

地表水を対象とした浄水処理の濁度管理技術を補完する紫外線処理の適用に関する研究

分担研究項目「原水条件および処理効果の検証」

研究分担者 立命館大学 神子直之

研究要旨

実際の浄水場の地表水原水を用い、メンブランフィルターろ過で濁度を変化させ、濁度がどう大腸菌および大腸菌群の紫外線による不活化に作用するのか調べることを目的とした。低圧水銀ランプを光源として用いた回分式による紫外線照射を行い、X-MG メンブランフィルター法による大腸菌および大腸菌群の照射前後の濃度を測定した。その結果、肩およびテーリングは見られず、片対数で直線の不活化曲線になった。大腸菌は大腸菌群よりも紫外線耐性が大きかったが、平均紫外線量で整理するとろ過前後での不活化速度の変化は顕著では無かった。5 μm メンブランフィルターで捕捉される大腸菌、大腸菌群の不活化速度を推定したところ、ろ過前とほぼ同じであった。本研究のような照射時間が比較的長い回分式実験においては、濁度成分は微生物の不活化速度に大きく影響しないことがわかった。

A. 研究目的

地表水を原水として用いている浄水場においては、原水濁度の変動や高速ろ過プロセス等による除濁性能の変動により、紫外線照射槽に流入する水の濁度が一定とならない。そこで本分担課題においては、実際の浄水場の地表水原水を用い、メンブランフィルターろ過で濁度を変化させ、濁度がどう大腸菌および大腸菌群の不活化に作用するのか調べることを目的とした。さらに、原水中の大腸菌および大腸菌群を公称孔径5 μmの膜を通過する菌、膜で捕捉される菌に分け、それぞれの紫外線耐性を比較し、濁質存在下での紫外線照射の効果がどのような機序でなされているのか明らかにすることを目的とした。

B. 研究方法

試料には、地表水を原水とする浄水場の原水を用いた。原水の一部を公称孔径5 μmのメンブランフィルターでろ過し、これも試料として用いた。試料の濁度、254nm吸光度を測定した後、低圧紫外線ランプの中央直下で、スターラーバーを入れて石英ガラスで蓋をした水深6.7cmのフラットシャーレ中で試料に紫外線を照射した。試料

表面における紫外線照度は1.464mW/cm²であった。

大腸菌および大腸菌群の測定には、X-MG メンブランフィルター法を用いた。

（倫理面への配慮）
なし

C. 研究結果

ろ過による水質変化の一例を表1に示す。

表1 ろ過による水質変化

	ろ過前	ろ過後	除去率 (%)
大腸菌濃度 (CFU/100mL)	100	20	80.0
大腸菌群濃度 (CFU/100mL)	9400	3200	66.0
濁度(NTU)	7.3	1.2	83.6
紫外線透過率 (%)	85.5	91.8	—

この結果からわかる通り、公称孔径5 μmのメンブランフィルターでろ過を行うことにより、大腸菌、大腸菌群、濁度のそれぞれが66～84%除去された。このことは、

対象となる微生物の実質の紫外線耐性が濁質の影響を受けないと仮定するのであれば、同じ表面紫外線照度、同じ照射時間では、ろ過後の水のほうが生残率が小さくなることが予想される。

不活化実験を行った結果を Fig.1、2 に示す。

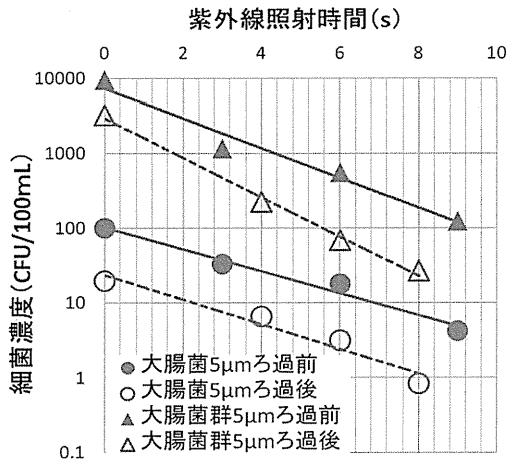


Fig.1 ろ過前後の大腸菌および大腸菌群における紫外線照射時間と細菌濃度の関係

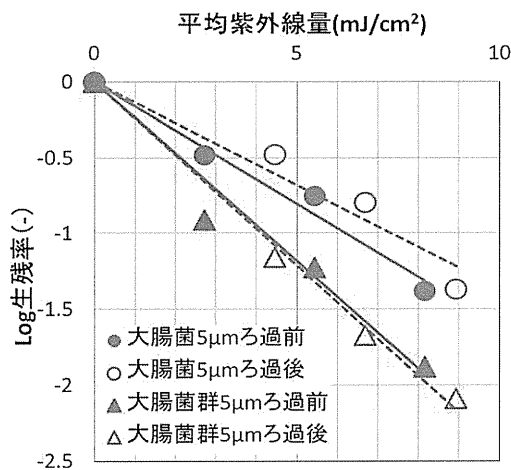


Fig.2 ろ過前後の大腸菌および大腸菌群における平均紫外線量と log 生残率の関係

まず、ここで測定した水における大腸菌および大腸菌群という細菌指標の不活化は、肩を持たない不活化直線で表されることがわかった。また、実験を行った範囲ではテーリングは観察されなかった。

また、Fig.1 でろ過前後の大腸菌、大腸菌群の結果を比較すると、大腸菌と大腸菌群のどちらもろ過後の傾きが大きくなっており、濁度成分の除去によって紫外線照射槽内の平均紫外線量が大きくなっていることと符合する結果である。

Fig.2 における、log 生残率の結果は、大腸菌および大腸菌群のどちらも、平均紫外線量が同じであれば同様の生残率になっていることがわかる。また、今回の実験においては、大腸菌の紫外線耐性は、大腸菌群よりも大きく、不活化されにくい傾向が見られた。

すなわち、試料の吸光度を測定して考慮し、平均紫外線量を用いることで、大腸菌および大腸菌群の log 生残率を概ね予測できることが示された。

D. 考察

ろ過の前後で濁度は減少し、同時に大腸菌および大腸菌群が減少している。ここで減少した理由は濁質に吸着した菌の除去であると推察できる。その場合、濁質に吸着している大腸菌および大腸菌群は濁質の陰になりやすいと考えられ、ろ過で除去された菌の紫外線耐性が透過したものに比べて大きいことが推察された。そこで、下記の式を仮定する。

$$S_{5\mu} = S_{A0} \cdot \exp\left(-\frac{It}{D_A}\right) - S_{B0} \cdot \exp\left(-\frac{It}{D_B}\right)$$

ここで、 S は細菌濃度、 D は不活化速度定数、 It は紫外線量を表し、下付きの文字は、A がろ過前、B がろ過後、 5μ は公称孔径 $5\mu\text{m}$ で捕捉された成分、0 は紫外線照射前の初期値であることを表す。

つまり、ろ過で捕捉された成分における紫外線量 It 照射後の細菌濃度 $S_{5\mu}$ は、ろ過前の試料に紫外線量 It 照射後の細菌濃度からろ過後の試料に紫外線量 It 照射後の細菌濃度を差し引いたものになると仮定する。実験においてろ過前後の D を実測できるので、これを用いて捕捉された成分における生残濃度を算定することができる。この計算の結果を、平均紫外線量に対して大腸菌および大腸菌群の実測値のプロットと同時に Fig.3、4 に示した。

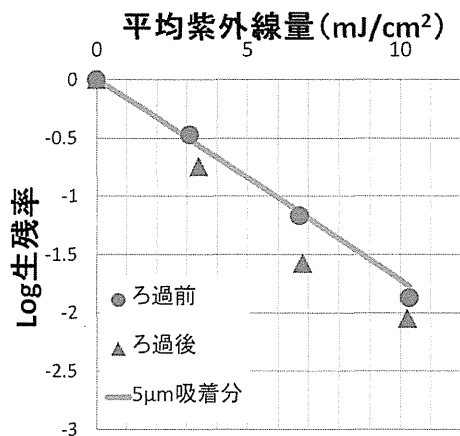


Fig.3 ろ過で除去された大腸菌における平均紫外線量と log 生残率の関係

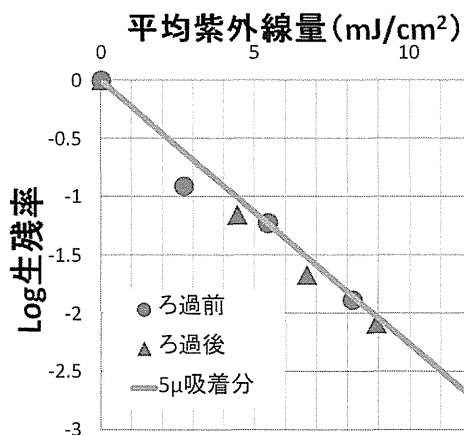


Fig.4 ろ過で除去された大腸菌群における平均紫外線量と log 生残率の関係

これらの結果より、ろ過で除去された大腸菌および大腸菌群における紫外線耐性はほぼ変わらず、濁度成分による防護効果は本実験系においては顕著でないと考えられ、予想と異なる結果となった。

