

# トリハロメタン生成能計

細川 浩一郎 (ほそかわ こういちろう)

外山 文生 (とやま ふみお)

田中 良春 (たなか よしはる)

## 1 まえがき

トリハロメタン (THM) は浄水プロセスの塩素処理により、水道原水中の有機物と塩素の化学反応によって生成する消毒副生成物で、非意図的ではあるが、発がん性の疑いのある物質として、水道水質基準項目の一つとされている。

水道原水の有機汚濁が進む都市圏の浄水場では、これら THM を含む消毒副生成物の生成量を低減するため、粉末活性炭の注入、オゾン処理の導入などさまざまな対策が講じられている。しかしながら、これまで消毒副生成物の生成に寄与する有機汚濁量を正確かつ自動的に測定する計器が開発されていないため、粉末活性炭あるいはオゾンの適正な注入量をリアルタイムで把握し、管理することは困難であった。特に、降雨時など浄水場に流入してくる水道原水の有機汚濁量が短期間に大きく変化する場合は困難であった。

また、1994 年の水源二法 (「水道原水水質保全事業の実施の促進に関する法律」および「特定水道利水障害の防止のための水道水源水域の水質の保全に関する特別措置法」) の施行以来、水道水源、産業排水などの有機汚濁指標として、トリハロメタン生成能 (THMFP) の測定が重要視されつつある。

富士電機では膜分離 - 蛍光計測法を測定原理とし、水道水中の総 THM を自動かつ連続計測可能な THM 分析計を製品化しているが、上記課題に対応するため、消毒副生成物物質対応水質計のシリーズ機種として、THMFP を迅速かつ簡便に自動測定する THMFP 計を開発したので以下に紹介する。

## 2 装置の構成と測定原理

図 1 に THMFP 計の測定原理図を、図 2 に THMFP 計の外観を示す。装置は二つのユニット、すなわち塩素反応加速部と THM 計測部で構成されている。

塩素反応加速部は、水道原水などの試料水と高濃度塩素

(次亜塩素酸ナトリウム溶液を使用し、流量は 0.45 mL/min) の混合液を塩素反応器にて高温で反応させることにより、短時間で安定した THM 生成を実現するユニットである。

THM 計測部は膜分離 - 蛍光計測法により、塩素反応加速部により生成した THM 濃度を測定するユニットである。

図 1 THMFP 計の測定原理図

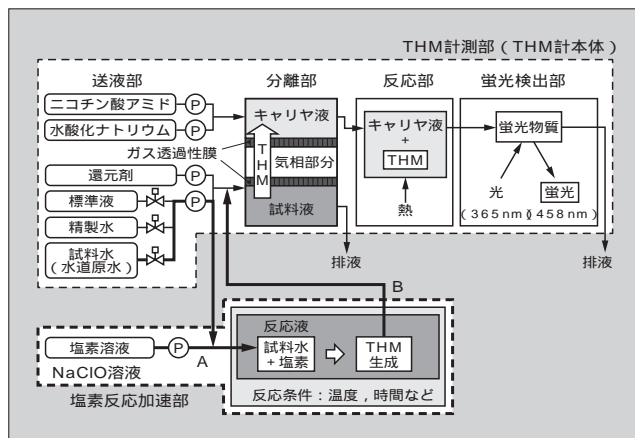


図 2 THMFP 計の外観



細川 浩一郎

上下水道用電気・計装システムの設計に従事。現在、富士電機システムズ(株)環境システム本部水処理統括部第一技術部マネージャー。電気学会会員。



外山 文生

水質計の開発に従事。現在、富士電機インスツルメンツ(株)環境機器技術部主任。



田中 良春

水環境計測用バイオセンサ、水質計の研究開発に従事。現在、富士電機アドバンステクノロジー(株)機器技術研究所首席研究員。薬学博士。電気学会会員、日本水環境学会会員。

表1 公定法とTHMFP計の測定条件の比較

項目	公定法(上水試験方法)	THMFP計(仕様)
塩素反応条件	方式	バッチ式(手動)
	反応pH	pH7 ± 0.2
	反応温度	20
	反応時間	24 ± 2時間
	塩素濃度	残塩1~2 mg/L となる濃度(不定)
分析条件	方式	バッチ式(GC法)
	前処理	要(20, pH7で1時間)
	分析時間	30分~1時間程度
合計測定所用時間	約2日間(前処理+GC分析)	1時間(塩素加速反応部+THM計)

このユニットでは、水中の残留塩素を還元剤(硫酸ヒドラジン)で分解後、THMを膜分離し、キャリア液(ニコチン酸アミドと水酸化ナトリウムの混合液)との反応で生成する蛍光物質の蛍光強度を測定することにより、試料水中の総THM濃度を間接的に求めることができる。

表1に上水試験方法(公定法)による測定法とTHMFP計による測定法の比較を示す。公定法では、塩素濃度の調整が必要であり、反応時間も24時間程度と長く、測定結果が得られるのに約2日間を要するが、THMFP計では、塩素反応条件を一定とすることができ、反応時間も6分と短く、約1時間で測定結果を得ることができる。

