

トリハロメタン生成能の迅速・自動計測

川上 幸次*、新藤 義彦*、大戸 時喜雄*、中村 裕介**、佐々木 弘†、多田 弘†

* (株)富士電機総合研究所
横須賀市長坂2-2-1

** 富士電機インスツルメンツ(株)
日野市富士町1番地

† 富士電機(株)
日野市富士町1番地

概要

水道水源および産業排水等の有機汚濁指標の一つとして重要なトリハロメタン生成能 (THMFP) の公定試験法は手分析であり、熟練度と長い測定時間を要するため、迅速かつ自動的に THMFP を測定する装置の開発が望まれている。

本研究では試料水中の有機物と塩素の反応を、所定の高温・高塩素濃度により加速することで前処理の迅速化と自動化を試みるとともに、筆者らが既に開発済みの THM 計測方法 (膜分離-蛍光計測法) と組み合わせ、THMFP を自動測定する装置 (THMFP 計) を試作した。その結果、良好な基本性能と実試料での公定法との高い相関性を得た。また、この結果は、同時に測定した E260、TOC、および COD と比較して最も高い相関係数 ($r=0.9678$) であった。これらのことから、筆者らの塩素加速法による THMFP の連続監視が可能であり、かつ有効であることを確認した。

キーワード

トリハロメタン生成能、自動計測

1. はじめに

水源二法 (平成6年) の施行以来、水道水源および産業排水等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。THMFP とは一定条件下で試料水の塩素処理 (前処理) により生成する THM 量のこと、フミン質など THM 前駆物質量の指標となるものである。

THMFP 公定法 (上水試験方法等) は手分析であり、操作が煩雑な上、熟練度と長い測定時間を要する (表1参照) などの課題があり、リアルタイムの監視には不向きである。

本研究では、迅速かつ簡便に THMFP を自動測定する装置 (THMFP 計) の開発を目的に、以下の検討を行ない、良好な結果を得たので報告する。

- (1) 塩素処理 (前処理) の迅速化・簡便化を実現する塩素加速反応条件の検討・決定
- (2) 塩素加速反応部と THM 計測部 (膜分離-蛍光計測法¹⁾) を組合せた THMFP 計の試作
- (3) 試作した THMFP 計の基本性能と実試料を用いた公定法との相関性の確認 (他水質との比較検討)

2. 実験装置および方法

2.1 試薬

塩素加速反応条件の検討用標準試料として、フミン酸ナトリウム塩 (Aldrich製) を超純水中で超音波分散の上、溶解させ $1\ \mu\text{m}$ ガラス繊維ろ紙でのろ液を適宜超純水で希釈した標準液 (10 mg/L で、TOC 4mg/L 相当) を用いた。塩素剤は次亜塩素酸ナトリウム溶液 (和光純薬工業製、約10%) を標定後、適宜希釈して用いた。他の試薬はすべて市販特級品を超純水に溶解して使用した。

2.2 装置の構成および測定原理

図1にTHMFP計の構成と測定原理を示す。装置は大きく2つのユニット、すなわちTHM計測部と塩素加速反応部で構成されている。

THM計測部は筆者らが既に開発済みの膜分離-蛍光計測法¹⁾により水中のTHMを検出するユニットである。ここで水道水中の残留塩素を還元剤で分解後、THMを膜分離し、キャリア液（アルカリ性ニコチン酸アミド溶液）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、水中の総THM濃度を間接的に求めることができる。