しかし、これが照射時間の長い回分式の系で得られた結果なので差が出ないのか、照射時間が短い流水式の系においても差が出ないのかどうか、今後の課題としたい。

E. 結論

表流水を原水とする浄水場の原水を用い、ろ過による濁度除去、紫外線透過率の上昇、大腸菌と大腸菌群という測定方法の差がどのように不活化効果に影響するのか、

低圧水銀ランプを用いた回分式紫外線照射槽を用いて調べた。

その結果、大腸菌および大腸菌群の不活化プロセスは肩およびテーリングを持たない一次反応的な曲線で表され、平均紫外線量で整理すると、濁度成分の不活化速度への影響は見られなかった。

また、5 μmろ過で捕捉された大腸菌および大腸菌群の不活化速度はろ過前後とほぼ同じであった。濁質による細菌の防護効果は、比較的照射時間の長い回分式においては観察されにくい可能性が示された。

F. 健康危険情報

(総括研究報告書にまとめて記入)

G. 研究発表

1. 論文発表

なし

2. 学会発表

石田晃啓, 神子直之, 小川敬士, 「濁質を含む水に対する紫外線消毒の適用性」, 第49回日本水環境学会年会, p.476, 2015年3月18日, 金沢.

H. 知的財産権の出願・登録状況 (予定を含む)

1. 特許取得

なし

2. 実用新案登録

なし

3. その他

研究要旨

紫外線処理において対象水中の濁度および吸光度は、処理効率へ影響を与える最重要因子として認識されているが、紫外光透過率という単一指標によって評価されている場合が多い。しかしこれでは、懸濁物質による紫外光の散乱特性を含めた評価とはなっていない。そこで本研究では、懸濁物質の吸光特性だけでなく、散乱特性も含めて紫外線処理に与える影響を把握するための指標について検討した。濁度測定法には様々あるが、そのうち可視光透過率のみによる測定値と、散乱光（反射光）も含めた測定方法による値の両者の比を用いて、濁質の散乱特性を評価できるか検討した。そのため人工的なモデル濁質としてカオリン、活性炭およびベントナイトを用いて、各濁質の散乱特性指標値を求め、その指標値と紫外線処理における低減率との相関について調べた結果、透過光方式による濁度値と積分球方式による濁度値の比は処理低減率との間に高い相関があると考えられた。

さらに実際の浄水場の原水試料を用いて、上記の指標および紫外光散乱特性の相関について検証したところ、台風や豪雨後の高濁質時の試料を除けば相関があることが確認できた。今後は高濁質時の試料における指標性の検討を進める必要がある。

A. 研究目的

紫外線処理に影響を与える因子として最重要視されるのは対象水中の懸濁物質による光透過阻害や溶存物質による紫外吸光度であるが、一般的にはその両者の影響を、紫外光の透過率のみによって評価している場合が多い。しかし、これでは懸濁物質による散乱光の影響は無視されており、正確な影響評価とはいえない。本研究では、懸濁物質による影響評価を吸光による減衰だけでなく散乱光を含めて、評価するための指標を提案することを目的とした。

今年度は、水道において一般的に用いられる指標である濁度において、測定原理が異なる方法が複数存在することを利用し、懸濁物質のもつ可視光の散乱特性を示す指標を提案することとした。また、その指標が、紫外光の散乱特性と相関するのか、さらには紫外線処理の低減効果と相関するのかについて、モデル濁質を用いてまずは検討した。さらに実際の浄水場原水を用いてその適応性についても検証した。

B. 研究方法

1) 濁質の散乱特性を把握する指標の検討

一般的に用いられる濁度測定法には、①透過光測定方式、②透過光＋散乱光測定方式、③表面散乱光方式、がある。このうち①透過光測定方式と、②透過光＋散乱光測定方式の2方式において測定される濁度値の比を用いることによって、対象とする懸濁液の持つ可視光（濁度測定に用いられる光）の散乱特性の指標となると考えた。ただし②透過光＋散乱光測定方式において、散乱光の測定方法には、i)90°

散乱光を測定する方式、と ii)積分球式にて測定する方式、とがある。今回は ii)積分球式にて測定する方式を採用することとした。

対象試料の①透過光測定方式による濁度測定には、吸光度計（島津製作所製、UV-2550）を用いて 660 nm の吸光度を測定し、カオリン標準液において検量線を作成することによって測定した。以後、この方法による測定値を透過光式濁度値と呼ぶ。また②-ii)の透過光＋散乱光方式（積分球式測定）には、濁度計（三菱化学株式会社製、SEP-PT-706）を用いて測定した。この測定値は ppm にて表示されるため、カオリン標準液を用いて検量線を作成し、ppm から度への単位換算式を求め、各測定値を度という単位の値として求めた。以後、この方法による測定値を積分球式濁度値と呼ぶ。

各対象試料において、上記①および②-ii)の2方式にて濁度を測定し、その測定値の比を求めることとした。すなわち各試料の濁度測定値を用いて、
$$\text{（積分球式濁度値）} \div \text{（透過光式濁度値）}$$
をもって濁度比とした。

2) 紫外光の散乱特性および紫外線処理の低減効果の把握

懸濁液による散乱の影響も含めた紫外線処理の低減効果を把握するために、分光光度計（島津製作所製、UV-2550）に、積分球式検出器（島津製作所製、ISR-2200）を付加させて測定した。用いた波長は 254 nm とした。この測定値は、試料への入射光の減衰率を入射方向のみでなく、全方向を考慮して測定でき

るため、紫外光の散乱特性が高い懸濁液においては減衰率が低くなる。即ち、散乱光によって生じる紫外線処理の効果も含めた影響評価が可能となると考えられる。本研究では、この測定方式によって得られる紫外吸光度から、紫外線処理の減衰率推定値を求めた。

3) 仮想人工濁液の混合比の算定

上記1) で求めた濁度比を元に、各対象水をカオリン（散乱特性大）と活性炭（散乱特性低）の混合液と想定したときの混合比率を式(1)および式(2)によって求めた。

$$C_{カオリン混合比率} = \frac{\text{対象水の濁度比} - \text{活性炭懸濁液の濁度比}}{1 - \text{活性炭懸濁液の濁度比}} \quad (1)$$

$$\text{活性炭混合比率} = 1 - C_{カオリン混合比率} \quad (2)$$

4) 仮想人工濁液の紫外線処理の減衰率推定値の算定

対象水をカオリンと活性炭の混合溶液と仮定した時の混合比を上記3) に従って求め、その混合比と対象水の濁度値からカオリンおよび活性炭の想定濃度をそれぞれ求め、その濃度における紫外線処理の減衰率推定値を元にして、対象水の紫外線処理の減衰率推定値を算定した。

算定は式(3) および(4) に従って行った。

$$C_{カオリン} = \frac{\text{対象水の濁度 (積分球式)}}{(1 + 1 \text{ mg/L あたりの活性炭濁度}) \times \left(\frac{\text{活性炭混合比率}}{C_{カオリン混合比率}} \right)} \quad (3)$$

$$C_{活性炭} = \frac{\text{活性炭混合比率}}{C_{カオリン混合比率} \times C_{カオリン}} \quad (4)$$

$$A_{推定} = \epsilon_{カオリン} \times C_{カオリン} + \epsilon_{活性炭} \times C_{活性炭} \quad (5)$$

$$X_{対象水} = 1 - 10^{-A_{推定}} \quad (6)$$

$A_{推定}$: 積分球式吸光測定値の推定値

$C_{カオリン}$: 想定カオリン濃度

$C_{活性炭}$: 想定活性炭濃度

$\epsilon_{カオリン}$: 単位量あたりの吸光度値,

$\epsilon_{活性炭}$: 単位量あたりの吸光度値

$X_{対象水}$: 単位量あたりの紫外線処理の推定値

5) 人工濁水を用いた検討

対象試料として、人工的に作成した懸濁液（以後人工濁水と呼ぶ）を用いて、可視光（濁度測定に用いる光）の散乱特性を把握する指標の検討を行った。人工濁水としては、カオリン、活性炭、ベントナイトを純水に懸濁させたものを用いた

