

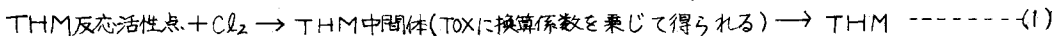
北海道大学工学部 正員 亀井 翼, 丹保 憲仁, 木村 雅敏
伊奈製陶 (株) 小畑 光

1. はじめに

塩素滅菌によりトリハロメタン (THM) が生ずることが明らかにされて以来、THM生成に関与する様々な因子および生成機構について数多くの報告がなされてきた。しかし、実際の場合におけるTHM生成の動力学的な検討はほとんどなされておらず、THM濃度の経時変化は前駆物質濃度や注入塩素濃度等の諸因子を用いた単なる指数回帰式として表現されているにすぎない。このような表現方法ではさまざまな成分の影響を受けて変化するTHMの生成量を的確に予測することができない。そこで簡単な実験で得られる係数をモデル式に組み入れた実用的な予測方法をここで提案する。

2. THM生成過程のモデル化

THM前駆物質と塩素が反応してTHMが生成する反応は式(1)に示される前駆物質の塩素付加反応によるTHM中間体の形成と、THM中間体の加水分解によりTHMが生成する2段階の反応と考えられている。



このような逐次反応を考える場合には、潜在的THMであるTHM中間体 (Ppb as CHCl_3) と生成したTHMとの和 C_T (TOXに換算係数を乗じて得られる) と生成したTHMの濃度変化は次式のように表現できる。¹⁾

$$C_T = \sum_i P_i (1 - e^{-K_{1i}t}) \quad \text{----- (2)}$$

$$\text{THM} = \sum_i \frac{P_i}{K_{2i} - K_{1i}} \{ K_{2i}(1 - e^{-K_{1i}t}) + K_{1i}(1 - e^{-K_{2i}t}) \} \quad \text{----- (3)}$$

ここで、 P_i : 反応活性点 i の最終THM生成量 (Ppb as CHCl_3)、 K_{1i} : 反応活性点 i の塩素付加反応速度係数 (hr^{-1})、

K_{2i} : 反応活性点 i の加水分解反応速度係数 (hr^{-1})、 t : 反応時間 (hr)

Christman²⁾らはTHMの主たる前駆物質であるフミン質はフミン酸のような高分子でもフルボ酸のような低分子でもその分子サイズの大小に無関係に、レゾルシン構造、バニリン構造、脂肪酸構造を有していると報告している。宗宮、山田³⁾によればレゾルシン構造的成分はTHM生成速度が速く、脂肪酸的成分のTHM生成速度は遅い。このことから実際の場合におけるTHM生成速度を検討する場合THM前駆物質をフミン酸あるいはフルボ酸という成分種類分類とか分子サイズ分布という分離操作的な分類でなく、THM生成速度の異なる反応活性点などのような割合で存在しているかといった観点から現象を見ることが必要となる。そこで式(3)のTHM生成反応式を次のように考えてみる。①前駆物質の各活性点と塩素との反応で最初にかかる塩素付加反応の進行は初期 Cl_2/TOC 比に依存し、 Cl_2/TOC 比が小さいときはレゾルシン構造のような反応の速い活性点でのみ塩素付加反応が大きな割合で生じ、 Cl_2/TOC 比が大きくなるにつれて反応速度の遅い脂肪酸構造の活性点でも塩素付加反応が生じるようになる。②浄水場における通常の塩素添加レベルでは反応の速い活性点と中期的反応速度の活性点の2種類の活性点のみが反応に関与する。③塩素付加反応速度は加水分解速度よりもはるかに速く $K_{1i} \gg K_{2i}$ とみなせる。④最終THM生成量 P_i (THM_{max}) は反応の速い活性点から生じたTHM生成量 (THM_{fast}) と遅い反応速度の活性点から生じたTHM生成量 (THM_{slow}) が等しい割合で存在しその和として生じると考える。⑤係数 K_{2i} は温度によって変化し、その変化はアレニウスの法則に従うものとする。最終THM生成量 P_i (THM_{max}) は試水のpHを高くしたり、反応温度を高くすることにより10分程度の短時間で実験的に求め得る。この短時間で得られるTHM_{max}値は共存する水質成分の変化に並び、TOCや紫外線吸収などからは知り得ない前駆物質種の構成のさまざまな変化に的確に応じてTHM_{max} を与えることになる。

