ＩＳＳＮ　　0386－5878
土木研究所資料第3790号

土 木 研 究 所 資 料

下水処理水の安全性向上に関する研究報告書

平成13年３月

国土交通省土木研究所
下水道部三次処理研究室

Copyright © (2001) by P.W.R.I.

All rights reserved. No part of this book may be reproduced by any means, nor transmitted, into a machine language without the written permission of the Director General of P.W.R.I.

この報告書は，土木研究所長の承認を得て刊行したものである。したがって，本報告書の全文又は一部の転載，複製は，土木研究所長の文書による承認を得ずしてこれを行ってはならない。

建設省は，平成13年1月6日付けで国土交通省に再編

土木研究所資料
第3790号　2001年3月

下水処理水の安全性向上に関する研究報告書

三次処理研究室　室　　長　鈴木　穣
研　究　員　畑津十四日
研　究　員　吉澤正宏*
交流研究員　安井孝行**

要　旨

本研究は、下水処理において現在導入されている、塩素消毒、オゾン消毒および紫外線消毒の安全性を消毒副生成物の観点から検討を加え、より良い消毒方法の検討を行ったものである。

消毒レベルは、現行の環境基準や下水の再利用に関する基準値を勘案し、大腸菌群生残比が0～－5logとなるような範囲で設定した。各種の試料水に対して消毒を行い、消毒濃度（注入率および照射量）に対する、残留消毒剤量、副生成物濃度の挙動を把握し、消毒処理水の安全性を検討した。また、安全性の向上を目的とし、残留消毒剤および消毒副生成物の除去方法の検討および塩素消毒における維持管理での対応について検討した。

キーワード：消毒、塩素、オゾン、紫外線、副生成物、脱塩素、維持管理、安全性

*　現　国土交通省東北地方建設局福島工事事務所　課長

**　交流研究員在職期間（平成8年4月から平成10年3月まで）

目　次

第１章　はじめに ―――――――――――――――――――――――――――――― 1
　１．消毒に関わる水質基準 ―――――――――――――――――――――― 2
　２．消毒副生成物の概要 ―――――――――――――――――――――― 4
　３．下水道における消毒技術の実態 ―――――――――――――――― 7

第２章　消毒実験における消毒効果および副生成物量の把握 ―――――― 14
　１．実験方法 ―――――――――――――――――――――――――――― 14
　２．塩素消毒 ―――――――――――――――――――――――――――― 22
　（１）消毒効果 ―――――――――――――――――――――――――― 22
　（２）残留塩素の挙動 ―――――――――――――――――――――― 32
　（３）副生成物量の把握 ―――――――――――――――――――― 34
　３．オゾン消毒 ―――――――――――――――――――――――――― 40
　（１）消毒効果 ―――――――――――――――――――――――――― 40
　（２）残留オゾンの挙動 ―――――――――――――――――――――― 42
　（３）副生成物量の把握 ―――――――――――――――――――― 47
　４．紫外線消毒 ―――――――――――――――――――――――――― 50
　（１）消毒効果 ―――――――――――――――――――――――――― 50
　（２）副生成物量の把握 ―――――――――――――――――――― 51
　５．消毒による副次的効果 ―――――――――――――――――――― 52

第３章　消毒の高度化 ―――――――――――――――――――――――― 57
　１．消毒剤、消毒副生成物の除去 ―――――――――――――――― 57
　（１）脱塩素の化学 ―――――――――――――――――――――― 57
　（２）実験による検討 ―――――――――――――――――――― 58
　２．維持管理での対応 ―――――――――――――――――――――― 74
　（１）攪拌による塩素消毒効果の向上 ―――――――――――――― 74
　（２）混入汚泥が消毒効果に及ぼす影響 ―――――――――――― 79

第４章　消毒処理水の生物影響 ―――――――――――――――――― 85
　（１）毒性試験 ―――――――――――――――――――――――― 85
　（２）塩素消毒水の生物相への影響 ―――――――――――――― 86

第５章　おわりに ―――――――――――――――――――――――――― 90

参考文献 ―――――――――――――――――――――――――――――― 91

第１章　はじめに

下水道の普及に伴い環境水中に占める下水処理水の割合は増加してきているとともに、都市域における水資源として下水処理水が再利用されるなど、下水処理水に求められる安全性レベルは高まっている。しかし、消毒を強化した場合の塩素消毒によるトリハロメタン（以下 THM とする）等の副生成物の問題や新しい塩素代替消毒技術の安全性などは十分に検討されていない。

そこで本研究では、下水処理において現在導入されている、塩素消毒、オゾン消毒および紫外線消毒の安全性を消毒副生成物の観点から検討を加え、より良い消毒方法の検討を行ったものである。

1．消毒に関わる水質基準

消毒には、衛生学的項目と微量化学物質項目が関係する。

衛生学的項目として設定されている水質基準は表 1-1 に示すとおりである。下水処理場からの放流水に関する基準は下水道法の大腸菌群数 3000 個/cm^3 以下であり、処理水の再利用を行う場合には、基準がさらに厳しくなる。また、処理水の放流水域にも、類型ごとに基準値が定められており、下水処理水もこの基準の達成に寄与することが求められる。

表 1-1 わが国の水に関する衛生学的基準（大腸菌群）

法令・指針等	適用・区分	基準・指針値
下水道法施行令 放流水質の技術上の基準 （建設省 1959.4）	下水処理放流水	3000 個/cm^3 以下
下水処理水循環利用技術指針（案） （建設省 1981.3）	水洗便所用水 散水用水	10 個/mL 以下 検出されないこと
修景・親水利用マニュアル（案） （建設省・高度処理会議 1990）	修景用水 親水用水	1000 個/100mL 以下 50 個/100mL 以下
公害対策基本法 水質汚濁に関わる環境基準 （環境庁 1971.12）	AA A B	50MPM/100mL 以下 1000MPN/100mL 以下 5000MPN/100mL 以下
水浴場水質判定基準 注1） （厚生省）	適 AA 適 A 可 B 可 C	不検出 100 個/100mL（検出限界 2 個/100mL） 100 個/100mL 以下 400 個/100mL 以下 1000 個/100mL 以下
水道水質基準 （厚生省 1992.12 改正 厚生省）		検出されないこと 一般細菌：100 個/100mL 以下

注1） 糞便性大腸菌群

消毒に関する微量化学物質基準を表 1-2、1-3 に示す。

消毒に関すると考えられる微量化学物質項目は、飲料水質基準として世界保健機構（以下 WHO とする）飲用水質ガイドライン（WHO1992 年）や水道水質基準（厚生省 1992 年）に定められている。下水道に関わる基準としては、水質汚濁に関わる環境基準（環境庁 1993 年）において、要監視項目中にクロロホルムが挙げられており、その指針値は 0.06mg/L と設定されているのみであるが、下水処理水が放流される河川を水道水源とするところもあることや生態系に与える影響から下水処理水中の消毒副生成物の挙動が注目されるようになってきている。

残留塩素に関しては、水道水質基準において、安全性より遊離塩素 0.1mg/L 以上、結合塩素 0.4mg/L 以上、快適性より残留塩素 1.0mg/L 程度以下が設定されている。また、下水処理水の循環利用指針（建設省 1981 年）においても、散水用水については、安全性より結合塩素 0.4mg/L 以上と設定されている。

諸外国と比較すると、下水放流水や再利用水の衛生学的基準は、米国やカナダで厳しく設定されているが、ヨーロッパ諸国においては基準を設けている国は少ない。また、活性塩素の上限濃度を設定している国が、スイス、デンマークなど 6 カ国あり、その値は、米国ケンタッキー州で 0.02mg/L と低く、その他の国で 0.5mg/L 程度である。

表 1-2 残留塩素および消毒副生成物基準 （単位：mg/L）

物 質 名		WHO 飲料水水質ｶﾞｲﾄﾞﾗｲﾝ (WHO1993 年)	水道の水質基準 (厚生省 1992 年)	水質汚濁に係る環境基準 (環境庁 1993 年)	下水処理水循環利用指針 (建設省 1981 年)
残留塩素		遊離：5 ﾓﾉｸﾛﾗﾐﾝ：3	遊離：0.1 以上 結合：0.4 以上 1 程度以下		散水用水 結合：0.4 以上
クロロホルム	$CHCl_3$	0.2	0.06	0.06(指針値)	
ブロモジクロロメタン	$CHBrCl_2$	0.06	0.03		
ジブロモクロロメタン	$CHBr_2Cl$	0.1	0.1		
ブロモホルム	$CHBr_3$	0.1	0.09		
総トリハロメタン		0.1	0.1		
ホルムアルデヒド	HCHO	0.9	0.08(指針値)		
ジクロロ酢酸	$Cl_2CHCOOH$	0.05 (暫定値)	0.04(指針値)		
トリクロロ酢酸	CCl_3COOH	0.1 (暫定値)	0.3 (指針値)		
抱水クロラール	$CCl_3CH(OH)_2$	0.01 (暫定値)	0.03(指針値)		
ジクロロアセトニトリル	$CHCl_2CN$	0.09 (暫定値)	0.08(指針値)		
トリクロロアセトニトリル	CCl_3CN	0.001(暫定値)			
ブロモクロロアセトニトリル	CHClBrCN	0.1 (暫定値)			
臭素酸塩	BrO_3^-	0.025(暫定値)			

表 1-3 各国の排水に関する消毒基準 [1), 2)]

国・州	微生物関連	残留（活性）塩素
オーストリア排水基準	なし	なし
ベルギー排水基準	なし	なし
スイス排水基準		活性塩素 0.05mg/L 二酸化塩素 0.02mgClO_2/L
ハンガリー排水基準	大腸菌数 10000 個/cm^3	活性塩素 2mg/L
イタリア排水基準	大腸菌群 20000MPN/100mL 糞便性大腸菌群 12000MPN/100mL 糞便性連鎖球菌 2000MPN/100mL	遊離塩素 0.2mg/L
ポルトガル排水基準		遊離塩素 0.5mg/L 全塩素 1.0mg/L アルデヒド類 1.0mg/L クロロホルム 1.0mg/L
フィンランド	糞便性細菌	
スベロニア排水基準		活性塩素 0.2mg/L 二酸化塩素 0.2mgClO_2/L ホルムアルデヒド 1mg/L
イリノイ州		0.75mg/L 以下
ケンタッキー州		0.02mg/L 以下
ニューヨーク州		0.05mg/L 以下（サケの水域に放流する場合は 0.005mg/L 以下）
オハイオ州		0.5mg/L 以下
カリフォルニア州 再利用（かんがい） 再利用（家畜、牧草） 再利用（レクリエーション）	 2.2 個/100mL 23 個/100mL	 0.5～2.5mg/L
カナダオンタリオ州放流水基準	糞便性大腸菌群 200 個/100mL	

２．消毒副生成物の概要

（１）各消毒における消毒副生成物

１）塩素消毒

フミン質等を含む水に塩素処理をするとTHM等の有機塩素化合物が生成されるが、THM以外にもハロ酢酸、ハロアセトニトリル、放水クロラール、アルデヒド類等が生成することが知られており、水道水に対しては基準項目や監視項目として規制されている（表1-2）。

下水道に関わる基準としては、水質汚濁に関わる環境基準において、要監視項目中にクロロホルムが挙げられており、その指針値は0.06mg/Lと設定されている。

２）オゾン消毒

オゾンはその強力な酸化力により微生物細胞膜系の破損や蛋白質の変性等を起こして微生物を不活化する。しかし、同時に消毒対象微生物以外の種々の物質とも反応し、副生成物を生成する。近年、オゾン処理において生成されるアルデヒド類や臭素酸イオンなどの物質が、発癌性や変異原性などの毒性を有することが指摘され[3]、上水道においては、これら副生成物に基準や指針値を設け、規制・監視が開始されている[4)、5)]。オゾン処理の副生成物に関する調査研究は上水分野で先行して実施され、総説等[6)、7)]がまとめられている。しかし、水質や処理条件によって種々雑多な副生成物を生じることから、まだ、同定されていない副生成物は多いとの評価もある。

オゾン処理における副生成物は前駆物質や発生経路により次のように分類されている[6)]。

① 臭化物イオンとの反応生成物

次亜臭素酸・次亜臭素酸イオンからの臭素酸の生成

次亜臭素酸・次亜臭素酸イオン＋アンモニアからの臭化アミン、臭化シアンの生成

臭素酸イオンの生成機構は臭化物イオン（Br^-）が次亜臭素酸（HBrO）に酸化され、次亜臭素酸は次亜臭素酸イオン（BrO^-）と平衡関係にあり、次亜臭素酸イオンはさらに酸化されて臭素酸（$HBrO_3$）を生成する。また、これらの反応は、pH、オゾン注入率、(溶存性)有機物濃度、臭化物イオン濃度等に影響を受けるとされており、水温の影響では、水温の上昇に伴い臭素酸イオンの生成量が増加する。また、pHは低くなる（pH＜7）ほど、臭素酸イオンの生成に関与する次亜臭素酸イオンの割合が減少するため、臭素酸イオンの生成量も減少する。

表流水中への臭化物イオンの負荷源は大きく分けて二つあり、一つは海水の侵入や地質に起因するものであり、もう一つは農薬、ガソリン添加物、工場排水等の人間活動によってもたらされる。これまでの米国や欧州の測定結果[8)]では、表流水や地下水における臭化物イオン濃度は数～3000μg/L、平均値100～200μg/Lとなっている。

② 次亜臭素酸と有機物との反応生成物

C系有機物　：ブロモホルム、有機臭素化合物、ブロモアセトン
　　臭素化ハロ酢酸、臭素化アルコール（ブロモヒドリン）

N系有機物　：臭化シアン、ジブロモアセトニトリル、ブロモピクリン

③ 有機物との反応生成物

カルボニル化合物：アルデヒド類、ジアルデヒド類、ケトン類

オキソカルボン酸：グリオキシル酸、ピルビン酸、ケトマロン酸
カルボン酸　　：モノカルボン酸、ジカルボン酸、芳香族カルボン酸
ジオキシ化合物　：ヒドロキノン、カテコール
炭化水素　　：ヘプタン、オクタン、トルエン

④ オゾン生成時の副産物からの生成物
空気原料でのオゾン生成：五酸化二窒素→クロロピクリン前駆物質

3）紫外線消毒

光は波長が短くなる程エネルギーが大きくなり、反対に透過力は弱くなる性質を持っている。紫外線は可視光線より波長が短くエネルギーが大きい。そのエネルギーを利用して、消毒効果が得られるとともに、光化学反応を誘発し、様々な物質に変化を生じるものと考えられる。

Gjessing ら[9]は、フミン質を含む地表水を用いて紫外線の影響を調べた結果、紫外線処理により酸度、TOC などの変化や藻類の成長阻害が見られ、紫外線による光誘起相互反応、OH ラジカルなどの酸化力のある物質が形成されると報告している。ただし、この際照射された紫外線は、125W 中圧水銀ランプで 5,15,30 分照射されたものであり、与えられた照射量は下水の消毒に用いる照射量より高いものと類推される。

（2）主な消毒副生成物の概要

① トリハロメタン（THM：Trihalomethanes）

THM とはメタン(CH_4)の水素原子 3 個が塩素、臭素、ヨウ素、フッ素のハロゲン原子で置換した化合物である。ただし、一般的に THM は、アメリカ環境保護庁（以下 EPA とする）が、水道水や飲料水から頻度が高く検出される、クロロホルム、ブロモジクロロメタン、ジブロモクロロメタン、ブロモホルムの４種の化合物を総称して THM としており、わが国でも同様に表現している。

下水処理放流水の THM に関する基準値は定められていないが、水道水に関して平成 4 年 12 月に改正した水道水質基準値では健康に関する項目の中に THM100μg/L、クロロホルム 60μg/L、ブロモジクロロメタン 30μg/L、ジブロモクロロメタン 100μg/L、ブロモホルム 90μg/L の基準値が設定されている。

② 全有機ハロゲン化合物（TOX：Total Organic Halide）

全有機ハロゲン化合物（以下 TOX とする）は、発癌性、変異原性など様々な生体影響を持つとされ、飲用水の安全性より上水道での研究が先行している。TOX には THM も含まれるが、その比率は 10～30％と報告されている[2]。

また、現在のところ、上水道での塩素消毒によって生成する TOX のうち、化合物の判明しているものは約 30％にすぎないといわれている[10]。

③ アルデヒド

アルデヒドは、国際癌研究所（IARC：International Agency for Research on Cancer）や EPA の毒性評価の分類でホルムアルデヒド(HCHO)とアセトアルデヒド(CH_3CHO)は変異原性、発癌性があるという評価がある。

わが国においては、水道水質基準においてホルムアルデヒドが消毒副生成物として監視項目に挙げられており、指針値として 0.08mg/L 以下と定められている。

住友ら[11]のホルムアルデヒドの発癌性に関する既存の文献調査によれば、気体としての摂取から鼻や脳に癌が発生したという報告はあっても、水中のホルムアルデヒドの摂取に関する報告は見つからず、血中の蟻酸濃度を測定することによって摂取されたホルムアルデヒドは瞬時にして蟻酸に分解されるらしいという報告もあることから、水道で過大な危機感を持つことは適切ではないが、ホルムアルデヒドは核酸と結合して染色体異常を起こす可能性はあるので、その危機性を現段階で無視することもできないと報告されている。

④　臭素酸イオン

臭素酸イオン（BrO_3^-）は、ラットにおいて高い確率で腎臓腫瘍を引き起こすことがわかっており、生涯を通じての発癌リスクを 10^{-5} とした場合の飲料水中濃度は 3μg/L となる。WHO では分析方法や現状の処理技術を勘案して、暫定ガイドラインとして 25μg/L と設定しており[12]、EPA では最大許容濃度を 10μg/L[13]、オランダ政府では 5μg/L[14]としている。

ただし、小野の報告[3]によれば、臭素酸イオンはかなり高濃度で遺伝毒性を示すが、高濃度のために SH 化合物による抑制の限界を超え、腎臓で漉されるときに蓄積されたために毒性が生じるものと考えら、幾つかの実験において、肝ミクロソームや SH 化合物により臭素酸が分解されることが示唆されている。とくに SH 化合物は唾液中にも多く存在しており、実際に数μg/L 含まれている水をそのまま摂取するとしてもこれら抑制剤によりほとんど影響はないものと推測されている。

3．下水道における消毒技術の実態

（1）消毒方法の現状

図 1-1 は下水道統計より消毒方法の推移を集計したものである。ほとんどの処理場において塩素消毒が用いられている。経年的な処理場数の増加とともに次亜塩素酸溶液消毒および固形塩素消毒が増加しており、逆に液化塩素消毒は減少する傾向にある。これは、小規模下水処理場の増加や液化塩素消毒の維持管理上の安全性等によるものであると報告されている[15)]。

また、1993 年頃よりオゾン消毒および紫外線消毒が導入され始め、近年、増加傾向にある。

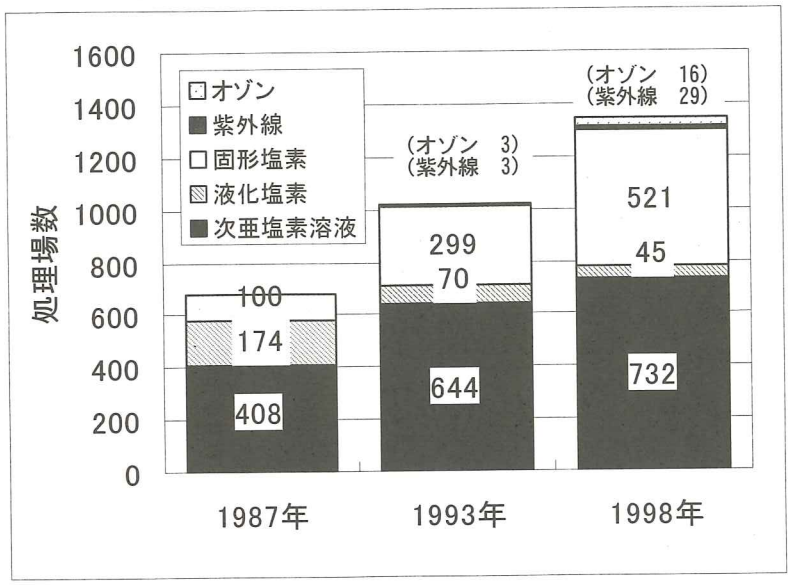


図 1-1 消毒方法の推移

（2）塩素消毒の実態

下水道施設設計指針[16]によると、15 分の接触時間で処理水の大腸菌群数を 3,000 個/mL 以下にするためには、活性汚泥処理水で 2～4mgCl/L、散水ろ床処理水で 3～10mgCl/L の塩素注入が必要であるとされている。

実際の処理場での塩素消毒の現状を把握するために、下水道統計（1992 年版）の塩素消毒に関するデータを集計し、図 1-2～1-4 に示した。消毒を行っている日数は、ほとんどの処理場で 1 年間毎日であり、処理水質の管理あるいは処理水質への影響の点で、塩素消毒が重要な意味を占めていることがわかる。また、平均の塩素注入濃度は 1～2mgCl/L の範囲にピークがあり、下水道施設設計指針に示された注入濃度範囲よりも低濃度で塩素注入が管理されていることがわかる。このような塩素消毒の後での放流水中の大腸菌群数は、多くの処理場において 100 個/mL 以下と、基準値の 3,000 個/mL よりもかなり低い濃度になっている。

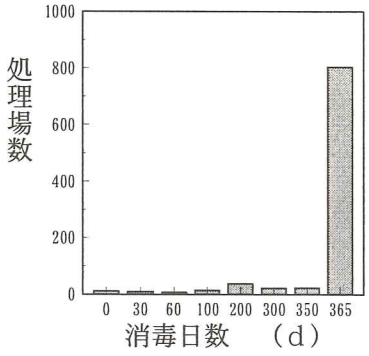


図 1－2　消毒日数の分布

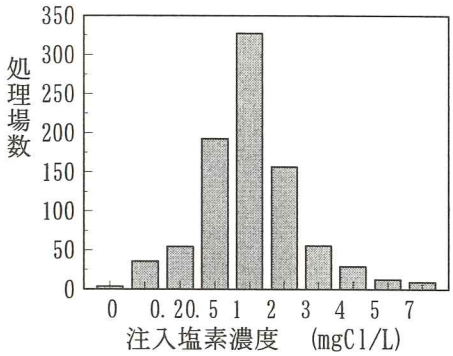


図 1－3　注入塩素濃度の分布

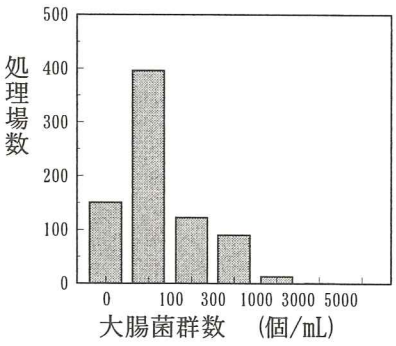


図 1－4 放流水中大腸菌群数の分布

小規模な処理場においては、塩素消毒の管理が中規模程度以上の処理場に比べて厳密でないこともあると考えられるため、特定環境公共下水道について、注入塩素濃度と塩素消毒後の大腸菌群数の実態について調べた。これを図 1-5～1-6 に示す。注入塩素濃度に関しては、1mgCl/L よりも低い濃度で塩素消毒を行っている処理場数が多く、一方、高濃度側の処理場数も幾分多いのが特徴である。

放流水の大腸菌群数に関しては、中規模以上の処理場も含めた場合と同様に低濃度の値となっているが、大腸菌群数が 0 個/mL である処理場の割合が増加している。以上のデータから、小規模な処理場においては、低濃度の塩素消毒が行われているものの、放流水中の大腸菌群数は低く抑えられており、しかし、塩素注入量が過多気味な処理場が一部あるようである。

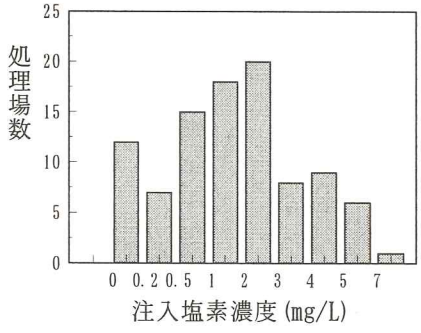


図 1－5　小規模処理場における
注入塩素濃度の分布

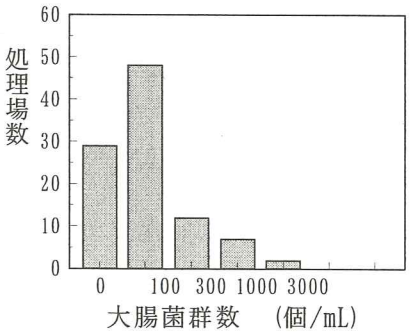


図 1－6　小規模処理場における放流水中の
大腸菌群数の分布

なお、放流先水域の環境基準類型がA以上である処理場の比率は、公共下水道で27%(=209/775)（河川：127/595、海域：76/164、湖沼：6/16）、流域下水道で 38%(=33/86)、特定環境公共下水道で82%(=54/66)であり、特定環境公共下水道の場合に放流先水域から要求される条件は厳しい。

このほか、生物処理の程度に対して塩素注入量がどう管理されているかを調べるため、処理水 BOD 濃度を処理程度の指標として検討したが、明確な傾向は見られなかった。また、注入塩素濃度と大腸菌群の不活化率の関係も興味あるところであるが、ほとんどの処理場の大腸菌群数データが、塩素消毒前あるいは塩素消毒後のどちらか一方であったため、検討を行うことができなかった。

（2）生物処理水中の大腸菌群数

嫌気-無酸素-好気法(A2O 法)、ｵｷｼﾃﾞｰｼｮﾝﾃﾞｨｯﾁ法、生物膜処理法（中空円筒の固定化担体を 30%充填した流動床）の各処理法について、処理水中の大腸菌群数を通日および長期間にわたり測定し、大腸菌群数の処理特性を調査した。なお、生物膜処理法については、試料を生物反応タンクから直接採取したため、30 分間静置後の上澄水を試料とした。また、SS が処理水の大腸菌群数に与える影響を調べるため、処理水の SS 濃度を測定するとともに、処理水の遠心分離（3,000rpm、２分間）を行って上澄水の大腸菌群数を測定した。なお、SS を含むトータル試料の大腸菌群数測定に当たっては、超音波破砕を２分間行った。

表 1-4 に、各処理法の処理条件を示す。この期間、汚泥処理返流水中の SS が生下水に混入し、生下水の SS 濃度が 500～1,500mg/L と高くなり処理が悪化したため、ｵｷｼﾃﾞｰｼｮﾝﾃﾞｨｯﾁ法および生物膜法では、流入水を一次処理水に変更して処理を行った。

表 1-4　各種処理法の処理条件

処　理　法	流入水		HRT（h）		DO（mg/L）
	生下水	一次処理水	好気	全体	
A2O 法	－	○	5.6	10	3.0
ｵｷｼﾃﾞｰｼｮﾝﾃﾞｨｯﾁ法	－	○		33	0.1～0.5
生物膜法	－	○	4.3		5.0

1）日間変動

流入水および各処理水の、大腸菌群数(Total)の日間変動を図 1-7～1-9 に示す。流入水中の大腸菌群数は、トータルで約 10^5 個/mL、遠心分離上澄水で約 10^4 個/mL であり、昼前に濃度が低下する傾向を示した。処理水のトータルの大腸菌群数は、A2O 法とｵｷｼﾃﾞｰｼｮﾝﾃﾞｨｯﾁ法で低く安定した傾向を示したが、生物膜法においては、最大値が 8,000 個/mL と高く、また、数値も変動した。処理水中の SS 濃度も生物膜法で高く、最大値が 100mg/L であったが、これは、生物膜処理水中には沈降しにくい SS が多く含まれることが原因であると考えられる。

遠心分離により SS を分離した処理水では、図 1-9 に示すように、生物膜法の場合に、A2O 法およびｵｷｼﾃﾞｰｼｮﾝﾃﾞｨｯﾁ法と同程度の濃度にまで低下し、その値も安定していた。これは、生物膜法の場合には、大腸菌群のかなりの割合が SS に付着して存在しており、SS が重力沈降しにくいために処理水中の大腸菌群数の値が大きくなっているためと考えられる。

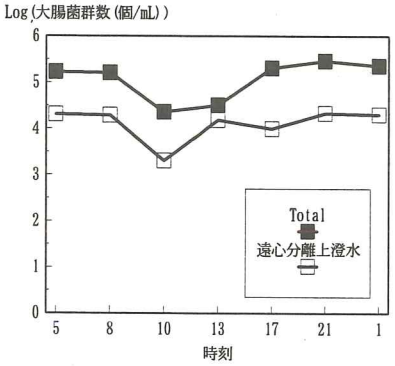


図 1-7　流入水の大腸菌群数

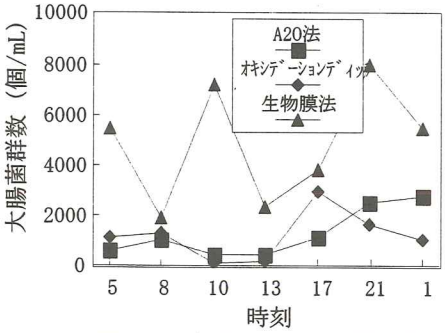


図 1-8　処理水の大腸菌群数 (Total)