カオリン（白陶土）は濁度標準液（和光純薬製）

を希釈した試料を用いた。活性炭は粉末活性炭（和光純薬, 粒径 150 μm 以上 10%, 149~50 μm 20~40%, 49 μm 以下 55~75%）を純水に懸濁させて用いた。ベントナイトはベントナイト試薬（和光純薬, 粒径 3~5 μm ）を純水に懸濁させて用いた。

カオリンと活性炭, どちらも 10 mg/L 懸濁液を調整し, その懸濁液の濁度比を上記1) に従って測定した。次にベントナイト 10 mg/L 懸濁液について濁度比を同様に求めた。その値からベントナイト懸濁液をカオリンおよび活性炭の混合液と想定した場合のそれぞれの混合比を求めた。想定した混合比を元に上記3) に従って, 紫外線消毒効果の減衰率推定値を算定した。ベントナイト懸濁液に関しては, 上記2) に従って, 別途積分球式検出器を用いた吸光度計により, 紫外線消毒効果の減衰率推定値を測定した。この値と前者の算定値を比較し, 算定値が測定値と合致しているか評価した。

6) 浄水場原水を用いた検証

東京近郊の2箇所の浄水場（A 浄水場および B 浄水場）から原水を月に一度の頻度で採水し対象水とした。

それら対象水に対して上記4) に述べたベントナイト懸濁液に行った検討方法と同様の手順にて測定, 解析を行い, 実試料に対しても, 紫外線効果の減衰率推定値が, 濁度測定によって算定できるか検証した。

C. 研究結果

Fig.1 に各試料の濁度を測定し, その濁度比 (=積分球式濁度値/透過光式濁度値) を求めて示した。

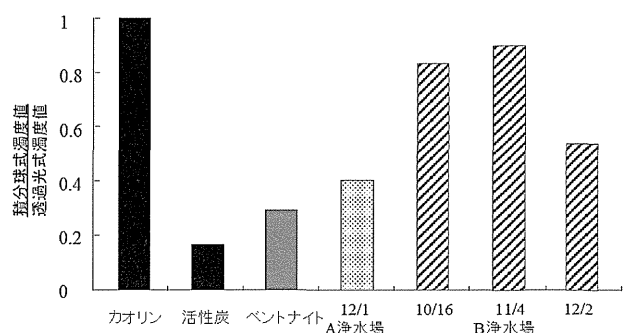


Fig.1 各試料の濁度比 (=積分球式濁度値/透過光式濁度値)

Fig.1 に示されるように, 濁度比はカオリンが最も高い値 (=1) となり, 活性炭が最も低い値となっていた。散乱光が大きいほど, 積分球式濁度値が高く濁度比が高くなると考えられるため, カオリンの散乱特性が非常に高い物質であることがわかった。ま

た活性炭は最も低い濁度比となったことから、散乱特性が非常に低い物質であることがわかった。このことから、高散乱の標準物質としてカオリンを、低散乱の標準物質として活性炭を用いることとした。ベントナイト懸濁液および、各浄水場原水の濁度比は、いずれもカオリンと活性炭の間の値となっていた。従って、ベントナイトおよび浄水場原水では、いずれも標準物質と知ったカオリンと活性炭の混合液と想定することができた。

Fig.2 は各試料をカオリンと活性炭の混合液と想定した場合の混合比を示したものである。想定混合比は Fig.1 に示されるカオリンと活性炭の濁度比、および各試料の濁度比から式 (1) および (2) を用いて求めたものである。

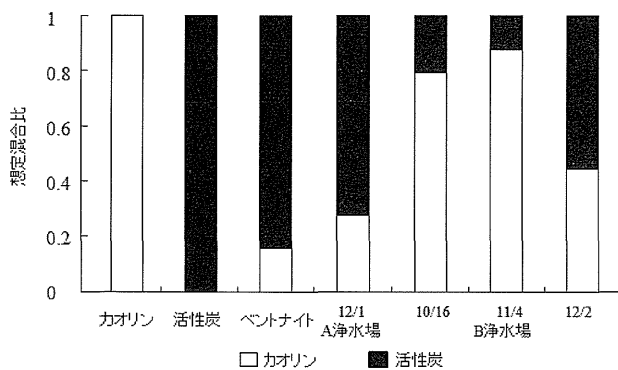


Fig.2 各試料をカオリンおよび活性炭の混合液と想定した場合の想定混合比率

ベントナイトは濁度比が活性炭に近いことから、活性炭の想定混合比率が高い結果となっている。また浄水場原水については、様々な混合比率となっていることがわかった。

D. 考察

濁度比を積分球式濁度値/透過光式濁度値とした場合、散乱光が高い懸濁質の場合は積分球式濁度値が高くなる傾向があり、濁度比は高い値を示すと考えられ、可視光の散乱特性を示す指標となると考えられた。Fig.1 に示されるようにカオリンの濁度比が1と最高値であり、活性炭が約0.2と最低値であった。

Fig.3 はカオリン、ベントナイト、活性炭のそれぞれのデジタルマイクロSCOPE (キーエンス社製, WHX-2000) による観察の結果である。

この写真に示されるようにカオリンは粒子が全て白く見えており、可視光の散乱が高い粒子であると考えられる。一方、活性炭は粒子が全て黒色であり、可視光の散乱が非常に低い粒子であると考えられる。ベントナイトの粒子は、まばらに黒色、もしくは白色以外の有色の粒子が見られることから、散乱があ

るものの、カオリンよりも散乱は置きにくい粒子であることが伺える。濁度比の結果は、マイクロSCOPEで観察された散乱特性を反映したものであり、かつ定量値として示すことが可能となると考えられた。

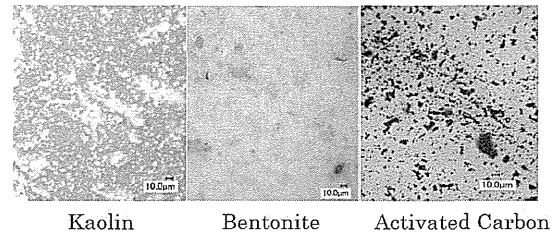


Fig.3 カオリン、ベントナイト、活性炭のマイクロSCOPE観察写真

以上のことから、濁度比が最高値となったカオリンを高散乱の標準物質とし、濁度比が最低値となった活性炭を低散乱の標準物質とすることとした。

ベントナイト混合液や浄水場原水試料においては、全てカオリンと活性炭懸濁液の間の濁度比となっていることから、標準物質としたカオリンと活性炭の混合液と想定し、想定混合比率を求めることができた。

Fig.2 は想定混合比率を示したものであるが、カオリンの比率が高いものは散乱特性が高いことを表す。つまり含まれる濁質は散乱光が多くなり、紫外線消毒処理を考えると、透過光障害の影響もあるが、散乱光によって消毒効果の減衰率が低くなると考えられ、紫外透過率のみで推定される消毒の低減効果が抑えられると考えられる。

Fig.4 はベントナイトおよび浄水場原水試料水の紫外光吸光度を積分球式で測定し、その吸光度から消毒効果の減衰率推定値を求めた値と、濁度比からカオリンと活性炭の想定混合比を求め、その値から紫外線処理における消毒効果の減衰率を算定し、それらの相関を示したものである。

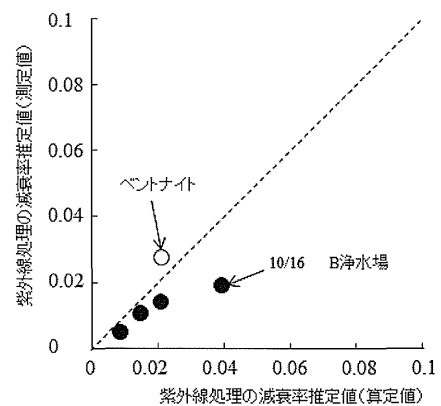


Fig.4 紫外線処理の減衰率推定値の算定値 (横軸) と吸光度測定による測定値 (縦軸) の関係

Fig.4 に示される点線は、算定値と測定値が同じ値となることを示している。つまり、2方式の濁度値による濁度比によって、紫外線処理の減衰率が把握できることを示している。図に示されたように、ベントナイト懸濁液については、算定値と測定値が非常に近い値となっていることがわかる。このことからベントナイト懸濁液においては、2方式の濁度値による濁度比から、紫外線処理の影響をより正確に推定することができたと考えられる。

