

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 東京大学先端科学技術研究センター

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、標準粒子を添加し濁度等の水質を調整した試料を用いて微生物不活化実験を行った。粒子の性状（素材、色、大きさ）が不活化効率に及ぼす影響を検討するため、カーボンブラック（CB）粒子（黒、粒径 0.2 μm）、ポリスチレン粒子（白または黒、粒径 0.2 μm または 1.0 μm）を任意の濃度で調整した試験水を用いて、大腸菌および大腸菌ファージ MS2 の不活化特性を調べた。実験の結果、同一の粒径（0.2 μm）と粒子濃度（ 10^{10} 個/mL）で粒子の種類を変えた場合、CB を添加すると不活化率が低下しテーリングが発生した一方、白のポリスチレン粒子を添加すると不活化率が向上し、白の微粒子が高濃度で存在することで紫外線の反射や散乱が生じ不活化に寄与した可能性が示唆された。また、0.2 μm 粒子による影響の程度は大腸菌と MS2 で同等であったが、1.0 μm 粒子の影響は両者で異なる傾向があり、粒子と微生物の相対的なサイズが影響する可能性が示唆された。異なる粒子条件で実施した MS2 の不活化速度定数を比較した結果、濁度 0.5-1.5 度、色度 13 度以上、紫外線透過率 56-70%程度と紫外線処理に不利な条件下でも、粒子添加なしの場合（濁度 0.0 度、色度 0.7 度、紫外線透過率 97%）と不活化速度に有意差はなかった（ANOVA, $p>0.05$ ）。よって、現行の地表水以外への紫外線処理適用要件（濁度 2 度以下、色度 5 度以下、透過率 75%以上）を満たす限り、濁質による処理効率の有意な低下は生じない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、地表水原水の水質変動幅が大きいことや、紫外線阻害物質を含むという懸念が挙げられている（厚生労働省，2007，パブリックコメント¹⁾）。しかしながら、北米では地表水を原水とする施設に積極的に紫外線消毒を導入しており、北米の紫外線を備えた浄水施設 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%を占めた。

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（凝集沈澱後および凝集沈澱ろ過後）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。また、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³⁾、大きいほうが阻害したとする研究⁴⁾、紫外線照射量によって粒径の影響が異なるとする研究⁵⁾が混在し、水中に含まれる粒子特性と紫外線処理性の関係について、知見は十分ではない。

そこで本研究では、研究期間全体の目的を以下とする。

- 1) 地表水由来の浄水場試料の水質特性の把握、及び変動幅の整理
- 2) 濁質粒子の特性（素材や粒径）が紫外線不活化効率に及ぼす影響の調査
- 3) 上記1) 2) を踏まえ、装置設計や運転など実務に資する情報の提供

H26 年度に主に 1) に取り組んだ結果、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⁶⁾、粒径変化が紫外線処理性に及ぼす影響について検討する必要性が示された。そこで H27 年度は、2) を目的として研究を実施した。すなわち、標準粒子を用いて濁度や紫外線透過率を調整した試料を微生物不活化実験に供し、標準粒子の特性（素材、色、サイズ）が不活化特性に及ぼす影響を実験的に調査した。

B. 研究方法

1. 試料の調整

標準粒子として、表 1 を選定した。すなわち、カーボンブラック粒子（黒、0.1-0.2 μm 、Aqua-Black-001、東海カーボン）、ポリスチレン粒子（白、0.2 μm または 1.0 μm 、Polybead® Microspheres、Polyscience 社製；黒、0.2 μm または 1.0 μm 、Polybead® Black Dyed Microspheres、Polyscience 社製）の 5 種とし、粒子の個数濃度（個/mL）で条件を調整した。一部の濃度条件については濁度等の水質分析のみ実施し、微生物試験では採用しなかった。なお、選定した 0.2 μm 、および 1.0 μm の粒径は、H26 年度の成果として報告した台風・降雨直後の地表水系浄水場原水の粒径分布のピークに相当する⁶⁾。

表 1. 採用した標準粒子の種類と濃度

素材	色	略称	公称粒径 (μm)	粒子濃度 (個/mL)		
				10 ¹⁰	10 ⁹	10 ⁸
カーボン ブラック (親水性)	黒	CB	0.12- 0.21	○	○	-
				○	○	-
ポリ スチレン	白	W0.2	0.2	○	○	-
	黒	B0.2		△	○	-
	白	W1.0	1.0	-	○	○
	黒	B1.0		-	△	△