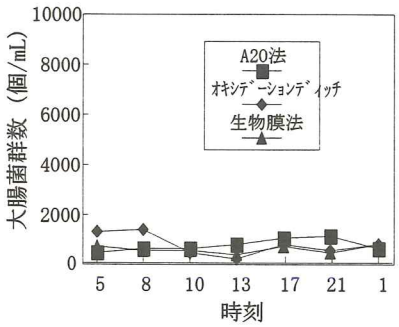


図 1-9 処理水の大腸菌群数 (遠心分離上澄水)

ところで、3,000rpm ほどの遠心分離により除去可能な SS は、高速砂ろ過によってもある程度除去することができると考えられるため、生物膜法の場合には、砂ろ過によって処理水中の大腸菌群数を低下させることが可能であると考えられる。

図 1-11 に処理が良好であった A2O 法、ｵｷｼﾃﾞｰｼｮﾝﾃﾞｨｯﾁ法について、処理水中のトータルと遠心分離上澄水の大腸菌群数の日間変動を示す。図中には、生物膜法の遠心分離上澄水のデータもあわせて示している。遠心分離上澄水の場合、変動の幅はかなり小さいが、トータル試料の場合にはある程度の変動を示す。

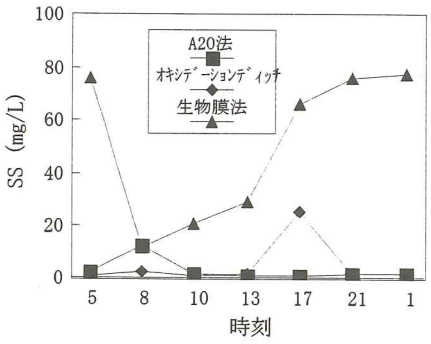


図 1-10　処理水 SS 濃度

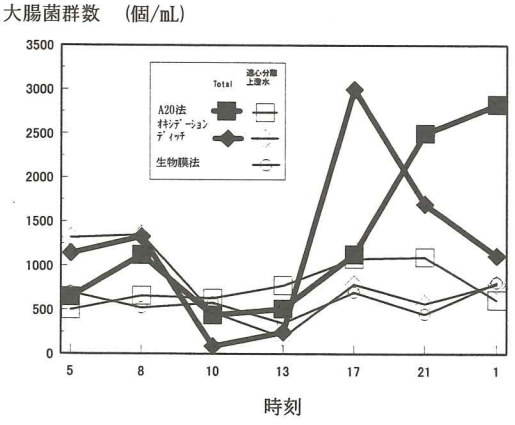


図 1－11 良好な処理水の大腸菌群数の日間変動

2）長期的変動特性

図 1-12～1-15 に、流入水（生下水）中および処理水中の大腸菌群数（Total, 遠心分離上澄水）、および SS 濃度を示す。

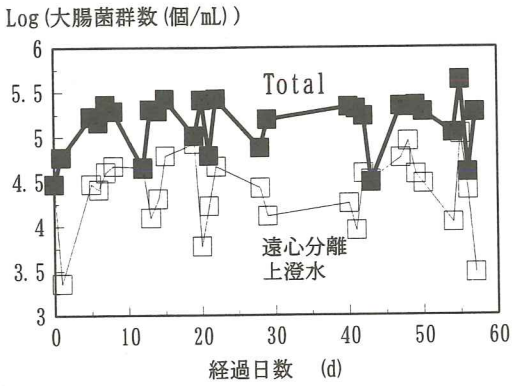


図 1－12　流入水中の大腸菌群数

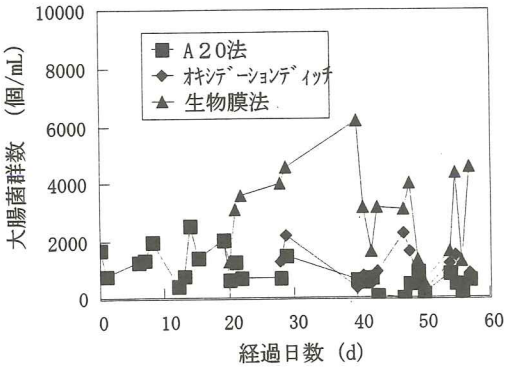


図 1－13　処理水中の大腸菌群数（Total）

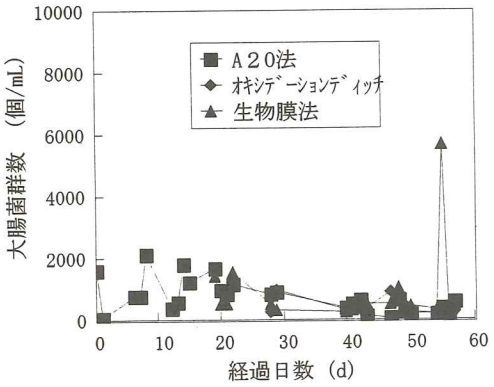


図 1-14　処理水中の大腸菌群数（遠心分離上澄水）

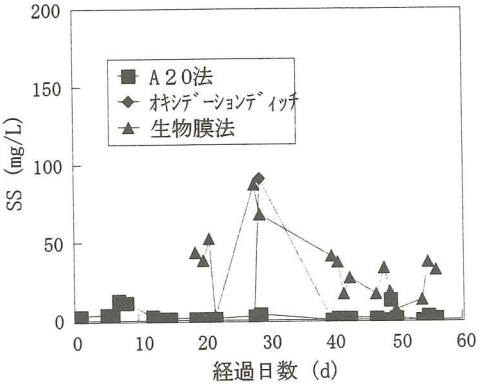


図 1-15 処理水中の SS 濃度

流入水中のトータルの大腸菌群数は $10^{4.5}$～$10^{5.5}$ 個/mL、遠心分離上澄水では 10^{4}～$10^{5.5}$ 個/mL であった。処理水中のトータルの大腸菌群数は、A2O 法とｵｷｼﾃﾞｰｼｮﾝﾃﾞｨｯﾁ法で低い値を示したが、生物膜法ではかなり高い濃度が測定された。処理水中の SS 濃度は、A2O 法とｵｷｼﾃﾞｰｼｮﾝﾃﾞｨｯﾁ法でほぼ 5mg/L 以下であったが、生物膜法では 50～100mg/L と平均的に高かった。処理水中から遠心分離により SS を除いた上澄水中の大腸菌群数は、生物膜法では A2O 法と同程度の低い濃度となった。

ところで、生物膜法においては、流入水が生下水であったときにも、処理水の遠心分離上澄水中の大腸菌群数の濃度は低かった。このことは、SS 濃度が高くても、流入水中の大腸菌群は SS 付着態へと変換されることを示している。なお、生物膜法における、SS 濃度と SS に起因する大腸菌群数(=(トータルの大腸菌群数)－(遠心分離上澄水中の大腸菌群数))とは、図 1－16 に示すようにある程度の相関を示し、その係数は 5×10^{4} 個/mgSS 程度であった。その他の浮遊生物法においては、両者の間にはっきりとした相関は認められなかった。

図 1-17～1-21 に、流入水(遠心分離上澄水)、A2O 法処理水(Total)、ｵｷｼﾃﾞｰｼｮﾝﾃﾞｨｯﾁ法処理水(Total)、生物膜法処理水(Total, 遠心分離上澄水)の大腸菌群数の頻度分布を示す。流入水では、 $10^{4.4}$～$10^{4.6}$

図 1-17～1-21 に、流入水(遠心分離上澄水)、A2O 法処理水(Total)、ｵｷｼﾃﾞｰｼｮﾝﾃﾞｨｯﾁ法処理水(Total)、生物膜法処理水(Total, 遠心分離上澄水)の大腸菌群数の頻度分布を示す。流入水では、 $10^{4.4}$～$10^{4.6}$ 個/mL の範囲に分布のﾋﾟｰｸがあり、対数値が正規分布に似た分布形を示した。A2O 法では、500～1000 個/mL の範囲にﾋﾟｰｸがあり、全試料 3,000 個/mL 以下であった。ｵｷｼﾃﾞｰｼｮﾝﾃﾞｨｯﾁ法では、流入水トラブルによりサンプル数が少ないものの、A2O 法と同様な傾向を示した。生物膜法では、トータル試料において、3,000 個/mL 以上を示す割合が 40%と高いが、遠心分離上澄水の場合には、ほぼ 2,000 個/mL 以下と低い値となった。

以上のことから、好気時間が 6 時間ほどの活性汚泥法や、ｵｷｼﾃﾞｰｼｮﾝﾃﾞｨｯﾁ法では、運転が良好に管理されていれば、処理水中の大腸菌群数は、500～1,000 個/mL にﾋﾟｰｸを持つ比較的低濃度の値を取るものと考えられる。一方、生物膜法においては、SS に付着した形で濃度の高い大腸菌群が処理水中に流出する。生物膜法の大腸菌群数を低下させるには、砂ろ過が有効であると考えられる。

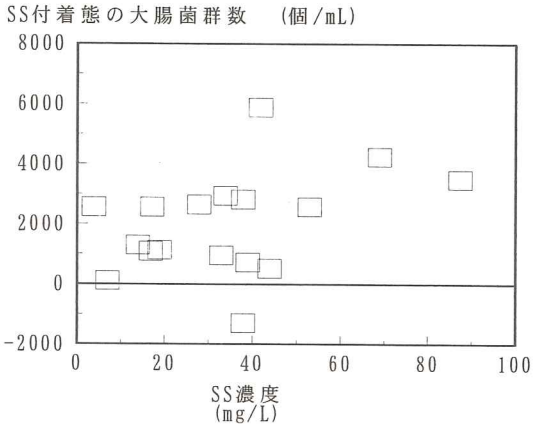


図 1－16 SS 濃度と SS 付着態大腸菌群数の関係

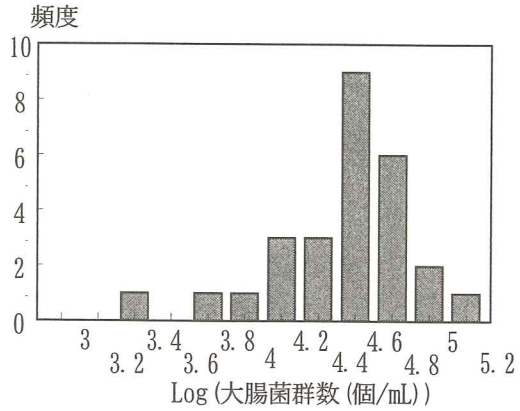


図 1－17 流入水中の大腸菌群数（遠心分離上澄水）の頻度分布

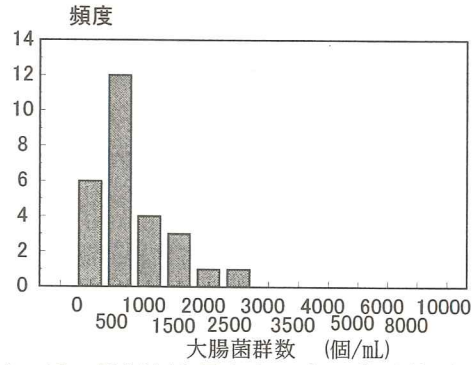


図 1－18 A2O 法処理水中の大腸菌群数（Total）の頻度分布

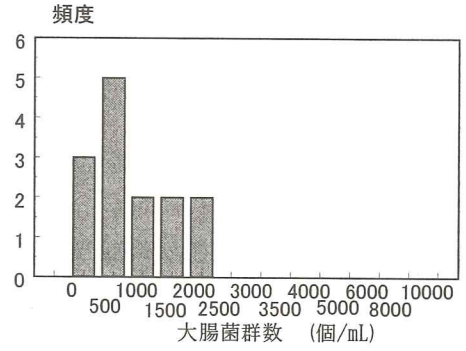


図 1－19 ｵｷｼﾃﾞｰｼｮﾝﾃﾞｨｯﾁ法処理水中の大腸菌群数（Total）の頻度分布

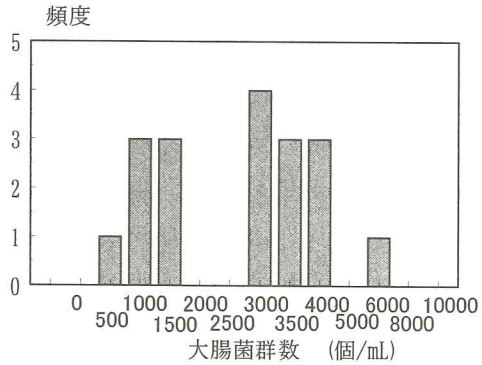


図 1－20 生物膜法処理水中の大腸菌群数（Total）の頻度分布

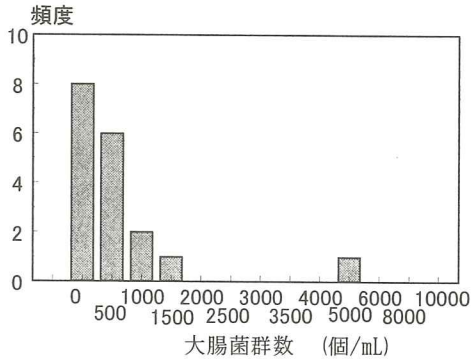


図 1－21 生物膜法処理水中の大腸菌群数（遠心分離上澄水）の頻度分布

第１章 まとめ

（１） 消毒に関すると考えられる微量化学物質項目は、飲料水水質基準として飲用水質ガイドラインや水道水質基準に定められている。下水道に関わる基準としては、水質汚濁に関わる環境基準において、クロロホルムが挙げられており、その指針値は 0.06mg/L と設定されているのみであるが、下水処理水が放流される河川を水道水源とするところもあることや生態系に与える影響から下水処理水中の消毒副生成物の挙動が注目されるようになってきている。

（２） 下水道統計により塩素消毒の実態を把握した結果、塩素消毒はほとんど全ての処理場で毎日行われており、その添加濃度は、多くの処理場で 2mgCl/L 未満と小さい値であった。塩素処理後の大腸菌群数は多くの処理場で 100 個/mL 未満であった。

（３） 各種生物処理法の処理水について、大腸菌群数の特性を調査した結果、好気時間が 6 時間程である嫌気-無酸素-好気法およびｵｷｼﾃﾞｰｼｮﾝﾃﾞｨｯﾁ法においては、処理水中の大腸菌群数の分布のﾋﾟｰｸが 500～1,000 個/mL にあり、全体に低濃度となっていたが、生物膜法においては、SS に付着して流出する大腸菌群が多く、40%の試料が 3,000 個/mL 以上であった。しかし、生物膜法処理水については、砂ろ過等により SS を除去することにより、大腸菌群数を低下させることができると考えられた。

第２章 消毒実験における消毒効果および副生成物量の把握

塩素、オゾン、紫外線による消毒方法について、下水処理水を用いた実験により、消毒効果と副生成物の生成量を検討した。

１．実験方法

（１） 回分実験

＜塩素消毒＞

塩素消毒は２L ビーカーに試料１L を入れ、次亜塩素酸ナトリウムを所定量注入した後、マグネチックスターラーで攪拌を行った。接触時間は 15 分間とし、塩素注入率は 0～30mgCl/L の範囲で設定した。

＜オゾン＞

オゾン消毒は土木研究所内に設置したオゾン小型実験装置（図 2-1）を用いて行った。反応塔は内径 5.6cm、高さ 60cm のガラスカラムであり、試料量は１L とした。オゾン発生器は空気原料の無声放電式であり、オゾン濃度 0～20g/Nm^3、オゾン発生量 0～1g/時で調整が可能である。実験ではオゾン化空気を 0.8NL/分で反応塔に供給し、供給オゾン濃度と曝気時間を変えることにより、オゾン供給量を調整した。なお、オゾン供給量は 0～120mgO_3/L の範囲で設定し、その際のオゾン吸収量は二次処理水において 0～40mgO_3/L であった。

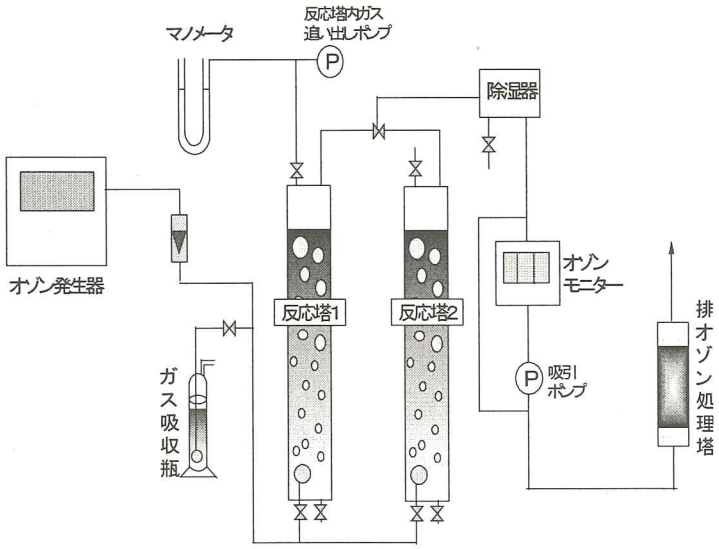


図 2-1 オゾン小型実験装置フロー

（２）連続実験

連続実験は、A下水処理場内に設置したパイロット実験装置を用いて行った。実験装置フローを図 2-2、装置仕様を表 2-1 に示す。

＜塩素＞

塩素消毒は、消毒剤として次亜塩素酸ナトリウム溶液（約 1000mgCl/L）を用い、所定量の次亜塩素酸ナトリウムを原水流入配管の途中に注入し、スタティックミキサーにより原水と混和したのち反応塔へ流入した。反応塔における滞留時間は 15 分間で一定とした。

＜オゾン＞

オゾン消毒は、PSA 酸素濃縮器を用いたオゾン発生装置によりオゾンを発生させ、水深 4m の反応塔（有効容量 45L）において、下向流の原水と散気管より流入するオゾンとを対向流で接触させた。接触時間は 15 分間で一定とし、オゾン注入率は供給オゾン濃度を変えることにより設定した。

＜紫外線＞

紫外線は 16W 低圧水銀ランプを 3 本設置しており、水量および使用ランプ数により紫外線暴露時間を調整し、処理水の紫外線（254nm）透過率の測定値により紫外線照射量を算出した。

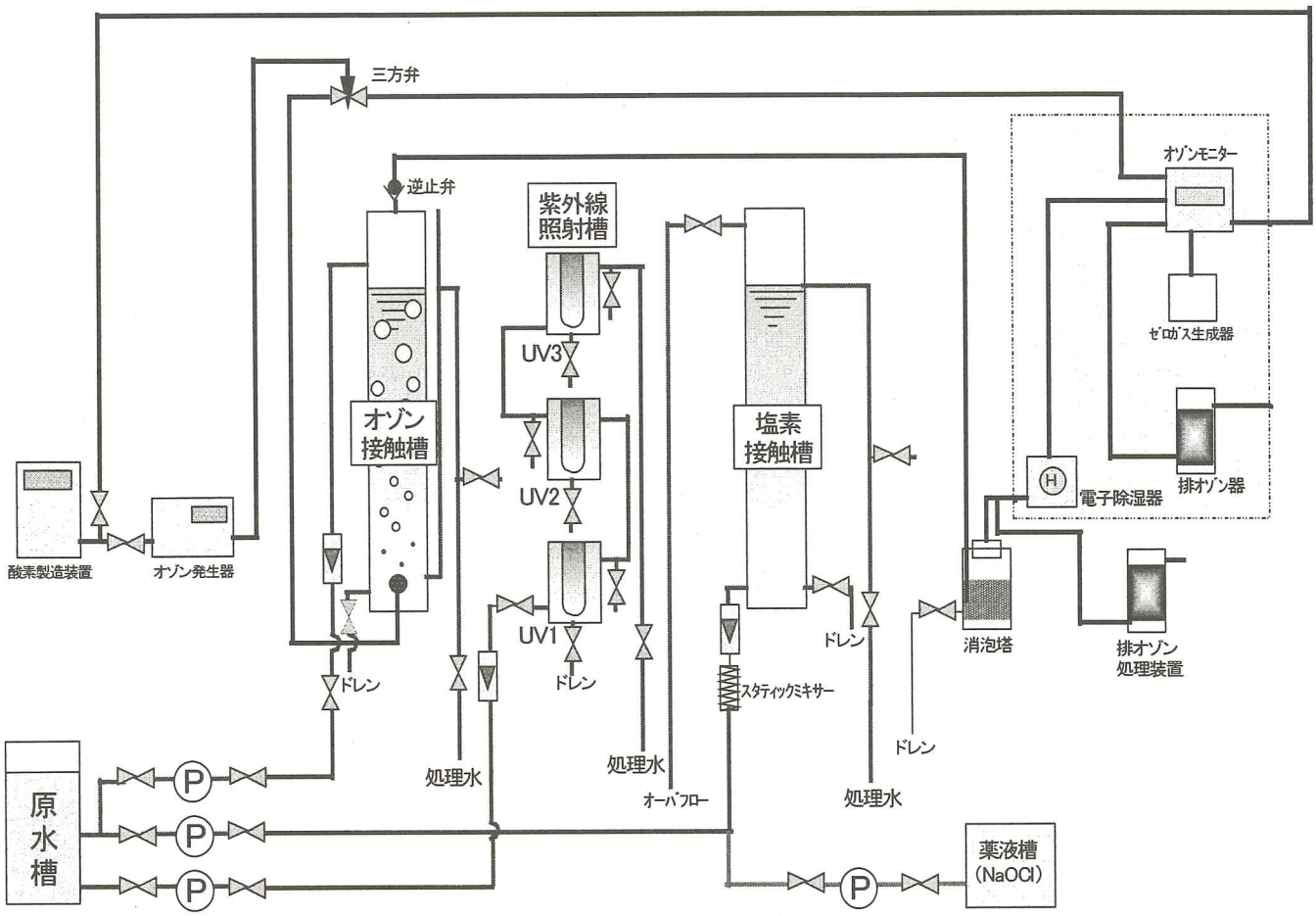


図 2-2　パイロット実験装置フロー

表 2-1　パイロット実験装置の仕様

塩素消毒	流入ポンプ	型式・容量	マグネットポンプ、最大15L/分×8m
	薬注ポンプ	型式・容量	電磁定量ポンプ、最大65mL/分×7kg/cm^2
	接触塔	寸法	φ130/φ120×4300H
オゾン消毒	流入ポンプ	型式・容量	マグネットポンプ、最大15L/分×8m
	酸素製造装置	型式	PSA酸素濃縮器
		供給量	4.0NL/分　(0.8kg/cm^{2}G)
	オゾン発生器	型式	円筒無声放電式
		発生量	0～4.0gO_3/時
		オゾン濃度	0～22.2gO_3/Nm^3
	接触塔	寸法	φ130/φ120×4300H
	散気装置		ガラスボールG1、φ20～30mm
	O_3ガスモニター	型式・測定範囲	紫外線吸収式、0～100g/Nm^3
	排ガス処理	型式	触媒(カロライト)分解方式
紫外線消毒	流入ポンプ	型式・容量	マグネットポンプ、最大45L/分×4.6m
	ランプ	型式	低圧水銀ランプ　G-10T5 1/2 L
			管径15.8mm×全長355mm(発光長27.6mm)
		数量	3本
		電力	16W、(UV出力　5.3W)
		紫外線強度	空中1m位置において55mW/cm^2(初期)

なお、塩素およびオゾン処理した試料は、採取時にチオ硫酸ナトリウムを添加して残留消毒剤を還元したものを分析試料とした。

（3）分析項目

分析項目とその分析方法をまとめて表 2-2 に示す。

消毒指標微生物は大腸菌群を基本項目とし、実験の一部において微生物種での消毒効果の違いを把握するために一般細菌、糞便性大腸菌群、大腸菌、大腸菌ファージを測定した。

対象とした消毒副生成物は、THM、TOX、臭素酸イオン、アルデヒド類とした。

臭素酸イオンは、臭化物イオンとともにイオンクロマトグラフ分析装置により測定した。分析条件は表 2-3 のとおりである。また、海水添加実験においては、塩類濃度が高く分析結果に影響が見られたため、カートリッジフィルター（DIONEX 社製）での前処理を行った。なお、前処理方法は宮田[17]らの方法に準拠した。

アルデヒド類は上水試験方法[11]に則って測定した。ここで対象としたアルデヒド類は、炭素数が 1～8 の直鎖アルデヒド(ホルムアルデヒド：HCHO～オクタナール：$C_7H_{15}CHO$)、ベンズアルデヒド(C_6H_5CHO)、グリオキサール(CHOCHO)である。なお、ガスクロマトグラフの分析条件を表 2-4 に示す。

また、残留塩素はｼﾞｴﾁﾙ-p-ﾌｪﾆﾚﾝｼﾞｱﾐﾝ（DPD）法、THM はﾍｯﾄﾞｽﾍﾟｰｽ/ｶﾞｽｸﾛﾏﾄｸﾞﾗﾌ（ECD）法（GC-ECD：島津 GC-17A ECD-17）、 TOX は電量滴定法 （TOX 計：三菱化学 TOX-10Σ）、供給オゾン濃度および排ガスオゾン濃度は紫外線吸収式のオゾンモニターにより測定し、水中の残留オゾン濃度は適量の処理水を 5 分間曝気処理し、気化したオゾン量を検知管により測定した。また、同時に残留オキシダント（Ozone Produced Oxidant：以下 OPO とする）をヨウ素滴定法により測定した。他の一般的な水質項目の測定は下水試験方法[18]に準拠した。

毒性評価としては、マイクロトックス急性毒性試験方法を用いた。マイクロトックスは米国 AZUR ENVIRONMENTAL 社製の簡易毒性試験であり、海洋性発光細菌（*Vibrio fischeri*）に試料を所定時間（5，15 分）暴露した場合の発光量を測定し、発光阻害量により毒性を評価するものである。

表 2-2 分析項目

項目		分析方法	備考
指標微生物	大腸菌群	m-ENDO 培地でのﾒﾝﾌﾞﾚﾝﾌｨﾙﾀｰ法	下水試験方法に準拠
	一般細菌	標準寒天培地での混釈平板法	下水試験方法に準拠
	糞便性大腸菌群	m-FC 培地でのﾒﾝﾌﾞﾚﾝﾌｨﾙﾀｰ法	下水試験方法に準拠
	大腸菌	合成発色酵素基質培地でのﾒﾝﾌﾞﾚﾝﾌｨﾙﾀｰ法（青集落）	
	大腸菌ファージ	*E.coli*（F＋）株を宿主菌とした直接ﾌﾟﾗｰｸ法	
副生成物	トリハロメタン類	ﾍｯﾄﾞｽﾍﾟｰｽ/ｶﾞｽｸﾛﾏﾄｸﾞﾗﾌ（ECD）法	
	全有機ハロゲン化合物	電量滴定法	上水試験方法に準拠
	臭素酸イオン	イオンクロマトグラフ	
	アルデヒド類	GC-ECD	上水試験方法に準拠
	残留オキシダント	ヨウ素滴定法	上水試験方法に準拠
消毒剤	残留塩素	DPD 法	下水試験方法に準拠
	供給オゾン濃度	紫外線吸収式オゾンモニター	
	排オゾン濃度	紫外線吸収式オゾンモニター	
	残留オゾン濃度	パージ式検知管法	
毒性試験	ﾏｲｸﾛﾄｯｸｽ急性毒性	米国 AZUR ENVIRONMENTAL 社製の簡易毒性試験	

表 2-3 イオンクロマトグラフの分析条件

分析装置	Dionex 社 DX-100
溶離液	1.8mM Na_2CO_3/1.7mM $NaHCO_3$ 1.5mL/分
分離カラム	IonPac AG12A
検出器	電気伝導度計

表 2-4 GC/ECD の分析条件

分析装置	島津 GC-17AA
キャリアガス	ヘリウム
注入口温度	200℃
キャピラリカラム	DB-1、φ0.25mm×30m
カラム温度	100℃ 1 分→昇温 15℃/分→200℃ 20 分
メイクアップガス	窒素
検出器	電気捕獲型検出器(ECD)
検出器温度	250℃

(参考) 残留オゾンの測定方法

オゾン濃度の測定方法は、表 2-5 に示すように種々の方法がある。

表 2-5 オゾン濃度の測定方法 [19)]

