

## &lt; 論文 &gt;

# トリハロメタン生成能の自動モニタリングと 水質制御への可能性

Automatic Monitoring of Trihalomethane Formation Potential and  
its Applicability to Water Quality Control

川上幸次

富士電機アドバンステクノロジー株式会社\*

Kouji Kawakami  
Fuji Electric Advanced Technology, Ltd.

## Abstract

In water purification plants, a common means to reduce concentration of disinfection by-products (DBPs) such as trihalomethane (THM) and dichloroacetic acid (DCA) is to add powdered activated carbon (PAC) into raw water, or to switch from pre-chlorination to middle-point chlorination. However, it has been difficult to predict concentration of DBPs formed in the purification process and to regulate the formation. An automatic trihalomethane formation potential (THMFP) analyzer had been developed and reported that the analyzer satisfied the basic requirements as an automatic water quality analyzer<sup>1)</sup>. In this study, the analyzer was examined at an actual water purification plant if it would be applicable for the automatic and continuous monitoring of THMFP, and real-time prediction on the DBPs concentration was tried by using a mathematical model based on the THMFP and other factors. The prediction model was defined as the product of independent functions on six effective factors, which were water quality indices (THMFP, water temperature and pH) in raw water, PAC injection rate, coagulation coefficient, and chlorination period. It was concluded that the analyzer showed a good performance at the purification plant, and that a guidance system for PAC injection control and selection of chlorination position based upon the real-time DBPs prediction model was applicable for a more effective DBPs control.

**Key Words** : trihalomethane formation potential (THMFP), automatic and continuous monitoring, disinfection by-products (DBPs), real-time prediction

## 1 はじめに

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 (Fig.1), 原水流入時点における浄水 DBP 生成量の予測が現状困難であるため, この DBP 予測ができれば浄水処理において, 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) を確認済みである<sup>1)</sup>および本号掲載の論文。

本研究では, 開発した THMFP 計を用いて, 実試料水 (水道原水) における THMFP の連続自動モニタリングが可能であるか検証するとともに, この THMFP 計で得られたデータ等を利用し, 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, すなわち原水の浄水場流入時点 (着水井) で算出される浄水処理後の DBP 生成量予測を行ない, それが DBP 制御に適用可能か検討することを目的に, 主として以下の検討を行な

\*〒 240-0194 神奈川県横須賀市長坂 2-2-1

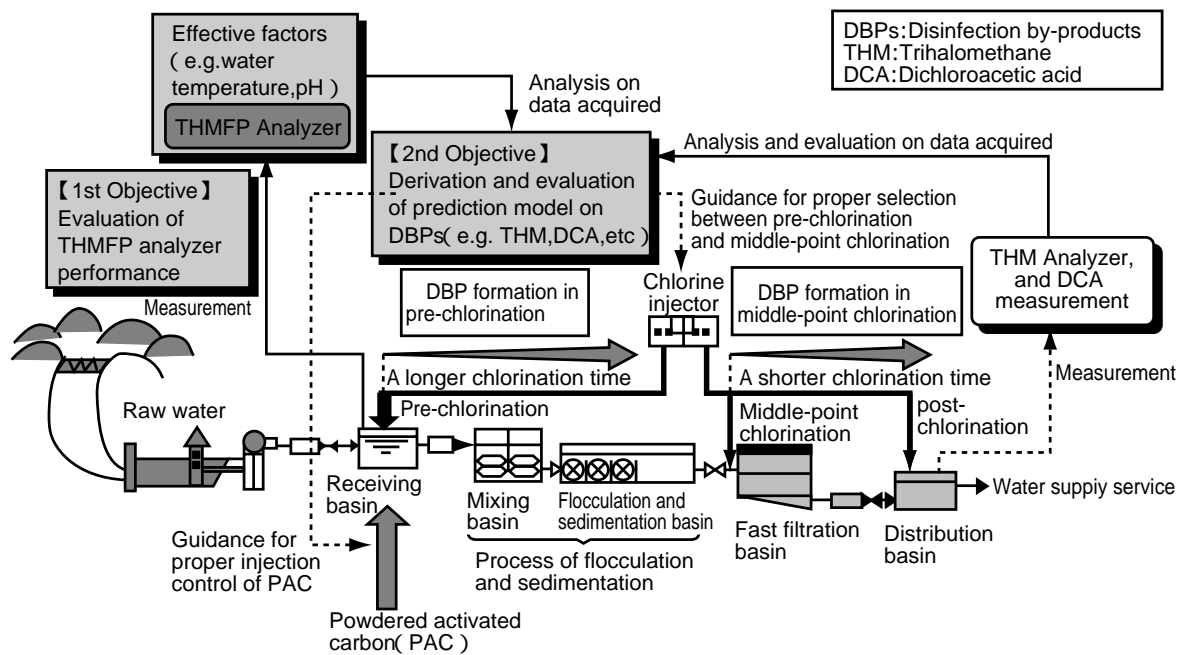


Fig.1 Flow diagram of water purification system and the objectives of this study

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 (今回は 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>。一方、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 (最大 1 時間毎) を行うものである<sup>1)</sup>および本号掲載の論文。Fig.2 に THMFP 計の外観を示す。

