

## 〈論文〉

## 蛍光強度を利用したオゾン注入制御システムの検討

## Ozone Dose Control System Using Fluorescence Intensity

○有村 良一、村山 清一、阿部 法光、毛受 卓、栗原 潮子、黒川 太  
(株東芝)

R. Arimura , S. Murayama , N. Abe , T. Menjyu , S. Kurihara , and F. Kurokawa  
Toshiba Corporation

## Abstract

In this research, a new system using fluorescence intensity in drinking water treatment for regulating an optimum ozone dose is proposed. In drinking water treatment, the ozonation has been used as an effective advanced treatment process for removing both the precursors of trihalomethanes and odor substances. In the ozonation process, however, various byproducts such as bromate ( $\text{BrO}_3^-$ ), which has been included in the drinking water standard (0.01mg/L), are also formed. In bench-scale experiments, it was found that the fluorescence intensity of raw water samples was strongly correlated to the concentration of trihalomethane precursors: within a relatively low ozone dosage, the fluorescence intensity after ozonation decreased with the increase of ozone dose; and further addition of ozone produced dissolved ozone, which accelerated the formation of bromate. Furthermore, within the low ozone dose at which the dissolved ozone was not detected, the fluorescence intensity clearly decreased. With these results, a proper ozone dose controlling system could be formulated using fluorescence intensity as the control parameter.

Key Words : drinking water , ozone dose control system, fluorescence intensity, bromate

## 1. まえがき

オゾンと活性炭を用いた高度浄水処理は、浄水処理プロセスで問題となる臭気物質の除去とトリハロメタン前駆物質である有機物の低減と除去において高い効果をあげている。しかしながら、オゾンの強い酸化力によって生成する有害な副生成物質の問題がある。臭化物イオン ( $\text{Br}^-$ ) が含まれる原水をオゾン処理することで、発がん性物質である臭素酸 ( $\text{BrO}_3^-$ ) が生成する。この臭素酸の生成に対して、平成16年4月より新たに水質基準値 (0.01mg/L) が設けられた。現在の水質基準値における臭素酸の発がんリスクは高く<sup>1)</sup>、基準値は将来的には更に下がることも予想される。アメリカ環境保護局 (USEPA) が掲げている臭素酸の最大許容濃度目標値 (Maximum Contaminant Level Goal、MCLG) では、臭素酸は生成しないことが推奨されており (MCLG=0)、臭素酸の生成が起こらないオゾン処理が理想的である。

臭素酸の生成は、pH、水温、共存する有機物濃度といった様々な因子に影響を受けることが分かっている。有機物に関してはその由来や有機物の構成にも影響を受ける<sup>2)</sup>。オゾン処理プロセスにおいては、オゾン注入率とオゾン注入制御のフィードバック信号として用いられている残留オゾン (溶存オゾン) の濃度が大きく影響する。有機物共存下では、有機物が臭化物イオンよりも優先的にオゾンと反応しオゾンが消費され<sup>3)</sup>、有機物の分解がある程度進んだ段階で残留オゾンの検出が始まり、この残留オゾンの濃度上昇に伴って臭素酸の生成濃度は増加する。従って、残留オゾン濃度でフィードバック制御を行うのではなく、処理対象物質である有機物の分解状況を観測し、残留オゾン濃度が検

出されないオゾン注入制御を行うことにより、臭素酸の生成抑制が可能であると考えられる。

有機物濃度を測定する指標として波長 260nm の紫外吸光度 (以下、E260) がある。有機物の不飽和結合に由来する E260 は従来からトリハロメタン生成能の目安とされてきた。オゾン処理においては有機物の酸化分解に伴って E260 は減少するため、E260 の変化を観測することで有機物の分解状況を間接的に把握することができる。しかしながら、浄水処理プロセスの中の水質レベルにおいて、E260 は値そのものが小さくなっておりオゾン処理前後における変化は小さい。一方、低濃度の有機物濃度を E260 より高感度で測定する手段として蛍光分析法がある。蛍光分析法は、物質 (蛍光発現物質) に特定波長の光 (励起波長) を照射し、物質を基底状態から励起状態に遷移させ、その後再び基底状態に戻るときに発する蛍光の強さを蛍光強度として測定する。蛍光分析ではサンプルの蛍光量そのものが信号であるため、僅かな蛍光でも電氣的に増幅して検出することが可能である。一方、吸光度法では、入射光量と透過光量との比より算出するため、入射光量と透過光量との差がノイズと同程度になる点が検出限界となる。一般的に、蛍光分析は吸光度法と比べて 10~1000 倍の感度がある。蛍光強度は E260 と同様に有機物濃度の指標となること、原水中のフルボ酸濃度と高い相関を持っていること、総トリハロメタン生成能 (TTHMFP) および全有機ハロゲン (TOX) に関連した指標となりえることが報告されている<sup>4)</sup>。またオゾン処理水測定時に、紫外線吸光度法は溶存オゾンが紫外線を吸収するため影響を受けるのに対して、蛍光分析法では溶存オゾンの影響を受けない。