方法		原理	対象
ヨウ素法	ヨウ素滴定法	オゾンとヨウ素カリウムが反応して遊離するヨウ素を測定する。	気・液
	吸光光度法		
	電量法		
	ひ素逆滴定法		
ひ素(Ⅲ)直接法		オゾンを無機のひ素と反応させた後、過剰のひ素をヨウ素溶液で滴定する。	気・液
発色／脱色法	DPD 法	DPD の発色を測定する。	気・液
	インジコ法	ｲﾝｼﾞｺｶﾙﾐﾝの脱色を測定する。	気・液
	ｱｼﾄﾞｸﾛﾑﾊﾞｲｵﾚｯﾄ法	ｱｼﾄﾞｸﾛﾑﾊﾞｲｵﾚｯﾄの脱色を測定する。	液
	o-トリジン法	o-トリジンの発色を測定する。	液
紫外線吸収法		波長 254nm 付近での吸光度を測定する。	気・液
化学発光法		オゾンとエチレンが反応して発生する化学発光量を測定する。	気
電気化学的方法	隔膜ﾎﾟｰﾗﾛｸﾞﾗﾌ法	電圧をかけ、隔膜を透過したオゾン量に比例する電流を測定する。	気・液
	ガルバニセル法	電圧はかけず、起電力を測定する。	気・液
気相滴定法		一定濃度の一酸化窒素とオゾンを反応させ、余剰の一酸化窒素を測定し、消費された量からオゾン濃度を求める。	気
熱量法		触媒等でオゾンを分解させ、その際発生する熱量からオゾン濃度を求める。	気
薄膜半導体法		酸化による半導体の電気抵抗の変化を測定する。	気

水中のオゾン濃度を測定する場合、ヨウ素滴定法を基本として実験されている場合が多くみられるが、これらは水中に溶存する他の酸化性物質によって妨害を受ける。

そこで、本調査においても、パージ式検知管法と酸化性物質の影響を受けにくいとされるｱｼﾄﾞｸﾛﾑﾊﾞｲｵﾚｯﾄ法の適用を試みた。

ｱｼﾄﾞｸﾛﾑﾊﾞｲｵﾚｯﾄ法は、試料にｱｼﾄﾞｸﾛﾑﾊﾞｲｵﾚｯﾄ試薬を加え、ｱｼﾄﾞｸﾛﾑﾊﾞｲｵﾚｯﾄのオゾンによる脱色を測定するものである。ｱｼﾄﾞｸﾛﾑﾊﾞｲｵﾚｯﾄ試薬は、図 2-3 のように 550nm 付近で最大吸収を示す。したがって、本実験においては、550nm 吸光度を測定することによりオゾン濃度の測定を行った。

図 2-4、2-5 は、精製水にオゾン注入を行い、残留オゾン濃度を各測定方法で測定し、ヨウ素滴定法との相関を取ったものである。両者とも相関係数 0.8 程度と高い相関を示した。図 2-6 はパージ式検知管法とｱｼﾄﾞｸﾛﾑﾊﾞｲｵﾚｯﾄ法の相関を示すものであり、図中には精製水に海水 10～30％混入した場合の測定値を合わせて示した。酸化性物質の影響を受けにくいとされるｱｼﾄﾞｸﾛﾑﾊﾞｲｵﾚｯﾄ法であったが、海水が含まれる場合は、測定値が低くなってしまうことがわかる。また、定量的ではないが、試験中の観察で、試料に試薬を添加した場合、通常は紫色を呈するｱｼﾄﾞｸﾛﾑﾊﾞｲｵﾚｯﾄ試薬が桃色を呈するとともに、時間とともに濃度の衰退が顕著であった。

これらの検討結果をもとに、本調査では残留オゾン濃度の測定はパージ式検知管法を用い、OPO の測定としてヨウ素滴定法を用いることとした。

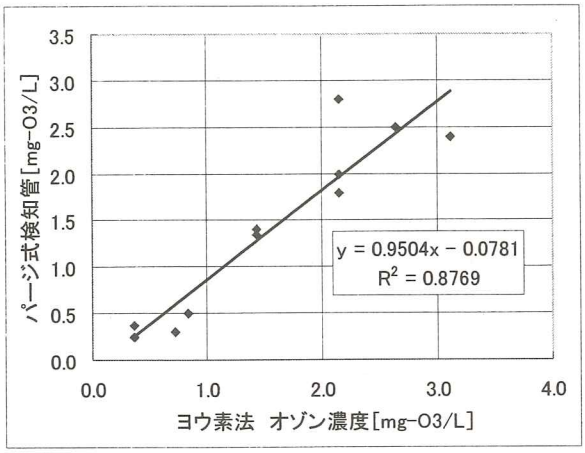


図 2-4 ヨウ素滴定法とパージ式検知管法での残留オゾン濃度の相関

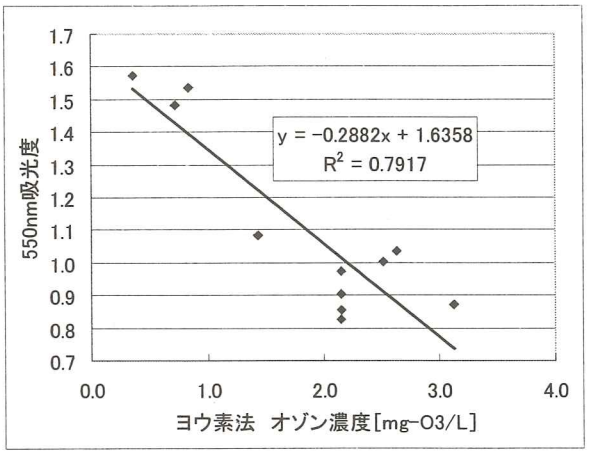


図 2-5 ヨウ素滴定法でのオゾン濃度とｱｼﾄﾞｸﾛﾑﾊﾞｲｵﾚｯﾄ法（550nm 吸光度）の関係

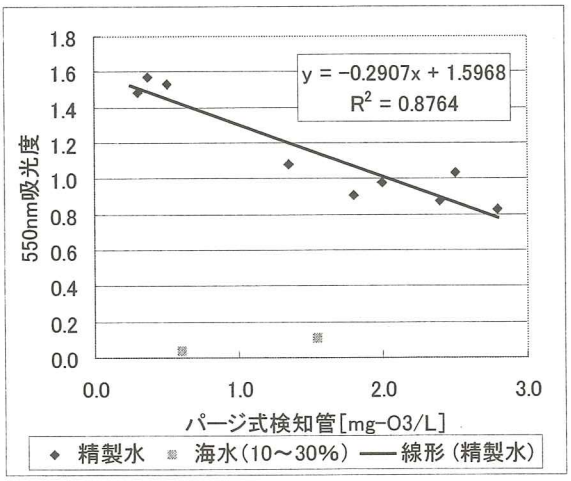


図 2-6 パージ式検知管法とｱｼﾄﾞｸﾛﾑﾊﾞｲｵﾚｯﾄ法（550nm 吸光度）の関係

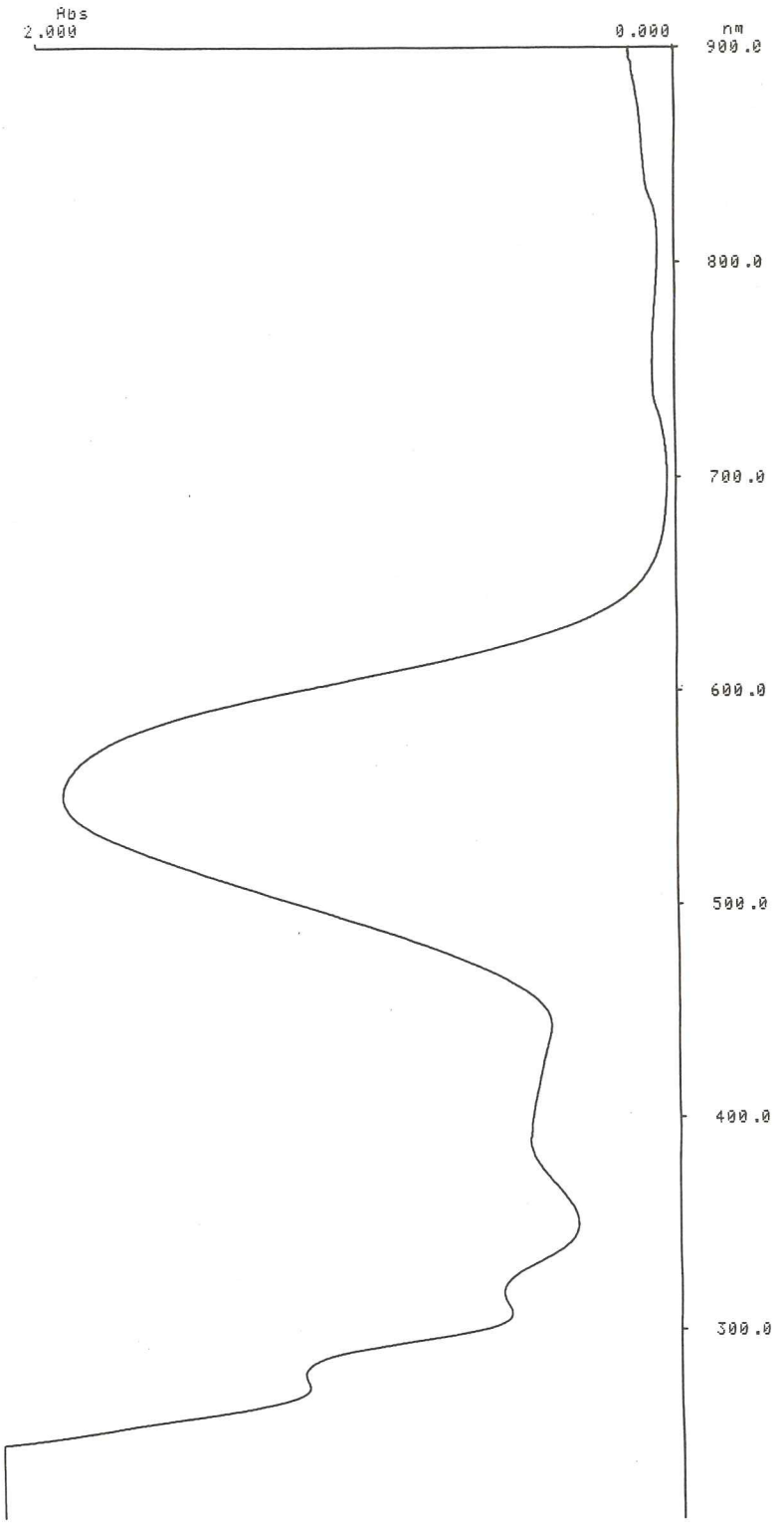


図 2-3 アシドクロムバイオレット試薬の吸収波長曲線

（4）消毒レベルの設定

我が国の下水道法施行令における放流水の水質の技術上の基準（建設省 1959 年）において、衛生指標とされる大腸菌群は 3,000 個/cm^3 以下と定められており、多くの処理場では二次処理水中の大腸菌群を塩素消毒により 99％（対数生残比－2）程度不活化し、過半数の処理場で基準値より 2 桁低い 30 個/mL 以下で放流している[1)]。また、下水処理水再利用にあたっては、親水用水利用するための水質基準「下水処理水の修景・親水利用水質検討マニュアル（案）」（建設省 1990 年）として大腸菌群数 50 個/100mL を目標値として設定しており、「水泳プール水質基準」（厚生省 1992 年）では 5.0MPN/100mL と設定されている。そこで、本研究においては、二次処理水中の大腸菌群数（10^4～10^5 個/100mL）を消毒処理により数個/100mL とする範囲を実験条件とし、大腸菌群生残比が 0～－5log となる消毒条件での検討を行った。

（5）実験原水

実験に使用した原水の水質を表 2-6 に示す。

実験原水はＡ下水処理場三次処理水（砂ろ過水）やＡ下水処理場内に設置されている活性汚泥処理実験プラントの二次処理水を用いた。また、回分実験においては、下水処理水の水質が消毒効果および消毒副生成物に与える影響を調べるため、二次処理水にアンモニア水（硝化の進行程度の影響）、フミン酸ナトリウム（有機物濃度の影響）、臭化カリウム（臭化物イオンによる影響）および海水を添加したものを原水とした。なお、添加したフミン酸ナトリウムは試薬フミン酸ナトリウム（Aldrich 社製）を精製水に溶解し、硫酸を添加して pH7.0 に調整後、5A ろ紙でろ過したものを原液とした。このフミン酸ナトリウム原液の TOC は 1500mg/L であり、添加後の消毒原水水質の TOC 濃度は 13～26mg/L であった。海水は茨城県大洗海岸で採水した海水（TOC：6.2mg/L）を用い、二次処理水に 5～30％の海水を添加したものを消毒原水とした。また、アンモニア水添加二次処理水のアンモニア性窒素濃度は 4～30mgN/L であった。

二次処理水中の大腸菌群数は回分：1.8×10^4～1.5×10^5（平均 6.8×10^4）個/100mL、連続：1.0×10^5～1.4×10^6（平均 1.7×10^5）個/100mL であり、連続実験時は回分実験時に比較して、若干高かった。また、添加したアンモニア水、フミン酸ナトリウム溶液、海水における大腸菌群数は 1 個/100mL 以下であり、実験原水中の大腸菌群は二次処理水を反映したものである。なお、本実験での大腸菌群測定への検水量は 1000mL を上限としたため、対数生残比－5～－6 となる場合は、数個が計数集落数となる。

消毒副生成物については、二次処理水中において TOX（平均値 43 μg/L）、THM（平均値 1.0 μg/L）、アルデヒド類（平均値 35 μg/L）が検出された。アルデヒド類は 10 種の測定項目の内、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、吉草酸アルデヒドが検出され、検出率はアルキル基が多くなるにしたがって低下した。また、臭化物イオンは 0.1～0.2mg/L 程度含まれるが、臭素酸イオンは検出されなかった。

表 2-6 実験原水の水質

			pH[－]	アルカリ度 [mg/L]	SS [mg/L]	TOC [mg/L]	CODcr [mg/L]	T-N [mg/L]	T-K-N [mg/L]	NH4-N [mg/L]	NO2-N [mg/L]	NO3-N [mg/L]	濁度 [度]	色度 [度]	UV254透過率[%]	E260	TOX [μg/L]	THM [μg/L]	CHCl3 [mg/L]	$CHCl_2Br$ [mg/L]	$CHClBr_2$ [mg/L]	$CHBr_3$ [mg/L]	Br [mg/L]	アルデヒド類 [μg/L]	HCHO [μg/L]	CH_3CHO [mg/L]	大腸菌群 [個/100mL]
回分	二次処理水	最大	7.5	108	11.1	10.3	34.0	27.16	19.16	10.34	0.83	7.97	10.1	38.5	80.4	0.151	54.7	1.45	1.11	0.10	0.00	0.85	0.12	63	36	0.037	1.5E+5
		最小	7.2	52	2.0	5.2	16.0	7.19	0.86	0.02	0.03	4.02	1.5	19.9	70.0	0.090	23.5	0.48	0.42	0.04	0.00	0.00	0.10	19	3	0.015	1.8E+4
		平均	7.3	69	6.1	7.3	26.7	12.32	5.23	1.94	0.32	6.77	3.9	28.8	75.2	0.118	43.0	1.01	0.69	0.07	0.00	0.25	0.11	35	14	0.025	6.8E+4
		データ数	43	43	37	37	19	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	30	30	43	25
	二次＋KBr	最大	7.4	52	5.5	6.4	22.0	27.16	19.16	0.02	0.03	7.97	4.4	22.4	79.5	0.094	24.3	0.57	0.52	0.05	0.00	0.00	57.76	29	2	0.026	8.6E+4
		最小	7.4	52	5.5	6.4	22.0	27.16	19.16	0.02	0.03	7.97	4.4	22.4	79.5	0.094	24.3	0.57	0.52	0.05	0.00	0.00	57.76	29	2	0.026	8.6E+4
		平均	7.4	52	5.5	6.4	22.0	27.16	19.16	0.02	0.03	7.97	4.4	22.4	79.5	0.094	24.3	0.57	0.52	0.05	0.00	0.00	57.76	29	2	0.026	8.6E+4
		データ数	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	二次＋NH3	最大	9.7	147	5.5	7.8	22.0	44.56	36.04	32.14	0.83	7.76	4.4	37.3	79.5	0.146	38.9	1.27	1.07	0.09	0.00	0.13	0.12	63	26	0.048	7.2E+4
		最小	7.1	52	5.5	6.4	22.0	14.12	1.28	0.60	0.00	7.41	3.8	22.4	70.4	0.094	26.9	0.46	0.41	0.06	0.00	0.00	0.09	63	26	0.033	2.8E+4
		平均	8.5	102	5.5	7.2	22.0	29.34	17.27	12.24	0.59	7.61	3.9	34.2	72.4	0.136	33.3	1.04	0.86	0.08	0.00	0.10	0.11	63	26	0.040	4.9E+4
		データ数	35	29	5	29	5	24	35	27	35	35	29	29	29	29	30	30	30	30	30	30	30	6	6	30	22
	二次＋フミン酸Na	最大	7.6	72	2.8	26.4	83.0	9.93	2.03	2.21	0.17	7.74	39.6	543.0	36.0	0.984	69.6	1.54	0.76	0.07	0.00	0.91	0.12	53	22	0.028	1.7E+4
		最小	7.2	67	2.8	13.1	46.0	7.32	1.04	0.06	0.05	6.22	8.9	156.8	14.4	0.430	28.2	1.05	0.54	0.05	0.00	0.25	0.12	25	3	0.022	1.7E+4
		平均	7.4	70	2.8	19.8	64.5	9.05	1.70	1.49	0.13	7.23	22.0	288.1	27.9	0.624	42.7	1.36	0.63	0.06	0.00	0.68	0.12	42	15	0.025	1.7E+4
		データ数	18	18	6	12	12	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	6
	二次＋海水	最大	7.8	110	3.3	7.9		14.74	10.51	9.75	0.34	5.80	2.4	22.3	79.4	0.109	51.3	1.56	1.31	0.11	0.00	0.24	6.85	90	76	0.030	3.8E+4
		最小	7.5	72	3.3	6.2		7.10	1.25	0.11	0.05	2.92	2.2	18.5	75.5	0.087	4.6	0.85	0.57	0.03	0.00	0.13	6.85	25	4	0.013	3.8E+4
		平均	7.6	96	3.3	7.1		10.92	6.50	5.77	0.21	4.21	2.3	21.0	77.6	0.098	28.0	1.17	0.93	0.07	0.00	0.17	6.85	51	39	0.019	3.8E+4
		データ数	18	18	6	18		18	18	18	18	18	18	18	18	18	12	18	18	18	18	18	18	18	18	18	6
連続	二次処理水	最大	7.8	139	8.3	8.6	35.0	17.32	16.73	14.60	0.40	7.61	5.6	33.7	79.9	0.140	108.5	2.34	2.05	0.14	0.01	0.20	0.34	98	154	0.079	1.4E+6
		最小	6.9	57	1.4	6.0	12.0	6.59	0.90	0.03	0.03	0.44	1.7	20.5	71.7	0.093	25.5	0.26	0.21	0.00	0.00	0.00	0.14	15	2	0.005	1.0E+5
		平均	6.8	69	1.1	5.6	13.9	10.02	2.01	1.48	0.07	7.39	1.4	19.6	79.1	0.097	41.4	2.03	1.39	0.32	0.10	0.40	0.30	27	10	0.026	1.7E+5
		データ数	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	48
	三次処理水	最大	7.3	115	3.3	7.3	29.0	15.92	10.76	9.05	0.24	12.17	3.5	26.2	84.3	0.103	62.6	9.80	6.60	1.50	0.40	1.60	0.24	50	7	0.049	1.1E+5
		最小	6.1	45	0.0	3.8	2.0	6.59	0.25	0.00	0.00	5.11	0.0	12.9	78.0	0.070	20.5	0.00	0.50	0.01	0.01	0.09	0.06	12	1	0.011	2.1E+2
		平均	6.5	60	0.3	5.1	10.8	9.83	0.96	0.28	0.04	8.54	0.7	17.1	80.2	0.091	39.7	1.97	1.37	0.35	0.07	0.36	0.15	25	3	0.021	2.4E+4
		データ数	124	124	124	124	124	124	124	124	124	124	124	124	124	124	25	124	124	124	124	124	124	124	124	124	124

2．塩素消毒

（1）消毒効果

塩素は、水中の有機物、鉄、マンガン、アンモニア性窒素および有機性窒素等と反応し、形態を変化させるとともに消費される。したがって、塩素の残留形態は対象水質（消毒原水の水質）により異なる。また、塩素の形態により消毒効果は異なり、消毒力の強さは一般的に次のとおりとされている。

$$HOCl \ > \ OCl^{-} \ > \ ジクロラミン \ > \ モノクロラミン \ \fallingdotseq \ 有機性塩素$$

図 2-7 は回分実験における接触時間 15 分後の塩素消費率および残留塩素の形態を塩素注入率別の平均値で示すものである。二次処理水および海水添加において、塩素消費率は塩素注入率の増加とともに低下し、残留塩素としては遊離塩素の割合が増加する傾向があった。アンモニア水添加では、塩素消費率が 20％程度と低く、多くは結合塩素として残留した。また、フミン酸添加においては、塩素注入率には関係なく、塩素消費率は 45％程度であり、遊離塩素と結合塩素がほぼ同等に存在した。

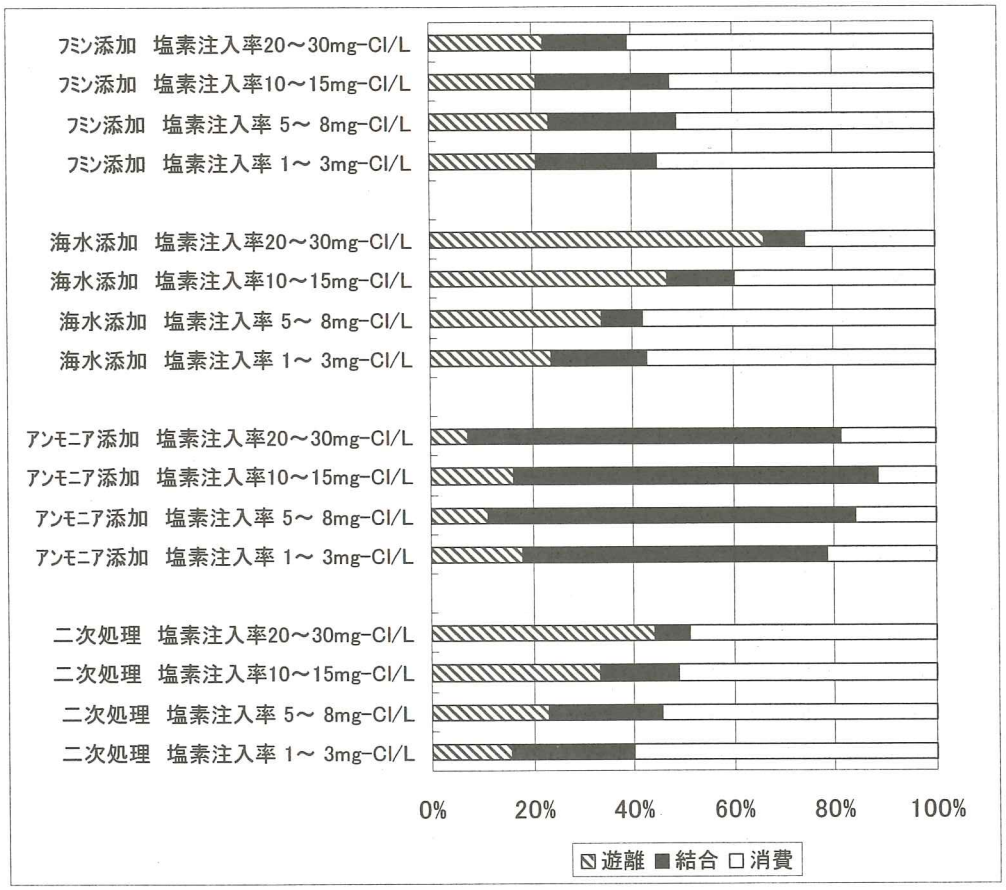


図 2-7 各水質における残留塩素の状況

回分実験における塩素注入率と大腸菌群生残比の関係を図 2-8、Ct 値（残留塩素濃度×接触時間）と大腸菌群生残比の関係を図 2-9 に示す。

大腸菌群は Ct 値の増加とともに減少し、二次処理水においては Ct 値が 150mgCl·min/L（塩素注入率 20mgCl/L）程度で大腸菌群生残比を－4～－5log にすることが可能である。一方、アンモニア水を添加した場合は、二次処理水に比較して大腸菌群生残比が 1～2log 高く、消毒効果が低下することがわかる。逆に、海水が含まれる二次処理水では大腸菌群生残比が低くなり、消毒効果が高くなる傾向が見られた。これは前述の表 2-7 に示すとおり、アンモニア性窒素濃度が高い場合の塩素は、消毒力が低い結合塩素として存在し、逆に海水では消毒力の高い遊離塩素の存在率が高くなることによると考えられる。また、海水中には臭化物イオンが含まれ、臭化物イオンは遊離塩素により酸化されて次亜臭素酸あるいは次亜臭素酸イオンを生成する。これら生成された臭素酸は遊離塩素と同等の消毒効果を持つと同時に、次亜臭素酸とアンモニアが反応して生成するブロマミンは結合塩素であるクロラミンに比較して、高い消毒効果を持つと報告 [3]されている。このように、アンモニア性窒素が多い場合、海水を含む場合は、水中の塩素の反応が異なり、消毒に作用する物質が変化するために消毒効果に差が現れたものと考えられる。

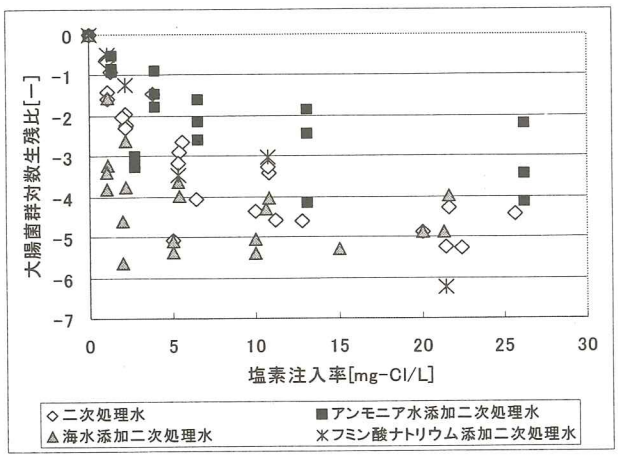


図 2-8 塩素注入率と大腸菌群生残比の関係（回分実験）

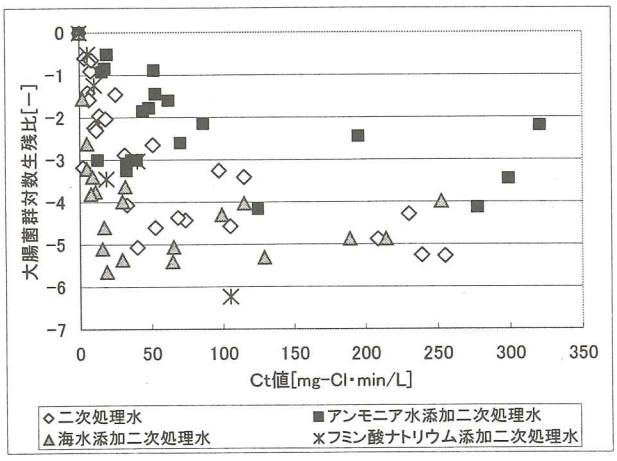


図 2-9 Ct 値と大腸菌群生残比の関係（回分実験）

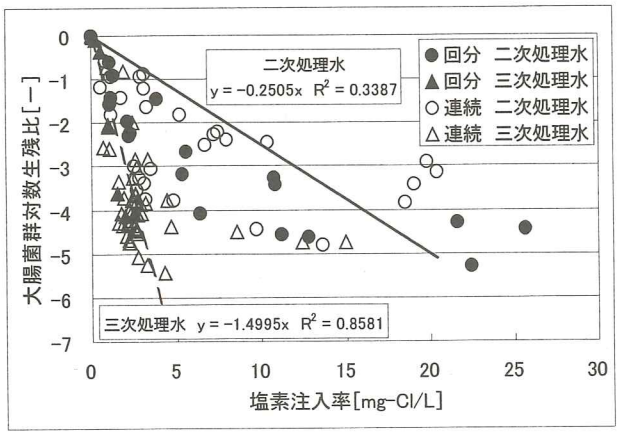


図 2-10 塩素注入率と大腸菌群生残比の関係

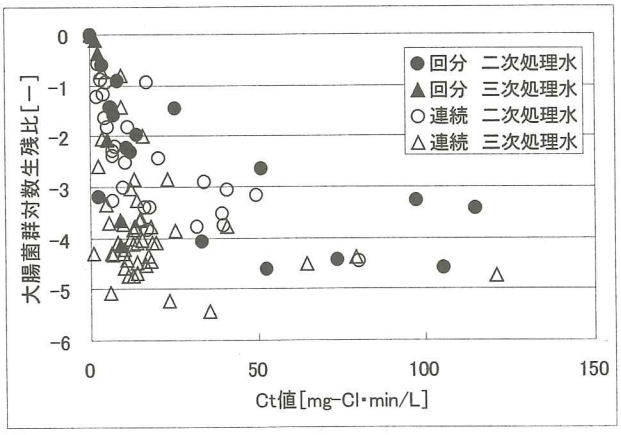


図 2-11 Ct 値と大腸菌群生残比の関係

図 2-10、2-11 は回分実験および連続実験において、二次処理水と砂ろ過水を消毒原水とした場合の大腸菌群生残比の違いを示す。また、表 2-7 は図 2-10 の図中に示した近似曲線をもとに、大腸菌群生残比と塩素注入率の関係をまとめたものである。