浄水場原水においては、4採水試料のうち3採水試料は算定値と測定値がほぼ同じであり、ベントナイトと同様に、2方式の濁度測定によって紫外線処理の影響を推定することができた。しかし10/16採水試料（B浄水場）においては、算定値が実測値に比べて高い値となっており、紫外線処理の低減効果を過剰に評価したこととなった。

算定値に比べて測定値が低いということは、可視光の散乱特性よりも紫外光の散乱特性の方が高いことを示している。つまり可視光よりも紫外光が散乱するために、紫外線処理における減衰効果が算定値よりも低くなったと考えられる。このようなケースでは、濁度比を用いて紫外光の散乱を想定して、低減効果を低めに見積もった以上に、低減効果がなかったということであるが、一般的な方法である紫外吸光のみによる低減効果は、かなり過大評価であることを示すともいえる。見方を変えれば、このようなケースでは、紫外吸光のみによる紫外線処理の評価は、かなり安全側の評価となっていることになる。

この採水日（10/16）は台風による豪雨の直後であり、濁度が通常時の1.8~4.7度よりも、18度と比較的高く（いずれも積分球式濁度値）、かつ濁質成分が通常と異なっていたケースであると考えられる。

今後はこのようなケースの濁質の由来や、その他の分析値（例えば粒径分布や組成）との関連性を検討し、適切な評価方法をケースバイケースにて選択できるようにする必要があると考えられる。

E. 結論

- 1) 濁質の可視光散乱特性を、2つの方式による濁度の比（積分球式濁度値／透過光式濁度値）を指標とすることで把握することができた。
- 2) 濁度比を元に、対象試料（ベントナイトおよび浄水場原水）を、カオリンと活性炭の混合液とした場合の想定混合比を求めることができた。
- 3) ベントナイト懸濁液および通常時の浄水場原水においては、2方式の濁度値の濁度比によって、紫外光の散乱特性が推定され、紫外線処理への影響をより正確に推定することができると考えられた。

- 4) 台風などの豪雨時には、通常時と異なる濁質となり、紫外光散乱が可視光散乱に比べて高い濁質となり、紫外線処理の阻害効果は算定値よりも低くなると考えられた。

F. 健康危険情報

特になし

G. 研究発表

1. 論文発表
無し
2. 学会発表
無し

H. 知的財産権の出願・登録状況

1. 特許取得
無し
2. 実用新案登録
無し
3. その他
無し

地表水を対象とした浄水処理の濁度管理技術を補完する 紫外線処理の適用に関する研究

研究分担者 小熊久美子 東京大学大学院工学系研究科

研究要旨：

地表水を原水とする浄水場への紫外線処理導入の可能性を検討するため、都市河川を水源とする浄水場2箇所において、原水、凝集沈澱水（砂ろ過前）、浄水の3試料を月一回の頻度で計7回採水し、総計全42試料について水質を分析した。分析項目として、紫外線処理への影響が大きいとされる濁度、色度、紫外線透過率に着目し、その変動幅を調査した。その結果、原水試料の濁度、色度、紫外線透過率はいずれも変動が大きく、特に台風や降雨直後の試料で突発的に変動した。一方、凝集沈澱水、浄水では台風直後を含むすべての試料で水質が安定し、変動幅は凝集沈澱水、浄水の順に次第に小さくなった。得られた水質データを現行指針の示す地表水以外に対する紫外線処理適用の水質要件（濁度2度以下、色度5度以下、紫外線透過率75%以上）と比較すると、凝集沈澱水では色度5.5度を示した1試料を除く13試料が水質要件を満たし（適合率約93%）、浄水では台風直後を含む14試料すべてが水質要件を満足した。よって、地表水を原水とする浄水場に紫外線処理を導入する場合、紫外線設備を凝集沈澱ろ過後に設置すれば、突発的な水質変動を考慮しても紫外線処理が有効である可能性が示唆された。

A. 研究目的

地表水を原水とする浄水場に紫外線処理を導入する場合、地表水は地下水に比べて濁質等の水質変動の度合いが大きい、との懸念が指摘されている¹⁾。しかしながら、北米では地表水を原水とする施設への紫外線適用が認められており、アメリカとカナダで紫外線処理を導入している浄水施設123箇所を調査した事例²⁾では、地表水（地表水の影響を受ける地下水を含む）を原水とする施設が全体の76%を占め、地下水を原水とする施設よりも導入件数が多かった（表1）。

表1. 北米における紫外線処理を備えた
 浄水施設の原水構成
 （文献²⁾より筆者作成）

	米国	カナダ	計
地下水	12 (19%)	17 (29%)	29 (24%)
地表水	52 (81%)	42 (71%)	94 (76%)
【地表水の内訳】			
地表水影響下の地下水	1	0	1
湖沼	11	20	31
貯水池	13	7	20
河川	22	14	36
河川と湖沼	2	0	2
河川と貯水池	2	1	3
その他	1	0	1
計	64 (100%)	59 (100%)	123 (100%)

これら北米の施設では、原水水質が極めて良好な特例を除き、地表水を原水とする浄水場では凝集、沈殿、ろ過処理の後段に紫外線照射槽を設置することが一般的であり、台風や豪雨等に伴う原水濁度の急上昇など地表水に特徴的な水質変動は、紫外線照射に至る前の処理工程で対応する設計思想が見られる。一方、日本の地表水を水源とする浄水場では、原水および工程水（凝集沈殿後および凝集沈殿ろ過後）の水質変動について、紫外線処理の適用可能性という観点から整理された知見は乏しい。

そこで本研究では、研究期間全体を通じた最終目標として、以下を設定する。

- (1) 地表水への紫外線処理適用において鍵となる水質項目の抽出とその変動幅の整理
- (2) (1)の変動幅における紫外線処理の安定性、すなわち、日々水質変動に対する紫外線処理の頑健性の評価
- (3) (1)(2)をふまえた装置設計や運転管理方法など実務に資する提言

本年度は、上記(1)を研究目的とした。すなわち、地表水を原水とする国内浄水場への紫外線処理導入の可能性を検討するため、注目すべき水質項目を抽出し、それら項目の浄水場原水および処理工程水における変動幅を調査した。

B. 研究方法

1. 注目すべき水質項目の選定

2007年3月に通知された「水道におけるクリプトスポリジウム等対策指針」改訂版³⁾では、水道原水に係るクリプトスポリジウムによる汚染の可能性の程度をレベル1（汚染の可能性は低い）からレベル4（汚染のおそれが高い）の四段階に分類し、各レベルに応じた施設整備、原水等の検査、運転管理、施設整備中の管理等の措置を示している。このうち、現行の指針で紫外線処理の適用が認められているのは、原水中に指標菌（大腸菌又は嫌気性芽胞菌）が検出され、かつ、地表水以外を原水とする場合（レベル3）である。レベル3に該当する施設では、ろ過池出口濁度を0.1度以下に維持するか、紫外線設備を導入することが有効な措置とされている。

同指針では、レベル3に該当する施設において紫外線処理を適用する場合、処理対象とする水が以下 a)~c)の水質を満たすものであることとしている。

- a) 濁度 2 度以下
- b) 色度 5 度以下
- c) 紫外線透過率(253.7nm 付近)が 75% を超えること（紫外線吸光度は 0.125abs./10mm を下回ること）

さらに、鉄分、マンガン、硬度成分によるランプスリーブ表面へのスケール付着を低減する観点から、以下 d)~f)の水質を満たすものが好ましいとされている。

- d) 鉄 0.1 mg/L 以下
- e) 硬度 140 mg/L 以下
- f) マンガン 0.05 mg/L 以下

これらの情報を踏まえ、本研究では、地表水への紫外線適用に際し注目すべき

水質項目として、現行指針で「水質を満たすこと」とされた濁度、色度、紫外線透過率の3項目を重視し、その変動幅を調査することとした。また、現行指針で「水質を満たすことが好ましい」とされた鉄、硬度、マンガンについて、一部の試料について独自に分析したほか、各浄水場の定期水質分析結果の公表値を参照した。

2. 試料採取

都市河川を水源とする浄水場 A、B の 2 施設において、原水、凝集沈澱水（砂ろ過前）、浄水の 3 試料を 2014 年 9 月から 2015 年 3 月の 7 ヶ月間、毎月 1 回の頻度で計 7 回採水し、水質分析に供した。浄水場 A、B とも取水位置における水源河川は A 類型に指定されている。また、両浄水場とも前塩素処理を実施し、その残留塩素が砂ろ過池出口でも検出されていることから、凝集沈澱砂ろ過水（後塩素添加前）と浄水の水質的な違いは実質的に残留塩素濃度の差のみと考えられた。そこで本研究では、凝集沈澱砂ろ過水と同等の水質を示す試料として採取の容易な浄水を対象試料とした。

