

# トリハロメタン生成能の自動計測による 消毒副生成物のリアルタイム生成量予測

川上幸次<sup>1</sup>、外山文生<sup>2</sup>、佐々木弘<sup>3</sup>

- <sup>1</sup> (株) 富士電機総合研究所
- <sup>2</sup> 富士電機インスツルメンツ (株)
- <sup>3</sup> 富士電機 (株)

**概要：** 浄水場におけるトリハロメタン (THM) 等の消毒副生成物 (DBP) の主な低減化対策は、①水道原水への粉末活性炭注入、②前塩素 (前塩) 処理から中間塩素 (中塩) 処理への切替であるが、現状困難な DBP 予測ができれば、より効率的な運用が可能となる。

本研究では、原水の有機物汚濁の一指標である THM 生成能 (THMFP) の連続自動測定が可能な THMFP 計と、原水の3水質 (THMFP、水温、pH)、粉末活性炭注入率、凝集沈澱係数および塩素処理時間の計6つの影響因子の関数の積で表される一般予測式を用いて、DBP (THM, DCA の2種) のリアルタイム生成量予測が可能であることを確認した。この予測式をもとに活性炭注入 (適正な注入率、注入時期) および前塩処理・中塩処理切替のガイダンスシステム構築が可能となり、DBP 管理の効率向上が期待できる。

**キーワード：** トリハロメタン生成能、自動計測、消毒副生成物、リアルタイム予測

## 1. 背景と目的

浄水場では塩素処理により生成するトリハロメタン (THM)、ジクロロ酢酸 (DCA) などの消毒副生成物 (DBP) の主な低減化対策として①水道原水への粉末活性炭注入、②前塩素 (前塩) 処理から中間塩素 (中塩) 処理への切替が実施されているが (図1)、原水流入時点での浄水 DBP 生成量の予測が現状困難であるため、この DBP 予測ができれば、より効率的な運用が可能となる。

一方、筆者らは原水の有機物汚濁の一指標である THM 生成能 (THMFP) を自動測定可能な THMFP 計を既に開発し、THMFP 計の基本性能 (検量線、繰返し再現性、バッチ測定における公定法との高相関性) を報告済みである<sup>1)</sup>。

本研究では、実フィールド (浄水場) における浄水 DBP のリアルタイム生成量予測を目的とし、主に以下の検討を行ない、良好な結果を得たので報告する。

- (1) THM 生成能計 (THMFP 計) の実フィールド (浄水場) での性能評価
- (2) THMFP および他影響因子を用いた浄水 DBP (THM と DCA の2種) の予測式の導出と評価

## 2. 実験装置および方法

### 2.1 THM 計および THMFP 計の概要

筆者らは膜分離-蛍光計測法を測定原理とし、浄水中の THM を連続自動測定可能な THM 計を既に実用化済みである<sup>2)</sup>。THMFP 計はこの THM 計に塩素加速反応部を付加した構成となっており、試料水と高濃度塩素の高温反応で短時間生成する THM を計測することで水中の THMFP の自動測定を行うものである<sup>1)</sup>。

### 2.2 浄水場でのデータ取得

#### (1) THMFP の測定

THMFP 計を関東の浄水場に設置し、除濁装置 (0.1μmフィルタ) で除濁された原水の THMFP を通常4時間毎に THMFP 計で自動測定した。THMFP 計データ取得期間は2001年春・夏期 (5~9月) とした。また適宜、原水を採水、1μmフィルタでろ過し、公定法 (上水試験法) に基づき THMFP を測定した。

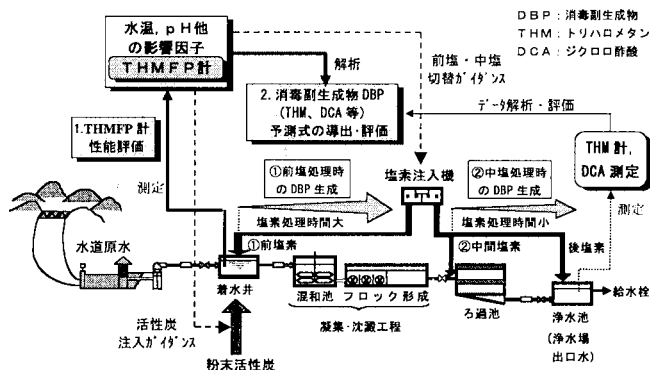


図1 浄水処理フローと本研究の目的の概要

(2) THM、DCA の測定

浄水（浄水場出口水）の THM は THM 計により連続自動測定した。浄水の DCA は自動分析計が現状ないため、適宜、浄水を採水し、公定法（上水試験法）に基づき測定した。