### 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 (大川である荒川を主に水道原水として取水) に設置し、装置に内蔵された除濁装置 (孔径  $0.1\mu\text{m}$  の中空糸フィルタ) で自動的に除濁さ



Fig.2 Automatic THMFP Analyzer

れた、原水の THMFP を自動測定した。THMFP 計データ取得期間は、2001 年春・夏期 (5~9 月) であった。

なお今回、THMFP 計の測定周期は通常、2 時間毎もしくは 4 時間毎としたため、DBP 生成量のリアルタイム予測を行う時間間隔も各々同じ周期となった。ここで、この DBP 予測の周期は理想的には 1 時間以内が望まれるが、本研究においては上記の周期でのデータ取得でも特に支障は生じなかった。

また適宜、THMFP 計で自動測定したのと同じ原水

を採水後、孔径1 $\mu$ mのガラス繊維フィルタでろ過し、そのろ液につき公定法(上水試験法)に従ってTHMFPをバッチ測定した。

(2) THM, DCAの測定

浄水(浄水場出口水)のTHMはTHM計(富士電機製, トリハロメタン分析計)により、連続自動測定した(通常2時間毎)。また、浄水のDCAについてはその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

浄水場に設置された原水の自動水質計(横河電機製等, プロセス水質計, 通常1時間毎に測定)のデータ(水温, pH, 塩素要求量, 濁度など), および原水への活性炭注入率, 浄水場内での塩素処理時間(今回, 簡略化のため, 前塩処理時は6時間, 中塩処理時は2時間で一定とした)のデータ等入手し解析に使用した。

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、同じ試料を自動測定したTHMFP計値は高い相関(相関係数 $r=0.97$ )を示した(Fig.3)。

この結果から先に報告<sup>1)</sup>および本号掲載の論文「済みの、異なる試料によるバッチ測定時と同様、水道原水の連続自動測定時においても、THMFP計はTHMFP公定法に比例する、信頼性の高いデータを出力していることがわかった。

(2) THMFPトレンドによる測定の安定性把握

Fig.4に原水のTHMFP計値、濁度、および塩素要求量のトレンドの例を示す。

ここで、濁度は精製水1L中に標準カオリン(白陶土)1mgを加えた試料に相当する水の濁りの程度を1度(1mg/L)とする水質指標の一つである。また塩素要求量は、水道原水の消毒のために必要とされる塩素濃度であり、浄水場では塩素注入率(塩素注入時の試料水中における塩素濃度のこと、単位はmg/Lで示される)の目安を得るために測定されている。塩素要求量の測定は、試

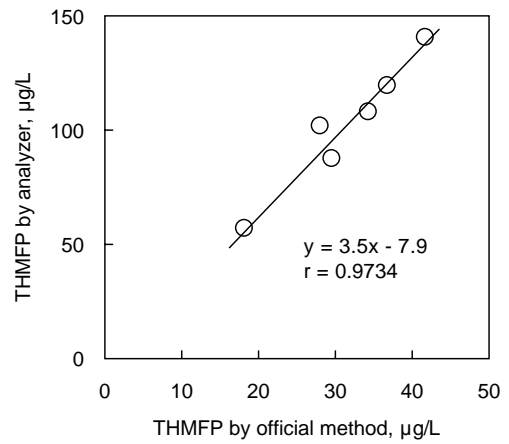


Fig.3 Correlation between THMFP by the official method and by the THMFP analyzer in raw water

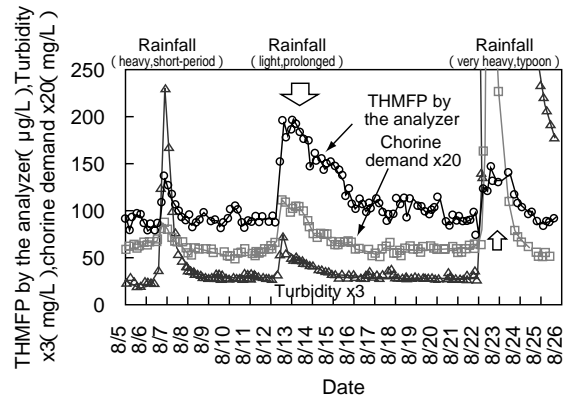


Fig.4 THMFP by the analyzer, turbidity, and chlorine demand in raw water (August 2001)

料水に塩素を添加していき所定の時間(通常約1時間程度)接触後の残留塩素を測定し、遊離残留塩素が検出され始めたときの塩素注入率を求めることで行われる。この際、試料水中に有機物が多量に存在している場合だけでなく、鉄やマンガン、アンモニア性窒素などの塩素消費性の物質が多量に含有されている場合でも、この塩素要求量は増大することに注意が必要である。