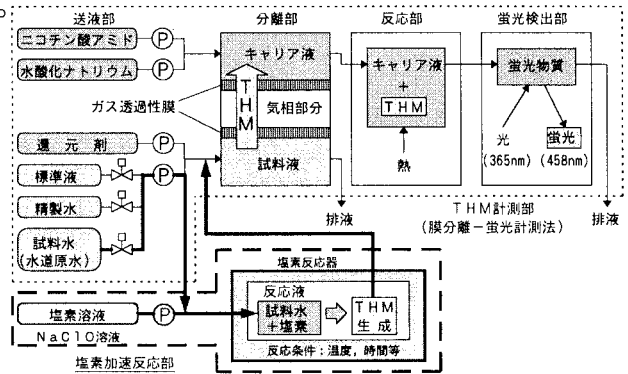


図1 THMFP計の測定原理図

一方、塩素加速反応部は、試料水と高濃度塩素（次亜塩素酸ナトリウム溶液）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。なお、塩素加速反応条件の検討実験で用いた塩素反応器は、一定水温に制御可能なウオータバス中に反応管として、一定の反応時間となるよう長さが調節されたPTFE管コイルを浸漬したものをを用いた。

この塩素加速反応部で生成するTHMを、THM計測部で測定することで、総THMFPの連続自動測定が可能となる。

3. 結果および考察

3.1 塩素加速反応目標条件の決定

表1に示す通り、公定法における塩素処理は手操作によるもので、反応時間が約1日と長時間を要する上、試料の水質によって必要な塩素濃度を数段階に変更する必要があるなど、煩雑である。

本研究では、塩素反応を安定して加速するための条件として、pH、温度、時間、塩素濃度の4項目を選び、下記に示すようにTHM計測部や反応容器の制御性、廃液の性状を考慮して、目標仕様範囲を設定した（表1）。

①反応pH：試料と塩素溶液を混合した反応液のpHが水質基準（5.8～8.6）を大きく逸脱しないこと、および、より反応性の高いアルカリ性を考慮したpHとした。

②反応温度：反応容器の安全性を考慮し、液が沸騰する温度以下で、加熱による温度制御に適する範囲とした。

③反応時間：THM計測部での所要時間が約50分であることから、全測定時間を1時間以内とするために10分以内とした。

④塩素濃度：100%未反応を想定し、THM計測部の還元剤（1%硫酸ヒドラジン）で分解できる理論上の最大塩素濃度0.07%（図5参照）未満とした。

これら塩素加速反応条件の各々において、最適値を実験により決定していくことにした。

なお、検討用試料は特に断らない限り、10 mg/Lフミン酸標準液を用いた。

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 (目標仕様)
方式	バッチ式(手動)	フロー式(自動)
反応pH	pH7±0.2	pH6~9
反応温度	20℃	50~90℃
反応時間	24±2時間	5~10分
塩素濃度	残塩1-2mg/Lとなる濃度(不定)	0.01~0.05% (一定)
分析条件	方式 バッチ式(GC法*)	THM計測部(自動)
前処理	要(20℃, pH7で1hr)	不要
分析時間	30分~1時間程度	約50分 (応答35分、洗浄15分)
Total 測定所要時間	約2日間 (前処理+GC分析)	1時間 (塩素加速反応部+THM計)

*本研究ではヘッドスペース・GC法で分析した。

3. 2 反応条件の最適化

(1) 反応pH

当初、pH緩衝液を用いて、試料のpHを一定にする予定であったが、高濃度次亜塩素酸ナトリウム溶液の強アルカリ性の影響が大きく、pH6~9の範囲でpHを調整することは困難であった。

そこで図2に示す通り、次亜塩素酸ナトリウム溶液とブランク水（超純水）の混合液（各々0.45mL/minと3.0mL/minで混合）のpHが、反応時塩素濃度0.03%~0.08%でほぼ10.5と一定となることから、緩衝液によるpH調整をしない条件で、試料液pHに及ぼす影響を調査した。まず、採水が容易で、緩衝能を有する塩類や炭酸イオン等を含む全国各地の水道水を用いて、反応時塩素濃度0.05%の場合の混合液pHを調査したところ、9.3~10.1とほぼ一定となった。また、関東主要河川水の実サンプルについても同様に混合液pHは約10となった。一方、文献²⁻⁴⁾によれば、フミン酸および河川水のいずれにおいても、そのTHMFP値はpH10付近で極大を示し、pH10±0.5においてはほぼ一定値を示す結果が得られている。

