

TABLE 1. UV (254 nm) resistance parameters of *B. subtilis* and *B. anthracis* spores

Strain	LD ₉₉ (J/m ²)	D value (J/m ²)	Reference or source
<i>B. subtilis</i> ATCC 6633	260	120	5
	245	130	This study
<i>B. subtilis</i> WN624	245	120	This study
<i>B. anthracis</i> Sterne	810	540	7
	275	140	This study

胞子の調製

早期の研究では、*B. anthracis* Sterne を 3~4 日間、血漿寒天培地で培養させ、無菌の蒸留水で 2 回洗浄し、それらを加熱処理 (60℃、30 分) して調製していた。

我々は、この方法により *B. anthracis* Sterne の胞子を調製するとき、胞子形成がしばしば起こらないことに気づいた。Fig.2 に示すように、最終的な懸濁液中に存在する大部分の細胞が胞子形成をせず、形成されたいくつかの胞子はそれらが発達させるところの特徴的な鎖から完全に遊離していた。



FIG. 2. Microscopic appearance of *B. anthracis* Sterne spores prepared by the method described in references 7 (A) and 12 (used in this study) (B). The images are of wet mounts prepared in water and photographed with phase-contrast optics. Original magnification, $\times 1,000$. Several representative fields are presented in each panel.

UV dosimetry (UV 照射線量計測計)

基礎研究では、懸濁液表面での UV 線量は市販の UV メーターで正確に測定されていたが、孢子形成をしない細胞によるシールドイングや再懸濁培地自身による UV 吸収や、または懸濁液の深さにより不正確となっていた。

これらの一般的な考えは、最近、UV Calc. を開発した James Bolton によって提唱

されている。

Fig.3 にこの実験の結果を示す。

この実験結果は、緩衝物や濁質による UV 吸収は、UV に対する孢子の耐性を過大に評価させることを意味している。

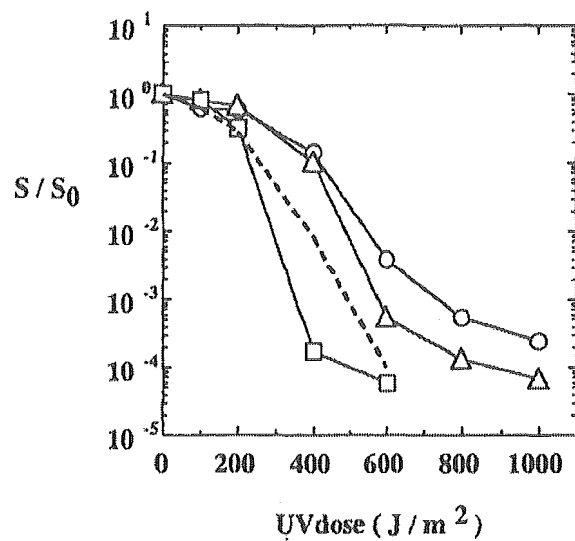


FIG. 3. Effect of turbidity of, and absorbance of UV by, buffer on the apparent UV resistance of *B. anthracis* Sterne spores. Spores were prepared and irradiated as described previously (7) and in the text. Survival curves were plotted based on dosimetry calculated by using UVCalc with no correction (circles) or with correction for the A_{254} of the buffer used (triangles) or for the A_{254} values of both the buffer and the cell suspension (squares). For comparison, a heavy dashed line represents the UV inactivation curve of spores of *B. subtilis* ATCC 6633, as determined by Hoyer (5).

低圧及び中圧ランプによる *Cryptosporidium parvum* の不活化及び回復能について
Inactivation and potential repair of *Cryptosporidium parvum* following low-and
medium-pressure ultraviolet irradiation

J.L.Zimmer ら

概要

本研究は、*Cryptosporidium parvum* の低圧及び中圧ランプ(1~3mJ/cm²)による不活化及び回復能について検討をおこなった。リン酸塩バッファに懸濁させた *Cryptosporidium parvum* に、紫外線照射を、ベンチスケールにておこなった。オーシストの懸濁液は、5℃若しくは25℃でUV照射後、120時間、明条件、暗条件で培養した。*Cryptosporidium parvum* の感染性は、HCT-8を用いた細胞培養感染法及び抗体染色法により、計測した。低圧、中圧ランプともに、明暗条件での回復は見られなかった。

目的

本研究の目的は、*C.parvum* の紫外線照射による光回復及び暗回復について HCT-8 細胞培養感染法を用いて、評価することを第1の目標としている。また、配水系での水温(5, 25℃)での回復性能を調べることも念頭に置いている。

実験方法

実験装置

ベンチスケールの平行ビーム装置(Calgon Carbon 社)を用いて、*C.Parvum* オーシストに紫外線照射をおこなった。低圧ランプ(12W)、中圧ランプ(1kW)の交換可能な水銀ランプが装置には取り付けられている。試料は、マグネチックスターラーにて常時攪拌し、紫外線を収束させる目的で、93cmのPVCのチューブに設置した。

紫外線量測定

紫外線量は、NISTにより校正した放射計(International Light, Model IL, SED240UV 検出器付属、Newburyport,MA)により測定した。紫外線量は、平均照射線量と照射時間の積により算出した。また、中圧ランプの照射線量は、Bukhari,Zimmer,Slawsonらの論文にある方法を用い、Bolton Phtosciences(Ayr,Canada)製のソフトを用い算出した。このソフトでは、ペトリ皿内での照射量の分布、試料内での紫外線の減衰、試料表面での反射、波長毎の殺菌能力の補正(260nmを1とする)等を考慮している。Table1に示すように、補正を行うことで、紫外線量は約25%減少しているが、将来的には、補正をおこなった線量で議論がおこなわれるものと思われる。

Table 1
Inactivation of *C. parvum* oocysts following LP and MP UV irradiation

UV lamp source	Unweighted UV dose (mJ/cm ²)	Weighted UV dose (mJ/cm ²)	Number of trials	Average log reduction (±std dev)
LP	1	N/A ^a	4	1.5 (±0.3)
	3	N/A	4	≥3.2 (±0.5)
MP	1.3	1	6	≥3.3 (±0.6)
	4	3	3	>3.6 (±0.7)

^aNot applicable, low-pressure UV doses are not weighted.

C. Parvum オーシスト

Sterling 寄生生物学研究室(Tuscon,AZ)の *C.Parvum* を用い、試験を実施した。オーシストは Iowa 株(Harley Moon Isolate)に感染した牛の糞便より回収し、不連続型シヨ糖勾配法により精製をおこなった。

感染性試験法

C.Parvum の細胞培養感染法では、回腸盲腸腺腫、結腸直腸腺腫の腺癌細胞若しくは HCT-8 細胞(CCL-244,ATCC,Manassas,VA)を用いた。これらの細胞は、Slifko らの示す方法にて、維持し、3,4 日毎に継体培養した。オーシストの感染性を評価する際には、HCT-8 細胞を用いた。培地は、Slifko らの方法に従い、50mM のグルコース溶液、35.0 μg/mL のアスコルビン酸、1.0 μg/ml の葉酸、4.0 μg/mL アミノ安息香酸、2.0 μg/mL のパントテン酸カルシウムにて作成した(全ての薬品は、Sigma-Aldrich Canada Ltd., Oakville, ON を使用している)。

細胞培養感染法をおこなう場合には、8 穴式のスライド(Lab-Tek II, Nalge Nunc International,Naperville,IL)にそれぞれ約 2.5×10⁵ 個の HCT-8 細胞を接種した。この細胞を 37℃ の条件で CO₂ 培養器(CO₂ Water jacketed Incubator, Series 2, Forma Scientific)内にて 5%~60-70% で培養した。

C.Parvum の感染性は、focus detection method(FDM)法を用いておこなった。この方法の概要は下記のとおりである。細胞感染の前に、オーシストは漂白剤にて殺菌の前処理を行い、脱嚢を促進させる。試料は 10 倍から 10⁴ 倍に段階的に希釈し、滅菌済みチューブ内の細胞培養培地に添加した。各穴に 500 μL の試料注入を行った。1 つのオーシスト濃度につき、4 つの穴にて同様の試験を行った。培養時と同様の条件にて細胞培養感染法時には、48 時間の培養を行った。培養後は、洗浄、定着、染色を既報に示すとおり実施した。染色時には、*C.Parvum* の最増殖時に特有な、フルオレセイン標識抗体(Sporo-Glo Waterborne Inc., A600-FL, New Orleans, LA)を使用した。*C.Parvum* の感染性を評価する際には、全ての穴について、400 倍の蛍光顕微鏡法(Zeiss, Axioskop 2, Germany, 透過フィルター搭載)にて検鏡した。細胞単層内に *C.Parvum* の集積性が観察された場合、細胞培養感染法において陽性との判断を行う。各穴の陽性のオーシスト数を MPN 法を MPN コンピュータープログラムを用いて、試料の感染性を(MPN/ml)にて評価した。