三次処理水（砂ろ過水）を消毒原水とした場合、注入率が 2～3mgCl/L 程度で大腸菌群対数生残比が－4 程度（数個/100mL）となり、三次処理水（砂ろ過水）は、二次処理水に比較して塩素注入率が 2 割程度で同レベルの消毒効果が得られることになる。

表 2-7 大腸菌群対数生残比と消毒濃度の関係

対数生残比	塩素注入率[mgCl/L]	
	二次処理水	三次処理水
−1	4.0	0.7
−2	8.0	1.3
−3	12.0	2.0
−4	16.0	2.7
−5	20.0	3.3

消毒剤による微生物の不活化評価[20), 21)]および不活化モデルには、さまざまなものが提案されている。Chick[22)]は微生物濃度の減少を式(1)に示す一次式で初めて定式化を行い、その後改良が加えられている。

$$dN/dt = -kN \quad \cdots\cdots(1)$$

N:微生物濃度、t:接触時間、k:微生物の不活化速度定数

反応速度定数 k について整理すると、式(2)が得られる。

$$k = -d(\ln N)/dt \quad \cdots\cdots(2)$$

Haas と Karra[23)]は、塩素消毒において遊離塩素と結合塩素が共存する場合、それぞれが独立して微生物を不活化すると仮定し、式(1)の反応速度定数 k を式(3)で示した。この式により、遊離塩素と結合塩素の消毒効果を分けて考えることができる。

$$k = k_f C_f^{nf} + k_c C_c^{nc} \quad \cdots\cdots(3)$$

k_f, n_f:遊離塩素に関する定数、C_f:遊離塩素濃度、k_c, n_c:結合塩素に関する定数、C_c:結合塩素濃度

式(2)をもとに、各データの不活化速度定数 k を求め、全残留塩素濃度および塩素注入率との関係を示したものが、図 2-12、2-13 である。

塩素濃度が高くなるにしたがい、不活化速度定数の増加割合が小さくなる傾向が見られた。これは、高い塩素注入率では、微生物に反応するより過剰の塩素が含まれるため、微生物と接触せず不活化に関与しない塩素が多いため、あるいは、高い消毒強度で残存する微生物は耐性が強いため不活化速度定数が小さくなるものと考えられた。

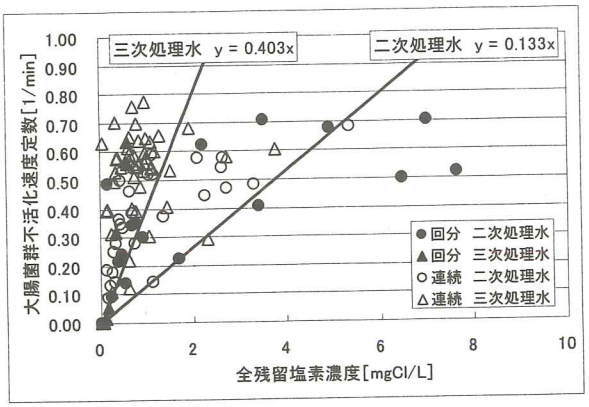


図 2-12 全残留塩素濃度と
大腸菌群不活化速度定数の関係

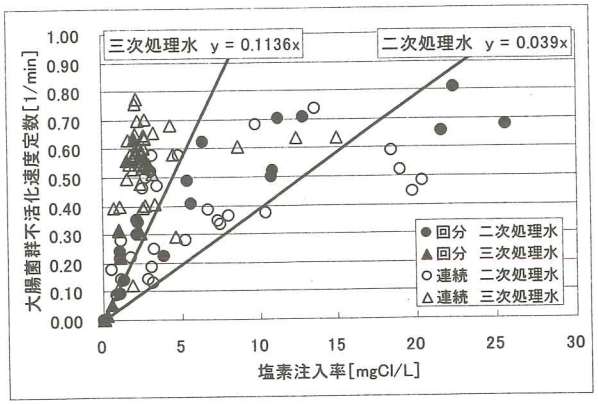


図 2-13 塩素注入率と
大腸菌群不活化速度定数の関係

図中の直線は、不活化速度定数と塩素濃度を近似したものであり、不活化速度定数 k は以下のように示される。

二次処理水　k［1/min］＝0.13　［L/(mgCl·min)］×C　……(4)
三次処理水　k［1/min］＝0.40　［L/(mgCl·min)］×C　……(5)
C:全残留塩素濃度［mgCl/L］

二次処理水　k［1/min］＝0.04　［L/(mgCl·min)］×C'　……(6)
三次処理水　k［1/min］＝0.11　［L/(mgCl·min)］×C'　……(7)
C':塩素注入率［mgCl/L］

大腸菌群不活化速度定数は、二次処理水に比較して三次処理水の方が 3 倍程度高い値となった。

＜消毒効果の変動＞

図 2-14 はパイロット実験装置を用いて、三次処理水（砂ろ過水）を原水とした場合の、塩素濃度と大腸菌群生残比の連続実験結果である。なお、消毒濃度は大腸菌群対数生残比－3 程度を目標とし、塩素注入率 2mgCl/L 程度で運転を行った。

約２ヶ月の運転期間において、塩素注入率は 1.5～3.3mgCl/L（平均 2.3mgCl/L）であり、遊離残留塩素濃度は 0.01～0.9mgCl/L（平均 0.3mgCl/L）、全残留塩素濃度は 0.1～1.5mgCl/L（平均 0.7mgCl/L）であった。塩素処理後の大腸菌群数は 3.0×10^{-1}～1.9×10^{1} 個/100mL（平均 2.6×10^{0} 個/100mL）であり、対数生残比は－3～－5 の範囲で変動した。

このように、ある一定の消毒濃度を目途に運転した場合であっても、消毒指標である大腸菌群等は 2～3 桁の変動がある。

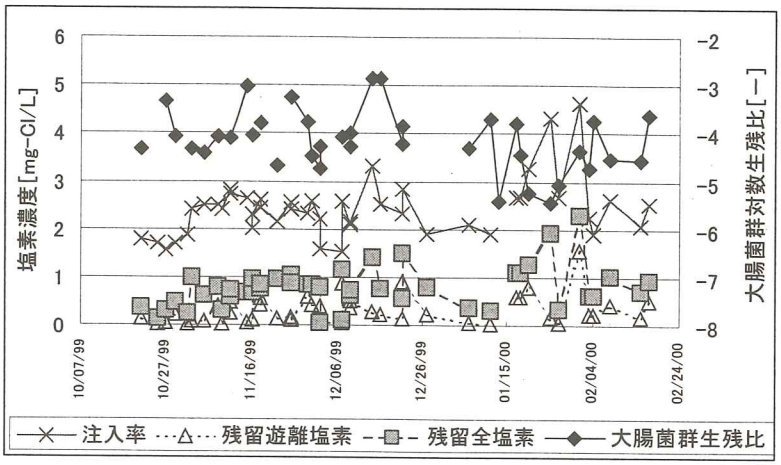


図 2-14 塩素濃度および大腸菌群生残比の変動

＜生物処理レベルと塩素消毒効果の関係＞

生物処理レベルと塩素消毒効果の関係を調べるために、以下の実験を行った。

硝化反応が十分に進行しているオキシデーションディッチの返送汚泥と一次処理水を 1：2 の割合で混合し、所定時間曝気したのち、混合液の沈殿分離を行って上澄水を検水とした。曝気時間は、残留有機物濃度や硝化程度に関する条件に幅を持たせるため、1、2、4、6、20 時間の 5 ケースとした。

実験操作としては、検水 1L に所定量の次亜塩素酸ナトリウム溶液（約 120mgCl/L）を添加し、スターラで攪拌しながら、経時的にサンプリングを行った。塩素注入率は、低濃度域、中濃度域、高濃度域で各 3 段階(合計 9 段階)を設定した。設定値とその位置づけは以下のとおりである。

① 低濃度域（0.3、0.6、1.2mgCl/L）：処理が良好な場合消毒設備の前で大腸菌群数が 3000 個/mL 以下となることも多い。下水道統計データの解析においては、平均塩素注入率 1～2mgCl/L の範囲にある処理場数がもっとも多く、1mgCl/L 以下のところも相当数ある。

② 中濃度域（1.8、3.6、5.4mgCl/L）：「下水道施設計画・設計指針」[16]では、大腸菌群数 3000 個/mL 以下にするために必要な塩素注入率は、活性汚泥処理水で 2～4mgCl/L、散水ろ床処理水で 3～10mgCl/L としている。

③ 高濃度域（3.6、7.2、10.8mgCl/L）：処理水を再利用する場合、放流するのに比べ厳しい処理水質が要求されている。「修景・親水利用マニュアル(案)」[24]では、衛生学的指針値として大腸菌群数を修景用水で 1000 個/100mL 以下、親水用水で 50 個/100mL 以下と定めている。また、処理場と処理水の利用する場所が離れている場合も多く衛生学的安全性の保持が望まれる。これらのケースで塩素消毒を適用する場合、当然のことながら、塩素注入率は放流する場合よりも高くする必要がある。

原水の水質を表 2-8、残留塩素、大腸菌群数の測定結果を図 2-15、図 2-16 に示す。図の 15 枚のグラフは、横方向に左から曝気時間が短い順に、縦方向には上から塩素注入率が低濃度域、中濃度域、高濃度域の順で並べている。

1）原水水質

曝気時間が長くなるほど溶解性 CODcr は減少する傾向にあった。また、硝化に関しては、曝気時間 1、2 時間ではアンモニア性窒素、亜硝酸性窒素、硝酸性窒素が共存し、曝気時間 4 時間ではアンモニア性窒素は存在しないものの亜硝酸性窒素が 1mg/L ほど残留し、曝気時間 6、20 時間では完全硝化が達成されていた。また、いずれの場合においても有機性窒素が若干量存在した。大腸菌群数に関しては、曝気時間が長いほど減少する傾向にあった。TOX は 34～83 μg/L 含まれていたが、曝気時間によるちがいは認められなかった。THM はいずれの場合もほぼゼロであった。

2）残留塩素

接触時間 5 分で消費された塩素は、曝気時間 1、2、4、6、20 時間でそれぞれ最大 1.8、2.2、8.9、2.4、3.8mgCl/L で、曝気時間 4 時間で塩素消費量が最も大きくなった。一方、残留塩素は、曝気時間 1、2 時間では結合塩素の割合が、曝気時間 6、20 時間では遊離塩素の割合が多かった。

塩素は有機物の酸化や塩素化、亜硝酸性窒素など還元性無機物の酸化、あるいは、自己分解によって消費される。また、アンモニア性窒素や一部の有機性窒素と反応し、結合塩素（クロラミン）を生成する。このため、アンモニア性窒素と低濃度の亜硝酸性窒素が共存していた曝気時間 1、2 時間では、塩素は結合塩素としてが残留した。なお、曝気時間が短く、生物処理レベルの低い本ケースにお

いても、添加塩素はほとんどが結合塩素として存在した。アンモニア性窒素が存在せず亜硝酸性窒素が残留した曝気時間4時間の高濃度塩素添加では、塩素は専ら亜硝酸性窒素を酸化することに消費され、亜硝酸性窒素を完全酸化するまでは塩素は残留しなかった。完全硝化が達成されていた曝気時間6、20時間では、塩素は遊離塩素として残留した。

接触時間30分と1日における塩素の変化をみると、結合塩素は残留性が高く、一方、遊離塩素は1日でかなりの量が消失した。このため、結合塩素は遊離塩素に比べ消毒効果の持続が期待されるが、反面、放流水域・再利用先での影響が長期間あるいは広範囲となると考えられる。

表 2-8 原水の水質

曝気時間	塩素添加率	pH	SS mg/L	S-TOC mg/L	S-COD_{Cr} mg/L	T-N mg/L	Org-N mg/L	NH4-N mg/L	NO2-N mg/L	NO3-N mg/L	大腸菌群 個/mL	TOX μg/L	THM μg/L
1	低濃度	7.3	10.4	7.8	18.9	13.2	0.0	8.3	0.7	4.2	3.0E+5	79	0
1	中濃度	7.3	13.4	5.9	21.7	11.7	1.0	5.8	0.4	4.5	2.3E+4	39	0
1	高濃度	7.4	8.0	6.0	20.1	10.3	0.0	6.0	0.3	4.0	3.0E+5	51	0
2	低濃度	7.3	3.6	8.4	15.5	12.5	1.0	3.7	0.8	7.1	7.2E+4	56	1
2	中濃度	7.4	5.0	7.6	19.9	14.4	1.5	7.0	0.2	5.7	3.3E+4	83	1
2	高濃度	7.4	10.2	8.0	18.1	14.0	0.0	4.2	0.4	9.4	1.3E+5	58	1
4	低濃度	7.3	2.4	6.8	12.0	9.8	0.4	0.0	0.0	9.4	2.6E+3	38	0
4	中濃度	7.3	2.8	8.8	13.3	14.2	0.6	0.1	0.0	13.6	8.1E+4	41	0
4	高濃度	7.1	1.8	13.6	16.2	14.6	0.7	0.1	1.0	12.8	9.7E+3	39	1
6	低濃度	7.2	3.8	7.6	14.6	8.6	0.9	0.6	0.0	7.0	3.4E+3	35	0
6	中濃度	7.5	2.4	8.8	14.7	12.4	0.6	0.0	0.0	11.8	2.9E+3	49	1
6	高濃度	7.4	2.0	8.3	14.3	10.8	0.4	0.0	0.0	10.4	2.0E+3	34	0
20	低濃度	7.2	8.0	8.7	14.4	19.5	0.4	0.0	0.0	19.2	7.7E+3	47	0
20	中濃度	7.2	1.8	8.8	16.7	16.9	0.5	0.1	0.0	16.4	9.5E+1	56	0
20	高濃度	7.2	6.0	0.0	14.1	17.3	1.2	0.0	0.0	16.1	4.6E+3	34	0

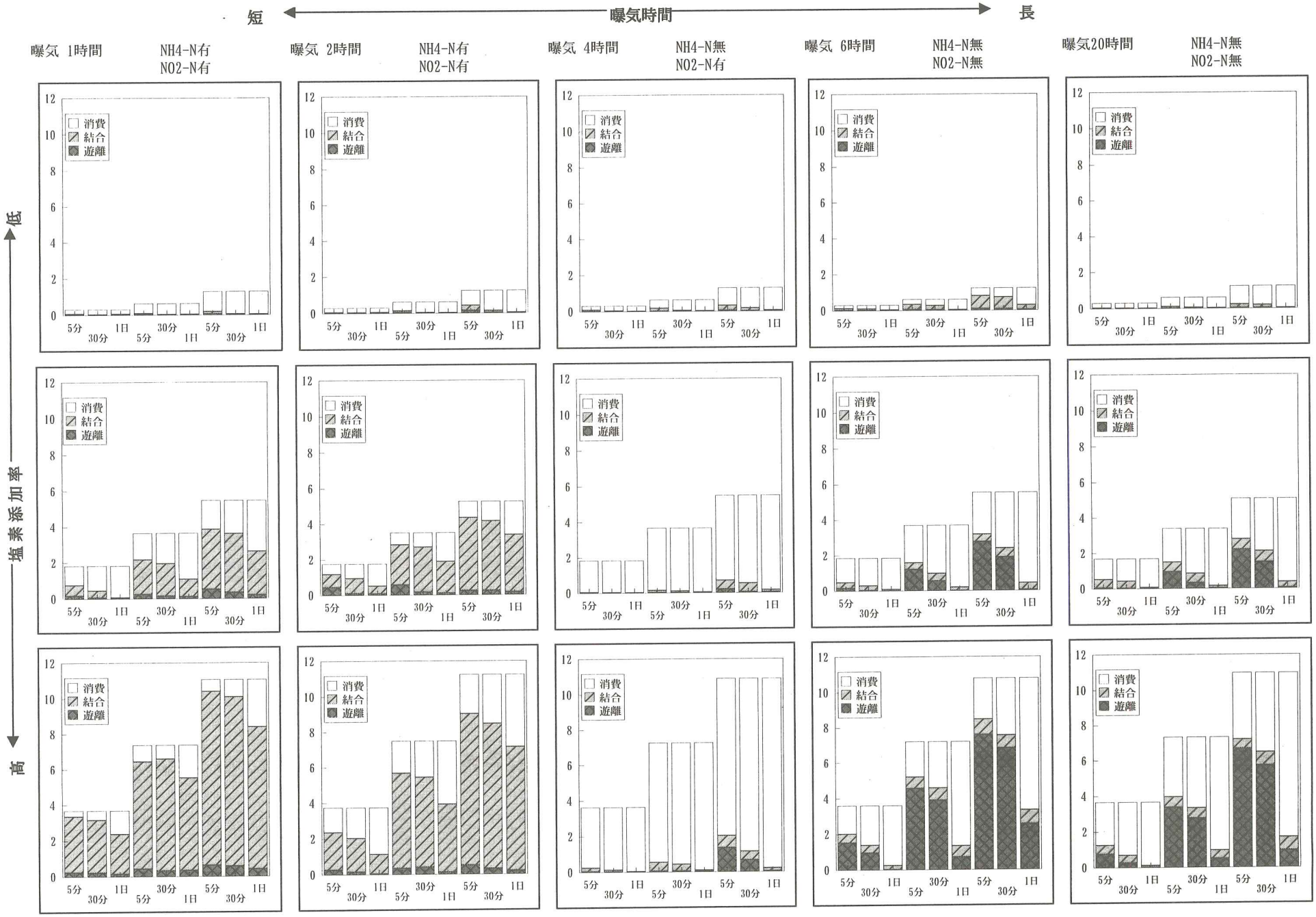


図 2-13 生物処理レベルと残留塩素濃度の関係　　（縦軸　残留塩素：mgCl/L）

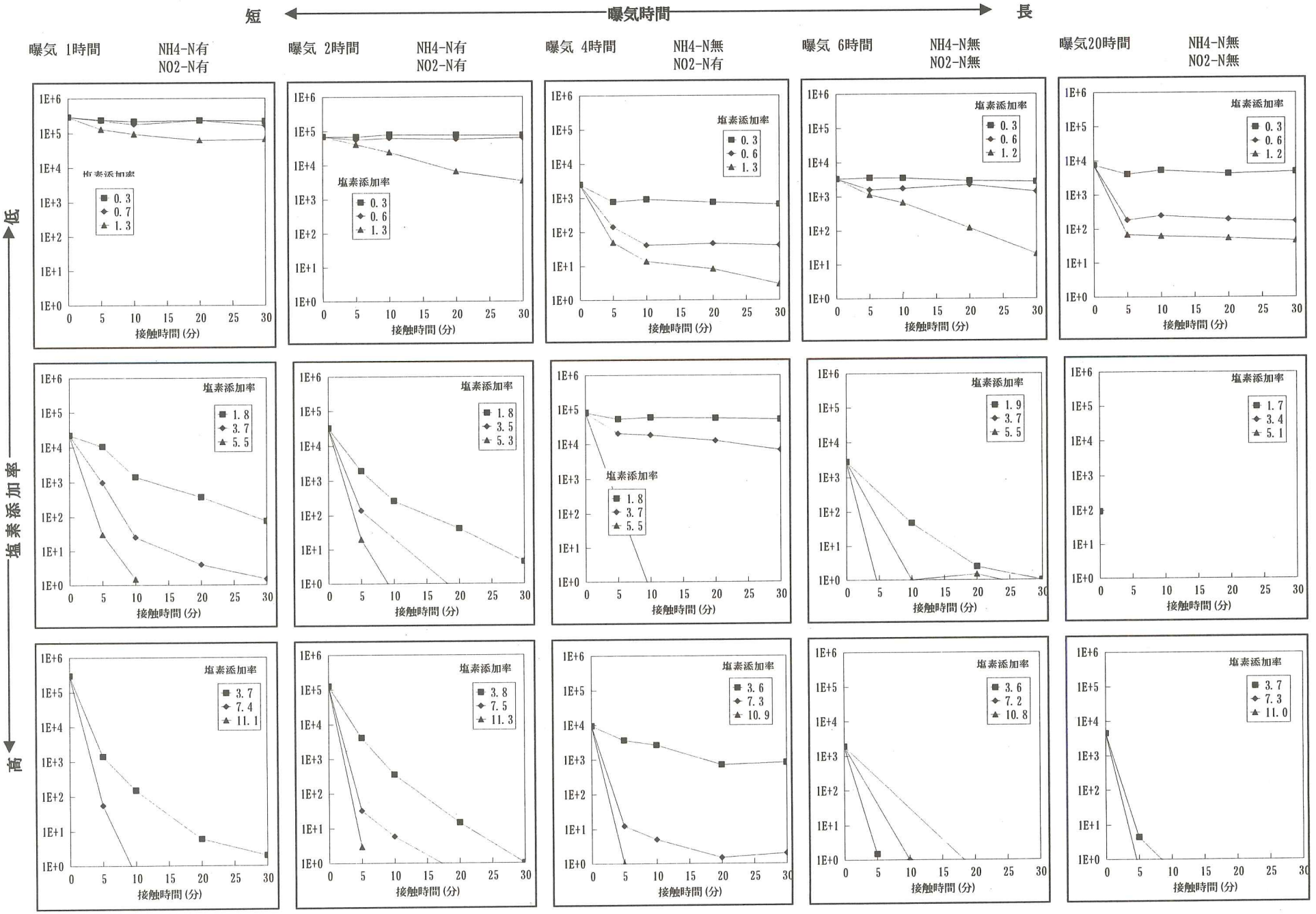


図 2-16 生物処理レベルと塩素消毒効果の関係(大腸菌群)　　(縦軸　大腸菌群数:個/mL)

3）消毒効果

曝気時間が 1、2 時間と生物処理レベルの低いケースにおいても、添加塩素が結合塩素として存在するため、接触時間をとることによって、確実な消毒が可能である。しかし、接触時間 15 分において、大腸菌群数 1 個/mL 未満を満足するためには、塩素添加率は 5mg/l 程度以上が必要である。一方、完全硝化が達成される生物処理が行われる場合には、2mg/l 程度の塩素添加率で、15 分接触後に大腸菌群数を 1 個/mL 未満とすることができる。

（2）残留塩素の挙動

塩素は、消毒効果が残留することが大きな特徴と考えられ、持続的な消毒効果を期待する場合は、残留性のある塩素は有効である。しかし一方では、残留塩素が水生生物の生育を阻害するという問題がある。

前述（図 2-7、2-13）のように塩素の残留形態は対象水質（消毒原水の水質）により異なる。

下水処理水の消毒において、塩素消毒に大きく関与する物質としてアンモニア性窒素があげられる。

図 2-17 は、二次処理水にアンモニア水を添加し、塩素注入率 10mgCl/L、接触時間 15 分後の塩素消費量を示すものである。アンモニア性窒素濃度が増加するにしたがい、塩素消費率が低くなり塩素残存率が高くなる。また、塩素消費量へのアンモニア性窒素の影響は、アンモニア性窒素濃度が 2mg/L 以下の低い範囲でも大きく影響することがわかる。

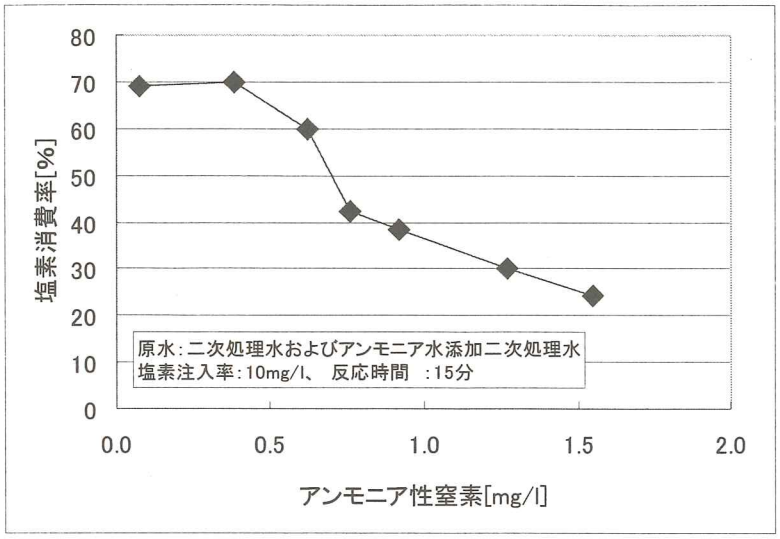


図 2-17 アンモニア性窒素濃度と塩素消費率の関係

図 2-18、2-19 は数種類の試料に対し、塩素注入率 3mgCl/L、接触時間 15 分後の残留塩素残存率の経時変化を示すものである。

イオン交換水や蒸留水のように物質をほとんど含まない場合、塩素の多くは遊離塩素として残存し、また、10,000 時間（1 週間）を経過しても 80%程度の塩素が残存する。一方、二次処理水の場合は、蒸留水等に比較して還元性物質を多く含むため、接触時間 15 分で 50％の塩素が消費され、残存する塩素の内 5 割程度が遊離塩素として存在した。また、塩素の減少速度は、蒸留水等に比較して速く、遊離塩素：90 分、全塩素：1440 分（24 時間）で検出下限値以下となった。

アンモニア水添加二次処理水のようにアンモニア性窒素が多く含まれる場合は、塩素は結合塩素となり、初期の塩素消費が少なく塩素の減少速度が遅く、7200 分（5 日）経過後においても 0.1mg/L 程度の塩素が検出された。同様に流入下水が含まれる場合も、消費されなかった塩素のほとんどが結合塩素として存在し、7200 分後まで塩素が検出された。また、海水が含まれる場合は、海水混入の割合により塩素消費量が異なるが、二次処理水における塩素の減少速度とは大差がなかった。

本実験は水温一定（20℃）で実施したが、塩素減少速度は温度の影響も受ける。中野ら[25]は、再生水利用に関して、実施設での残留塩素消費速度を調べた結果、残留塩素濃度が 10％にまで低下するのに要する時間は、低温期 2 時間以上、中温期 2 時間以上（低温期よりは早い）、高温期 20 分程度であり、水温により消費速度が大きく係わり、下水処理水は水道水に比較して 10～100 倍の減少速度であったと報告している。

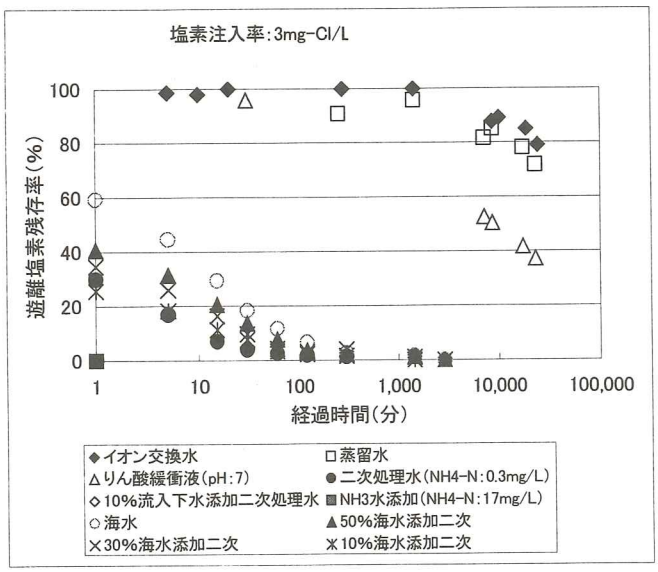


図 2-18 遊離塩素残存率の経時変化

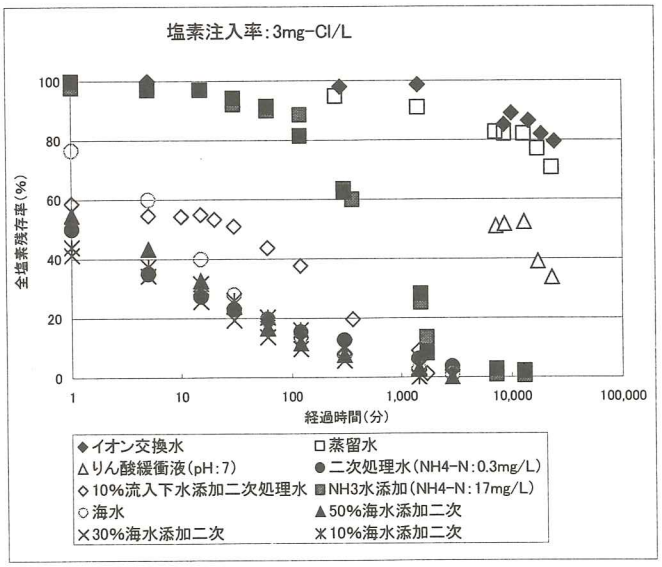


図 2-19 全塩素残存率の経時変化

表 2-9 各水質における塩素残存率の違い

	イオン交換水		蒸留水		りん酸緩衝液(pH:7)		二次処理水(NH_4-N:0.3mg/L)		10%流入下水添加二次処理水		NH3水添加(NH_4-N:17mg/L)		海水		50%海水添加二次		30%海水添加二次		10%海水添加二次	
	遊離	全	遊離	全	遊離	全	遊離	全	遊離	全	遊離	全	遊離	全	遊離	全	遊離	全	遊離	全
注入率[mgCl/L]	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
15分後残留塩素濃度[mgCl/L]	2.94	2.96	2.82	2.84	2.63	2.66	0.90	1.50	ND	1.76	ND	2.74	1.78	2.30	1.22	1.64	1.04	1.24	0.77	1.32
残存率[%]	98	99	94	95	88	89	30	50		59		91	59	77	41	55	35	41	26	44