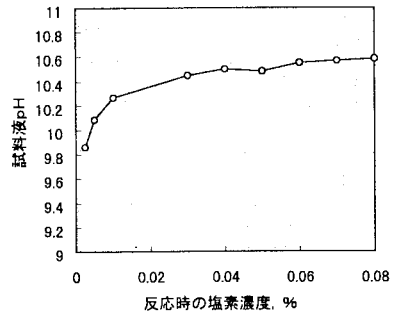


図2 各反応時塩素濃度における試料液(塩素+超純水)のpH

以上のことから、高濃度(0.03~0.08%)次亜塩素酸ナトリウム溶液を用いることで、サンプルとの混合液pHは約10となり、多少pHが変動しても安定した測定値が得られるものと考え、緩衝液は使用せず、pH調整は不要とした。

(2) 反応温度

図3は塩素反応温度に対して生成したTHM濃度をプロットしたものである。この図より、温度上昇(20~90℃)とともに測定値は指数関数的に増大する。

一方、シグナル/ブランク比(S/B比)は70℃で最大となった。反応容器の温度制御性も考慮し、70℃を最適反応温度とした。

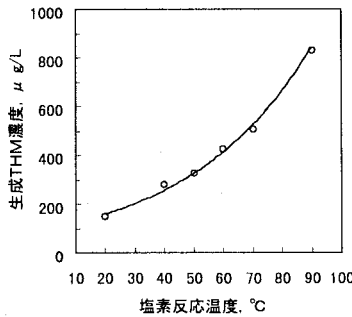


図3 塩素加速反応における温度の影響 (条件) 反応時塩素 0.05%、反応時間10分

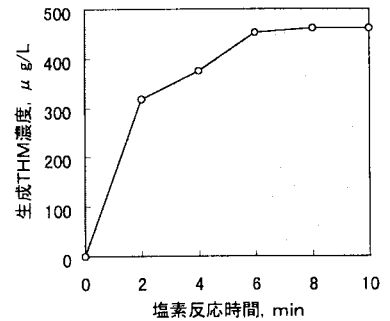


図4 塩素加速反応における時間の影響 (条件) 反応温度 70℃、反応時塩素 0.05%

(3) 反応時間

図4は塩素反応時間に対して生成したTHM濃度をプロットしたものである。この図より、6~10分で測定値は安定したが、配管(反応コイル)内反応液の置換時間を考慮し、6分とした。

(4) 塩素濃度

図5は反応時の塩素濃度に対して生成したTHM濃度をプロットしたものである。この図より、3つの塩素濃度領域、すなわち、①塩素不足領域(0~0.04%)、②塩素反応安定領域(0.04~0.06%)、

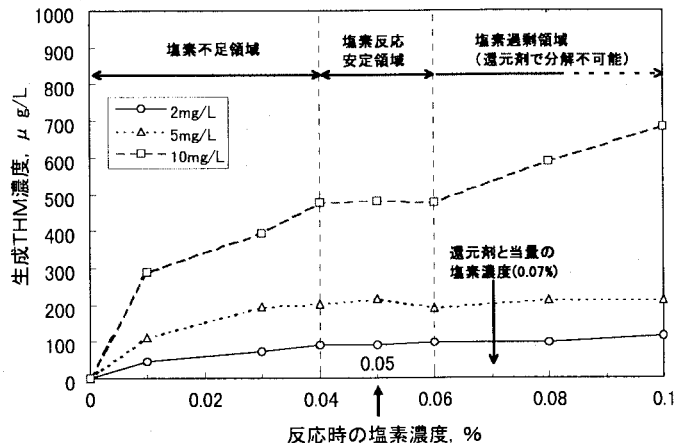


図5 フミン酸の各濃度における、反応塩素濃度と生成THMとの関係

③塩素過剰領域(0.06%超)において、各々特徴的なTHM生成特性を示した。ここで、②の塩素反応安定領域(0.04~0.06%)で、2、5、10 mg/Lのいずれのフミン酸においても、測定値は安定したため、最適濃度を0.05%とした。