本研究では、感染性試験行う際に、前処理の遠心沈降洗浄処理を省くことにより、オーシストのロスを減らせるよう、一部、試験方法の修正を行った、詳細な修正は書きのとおりである。10%の漂白剤を 1:40 の割合でオーシストの懸濁液の添加し、10 分間 4℃にて保存した、10 分後、漂白剤の希釈を目的として、培地を 1:10 の割合で炭化した。本方法は、元の方法と比べ同様の感染性レベルを計測することが出来た。

C. Parvum への紫外線照射と不活化率の計算

C. Parvum オーシストは、直接、血球計数法(Petroff-Hausser Counter, Hausser Scientific, Horsham, PA)にて測定を行うために、0.01M の PBS 溶液にて $10^6 \sim 10^7$ /mL に希釈した。試料は攪拌し、5mL を 50mm のペトリ皿(Courtesy Med/Tek, Buffalo Grove, IL)に添加した。照射前に、オーシストの懸濁液の一部を採取し、細胞培養を行い、初期感染能力を測定した。

ペトリ皿の蓋を取り除き、試料を攪拌しながら、低圧若しくは中圧ランプの照射を行った。低圧ランプでは、 $1, 3\text{mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線量を照射し、中圧ランプでは、補正による補正線量 $1, 3\text{mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線量を照射した。

紫外線照射後すぐに、試料の全量を回収し、滅菌試験管の中に入れ、蓋をし、遮光した。照射後のサンプルの一部を回収、細胞培養し、紫外線照射直後の感染能力を測定した。

回復条件

紫外線照射後のサンプルを一部回収後、残りの資料を 2 つのプラスチックペトリ皿(Phoenix Biomedical Products Inc., Mississauga, ON)に分配した。これらのサンプルを 15W の蛍光灯(Agro-Lite, 46cm, Philips-lighting Co., Somerset, NT)を装備した培養器(Innova 4230, Refrigerated Incubator Shaker, New Brunswick Scientific)内にて、常時攪拌しながら培養した。サンプルの表面での光強度は約 $16,900\text{Lux}$ と計測された(Light Meter model LI-189 with Quantum Sensor, LI-COR Bioscience, Lincoln, NE)。サンプルは 3 つの上から吊り下げられたランプと 2 つの横からのランプの照射を行った。片方のサンプルは、光回復性能を調べるため、光に暴露し、もう片方は、暗回復性能を調べるため蓋をした。サンプルは、一般的な配水系にて最低及び最高温度である 5 度及び 25 度にて培養した。培養後のサンプルを無菌にて 120 時間後に取り出し、艦船能力を測定した。

回復のコントロール

光回復能を有する大腸菌(ATCC 11229, Manassas, VA)をコントロールとして用いた。このコントロール実験は光強度が適切であったか、及びペトリ皿や培地が光回復を行えるだけの光を透過したかを調べるために用いた。E. Coli は、C. Parvum と同様のペトリ皿および PBS 溶液にて懸濁させた。E. Coli の懸濁液は、 $10\text{mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線に暴露し、その後、蛍光灯に当て、回復現象が生じるかを確認した。Standard Plate Count 法を用いて E. Coli 数を試験した、

結果

コントロール実験(E. Coli ATCC 11299)では、1 個若しくは 2 個の蛍光灯では光回復は確認されなかったが、3 個の 15W の蛍光灯を照射した場合、光回復が確認された。Fig.1 は E. Coli(ATCC 11299)の 25℃、低圧ランプで $10\text{mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線照射後の光回復能の経時変化を示している。25℃における光回復は蛍光灯照射後 30 分までに明らかとなりであり、240 分後に最大の光回復を見せる。5℃における光回復は蛍光灯照射後 120 分後に明らかとなった。E. coli の暗回復は、見られなかった。

Table1 は、1 若しくは $3\text{mJ}/\text{cm}^2$ の低圧/中圧ランプによる平均不活化率を示している。

低圧ランプの低線量(1mJ/cm²)以外では、3.2log の不活化が可能であった。

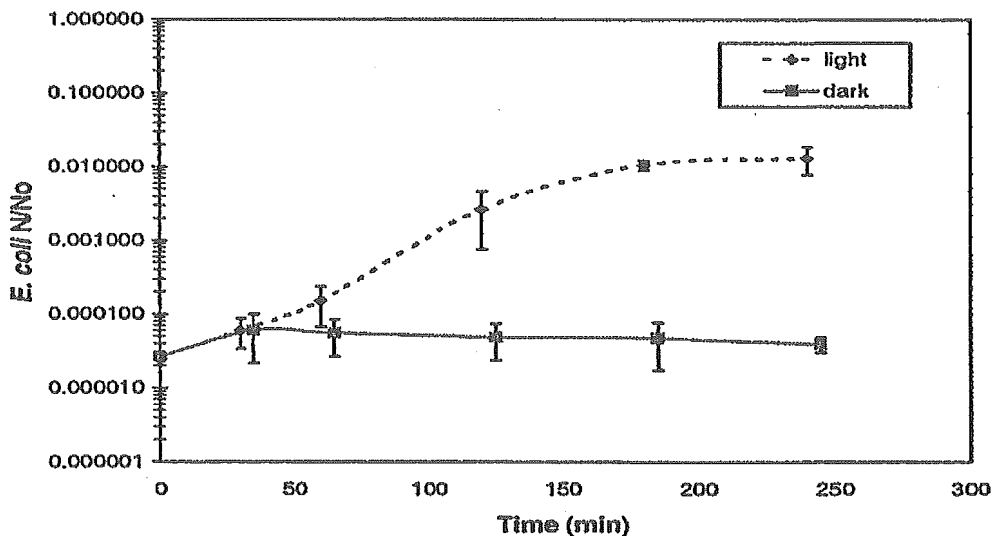


Fig. 1. *E. coli* (ATCC 11229) control for photoreactivation conditions following exposure to LP UV at 10mJ/cm². Error bars represent standard deviations of three replicate experiments.

Table 2 に、低圧ランプによる 1mJ/cm² 紫外線照射若しくは、中圧ランプによる補正を行った線量 1mJ/cm² の紫外線照射後、25℃及び 5℃における光回復及び暗回復性能を示し、同様の試験を 2 回実施し、その標準偏差も併記している。表より分かるように、紫外線照射終了後、不活化率は一定若しくは、わずかに上昇する傾向にあり、光条件/暗条件において、120 時間以内では、回復現象が生じていないことが分かる。

Table3 は、3mJ/cm² の低圧及び中圧ランプでの紫外線照射後の光/暗回復性能を示している。全ての条件で不活化率 3log を満たしており、光条件/暗条件において、120 時間以内では、回復現象が生じていないことが分かる。

Table 2
Effect of light and dark incubation on infectivity of oocysts over time following LP and MP UV irradiation at 1mJ/cm²

Lamp source	Time (h)	Log reduction (±std dev)			
		Incubation at 25°C		Incubation at 5°C	
		Light	Dark	Light	Dark
LP	0	1.5 (0.4)	1.5 (0.4)	1.5 (0.4)	1.5 (0.4)
	24	2.0 (0.7)	1.8 (0.7)	1.9 (0.1)	1.9 (0.1)
	72	2.5 (0.4)	1.7 (1.1)	1.9 (0.1)	1.7 (0.2)
	120	2.1 ^b	2.4 ^b	2.2 (0.2)	1.8 (0.3)
MP ^a	0	≥3.0 (0.3)	≥3.0 (0.3)	3.8 (0.9)	3.8 (0.9)
	24	2.8 (0.0)	≥3.2 (0.0)	3.8 (0.9)	3.4 (0.9)
	72	3.2 (0.0)	3.0 (0.3)	> 3.6 (1.2)	> 3.6 (0.6)
	120	> 3.2 (0.0)	> 3.2 (0.0)	≥3.8 (0.9)	3.6 (0.6)

^aMP doses are weighted.

^bNot averaged, replicate experiment did not include sample point.

Table 3
Effect of light and dark incubation on infectivity of oocysts over time following LP and MP UV irradiation at 3mJ/cm²

Lamp source	Time (h)	Log reduction (±std dev)			
		Incubation at 25°C		Incubation at 5°C	
		Light	Dark	Light	Dark
LP	0	> 3.4 (0.8)	> 3.4 (0.8)	> 3.0 (0.0)	> 3.0 (0.0)
	24	> 3.4 (0.8)	> 3.4 (0.8)	> 3.0 (0.0)	> 3.0 (0.0)
	72	≥3.4 (0.8)	≥3.4 (0.8)	> 3.0 (0.0)	> 3.0 (0.0)
	120	N/A ^b	N/A ^b	> 3.0 (0.0)	> 3.0 (0.0)
MP ^a	0	> 3.2 (0.02)	> 3.2 (0.02)	> 3.8 (0.9)	> 3.8 (0.9)
	24	> 3.2 (0.02)	> 3.2 (0.02)	> 3.8 (0.9)	> 3.8 (0.9)
	72	> 3.2 (0.02)	> 3.2 (0.02)	> 3.8 (0.9)	> 3.8 (0.9)

^aMP doses are weighted.

^bSamples not taken at 120 h.