濁度、色度、紫外線透過率、粒径分布、大腸菌（群）、鉄およびマンガンの測定には、採水試料そのままを供した。溶存有機炭素（Dissolved Organic Carbon, DOC）、三次元励起蛍光マトリックス（Excitation Emission Matrix, EEM）の測定には、採水直後にオンサイトで膜ろ過除菌（孔径 $0.45 \mu\text{m}$ 精密ろ過膜、PTFE 製）した試料を供した。試料はそれぞれ滅菌済みプラスチックボトルに満水を保

って封入し、 4°C に保冷して実験室に輸送し、分析した。

3. 分析項目と方法

濁度および色度は透過光測定法を原理とするデジタル濁色度計（AQUA Doctor WA-PT-4DG、共立理化学研究所）を用い、濁度は 870nm 透過率、色度は 390nm 透過率として定量した。すなわち、単位は濁度、色度とも [度] であった。紫外線透過率は、分光光度計（UH5300、HITACHI）による 254nm 吸光度（ $A_{254}[\text{cm}^{-1}]$ ）を用いて以下の計算式に従い算出した。

$$254\text{nm 透過率} [\%] = 10^{-A_{254}} \times 100$$

溶存有機炭素は全有機炭素計（TOC-L CSH/CPH, Shimadzu）で定量した。溶存有機物組成は励起蛍光マトリックスから推定することとし、蛍光分光光度計（Agilent Cary Eclipse, Agilent）を用いて励起波長 $220\text{-}450\text{nm}$ 、蛍光波長 $230\text{-}600\text{nm}$ において測定した。微粒子の粒径分布は、動的光散乱式ナノトラック粒度分析計（UPA-EX150、日機装、公称定量範囲 $0.8\text{nm} - 6.54\mu\text{m}$ ）により測定した。

鉄およびマンガンの分析には、ポータブル吸光光度計（DR809, HACH）を用いた。原水中の大腸菌（群）濃度は、クロモカルト寒天培地（Merk）を用い、 37°C で一晚培養後に形成した青いコロニーを大腸菌、赤いコロニーと青いコロニーの和を大腸菌群として試験水 1mL あたりのコロニー数（Colony forming unit, CFU）を算定した。

（倫理面への配慮）

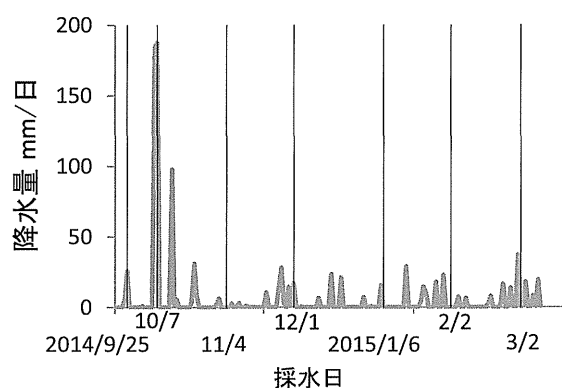
本研究は地表水およびその浄水工程水中に含まれる天然の水質成分を分析したものであるため、倫理面の問題はない。

C. 研究結果

1. 降水量

浄水場上流に位置する最寄りのアメダス観測所を選定し、採水期間中の降水量データ⁴⁾と採水日の関係を整理した。

[浄水場 A]



[浄水場 B]

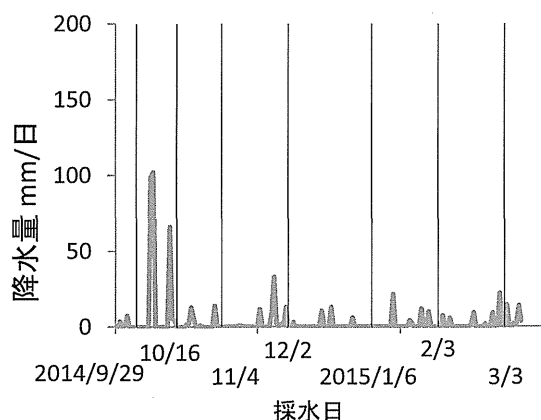


図 1. 浄水場上流のアメダス観測所における日降水量と採水日
(気象庁データ⁴⁾より筆者作成)

10月の採水では、浄水場 A では採水前日から当日にかけて、浄水場 B では採水 2 日前から当日にかけて、それぞれ台風が到来し、ともに水源河川流域に強い降雨があった。また、3 月は、採水 2 日前から前日にかけていずれの浄水場でも上流域でまとまった降雨があった (3 月 1 日の降水量は浄水場 A 上流の観測所で 37mm/日、浄水場 B 上流の観測所で 22mm/日)。その他の採水月にも散発的な降水はあったが、採水 2 日前から当日にかけて 10 月や 3 月に匹敵する降水はなかった。

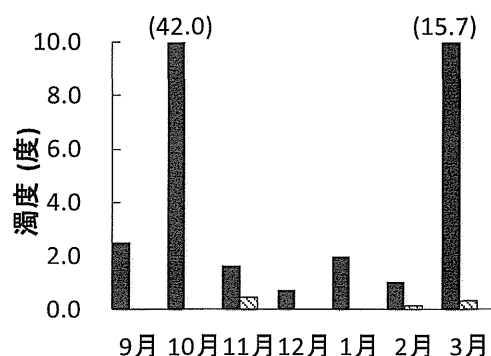
2. 濁度と色度

濁度と色度の全測定データを表 2 (巻末) に、濁度の月ごとの変化を図 2 に、色度の月ごとの変化を図 3 に示す。原水の水質変動が大きく、特に台風と降雨の影響があった 10 月と 3 月に濁度・色度とも著しく高い値を示した。よって、試料ごとの平均値と標準偏差を用いた評価は不適切と判断し、データの分布型に依存しない記述統計量として、最大値・中央値・最小値に注目した。測定値の変動範囲を図 4 および図 5 に示す。なお、図 4、5 における外れ値とは、四分位区間 (全測定値の 25% 値から 75% 値までの範囲、すなわち図中の箱の示す範囲) の 1.5 倍を 75% 値に加算、または 25% 値から減算した値を超過する値または下回る値として統計学的に定義される⁵⁾。この結果、浄水場 A における台風直後の 10 月原水試料の濁度と色度、および浄水場 B の 12 月の凝集沈澱水の色度は外れ値に該当し、特異的な水質と判定された。いずれの浄水場でも、原水の濁度および色度は大きく変

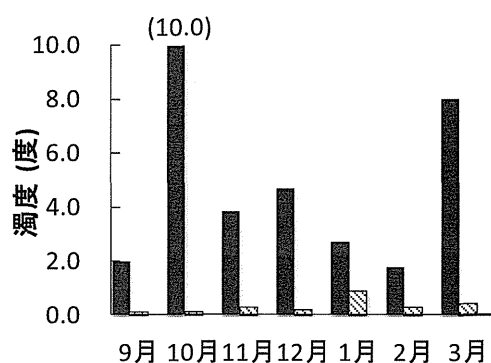
動したものの、凝集沈澱水、浄水と処理工程を経るごとに変動幅が減少し、次第に水質が安定した。

色度が外れ値（5.5 度）となった浄水場 B の 12 月の凝集沈澱水を除く凝集沈澱水、および全ての浄水が、紫外線適用が認められる濁度、色度の要件を満足した。なお、色度が外れ値となった凝集沈澱水については、同日の原水色度が他試料に比べてやや高い傾向にあったものの突出した特徴はなく、色度が平時に比べて高かった理由は不明である。なお、同日に採水した浄水の色度は 0.5 度であり、紫外線処理適用の観点からは十分に低い値であった。

[浄水場 A]



[浄水場 B]

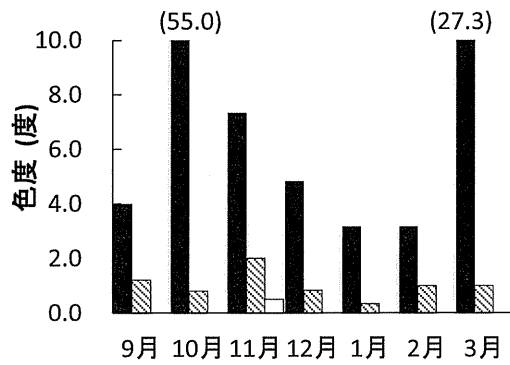


■ 原水 ▨ 凝集沈澱水 □ 浄水

図 2. 浄水場 A、B における濁度の経月変化

(括弧内は濁度 10 度を超過した試料の測定値、浄水は全試料において 0.0 度)

