濃度は高くなっていった。一方、初期 Br^- 濃度が約500 $\mu\text{g/L}$ (476~513 $\mu\text{g/L}$)のRunD4、E-2およびF-2においては、処理時間2.5分までに BrO_3^- の生成が認められるものの、その後ほとんど濃度の上昇は認められなかった。また、初期 Br^- 濃度を51(D-1)、106(D-2)、204(D-3)および513 $\mu\text{g/L}$ (D-4)としたRunDでは、処理10分での BrO_3^- 生成濃度は、7.7、12.0、9.5および6.6 $\mu\text{g/L}$ となり、初期 Br^- 濃度の増加によって、生成する BrO_3^- 濃度が増加するわけではなく、初期 Br^- 濃度が100 $\mu\text{g/L}$ で最大の BrO_3^- 生成濃度となり、それ以上では減少する結果となった。天然有機物を分画し、初期 Br^- 濃度が100~1000 $\mu\text{g/L}$ の範囲で回分実験を行ったSong et al.²⁷⁾は、生成する BrO_3^- 濃度は初期 Br^- 濃度の0.88乗に比例することを報告している。純水および自然水を対象として回分式実験を行ったOzekin and Amy²⁸⁾は、初期 Br^- 濃度が300 $\mu\text{g/L}$ までの範囲で、純水の場合には30%程度の Br^- が BrO_3^- に変換している一方、自然水中では、初期 Br^- 濃度の増加に対して生成する BrO_3^- 濃度あまり増加しない結果を報告している。かつて筆者らが行った純水系における気液並流連続式の実験²⁹⁾では、初期 Br^- 濃度が50~200 $\mu\text{g/L}$ の範囲で、150 $\mu\text{g/L}$ までは生成する BrO_3^- 濃度も増加したが、150と200 $\mu\text{g/L}$ ではほとんど差が認められなかった。本研究を含め定量的には各研究で違いが認められるものの、中間生成物である HOBr/OBr^- と有機物との反応を含む Br^- から BrO_3^- への多段階の反応がオゾンとHOラジカルのバランスによって影響を受け、このような現象が引き起こされるものと考えられる。今後、オゾンとHOラジカルの濃度バランスの定量的評価ならびに研究が必要であると考えられる。

d) 考察

4(3a)およびb)で示したように、オゾン注入率2 mg/L において、初期 Br^- 濃度50 $\mu\text{g/L}$ 程度であれば、臭気物質が

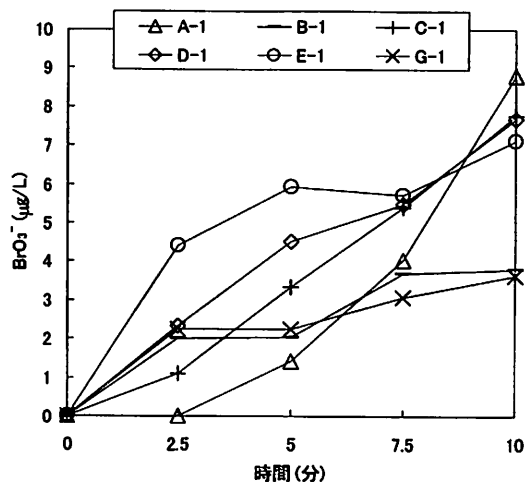


図 6-a BrO_3^- 濃度の経時変化(水質依存性)

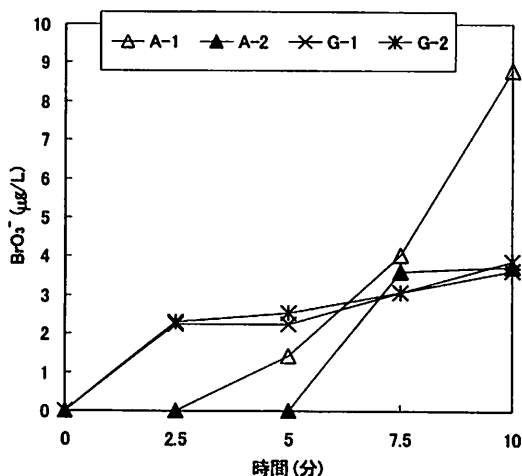


図 6-b BrO_3^- 濃度の経時変化
(初期臭気物質濃度依存性)