以上の検討結果より、目標仕様範囲での最適値(条件)をまとめて表2に示す。

表2 塩素加速反応条件の決定

項目	目標仕様	決定条件
①反応pH	pH6~9	pH調整不要
②反応温度	50~70℃	70℃
③反応時間	5分~10分	6分
④塩素濃度	0.01~0.05% (100~500mg/L)	0.05% (500mg/L)

3.3 塩素加速反応器の試作

3.2で決定した塩素加速反応条件に基づき、自動測定が可能な塩素加速反応部(特に塩素反応器)を設計・製作し、THM計測部に接続することでTHMF P計を試作した。

図6に塩素反応器(熱交換器)の概略図を示す。

この反応器の主な特長は以下の通りである。

①ウォータバス方式であるものの、密閉系であるため、加熱媒体である水がほとんど蒸発せず、長期間水の補充なしで使用が可能となった。

②高塩素、かつ高温耐性のPTFE製反応管を用いた。

③反応管を独自の管巻付けフレームに巻付け、管どうしが重ならないよう、容器の内側-外側間で3層のらせん状コイルを形成させ(図中、矢印)、コンパクト化を図った。これにより、容器サイズの小型化、それに伴うヒータの低消費電力化を実現した。

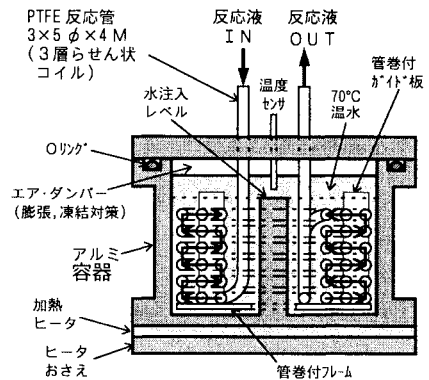


図6 塩素反応器(熱交換器)の概略断面図

以下に、試作したTHMF P計を用いて、標準試料による基本性能評価と実試料による公定法との相関性の確認を行なった。

3.4 THMF P計の評価

(1)基本性能の把握

2, 5, 10, 15 mg/Lのフミン酸標準液を用いて得られた検量線は図7のように良好な直線性を示した。また、表3より、10 mg/L フミン酸標準液の5回繰返し測定についても良好な再現性を得た。

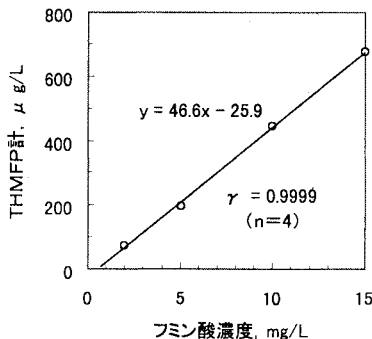


図7 フミン酸の検量線

表3 繰返し再現性データ

項目	10mg/Lフミン酸の測定値
1回目	458 μg/L
2回目	446 μg/L
3回目	441 μg/L
4回目	440 μg/L
5回目	453 μg/L
平均	448 μg/L
標準偏差	6.79
C.V.値	1.5%

(2)公定法との相関性

フミン酸および実試料水(河川水)を公定法とTHMF P計で測定し得られた両法の相関図を図8、図9に示す。

河川水については昨秋および今春の2回にわたり、関東の主要な水道原水となっている4~5ヶ所の河川・湖沼水を選び(表4)採水した。

ここでTHMF P計の配管目詰りを防止するため、フミン酸と同様、1μmガラス繊維ろ紙でのろ液を両方の試料水とした。

また、表5、表6は各々、1999年秋期、2000年春期における試料水の水質データである。

これらの結果より、フミン酸(γ=0.9814)、実試料水(γ=0.9678)とも両法の相関性は良好で、しかもその1次回帰式の傾きが、標準試料で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THMF P計での測定値となることがわかった。