考察

従来の知見とおり、本実験においても、*C.Parvum* は感染性試験にて評価を行う場合、低線量にて不活化されることが確認された。不活化が生じる線量レベルにおいては、諸説あるが、 $10\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下の線量にて明らかに不活化が確認された。

照射線量が増加するにつれ、不活化率のテーリングが見受けられた。この原因は、本研究における初期生物量が高いためである可能性が考えられる。従来の知見では、低圧ランプよりも中圧ランプの方が不活化効率が高いとの報告があり、Table1 に示すように低線量 ($1\text{mJ}/\text{cm}^2$)において特に顕著であった。この原因は、評価を行う場合に、補正線量を用いたためであると思われる。非補正線量は、補正線量の約 $4/3$ 倍 (Table1 参照)であり、それゆえ、DNA 損傷が大きかったためと思われる。

C.Parvum は低圧ランプの照射後の光/暗条件において、光/暗回復は観察されず、Shin や Oguma、Morita、らの報告と合致する。

中圧ランプ照射による *C.Parvum* の光回復性能に関しては、知見が無かったのだが、本実験条件下では、中圧ランプの紫外線照射による *C.Parvum* の光回復は見受けられなかった。

5°C 及び 25°C において光/暗回復条件で試験をした結果、回復が観察されなかったことで、温度は、回復能に影響しないと思われる。

結論

本研究では、感染性試験を用いて、*C.Parvum* が低圧ランプ及び中圧ランプの紫外線の感受性が高いことが確認された。

HCT-8 細胞を用いた感染性試験によれば、低圧/中圧ランプを紫外線量 1 、 $3\text{mJ}/\text{cm}^2$ で照射し、温度 5°C 、 25°C で 5 日間は、光/暗回復は見られなかった。

本研究における紫外線量 (1 、 $3\text{mJ}/\text{cm}^2$) は、浄水処理で使用する紫外線量 ($16\sim 40\text{mJ}/\text{cm}^2$) より低いので、現在の浄水処理での紫外線処理においても回復減少が生じるとは考えにくい。故に、紫外線装置を設計する際に、回復現象を考慮に入れる必要は無いものと考えられる。

過酢酸(PAA)・UV・オゾンによる都市下水の消毒効率向上
Disinfection efficiency of peracetic acid, UV and ozone after enhanced primary treatment of municipal wastewater

Ronald Gehr ら

要約

モントリオール下水処理場は、SS及びリンの除去のために、物理化学的に向上された処理方式を用いている。本研究の目的は、本処理場から流出する大腸菌である Enterococci, MS-2 coliphage, Clostridium perfringens(CP)を指標菌とした PAA・UV・オゾンによる消毒能力の評価であった。

PAA濃度が6mg/Lを越えた場合は、大腸菌を9,000CFU/100mL以下のレベルまで消毒することができる(※CFU=Colony Forming Units)。Enterococciについても同様の結果が得られた。また、CPにおいては全く反応がなかった。しかしながら、PAA濃度が1.5mg/Lを越えた場合はMS-2を初めの1/10とすることができた。

この流出水は、多くのオゾンが必要とし、また、比較的高いUV照射量が必要であることが予想される。その理由として、高濃度のCOD・鉄・SSをUVによる照射により処理できるからである。これは、以下の物質を形成する。UV20mJ/cm²に対して大腸菌は、1,000CFU/100mL(光回復が起こらないための目標値)以下の指標菌に対し、特徴的な2段階の減少カーブを示す。これに対し、MS-2、CPは直線的に減少する。CPは指標菌の中で、最も耐久性がある指標菌である。オゾン処理に対しては、残留量が測定できる前に不活性化が保持される。オゾンにより、大腸菌は30-50mg/L(もとの1/100の量)まで低減される。MS-2は耐久性が劣るが、CPは大腸菌より耐久性がある。

4種類の指標菌の反応の相違点は、消毒によるものであり、1つの指標菌によるものだけでは不適切であろう。消毒を行うために必要とされる要求量は、採算が合わず、また処理場における早期段階での除去が必要とされる。

1. はじめに

モントリオール下水処理場は、塩化第二鉄を消毒に用いていたが、ケベック州の塩素消毒の禁止条例を受け、他の消毒方法を検討している。

下水処理場からの放流規制値は大腸菌9,000CFU/100mL以下であり、UVによる消毒を行う場合は大腸菌の光回復を考慮し、1,000CFU/100mL以下となっている。しかしながら、病原体に対する様々な消毒過程の性能を予測する方法として大腸菌のような生物が指標菌が適切であるかどうかという懸案事項がある。

本研究により、(1)PAA・UV・オゾンの3種類による消毒方法の評価(2)公衆衛生に対する妥当性、また採算の取れる消毒方法の検討を行う。

2. 消毒方法の背景

2.1 PAA

本研究における3つの消毒方法の中で、PAAはヨーロッパでは依然から使用されていたが、北米では比較的新しい消毒方法である。

2.2 UV

UVは北米において、塩素消毒に替わる一般的な消毒方法である。

2.3 オゾン

オゾンは飲料水の消毒として効果的であるが、下水処理においては維持管理の問題があり、広く使用されていない。

3. 物質と理論

3.1 消毒のための物質

消毒に使用される物質を Table 1 に挙げる。

Table 1 消毒及び消毒に係る分析のための物質

Table 1

Materials for disinfection and analysis of disinfectants

Disinfectant	Reagent/apparatus	Source
Peracetic acid	PAA (12% w/w)	Solvay Interlox, Houston, TX
	Horseradish peroxidase (EC 1.11.1.7, RZ 1.1)	Sigma Chemical Co, St. Louis, MO
	Catalase (EC 1.11.1.6)	Sigma Chemical Co, St. Louis, MO
	ABTS (98%)	Sigma Chemical Co, St. Louis, MO
	Dibasic sodium phosphate	Fisher Scientific Co., Montreal, QC
	Monobasic potassium phosphate	Fisher Scientific Co., Montreal, QC
	Sodium thiosulfate	Fisher Scientific Co., Montreal, QC
	Spectrophotometer	Beckman DU-65
UV	Low pressure mercury lamp collimator Radiometer	International Light, Newburyport, MA
Ozone	OzoTitan™ ozone generator Oxygen feed gas Magnehelic® differential pressure gauge Top-Trak digital gas flow meter AFX™ model H1 high concentration UV-ozone analyser Potassium iodide (ACS reagent) Concentrated sulfuric acid Starch indicator (1%) Potassium indigo trisulfonate for indigo Reagents I and II	Hankin Ozone Systems Ltd., Scarborough, ON MEGS Inc., Ville St. Laurent, QC Dwyer Instruments, Inc., Michigan City, IN Sierra Instruments Inc., Monterey, CA IN USA, Inc., Needham, MA Fisher Scientific, Nepean, ON Anachemia Canada Inc., Montreal, QC Lab Chem Inc., Pittsburgh, PA Sigma Chemical Co, St. Louis, MO

3.2 消毒のための分析手順

3.2.1 PAA

残留 PAA は ABTS のラジカルカチオンの吸光度により測定される。

3.2.2 オゾン

オゾン発生器のオゾン生成割合の定義：オゾン発生器のオゾン生成割合はヨウ素滴定を用いる。

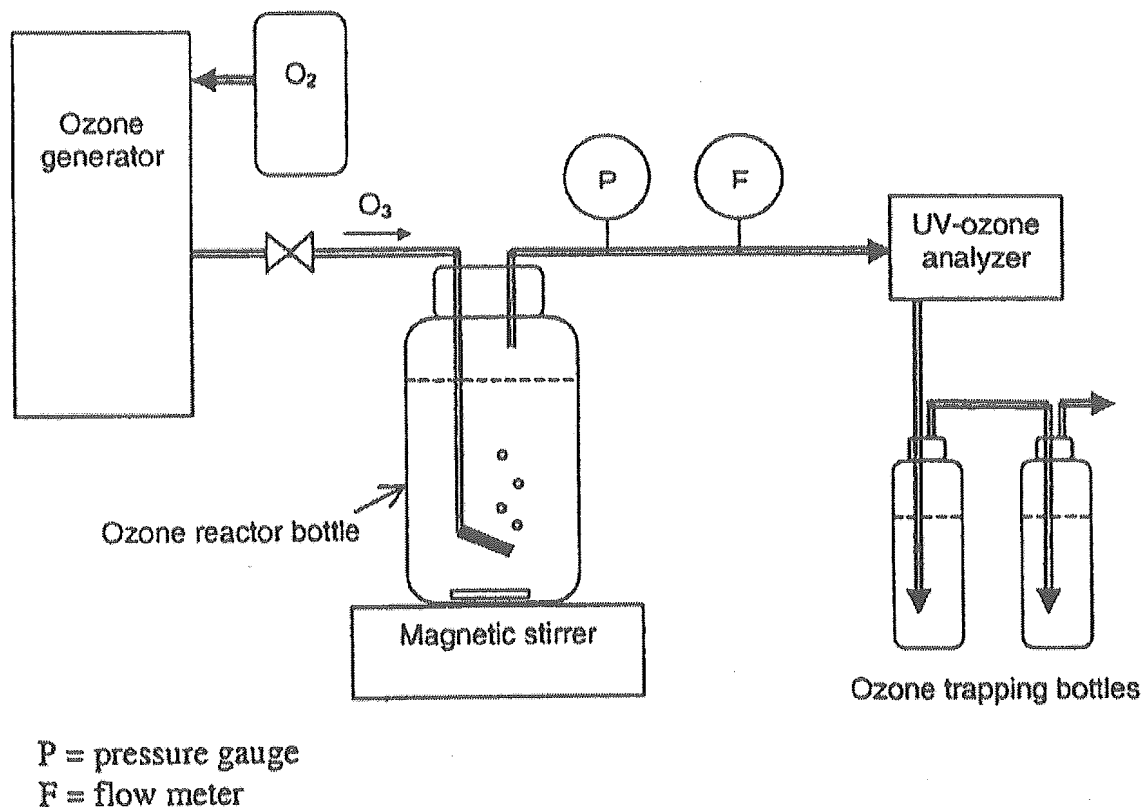


Fig. 1. Diagram of ozone contacting apparatus.