上述のような諸仮定に従ってTHM生成の経時変化を次式のように表現することができよう。まず $K_1 \gg K_2$ の条件から式(3)は

$$THM = \sum_i P_i (1 - e^{-K_{2i}t}) \quad \text{-----(4)}$$

となり、式(4)は次のように表現できる。

$$THM = THM_{fast} (1 - e^{-K_{21}t}) + THM_{slow} (1 - e^{-K_{22}t}) \quad \text{-----(5)}$$

$$THM_{fast} + THM_{slow} = THM_{max} \quad \text{-----(6)}$$

$$K_{21} = A \exp\left(-\frac{EA}{RT}\right), K_{22} = A' \exp\left(-\frac{EA'}{RT}\right) \quad \text{-----(7)}$$

ここで、 THM_{fast} : THM_{max} のうち反応速度の速い活性点から生成される最大THM($\mu g/l$)、 THM_{slow} : THM_{max} のうち反応速度の遅い活性点から生成される最大THM($\mu g/l$)、 K_{21} 、 K_{22} :それぞれ反応速度の速い活性点と遅い活性点の加水分解速度定数、 A 、 A' :頻度因子、 EA 、 EA' :見かけの活性化エネルギー、 R :気体定数、 T :反応温度(絶対温度)、 t :反応時間

3. THM_{max} 値の測定とTHM生成実験

THM_{max}の測定を締付金具付の容器を用い、塩素添加後、pHを7付近に調整し、80℃の条件で所定時間反応させ、測定した。式(5)の有効性を検討するため実験を、凝集処理後希釈した試料水($TOC = 2 \text{ ppm}$ $E_{260}^{1 \text{ cm}} = 0.078$)に塩素を添加し、 Cl_2/TOC 比が2と1となるようにして行った。反応温度は10℃、20℃、25℃、30℃の4水準とした。

4. 実験結果と予測値の対比

図1に示すように20分程度でTHM_{max}を実験的にうる可能性が明らかとなったのでさまざまな反応条件における K_{21} 、 K_{22} を試行錯誤法により求めた。その結果は表1のようである。 K_{21} のアレニウスプロットを図5に示す。図2～4に示すように実測値に対する予測式の適合性は良好と考えてよいであろう。このような予測式が普遍的であるかを検討するために大阪府水道のデータを借りて、淀川原水の場合について式(5)を適用してみた。

その結果は図6に示すように良好な適合を示しこの方式の普遍性を示している。

(文献) 1)大迫:北大修論(1983), 2)Christman et al.: Env. Sci. Technology. Vol. 16 ('82), 3)京宮・山田ら:水協誌, 52巻9号(昭58)

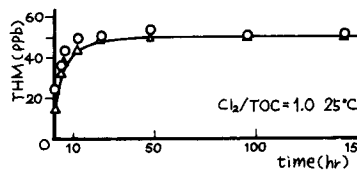


図2 予測式によるTHM生成パターン

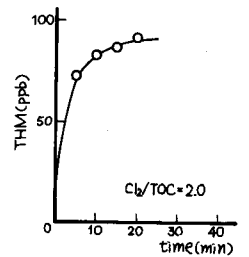


図3 80℃でのTHM生成パターン

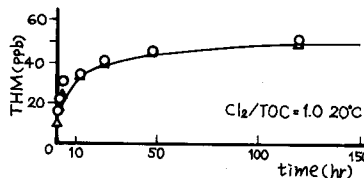


図4 予測式によるTHM生成パターン

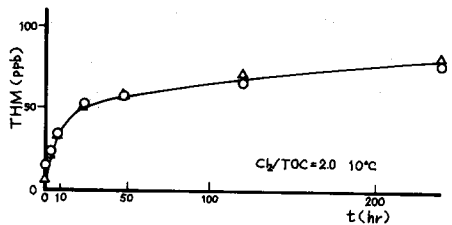


図5 予測式によるTHM生成パターン

表1 各温度における反応速度定数

	Cl_2/TOC	K_{21}	K_{22}
10℃	1.0	0.15	0.007
	2.0	0.15	0.007
20℃	1.0	0.45	0.031
	2.0	0.45	0.031
25℃	1.0	0.61	0.120
	2.0	0.61	0.090
30℃	1.0	0.96	0.150
	2.0	0.96	0.150

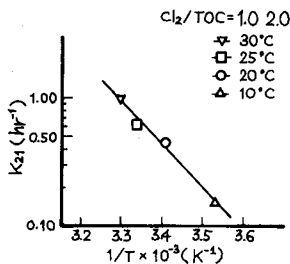


図6 温度が反応速度定数 K_{21} に与える影響

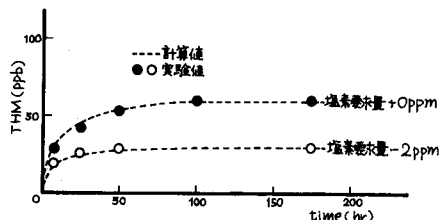


図7 大阪府水道のデータとの適合性