③ THMFP計による計測値と上水試験方法による測定値の相関関係

3.1 フミン酸標準液による相関関係

2, 5, 10, 15 mg/Lに調製したフミン酸標準液を用い、THMFP計による計測値と上水試験方法に従い測定したTHMFPの測定値との相関を把握した。結果を図3に示す。

標準試料水について両者の相関係数は0.9以上となり、高い相関性があることが確認でき、その一次回帰式の傾きは2.1であった。

3.2 実試料による相関関係

関東の主要な水道原水となっている5か所の河川・湖沼水を選び、1999年秋季および2000年春季の2回にわたり採水し、これらの試料水について、THMFP計による計測値と公定法による測定値との関係を把握した。

結果を図4に示す。実試料についても両者に相関係数0.9以上の高い相関関係があることが分かった。また、その一次回帰式の傾きは2.4であった。

上記の結果から、フミン酸標準液、実試料ともTHMFP計の計測値と公定法による測定値の相関関係は良好で、しかもその一次回帰式の傾きが、フミン酸標準液で2.1、実試料で2.4とほぼ等しい値となり、公定法の約2倍がTHMFP計での計測値となることが分かった。このこと

図3 フミン酸における公定法とTHMFP計の相関図

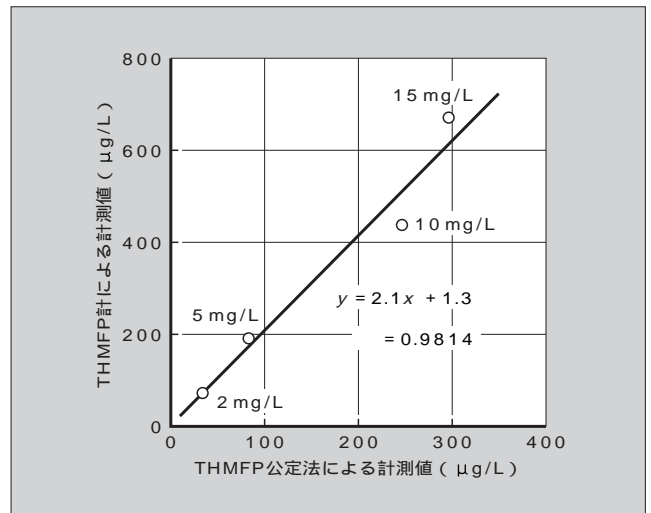
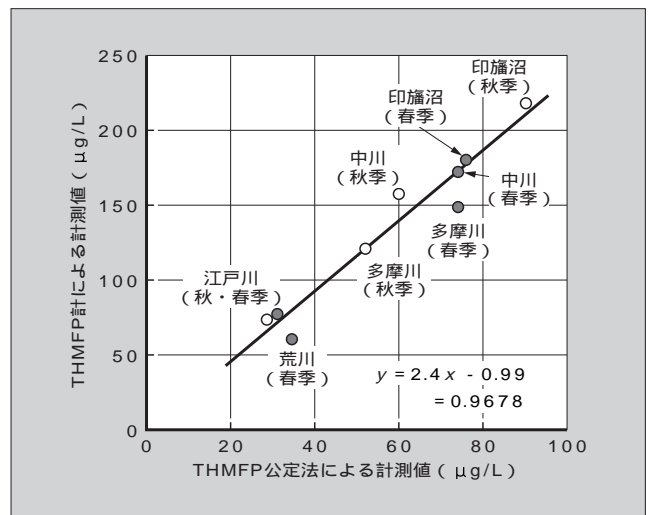


図4 実試料水における公定法とTHMFP計の相関図



から、試料水の水質によらず、THMFP計の計測値から公定法によるTHMFPの値を精度よく推定できることが分かった。

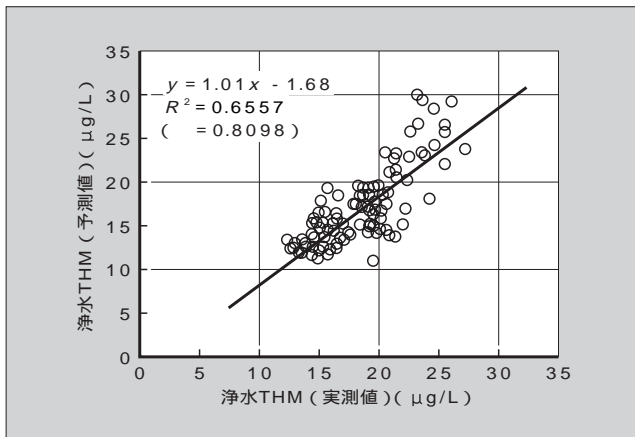
④ 消毒副生成物の監視と予測への応用

浄水場では塩素処理により生成するTHMの主な低減化対策として、水道原水への粉末活性炭注入、前塩素処理から中間塩素処理への切替が実施されている。しかしながら、原水流入時点での浄水THM生成量の予測が現状困難であるため、このTHM予測ができれば、より効率的な運用が可能となる。そこで、浄水THMのリアルタイム生成量予測を目的とし、