（3）副生成物量の把握

① 二次処理水での副生成物

二次処理水および三次処理水（砂ろ過水）を原水とした場合の、塩素注入率および Ct 値と消毒副生成物の関係を図 2-20～2-25 に示す。

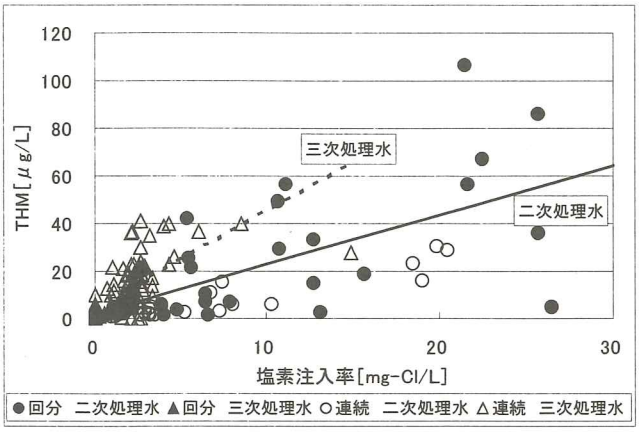


図 2-20 塩素注入率と THM 濃度の関係

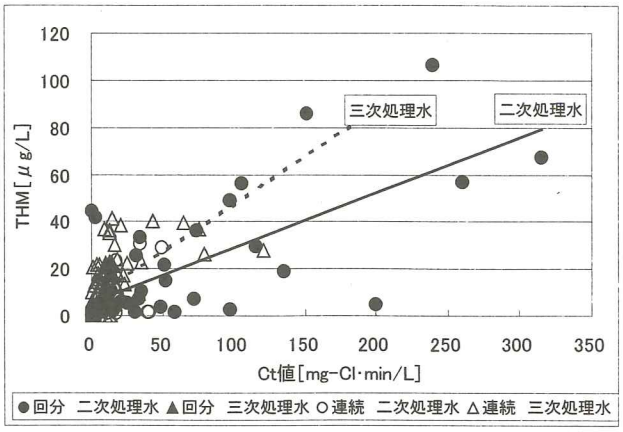


図 2-21 Ct 値と THM 濃度の関係

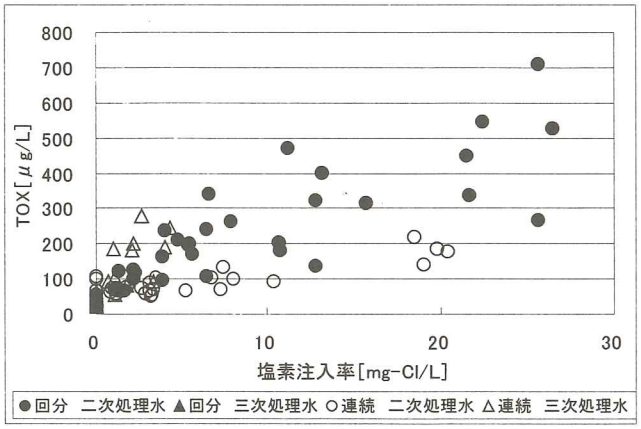


図 2-22 塩素注入率と TOX 濃度の関係

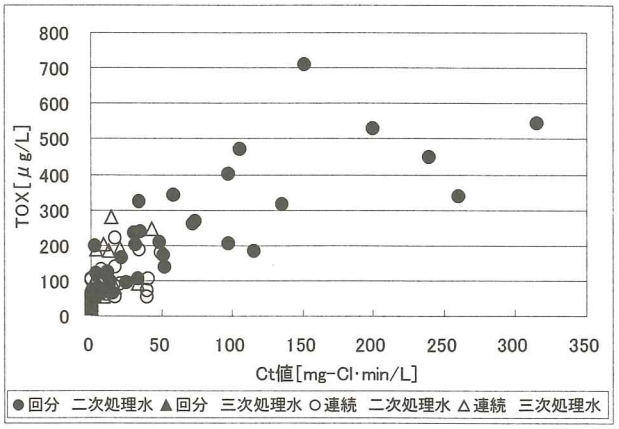


図 2-23 Ct 値と TOX 濃度の関係

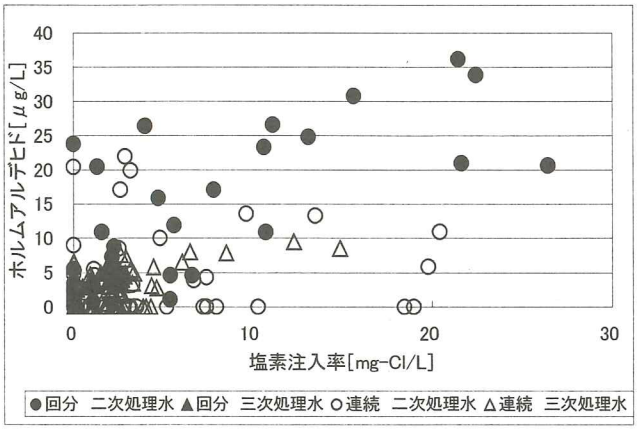


図 3-24 塩素注入率とホルムアルデヒド濃度の関係

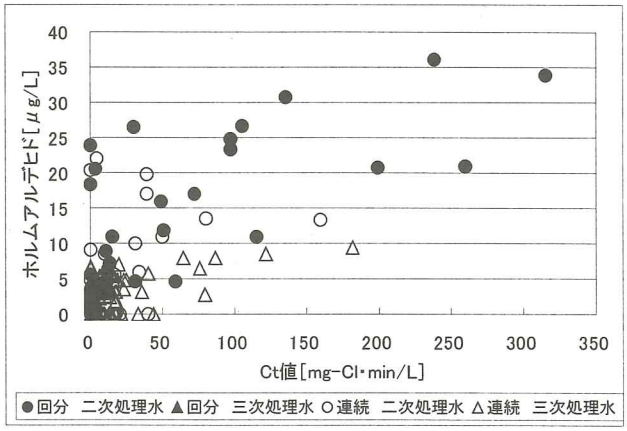


図 2-25 Ct 値とホルムアルデヒド濃度の関係

塩素注入率およびCt値の増加とともにTHM、TOXは顕著に増加し、塩素注入率0～30mgCl/L（Ct値0～350mgCl·min/L）の範囲において、最大値（最大生成量）は、TOX：710（520）μg/L、THM：110（105）μg/Lとなり、水道水質基準値THM：100μg/Lを超過する場合が見られた。また、三次処理水においては、THMが生成し易い傾向が見られた。

ホルムアルデヒドにおいても、塩素注入率の増加とともに生成量が増加する傾向が見られ、最大値（最大生成量）は：36（33）μg/Lとなった。ホルムアルデヒドの水道水質指針値は80μg/L以下であり、本実験結果では指針値以下の値であった。なお、塩素消毒における臭素酸イオンの生成事例の報告[26]はあるが、本実験においては臭素酸イオンの生成は認められなかった。

また、放流に必要な消毒レベルにおいて、本実験で確認した消毒副生成物は水道水質基準に比較して、十分に低い値であった。

② 水質による副生成物量の違い

回分実験における水質による副生成物量の違いを図2-26、2-27に示す。また、THM構成比の水質による違いを図2-28に示す。

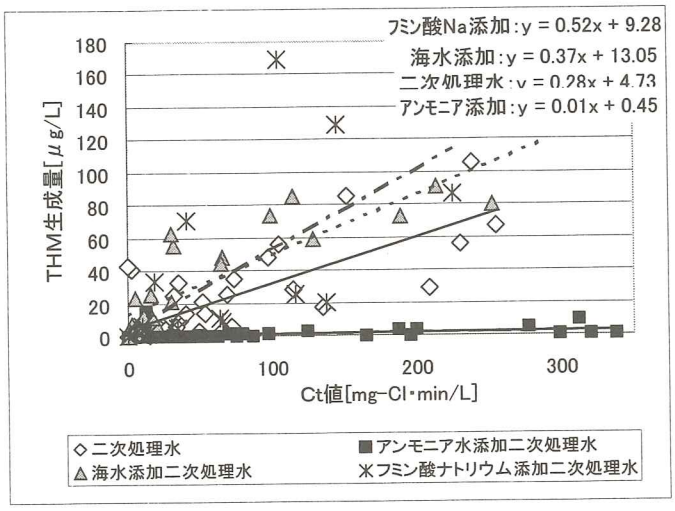


図2-26 CT値とTHM生成量の関係

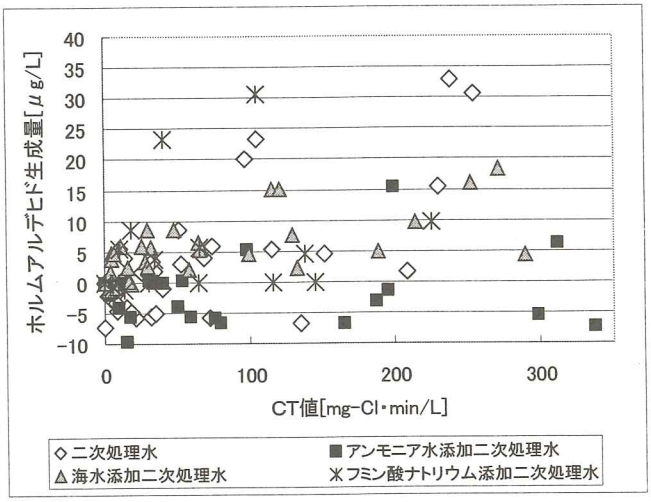


図2-27 CT値とホルムアルデヒド生成量の関係

Ⅰ．アンモニアの効果

原水にアンモニア性窒素が残存する場合に、THM生成量が少なく、また、塩素注入率の増加とともにTOX生成率の上昇が小さくなる傾向が見られた。そこで、アンモニア性窒素の有無がTOXおよびTHM生成に及ぼす影響について検討を行った。

図2-28は二次処理水およびアンモニア水を添加した二処理水を原水とした場合の、アンモニア性窒素濃度とTHM生成量の関係、図2-29は二次処理水を原水とした場合の塩素注入率とTHM生成量の関係をRUN毎に示す。また、図2-30は図2-29より単位塩素注入率当たりのTHM生成量を求め、アンモニア性窒素濃度との関係を示すものである。

アンモニア性窒素が高くなるにしたがってTHM生成量は減少し、塩素注入率が高いほど、アンモニア性窒素によるTHM生成抑制の効果が高かった。

塩素注入率当たりのTHM生成量は式(8)のように示され、低濃度でのアンモニア性窒素濃度でも大きく影響することが明かとなった。

塩素注入率当たりの THM 生成量［μg/L／mg/L］＝

−0.74Ln×（アンモニア性窒素濃度［mg/L］）＋1.82　　……(8)

ただし、消毒効果において（図 2-8）アンモニアの残存は消毒効果を低下させることや、クロラミンの毒性に関する報告[27]、栄養塩類のよる富栄養化問題等があるため、硝化抑制（アンモニアの残存）については、これらを総合して検討する必要がある。

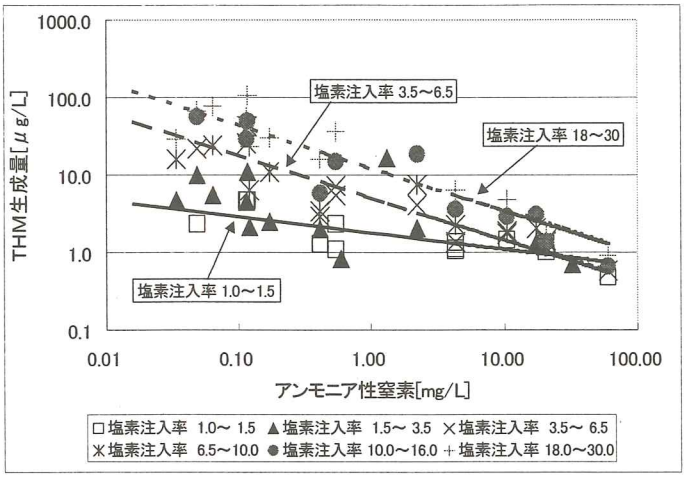


図 2-28 アンモニア性窒素濃度と THM 生成量の関係

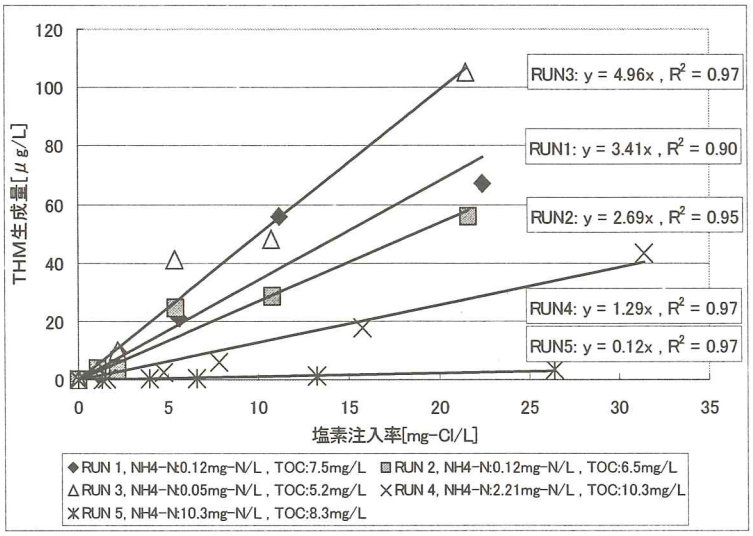


図 2-29 二次処理水を原水とした場合の
塩素注入率と THM 生成量の関係

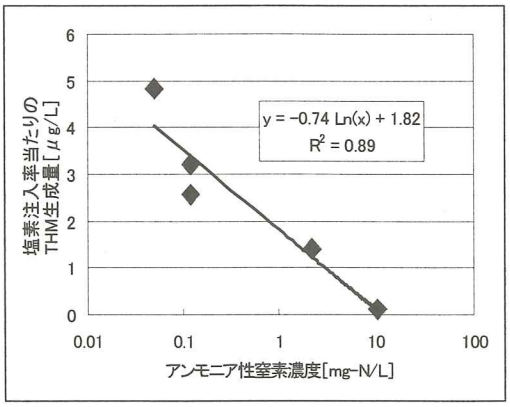
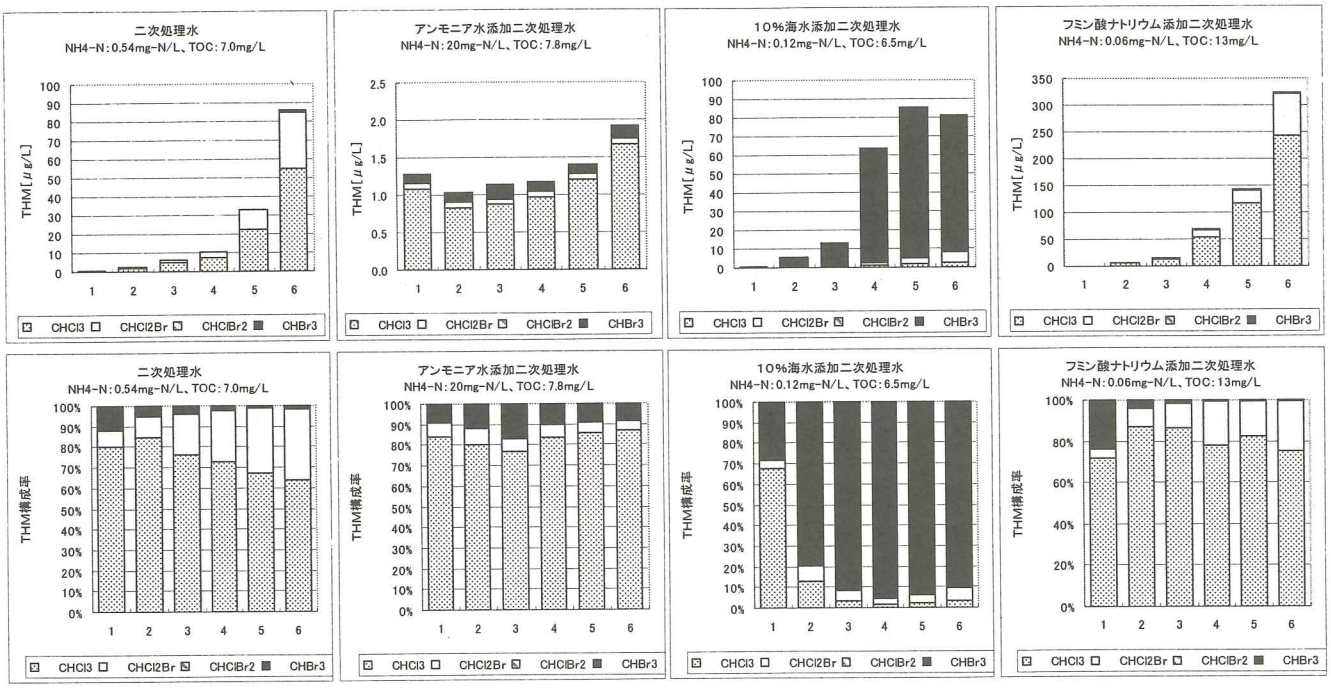


図 2-30 アンモニア性窒素濃度と
塩素注入率当たりの THM 生成量の関係

Ⅱ.　海水の影響

海水が含まれる二次処理水を塩素消毒した場合は、TOX および THM の生成量が多くなり、二次処理水に比較して THM が 3 割程度増加した（図 2-26）。

THM 構成比を比較すると（図 2-31）、二次処理水の塩素消毒により生成される THM はクロロホルムが 60～80％、ブロモジクロロメタンが 5～40％であり、塩素注入率の増加とともにブロモジクロロメタンの割合が増加した。一方、海水が含まれる場合は、臭素付加数の多いブロモホルムが生成されやすく、アンモニア性窒素濃度が低い場合は、ブロモホルムが 90％以上を占めた。臭化物イオンを含む原水を塩素消毒した場合に、含臭素化合物が生成するのは、遊離塩素によって臭化物イオンが酸化されて次亜臭素酸あるいは次亜臭素酸イオンが生成され、これらが有機物と反応するためと考えられる。



（図中の横軸　1:塩素注入率 0mgCl/L、2:1.5mgCl/L、3:3mgCl/L、4:5mgCl/L、5:10mgCl/L、6:20mgCl/L を示す）

図 2-31　THM 構成比の水質による違い

Ⅲ．フミン酸添加の影響

二次処理水にフミン酸ナトリウム溶液を添加し、有機物の増加に伴う影響を検討した結果、フミン酸ナトリウム添加量が増加するにしたがいTHM生成量が増加した（図2-32）。

二次処理水中のアンモニア性窒素濃度により副生成物量は異なるが、フミンを添加することにより、TOX、THMおよびアルデヒド類の生成量が多くなり（図2-26、図2-27）、二次処理水に比較して2倍程度のTHMが生成した。塩素処理によるTHM、TOXおよびアルデヒド類の生成は、塩素が水中の有機物を酸化分解する過程で生じるものである。したがって、本実験におけるフミン酸の添加は、副生成物の原料が増加することとなり、副生成物量が増えたものと考えられる。

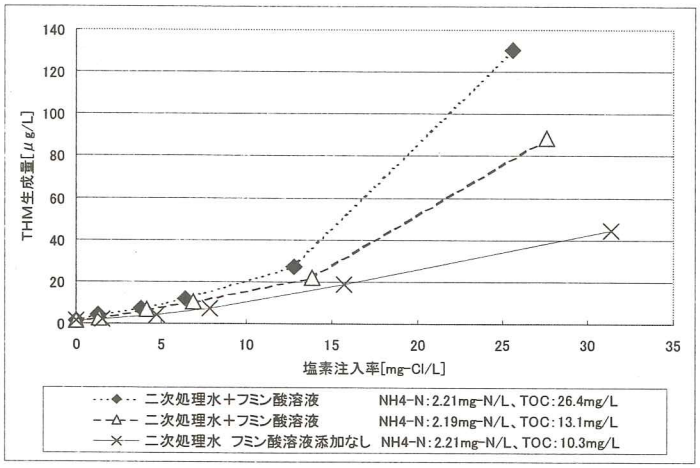


図2-32　フミン酸添加によるTOC濃度と消毒副生成物量の関係

各水質における塩素注入率とTHM生成量を比較すると（表2-10）、同じ消毒レベルを確保した場合のTHM生成量は、アンモニア添加の場合が低く、海水と二次処理水はほぼ同等であった。また、フミン酸添加においては、二次処理水と同じ消毒レベルを確保するための塩素注入率は同等であったが、THM生成量は高くなった。

表2-10　各消毒レベルにおける塩素注入率とTHM生成量

大腸菌群 対数生残比	二次処理水	アンモニア添加	海水添加	フミン酸添加
-1	2 / 5.4	3 / 0.7		2 / 3.5
-2	3 / 7.4	5 / 0.9	2 / 10	3 / 8.5
-3	5 / 11.4	10 / 1.5	3 / 14	5 / 28.0
-4	10 / 21.4	20 / 2.6	5 / 23	10 / 42.0
-5	20 / 41.4		10 / 44	20 / 90.0

塩素注入率(mgCl/L)／THM生成量(μg/L)

＜生物処理レベルと塩素消毒副生成物の関係＞

生物処理レベルと塩素消毒効果の関係（23～27 頁）における消毒効果の検討と同時に、THM および TOX 生成の検討を行った。

接触時間 30 分における残留塩素濃度に対する TOX 生成量、THM 生成量をそれぞれ、図 2-33、図 2-34 に示す。

曝気時間 1、2 時間の場合、残留塩素が増加しても、TOX 生成量、THM 生成量はそれぞれ 50μg/L、5μg/L を越えることはなかった。曝気時間 4、6、20 時間の場合、TOX 生成量は残留塩素の上昇とともに増加するが、残留塩素 2mgCl/L 以上では 240μg/L でほぼ一定となった。THM 生成量も同様の傾向にあり、残留塩素 4mgCl/L までは増加し、それ以上では 50μg/L でほぼ一定となった。

原水中にアンモニア性窒素が存在する場合には、塩素はアンモニア性窒素と反応し結合塩素となり有機物との反応性を失うため、消毒副生成物がほとんど生成されない結果となったものと考えられる。一方、硝化反応が進行しアンモニア性窒素が存在しない場合、塩素が遊離塩素のままで残留するため、これが有機物と反応して消毒副生成物が生成されたものと考えられる。

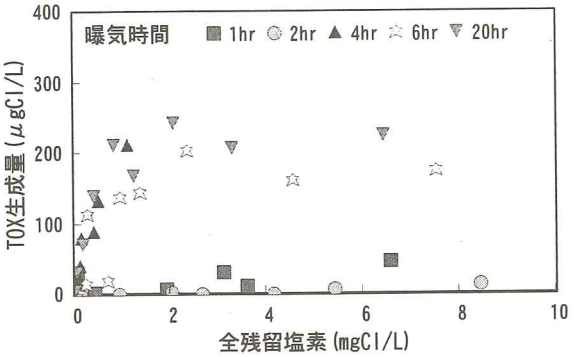


図 2-33 全残留塩素に対する TOX 生成量

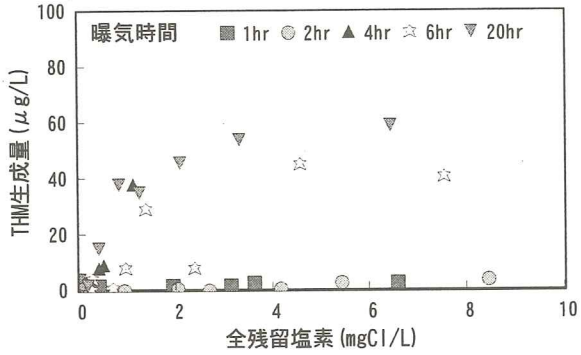


図 2-34 全残留塩素に対する THM 生成量

3．オゾン

（1）消毒効果

図 2-35 に示される数種の原水を用いた回分実験結果において、大腸菌群はオゾン吸収量の増加とともに減少し、オゾン吸収量が 20mgO_3/L 程度で生残比を－4log にすることが可能であった。また、アンモニア水やフミン酸ナトリウムを添加した場合は、消毒効果が低下する傾向が見られた。

図 2-36 は回分実験および連続実験において、二次処理水と砂ろ過水を消毒原水とした場合での大腸菌群生残比の違いを示す。砂ろ過水を消毒原水とした場合、オゾン吸収量が 3mgO_3/L 程度で大腸菌群対数生残比が－4 程度となり、二次処理水を消毒原水とした場合に比較して、少ないオゾン吸収率で良いことがわかる。

また、回分実験と連続実験を比較すると回分実験での消毒効果が低い。ここでは、オゾン吸収量での比較をしているため、装置上の効率は考慮されていると考えられる。また、原水の水質を比較すると、若干ではあるが、SS、TOC、COD、亜硝酸性窒素が連続実験時に比較して回分実験時の方が高い。したがって、オゾンを消費する有機物や亜硝酸性窒素が高かった回分実験において、消毒効果が低下したものと考えられる。

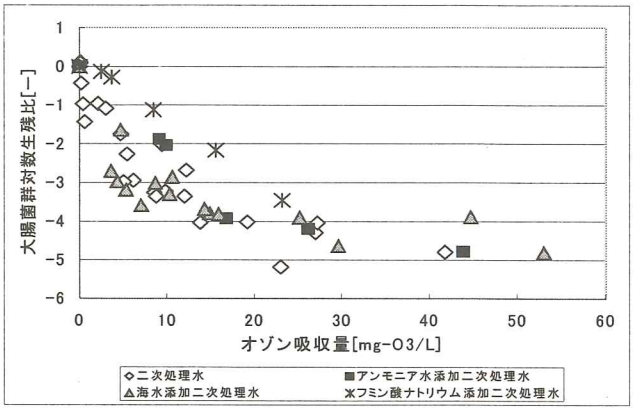


図 2-35 オゾン吸収量と大腸菌群生残比の関係

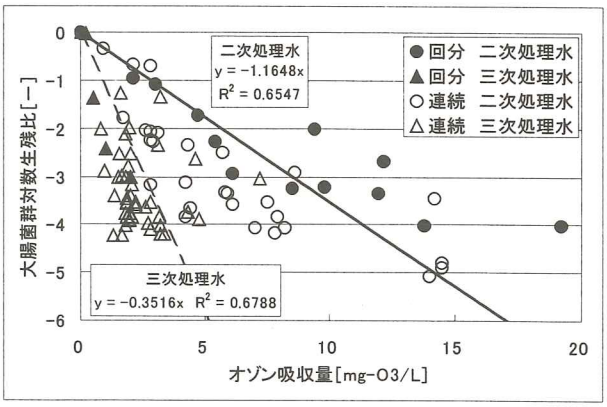


図 2-36 オゾン吸収量と大腸菌群生残比の関係

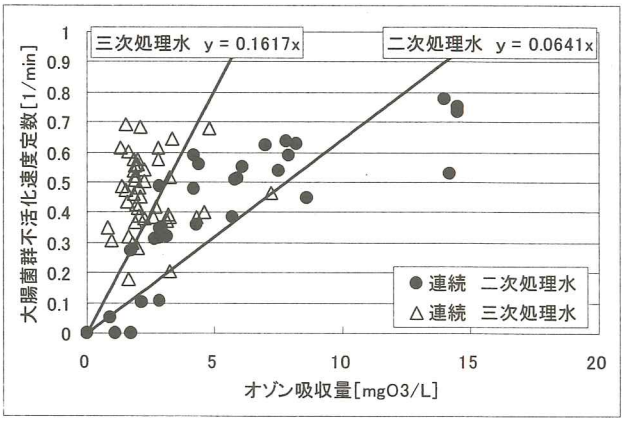


図 2-37 オゾン吸収量と大腸菌群生残比の関係

連続実験における各データの不活化速度定数 k を求め、オゾン吸収量との関係を示したものが図 2-37 である。なお、接触時間は 15～30 分の範囲で設定しており、処理水の残留オゾン濃度が低濃度であったため、ここではオゾン吸収量との関係として示した。