(3) 他データ

原水の自動水質計データ（水温、pH など）、原水への活性炭注入率および浄水場内での塩素処理時間（前塩処理時で 6 時間、中塩処理時で 2 時間でほぼ一定）のデータ等を入力し解析に使用した。

3. 結果および考察

3.1 水道原水の連続自動測定による THMFP 計の性能評価

(1) THMFP 公定法との相関性把握

適宜採水・バッチ測定した原水の THMFP 公定法値と THMFP 計値は高い相関性を示した（図 2）。

(2) THMFP トレンドによる測定の安定性把握

図 3 に原水の THMFP 計値、濁度、および塩素要求量のトレンド例を示す。データ取得期間を通じて、THMFP 計値は濁度および塩素要求量にリンクし降雨時には上昇したが、両者には定量的な関係は見られなかった。この原因として、雨の規模×降雨期間により原水中の有機物量に差が生じるためと推測された。例えば図 3 では、小雨×長雨時には原水中の有機物量増加、大雨×長雨時（台風等豪雨時）には原水の希釈による有機物量低下を良く反映した THMFP トレンドが得られ、非降雨時（低濁度で安定な時期）の低 THMFP トレンドと併せて、ほぼ妥当な連続測定値が得られていると推測された。

以上の結果から、実フィールド（浄水場）において THMFP 計により、原水 THMFP を安定に連続自動測定が可能であると考えられる。

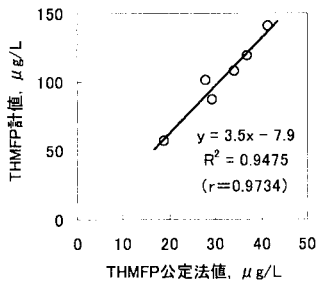


図 2 原水の THMFP 公定法値と THMFP 計値の相関図（2001 年夏期）

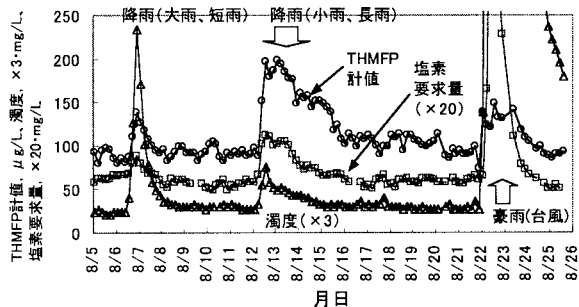


図 3 原水の THMFP 計値、濁度、塩素要求量の測定値のトレンドの例（2001 年 8 月）

3.2 消毒副生成物の予測式の導出と評価

(1) 予測式の導出

本研究では図 4 で示す予測モデルに基づき実用レベルの DBP 一般予測式の導出を試みる。

図 4 は原水中の DBP の前駆物質（生成の元となる有機物質）が塩素と反応し DBP が生成する際、主に下記 2 種の条件の影響を受けることを示している。

- ・処理条件（塩素注入率、活性炭注入率、凝集沈澱効果）
- ・生成条件（水温、pH、塩素処理時間）

ここで、塩素注入率（塩素注入濃度）は浄水場のように常に残留塩素が 1~2 mg/L 存在する系ではあまり生成速度に影響しない<sup>3)</sup> とし、影響因子から除外した。

ゆえにまず、DBP の生成量  $C_{DBP}$  [μg/L] と 6 つの影響因子、すなわち DBP の前駆物質質量  $C_{DBP0}$ 、活性炭注入率 AC、凝集沈澱効果、水温 T、pH、および塩素処理時間 t との関係性を求めることにした。

1) 消毒副生成物の前駆物質質量： $C_{DBP0}$

浄水場でのリアルタイム予測をする上で必要な  $C_{DBP0}$  を連続測定する手段は現状ないため、本研究では THMFP 計で連続測定可能な THMFP [μg/L] が  $C_{DBP0}$  に比例すると仮定した。