○：微生物試験実施、
△：水質分析実施、微生物試験は実施せず、
-：試験せず

粒径分布はナノトラック粒度分析計（UPA-EX150, NIKISSO）、粒子濃度は Nano sight(LM10, Malvern) で測定した。図 1 に各試料（微生物添加前）の外観を示す。

滅菌済みリン酸緩衝液(1/15 mol/L、pH 7.2) に、いずれかの標準粒子を表 1 にしたがって調整した後、微生物(大腸菌 K12 IFO3301 又は大腸菌ファージ MS2) を添加して試験水とした。表 2 に、微生物添

加後の試験水水質を示す。表 2 における粒子濃度 0 とは、標準粒子を添加せずに微生物のみを添加した試料の水質を示す。紫外線透過率、濁度、色度はいずれも後述する分析方法により測定した。

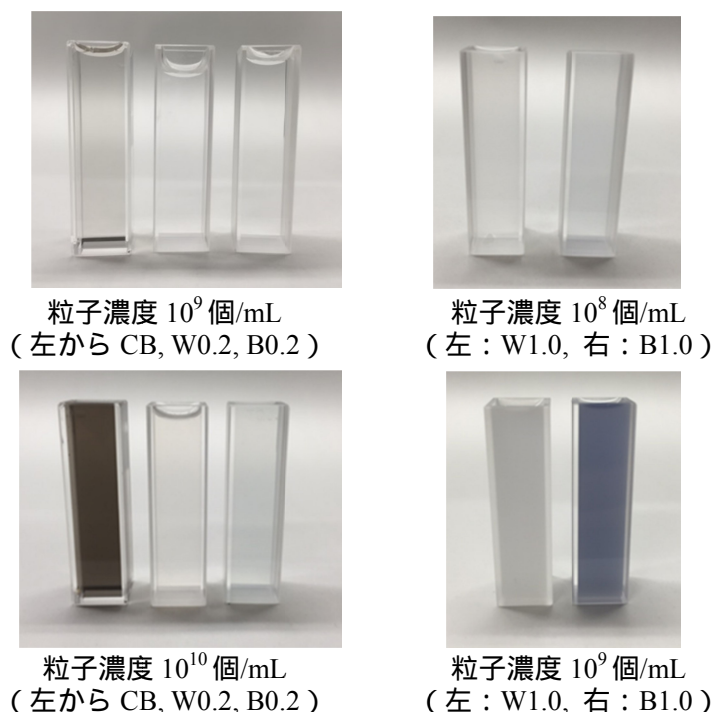


図 1 . 標準粒子添加試料の外観

表 2 . 微生物添加後の試験水の水質

粒子濃度 (個/mL)	紫外線透過率(%)				濁度(度)				色度(度)				
	10 ¹⁰	10 ⁹	10 ⁸	0	10 ¹⁰	10 ⁹	10 ⁸	0	10 ¹⁰	10 ⁹	10 ⁸	0	
大腸菌	CB	1.3	64.0	-		59.9	5.86	-		1640	164	-	
	W0.2	3.7	64.0	-	94.7	32.5	3.48	-	1.69	82.8	12.7	-	0.00
	B0.2	-	68.6	-		-	3.09	-		-	11.8	-	
	W1.0	-	1.2	26.7		-	1820	183		-	50.4	4.13	
MS2	CB	0.4	56.0	-		51.7	1.52	-		1690	169	-	
	W0.2	4.4	69.2	-	97.0	42.9	0.58	-	0.00	69.6	13.8	-	0.74
	B0.2	-	68.7	-		-	1.01	-		-	16.4	-	
	W1.0	-	0.8	38.3		-	1780	185		-	64.5	7.62	

(- : 不活化試験を実施せず)

2. 紫外線照射

試験水 35mL をボルテックスで 2 分間攪拌し粒子や微生物を均質化したのち、内径 85mm のシャーレに入れて攪拌子で混合しながら回分式で照射した。照射は独立して 3 回実施した。光源として低圧水銀ランプ(GL15 ,TOSHIBA)を用い、試料表面の紫外線 (254nm) 線量率を紫外線強度計 (UVR-2 , TOPCON) で 6 回測定し、その平均値を当該試験日の表面線量率とした。実験期間を通じ、表面線量率は概ね $0.275\text{mW}/\text{cm}^2$ であった。Bolton and Linden (2003)⁷⁾に従い、表面線量率に、試験水の吸光による深さ方向の減衰、試料表面での反射、シャーレ表面の線量率分布の各ファクターを考慮して試料内平均線量率を算出した。表面線量率と吸光度は、試験日ごとの測定値を使用した。試料内平均線量率に紫外線照射時間を乗じ、試料内に到達した平均紫外線量を算出した。