発生したオゾンの流出管は、UV-オゾン検出器に接続される。次のボトルは、保護探知機として流出管から接続される。

3.3 消毒のための実験手順

3.3.1 PAA

PAA 濃度 1.5 mg/L, 3 mg/L, 4.5 mg/L, 6mg/L で実験を行う。

3.3.2 UV

253.7nm の波長で実験を行う。

3.3.3 オゾン

オゾン濃度 0.46L/分とし、5・10・15・30・45 分間オゾンと接触させる。(図1 参照)

3.4 下水分析

ほとんどの下水分析は標準分析による。微量粒子の配分は Lasentic M100 F 粒子システム特徴観測器を用いて分析される。

3.5 細菌による分析

Table2 に挙げる細菌を用いて分析を行った。

Table 2
Microbiological analytical procedures

Microorganisms	Analytical procedures
Fecal coliforms	Membrane filtration (Method 9222D, [34])
Enterococci	Membrane filtration (Method 1600, [37])
<i>Clostridium perfringens</i>	Membrane filtration and m-CP medium [36] incubated in BBL®GasPak (Fisher Co., Mtl, QC) at 44.5°C for 18–24 h
MS-2 coliphage	Single-agar layer procedure with <i>E. coli</i> F ⁺ as host strain; Method 1602 [38]

4. 結果と考察

4.1 処理水の特徴

Figure. 2 に処理場より流出水水質データを示す。

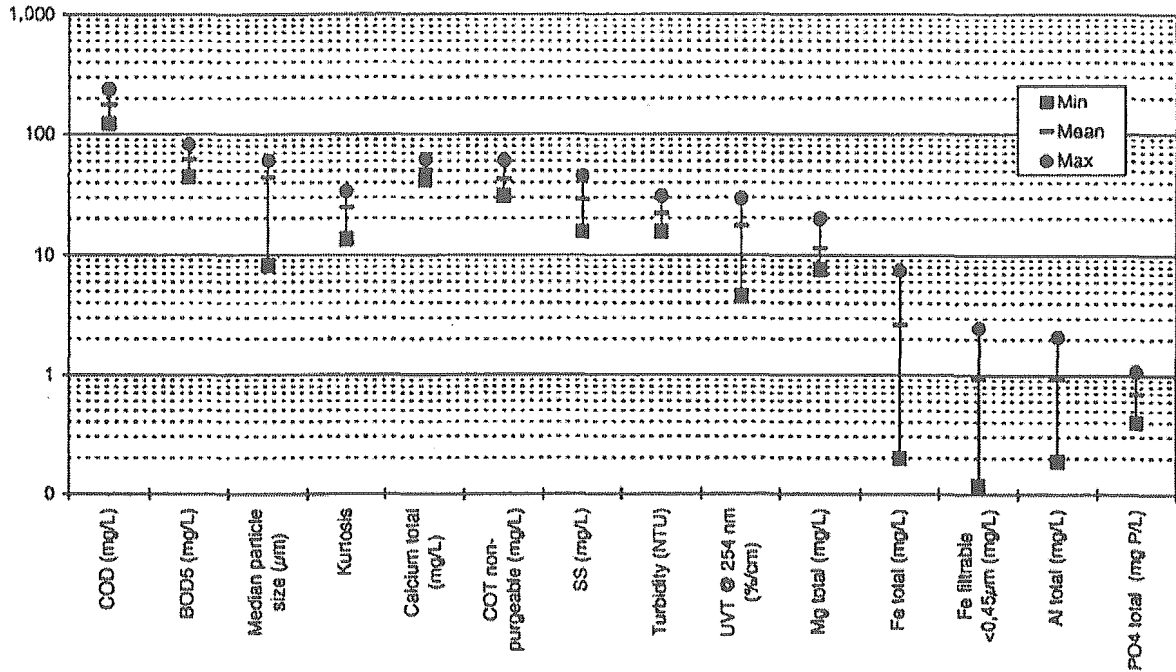


Fig. 2. Summary of effluent quality data.

流出水水質データを見てわかるとおり、本流出水を消毒するのは容易ではない。特に注目する値としてCOD(123-240mg/L), SS(16-45mg/L), 濁度(16-31NTU), 鉄(0.2-7.5mg/L), UV透過率(4.6-29.5)が挙げられる。

4.2 PAA による消毒効果

Figure. 3 に PAA を 1 時間反応させた場合による、濃度別大腸菌の不活性化量を示している。

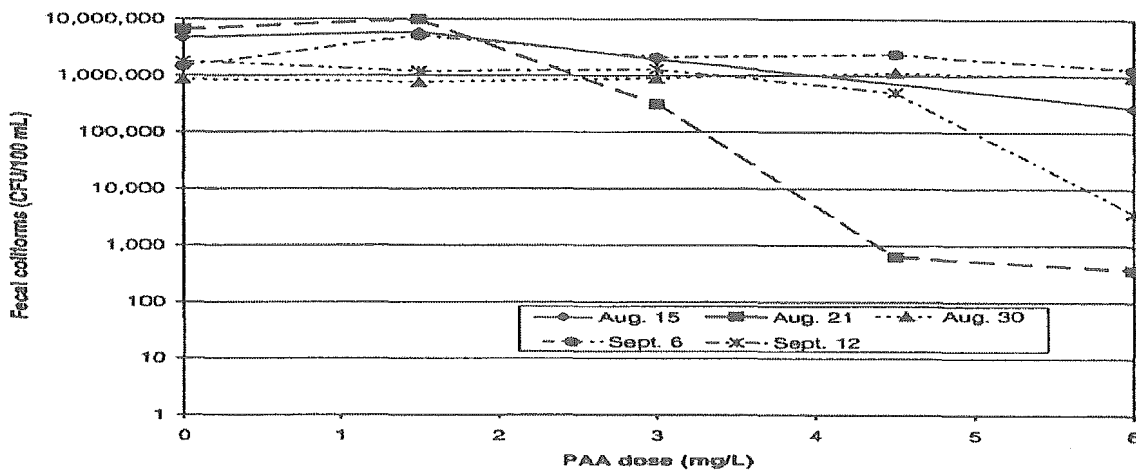


Fig. 3. Fecal coliform inactivation by PAA.

日によって様々な下水水質がある一方、PAA の消毒効果が認められる。Figure. 4に PAA を1時間反応させた場合による、濃度別残留 PAA を示している。

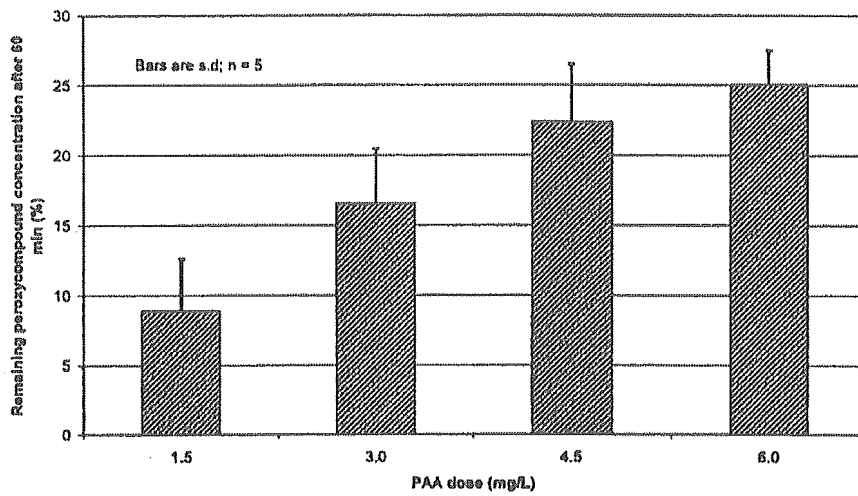


Fig. 4. PAA residuals.