【関係式】  $C_{DBP} = k_1 \cdot \text{THMFP} (=k_1' \cdot C_{DBP0})$  ;  $k_1, k_1'$  は比例定数

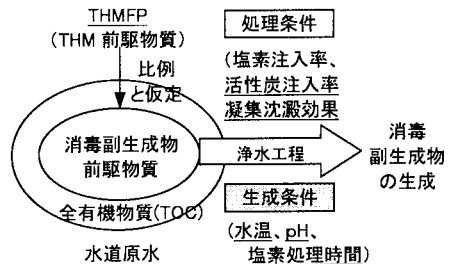


図 4 消毒副生成物の予測モデルの概念図（下線の 6 影響因子を含んだ予測式を導出）

2) 活性炭注入率: AC [mg/L]

活性炭注入率の上昇に伴い、THMFP は指数的に減少するとの報告がある<sup>3)</sup>。上記1)より、 $C_{DBP}$ は活性炭注入率の指数関数で表される。

【関係式】  $C_{DBP} = k_2 \cdot \exp(-a \cdot AC)$  ;  $k_2$ は比例定数、 $a$ は定数、

3) 凝集沈澱効果 (凝集沈澱係数 FL)

凝集・沈澱処理を行うことで THMFP が2~3割減少するとの報告があり<sup>3)</sup>、 $C_{DBP0}$  (前塩処理時)  $> C_{DBP}$  (中塩処理時) となる。ゆえに中塩処理時 (図1参照) には凝集・沈澱による  $C_{DBP0}$  低減効果を考慮する必要があり、本研究ではその低減率を20% (一定) とし、凝集沈澱係数 FL [ (1 - 凝集・沈澱による  $C_{DBP0}$  低減率) = 0.8 ] という影響因子を導入した。

【関係式】  $C_{DBP} = k_3 \cdot FL$  ;  $k_3$ は比例定数、FLは凝集沈澱係数 (前塩時: 1、中塩時: 0.8)

4) 水温: T [°C]

水温上昇とともに  $C_{DBP}$  は増加する傾向があり<sup>4)</sup>、温度  $T_k$  [K] と反応速度  $r$  の関数であるアレニウス式、 $r = A \exp\{-Ea/R \cdot (1/T_k)\}$  \* に従うとした<sup>5)</sup>。\* A: 定数、Ea: 活性化エネルギー、R: 気体定数

【関係式】  $C_{DBP} = k_4 \cdot \exp\{-b \cdot (T+273)^{-1}\}$  ;  $k_4$ は比例定数、 $b$ は定数

5) pH

pH 5~9 (水質基準) において、個々のDBPの  $C_{DBP}$  は増加、減少、極大値あるいは極小値を持つなど様々な傾向を示すことが報告されている<sup>4)</sup>。例えば THM の場合は pH に正比例し、DCA の場合は極大値を持つ pH 関数に従い生成量に変化する。ゆえに目的のDBP毎に pH 関数を変更する必要がある。

【関係式】 例.  $C_{THM} = k_5 \cdot pH$ 、 $C_{DCA} = k_5 \cdot (-c \cdot pH^2 + d \cdot pH - e)$  ;  $k_5$ は比例定数、 $c, d, e$ は定数

6) 塩素処理時間: t [hr]

塩素処理時間の増大とともに  $C_{DBP}$  は緩やかに増加する傾向があり<sup>4-6)</sup>、塩素処理時間の累乗に比例することが報告されている<sup>5-6)</sup>。