データ取得期間の全体を通じて、Fig.4のトレンド例からも明らかなように、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(THMFP計値と濁度あるいはTHMFP計値と塩素要求量)には明確な相関関係は見られなかった。すなわち、Fig.4の例では豪雨時には濁度、塩素要求量とも大きく増大するのに対しTHMFP計値はそれほど大きく増大せず、逆に小雨時には濁度、塩素要求量ともそれほど大きくは増大し

ないのに対し THMF 計値は大きく増大している。

この原因は、濁度および塩素要求量の測定対象が上述のとおり、有機物、ここでは特に THM を生成する有機物 (THM 前駆物質) 以外にも存在するため、両指標の測定値と実際の水道原水中の THM 前駆物質 (THMF 計に比例) の間に相関関係がないためである。

また、降雨の状況により THMF 計値の変動の傾向が大きく異なる原因として、雨の規模 × 降雨期間により原水中の有機物量 (特に THM 前駆物質) に差が生じるためと推測された。つまり、小雨 × 長雨時には河川上流からの土砂の移動に伴い、川底等に堆積した腐食物質 (フミン酸等) などが巻き上げられ水中に拡散するため原水中の有機物量が増加し、大雨 × 長雨時 (台風等豪雨時) には原水の多量の水希釈により有機物量が減少するためと考えられた。

このように、雨の規模 × 降雨期間と原水中の有機物量の大小の関係を良く反映したトレンドが得られたことより、非降雨時 (低濁度で安定な時期) の低 THMF トレンドと併せて、ほぼ妥当な THMF 計の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 THMF 計により、原水 THMF 計を安定に連続自動測定が可能であると考えられた。

### 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 Fig.5 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。

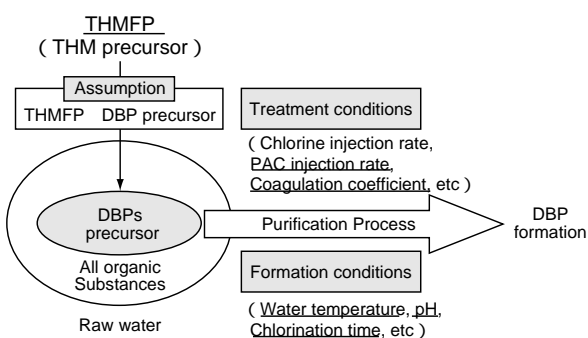


Fig.5 Concept of prediction model for DBPs based on six effective factors (underlined)

Fig.5 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。

【条件 1】処理条件 (塩素注入率, 活性炭注入率, 凝集沈澱効果)

【条件 2】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 1~2mg/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  $C_{DBP}$  [ $\mu\text{g/L}$ ] と 6 つの影響因子、すなわち DBP の前駆物質  $C_{DBP0}$ 、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 との関係式を求めることにした。

1) 消毒副生成物の前駆物質量:  $C_{DBP0}$

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 THMF 計で連続測定可能な THMF [ $\mu\text{g/L}$ ] が  $C_{DBP0}$  に比例すると仮定し (Fig.5), 式 (1) を得た。

$$\begin{aligned} \text{【関係式】} \quad C_{DBP} &= k_1 \cdot F_1 \cdot \text{THMF} \\ &= k_1' \cdot F_1' \cdot C_{DBP0} \end{aligned} \quad (1)$$

;  $k_1, k_1'$  は比例定数,  $F_1, F_1'$  は他関数

2) 活性炭注入率: AC [ $\text{mg/L}$ ]

活性炭注入率の上昇に伴い、THMF は指数的に減少するとの報告がある<sup>3)</sup>。上記 1) より、 $C_{DBP}$  は式 (2) のとおり、活性炭注入率の指数関数で表される。ここで定数 a は上記報告の関数式より、 $a=0.009$  とした。

$$\begin{aligned} \text{【関係式】} \quad C_{DBP} &= k_2 \cdot F_2 \cdot \exp(-a \cdot AC) \\ &= k_2 \cdot F_2 \cdot \exp(-0.009 \cdot AC) \end{aligned} \quad (2)$$

;  $k_2$  は比例定数,  $F_2$  は他関数, 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 THMF が 2~3 割減少するとの報告があり<sup>3)</sup>,

$$C_{DBP0}(\text{前塩処理時}) > C_{DBP0}(\text{中塩処理時}) \quad (3)$$

となる。ゆえに中塩処理時 (Fig.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、本研究では予測式の簡易化のために、その低減率を 20% (一定) とし、凝集沈澱係数 FL, すなわち,

$$\begin{aligned} FL &= 1 - \text{凝集・沈澱による } C_{DBP0} \text{ 低減率} \\ &= 1 - 0.2 = 0.8 \end{aligned} \quad (4)$$

という影響因子を導入し、式 (5) を得た。

$$\text{【関係式】} \quad C_{DBP} = k_3 \cdot F_3 \cdot FL \quad (5)$$

;  $k_3$  は比例定数,  $F_3$  は他関数,  
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  $C_{DBP}$  は増加する傾向が報告されており<sup>4)</sup>, 温度  $T_k$  [K] と反応速度  $r$  の関数である下記式 (6) のアレニウス式に従うとし<sup>5)</sup>, 式 (7) を得た. ここで定数  $b$  は THM と DCA で異なり, 文献<sup>4),5)</sup> での水温 vs 生成量のグラフをもとに, THM の場合は  $b=4.5 \times 10^3$ , DCA の場合は  $b=1.1 \times 10^3$  とした.