3. 分析項目と分析手法

試験水の 254nm 吸光度 ($A_{254}[\text{cm}^{-1}]$) は分光光度計 (UH5300 , 日立) で測定し、紫外線透過率に換算した。濁度と色度は積分球式濁色度計 (WA6000 , 日本電色工業) で測定した。大腸菌 IFO3301 はコロモカルト寒天培地 (Merck 社)、大腸菌ファージ MS2 は大腸菌 K12A/ λ (F+) を宿主とした重層寒天培地で測定し、コロニー形成能 (colony forming unit/mL, 以下 CFU/mL) またはプラーク形成能 (plaque forming unit/mL, 以下 PFU/mL) により生残率を算出した。なお、微生物の初期濃

度は大腸菌で 10^6 CFU/mL、MS2 で 10^7 PFU/mL のオーダーとなるよう調整した。

(倫理面への配慮)

本研究は、正規に購入した微生物純粋株を適切に管理された実験室内で試験に供したものであり、倫理面の問題はない。

C. 研究結果

1. 試験水水質の特徴

表 2 より、不活化実験に供した試料はいずれも紫外線透過率が 75% を下回っており、紫外線消毒には不利な条件であった。W1.0 の濁度は突出して高く、同一の粒子濃度で比較すると、粒子が大きいと濁度は著しく高くなった。色度は、CB が突出して高く、これは外観 (図 1) の印象と整合した。

ここで、H26 年度の成果として報告した、地表水を原水とする浄水場 A, B における原水水質の変動幅 (9 月 - 3 月の毎月 1 回ずつ測定、 $n=7$) を表 3 に示し、試験水の水質を比較する。

表 3 . 地表水を原水とする浄水場原水の水質変動幅 (H26 報告⁶⁾より)

	濁度 (度)		色度 (度)		紫外線透過率 (%)	
	浄水場 A	浄水場 B	浄水場 A	浄水場 B	浄水場 A	浄水場 B
最大値	* 42.10	10.00	* 54.70	25.20	96.2	91.6
75%値	9.08	6.35	17.33	18.67	95.8	88.1
中央値	1.97	3.83	4.83	10.50	95.1	87.1
25%値	1.30	2.35	3.58	9.58	82.7	80.9
最小値	0.70	1.77	3.17	5.50	* 63.1	77.9

(* : 統計的外れ値に相当)

原水水質の変動幅として四分位範囲 (25%値~75%値の範囲)と比較すると、本実験の試験水の濁度は、CB, W0.2, B0.2の 10^9 個/mLは概ね原水水質の四分位範囲に入るが、 10^{10} 個/mLになると高濁度で範囲外に相当した。また、原水色度の変動幅と比較すると、W0.2、B0.2の 10^9 個/mLとW1.0の 10^8 個/mLは概ね四分位範囲に入るが、それ以外は色度が高く範囲外であった。紫外線透過率の変動幅と比較すると、すべての試験水が原水水質の四分位範囲よりも低い透過率に相当し、すなわち紫外線処理にとって不利な条件であることが確認された。

2. 粒子濃度と紫外線透過率の関係

図2に粒子濃度と紫外線透過率の関係を示し、その数値データを表4に示す。紫外線透過率は、粒子原液を段階的にリン酸緩衝液で希釈した試料の紫外線吸光度を測定し、透過率に換算した。図2より、 $0.2\mu\text{m}$ の粒子(CB、W0.2、B0.2)は粒子濃度が $10^9 - 10^{10}$ 個/mLにかけて、 $1.0\mu\text{m}$ の粒子(W1.0、B1.0)は $10^7 - 10^8$ 個/mLにかけて透過率が急低下する閾値が観察された。粒径が同じ粒子は紫外線透過率低下の傾向が類似しており、紫外線透過率の低下に支配的な因子は粒子の素材や色よりも粒径であることが示唆された。