【関係式】  $C_{DBP} = k_6 \cdot t^n$  ;  $k_6$ は比例定数、 $n$ は定数

したがって上記1)~6)の結果をまとめると、 $C_{DBP}$ の予測式は例えば THM と DCA について下式で表される。

$$\begin{aligned} \cdot \text{THM} : C_{THM} &= k_{THM} \cdot \text{THMFP} \cdot \exp(-a \cdot AC) \cdot FL \cdot \exp\{-b \cdot (T+273)^{-1}\} \cdot pH \cdot t^n \\ &= k_{THM} \cdot \text{THMFP} \cdot \exp(-0.009 \cdot AC) \cdot FL \cdot \exp\{-4.5 \times 10^3 (T+273)^{-1}\} \cdot pH \cdot t^{0.35} \dots \textcircled{1} \\ \cdot \text{DCA} : C_{DCA} &= k_{DCA} \cdot \text{THMFP} \cdot \exp(-a \cdot AC) \cdot FL \cdot \exp\{-b' \cdot (T+273)^{-1}\} \cdot (-c \cdot pH^2 + d \cdot pH - e) \cdot t^{n'} \\ &= k_{DCA} \cdot \text{THMFP} \cdot \exp(-0.009 \cdot AC) \cdot FL \cdot \exp\{-1.1 \times 10^3 (T+273)^{-1}\} \\ &\quad \cdot (-7pH^2 + 104pH - 365) \cdot t^{0.28} \dots \textcircled{2} \end{aligned}$$

ここで、 $a, b, b', c, d, e, n, n'$ : 定数(文献、実験等により決定)、 $k_{THM}$ 、 $k_{DCA}$ : 補正係数 (THMFP、AC、T、pH、t、 $C_{DBP}$  のデータ1組を取得し算出)、FL: 凝集沈澱係数 (前塩処理時: 1、中塩処理時: 0.8)

また、他のDBP 予測式も同様に導出でき、本予測モデルでは複数のDBPの同時予測が可能である。

(2) 予測式の評価

上述の3.2(1)で得られた THM と DCA の予測式(式①、式②)による予測値と実測値の比較を実施した。

1) THM の予測値と実測値の比較

図3と測定時期をリンクさせた THM 実測値と THM 予測値のトレンド例を図5、一方、THM 実測値と THM 予測値の相関図を図6に示す。THM 実測値と THM 予測値のトレンドは降雨時でも良く一致し、両者は高い相関性を示したことから、本 THM 予測式により浄水 THM を予測可能であることが確認できた。

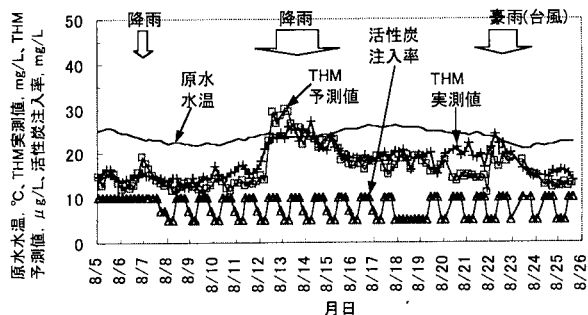


図5 THMの実測値と予測値および原水水温、活性炭注入率のトレンドの例 (2001年8月)

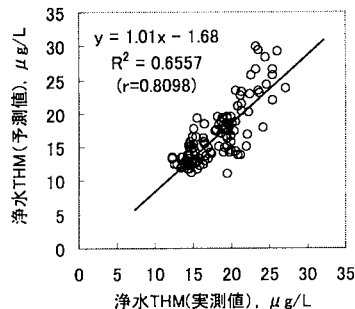


図6 浄水THMの実測値と予測値の相関図 (2001年8月)

2) DCA の予測値と実測値の比較

図 7 に DCA 実測値と DCA 予測値の相関図を示す。両者の相関性は高く、DCA 予測式の妥当性を裏付けるものと思われた。

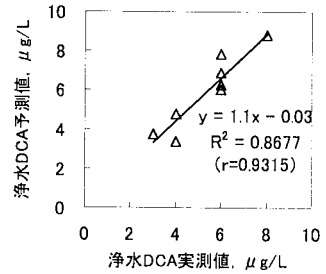


図7 浄水 DCA の実測値と予測値の相関図

3.3 活性炭注入および前塩・中塩処理切替による DBP 低減効果の試算

一例として THM 予測式 (式①) を用い、THM 低減効果の試算を行なった結果を表 1 に示す。式①により THM 管理目標値を遵守するための活性炭注入率、前塩・中塩処理切替時の効果を容易に算出できることがわかる。同様に、DCA 予測式 (式②) を用いれば DCA 低減効果の試算も行うことができる。さらに、上述の 3.2(1) で検討した方法で、他の DBP 予測式も導出することで、複数の DBP の低減効果を同時に試算できる可能性がある。