本研究では、オゾン処理前後の有機物の分解状況を測定する手段として蛍光分析法を適用した。筆者らは、オゾン処理において処理水の蛍光強度が大きく減少する特性を用い、蛍光強度を用いたオゾン注入制御システムを検討した。このシステムによると、オゾン処理前後の蛍光強度の値を用いてオゾン注入制御を行うことで残留オゾンが検出されないオゾン注入率の制御が可能で、かつ臭素酸の生成を抑制することができる見通しを得た。本報では、オゾン処理における処理水中の蛍光強度の変化に関する基礎実験の結果と、蛍光強度を利用したオゾン注入制御システムについて検討した結果を報告する。

## 2. 対象プロセスの概要

### 2.1 高度浄水処理プロセス

水道水の水源である河川や湖沼の水質が悪化し臭気物質やトリハロメタン生成の問題が顕在化してくると、浄水処理の目標とする安全でおいしい水を消費者に供給することが難しくなる。この対策としてオゾンと活性炭を用いた高度浄水処理の導入が進んでいる。本研究で対象とするのは、Fig.1 に示すようなオゾン処理設備を含む高度浄水処理プロセスである。通常の浄水場で行われている処理プロセスは、凝集沈殿処理、砂ろ過処理、塩素注入、配水プロセスである。高度浄水処理は砂ろ過処理の前段もしくは後段 (Fig.1 は後段型) に、オゾン処理設備および活性炭処理設備を付加し、より高度な浄水処理を行うものである。

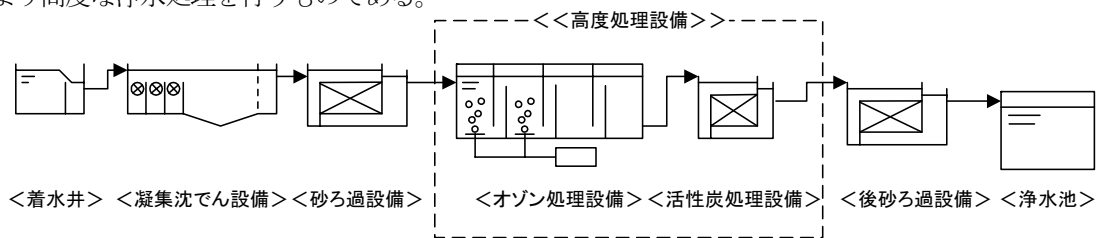


Fig.1 高度浄水処理プロセスの概要

### 2.2 溶存オゾン濃度によるオゾン注入制御 (従来方式)

Fig.2 はオゾン注入制御において主に実施されている溶存オゾン濃度一定制御のシステム構成図である。溶存オゾン濃度一定制御では、オゾンと処理対象物質である有機物が反応してオゾンが消費され、反応後残留した溶存オゾンを検出し、この溶存オゾンが一定濃度となるようにオゾン注入率を調整するフィードバック制御方式である。前述したように、溶存オゾンは有機物の酸化分解がある程度進んだ段階で検出され始める。

この制御方式は、原水の水質が変動しても、その変動に応じてオゾンの注入を調整できるという利点がある。オゾン処理を導入し実運用を行った結果報告のなかで、注入率一定のオゾン処理から溶存オゾン濃度一定制御へ変更したこと

によりオゾン注入量の低減と電力費の削減ができたという報告がある<sup>5)</sup>。

Fig.2に示すオゾン処理設備は、オゾン発生器、オゾン接触槽、オゾン滞留槽、及び各センサより構成される。オゾン接触槽にオゾンガスが注入され、臭気物質や有機物が分解される。オゾン滞留槽では残留する溶存オゾンにより、時間をかけてオゾンと反応する有機物の分解が進む。オゾン滞留槽の出口には溶存オゾン濃度計が設置され、処理水の溶存オゾン濃度を計測する。処理水の溶存オゾン濃度はコントローラに入力され、溶存オゾン濃度目標値との偏差によりオゾン注入率の目標値が演算される。このオゾン注入率目標値と処理水の流量に基づきオゾン注入量の目標値が決められ、オゾン注入量目標値とオゾン化空気流量により発生オゾン濃度目標値を決定する。オゾン発生器には発生オゾン濃度計が設置されており、所定の濃度のオゾンを発生する。