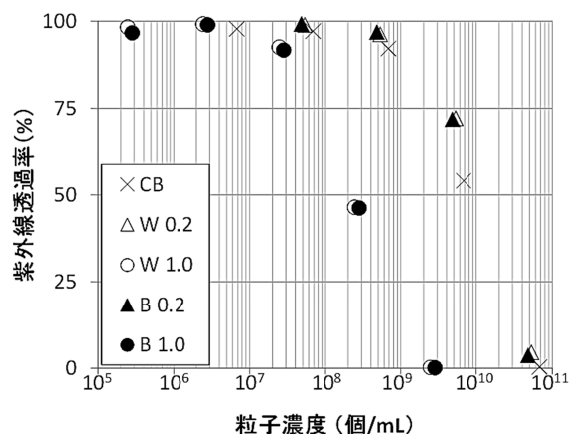


図2. 粒子濃度と紫外線透過率の関係

表4. 各粒子濃度での紫外線透過率(%)

粒子濃度 (個/mL)	CB	W0.2	B0.2	W1.0	B1.0
10^{10}	0.3	4.6	3.7	—	—
10^9	54.1	72.1	71.8	0.1	0.2
10^8	92.0	96.2	96.8	46.1	46.3
10^7	97.1	98.9	99.3	91.6	92.5
10^6	97.7	—	—	98.9	99.1
10^5	—	—	—	96.4	98.2

(- : 測定せず)

3. 不活化実験

図3に大腸菌、図4にMS2の不活化結果を示す。照射は独立して3回実施し(n=3)、プロットはその平均値、エラーバーは最大値と最小値を意味する。いずれの条件でも、大腸菌は肩のある不活化曲線を示し、MS2は一次反動的に不活化された。

図3, 4より、同一粒径($0.2\mu\text{m}$)で粒子を変えた場合の結果を抽出して図5に、同一粒子(ポリスチレン白)で粒径を変えた場合の結果を抽出して図6に、それぞれ示す。

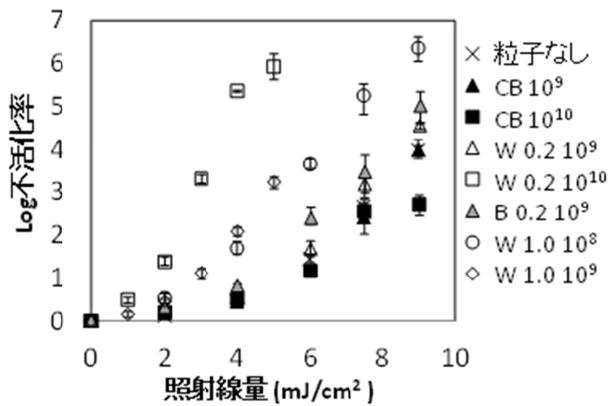


図3. 大腸菌の不活化曲線

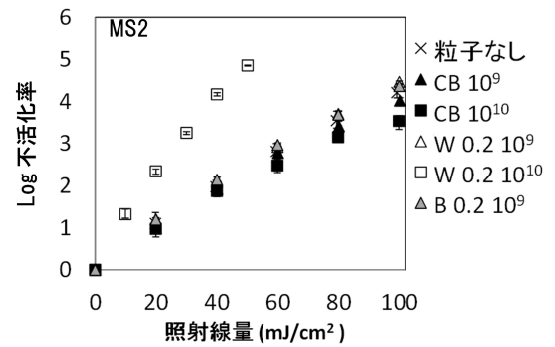
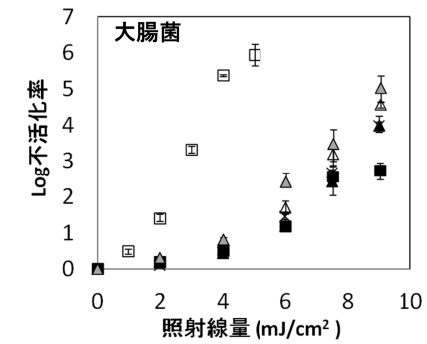