つまり、DBP の効率的な管理のための活性炭注入 (適正な注入率、注入時期) および前塩・中塩処理切替のガイダンスシステムの構築が可能であることが示唆された。

表 1 THM低減のための活性炭注入および前塩・中塩の切替処理の効果の試算例 \*4

実施する塩素処理	THM生成予測		THM低減化対策						備考
	対策前の予測値 μg/L		活性炭注入			前塩・中塩切替処理		切替処理後の予測値	
	浄水場*1 THM予測値 (目標値)	給水栓*2 THM予測値 (目標値)	浄水場*1 目標THM μg/L	活性炭 注入率*3 mg/L	給水栓*2 THM予測値 μg/L	浄水場*1 THM予測値 μg/L	給水栓*2 THM予測値 μg/L		
前塩処理	45 (40以下)	79 (70以下)	40 35 30	13 28 45	70 61 53	25 (30以下)	61 (70以下)	活性炭注入より、前塩から中塩への切替処理の方がTHM低減効果大	
中塩処理	35 (30以下)	86 (70以下)	30 25 20	17 37 62	74 61 49	—	—	目標THM低いほどTHM低減に必要な活性炭注入量増大	

\*1: 浄水場 THM 管理目標値を、前塩処理時は 40 μg/L 以下、中塩処理時は 30 μg/L 以下とした。  
 \*2: 浄水場～給水栓までの浄水流達時間を 24 時間、給水栓 THM = 浄水場 THM × [(t+24)<sup>n</sup>/t<sup>n</sup>] と仮定し計算。ここで t (前塩時: 6hr、中塩時: 2hr)、n: 0.35 とし、水温、pH 等、影響因子は浄水場～給水栓まで一定と仮定。なお給水栓 THM 管理目標値を 70 μg/L 以下 (水質基準は 100 μg/L 以下) とした。  
 \*3: 必要活性炭注入率 AC は、式①を変形し得られる下式により算出した。  
 $AC = (1/0.009) \cdot \ln((k_{THM} \cdot THMFp \text{ 計値} \cdot FL \cdot pH \cdot \text{EXP}(-4.5 \times 10^3 \cdot (T+273)^{-1}) \cdot t^{0.35}) / \text{浄水場目標 THM})$   
 ここで、FL (前塩時: 1、中塩時: 0.8)、 $k_{THM}$ :  $1.04 \times 10^5$ 、pH: 7、T: 25°C とし、THMFp 計値は表中の対策前の浄水場 THM 予測値と式①より、前塩・中塩切替処理後の浄水場 THM 予測値は式①より算出した。  
 \*4: 表中の白抜き数字は本試算上、管理目標値を超過していることを表わしている。

4. まとめと今後の課題

本研究の結果、原水 THMFp を連続自動測定可能な THMFp 計と、6つの影響因子 (THMFp、水温、pH、活性炭注入率、凝集沈澱係数、塩素処理時間) の関数の積で表わされる一般予測式を用いることで、浄水 DBP のリアルタイム予測の可能性が示唆された。今後は他の DBP 予測への適用検討とデータの蓄積による予測式の修正・改良を行ない、より完成度を高めていくことが必要と考えている。

参考文献

- 1) 川上幸次ら: トリハロメタン生成能の迅速・自動計測、EICA, Vol. 5(No. 1), pp. 153-158, 2000.
- 2) 川上幸次ら: トリハロメタン自動分析計による水道水の測定、第4回環境システム自動計測制御国内ワークショップ 論文集, pp. 262-265, 1992.
- 3) 丹保憲仁編著: 『水道とトリハロメタン』、技報堂出版, pp. 83-105, pp. 131-133 など
- 4) 宮田雅典ら: 消毒副生成物生成量に及ぼす各因子の影響、用水と廃水, Vol. 38, No. 12, pp. 1025-1031, 1996.
- 5) Kohei Urano et. al.: Empirical Rate Equation For Trihalomethane Formation with Chlorination of Humic Substances in water, Water Research, vol. 17, No. 12, pp. 1797-1802, 1983.
- 6) 浦野紘平ら: 塩素処理によるトリハロメタン生成の速度、水道協会雑誌, No. 596, pp. 27-37, 1984.