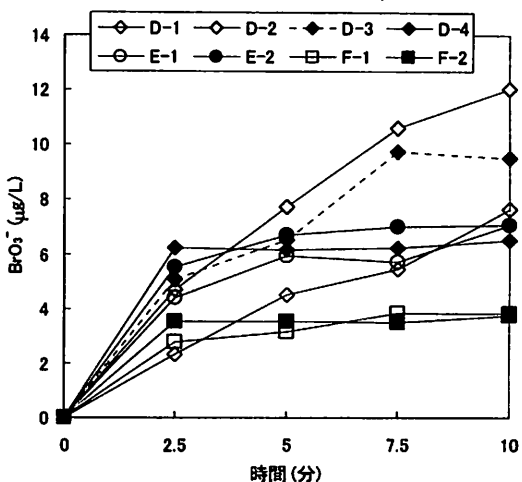


図 6-c BrO_3^- 濃度の経時変化(初期 Br^- 濃度依存性)

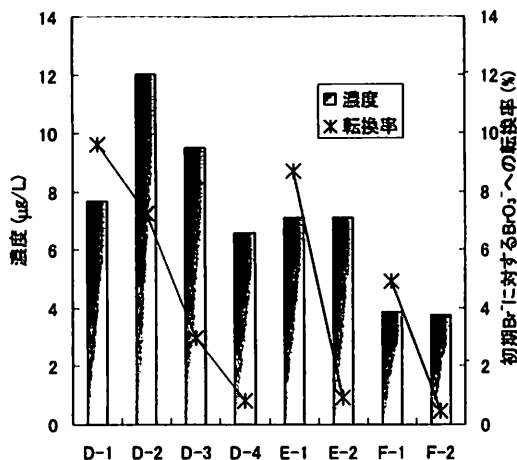


図7 BrO₂生成濃度と転換率

500 ng/L程度であっても、BrO₂の生成濃度として水質基準を達成できると考えられた。一方で、初期Br濃度のBrO₂生成に与える影響は複雑で、図7に示すように、初期Br濃度が50 µg/Lおよび500 µg/Lでは、生成したBrO₂濃度は3つのRunすべてで同程度であった。また、その間のBr濃度で検討を行ったRunDの結果からは、Br濃度の増加に伴って、いったん生成するBrO₂濃度は増加し、あるBr濃度以上ではBrO₂濃度は減少するものと考えられた。ただし、図7にも示すように、初期Brに対するBrO₂への転換率としては、初期Br濃度の増加によって減少するものと考えられた。

処理10分後における2-MIB濃度と生成したBrO₂濃度との関係を図8に示した。本研究では、初期Br濃度が106 µg/L、2-MIB濃度が82 ng/Lの時にBrO₂の生成濃度が最大となったが、それでも120 µg/Lと比較的低い値であった。初期Br濃度50 µg/L、初期臭気物質濃度100 ng/L程度では、後段に活性炭処理を行うことを考慮すると、水質基準を達成することが可能であると考えられた。

5. 結論

本研究では、pH6.5~7.2、温度17.5~23.5℃の条件下で、2-MIBおよびジェオスミン濃度を最大609 ng/L、臭化塩イオン濃度を最大513 µg/Lとして、オゾン注入率2 mg/Lにおいて、それぞれが及ぼす除去性への影響および臭素酸イオン生成への影響、ならびにそれらの相互依存性について検討を行った。

臭気物質はDO₃に影響を及ぼさない一方、Br⁻はその濃度が500 µg/L程度ではDO₃を低下させた。臭気物質の除去は、HOラジカルによるものがほとんど、HOラジカル

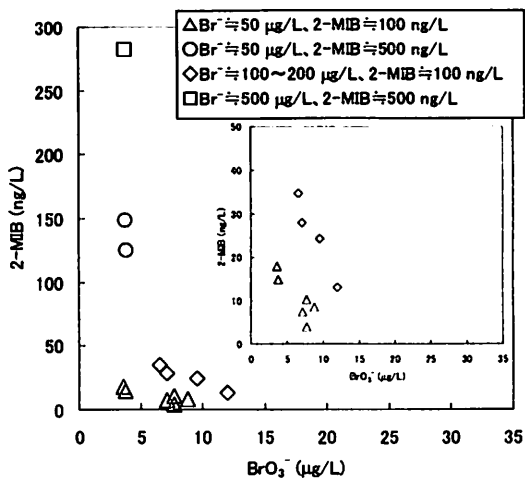


図8 BrO₂生成濃度と2-MIB 残存濃度の関係

生成量が多い(濃度が高い)とされる処理初期に、処理終了時に除去された臭気物質の64%(2-MIB)および68%(ジェオスミン)以上が除去されていた。初期臭気物質濃度の上昇は、除去率を低下させた。このことは、その濃度としては微量であるものの、HOラジカルの反応系に影響を与えていることを示していると考えられる。また、初期Br濃度が高くなるほど、臭気物質の除去率は低下した。本研究の範囲では、BrO₂は初期Br濃度が50 µg/L程度においては、10 µg/Lを超えることはなかった。臭気物質の初期濃度がBrO₂生成に及ぼす影響はほとんどが認められなかった。一方、初期Br濃度がBrO₂生成に及ぼす影響は複雑で、初期濃度が100 µg/L程度までは、生成するBrO₂濃度が増加したものの、それ以上になると減少し、初期濃度が500 µg/L程度におけるBrO₂の生成濃度は、初期濃度が50 µg/L程度の時とほぼ同程度であった。本研究では、生成したBrO₂濃度は、初期Br濃度が106 µg/L、2-MIB濃度が82 ng/Lの時に最大となり、その濃度は、120 µg/Lと比較的低い値であった。初期Br濃度50 µg/L、初期臭気物質濃度100 ng/L程度では、後段に活性炭処理を行うことを考慮すると、水質基準を達成することが可能であると考えられた。