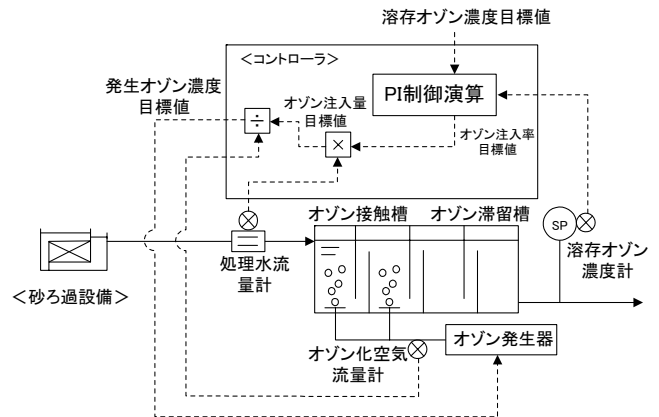


Fig.2 溶存オゾン濃度一定制御のシステム構成図

溶存オゾン濃度一定制御においては、安定して溶存オゾン濃度を測定できる測定器の検出下限値が制御を行う際の設定値の下限であり、現在では溶存オゾン濃度 0.05mg/L 程度が安定して測定を行うことができる下限値である。

### 3. 実験方法

#### 3.1 実験装置と分析方法

本報ではオゾン処理における被処理水の蛍光強度の特性を検討するためにオゾン処理実験を行った。本実験で使用した実験装置を Fig.3 に示す。原水はポンプにてオゾン接触塔（容量約 0.42L）に送水され塔の上部から流入し、オゾンガスはオゾン接触塔の下部から注入される気液向流式のオゾン処理を行った（液ガス比=10）。またオゾン注入を行わないオゾン滞留塔を後段に設けた。オゾン注入率は発生オゾンガス濃度を変えることにより操作した。オゾン注入率を設定してから、接触塔および滞留塔内のオゾンによる反応が平衡に達するまで同条件でオゾン処理を続け、溶存オゾン濃度の変化が見られなくなった時間より、処理水のサンプリングを開始した。オゾン接触塔における被処理水の滞留時間は 12 分、滞留塔における滞留時間は 10 分とした。

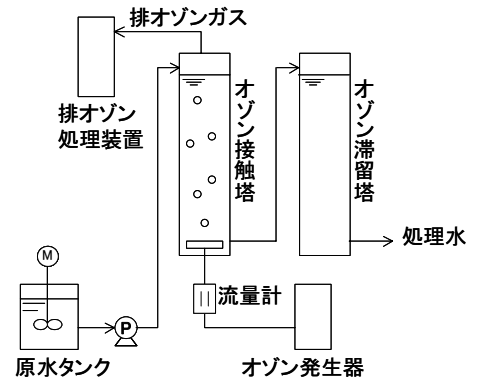


Fig.3 オゾン処理実験設備

オゾン処理後の溶存オゾン濃度は、インジゴカルミンによる吸光光度法にて測定した。またオゾン処理後の蛍光強度と E260 を測定し、それぞれ残存率（オゾン処理後測定値/オゾン処理前測定値）を求めた。オゾン処理後の臭素酸濃度は、処理水中に残っている溶存オゾン濃度を窒素ガスにてパージし、イオンクロマトグラフ法にて測定を行った（DIONEX 製、ICS-1000、PCM-510B）。トリハロメタン生成能も処理水の窒素パージを行い、ヘッドスペースガスクロマトグラフ質量分析法で測定を行った。

本研究における蛍光強度の測定は、蛍光分光光度計（日立製 F-4500）を用い、345nm の励起波長および 425nm の蛍光波長で測定した。また、0.05mg/L 硫酸キニーネ 0.1N 硫酸溶液の蛍光強度を 100 としたときの試料の蛍光強度を相対蛍光強度とした（以下、蛍光強度と略す）。

#### 3.2 原水の調製

原水は工業用水に市販の腐葉土を添加し十分に攪拌した後、12 時間静置し上澄みをガラス繊維ろ紙でろ過した有機物原液を作成し、この有機物原液と工業用水を混合し調整した。有機物原液と工業用水の混合比率を適宜変えることに

よって有機物濃度の異なる原水を調整し実験に用いた。有機物原液の溶存有機炭素濃度 (DOC) は約 7.8mg/L、工業用水の DOC は約 0.8mg/L であった。

#### 4. 実験結果および考察

##### 4.1 溶存オゾン濃度と臭素酸

オゾン処理における溶存オゾン濃度と臭素酸の生成の関係についてオゾン処理実験を行った。オゾン処理実験は Fig.3 で示す装置のオゾン接触塔のみを用いて行った。臭化物イオンを 0.2mg/L 含む工業用水に酸またはアルカリを添加することによって pH を調整し、調整した原水を用いてオゾン処理を行った。オゾン接触塔出口の溶存オゾン濃度と臭素酸生成濃度の結果を Fig.4 に示す。臭素酸の生成においては、反応の中間生成物質である次亜臭素酸イオンが次亜臭素酸との平衡関係にあり、pH の影響を受けることが分かっている<sup>6)</sup>。Fig.4 の実験結果からも pH の低いほうが臭素酸生成量が少なかった。

Fig.4 の pH の異なるオゾン処理実験結果より、溶存オゾン濃度の検出に伴って臭素酸の生成が始まっているのが分かる。臭素酸の生成には様々な因子が影響するが、溶存オゾン濃度一定制御のフィードバック信号である溶存オゾン濃度が検出され始めると、臭素酸が生成される可能性を示唆している。