図4 PAA 残留量

大腸菌の目標レベルを 9,000CFU/100mL 以下とした場合、達成した日は濃度 4.5-6.0mg/L で行った場合の2日間 (8月21日, 9月12日) だけであった。

Figure. 5に濃度別 PAA による MS-2 残留量を示す。

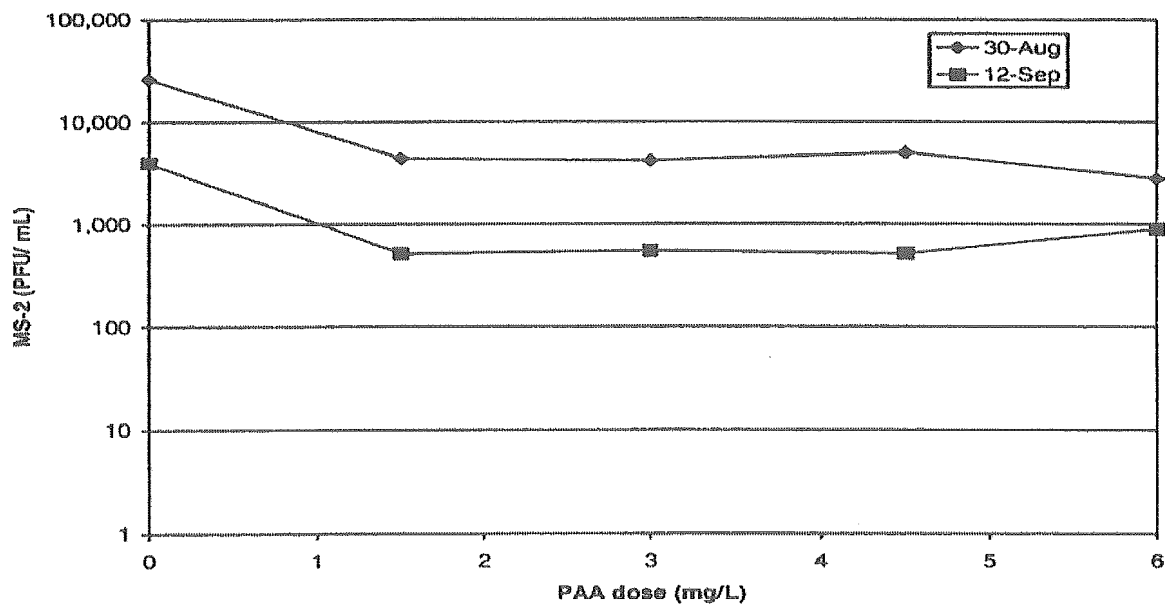


Fig. 5. MS-2 inactivation by PAA.

MS-2 残留量が初めの 1/10 となるような PAA 濃度は 1.5-3.0mg/L であり、PAA を高濃度としても MS-2 の残留量は変化しない。

4.3 UV による消毒効果

Figure. 6 に, UV 照射量における大腸菌残留量を示す。

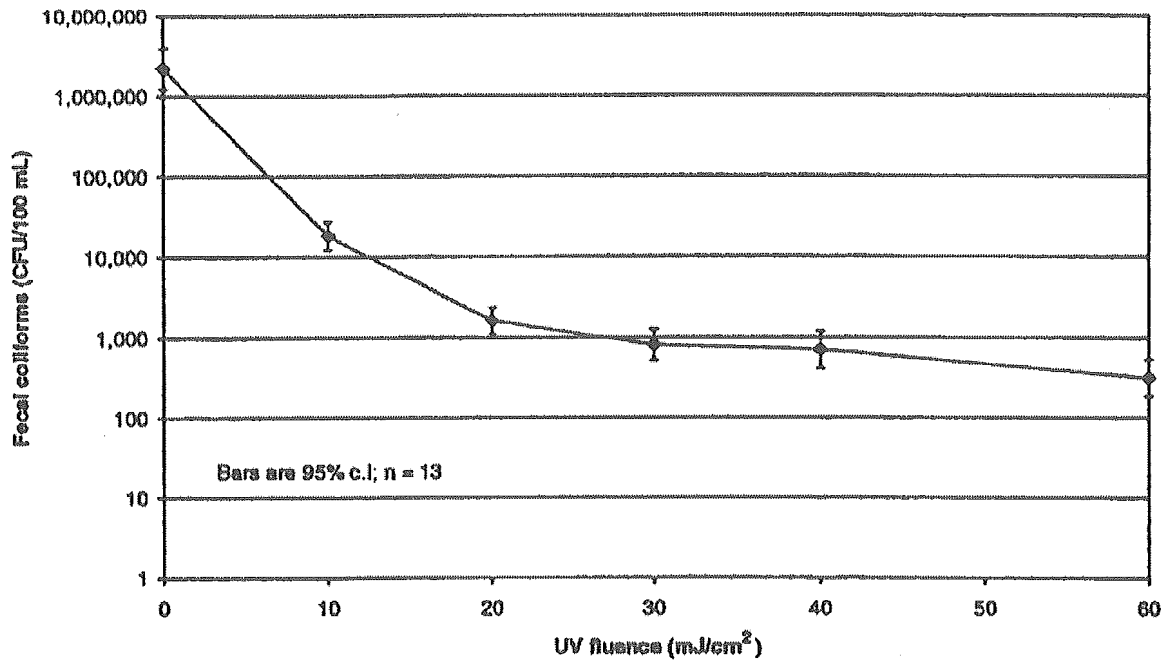


Fig. 6. Fecal coliform inactivation by UV.

Figure. 6 によると, 20mJ/cm²までの低い照射量においても反応することがわかる。

Figure. 7 に UV 照射量における CP の残留量を示す。

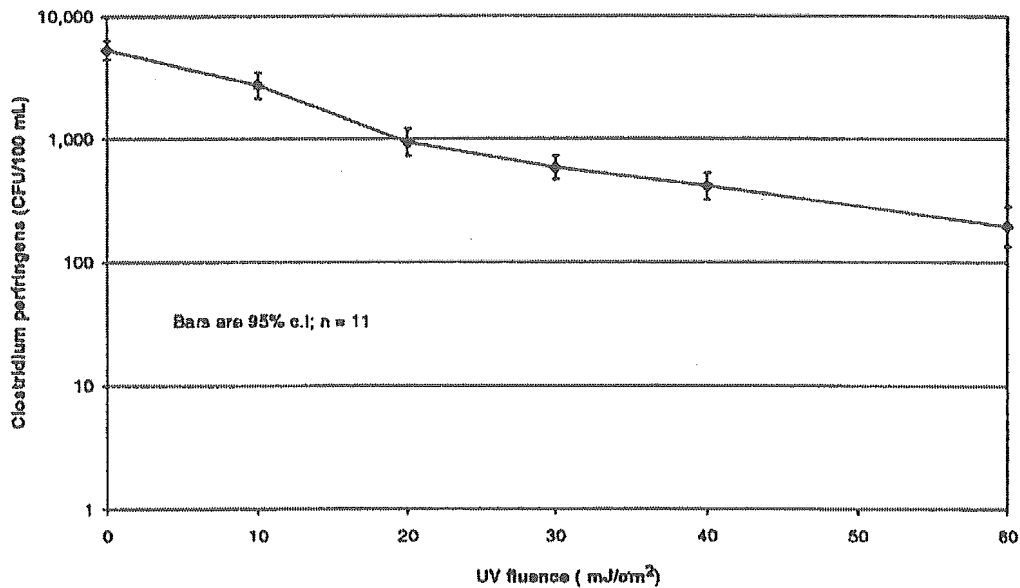


Fig. 7. *Clostridium perfringens* inactivation by UV.

Figure. 7 によると UV 照射量に比例して CP は減少する。初めの 1/10 とするには, 30mJ/cm²以上必要である。

Figure. 8に UV 照射量における CP の残留量を示す

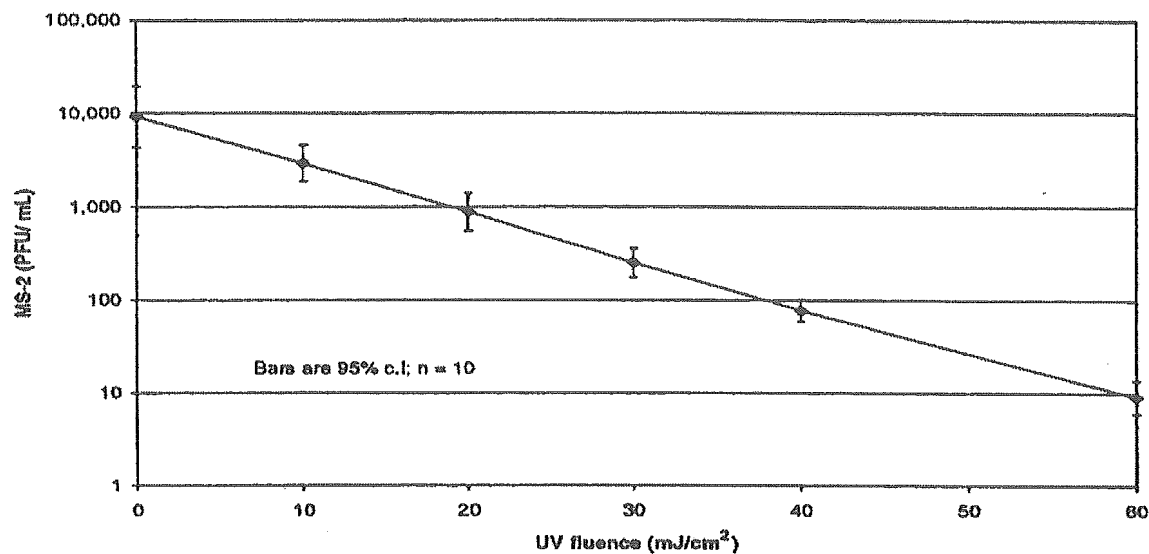


Fig. 8. MS-2 coliphage inactivation by UV.