図中の直線は、不活化速度定数と塩素濃度を近似したものであり、不活化速度定数 k は以下のように示される。

二次処理水　k［1/min］＝0.06　［L/(mgO_3·min)］×C　……(9)

三次処理水　k［1/min］＝0.16　［L/(mgO_3·min)］×C　……(10)

C:オゾン吸収量［mgO_3/L］

表 2-11 は図 2-36 の図中に示した近似曲線をもとに、大腸菌群生残比と消毒濃度の関係をまとめたものである。

三次処理水（砂ろ過水）は二次処理水に比較して、不活化速度定数が大きく、オゾン注入率が二次処理水の 3 割程度で同レベルの消毒効果が得られることになる。

表 2-11 大腸菌群対数生残比とオゾン注入率の関係

対数生残比	オゾン注入率[mgO_3/L]	
	二次処理水	三次処理水
−1	2.8	0.9
−2	5.7	1.7
−3	8.5	2.6
−4	11.4	3.4
−5	14.2	4.3

図 2-38 はパイロット実験装置を用いて、三次処理水（砂ろ過水）を原水とした場合のオゾン濃度と大腸菌群生残比の連続実験結果である。なお、消毒濃度は大腸菌群対数生残比−4 程度を目標とし、オゾン注入率 $2mgO_3/L$ で運転を行った。

約 2 ヶ月の運転期間において、オゾン注入率は 1.1〜$3.5mgO_3/L$（平均 $2.1mgO_3/L$）であり、排オゾン濃度は 0.0〜$0.6mgO_3/L$（平均 $0.2mgO_3/L$）、残留オゾン濃度は全試料において測定下限値以下であった。また、吸収効率は 80〜100％（平均 91％）であった。オゾン処理後の大腸菌群数は 6.0×10^{-1}〜6.0×10^{2} 個/100mL（平均 3.3×10^{1} 個/100mL）であり、対数生残比は−1〜−4 の範囲で変動した。

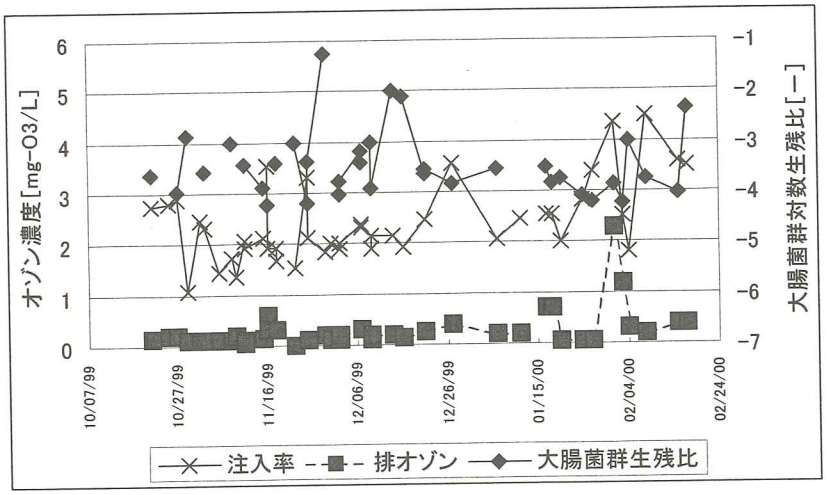


図 2-38　オゾン濃度および大腸菌群生残比の変動

（2）残留オゾンの挙動

オゾンは下水処理水中の物質との反応で大部分が消費され、残りも自己分解するために、残留性はほとんどないとされている。また、魚類への残留オゾンの毒性について、三村[28]は以下のような事例を紹介している。

① 淡水のオゾン処理水をニジマスの飼育に使用した場合、急性毒性 96hLC50 の溶存オゾン濃度は 0.0093mg/L であった。3 ヶ月の慢性毒性試験では、0.005mg/L で鰓および組織変化が観察された。また、死亡のメカニズムでは、鰓の呼吸およびイオン調整の不良によるものとされている。

② オゾン濃度 1.5mg/L の脱塩素水道水にニジマスを供した場合、45～60 分後に死亡し、その原因は、オゾンが血液に作用し、赤血球の膨化、溶血、ヘモグロビンの酸化などにより、ガス交換不全による窒息が起きたとしている。

③ Hall 等の汽水での striped Bass の卵および稚魚へのオゾン処理水の供試においては、LC50 の値は塩分濃度 0～3.6‰の場合では大きく異ならない。

④ シロギスの卵と稚魚への海水オゾン処理水の供試においては、未孵化生残卵は 0.16mgCl/L 以上で多くなり、0.4mgCl/L 以上で死卵の割合が増大し、1.76mgCl/L 以上で全ての卵が死亡した。稚魚での 24hrLC50 は 0.23mgCl/L であった。

⑤ 慢性毒性試験の文献は見られないが、オゾン処理が養殖で使用されている場合に、OPO 濃度が 0.01mg/L 以下で運転されている場合が多く、死亡事故が認められないことから、海産魚に慢性毒性を起こす OPO 濃度は、0.005～0.01mg/L 以上であると推定される。

前述の中で、OPO の記述があるが、OPO（Ozone Produced Oxidant：残留オキシダント）とは残存する酸化性物質の総称であり残留オゾンも測定値に含まれる。また、前述で OPO を mgCl/L と表示している。これは、オキシダント量を次亜塩素酸イオンで換算した単位であり、1mgCl/L は 0.68mgO_3/L に相当する。

1）オゾン消費率と残留オゾン濃度

パイロット実験装置（連続実験）において、二次処理水を原水とした場合のオゾン供給量と吸収効率の関係を図 2-39 に示す。

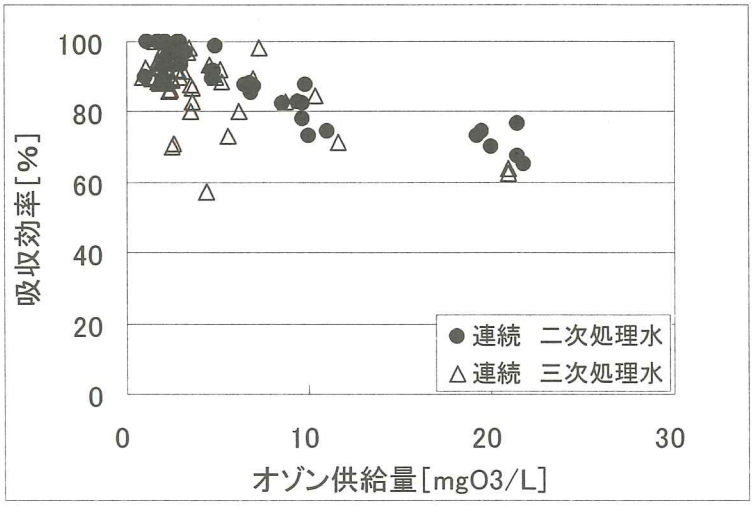


図 2-39 オゾン供給量と吸収効率の関係

オゾン供給量が増加するにともない吸収効率は低下する。また、連続二次処理水＞連続三次処理水の順で吸収効率が高いことがわかる。二次処理水の場合、パイロット実験においてオゾン注入率が10mgO_3/L 以下でオゾン吸収効率 80％以上を達成することが可能であった。オゾンの吸収効率は、反応装置の形状や運転に起因する条件（反応タンクの水深、発生オゾン濃度、ガス空塔速度、接触時間、オゾン気泡径等）とともに、水質によるオゾン消費物質の違いも影響する。

図 2-40 は各水質におけるオゾン小型実験装置でのオゾン供給量と吸収量の関係を示す。

オゾン吸収量は水質により大きく異なり、精製水ではオゾン供給量を 190mgO_3/L 以上と高くしても吸収量はほとんど変化せず、最大でもオゾン吸収量は 5mgO_3/L に達しなかった。二次処理水では、オゾン供給量の増加とともにオゾン吸収量が増加し、オゾン供給量 0～190mgO_3/L の範囲において、オゾン供給量は最大 30mgO_3/L となった。さらに、流入下水、アンモニア水、フミン酸ナトリウム、海水を添加した二次処理水においては、オゾン吸収量が高くなる傾向が認められ、特に、海水が含まれる場合はオゾン吸収量が高くなった。海水が含まれる場合のオゾン吸収量の増加の要因としては、オゾン消費物質が大きく関与すると考えられるが、散気しているオゾンの気泡径の変化も影響しているものと考えられた。本実験において、気泡径の計測は実施しなかったが、海水が含まれる場合は散気オゾンの気泡径が小さくなることが目視で確認され、その傾向は、海水添加量が多くなるにしたがって明らかであった。

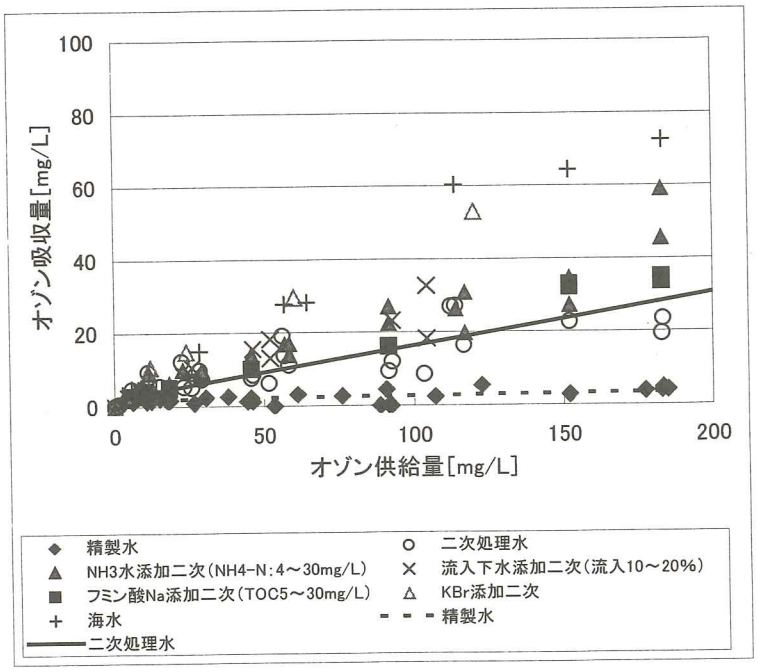


図 2-40 各水質におけるオゾン供給量と吸収量の関係

表 2-12 はオゾン小型実験装置を用いて、原水 1 L に供給オゾン濃度 8.4g/m^3 で 20 分間曝気処理した時のオゾン吸収効率およびオゾン消費量を示す。精製水のオゾン消費率は 14％であり、オゾンの自己分解を考慮するとほとんどオゾン消費物質が存在しないと考えられる。一方、他の供試水におけるオゾン消費率は、精製水に比較して高く、流入下水、アンモニア水、海水を添加することにより、更にオゾン消費率が高くなることがわかる。

表 2-12 水質によるオゾン吸収効率、オゾン消費量の違い

原水	供給 O_3 濃度 (a) g/m^3	O_3 供給量 (b) mgO_3/L	排 O_3 濃度 (c) g/m^3	O_3 吸収量 (d) mgO_3/L	吸収効率 (e) %	残留 O_3 濃度 (f) mgO_3/L	O_3 消費率 (g) %	OPO (h) mgO_3/L	OPO 中の O_3 (I) %
精製水	8.4	152	8.42	2.8	1.8	2.4	14.3	3.1	77
二次処理水	8.4	152	7.65	22.7	14.9	0.8	96.5	1.9	42
二次＋流入下水	8.4	152	6.82	33.0	21.7	0.1	99.8	1.0	6
二次＋ｱﾝﾓﾆｱ	8.4	152	7.03	34.6	22.8	1.0	97.1	1.7	59
二次＋海水10%	8.4	152	6.98	32.2	21.2	0.6	98.3	4.1	13
二次＋海水30%	8.4	152	6.65	39.7	26.1	0.6	98.5	5.5	11
二次＋海水50%	8.4	152	5.55	56.1	36.9	0.1	99.8	11.8	1
海水	8.4	152	4.90	64.4	42.4	0.0	100.0	18.5	0

吸収効率(e)＝(d)／(a)×100

O_3消費率(g)＝{(d)－(f)}／(d)×100

（参考）オゾン量の表現方法

オゾンの効果を評価する場合、オゾンの量は様々な値で表現される。例えば、①オゾン注入率、②オゾン吸収量・オゾン消費量、③CT 値（溶存オゾン濃度×反応時間）等である。

①オゾン注入率は、単位処理水量に注入するオゾン量で表される。運転管理指標として取り扱い易い指標であり、多く用いられている。しかし、オゾン反応塔の構造や接触時間により溶解効率が異なるため、他施設への応用に注意が必要である。

$$\text{オゾン注入率}\ (mgO_3/L) = \frac{\text{オゾン注入量}\ (mgO_3/分)}{\text{処理水量}\ (L/分)}$$

②オゾン吸収量（オゾン消費量）は、注入量から残留量を差し引いて求める。単位水量当たりとすれば、定量的である。

$$\text{オゾン吸収量}\ (mgO_3/L) = \frac{\{\text{オゾン注入量}\ (mgO_3/分) - \text{排ガスオゾン量}\ (mgO_3/分)\}}{\text{処理水量}\ (L/分)}$$

$$\text{オゾン消費量}\ (mgO_3/L) = \frac{\{\text{オゾン注入量}\ (mgO_3/分) - \text{排ガスオゾン量}\ (mgO_3/分)\}}{\text{処理水量}\ (L/分)} - \text{溶存オゾン濃度}\ (mgO_3/L)$$

③CT 値は、オゾン濃度と反応時間の積であり、残留オゾン濃度により溶解効率などの装置上の問題が考慮されるとともに反応時間を含めた値であるため、定量的な評価に有効となる。

$$\text{CT 値}\ (mgO_3\cdot分/L) = \text{残留オゾン濃度}\ (mgO_3/L) \times \text{反応時間}\ (分)$$

④溶解効率

$$\text{溶解効率}\ (\%) = \frac{\{\text{オゾン注入量}\ (mgO_3/分) - \text{排ガスオゾン量}\ (mgO_3/分)\}}{\text{オゾン注入量}\ (mgO_3/分)} \times 100$$

2）残留オゾンおよびOPOの挙動

各オゾン処理水中の残留オゾン濃度およびOPOの経時変化を図2-41に示す。なお、ここで示している残留オゾンはパージ式検知管法測定値、OPOはヨウ素滴定法測定値を示す。

残留オゾンは時間経過とともに減衰するが、その減衰速度は水質により大きく異なった。

蒸留水は、オゾンと反応する物質を多く含まないため、OPOの大部分はオゾンであった。また、蒸留水中のOPO半減期は74分であった。次いでりん酸緩衝液は30分程度でOPO濃度が半減した。これは、pHが高いことや水中に溶解する物質が多いことにより半減期が早くなったものと考えられる。

二次処理水では、蒸留水に比較してOPO減衰速度が大きく数十分の内に検出されなくなった。さらに還元物質を多く含むと考えられる流入下水やアンモニアを添加した二次処理水でのOPOは速く減衰した。また、海水を含む場合は、オゾン吸収率およびオゾン消費率が高くなるとともに、オゾンはほとんど残留しなかった。一方、OPOは蒸留水や二次処理水においては1～3mgO_3/Lであったが、海水が含まれる場合は海水添加量が増加するにしたがい、OPOが多くなりOPO中のオゾンの割合が減少した（表2-12）。また、OPOの減衰速度は他の供試水に比較して小さくなり、長期にわたり残留することが明らかになった。

通常の下水処理水のオゾン処理において、オゾンは下水処理水中の物質との反応で大部分が消費され、残りも自己分解するために、残留性はほとんどないと考えられるが、海水が含まれる場合は、海水中の臭化物イオンがオゾンによって酸化されて、酸化力を持ちヨウ素滴定法により検出される次亜臭素酸等が生成される。そして、これらの酸化性の物質は比較的安定であり、長期間にわたり残留するものと考えられる。

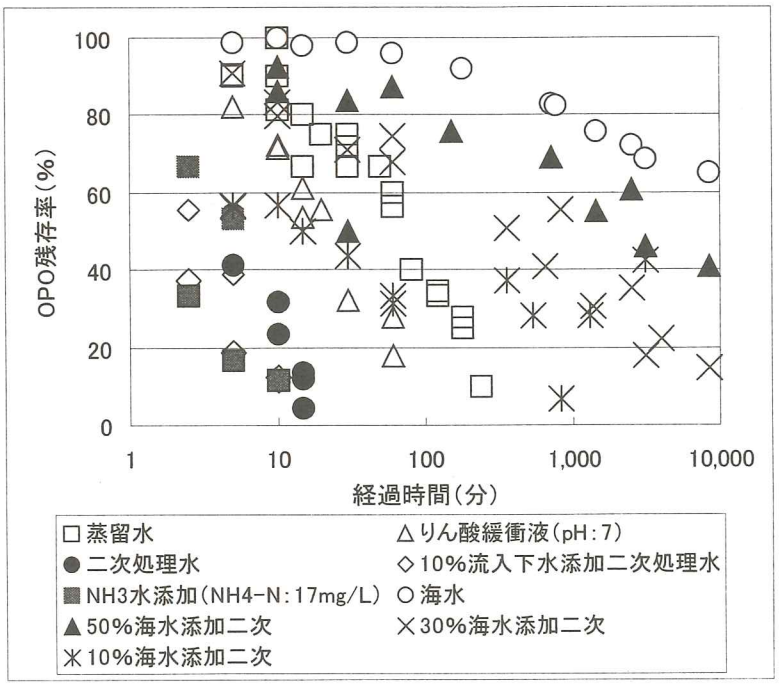


図2-41 OPO残存率の経時変化

（3）副生成物量の把握

① 二次処理水での副生成物

二次処理水および三次処理水（砂ろ過水）を原水とした場合の、オゾン吸収量と消毒副生成物の関係を図 2-42～2-45 に示す。

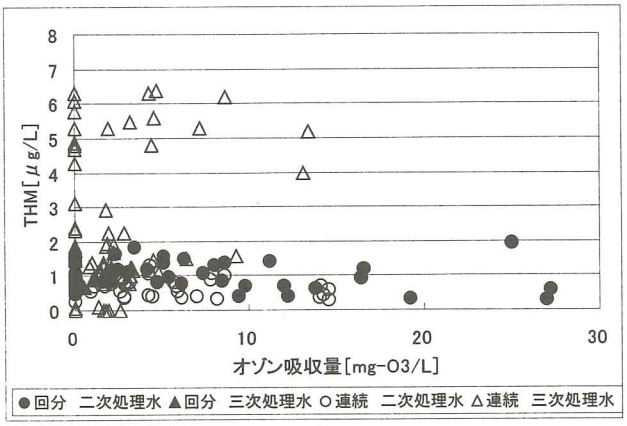


図 2-42 オゾン吸収量と THM 濃度の関係

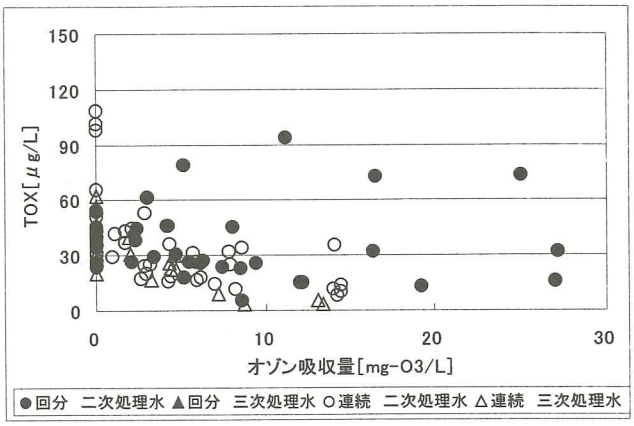


図 2-43 オゾン吸収量と TOX 濃度の関係

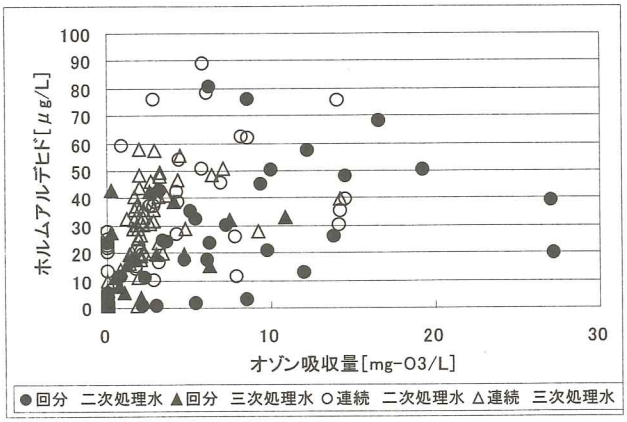


図 2-44 オゾン吸収量とホルムアルデヒド濃度の関係

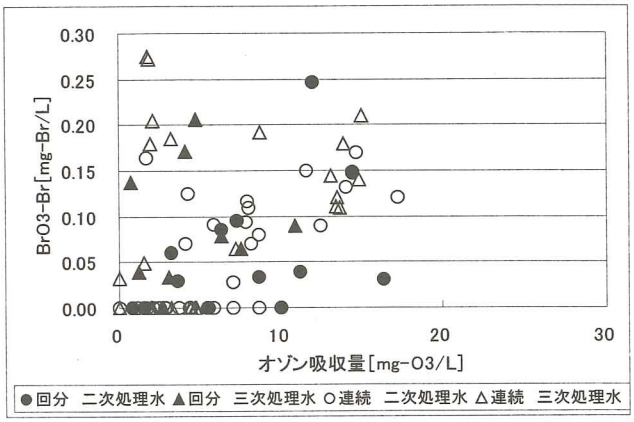


図 2-45 オゾン吸収量と臭素酸イオン濃度の関係

二次処理水を消毒原水とした場合、処理水 TOX 濃度は原水に比較して±70μg/L、THM は±1.0μg/L の変動が見られたが、明確な傾向は示さなかった。

一方、アルデヒド類は、オゾン供給量の増加とともに生成量が増加し、オゾン吸収量 0～30mgO_3/L でのホルムアルデヒド最大濃度（生成量）は 90（65）μg/L であり、水道水質指針値 80μg/L と同程度であった。なお、アルデヒド類濃度が高くなるにしたがいホルムアルデヒド以外のアルデヒド類が検出された。

臭素酸イオンは、検出される場合とされない場合があるとともに、オゾン吸収量との関係が明確には認められなかったが、検出された最大濃度は 0.25mg/L であり、WHO が定めた飲料水基準 0.025mg/L を上回る値であった。ただし、唾液中や肝臓に存在する SH 化合物による臭素酸イオンの減少を考慮した場合の実質的安全容量[29]よりは低い値であった。

② 水質による副生成物量の違い

回分実験における水質による副生成物量の違いを図 2-46～2-48 に示す。

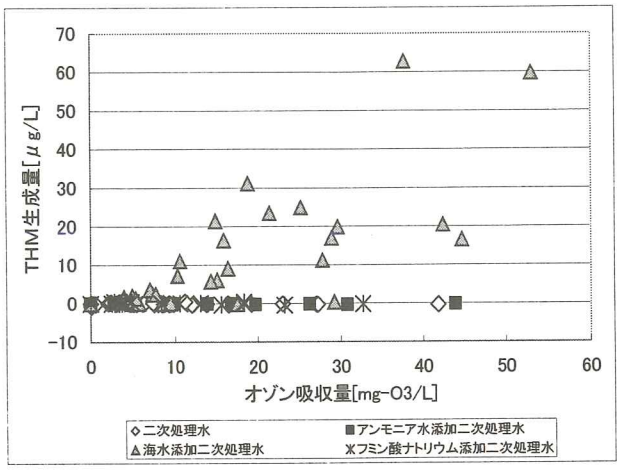


図 2-46 ｵｿﾞﾝ吸収量と THM 生成量の関係

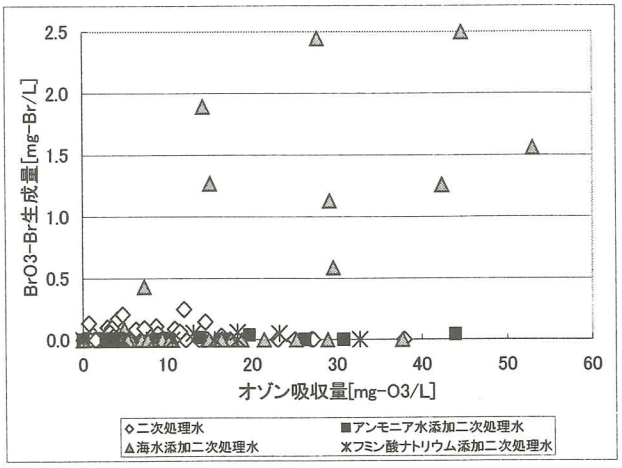


図 2-47 ｵｿﾞﾝ吸収量と臭素酸生成量の関係

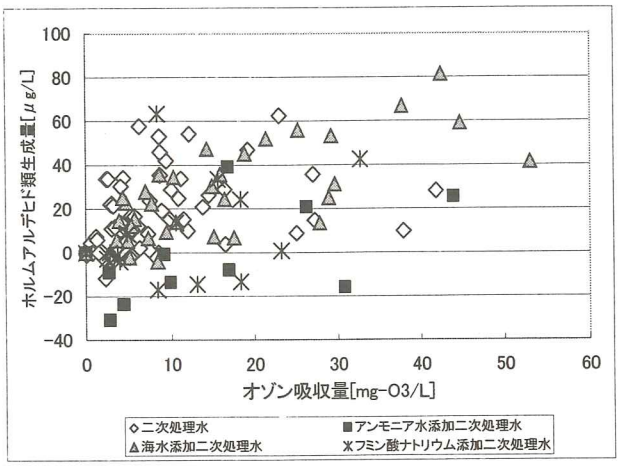
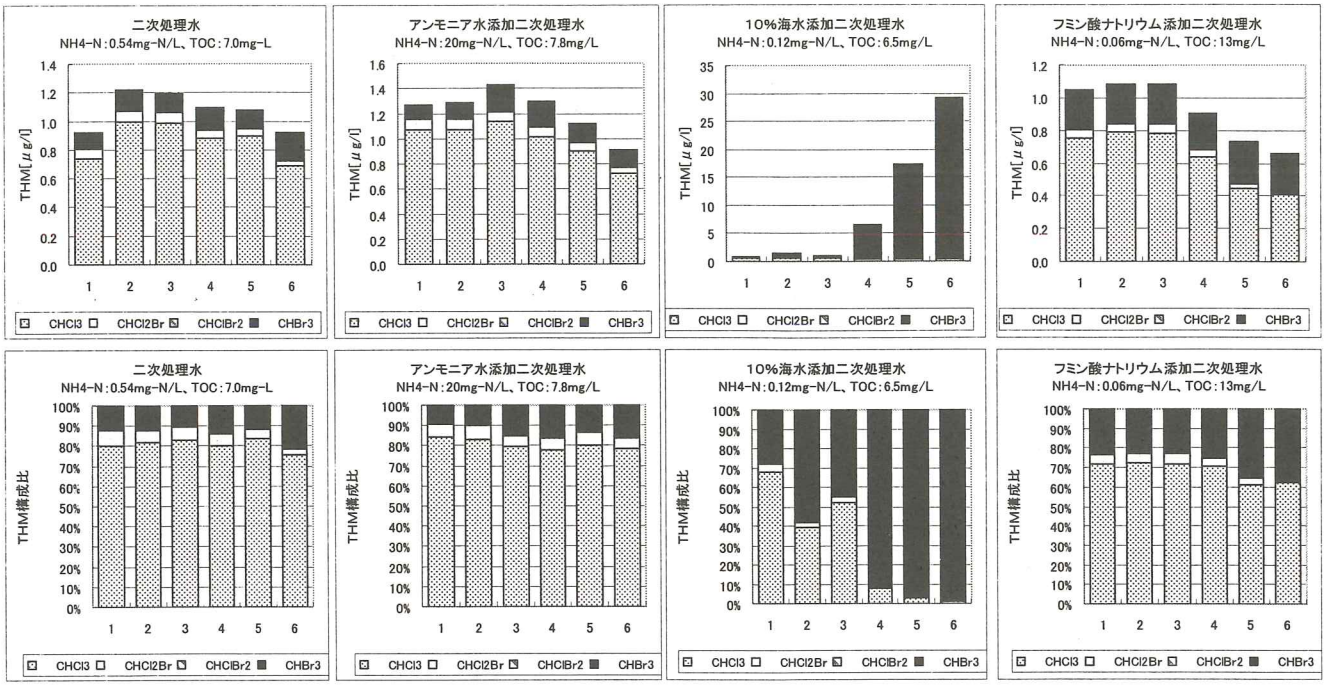