また Fig.5 より、pH が高くなるに従って溶存オゾンの検出の始まるオゾン注入率が高くなることがわかる。溶存オゾンが検出されないオゾン注入率では、注入したオゾンが有機物をはじめとするオゾン消費物質に消費されていると考えられる。

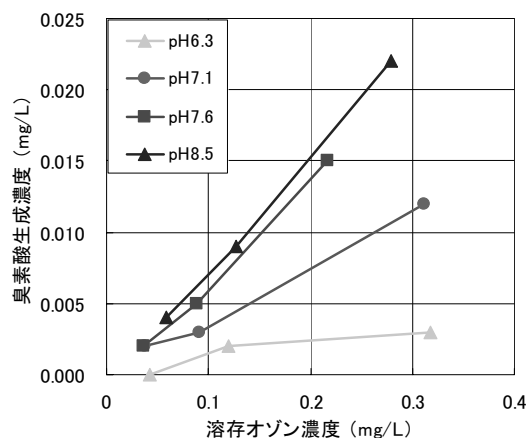


Fig.4 溶存オゾン濃度に対する臭素酸生成濃度

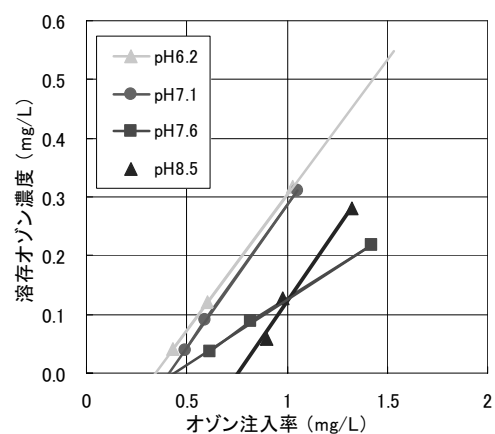


Fig.5 オゾン注入率と溶存オゾン濃度の関係

##### 4.2 蛍光強度の減少特性

オゾン処理における蛍光強度の減少特性を検証するオゾン処理実験を行った。実験装置は Fig.3 で示す装置のオゾン接触塔のみを用いた。原水の水質は、DOC=1.87mg/L、E260=0.398 (50mm セル)、蛍光強度=57.1 であった。原水の水温は 20°C、pH=7.0~7.2 で実験を行った。また原水に臭化物イオンを添加し、初期濃度を 0.13mg/L とした。本実験において、処理水のサンプリングを開始したのはオゾン注入開始から約 1 時間後であった。Fig.6 はオゾン注入率に対する溶存オゾン濃度の変化を測定した結果である。本実験で用いた調整原水において溶存オゾン濃度が検出され始めるオゾン注入率は約 1.3mg/L であった。

Fig.7 にオゾン注入率に対する処理水の蛍光強度の残存率の変化、E260 の残存率の変化、および DOC 濃度の変化を示す。Fig.7 より処理水の蛍光強度は、溶存オゾンが検出されない低い注入率 (オゾン注入率 1.3mg/L 以下) でも大きく減少し、溶存オゾン濃度が検出され始めるオゾン注入率では、蛍光強度残存率は 2 割程度であった。これは、不飽和結合を含む有機物とオゾンとの反応が比較的速く進み、低いオゾン注入率でも有機物の分解が進んでいる結果だと考えられる。DOC 濃度は、オゾン注入率を増やしてもわずかに減少するだけであった。

通常オゾン処理においては有機物の無機化よりも低分子化および易分解性物質への変化が主に進むと考えられてお

り、オゾン注入による蛍光強度の減少は有機物の不飽和結合の分解による低分子化および易分解性化と関連があると考えられる。また E260 の残存率もオゾン注入率が増加するにつれて減少しているが、蛍光強度の残存率のほうがより小さくなる結果であった。蛍光強度は吸光度法と比較して、より高感度に有機物の分解状況を捉えていると考えられる。

Fig.8 にオゾン注入率に対する臭素酸の生成濃度と TTHMFP の変化を示す。本実験においてはオゾン注入率 1.6mg/L 以上で水質基準値 0.01mg/L を超える臭素酸が生成する結果であった。また、このときの溶存オゾン濃度は約 0.1mg/L であった。水質基準以上の臭素酸が生成したのは、原水の臭化物イオン濃度が比較的高濃度であったこと、および原水の有機物濃度が高いため、溶存オゾン濃度を検出するまでのオゾン注入率が多くなったことに起因すると考えられる。この結果より、原水の水質によっては臭素酸が規制値以上生成する可能性が考えられ、より低いオゾン注入率で制御する必要があることが示唆された。TTHMFP はオゾン注入率の増加に伴って減少した。

Fig.9 に水源の異なる試料水を凝集沈でん処理した後、その凝集沈でん処理水を原水としてオゾン処理実験した結果を示す。Fig.9 におけるオゾン処理実験は前述した試験と接触時間等の実験条件が異なる。水質が異なる原水においても、オゾン処理後の処理水の蛍光強度はオゾン注入率が低い段階で大きく減少する傾向が見られた。