$$r = A \exp\{-E_a/R\} \cdot (1/T_k)^* \quad (6)$$

\* A: 定数,  $E_a$ : 活性化エネルギー R: 気体定数

【関係式】  $C_{DBP} = k_4 \cdot F_4 \cdot \exp\{-b \cdot (T + 273)^{-1}\}$  (7)

;  $k_4$  は比例定数,  $F_4$  は他関数,  $b$  は定数  
ここで,  $C_{THM} = k_4 \cdot F_4 \cdot \exp\{-4.5 \times 10^3 \cdot (T + 273)^{-1}\}$   
 $C_{DCA} = k_4' \cdot F_4' \cdot \exp\{-1.1 \times 10^3 \cdot (T + 273)^{-1}\}$

5) pH

pH5~9 (水質基準) において, 個々の DBP の  $C_{DBP}$  は経過時間とともに増加, 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 関数に従い生成量が変化する. ゆえに目的の DBP 毎に pH 関数を変更する必要があるが, 今回, THM および DCA につき各々, 式 (8) と式 (9) を得た. ここで, 式 (9) の定数  $c, d, e$  は文献<sup>4)</sup> での pH vs 生成量のグラフより,  $c=7, d=104, e=365$  とした.

【関係式】 例.  $C_{THM} = k_5 \cdot F_5 \cdot \text{pH}$  (8)

$$\begin{aligned} C_{DCA} &= k_5' \cdot F_5' \cdot (-c \cdot \text{pH}^2 + d \cdot \text{pH} - e) \\ &= k_5' \cdot F_5' \cdot (-7 \cdot \text{pH}^2 + 104 \cdot \text{pH} - 365) \end{aligned} \quad (9)$$

;  $k_5, k_5'$  は比例定数,  $F_5, F_5'$  は他関数,  $c, d, e$  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> ことから, 式 (10) を得た. ここで, 定数  $n$  は THM と DCA で異なり, 文献<sup>4),5)</sup> での塩素処理時間 vs 生成量のグラフをもとに, THM の場合は  $n=0.35$ , DCA の場合は  $n=0.28$  とした.

【関係式】  $C_{DBP} = k_6 \cdot F_6 \cdot t^n$  (10)

;  $k_6$  は比例定数,  $F_6$  は他関数,  $n$  は定数  
ここで,  $C_{THM} = k_6 \cdot F_6 \cdot t^{0.35}$   
 $C_{DCA} = k_6' \cdot F_6' \cdot t^{0.28}$

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.

【THM】

$$\begin{aligned} C_{THM} &= k_{THM} \cdot \text{THMFPP} \cdot \exp(-a \cdot \text{AC}) \cdot \text{FL} \\ &\quad \cdot \exp\{-b \cdot (T + 273)^{-1}\} \cdot \text{pH} \cdot t^n \\ &= k_{THM} \cdot \text{THMFPP} \cdot \exp(-0.009 \cdot \text{AC}) \cdot \text{FL} \\ &\quad \cdot \exp\{-4.5 \times 10^3 (T + 273)^{-1}\} \cdot \text{pH} \cdot t^{0.35} \end{aligned} \quad (11)$$

【DCA】

$$\begin{aligned} C_{DCA} &= k_{DCA} \cdot \text{THMFPP} \cdot \exp(-a \cdot \text{AC}) \cdot \text{FL} \\ &\quad \cdot \exp\{-b' \cdot (T + 273)^{-1}\} \\ &\quad \cdot (-c \cdot \text{pH}^2 + d \cdot \text{pH} - e) \cdot t^{n'} \\ &= k_{DCA} \cdot \text{THMFPP} \cdot \exp(-0.009 \cdot \text{AC}) \cdot \text{FL} \\ &\quad \cdot \exp\{-1.1 \times 10^3 (T + 273)^{-1}\} \\ &\quad \cdot (-7\text{pH}^2 + 104\text{pH} - 365) \cdot t^{0.28} \end{aligned} \quad (12)$$

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

{ THMFPP, AC, T, pH, t,  $C_{DBP}$  のデータ 1 組を実際に取得し, 各々式 (11) 式 (12) に代入して算出 }  
FL: 凝集沈澱係数

(本研究では前塩処理時: 1, 中塩処理時: 0.8)

また, 本研究では実施しなかったが, 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

まず, 上述の 3. 2 (1) で得られた THM と DCA の予測式〔式 (11), 式 (12)〕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

本研究における浄水プロセスの平均処理時間 (浄水場の着水井 ~ 浄水池までの平均流達時間: Fig.1 を参照) は 6 時間であった. したがって, 着水井に水道原水が流入する時刻で算出される THM 予測値とその時刻より 6 時間遅れで測定される THM 実測値を比較する必要がある.