すなわち、試料水の水質によらず、THMF P計の測定値から公定法による測定値を、下記(1)式に示す1つの回帰式で精度良く推定できることを示唆している。

$$\text{公定法による測定値} \approx \text{THMF P計出力値} \times (1/2.4) \dots\dots\dots(1)$$

(3)他水質との相関性の比較

THMF P計の場合と比較する目的で、従来THMF P値を予測する手段として利用されている水質項目のE260、TOC、COD-Mnの各々についても、同一試料におけるTHMF P公定法との相関性を調査した。結果を図10~図12に示す。

これらの結果から明らかなように、塩素加速法を原理とするTHMF P計での高い相関性(γ=0.9678)に比べ、E260(γ=0.7688)、TOC(γ=0.6233)、COD-Mn(γ=0.6211)のいずれの水質についても相関性が悪い結果となった。この原因として、E260は不飽和二重結合を有する有機物の紫外線吸収量、TOCは全有機炭素の燃焼により生成するCO₂ガスの赤外線吸収量、およびCODは有機物の酸化剤(過マンガン酸カリウム)による化学的酸素消費量を、各々測定するものであり、いずれもTH

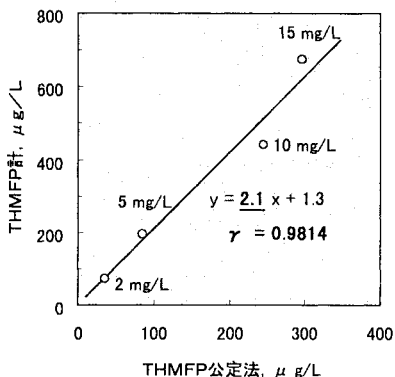


図8 フミン酸における公定法とTHMF P計の相関図

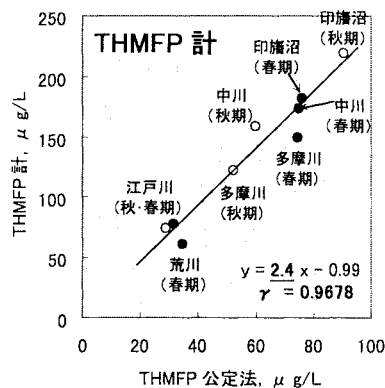


図9 実試料水における公定法とTHMF P計の相関図

○: 1999 秋期データ, ●: 2000 春期データ

表4 実試料水(湖沼・河川水)の採水場所、時期等の情報

湖沼・河川名	採水場所、橋
①印旛沼	千葉県佐倉市一印旛村、船戸大橋
②江戸川	埼玉県三郷市一流山市、流山橋
③中川	埼玉県八潮市一三郷市、八条橋
④荒川	埼玉県志木市一浦和市、秋ヶ瀬橋 (秋期採水できず)
⑤多摩川	東京都大田区一神奈川県川崎市、丸子橋
採水時期	秋期採水(99.10.28): 4ヶ所 春期採水(00.03.28): 5ヶ所

表5 河川水(1999 秋期) 水質データ *

項目	pH	E260 **	TOC	COD -Mn	NH4 -N	Br-
印旛沼	8.5	0.060	2.3	3.2	0.07	0.26
江戸川	7.6	0.025	0.9	1.3	0.02	ND
中川	7.4	0.060	2	2.9	0.43	ND
荒川	採水不可のため未測定					
多摩川	7.7	0.052	1.5	2.1	0.30	ND

*: pH, E260 以外は全て単位: mg/L
**: 10mmセル使用

表6 河川水(2000 春期) 水質データ *

項目	pH	E260 **	TOC	COD -Mn	NH4 -N	Br-
印旛沼	7.5	0.095	4.6	5.7	1.19	0.22
江戸川	7.4	0.041	2.2	3.0	0.17	0.06
中川	7.5	0.104	5.5	7.5	2.50	0.14
荒川	7.4	0.041	2.3	3.2	0.37	0.06
多摩川	7.4	0.072	4.9	6.9	4.16	0.36