以上のように、河川水を対象に気液並流式の接触槽を用いたオゾン処理の結果からは、臭気物質濃度の上昇によっては、BrO₂生成への影響はほとんどなく、臭気物質自体の除去率が低くなることから、臭気物質除去への影響が大きいと考えられた。また、臭気物質の除去はHOラジカルとの反応によって起こることから、後段に滞留槽を想定しても臭気物質の除去率はほとんど上昇しないと考えられた。初期Br濃度の上昇による処理性への影響としては、BrO₂の生成よりも、臭気物質の除去率の低下の方が大きいと考えられた。また、初期Br濃

度の上昇によって、生成する BrO_3^- 濃度は減少する可能性がある(本研究では、初期 Br^- 濃度が $100 \mu\text{g/L}$ 程度を超えると生成する BrO_3^- 濃度は低下した)。臭気物質に関しては、対象水の HO ラジカル生成能を評価することができれば、ある程度一般的に除去率を予測できるようになると考えられる。一方で、 BrO_3^- の生成に関しては、複雑な反応系に対するさらなる考察が必要である。このときには、 pH 、温度や無機炭酸濃度による平衡関係や HO ラジカル生成への影響、有機物の濃度および質がオゾン消費、 HO ラジカル生成、および有機臭素系化合物生成に与える影響に加えて、オゾンと HO ラジカルの濃度バランスに関する定量的評価ならびに研究が必要である。