UV 照射量 10mJ/cm² 毎に MS-2 残量が初めの 1/10 となることがわかる。

4.4 オゾンによる消毒効果

Figure. 9 に経過時間に対するオゾン残留量を示す。

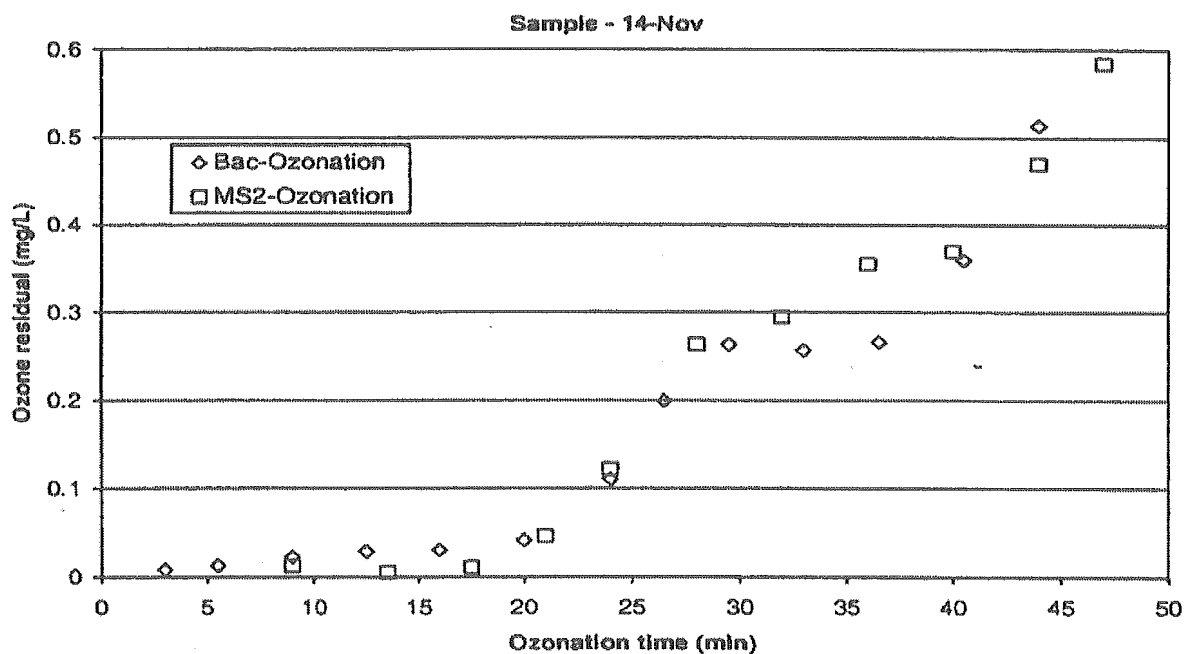
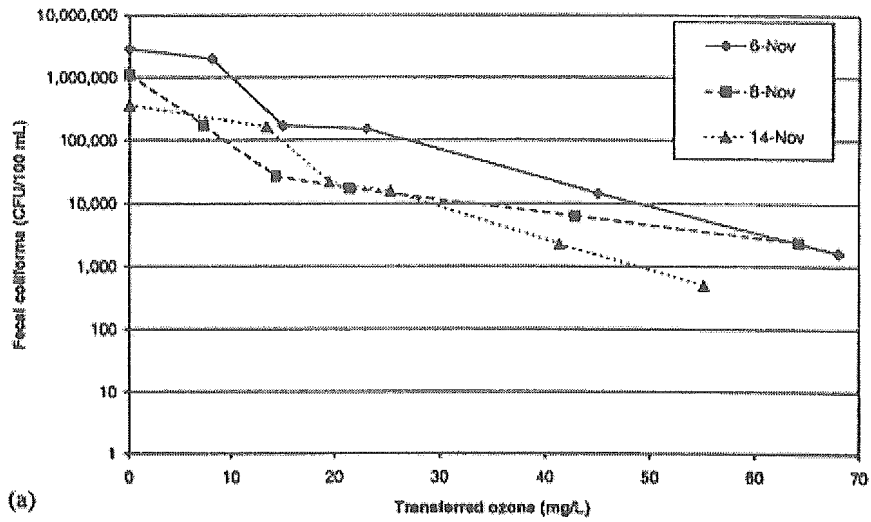
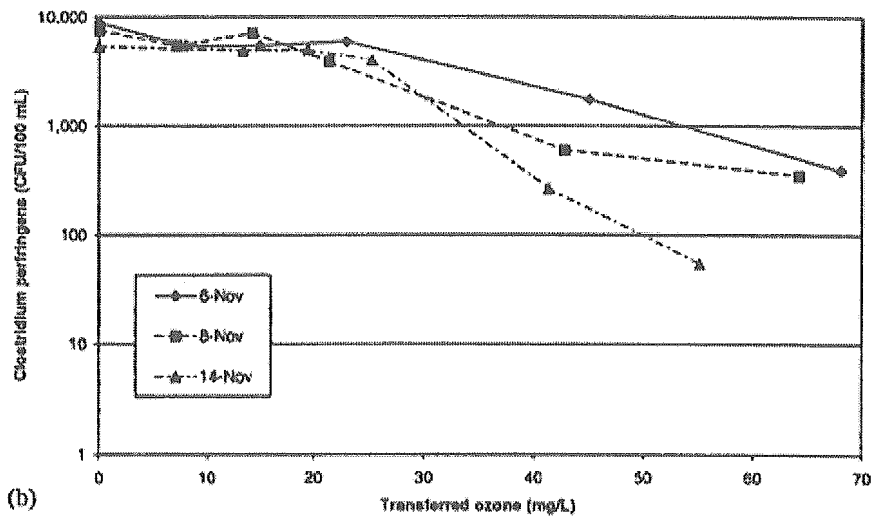


Fig. 9. Development of ozone residuals.

Figure.10 及び Figure.11 にオゾン濃度による指標菌数を示す。大腸菌と CP の残留量の減少形態は似通っている。



(a)



(b)

Fig. 10. (a) Inactivation of fecal coliforms by ozone and (b) inactivation of *C. perfringens* by ozone.

Figure.11 によると、オゾンによる MS-2 の消毒は効果的であると言える。

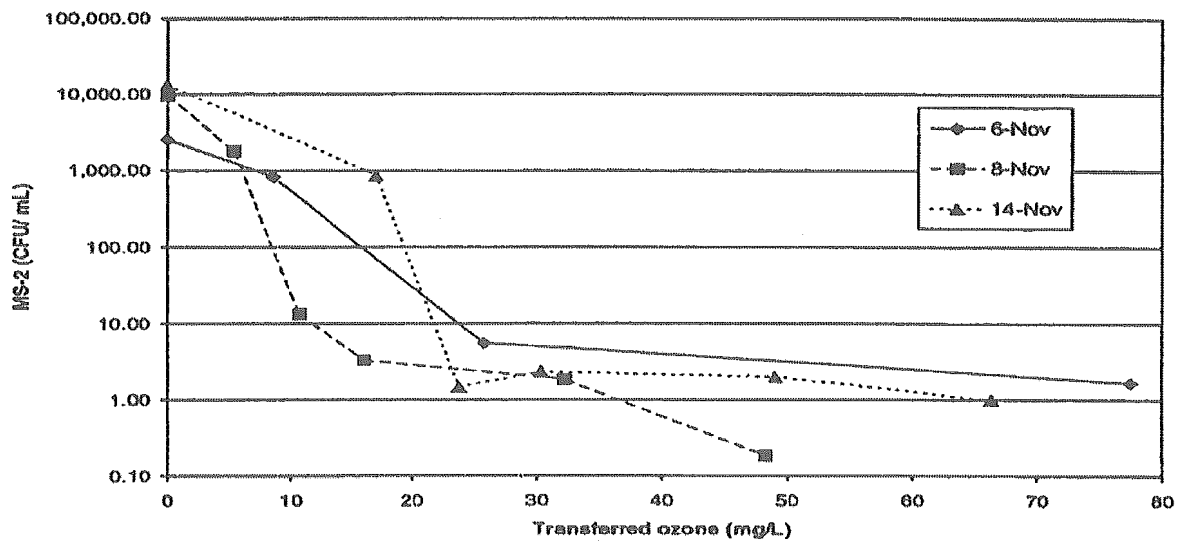


Fig. 11. Inactivation of MS-2 coliphage by ozone.