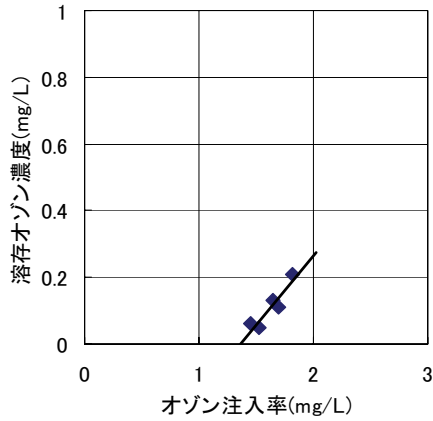


Fig.6 オゾン注入率と溶存オゾン濃度

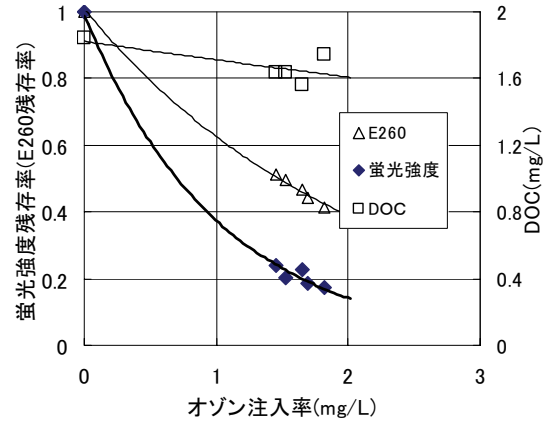


Fig.7 オゾン注入率に対する蛍光強度、E260 の変化、TOC 濃度

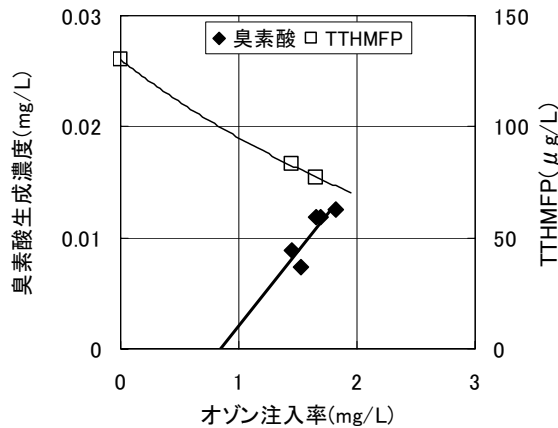


Fig.8 オゾン注入率に対する臭素酸生成濃度と TTHMFP の変化

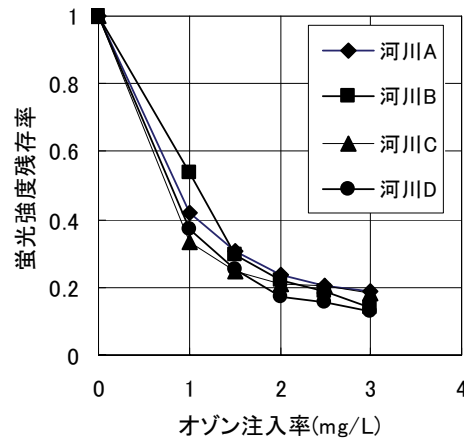


Fig.9 オゾン注入率と蛍光強度残存率

### 4.3 オゾン処理における蛍光強度の残存率

従来の溶存オゾン濃度一定制御は、原水の水質の変動に応じてオゾン注入率を調整し、オゾン処理を行うことが出来るという利点がある。しかしながら、溶存オゾン濃度が残留するようなオゾン注入率においては臭素酸生成の可能性がある。この問題を解決するために、筆者らは蛍光強度でオゾン注入制御を行う方式の検討を行った。ここでは、蛍光強度の残存率（オゾン処理後蛍光強度／オゾン処理前蛍光強度）に着目してオゾン処理実験を行った。

実験装置は Fig.3 で示す装置のオゾン接触塔と滞留塔を用いた。有機物原液と工業用水を混合し 2 種類の原水を作成した。また有機物原液を混ぜない工業用水も実験に用いた。調整した原水の pH は 7.3~7.5 であった。上記 3 種類の原水を用いてオゾン処理実験を行い、滞留塔出口の溶存オゾン濃度が変化しなくなった時点でオゾン処理後の蛍光強度の測定を行った。各原水のオゾン処理前の蛍光強度は、工業用水で蛍光強度=18、有機物を足した工業用水でそれぞれ蛍光強度=43、蛍光強度=58 であった。TOC 濃度は蛍光強度 18、43、58 に対して、0.8mg/L、2.1mg/L、3.0mg/L であった。また各原水に臭化物イオンを 0.1mg/L 添加し、オゾン処理後の臭素酸の生成濃度を測定した。