図 2-48 ｵｿﾞﾝ吸収量とﾎﾙﾑｱﾙﾃﾞﾋﾄﾞ生成量の関係

前述のように通常の二次処理水においては、TOX および THM の生成は認められなかったが、海水添加二次処理水をオゾン消毒した場合に TOX および THM の生成が認めらた。この時の THM 構成は 50～100％がブロモホルムであり、オゾン吸収量の増加とともにブロモホルムの割合が増加した（図 2-49）。また、副生成物の生成促進は臭素酸イオンについても顕著であり、最大生成量は 2.5mg/L であった。TOX、THM の生成および臭素酸イオン生成量の増加は、消毒原水に KBr を添加した際にも見られ、水中に含まれる臭化物イオンの増加が副生成物の増加に関与すると考えられる。水中の臭化物イオンはオゾンにより酸化されて、次亜臭素酸、次亜臭素酸イオン、臭素酸等を生成する。これら臭素酸塩が水中の有機物と反応するため TOX、THM が生成し、臭素酸イオン生成量が増加したものと考えられる。

フミン酸およびアンモニア水を添加した場合は、二次処理水に比較して明確な差は認められなかったが、THM、臭素酸イオンおよびアルデヒド類ともに、生成量が増加する傾向は認められず、若干、抑制される場合があった。



（図中の横軸　1:オゾン供給量 0mgO_3/L、2:5mgO_3/L、3:10mgO_3/L、4:25mgO_3/L、5:50mgO_3/L、6:100mgO_3/L を示す）

図 2-49　THM 構成比の水質による違い

4．紫外線消毒

（1）消毒効果

図 2-50 は連続実験において、二次処理水と三次処理水（砂ろ過水）を消毒原水とした場合の紫外線照射量と大腸菌群生残比の関係を示す。なお 図 2-51 は、必要な紫外線量を比較するために、単位処理水量当たりのランプ消費電力量と大腸菌群生残比の関係を示すものである。

紫外線照射量の増加にしたがい大腸菌群生残比が低下し、紫外線照射量が 50mWs/cm^2（単位電力量が 30Whr/m^3）程度で大腸菌群対数生残比が－4 程度となった。二次処理水と砂ろ過水での消毒効果への違いはほとんど認められず、本実験に使用した水質レベルの相違は紫外線消毒へは影響しないと判断される。ただし、SS が多い場合は、本来照射される紫外線が SS 等により遮断され、消毒対象微生物に紫外線が照射されないため、消毒対象水が良好である必要がある。

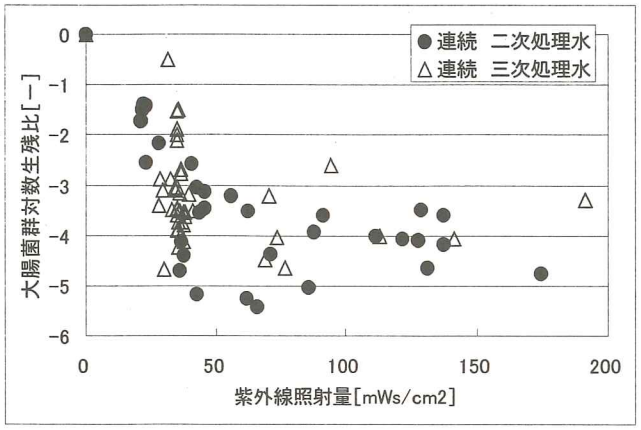


図 2-50 紫外線照射量と大腸菌群生残比の関係

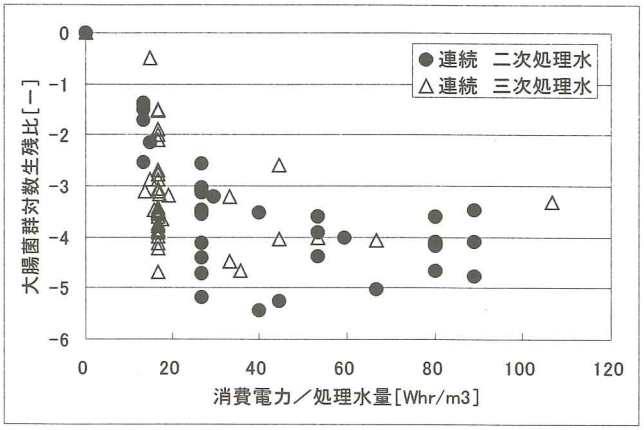


図 2-51 ランプ消費電力量と大腸菌群生残比の関係

図 2-52 はパイロット実験装置を用いて、三次処理水（砂ろ過水）を原水とした場合の連続実験結果である。なお、消毒濃度は大腸菌群対数生残比－4 程度を目標とし、紫外線照射量 35mWs/cm^2 で運転を行った。

約２ヶ月の運転期間において、原水の紫外線透過率は 79～84％（平均 80％）、紫外線照射量は 24～39mWs/cm^2（平均 29mWs/cm^2）であり、大腸菌群数は 1.3×10^0～3.5×10^2 個/100mL（平均 2.6×10^{1}個/100mL）であり、対数生残比は－1.5～－4.5 の範囲で変動した。

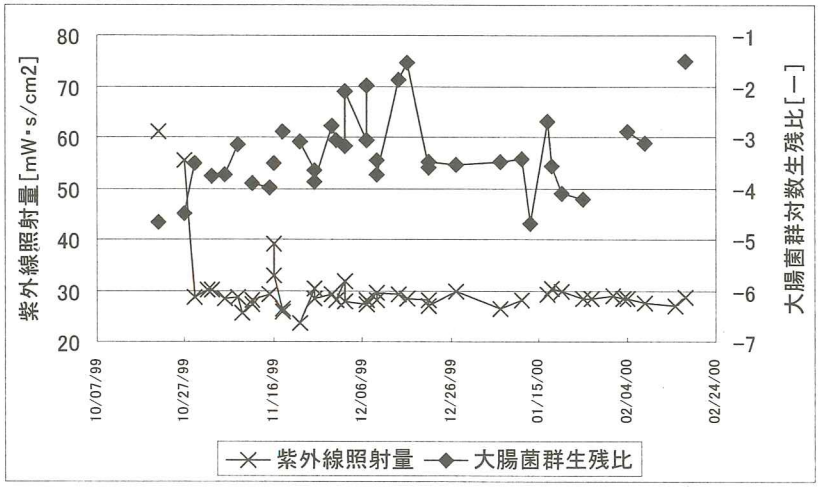


図 2-52 紫外線処理における紫外線照射量および大腸菌群生残比の変動

（2）副生成物量の把握

二次処理水および三次処理水（砂ろ過水）を原水とした場合の、紫外線照射量と消毒副生成物の関係を図 2-53～2-55 に示す。

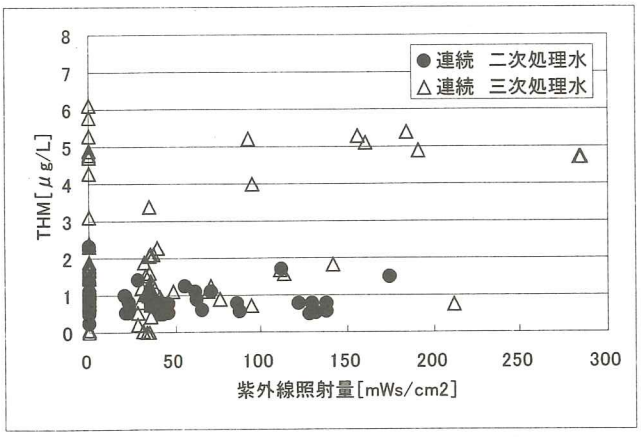


図 2-53　紫外線照射量と THM 濃度の関係

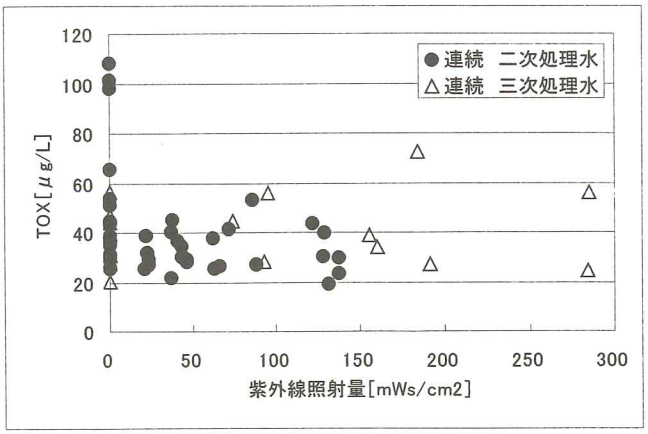


図 2-54　紫外線照射量と TOX 濃度の関係

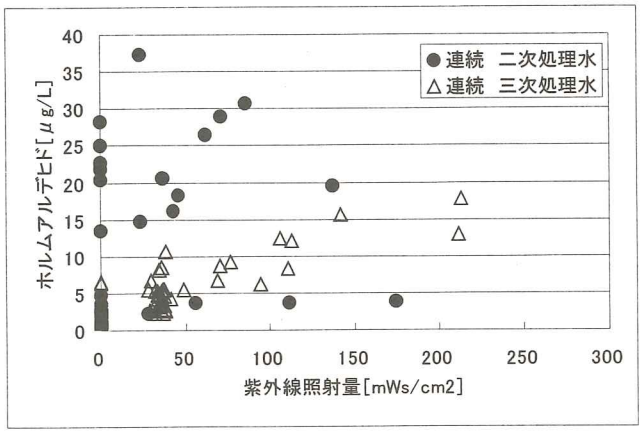


図 2-55　紫外線照射量とホルムアルデヒド濃度の関係

二次処理水を消毒原水とした場合、処理水 TOX 濃度は原水に比較して±65μg/L、THM は±1.0μg/L の変動が見られたが、明確な傾向は示さなかった。

また、アルデヒド類において、二次処理水では原水の変動範囲と同等の変動であり、明確な傾向は見られなかったが、三次処理水（砂ろ過水）においては、紫外線照射量の増加とともにアルデヒドが増加する傾向が見られた。

5．消毒による副次的効果

塩素、オゾンおよび紫外線は、そのエネルギーにより消毒効果を有するとともに様々な物質と反応する。そのため、消毒による複合的効果として、溶存物質の分解除去が期待できる。

図 2-56～2-58 は、回分および連続実験における消毒処理前後の各水質の濃度変化を示すものである。

塩素処理では、pH、TOC、CODcr が増加し、色度、NO_2-N が減少する傾向にある。その他、濁度、E260、アルカリ度、T-N、kj-N、NH_4-N、NO_3-N の変化は見られなかった。

オゾン処理では、pH、TOC、CODcr が増加、濁度、色度、E260、NO_2-N が減少、アルカリ度、T-N、kj-N、NH_4-N、NO_3-N の変化は見られなかった。また、変化の度合いは、塩素に比較して大きい傾向にあった。

一方、紫外線処理では、今回比較した項目に関して、処理前後での濃度変化はほとんど認められなかった。

図 2-59～2-61 は二次処理水およびフミン酸ナトリウム添加二次処理水を塩素およびオゾン処理した時の、色度および TOC の変化を示すものである。

塩素、オゾンともに同様の傾向を示し、消毒剤注入率が高くなるにしたがって、TOC は増加し、逆に色度は減少する。また、その変動率は消毒剤注入率の増加に伴い、緩やかになる。色度除去率 50％に要する消毒剤注入率は、塩素で 15mgCl/L、オゾンで 5mgO_3/L であり、オゾンは塩素に比較して高い色度除去効果を有することがわかる。

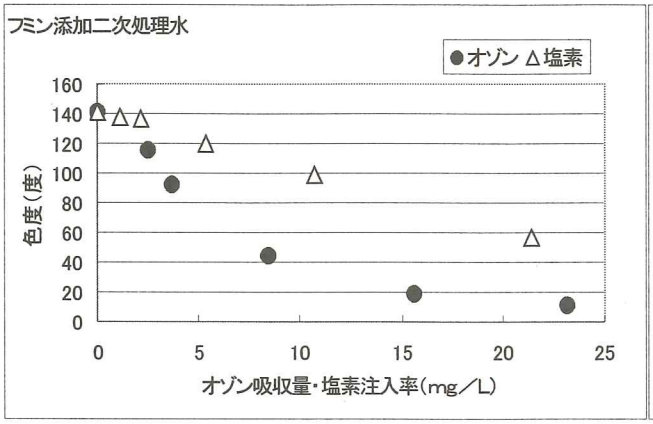


図 2-59 オゾン・塩素による色度の変化
（フミン酸ナトリウム添加二次処理水）

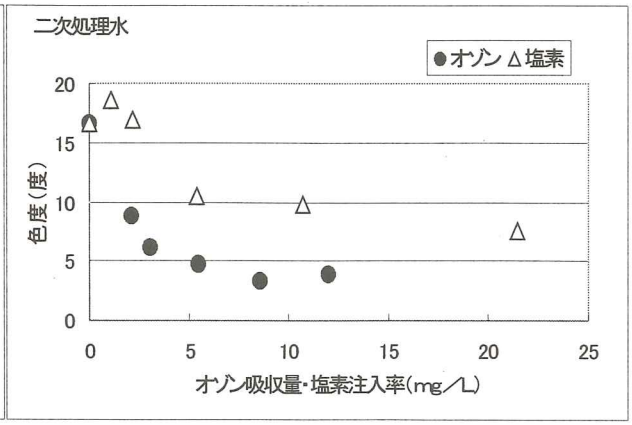


図 2-60 オゾン・塩素による色度の変化
（二次処理水）

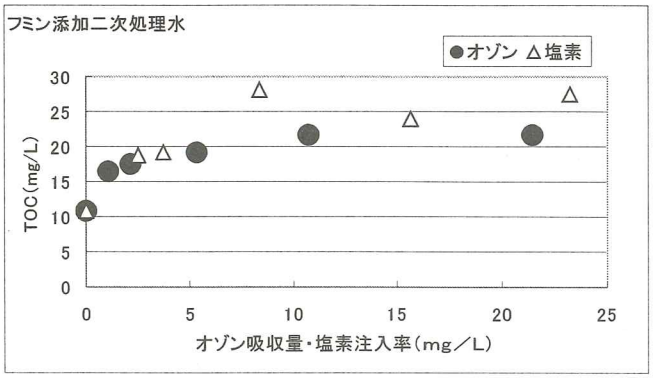


図 2-61 オゾン・塩素による TOC の変化
（フミン酸ナトリウム添加二次処理水）

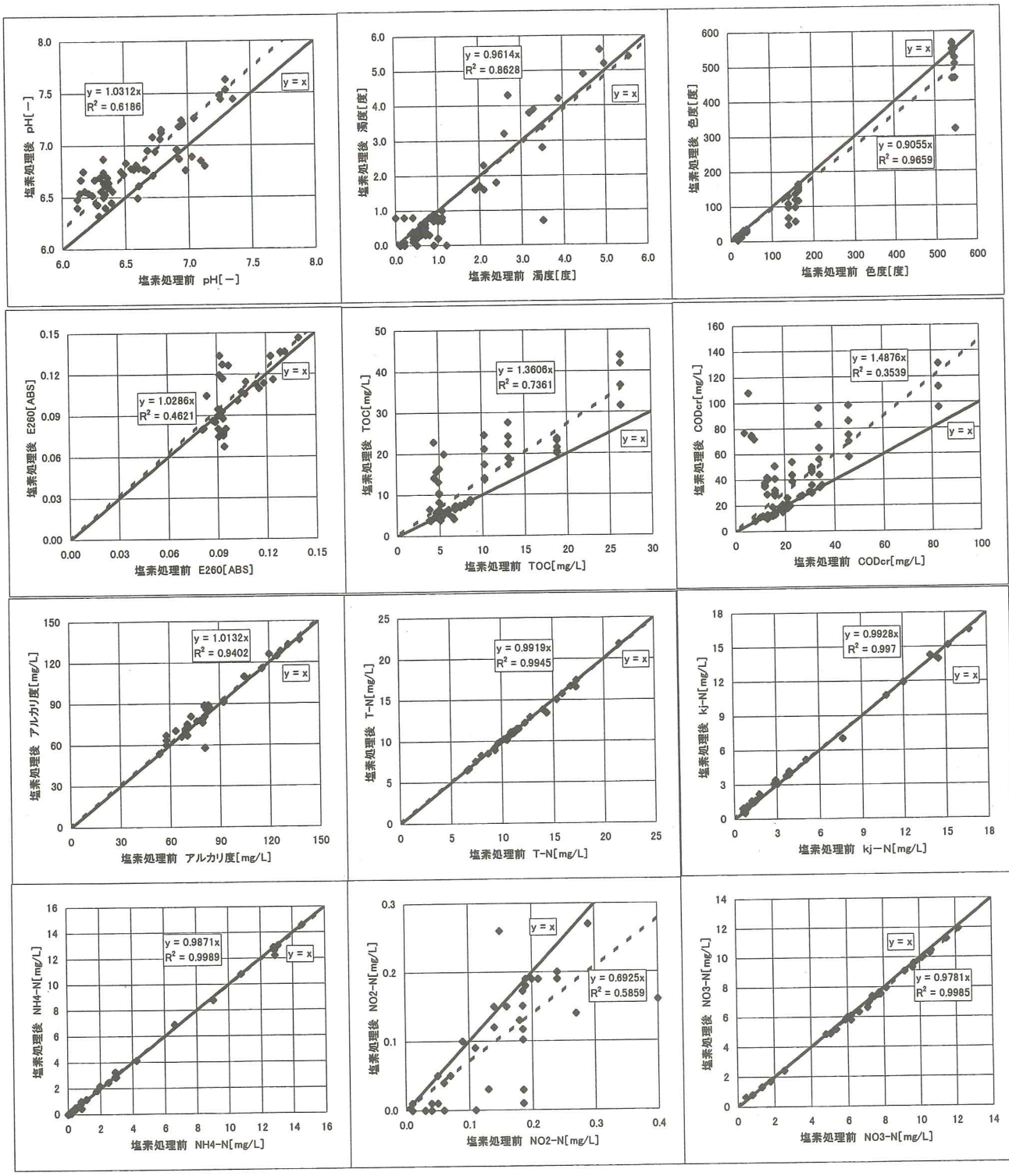


図 2-56 塩素消毒前後での水質の変化

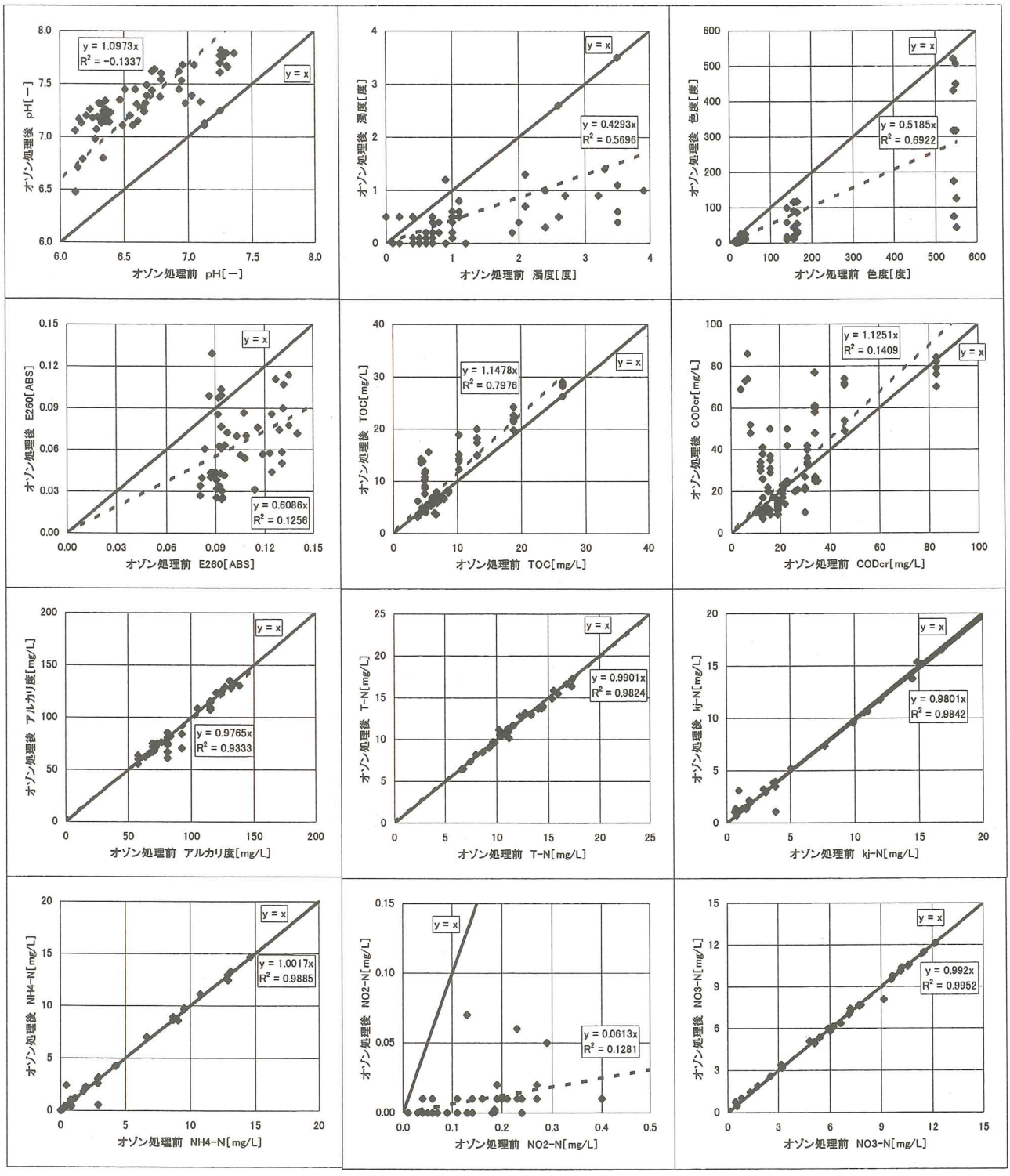


図 2-57 オゾン消毒前後での水質の変化

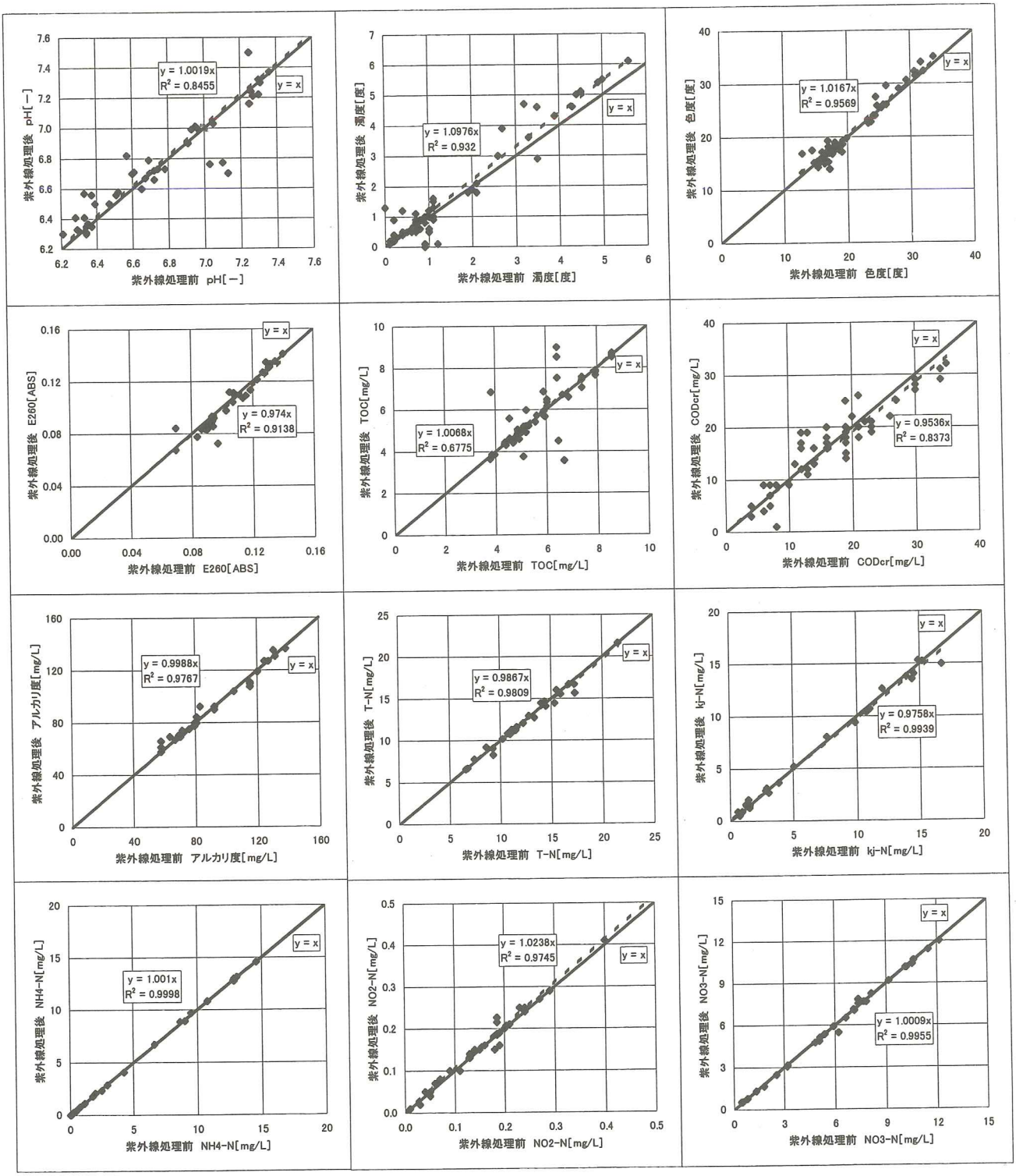


図 2-58 紫外線消毒前後での水質の変化

第2章　まとめ

（1）　塩素は消毒対象水質により残留形態が異なることにより、消毒効果が大きく異なる。アンモニア性窒素が存在する場合には1～2log消毒効果が低下し、海水が含まれる場合は消毒効果が高くなる傾向が認められた。また、大腸菌群不活化速度定数は、二次処理水に比較して三次処理水の方が3倍程度高い値となった。

（2）　残留塩素は、蒸留水のように物質をほとんど含まない場合、塩素の多くは遊離塩素として存在し、1週間を経過しても添加量の80％程度が残存した。一方、二次処理水の場合は、蒸留水に比較して塩素の減少速度が大きく、接触時間15分で50％程度の塩素が消費され、塩素注入率3mgCl/Lの場合は、24時間後の全残留塩素濃度が検出下限値以下となった。ただし、アンモニア性窒素が存在する場合は、塩素は結合塩素として存在し、塩素の減少速度は小さく、5日後まで塩素が検出された。

（3）　塩素注入率の増加とともに、THM、TOXおよびアルデヒド類生成が多くなった。大腸菌群生残比0～－5logの範囲において、ホルムアルデヒドは水道水質指針値以下であったが、THMは水道水質基準値を超過する場合が認められた。ただし、現行の放流に必要な消毒レベルにおいては、水道水質基準に比較して、十分に低い値であった。

（4）　塩素消毒原水にアンモニア性窒素が残存する場合、副生成物の生成量が大きく低下することがわかった。ただし、アンモニア性窒素の残存は、消毒効果を低下させることや、クロラミンの毒性が認められており、硝化抑制については、これらを総合して検討する必要がある。また、消毒原水に海水やフミン質が含まれる場合は、THMおよびTOXの生成量が多くなる傾向が見られた。

（5）　通常の下水処理水にオゾン消毒を行う場合は、残留オゾンおよびOPOの残留は低いが、海水が含まれる場合は、毒性があると考えられるOPOが高濃度で生成され、水中において長期間の残留するものと考えられた。

（6）　オゾン消毒では、オゾン吸収量の増加とともにアルデヒド類が生成し、ホルムアルデヒド最大濃度は水道水質指針値と同程度であった。また、海水が消毒原水に含まれる場合は、臭素酸イオン、アルデヒド類の生成量が増加するとともに、THMおよびTOXの生成が認められた。

（7）　紫外線消毒ではTHMおよびTOXの生成は認められなかったが、アルデヒド類が若干生成される傾向が見られた。ただし、紫外線消毒後のホルムアルデヒド濃度は数十μg/L以下であり、水道水質指針値に比較して、十分に低い値であった。