*: pH, E260 以外は全て単位: mg/L
**: 10mmセル使用

MFP 公定法と比べ、測定原理と対象有機物が異なることが考えられる。

したがって、水質変動が激しい場合などはこれらの水質から、THMFP 公定法による測定値を精度良く推測することは困難であり、回帰式を用いて推測した場合、測定誤差が大きくなる可能性がある。これは、図10～図12において、1999 秋期データと2000 年春期データに分けて見た場合、いずれの水質についても、相関の1次回帰式の傾きが秋期と春期で大きく異なることから明らかである。一方、図9のTHMFP計との相関図では、1次回帰式の傾きが秋期と春期でほぼ同じとなり、水質変動によらずTHMFP 公定法による測定値を精度良く推測できることが確認できた。

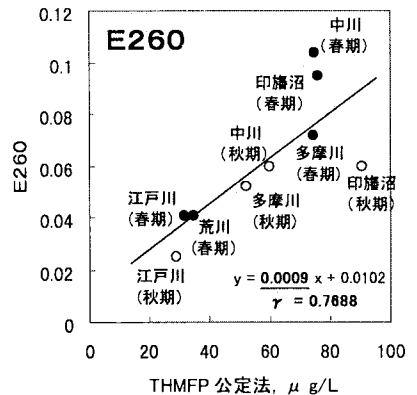


図10 実試料水における公定法とE260との相関図

○:1999 秋期データ, ●:2000 春期データ

4. まとめ

水道原水等のTHMFPを迅速かつ簡便に測定するため、①試料水の前処理(塩素処理)の加速条件の決定と、②自動測定可能な装置(THMFP計)を試作し評価を行なった結果、以下の結論を得た。

(1)高温、高塩素濃度という反応条件により、前処理の大幅な迅速化、簡略化を達成できた。

(2)THMFP計の基本性能(検量線、繰返し再現性)および実試料による公定法との相関性はともに良好であり、公定法の代替測定手段として連続自動モニタリングが十分可能であることを確認した。

また、公定法との相関係数はこれまでの代替水質であるE260、TOC、CODのいずれのものよりも高い数値を得た。

今後の課題は、引き続き各地の実試料水による公定法との相関性把握の継続と、実フィールドでの連続測定実施による長期安定性評価と改良を行うことである。

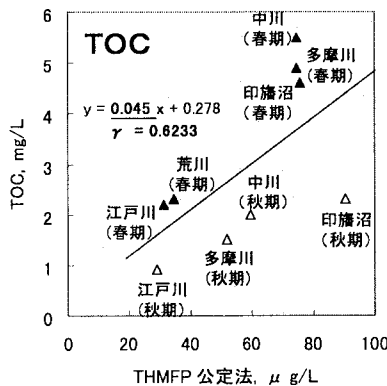


図11 実試料水における公定法とTOCとの相関図

△:1999 秋期データ, ▲:2000 春期データ

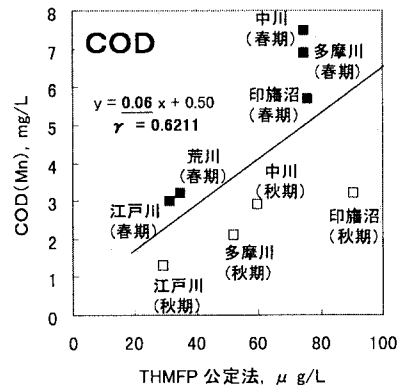


図12 実試料水における公定法とCODとの相関図

□:1999 秋期データ, ■:2000 春期データ

<引用文献>

- 1) 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)
- 2) 水道協会雑誌, 第514号, pp.17~36 (1977)
- 3) 水処理技術, Vol.20, No.2, pp.153~156 (1979)
- 4) 水質汚濁研究, Vol.5, No.1, pp.27~34 (1982)