これより、THM 予測値を算出した時刻を 6 時間分遅らせ、THM 実測値の測定時刻と同期させ得られた、THM 予測値と THM 実測値のトレンド例を Fig.6 (2001 年 8 月データ)、および Fig.7 (2001 年 9 月データ) に示す。

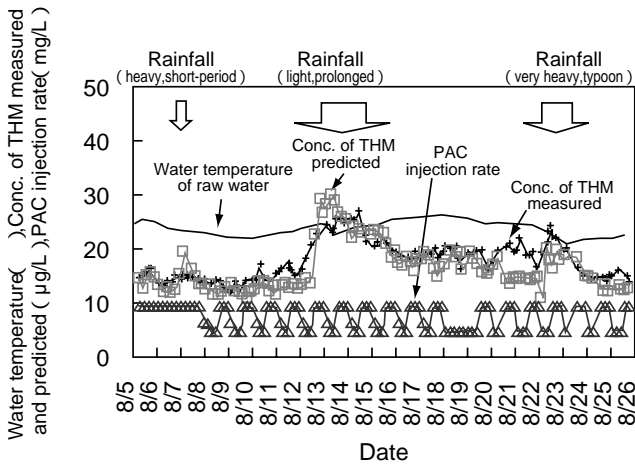


Fig.6 THM measured and predicted in purified water, raw water temperature, and PAC injection rate (August 2001)

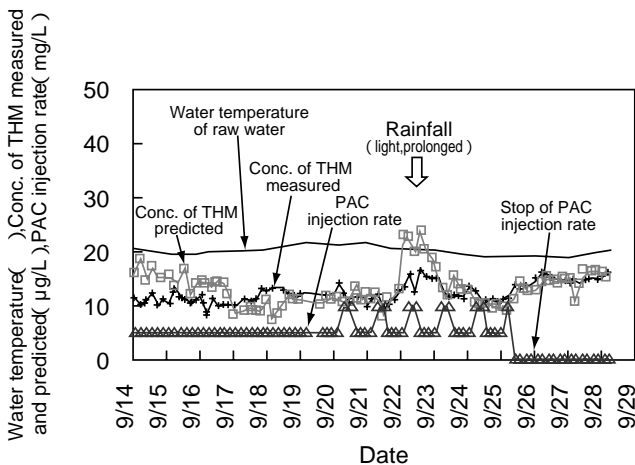


Fig.7 THM measured and predicted in purified water, raw water temperature, and PAC injection rate (September 2001)

ここで、Fig.6、Fig.7にはTHM予測値と同様、THM実測値の測定時刻と同期させた原水水温および粉末活性炭注入率(9月末に停止するまで、5~10mg/Lの範囲で注入)を参考までに併記してある。なお、このデータ期間においては中間塩素処理が実施されたため、上述3.2(1)より凝集沈澱係数 $FL=0.8$ 、塩素処理時間 $t$ は2時間とした。

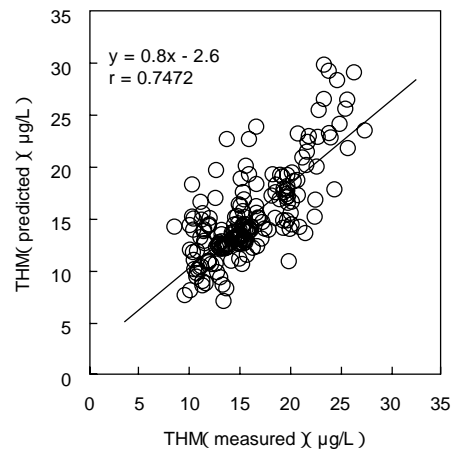


Fig.8 Correlation between THM measured and predicted in purified water (Aug.-Sep. 2001)

Fig.6、Fig.7より、THM予測値とTHM実測値のトレンドは、一部乖離が大きい場合も見られたが、豪雨時など水質変動が激しいときでも比較的良く一致し(Fig.6)、また活性炭注入停止時(Fig.7)には両者の上昇傾向がほぼ一致するという結果が得られた。また、THM予測値とTHM実測値の相関図をFig.8に示す。

Fig.8より、両者の相関係数は0.75となり、実フィールドでの検討結果ということを考慮すると、両者の相関は良好であり、THM予測式の妥当性を裏付けるものと思われた。

2) DCAの予測値と実測値の比較

Fig.9にDCA予測値とDCA実測値の相関図を示す。

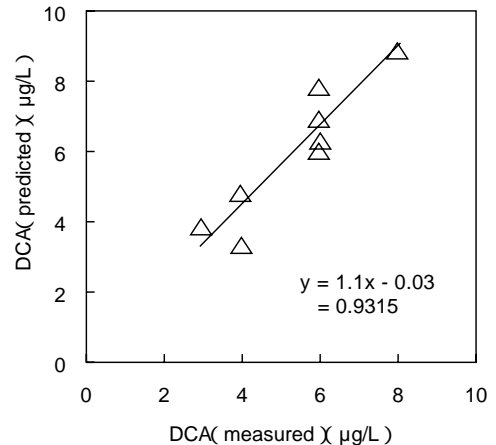


Fig.9 Correlation between DCA measured and predicted in purified water (Aug.-Sep. 2001)