[浄水場 A]



[浄水場 B]

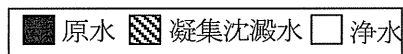
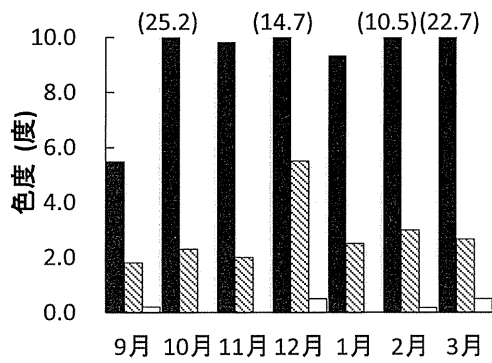


図 3. 浄水場 A、B における色度の経月変化

(括弧内は色度 10 度を超過した試料の測定値)

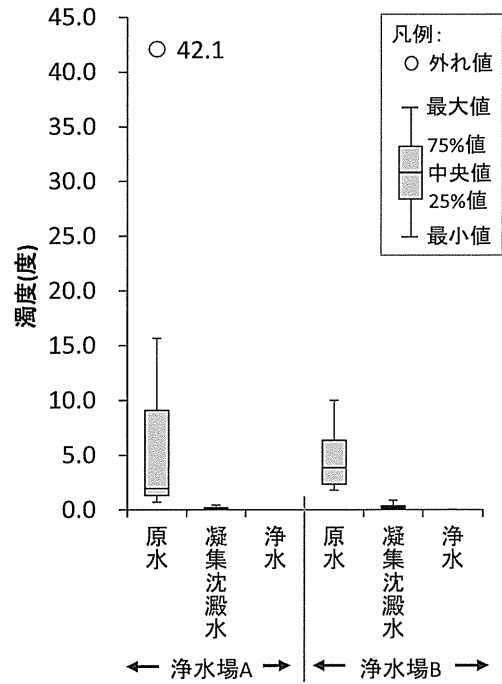


図 4. 濁度の変動

(試料ごとのデータ数 n=7、数値は外れ値)

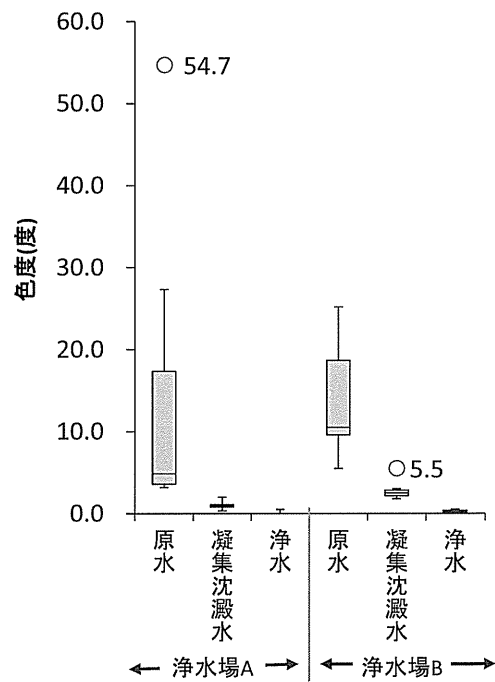


図 5. 色度の変動

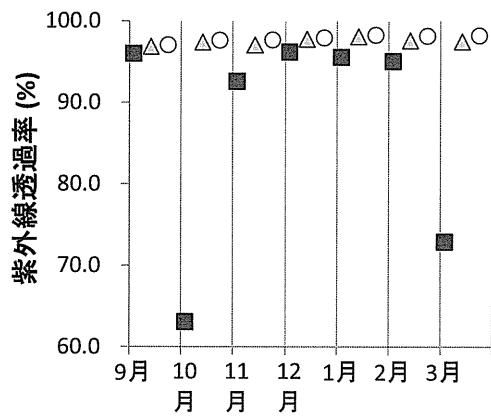
(n=7、数値は外れ値、凡例は図 4 に同じ)

3. 紫外線透過率

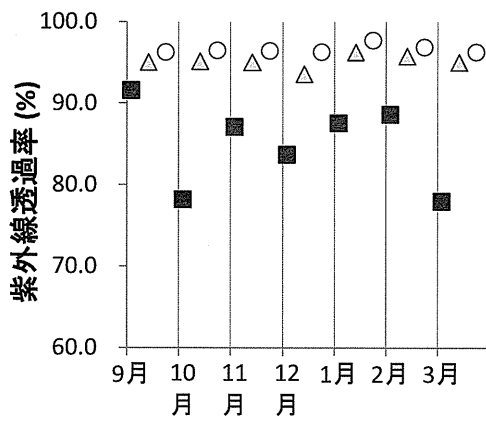
紫外線透過率の全測定結果を表3（巻末）に、月ごとの変化を図6に、変動範囲を図7に示す。

濁度・色度と同様、原水における変動は大きく特に台風直後の10月や降雨後の3月の試料で著しく低い透過率を示した。一方、凝集沈澱水および浄水はすべての試料において透過率93.6%以上を保ち、安定して良好な水質を維持した。紫外線適用可能な水質要件の観点では、すべての試料で紫外線透過率75%以上を満足し、濁度2度、色度5度の指針値に比べて、紫外線透過率75%以上は比較的達成しやすい項目であることが示唆された。

[浄水場 A]



[浄水場 B]



■ 原水 △ 凝集沈澱水 ○ 浄水

図6. 浄水場 A、Bにおける紫外線透過率の経月変化

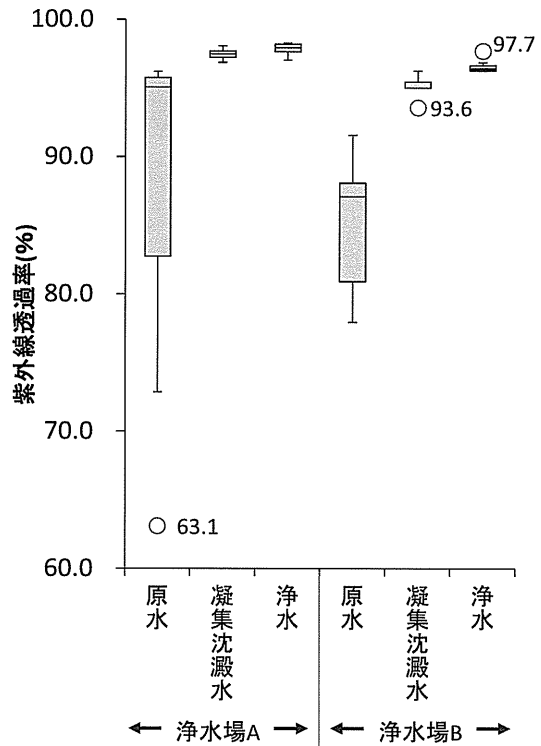
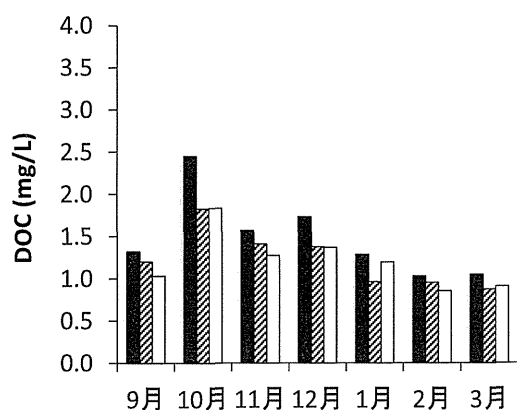


図7. 紫外線透過率の変動 (n=7、数値は外れ値、凡例は図4に同じ)

4. 溶存有機炭素と溶存有機物組成

図8に溶存有機炭素（DOC）濃度の経月変化を示す。いずれの浄水場でも台風直後の10月に高い値を示した。浄水処理に伴い低減したが、濁度や色度に比べて低減率は小さかった。

[浄水場 A]



[浄水場 B]

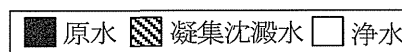
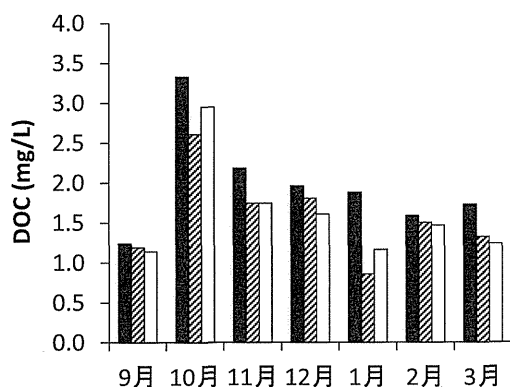