- 1) THMFP計の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THMの予測式の導出と評価を行った。

特集

図5 浄水 THM の実測値と予測値



4.1 THMFP の連続自動測定

THMFP 計を関東の浄水場に設置し、除濁装置 (0.1 μm フィルタ) で除濁された原水の THMFP を THMFP 計で通常 4 時間ごとに自動測定を行った。また適宜、原水を採水して 1 μm フィルタでろ過し、上水試験法に基づき THMFP の測定を行った。浄水の THM は、適宜、浄水を採水し、上水試験法に基づき測定を行った。

4.2 結果および考察

1) 予測式の導出

THM の予測濃度を  $C_{THM}$ 、活性炭注入率を  $AC$  (mg/L)、凝集沈殿効果の凝集沈殿係数を  $FL$ 、水温を  $T$  (°C)、pH、塩素処理時間を  $t$  (h) とすると、THM 濃度は、六つの影響因子 (THMFP、水温、pH、活性炭注入率、凝集沈殿係数、塩素処理時間) の関数の積として以下の式で表される。

○ THM 濃度:  $C_{THM}$

$$= k_{THM} \cdot THMFP \cdot \exp(-a \cdot AC) \cdot FL \cdot \exp\{-b \cdot (T + 273)^{-1}\} \cdot pH \cdot t^n$$

$$= k_{THM} \cdot THMFP \cdot \exp(-0.009 \cdot AC) \cdot FL \cdot \exp\{-4.5 \times 10^3 (T + 273)^{-1}\} \cdot pH \cdot t^{0.35}$$

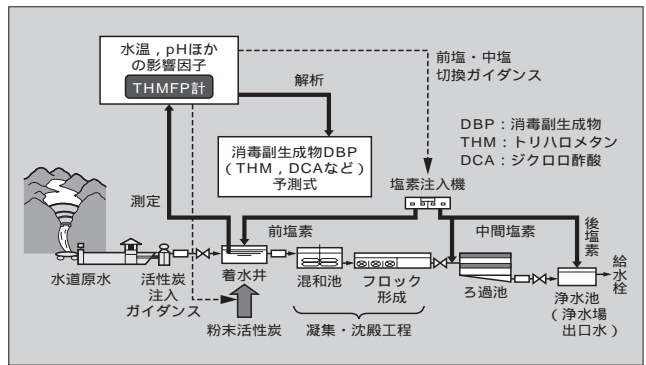
ここで、 $a, b, n$ : 定数 (文献、実験などにより決定)、 $k_{THM}$ : 補正係数 (THMFP、 $AC$ 、 $T$ 、pH、 $t$ 、 $C_{DBP}$  のデータ一組を取得し算出)、 $FL$ : 前塩素処理時; 1, 中間塩素処理時; 0.8

2) THM の予測値と実測値の比較

THM 実測値と THM 予測値の相関図を図 5 に示す。THM 実測値と THM 予測値のトレンドは降雨時でもよく一致し、両者は高い相関性を示した。このことから、上記の THM 予測式により浄水 THM を予測可能であると考えられる。

以上の結果から、THMFP 計の計測値と、六つの水質影響因子の関数の積で表される一般予測式を用いることで、

図6 THMFP 計の応用方法



浄水中の THM 濃度のリアルタイム予測の可能性が示唆された。

4.3 THM の生成量予測と応用方法

予測式を作成することにより、THM 濃度をリアルタイムで予測することができ、これに対する塩素注入量、活性炭注入量の制御を行うことができると考える。

具体的な方法としては、図 6 に示すように、以下の手順で行う。

- 1) THMFP 計を設置し、4.1 節と同様に連続測定を行う。
- 2) 上記データを整理し、THM 生成予測式の各係数を決定する。
- 3) 2) の予測式により THM 濃度を連続的に予測し、濃度が制御範囲から外れそうになった場合は、塩素注入量および活性炭注入量を所定のルールに従い増減する制御を自動で行う。

5) あとがき

原水 THMFP を簡便かつ迅速に連続自動計測可能な THMFP 計を開発した。THM 計、THMFP 計のシリーズ化により、THM 低減化管理システムの構築が可能となり、THM の低減化施策を実現できる。

今後、データの蓄積による予測式の修正・改良を行い、水質管理や粉末活性炭やオゾンの適正な注入率の制御に適用すべく完成度を高めていく所存である。

参考文献

- 1) 川上幸次ほか、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、EICA. vol.7, no.2, 2002.
- 2) 川上幸次ほか、トリハロメタン生成能の迅速・自動計測、EICA. vol.5, no.1, 2000, p.153-158.
- 3) 川上幸次ほか、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、1992, p.262-265.



\*本誌に記載されている会社名および製品名は、それぞれの会社が所有する  
商標または登録商標である場合があります。