両者の相関係数は0.93と高く、DCA予測式の妥当性を裏付けるものと思われた。

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

これまで検討してきた THM 予測式および DCA 予測式を用いて、浄水場において THM, DCA 等の DBP 低減対策として、粉末活性炭 (PAC) 注入および前塩処理から中塩処理への切替 (このとき、PAC 注入との併用はしないものとする) を行った場合、どの程度の DBP 低減効果が得られるか試算することにした。

Tab.1 と Tab.2 はそれぞれ THM, DCA についての試算結果の例を示している。

浄水場での塩素処理の主体が前塩処理の場合と中塩処理の場合で、DBP 低減対策の内容と効果が異なるため、ここでは分けて解説する。なお、THM の水質基準は、総 THM として 100 $\mu\text{g/L}$  (DCA の暫定管理目標: 20 $\mu\text{g/L}$ ) であるため、給水栓での管理目標値は運用上、安全を見て 70 $\mu\text{g/L}$  (DCA: 16 $\mu\text{g/L}$ ) 以下とし、また浄水場出口での管理目標値は、場内での塩素処理時間 (塩素接触時間) の大小を考慮し、前塩処理時で 40 $\mu\text{g/L}$  (DCA: 12 $\mu\text{g/L}$ ) 以下、中塩処理時で 30 $\mu\text{g/L}$  (DCA: 10 $\mu\text{g/L}$ ) 以下とした。Tab.1 と Tab.2 において、白抜き数字は本試算上、管理目標値を超過することを表している。

(1) 前塩処理時の DBP 低減効果の試算

浄水場での塩素処理の主体が前塩処理の場合、Tab.1 と Tab.2 に示すように DBP 低減対策として通常は PAC 注入と前塩・中塩処理の切替の 2 種類の選択肢がある。

ここでは Tab.1 を用いて、THM の低減効果の試算について解説する。なお、DCA の低減効果の試算については Tab.2 を用いて THM の場合と同様に解説できるので、省略する。

浄水場の着水井に水道原水が流入した時に、THM 予測式 (11) より、浄水場出口の THM 予測値  $C_{THM(Effluent)}$  が下記のとおり 45 $\mu\text{g/L}$  と算出され、管理目標値の 40 $\mu\text{g/L}$  を超えたと仮定する。

$$\begin{aligned}
 C_{THM(Effluent)} &= k_{THM} \cdot THMFP \cdot \exp(-0.009 \cdot AC) \\
 &\quad \cdot FL \cdot \exp\{-4.5 \times 10^3 (T + 273)^{-1}\} \\
 &\quad \cdot pH \cdot t^{0.35} \\
 &= 1.04 \times 10^5 \cdot 120 \cdot \exp(-0.009 \cdot 0) \cdot 1 \\
 &\quad \cdot \exp\{-4.5 \times 10^3 (25 + 273)^{-1}\} \cdot 7 \cdot 6^{0.35} \\
 &= 45 (\mu\text{g/L})
 \end{aligned}
 \tag{13}$$

ここで、 $k_{THM} = 1.04 \times 10^5$ ,  $THMFP = 120 \mu\text{g/L}$ ,  $AC = 0 \text{ mg/L}$  (PAC 注入なし),  $FL = 1$  (前塩処理),  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $pH = 7$ ,  $t = 6$  時間 (前塩処理) とした。

また、浄水の給水栓における THM は上述の 3.2 (1) 6) での結果と同様、塩素接触時間の累乗に比例して増加することが報告<sup>7)</sup>されている。そこで浄水場出口から給水栓までの浄水流達時間を 24 時間とし、水温、pH 等他影響因子は浄水場出口から給水栓まで一定と仮定すると、給水栓における THM 予測値  $C_{THM(END)}$  は下記式 (14) で示される。これより、 $C_{THM(Effluent)} = 45 \mu\text{g/L}$  のときの  $C_{THM(END)}$  は 79 $\mu\text{g/L}$  と試算され、給水栓においても管理目標値の 70 $\mu\text{g/L}$  を超えることがわかる。

$$\begin{aligned}
 C_{THM(END)} &= C_{THM(Effluent)} \cdot \{(t + 24)^n / t^n\} \\
 &= 45 \cdot \{(6 + 24)^{0.35} / 6^{0.35}\} \\
 &= 79 (\mu\text{g/L})
 \end{aligned}
 \tag{14}$$

上記の試算結果より、浄水場出口、給水栓とも管理目標値を超えることが予測されたため、ここではまず DBP 低減対策の 1 つである PAC 注入を行った場合、どの程度、THM 低減が可能か試算してみる。