図8. 浄水場 A、B における DOC の経月変化

溶存有機物の質的特性を把握するため、励起蛍光マトリクス（EEM）測定を行った。EEM の領域ごとの成分は既報⁶⁾により概ね図9に従うことが知られている。結果の一例として、図10に浄水場 B の10月から1月の EEM 分析結果を示す。なお、図10の凡例は任意単位 (arbitrary unit, au) であるが、すべての試料についてスケールを固定しており、強度の相対的な大小について試料間の相互比較が可能である。浄水場 B の原水では、フルボ酸様物質、トリプトファン関連物質、フミン酸様物質が卓越していたが、10月11月にはろ過処理によって、12月1月には凝集沈殿処理によって、溶存有機物の多くが除去されたことが分かった。採水月によって浄水工程における除去のタイミングに違いがあったことについて、詳細は不明であるが、凝集沈殿処理での除去率の違いが影響したことから、粒子表面に吸着していた有機物の挙動が関与していた可能性が推察される。

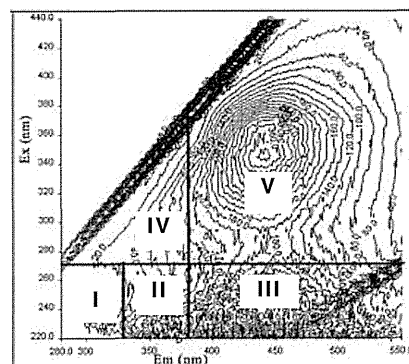


図9. 溶存物質の EEM 出現領域⁶⁾
 I:チロシン関連物質, II:トリプトシン関連物質,
 III:フルボ酸様物質, IV: 溶存微生物産生物質,
 V:フミン酸様物質

図9. 溶存物質の EEM 出現領域⁶⁾

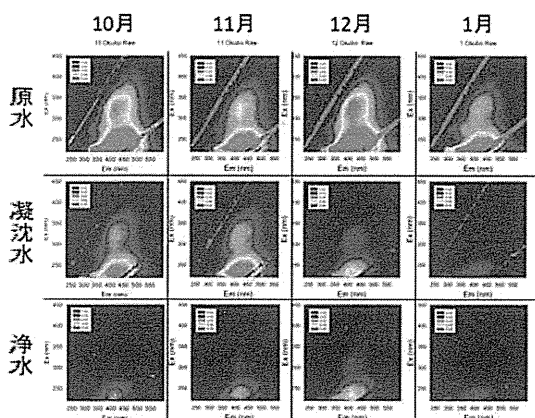


図 10. 浄水場 B における EEM 変化

DOC と EEM を比較すると、DOC 濃度は同等でも EEM 強度が著しく異なる試料が確認された。例えば、11 月と 12 月の凝集沈澱水の DOC は同等であったが、EEM 強度は 11 月で大きかった。また、月別の浄水を比較すると、10 月の DOC は他月に比べて高かったが、10 月の EEM 強度はむしろ他月よりも低かった。すなわち、EEM 測定により、浄水場の処理工程に伴う溶存有機物の質の変化を視覚的に捉えることができた。溶存有機物組成による紫外線処理性への影響は今後の検討課題であるが、EEM 測定がその有用な分析方法となりうることが示された。

5. 粒径分布

およそ 0.8nm ～ $6.54\mu\text{m}$ の粒径をもつ微粒子の粒径分布測定を試みたが、凝集沈澱水および浄水では試料中の粒子総数が少なく、検出に至らなかった。また、原水試料でも測定対象範囲の粒径に該当する粒子の存在量は少なく、粒径の経月推移を明確に捉えることは困難であった。

定性的には、浄水場 B に比べて浄水場 A の原水のほうが粒子径の小さい濁質（ナノスケール粒子）を多く含む傾向が見られた。また、いずれの浄水場でも 10 月の台風直後の試料は粒径分布が径の大きい粒子へシフトする傾向が見られた。

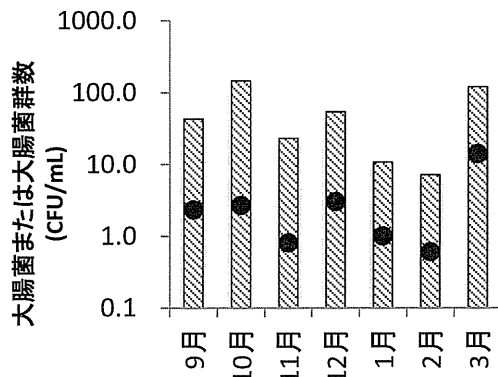
一般に、粒子による紫外線処理への影響を検討した先行研究の多くは粒径数 μm から数十 μm の粒子について調査しており⁷⁻¹⁰、ナノスケール微粒子による紫外線処理性への影響は不明な点が多い。ナノスケール粒子は、微生物を光子から保護し紫外線処理効率を低下させる「遮蔽効果 (shielding effects)」は小さいと推察されるが、紫外線の散乱や反射、微生物の凝集性への影響などを介して間接的に紫外線処理効率に影響する可能性がある。よって、ナノスケール粒子の粒径分布による紫外線処理性への影響について本研究で調査する余地はあるが、本年度の結果から、自然河川水中に含まれるナノスケール粒子は存在量が少なく、それらを用いた微生物不活化実験は困難であることが判明した。今後の研究では、自然河川中の微粒子成分の濃縮、モデル微粒子の添加など、実験設計上の工夫が必要と考えられた。

6. その他の水質項目

原水中の大腸菌および大腸菌群数を図 11 に示す。いずれの浄水場でもすべての原水試料で大腸菌陽性であり、クリプトスポリジウム等対策指針³⁾の定義するレベル 4（原水中に指標菌を検出し地表水を原水とする施設、現行指針ではろ過池出口濁度を 0.1 度以下に維持することが

求められる) に該当することが確認された。大腸菌および大腸菌群濃度は、特に台風直後の10月や降雨直後の3月の試料で高くなる傾向がみられた。

[浄水場 A]



[浄水場 B]

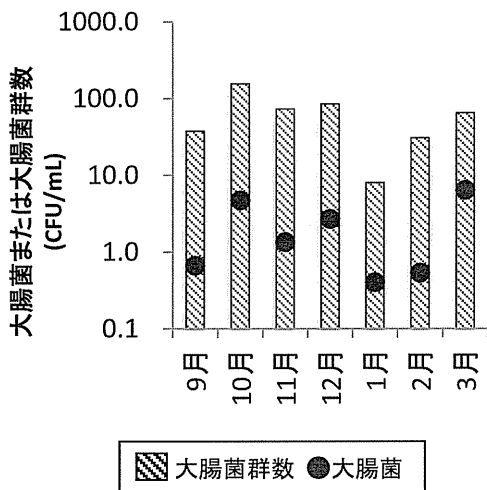


図 11. 浄水場 A、B 原水中の大腸菌および大腸菌群数

鉄およびマンガンについて、いずれの浄水場でも台風直後に採水した10月の原水試料で紫外線適用において好ましいとされる推奨値（鉄 0.1mg/L、マンガン

0.05mg/L）を超過したものの、凝集沈澱水、浄水の全試料で推奨値を下回り、定量下限値（鉄 0.03mg/L、マンガン 0.02mg/L）と同等またはそれ以下で安定的に推移した。

硬度は、浄水場 A の原水試料で最大値 63mg/L、浄水場 B の原水試料で最大値 86mg/L であり、台風や降雨の後でもほぼ一定の値を示した。また、浄水処理工程を経ても原水とほぼ同じ値を示し、紫外線適用における推奨値 140 mg/L を常に下回った。

D. 考察

総じて、原水水質は変動が大きく、特に台風や降雨の後に特異的な水質が観察されることが多かった。一方、凝集沈澱水、浄水と処理が進むに従い水質変動の幅が小さくなり、台風や降雨の直後を含めて安定して良好な水質を維持した。現行の指針が示した紫外線処理適用の水質要件（濁度 2度以下、色度 5度以下、紫外線透過率 75% 以上）と比較すると、凝集沈澱水では色度 5.5度を示した1試料を除く13試料が水質要件を満たし（適合率約93%）、浄水では台風直後を含む14試料すべてが水質要件を満たした（適合率100%）。