Fig.10 に有機物濃度の異なる 3 種類の原水をオゾン処理した結果について示す。溶存オゾン濃度は滞留塔出口にて測定した。有機物濃度が高いほど、溶存オゾン濃度が検出され始めるオゾン注入率が高くなる結果であった。溶存オゾン濃度が検出され始めるオゾン注入率は、蛍光強度の値が 18、43、58 でそれぞれ 0.2mg/L、0.9 mg/L、1.4 mg/L であった。

Fig.11 にオゾン注入率に対する蛍光強度の残存率の変化の結果を示す。有機物濃度の低い蛍光強度 18 の原水においては、オゾン注入率が低い段階から、蛍光強度は大きく減少した。また蛍光強度が高い原水においても、低いオゾン注入率から蛍光強度の減少が起こり、溶存オゾン濃度が検出されるオゾン注入率を越えると蛍光強度の減少は緩やかになることが分かった。これは溶存オゾン濃度が検出されるようなオゾン注入率では、被処理水中のオゾンによる分解性の高い有機物はほぼ分解しきって、分解されにくい有機物が多く残っている状態になっているからだと考えられる。

Fig.10 と Fig.11 において、各原水の溶存オゾン濃度が検出され始めるオゾン注入率とその注入率における蛍光強度の残存率には相関がみられ、どの原水においても蛍光強度残存率 0.3 程度を過ぎると溶存オゾンの検出が始まった。原水中の有機物の組成が類似した原水においては蛍光強度の残存率によって、溶存オゾン濃度が検出され始めるオゾン注入率を推測することが出来ると考えられる。

Fig.12 にこの時の臭素酸の生成濃度を示す。有機物濃度が高く蛍光強度が高い原水では、溶存オゾン濃度が検出され始めるオゾン注入率において臭素酸の生成濃度が水質基準値を超える結果となった。これは有機物濃度が高いため、溶存オゾン濃度が検出されるまでに多くのオゾン注入了結果であると考えられる。通常の浄水場において、オゾン処理槽に流入してくる処理水は、凝集沈でん処理が行われているので、本試験で用いたような有機物濃度の高い場合はほとんどないと予想される。しかしながら、有機物汚濁の高い原水の流入時などにおいては、溶存オゾン濃度によるオゾン注入制御では、臭素酸の生成濃度が基準値を超える可能性があることが示唆された。

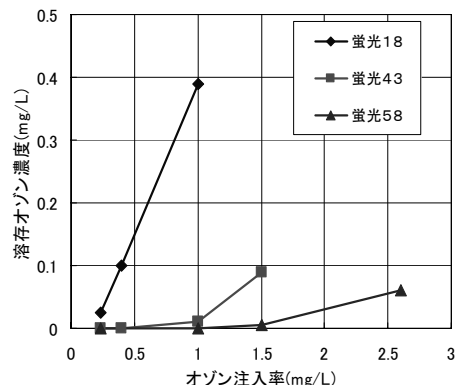


Fig.10 オゾン注入率に対する溶存オゾン濃度

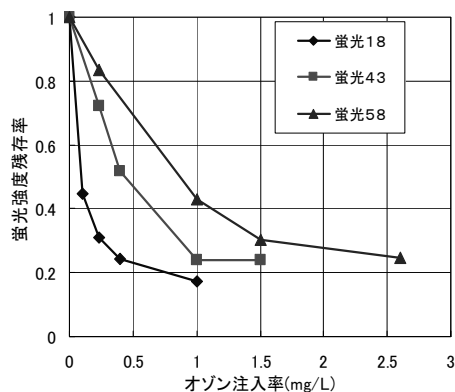


Fig.11 オゾン注入率に対する  
蛍光強度残存率の変化

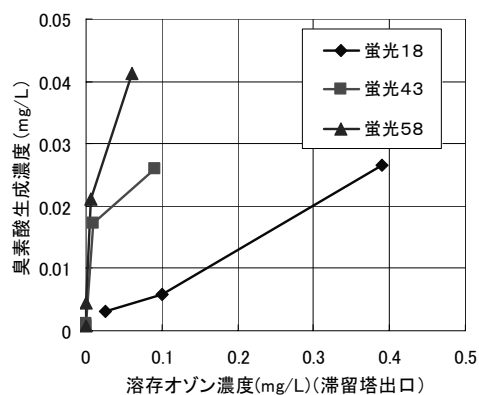


Fig.12 溶存オゾン濃度に対する臭素酸生成濃度

蛍光強度の残存率を検証したオゾン処理実験の結果より、有機物濃度の異なる原水において、溶存オゾン濃度が検出され始める前に蛍光強度は大きく減少する傾向があることが分かった。原水中の有機物とオゾンとの反応は速くオゾン注入初期の段階で有機物の分解が始まることから、オゾン注入開始とともに始まる蛍光強度の減少は有機物の分解状況を観測していると考えられる。また溶存オゾン濃度は、原水の有機物濃度によらず蛍光強度残存率が0.3程度にまで減少し、残存率の減少の曲線勾配が緩やかになってきた付近から検出され始めた。これはオゾンによる分解性の高い有機物の酸化分解がほぼ終了し、オゾンが余剰になってきたために溶存オゾンが検出され始めた結果であると考えられる。