Table. 3 には、反応速度と Ct におけるオゾン残留量を示す。

Table 3
Ozone residual kinetics data and Ct

Date	Test org.	Time to first appearance of a residual (min)	Slope after first appearance (mg/L.min)	Ct (mg-min/L) after given contact time (min)			Log inactivation after given contact time (min)				
				5-15	30	45	5	10	15	30	45
Nov. 6	FC	21	0.0173	—	0.6	4.8	0	1	1	2	3
Nov. 7	MS-2	20	0.0037	—	0.2	1.3	1	NA	NA	NA	3
Nov. 8	FC	16	0.0157	—	1.6	7	1	2	2	2	3
Nov. 9	MS-2	17	0.0103	—	1	4.4	1	3	4	4	5
Nov. 14	FC	18	0.02	—	1.4	7.3	0.3	1.1	1.2	2.1	2.8
Nov. 15	MS-2	NA	NA	—	NA	NA	1.2	4.0	3.8	3.9	4.1

NA = not available.

オゾン濃度 17mg/L の接触で初めの 1/100 となる。

5. 結論とまとめ

PAA による消毒はモンリオール下水処理場に適していない。大腸菌目標レベルを 9,000CFU/100mL 以下とすると、6mg/L を越える濃度が必要となる。経済的である 1.5-2mg/L を越えており、適切とは言えない。

オゾンの要求濃度は 30mg/L を越えており、経済的な濃度を越えている。

以上の消毒方法と比較し、さらに厳しい大腸菌要求レベルである 1,000CFU/100mL 以下（光回復をしない量）を満たすための UV の照射量は 20mJ/cm² であり、この照射量は経済的である。

パイロットスケールによる中圧紫外線ランプによる臭素酸濃度の影響

Effect of medium-pressure UV irradiation on bromate concentrations in drinking water, a pilot-scale study

Sigrid Peldszus

概要

本研究は、飲料水の中圧ランプによる照射による臭素酸の生成能に関して研究を実施した。2種類の水源からの水に対して $20 \mu\text{g/L}$ の臭素酸を添加し、76L/分のパイロット実験装置にて、最大 718mJ/cm^2 の紫外線を照射した。片方の水では、臭素酸の減少は確認されなかったが、高線量 (696mJ/cm^2) の条件下のもう片方の水では 19% までの臭素酸の除去が確認された。両原水の主な水質の違いは、硝酸濃度 (4 及び 0.1mgN/L) と、DOC (4.1 及び 3.1mgC/L) であった。

実験

実験方法

本研究は 6 つの 1kW 中圧ランプを有する容量 111L の Calgon Carbon 社製の Sentinel™ UV 装置を使用した (Fig2. 参照)。

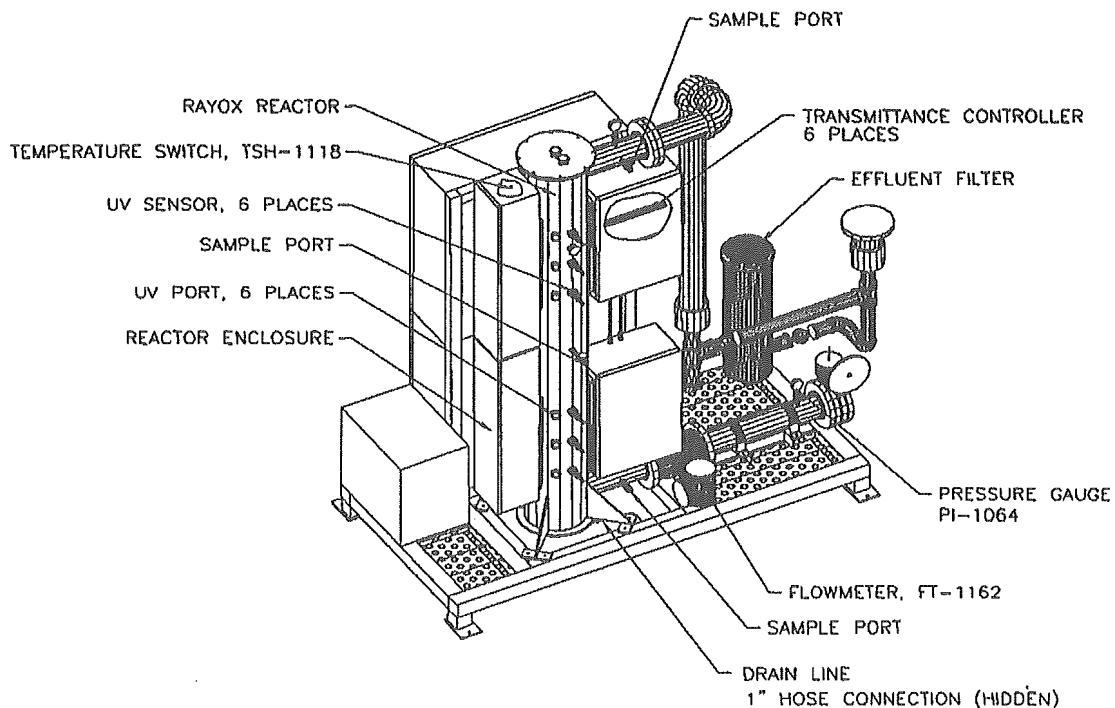


Fig. 2. Calgon Carbon Corporation Sentinel™ pilot-scale UV reactor.

本ランプは低波長側の紫外線の遮断は行っていない。本装置は、Grand 川を原水とする Mannheim Water Treat Plant, Kiechener (Ontario, Canada) に設置した。本施設は、酸化アルミニウムを用いた凝集沈殿の後段にオゾン処理を入れている。試料水はオゾン前段の生物ろ過処理水を使用した。比較検討として、Ottwa 川の水も利用して実験を行った (水質は Table1 参照)。Ottwa にある Britannia water purification plant のろ過直後の水を

用いて実験を行った。本原水の前段では、アルミを用いた凝集沈殿を実施している。緩速攪拌の苗に 2mg/L の前塩素の天下を行っている。

Table 1
Filtered water characteristics

	Mannheim	Britannia
Source	Grand River	Ottawa River
Major impacts	Moderately impacted by agriculture, industry and municipalities	Largely unimpacted with minor logging activities in the upper river
pH ^a	7.4	6.5
Alkalinity	150–180 mg/L as CaCO ₃	7–9 mg/L as CaCO ₃
Turbidity	0.04–0.10 NTU	<0.05 NTU
TOC ^a	3.9–4.7 mg C/L	3.9 mg C/L
DOC	3.6–4.5 mg C/L	2.8–3.4 mg C/L
UV-absorbance ^a (254 nm, <i>d</i> = 1 cm)	0.05 AU	0.05 AU
Bromate ^a	<MRL ^b	<MRL ^b
Bromide ^a	0.05 mg/L	0.01 mg/L
Nitrate ^a	3.8–5.4 mg N/L	0.1–0.4 mg N/L

^aData measured at University of Waterloo.

All other data provided by the Region of Waterloo and the City of Ottawa.

^bMRL: Minimum Reporting Level for bromate 1.1 µg/L.

実験装置では、76L/分の流速で実験を行った。紫外線ランプは、一定の出力値に安定するまで点灯した。その後、臭素酸もしくは臭素酸と臭化物の混合物を添加した、臭化カリウム(ACS 等級、BDH)及び臭化ナトリウム(ACS 等級、Fisher Scientific)を用いて調整した溶液(臭素酸 25mg/L、集荷物 1262mg/L)を装置の数 m 上流より、60ml/分で注入した。スタチックミキサーによる攪拌後、臭素酸及び臭化物はそれぞれ 20 µg/L、1mg/L に調整した。各照射線量毎に原水及び処理水中の臭素酸、臭化物濃度の測定を行った。実際の原水濃度は、想定濃度の 86~114%程度であった。また、紫外線照射なし、試料の添加を行わない場合の臭素酸、臭化物、TOC 濃度も併せて測定した。サンプルは、20mL 及び 40mL のふたをテフロンコーティングしたバイアル瓶を冷所にて保存した。試験室にて、直ちに臭素酸及び臭化物をイオンクロマトグラフィ(Dionex 300)により分析した。本機器による定量下限値は臭素酸が 12 µg/L、臭化物が 1.1 µg/L である。200 及び 1500 µg/L の臭素酸の測定の回収率及び標準偏差は 112±6%、109±5%であり、7.5 及び 30 µg/L の回収率及び標準偏差は 95±10%、91±10%である。TOC は燃焼法により計測した、pH を含む全ての項目は 2 回の計測を行った。

試料注入条件

両原水の臭化物濃度は極低濃度であり、臭素酸は検出されなかった。臭素酸は装置内濃度を 20 µg/L になるように調整した。この濃度はアメリカの基準濃度 10 µg/L と WHO の暫定指針の 25 µg/L の間を取って、決定した。臭素酸単独の添加実験では、臭素酸の除去率のみではなく、紫外線照射後に生成が報告されている臭化物に関しても測定した。また、他の実験系列では、臭素酸 20 µg/L と臭化物 1mg/L をともに注入した。オゾン酸化処理での副生成物である臭素酸は、臭化物より生成し、その濃度はオゾン処理前の臭素酸濃度より高濃度であることが多い。それ故、臭化物と臭素酸に関して同時に紫外線照射する場合、臭素酸のみの実験に比べ、臭素酸を含む原水をオゾン処理した場合の良いモデルとなる。