例えば浄水場出口における目標 THM 濃度  $THM_{Effluent(TARGET)}$  を管理目標値より低い 35 $\mu\text{g/L}$  とすると、必要な PAC 注入率  $AC_{NEEDED}$  は、予測式 (11) を変形し得られる下記式 (15) により算出でき、28 $\text{mg/L}$  という結果を得る。

$$\begin{aligned}
 AC_{NEEDED} &= (1/0.009) \cdot \text{LN}((k_{THM} \cdot THMFP \\
 &\quad \cdot FL \cdot pH \cdot \text{EXP}(-4.5 \times 10^3 \\
 &\quad \cdot (T + 273)^{-1}) \cdot t^{0.35} / \\
 &\quad THM_{Effluent(TARGET)}) \\
 &= (1/0.009) \text{LN}((1.04 \times 10^5 \cdot 120 \\
 &\quad \cdot 1 \cdot 7 \cdot \text{EXP}(-4.5 \times 10^3 \\
 &\quad \cdot (20 + 273)^{-1}) \cdot 6^{0.35}) / 35) \\
 &= 28 (\text{mg/L})
 \end{aligned}
 \tag{15}$$

また、このときの浄水の給水栓における THM は式 (14) より、

$$\begin{aligned}
 C_{THM(END)} &= 35 \cdot \{(6 + 24)^{0.35} / 6^{0.35}\} \\
 &= 61 (\mu\text{g/L})
 \end{aligned}
 \tag{16}$$

となり、PAC 注入により管理目標値を達成可能であるという試算結果となった。

次に、もう一つの DBP 低減対策の 1 つである前塩処理から中塩処理への切替を行った場合、どの程度、THM 低減が可能か試算してみる。この場合、THM 予測式 (11) において、凝集沈澱係数 FL が前塩時の 1 から 0.8 へ、塩

**Tab.1** Predicted effects on PAC injection and selection of chlorination position for the THM reduction by the prediction model

Chlorination position	Conc. of THM predicted without DBP reduction		Conc. of THM predicted with DBP reduction				
	Predicted THM in the plant effluent ( $\mu\text{g/L}$ ) [target concentration]	Predicted THM at the end-point of water supply ( $\mu\text{g/L}$ ) [target concentration]	【DBP reduction】 PAC injection			【DBP reduction】 Switching from pre-chlorination middle-point chlorination	
			Target THM in the plant effluent ( $\mu\text{g/L}$ )	Needed PAC injection rate ( $\mu\text{g/L}$ )	Predicted THM at the end-point of water supply ( $\mu\text{g/L}$ )	Predicted THM in the plant effluent ( $\mu\text{g/L}$ ) [target concentration]	Predicted THM at the end-point of water supply ( $\mu\text{g/L}$ ) [target concentration]
Pre-chlorination	45	79	40	13	70	25 [below 30]	61 [below 70]
	[below 40]	[below 70]	35	28	61		
Middle-point chlorination			30	17	74	-	-
	35	86	25	37	61		
	[below 30]	[below 70]	20	62	49		

**Tab.2** Predicted effects on PAC injection and selection of chlorination position for the DCA reduction by the prediction model

Chlorination position	Conc. of DCA predicted without DBP reduction		Conc. of DCA predicted with DBP reduction means				
	Predicted DCA in the plant effluent ( $\mu\text{g/L}$ ) [target concentration]	Predicted DCA at the end-point of water supply ( $\mu\text{g/L}$ ) [target concentration]	【DBP reduction】 PAC injection			【DBP reduction】 Switching from pre-chlorination middle-point chlorination	
			Target DCA in the plant effluent ( $\mu\text{g/L}$ )	Needed PAC injection rate ( $\mu\text{g/L}$ )	Predicted DCA at the end-point of water supply ( $\mu\text{g/L}$ )	Predicted DCA in the plant effluent ( $\mu\text{g/L}$ ) [target concentration]	Predicted DCA at the end-point of water supply ( $\mu\text{g/L}$ ) [target concentration]
Pre-chlorination	14	22	12	17	19	8 [below 10]	16 [below 16]
	[below 12]	[below 16]	10	37	16		
Middle-point chlorination			10	20	21	-	-
	12	25	8	45	16		
	[below 10]	[below 16]	6	77	12		

\* Numbers on black background indicated that the predicted THM or DCA value exceeds the target concentration

素処理時間  $t$  が前塩時の 6 時間から 2 時間へ変化するため、浄水場出口における THM 予測値は式 (11) より下記のとおり、 $25\mu\text{g/L}$  と試算された。

$$C_{THM(Effluent)} = 1.04 \times 10^5 \cdot 120 \cdot \exp(-0.009 \cdot 0) \cdot 0.8 \cdot \exp\{-4.5 \cdot 10^3 (20 + 273)^{-1}\} \cdot 7 \cdot 2^{0.35} = 25 (\mu\text{g/L}) \quad (17)$$

また、このときの浄水の給水栓における THM は式 (14) より、

$$C_{THM(END)} = 25 \cdot \{(2 + 24)^{0.35} / 2^{0.35}\} = 61 (\mu\text{g/L}) \quad (18)$$