図5. 0.2μm 粒子添加時の不活化曲線

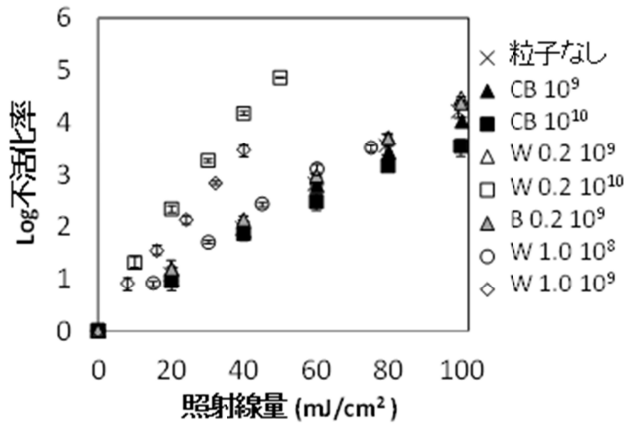


図4. MS2 の不活化曲線

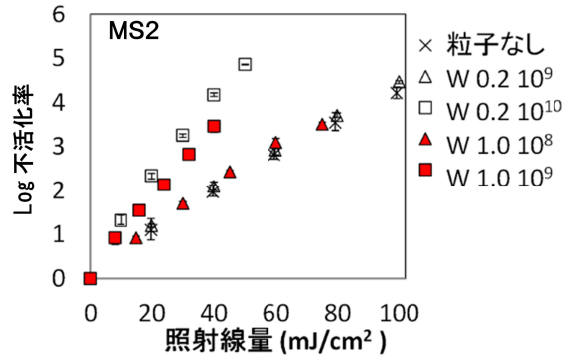
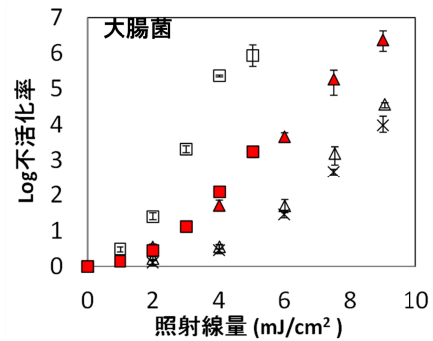


図6. 白色ポリスチレン粒子添加時の不活化曲線

図5より、粒径 $0.2\mu\text{m}$ の 10^9 個/mL では、不活化傾向に粒子の素材や色による差はみられないが、 10^{10} 個/mL では粒子によって顕著に差が現れた。すなわち、CB は粒子により不活化効率が低下とテーリングがみられた一方、W0.2 は粒子により不活化効率が向上した。これら試料の紫外線透過率や濁度に大差はないが、CB の黒色表面が紫外線を吸収した一方、ポリスチレン粒子はCB に比べて紫外線反射率が高いと推定され、反射や散乱が不活化に寄与した可能性が示唆された。次に、図6より、同じ白色ポリスチレンで粒径と濃度が異なる場合を比較すると、実験条件の範囲ではW0.2の 10^{10} 個/mL試料がもっとも不活化効率が高く、概して小さい粒子が高濃度で存在するほど散乱光の寄与が大きい可能性が示唆された。また、 $0.2\mu\text{m}$ 粒子による影響の程度は大腸菌とMS2で同等であったが、 $1.0\mu\text{m}$ 粒子の影響は両者で異なる傾向があり、粒子と微生物の相対的なサイズが影響する可能性が示唆された。大腸菌はおよそ $0.4\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ 程度の桿菌で、MS2はおよそ 27nm の球形ウイルスであり、添加した標準粒子の粒径との比較から検討する余地がある。例えば、大腸菌は散乱光によって、MS2は透過光によって不活化される割合が高いという仮説を立て、検証

することが今後の課題である。

D. 考察

対数直線的に不活化されたMS2について、不活化曲線を最小二乗法で直線回帰し、その傾きを不活化速度定数 k [cm^2/mJ]と定義した。各条件下で独立に3回ずつ照射を繰り返して k を算出し、その平均値の差を一元配置の分散分析 (Analysis of Variance, ANOVA) に供し、Scheffeテストによる多重比較で有意差を判定した。有意水準は5%および1%とした。

表5に、MS2の不活化速度定数 k の平均値($n=3$)を左から小さい順に整理し、併せて、粒子添加なしの条件で得られた k に対する p 値を示す。不活化速度定数 k は、CBが濃度が高いほど小さくなり、白のポリスチレン粒子は濃度が高いほど大きくなった。ANOVAの結果、粒子なしの試料で観察された k 値に比べて、CBの 10^9 個/mL、B0.2の 10^9 個/mL、W0.2の 10^9 個/mL、W1.0の 10^8 個/mLの各試料の k 値は有意差が無かった。一方、CBの 10^{10} 個/mLでは k 値が粒子添加なしに比べて小さく(5%有意)、また、W1.0の 10^9 個/mLとW0.2の 10^{10} 個/mLでは k 値が粒子添加なしに比べて大きかった(1%有意)。粒子添加なしと有意に k 値