紫外線透過率とその他水質項目（濁度、色度、DOC、鉄、マンガン）との関連について、ピアソンの積率相関係数 r を算出した（表 4）。いずれの浄水場でも、また、原水、凝集沈澱水とも、紫外線透過率と相関が最も高いのは色度であった。一方、濁度は、原水試料では紫外線透過率と高い相関を示したものの、凝集沈澱水では相関は

低かった。また、浄水試料では特定の水質項目間に強い相関は見られなかったが、これはいずれの項目も浄水処理に伴い値が低下し、水質が均質化したためと推察された。

表 4. 紫外線透過率との相関係数
(試料ごとのデータ数n=7)

	浄水場 A			浄水場 B		
	原水	凝沈水	浄水	原水	凝沈水	浄水
濁度	0.96	0.48	n. a.	0.96	-0.58	0.27
色度	0.99	0.78	0.18	0.98	0.68	0.50
鉄	0.95	0.64	n. a.	0.69	-0.02	0.16
マンガン	-0.25	0.15	0.01	0.77	0.44	0.14
DOC	0.57	0.32	0.25	0.64	0.41	0.23

n.a.: 算出不可能 (全測定値が0のため)

紫外線透過率とDOCの相関は必ずしも高くなかったが、既述の通り、DOCは同等でも有機物組成の異なる場合があった。浄水場原水中に卓越していたフルボ酸様物質、トリプトファン関連物質、フミン酸様物質のうち、特にフミン質は紫外線吸収率が高いことが知られており、溶存有機物の質(組成)と紫外線透過率の関係について詳細な検討が望まれる。

粒径と紫外線処理性の関係について、粒径の小さいほうが紫外線処理を阻害したとする研究⁸⁾、大きいほうが阻害したとする研究⁹⁾、紫外線照射量によって粒径の影響が異なるとする研究¹⁰⁾が混在する。本研究では、台風や降雨の後に粒径の大きい粒子が増加する傾向を確認したことを踏まえ、降雨等に伴う粒径の変化が紫外線処理性に及ぼす影響について検討する余地がある。

E. 結論

地表水を原水とする浄水場二箇所において、原水、凝集沈澱水(砂ろ過前)、浄水を採水し、水質を分析した結果、以下の結論を得た。

- (1) 原水試料の濁度、色度、紫外線透過率はいずれも変動が大きく、特に台風や降雨直後の試料で水質変動幅が大きかった。
- (2) 凝集沈澱水、浄水では台風直後を含むすべての試料で水質が安定し、変動幅は凝集沈澱水、浄水の順に次第に小さくなった。
- (3) 現行指針の示す地表水以外に対する紫外線処理適用の水質要件(濁度2度以下、色度5度以下、紫外線透過率75%以上)と比較すると、凝集沈澱水では色度5.5度を示した1試料を除く13試料が水質要件を満たし、適合率は約93%であった。また、浄水では台風直後を含む14試料すべてが水質要件を満たした。

以上より、地表水を原水とする浄水場において、紫外線設備を凝集沈澱ろ過後に設置すれば、突発的な水質変動を考慮しても紫外線処理が有効である可能性が示唆された。

(参考文献)

- 1) 厚生労働省パブリックコメント「水道施設の技術的基準を定める省令」の一部改正等に関する意見募集の結果について、平成19年4月。
<http://search.e-gov.go.jp/servlet/Public?ANKENTYPE=3&CLASSNAME=Pcm1090&KID=495060159&OBJCD=&GROUP>

- 2) Harold Wright, David Gaithuma, Mark Health, Chris Schulz, Travis Bogan, Alexander Cabaj, Alois Schmalweiser, Marcia Schmelzer and Janet Finegan-Kelly, 2012, UV disinfection knowledge base, Water Research Foundation, Denver, CO. pp.104-106.
- 3) 厚生労働省、2007、水道水中のクリプトスポリジウム等対策の実施について【健水発第 0330005 号通知】
<http://www.mhlw.go.jp/file/06-Seisakujouhou-10900000-Kenkoukyoku/ks-0330005.pdf>
- 4) 気象庁、過去の気象データ。
<http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/index.php>
- 5) 滝沢智、2004、環境工学系のための数学、pp.14-17、数理工学社。
- 6) Chen W., Westerhoff P., Leenheer J.A. and Booksh K., 2003, Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter, Environmental Science and Technology 37, 5701-571.
- 7) Mamane-Gravetz H. and Linden K.G., 2005, Relationship between physiochemical properties, aggregation and u.v. inactivation of isolated indigenous spores in water. Journal of Applied Microbiology, 98, 351-363.
- 8) McElmurry S., Ingram S., Khalaf N. and Pillai G. 2011. UV Treatment Efficiency for *E. coli* in storm water containing different size fractions of suspended solids. International Water Technology Journal, 1(2), 1-9.
- 9) Walters E., Graml M., Behle C., Müller E. and Horn H., 2014, Influence of Particle Association and Suspended Solids on UV Inactivation of Fecal Indicator Bacteria in an Urban River, Water Air and Soil Pollution, 225:1822
- 10) Kollu K. and Örmeci B., 2012, Effect of particles and bioflocculation on ultraviolet disinfection of *Escherichia coli*, Water Research 46, 750-760.

G. 研究発表

1. 論文発表

該当なし

2. 学会発表

- ・ Mika Koshio, Kumiko Oguma and Satoshi Takizawa, Effects of turbid and dissolved matters in surface water on UV treatment. The 11th International Symposium on Southeast Asian Water Environment. November 26-28, 2014. Asian Institute of Technology, Bangkok, Thailand.

H. 知的財産権の出願・登録状況

1. 特許取得

該当なし

2. 実用新案登録

該当なし

3. その他

該当なし

表 2. 濁度と色度

	濁度(度)						色度(度)					
	浄水場 A			浄水場 B			浄水場 A			浄水場 B		
	原水	凝集 沈殿水	浄水	原水	凝集 沈殿水	浄水	原水	凝集 沈殿水	浄水	原水	凝集 沈殿水	浄水
9 月	2.5	0.1	0.0	2.0	0.1	0.0	4.0	1.2	0.0	5.5	1.8	0.2
10 月	42.1	0.1	0.0	10.0	0.1	0.0	54.7	0.8	0.0	25.2	2.3	0.0
11 月	1.6	0.4	0.0	3.8	0.3	0.0	7.3	2.0	0.5	9.8	2.0	0.0
12 月	0.7	0.0	0.0	4.7	0.2	0.0	4.8	0.8	0.0	14.7	5.5	0.5
1 月	2.0	0.1	0.0	2.7	0.9	0.0	3.2	0.3	0.0	9.3	2.5	0.0
2 月	1.0	0.1	0.0	1.8	0.3	0.0	3.2	1.0	0.0	10.5	3.0	0.2
3 月	15.7	0.3	0.0	8.0	0.4	0.0	27.3	1.0	0.0	22.7	2.7	0.5
平均値	9.4	0.2	0.0	4.7	0.3	0.0	14.9	1.0	0.1	14.0	2.8	0.2
標準偏差	15.4	0.2	0.0	3.2	0.3	0.0	19.5	0.5	0.2	7.4	1.2	0.2
最大値	42.1	0.4	0.0	10.0	0.9	0.0	54.7	2.0	0.5	25.2	5.5	0.5
中央値	2.0	0.1	0.0	3.8	0.3	0.0	4.8	1.0	0.0	10.5	2.5	0.2
最小値	0.7	0.0	0.0	1.8	0.1	0.0	3.2	0.3	0.0	5.5	1.8	0.0

表 3. 紫外線透過率 (%)

	浄水場 A			浄水場 B		
	原水	凝集 沈殿水	浄水	原水	凝集 沈殿水	浄水
9 月	96.0	96.9	97.1	91.6	95.0	96.2
10 月	63.1	97.4	97.6	78.2	95.1	96.5
11 月	92.6	97.1	97.7	87.1	95.0	96.4
12 月	96.2	97.8	97.9	83.7	93.6	96.3
1 月	95.5	98.1	98.3	87.5	96.2	97.7
2 月	95.1	97.6	98.2	88.6	95.8	96.9
3 月	72.9	97.5	98.2	77.9	95.0	96.3
平均値	87.3	97.5	97.9	84.9	95.1	96.6
標準偏差	13.6	0.4	0.4	5.3	0.8	0.5
最大値	96.2	98.1	98.3	91.6	96.2	97.7
中央値	95.1	97.5	97.9	87.1	95.0	96.4
最小値	63.1	96.9	97.1	77.9	93.6	96.2