5. 蛍光分析法を用いたオゾン注入制御システム

5.1 蛍光強度を用いたオゾン注入制御システム

臭素酸の生成は溶存オゾン濃度の検出とともに増加する傾向にあるので、溶存オゾン濃度が検出されない最大のオゾン注入率にてオゾン処理を行うのが効率的であると考えられる。筆者らはこれを実現するために、蛍光強度を用いたオゾン注入制御方式を提案する。Fig.13に蛍光強度を用いたオゾン注入制御方式のシステム構成図を示す。オゾン処理前の蛍光強度とオゾン処理後の蛍光強度より蛍光強度の残存率を演算し、あらかじめ設定された蛍光強度残存率目標値となるようにPI制御方式にてオゾン注入率を演算する。本システムにおける蛍光強度残存率の設定値は、溶存オゾンが検出され始めるオゾン注入率やその他の水質を考慮して、臭素酸の生成が起こらない残存率を設定する。

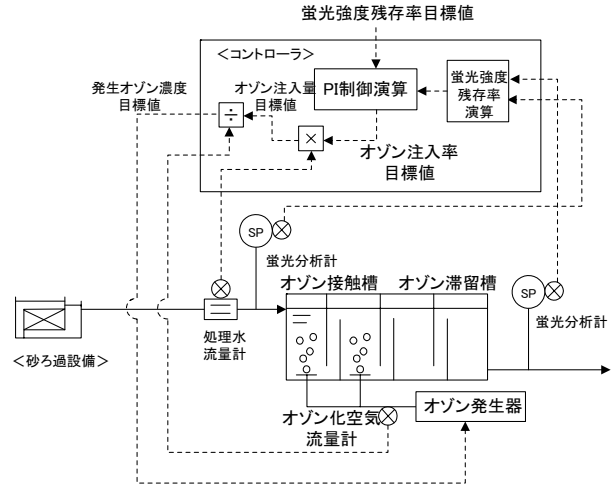


Fig.13 蛍光強度を用いたオゾン注入制御システムの構成図

5.2 オゾン処理における蛍光強度の変化（連続測定）

Fig.13に示した蛍光強度を用いたオゾン注入制御システムの制御構成を前提として、Fig.3で示したオゾン処理実験装置において蛍光強度の変化を連続測定した結果をFig.14に示す。オゾン滞留塔の出口においてオゾン処理後の蛍光強度をオンラインで連続的に測定した。原水は有機物原液と工業用水を混合した蛍光強度43の調整原水を用い、オゾン注入率を0.4 mg/Lから1.0 mg/Lに変更した。Fig.14にはオゾン処理実験における経過時間とオゾン処理後の蛍光強度の変化、および蛍光強度残存率の演算値を示した。高いオゾン注入率に変更した結果、有機物の分解が進みオゾン処理後の蛍光強度は減少した。Fig.14より連続的な蛍光強度の測定によって、有機物の分解状態の進捗を間接的に観測できることが分かった。オゾン処理後の蛍光強度はオゾン注入率変更後、約25分経過してから減少を始めた。この遅れ時間（むだ時間）にはオゾン接触塔および滞留塔における処理水の滞留時間が影響していると考えられる。またオゾン処理後の蛍光強度の変化とともに蛍光強度の残存率も変化した。オゾン注入率をステップ状に変化させた試験の結果より、蛍光強度の残存率がオゾン注入率に応じて変化することから、蛍光強度の残存率をFB信号としてオゾン注入制御を行うことができると考える。