参考文献

- 1) Westerhoff, P., Nalinakumari, B., and Pei, P.: Kinetics of MIB and geosmin oxidation during ozonation, *Ozone Sci. & Eng.*, 28, pp.277-286, 2006.
- 2) Peter, A., and von Gunten, U.: Oxidation kinetics of selected taste and odor compounds during ozonation of drinking water, *Environ. Sci. Technol.*, 41, pp.626-631, 2007.
- 3) Siddiqui, M. S., Amy, G. L., and Rice, R. G.: Bromate ion formation: a critical review, *Jour. AWWA*, 87, pp.58-70, 1995.
- 4) von Gunten, U.: Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine, *Wat. Res.*, 37, pp.1469-1487, 2003.
- 5) 平林達也, 松井克聖: 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, 第 58 回全国水道研究発表会講演集, pp.224-225, 2007.
- 6) 梅谷友康, 當山裕一, 田中航也, 和田浩一郎, 森實圭二: 浄水場における臭素酸生成量と影響する因子, 第 59 回全国水道研究発表会講演集, pp.548-549, 2008.
- 7) 金城麻希, 八代章, 仲村豊, 仲宗根盛利, 上地安春, 岡島悟志: 新石川浄水場高度浄水処理実験の結果報告, 第 56 回全国水道研究発表会講演集, pp.218-219, 2005.
- 8) 孝石健, 北埜弘剛, 坪上雄一, 中西正治: 大阪府村野浄水場の臭素酸低減化対策(II), 第 56 回全国水道研究発表会講演集, pp.222-223, 2005.
- 9) 孝石健, 山下孝光, 坪上雄一, 中西正治: 村野浄水場の臭素酸低減化対策(III), 第 57 回全国水道研究発表会講演集, pp.596-597, 2006.
- 10) 宗像伸明, 岡和弘, 橋本久志: 阪神水道企業団における臭素酸低減化対策(II)ー尼崎浄水場での pH 制御ー, 第 56 回全国水道研究発表会講演集, pp.192-193, 2005.
- 11) 木下英二, 井上孝夫, 小泉圭夫, 坪倉隆, 消宮佳幸: 利根川系高度浄水処理実験プラントにおける臭気物質の除去性及び臭素酸の管理(II), 第 59 回全国水道研究発表会講演集, pp.214-215, 2008.
- 12) 山腰修蔵, 今井美江, 芋阪晴男, 尾根田勝: 前塩素ーオゾン処理による臭素酸生成抑制, 第 57 回全国水道研究発表会講演集, pp.588-589, 2006.
- 13) 池田正, 濱口真蔵, 有吉渉: オゾン・活性炭処理における前塩素処理による臭素酸生成抑制, 第 59 回全国水道研究発表会講演集, pp.552-553, 2008.
- 14) 北野幸治, 道下健二, 橋本久志: 阪神水道企業団における臭素酸低減化対策(Ⅰ)ー猪名川浄水場でのオゾン処理施設運用ー, 第 56 回全国水道研究発表会講演集, pp.190-191, 2005.
- 15) 松崎智洋, 及川智, 佐藤三郎, 内藤利夫: 下降管式オゾン接触槽のオゾン制御位置変更による臭素酸生成抑制, 第 58 回全国水道研究発表会講演集, pp.226-227, 2007.
- 16) United States Environmental Protection Agency: Method 317.0 Determination of inorganic oxyhalide disinfection by-products in drinking water using ion chromatography with the addition of a post column reagent for trace bromate analysis, Revision 1.0, 2000.
- 17) Bader, H., and Hoigné, J.: Determination of ozone in water by the indigo method, *Wat. Res.*, 15, pp.449-456, 1981.
- 18) Bader, H., and Hoigné, J.: Determination of ozone in water by the indigo method; A submitted standard method, *Ozone Sci. Eng.*, 4, pp.169-176, 1982.
- 19) Kosaka, K., Yamada, H., Matsui, S., Echigo, S., and Shishida, K.: Comparison among the methods for hydrogen peroxide measurements to evaluate advanced oxidation processes: application of a spectrophotometric method using copper(II) ion and 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline, *Environ. Sci. Technol.*, 32, pp.3821-3824.
- 20) Haag, W. R., and Hoigné, J.: Ozonation of bromide-containing waters: Kinetics of formation of hypobromous acid and bromate, *Water Res.*, 17, pp.261-267, 1983.
- 21) Mizuno, T., Tsuno, H., and Yamada, H.: Development of ozone self-decomposition model for engineering design, *Ozone Sci. Eng.*, 29, pp.55-63, 2007.
- 22) Mizuno, T., Tsuno, H., and Yamada, H.: Effect of inorganic carbon on ozone self-decomposition, *Ozone Sci. Eng.*, 29, pp.31-40, 2007.
- 23) Elovitz, M. S., and von Gunten, U.: Hydroxyl radical/ozone ratios during ozonation processes. I. The R_{Ox} concept, *Ozone Sci. Eng.*, 21, pp.239-260, 1999.
- 24) Siddiqui, M. S., Amy, G. L., and Rice, R. G.: Bromate ion formation: a critical review, *Jour. AWWA*, 84, 10, pp.58-70, 1995.
- 25) Mizuno, T., Yamada, H., and Tsuno, H.: Formation of bromate ion through radical pathway in a continuous-flow reactor, *Ozone Sci. Eng.*, 26, pp. 573-584, 2004.
- 26) von Gunten, U., and Oliveras, Y.: Kinetics of the reaction between hydrogen peroxide and hypobromous acid: Implication on water treatment and natural systems, *Water Res.*, 31 pp.900-906, 1997.
- 27) Song, R., Donohoe, C., Minear, R., Westerhoff, P., Ozekin, K., and Amy, G.: Empirical modeling of bromate formation during ozonation of bromide-containing waters, *Water Res.*, 30, pp.1161-1168, 1996.

28) Ozekin, K., and Amy, G. L.: Threshold levels for bromate formation in drinking water, *Ozone Sci. Eng.*, 19, pp. 323-337, 1997. 集, pp.23-26, 2000.

29) 水野忠雄, 山田春美, 津野洋: オゾン消毒時における消毒副生成物の生成とその制御, 第 10 回に本オゾン協会年次研究講演

(2009.5.22 受付)

Effect of Concentrations of Taste & Odor Compounds and Bromide Ion on Removal of Taste & Odor Compounds and Formation of Bromate Ion during Ozonation

Tadao MIZUNO^{1,2,3}, Shinya OHARA¹, and Hiroshi TSUNO^{1,2,3}

¹Dept. of Urban and Environmental Engineering, Graduate School of Engineering, Kyoto University

²Cooperative Research and Education Center for Environmental Technology
(Kyoto Univ. & Tsinghua Univ.)

³Graduate School at Shenzhen, Tsinghua University

Effect of concentrations of taste & odor compounds of up to 609 ng/L and bromide ion of up to 513 µg/L on the removal of taste & odor compounds and formation of bromate ion at the ozone dose of 2 mg/L was discussed. Taste & odor compounds were almost removed by hydroxyl radical. The amount of taste & odor compounds removed at the initial stage of ozonation accounted for more than 64% of removable ones at the end of the treatment and the removal ratio was reduced with the concentration of taste & odor compounds and bromide ion. Bromate ion concentration at the end of the treatment was increased with the initial bromide ion concentration of till 100 µg/L and then decreased.