表5. MS2の不活化速度定数 k と粒子添加なしに対する有意差検定結果

	CB 10^{10}	CB 10^9	粒子なし	B0.2 10^9	W0.2 10^9	W1.0 10^8	W1.0 10^9	W0.2 10^{10}
k (平均) [cm^2/mJ]	0.036	0.040	0.042	0.043	0.044	0.047	0.084	0.097
「粒子なし」との p 値	.020*	.955	-	.999	.970	.125	.000**	.000**

(繰り返し回数 $n=3$, * : 5%有意、** : 1%有意)

が異なる条件は、濁度 42 度以上、色度 64 度以上、透過率 5%以下の極端な条件に相当した。一方、粒径 0.2 μ m 粒子を 10⁹ 個/mL オーダーで添加した試料は、濁度 0.5-1.5 度、色度 13 度以上、紫外線透過率 56-70%程度と紫外線処理に不利な条件に相当するにもかかわらず、粒子添加なしの場合(濁度 0.0 度、色度 0.7 度、紫外線透過率 97%)と不活化速度に有意差はなかった。特に、CB の 10⁹ 個/mL 試料は、色度 169 度と著しく高いにもかかわらず、粒子なしと有意差は無かった。よって、現行の地表水以外への紫外線処理適用要件(濁度 2 度以下、色度 5 度以下、透過率 75%以上)を満たす限り、濁質による処理効率の有意な低下は生じない可能性が示唆された。

E. 結論

素材、色、粒径の異なる標準粒子を任意濃度で添加した試料について、濁度、色度、紫外線透過率の変化を分析した。また、標準粒子試料に大腸菌または大腸菌ファージ MS2 を添加し、紫外線不活化実験を行った。その結果、以下の結論を得た。

(1) 粒子濃度と紫外線透過率の関係について、0.2 μ m の粒子は粒子濃度 10⁹ - 10¹⁰ 個/mL にかけて、1.0 μ m の粒子は 10⁷ - 10⁸ 個/mL にかけて、紫外線透過率が急低下する閾値が観察された。粒径が同じ粒子は紫外線透過率低下の傾向が類似しており、紫外線透過率の低下に支配的な因子は粒子の素材や

色よりも粒径であることが示唆された。

(2) カーボンブラック粒子(粒径 0.1 - 0.2 μ m)を添加すると微生物不活化効率が低下した一方、白色ポリスチレン粒子(粒径 0.2 μ m)を添加すると不活化効率が向上した。ポリスチレン粒子は紫外線反射率が高く、反射光や散乱光が不活化に寄与したものと推定された。

(3) 粒径 0.2 μ m の粒子による不活化効率への影響の程度は大腸菌と MS2 で同等であったが、粒径 1.0 μ m の粒子の影響は両者で異なる傾向があり、粒子と微生物の相対的なサイズが不活化効率に影響する可能性が示唆された。

(4) 異なる粒子条件で実施した MS2 の不活化速度定数を比較した結果、濁度 0.5-1.5 度、色度 13 度以上、紫外線透過率 56-70%程度と紫外線処理に不利な条件下でも、粒子添加なしの場合と不活化速度に有意差はなかった(ANOVA, $p > 0.05$)。よって、現行の地表水以外への紫外線処理適用要件を満たす限り、濁質による処理効率の有意な低下は生じない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?AN>

KENTYPE=3&CLASSNAME=Pcm1090
&KID=495060159&OBJCD=&GROUP

Bench-Scale UV Experiments. Journal of
Environmental Engineering 129:209-215.

- 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) 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.
- 4) 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
- 5) Kollu K. and Örmeci B., 2012, Effect of particles and bioflocculation on ultraviolet disinfection of *Escherichia coli*, Water Research 46:750-760.
- 6) 小熊久美子、平成 26 年度厚生労働科学研究費補助金「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」(H26-健危-一般-004, 代表:大垣眞一郎)平成 26 年度研究分担報告書.
- 7) Bolton R.J. and Linden K., 2003. Standardization of Methods for Fluence (UV Dose) Determination in

G. 研究発表

1. 論文発表

該当なし

2. 学会発表

小塩美香, 小熊久美子, Jenyuk Lohwacharin, 滝沢智. 懸濁粒子の特性が紫外線の微生物不活化効果に及ぼす影響. 日本水環境学会年会(徳島)2016年3月.

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

第 50 回日本水環境学会年会優秀発表賞(クリタ賞)受賞(2016年3月、徳島)