結果

両条件において、臭素酸と臭化物濃度を原水と処理水の両方を測定し、その平均の値より除去率を計算した。

Fig.3 に示すように、Mannheim 川の処理水では、臭素酸濃度に大きな減少は見られなかった。臭素酸と臭化物を同時に原水に注入した場合も、臭素酸単独で注入した場合とほとんど変わらない。

Fig.4 は、臭素酸のみ単独注入した場合 ($20 \mu\text{g/L}$) の臭素酸及び臭化物の傾向を示している。1mol の臭素酸の光分解より 1mol の臭化物が生成するので、理論的には、臭素酸の除去と同時に臭化物が生成される。しかし、Mannheim の水は平均して $47 \mu\text{g/L}$ の臭化物濃度があるのに対し、臭素酸は検出されていない。原水中の臭化物濃度が非常に高いため、数 $\mu\text{g/L}$ のレベルで臭化物の生成を検出するのは

難しい。にも関わらず、若干ではあるが、臭素酸は減少、臭化物は生成する傾向にある。本実験での流入水の臭化物濃度は $64 \mu\text{g/L}$ であるが、平均は $47 \mu\text{g/L}$ である。本実験では説明されない中間生成物の生成により、マスバランスが取れていない可能性もある。

Fig.5 では、Britannia の水の実験結果を示している。臭化物の有無に関わらず、高紫外線量において、臭化物の濃度が緩やかに減少しているのが確認される。臭素酸単独注入時には、対応して臭化物濃度の上昇が確認された。なお、原水中には臭素酸は検出されなかった。本原水の水では、 696mJ/cm^2 の紫外線量で、最大 19% の臭素酸が除去された。低線量においては Mannheim の水と同程度の除去率である。浄水に適用される 40mJ/cm^2 以下では、Britannia の水でも臭化物の除去は無視できるレベルである。

2 種類の水源の原水により挙動が異なるのは、両原水の水質に起因すると思われる。光

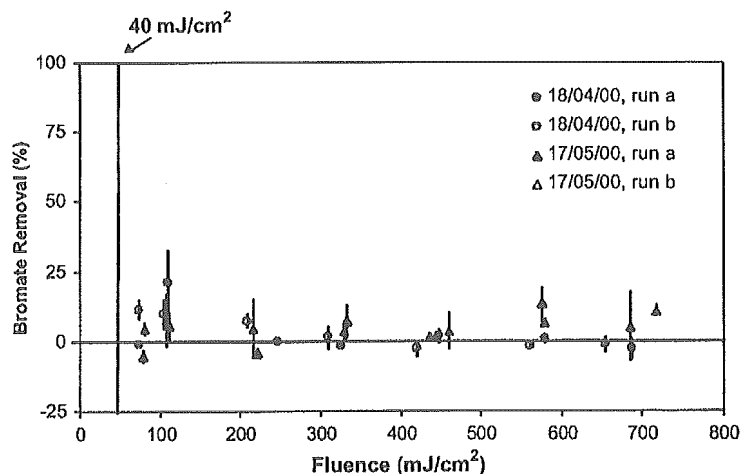


Fig. 3. Bromate removal upon UV treatment with medium-pressure lamps in Mannheim filter effluent (run a: spiked with $20 \mu\text{g/L}$ bromate; run b: spiked with $20 \mu\text{g/L}$ bromate and 1mg/L bromide; vertical lines = $(\text{removal}_{\text{average}}) \pm [(\text{removal}_1) - (\text{removal}_{\text{average}})]$).

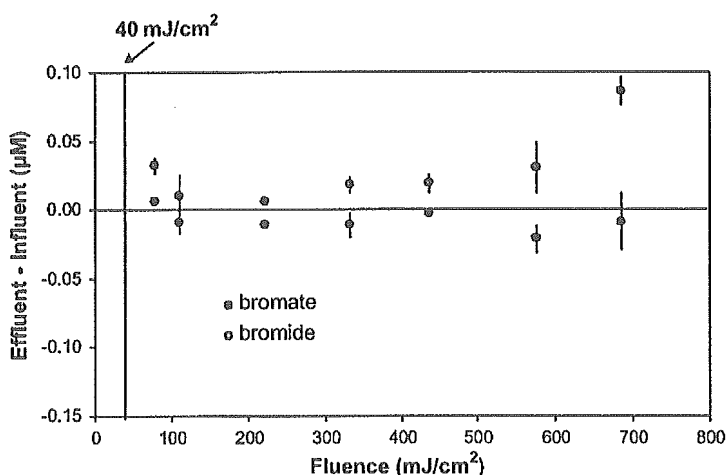


Fig. 4. Behavior of bromate and bromide after UV treatment with medium-pressure lamps in Mannheim filter effluent water (spiked with $20 \mu\text{g/L} = 0.156 \mu\text{M}$ bromate; vertical lines = $(\text{effl.}_{\text{average}} - \text{infl.}_{\text{average}}) \pm [(\text{effl.}_1 - \text{infl.}_1) - (\text{effl.}_{\text{average}} - \text{infl.}_{\text{average}})]$).

分解が生じる際には、臭素酸が直接、紫外線を吸収し、ラジカル反応を生じて臭素酸から臭化物への還元反応が生じる。実際の飲料水では、臭素酸は他の成分による障害を受け、直接の光分解は減少する。硝酸塩や有機物質のような物質と競合しながら、紫外線の吸収を受けることにより、ラジカルの酸化種が生成され、臭化物や臭素の中間生成物が臭素酸に酸化される。このプロセスが間接的光分解である。

よって、紫外線照射による臭素酸の除去は直接的

光分解と、光分解により生じたラジカル種による臭素や臭化物の中間生成物を再酸化したものである。しかし、これらの反応はほとんど知られておらず、解析が難航している。

Mannheim と Britannia の主な特徴を Table 1 に示す。Britannia の水は Mannheim の水に比べ、pH が 6.5 と低くアルカリ度も 9mg CaCO₃/L と低い(Mannheim : pH7.4、アルカリ度 150mg CaCO₃/L)。また DOC も 2.8~3.4mgC/L と少なく、Mannheim では 3.6~4.5mgC/L である。硝酸濃度も 0.1~0.4mgN/L と低く、Mannheim では、3.8~5.4mg N/L である。硝酸による紫外線吸収がないため、Britannia では、臭素酸の除去が確認された。硝酸は亜硝酸へ直接的光分解を行い、これは、低波長域では生じず、中圧紫外線ランプによりのみ生じる。全実験においても、紫外線照射により亜硝酸の生成が確認された。亜硝酸濃度は、原水中の硝酸濃度に由来すると思われるが、Mannheim 197 μg/L に対し、Britannia は 20 μg/L であり、これらは、高紫外線量の際に計測された

さらに、低 DOC であることも、高除去率の一助となっていると思われる。このことは、他文献にもあるように、DOC 存在下では、臭素酸の減少が少なく、臭化物の生成も減少することと一致する。臭素酸よりも、有機物により紫外線が吸収されていると考えれば、説明はつく。結果として、OH ラジカル、¹O₂、過酸化水素当が生じ、臭化物やその他の臭素を含む反応生成物を再酸化する。さらに、炭酸イオンやその他の無機アニオンが OH ラジカル等のスカベンジャーとして作用する。ラジカルの連鎖反応は複雑であるため、臭素酸の光分解反応の全ての原水水質のみからは予測できないが、ベンチスケールやパイロットスケールでの実験が必要である。

結論

本パイロットスケール実験では、二つの異なる水源で中圧紫外線ランプにより臭素酸の除去率に関して実験を行った。詳細は下記のとおりである。

- Mannheim の原水では、718mJ/cm² まで臭素酸は除去されなかった。
- 高紫外線量 (300~696mJ/cm²) で Britannia の水は 19%の臭素酸が除去されたが、低

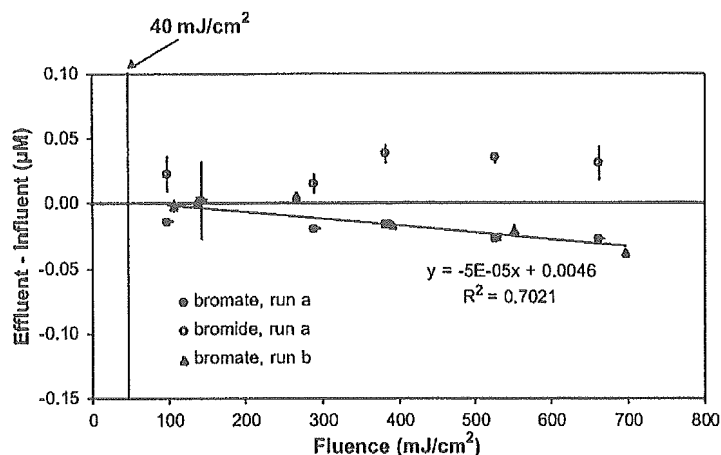


Fig. 5. Behavior of bromate and bromide after UV treatment with medium-pressure lamps in Britannia water (run a: spiked with 20 μg/L=0.156 μM bromate; run b: spiked with 20 μg/L=0.156 μM bromate and 1 mg/L=13 μM bromide; vertical lines = (effl._{average}-infl._{average}) ± [(effl.₁-infl.₁) - (effl._{average}-infl._{average})]).