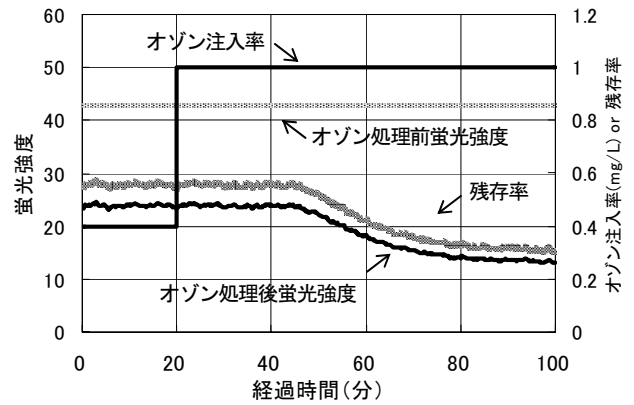


Fig.14 蛍光強度連続測定試験結果

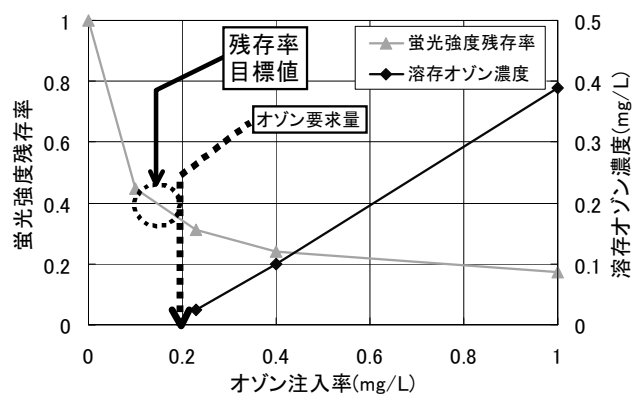


Fig.15 蛍光強度残存率の目標値

### 5.3 蛍光強度を用いたオゾン注入制御の目標値

Fig.15 に蛍光強度 18 の原水の試験の結果 (4.3 参照) と、オゾン注入率を残存率で制御する場合の目標値の一例を示す。従来の溶存オゾン濃度によるオゾン注入制御では溶存オゾンが検出されるオゾン注入率でしか制御を行うことが出来なかった。筆者らが提案した蛍光強度を用いたオゾン注入制御方式は、蛍光強度の残存率によってオゾン注入制御を行うので、溶存オゾンが検出されるよりも低いオゾン注入率であっても制御を行うことが可能である。オゾン処理においては臭素酸の生成を抑制すると同時に、本来の目的である臭気物質の分解とトリハロメタン前駆物質の分解を行うことが課題である。本研究で立案した蛍光強度を用いたオゾン注入制御方式においては、蛍光強度残存率の目標値を Fig.15 で示した範囲でオゾン注入制御を行うことによってこの課題を解決することができると思われる。

## 6. まとめ

オゾン処理における臭素酸の生成と被処理水の蛍光強度の減少について実験的検証を行なった。以下、本研究で得られた結果と今後の課題について列挙する。

- (1) 溶存オゾン濃度が検出され始めると、臭素酸の生成も増加を始めた。オゾンと反応性の高い有機物の分解がほぼ終了し、溶存オゾン濃度が残留し始めることによって、臭化物イオンが酸化されて臭素酸が生成していると考えられた。処理水の蛍光強度は溶存オゾンが検出され始める前に大きく減少した。蛍光強度の減少はオゾンと反応性の高い有機物の分解を反映していることが考えられた。
- (2) 水質の異なる調整原水のオゾン処理実験結果より、処理水の溶存オゾン濃度が検出され始めるオゾン注入率において、オゾン処理前後の蛍光強度の残存率は原水の違いに依らずほぼ一定であった。本研究では蛍光強度の残存率が 0.3 より低くなると溶存オゾン濃度が検出され始めた。この結果より蛍光強度の残存率を一定に制御するオゾン注入制御によって、原水の水質が変動した場合でも溶存オゾン濃度が検出されないオゾン注入率を制御することが出来る可能性が示された。
- (3) 本報では、オゾン処理前後の処理水の蛍光強度を測定し蛍光強度の残存率を一定にするオゾン注入制御を行うシステムを立案した。このシステムでは、溶存オゾン濃度が検出されない領域でも蛍光強度の残存率を指標として制御に用いることで、より広い範囲でオゾン注入制御を行うことができる。
- (4) 蛍光強度の残存率を用いた制御システムでは、オゾン注入率を下げることによってオゾン処理本来の目的である臭気物質の除去や活性炭処理を含めたトリハロメタン生成能低減と除去に影響を及ぼす可能性がある。また有機物の分解が十分でないために後段の生物活性炭の生物層の状態やろ抗の上昇・洗浄頻度への影響などが生じることが考えられる。そのため、今後は蛍光強度の残存率と臭気物質やトリハロメタン生成能の除去および後段の生物活性炭の処理効率への影響を含めて高度処理プロセス全体を総合的に検討する必要がある。

### [参考文献]

- 1) World Health Organization, “WHO Guidelines for Drinking-water Quality third edition”, Vol.1 Recommendations, pp315-316, 2004
- 2) Paul Westerhoff et al, “NOM’s role in bromine and bromate formation during ozonation”, *Jour.AWWA*, Vol.89, No.11, 1998
- 3) 浅見真理他, “オゾン処理による臭素酸イオンの生成における共存有機物の影響”, *水環境学会誌*, Vol.19, No.11, 1996
- 4) 海賀信好, “浄水処理工程における蛍光分析法の適用”, *水処理技術*, Vol.42, No.4, 2001
- 5) 大阪市水道局, “溶存オゾン濃度計を用いた運転制御に関する調査”, *第 55 回全国水道研究発表会講演集*, pp 256, 2004
- 6) Werner R.Haag et al, “Ozonation of Bromide-Containing Waters: Kinetics of Formation of Hypobromous Acid and Bromate”, *Environmental Science and Technology*, Vol.17, No.5, 1983

(受付 2005. 5. 6)

(受理 2005. 8. 1)