となり、浄水場出口、給水栓とも管理目標値をクリアできる試算結果となった。

これより、PAC 注入に比べて、対費用効果の点で、前塩処理から中塩処理への切替の THM 低減効果は高いことがわかる。

## (2) 中塩処理時の DBP 低減効果の試算

浄水場での塩素処理の主体が中塩処理の場合、Tab.1 と Tab.2 に示すように DBP 低減対策は通常は PAC 注入のみとなる。

ここでは上記 3. 3 (1) と同様、Tab.2 の DCA の低減効果の試算の解説については省略し、Tab.1 を用いて、THM の低減効果の試算について解説する。

浄水場の着水井に水道原水が流入した時に、THM 予測式 (11) より、浄水場出口の THM 予測値  $C_{THM(Effluent)}$  が下記のとおり  $35\mu\text{g/L}$  と算出され、管理目標値の  $30\mu\text{g/L}$  を超えたとする。

$$C_{THM(Effluent)} = 1.04 \times 10^5 \cdot 120 \cdot \exp(-0.009 \cdot 0) \cdot 0.8 \cdot \exp\{-4.5 \cdot 10^3 (25 + 273)^{-1}\} \cdot 7 \cdot 2^{0.35} = 35 (\mu\text{g/L}) \quad (19)$$

また、このときの浄水の給水栓における THM は式 (14) より下記のとおり、 $86\mu\text{g/L}$  と試算され、給水栓においても管理目標値の  $70\mu\text{g/L}$  を超えることがわかる。



$$C_{THM(END)} = 35 \cdot \{(2+24)^{0.35}/2^{0.35}\} \\ = 86(\mu\text{g/L}) \quad (20)$$

上記の試算結果より、浄水場出口、給水栓とも管理目標値を超えることが予測されたため、ここでは中塩時のDBP低減対策であるPAC注入を行った場合、どの程度、THM低減が可能か試算してみる。

例えば浄水場出口における目標THM濃度  $THM_{Effluent(TARGET)}$  を管理目標値より低い  $25\mu\text{g/L}$  とすると、必要なPAC注入率  $AC_{NEEDED}$  は、上述の式(15)により算出でき、下記のとおり、 $37\text{mg/L}$  という結果を得る。

$$AC_{NEEDED} = (1/0.009) \cdot \text{LN}((1.04 \times 10^5 \cdot 120 \cdot 0.8 \cdot 7 \\ \cdot \text{EXP}(-4.5 \times 10^3 \cdot (25+273)^{-1}) \cdot 2^{0.35})/25) \\ = 37(\text{mg/L}) \quad (21)$$

また、このときの浄水の給水栓におけるTHMは式(14)より、

$$C_{THM(END)} = 25 \cdot \{(2+24)^{0.35}/2^{0.35}\} \\ = 61(\mu\text{g/L}) \quad (22)$$

となり、PAC注入により管理目標値を達成可能であるという試算結果となった。

ここで、上記(1)の前塩処理時と同様、浄水場出口のTHM目標値が低くなるにつれ、必要なPAC注入率は急激に増大することがわかる。

以上の試算結果を総括すると、THM予測式〔式(11)〕あるいはDCA予測式〔式(12)〕により各々の管理目標値(浄水場出口および給水栓)を遵守するための適正な活性炭注入率、あるいは前塩・中塩処理切替時の時期・効果を容易に算出できることがわかる。

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もある。

つまり、浄水処理における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。したがって、このガイダンスシステムを用いることで比較的容易に浄水プロセスにおけるDBPの制御が可能となることが示唆された。

#### 4 まとめと今後の課題

筆者らが既に関済済みで、水道原水のTHMFPを連続自動測定可能なTHMFP計を用いて、①実フィールド

(浄水場)におけるTHMFP計の性能評価、②THMFPおよび他影響因子を用いた浄水DBPの予測式の導出と評価を行なった結果、以下の結論を得た。

- (1) 浄水場でのTHMFP計による連続自動測定結果において、雨の規模×降雨期間と原水中の有機物量の大小の関係を良く反映したTHMFPトレンドが得られ、また、THMFP計とTHMFP公定法の間には高い相関が見られたことから、実フィールドにおいても、THMFP計は精度良く安定した測定性能を有することを確認した。
- (2) 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浄水DBP(今回はTHMとDCAの2種)の一般予測式を導出し、この予測式を用いて算出したDBP予測値とDBP実測値を評価したところ、両者には良好な相関が得られた。この結果より、浄水DBPのリアルタイム予測が実現可能で、またDBP低減対策(粉末活性炭注入、前塩・中塩切替)のガイダンスシステムを構築可能で、DBP制御への可能性が示唆された。

今後の課題として、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”，pp.83-105, pp.131-133など，技報堂出版(1983)
- 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)
- 7) 篠原哲夫ら：“配水系統におけるトリハロメタン増加率の予測”，第47回全国水道研究発表会予稿集, pp.540-541 (1996)

(受付 2003. 10. 7)

(受理 2003. 10. 30)