第３章　消毒の高度化

１．消毒剤、消毒副生成物の除去

前述（第２章）のように、残留消毒剤や消毒副生成物が消毒処理水に残存する場合があり、放流先水系に悪影響を与える可能性があるため、残留消毒剤および消毒副生成物の除去方法について検討を行った。

（１）脱塩素の化学[30)]

脱塩素の方法には、曝気、活性炭吸着、化学薬品による還元等があり、化学薬品による還元には、二酸化硫黄、チオ硫酸塩、過酸化水素等が挙げられる。

１）化学薬品による還元

塩素と二酸化硫黄との反応は以下のようになる。

$$SO_2 + Cl_2 + 2H_2O \quad = \quad 4H^+ + SO_4^{2-} + 2Cl^{2-}$$

$$SO_2 + H_2O + HOCl \quad = \quad 3H^+ + Cl^- + SO_4^{2-}$$

$$SO_2 + 2H_2O + NH_2Cl \quad = \quad NH_4^+ + 2H^+ + Cl^- + SO_4^{2-}$$

チオ硫酸ナトリウムとの反応は以下のようになる。

$$Na_2S_2O_3 + 4Cl_2 + 5H_2O \quad = \quad 10H^+ + 2Na^+ + 2SO_4^{2-} + 8Cl^-$$

また、これらの反応は塩素との反応とともに、以下のような水の脱酸素反応も引き起こすと考えられる。

$$O_2 + 2SO_2 + 2H_2O \quad = \quad 4H^+ + 2SO_4^{2-}$$

$$2O_2 + Na_2S_2O_3 + H_2O \quad = \quad 2H^+ + 2Na^+ + 2SO_4^{2-}$$

この反応は、鉄、銅、マンガン等の金属があると促進され、エタノール、グリセリン等の存在で抑制される。また、反応速度は脱塩素速度よりはるかに遅く、二酸化硫黄が 50mg/L 以上の過剰注入されるまで、酸素の消費はほとんどなかったとの報告がある。

２）活性炭処理

活性炭を用いた脱塩素は、塩素による活性炭表面の酸化とそれに伴う塩化物の生成であり、炭素の酸化物は活性炭の再生時に CO_2 として放出される。また高負荷の時は、活性炭表面に酸化物（表面酸化物）が堆積し、遊離塩素は塩化物と塩素酸へ分解される。

$$3HOCl \quad = \quad 2HCl + HClO_3$$

また、結合塩素は複雑に反応し、モノクロラミンは炭素により還元し、表面酸化物（CO*）を生成する。生成された表面酸化物は再びモノクロラミンと反応する。

$$NH_2Cl + HCl + C^* = \quad NH_4^+ + Cl^- + CO^*$$

$$2NH_2Cl + CO^* \quad = \quad N_2 + 2H^+ + 2Cl^- + H_2O + C^*$$

ジクロラミンは、まず窒素ガスと表面酸化物を生成する。

$$2NHCl_2 + H_2O + C^* \quad = \quad N_2 + 4H^+ + 4Cl^- + CO^*$$

モノクロラミンの分解速度は表面酸化物の生成によって加速されるため、反応速度は速い。さらに、ジクロラミンと炭素の反応は、遊離塩素、モノクロラミンの反応よりも速い。

（2）実験による検討

1）化学薬品による還元処理

① 各薬品の塩素還元量

数種の化学薬品を用い、塩素の還元に要する薬品量の検討を行った。

実験に用いた還元剤は、亜硫酸水（H_2SO_3）、亜硫酸ナトリウム（Na_2SO_3）、チオ硫酸ナトリウム（$NaHSO_4 \cdot 5H_2O$）である。実験は、精製水に次亜塩素酸ナトリウムを溶解した塩素溶液（18mgCl/L）200mL に、ヨウ化カリウム 2g および(1+5)硫酸 5mL を加え、各還元剤溶液を滴下し、黄色が薄くなったら、デンプンを数滴添加、再度滴定し、試料の色が透明になるまでの滴定量を測定した。また、同実験を精製水にアンモニア水を添加した試料についても行った。

実験結果をまとめて表 3-1 に示す。

塩素との反応に要する各薬品量は、亜硫酸 0.8g/gCl、亜硫酸ナトリウム 3.3g/gCl、チオ硫酸ナトリウム 7.8g/gCl であった。

表 3-1 各薬品による塩素還元量の検討

実験		Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ
薬品		5%H_2SO_3（亜硫酸水）	Na_2SO_3（亜硫酸ナトリウム）	0.01N チオ硫酸ナトリウム	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$（チオ硫酸ナトリウム）
薬品形状		溶液	固形	溶液	固形
分子量		82	126	248	248
物質濃度	%	5	100	100	100
物質量	mL or g	10	0.5	2.6	0.5
溶媒		精製水	精製水	精製水	精製水
溶媒量	L	0.199	0.200	1.000	0.200
溶液濃度	mg/L	2,513	2,500	2,600	2,500
N/10ヨウ素酸との滴定量	mL	23.78			
ファクター		1.05130			
N/100ヨウ素酸との滴定量	mL		7.33	0.01048387	24.63
ファクター			3.41064		1.01502
原水		精製水	精製水	精製水	精製水
塩素濃度	mg/L	18	18	18	18
試料量	mL	200	200	200	200
塩素量	mg	3.6	3.6	3.6	3.6
中和滴定量	mL	1.15	4.7	11	11.1
中和に要した薬品量	mg	2.89	11.75	28.60	27.75
塩素との反応グラム量	g/gCl	0.80	3.26	7.94	7.71
原水		精製水 +アンモニア水	精製水 +アンモニア水	精製水 +アンモニア水	精製水 +アンモニア水
塩素濃度	mg/L	18	18	18	18
試料量	mL	200	200	200	200
塩素量	mg	3.6	3.6	3.6	3.6
中和滴定量	mL	1.1	4.75	10	10.07
物質量	mg	2.76	11.88	26.00	25.18
塩素との反応グラム量	g/gCl	0.77	3.30	7.22	6.99

② 連続実験

図 3-1 は三次処理水（砂ろ過水）を原水とした場合の塩素処理水（図 2-20）をチオ硫酸ナトリウムを用いて還元処理した時の塩素濃度および大腸菌群対数生残比の変動を示すものである。

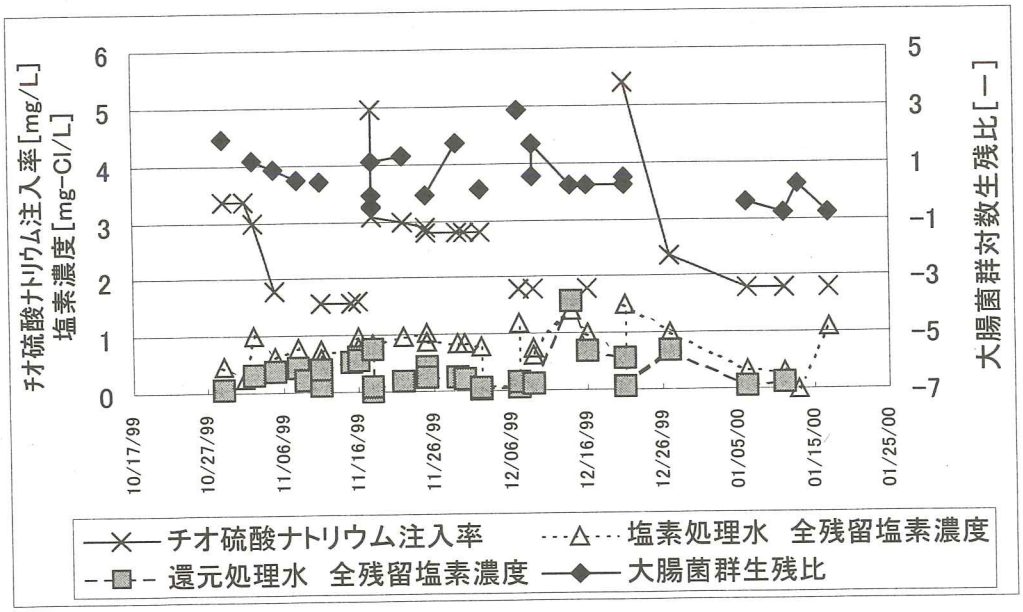


図 3-1 塩素－還元処理における塩素および大腸菌群の変動

塩素剤の還元剤には、チオ硫酸ナトリウム五水和物を水道水に溶解して用いた。なお、本実験に用いた水道水の塩素濃度は遊離塩素濃度 0.2～0.3mgCl/L、全塩素濃度 0.4～0.5mgCl/L であった。

流入する塩素処理水の遊離残留塩素濃度は 0.01～0.9mgCl/L（平均 0.3mgCl/L）、全残留塩素濃度は 0.1～1.5mgCl/L（平均 0.7mgCl/L）であり、塩素還元により遊離残留塩素濃度は ND～0.3mgCl/L、全残留塩素濃度は ND～1.6mgCl/L であった。除去率は平均値で遊離塩素 62％、全塩素 51％であり、結合塩素は中和されにくいと考えられた。

大腸菌群数は 3.3×10^{-1}～8.0×10^{2} 個/100mL（平均 5.6×10^{1} 個/100mL）であり、対数生残比は－0.5～2.8 の範囲で変動し、塩素を中和処理することで大腸菌群が増加することが明らかとなった。なお、大腸菌においても同様の挙動を示した。

図 3-2 は連続実験における除去塩素量当たりのチオ硫酸ナトリウム量を、原水（塩素処理水）の遊離塩素濃度／全塩素濃度で比較したものである。遊離塩素濃度／全塩素濃度の割合が高まるにしたがって必要なチオ硫酸ナトリウムは少なくなることがわかる。前述（各薬品の塩素還元量）では、アンモニア水添加試料での還元量の相違は認められなかったが、本連続実験では、結合塩素の割合が高まるにしたがって、塩素の還元に必要なチオ硫酸ナトリウム量が多くなる結果となった。

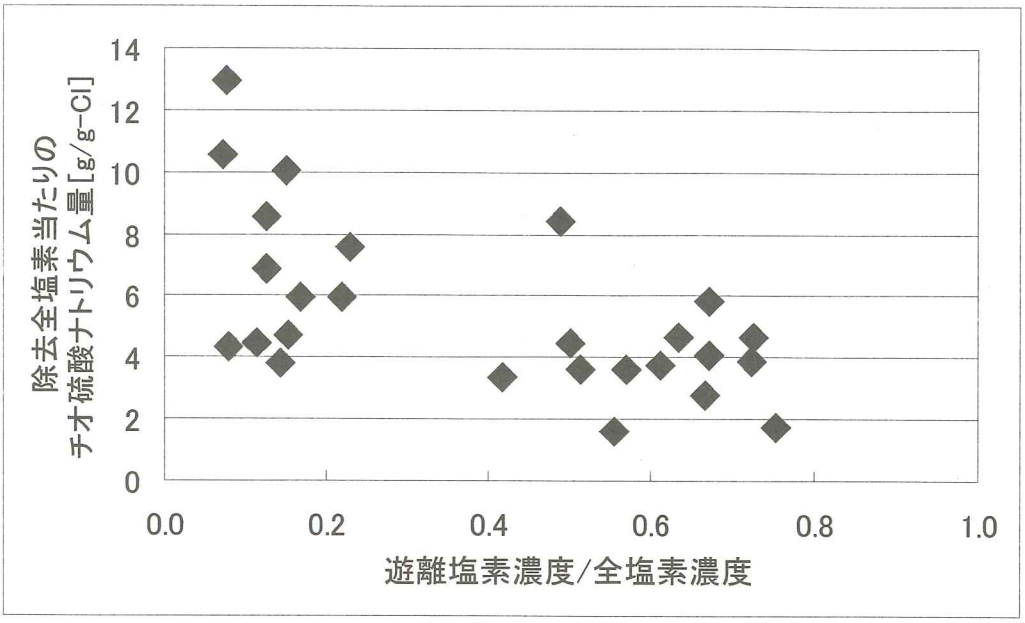


図 3-2 塩素形態によるチオ硫酸ナトリウム量の変化

塩素とチオ硫酸ナトリウムとの反応は以下のとおりである

$$Na_2S_2O_3 + 4Cl + 5H_2O \rightarrow 2NaCl + 2H_2SO_4 + 6HCl$$

したがって理論上は、1 モルのチオ硫酸ナトリウム（$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$）で 4 モルの塩素（Cl）が反応することになり、チオ硫酸ナトリウムの反応量は$\frac{248}{142}$=1.75 g/g-Cl　となる。

化学薬品による還元処理実験において、チオ硫酸ナトリウムの塩素との反応量は 7.8g/g-Cl であり、理論値の 4.5 倍となり、アンモニア性窒素の有無による相違は見られなかった。しかし、連続実験においては全塩素中の遊離塩素の割合が低い場合にチオ硫酸ナトリウム量が多く必要であったが、遊離塩素の割合が高い場合は必要チオ硫酸ナトリウム量が少なくなり理論値に近くなった。

2）活性炭処理

①　各物質の活性炭による吸着速度

本実験は、残留消毒剤および消毒副生成物の除去を目的とし、活性炭による除去効果の検討を行った。実験の手順は、精製水および二次処理水に標準試薬を添加、25℃で振盪し、経時的に添加試薬濃度を測定した。添加試薬および活性炭量は、①塩素の場合、NaOCl 12mgCl/L に粒状活性炭 10g-AC/L を添加、②アルデヒド類の場合、各アルデヒド 0.1mg/L に粒状活性炭 140g-AC/L を添加、③臭素酸の場合、$KBrO_3$ 10mg/L に粒状活性炭 10g-AC/L を添加した。なお、活性炭は、三菱化学製ﾀﾞｲｱﾎｰﾌﾟ 008（石炭系破砕炭、10～35mesh、平均粒径 1.0mm）を用いた。

Ⅰ．次亜塩素酸ナトリウム

活性炭による次亜塩素酸ナトリウムの除去速度を図 3-3 に示す。

精製水中の次亜塩素酸ナトリウム（全塩素）は濃度変化を示さなかったが、活性炭を含む精製水に塩素を添加した場合は添加後直ちに除去され、経過時間 1 分後には 50％以上の除去率を示し、30 分後には塩素濃度下限値（0.05mgCl/L）以下となった。一方、二次処理水（NH_4-N：0.12mg-N/L）においても塩素は時間経過とともに減少したが、塩素除去速度は精製水に比較して低かった。これは、二次処理水は精製水に比較して水中に含まれる物質種・量が多く、これらが競合して活性炭吸着に関わることや、塩素が二次処理水中の物質と反応し、形態が変化したことにより塩素除去速度が変化したものと考えられる。

また、本実験は、塩素負荷量が低く、次亜塩素酸ナトリウムの活性炭除去量が把握できなかったため、塩素負荷量を上げて同様の実験（9000mgCl/L に粒状活性炭 1g-AC/L）を行ったが、塩素はほとんど除去され、活性炭の飽和は認められなかった。したがって、塩素の活性炭除去飽和量は 9g-Cl/g-AC 以上となる。

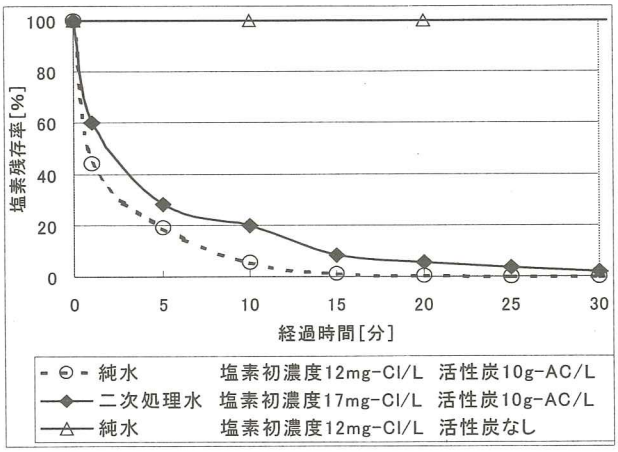


図 3-3　次亜塩素酸ナトリウムの活性炭除去速度

Ⅱ．アルデヒド類

アルデヒド類の活性炭除去速度を図 3-4 に示す。対照実験として行った、精製水中のアルデヒド類は濃度変化を示さなかったが、活性炭を含む精製水に添加したアルデヒド類は、1 分後に 40％除去され、時間経過とともに減少した。除去速度は濃度の低下とともに小さくなる傾向が見られ、60 分後における除去率は 70％、活性炭除去量は 0.004mg/g-AC であった。添加した 10 種のアルデヒド類を比較すると、アルキル基が少ないホルムアルデヒド（HCHO）やアセトアルデヒド（CH_3CHO）の除去速度が低く、除去されにくいが、アルキル基の多い物質では良好に除去され、5 分後には n-ヘプチル

アルデヒド（$C_6H_{13}CHO$）、オクタナール（$C_7H_{15}CHO$）、ベンズアルデヒド（C_6H_5CHO）が不検出となった。これは、ホルムアルデヒドやアセトアルデヒドのように比較的小さいカルボニル化合物は、極性が大きく水に溶解するが、疎水性である炭化水素部分（アルキル基）が大きくなると水溶性は減少するためである。

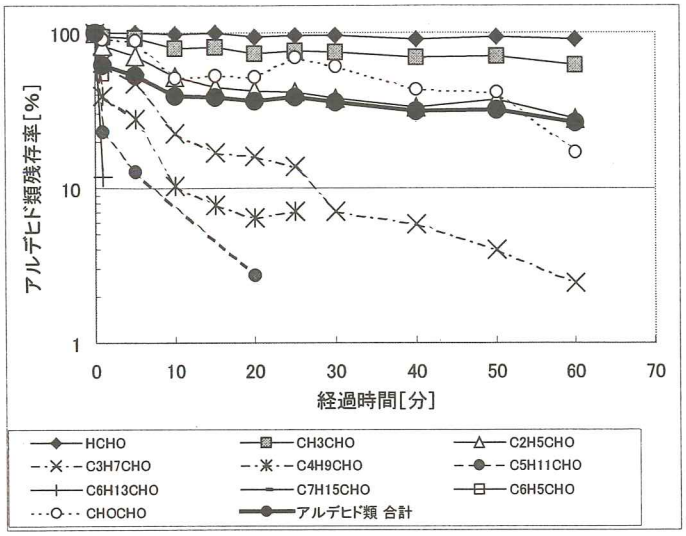


図 3-4 アルデヒド類の活性炭除去速度

Ⅲ．臭素酸

臭素酸の活性炭除去速度を図3-5に示す。

活性炭無添加の場合は濃度変化を示さなかったが、活性炭を含む精製水に添加した臭素酸は時間経過とともに減少した。除去速度は時間経過とともに小さくなり、40 分後以降の除去率はほとんど変化せず、飽和に達したものと考えられた。この時の除去量は 0.6mg/g-AC であった。また、二次処理水を用いた場合は、臭素酸の除去開始までに時間を要するとともに、精製水に比較して除去率が 20％程度低下し、除去量は 0.1mg/g-AC で飽和に達した。

臭素酸イオンの活性炭吸着について、M. Siddiqui ら[31]は、臭素酸を除去した活性炭カラムを硫酸（0.1M　H_2SO_4）、純水、アルカリ（0.1M　NaOH）で洗浄し、流出水中には臭素酸イオン検出されず、臭素酸イオンの 95％が臭化物イオンとして流出したことから、臭素酸イオンは活性炭に物理吸着し、還元されると報告している。

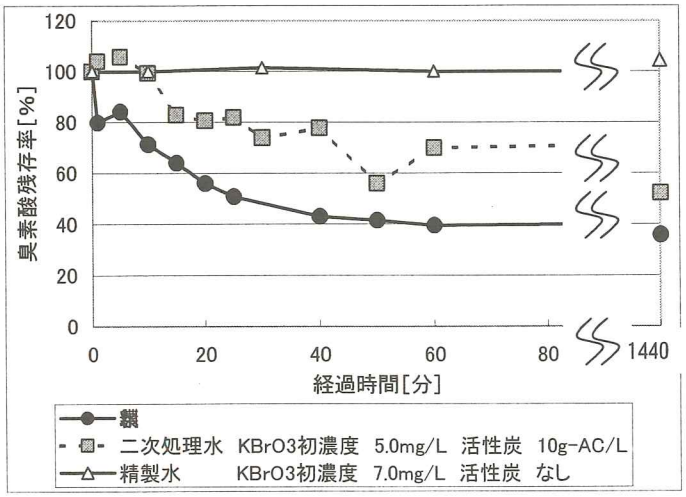


図 3-5 臭素酸の活性炭除去速度

② 活性炭ろ過連続実験１

活性炭での残留塩素および消毒副生成物の除去を目的とし、小型実験装置での活性炭ろ過実験を行った。実験装置は円筒状攪拌水槽９槽を直列に連結した水路と活性炭ろ過塔を組み合わせたものであり（図3-6）、3系列を有する。各系列の運転条件を表3-2に示す。第2，3系列は第1槽目に二次処理水とともに次亜塩素酸ナトリウムを流入し、反応時間22分後（第3槽目と第4槽目の間）に活性炭ろ過を行い第4槽にろ過水を流入した。活性炭塔は内径50mm、活性炭充填高250mmであり、ろ過速度を第2系20m/日、第3系66m/日とした。第１系列は同様の塩素処理を行い活性炭ろ過は行わなかった。
なお、塩素注入率は20mgCl/Lであり、反応時間22分後の残留塩素濃度は遊離塩素4.4～15.3 mgCl/L（平均8.5 mgCl/L）、全塩素5.4～16.3 mgCl/L（平均12.6 mgCl/L）であった。

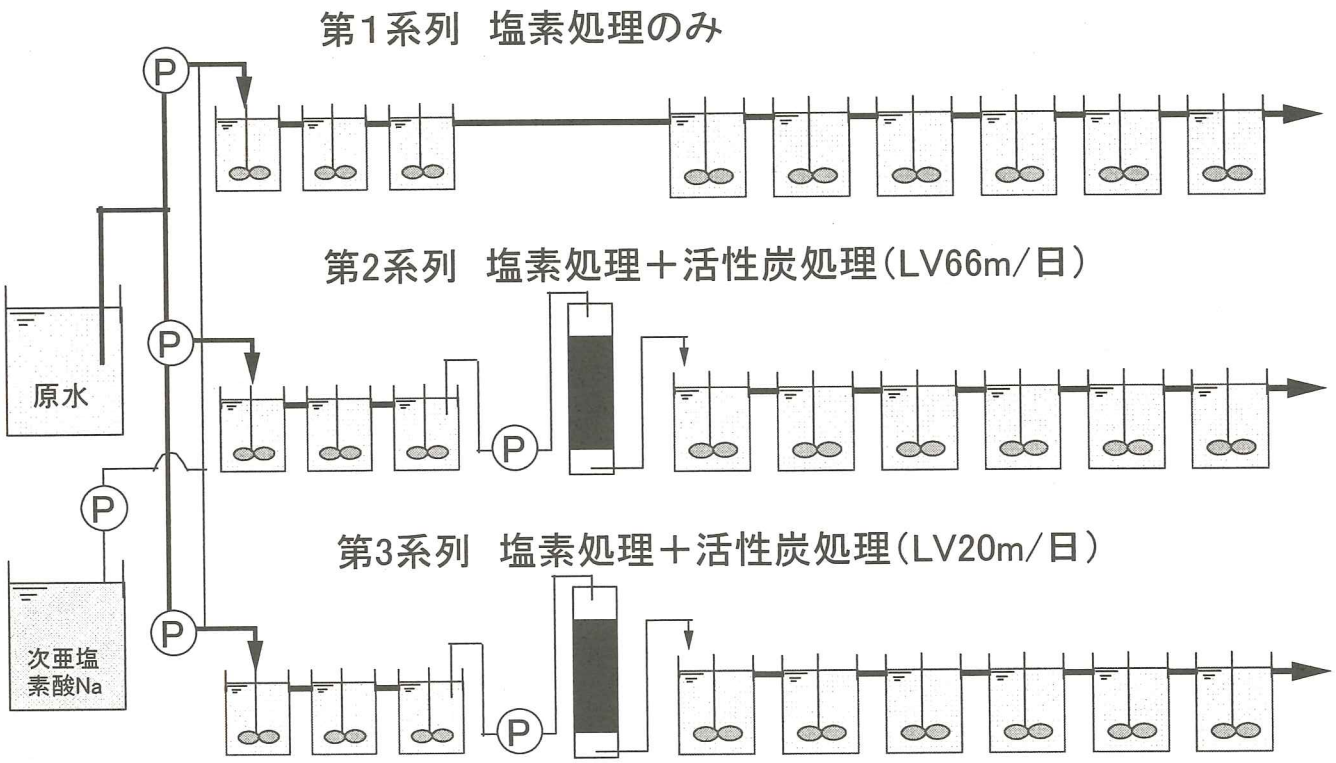


図 3-6　活性炭除去小型実験装置フロー

表 3-2　活性炭ろ過連続実験の運転条件

	処理水量	第 1～3 槽滞留時間	第 4～9 槽滞留時間	活性炭ろ過			
				処理水量	ろ過時間	LV	SV
	mL/分	分/3 槽	分/6 槽	mL/分	分	m/日	h^{-1}
第1系列	200	22	95	—	—	—	—
第 2 系列	200	22	700	27	15	20	4
第 3 系列	200	22	200	90	5	66	14

Ⅰ．塩素の除去

図 3-7、図 3-8 は約 2 ヶ月間の実験期間における各系列の塩素除去率の変動を示す。また、図 3-9 は活性炭ろ過における累積全塩素負荷量と全塩素除去率の関係を示す。

第 2，3 系列ともに 80％以上の高い塩素除去率を示し、ろ過速度の遅い第 2 系列は第 3 系列より高い除去率を示した。また、若干ではあるが、通水倍率の増加とともに除去率が低下する傾向が認められ、累積全塩素負荷量 150mgCl/m^3-AC（通水倍率 10000 倍）以上で除去率 90％を下回る頻度が増加した。

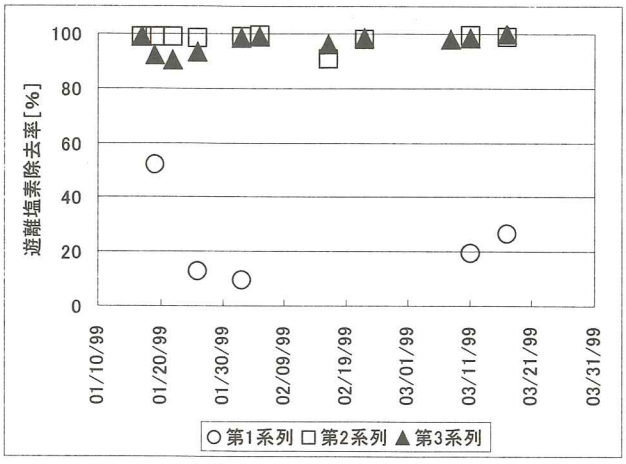


図 3-7 遊離塩素除去率の変動

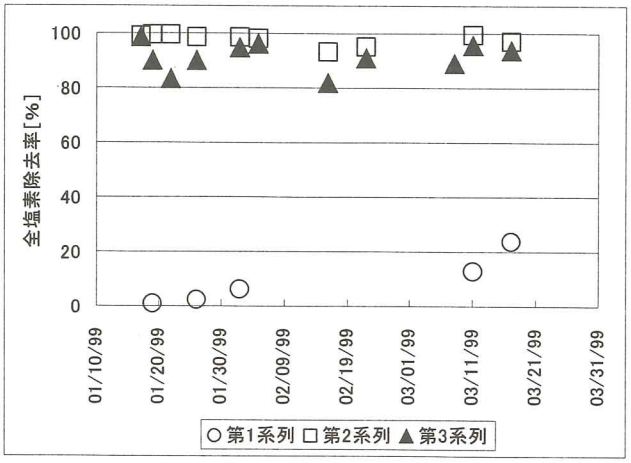


図 3-8 全塩素除去率の変動

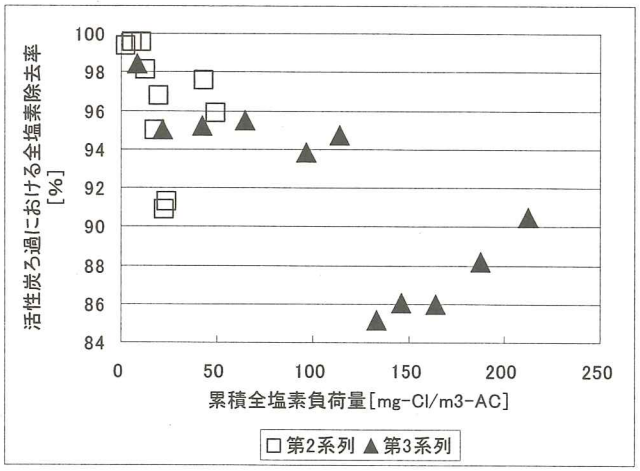


図 3-9 累積全塩素負荷量と全塩素除去率の関係

Ⅱ．THM の除去

図 3-10 は約 2 ヶ月間の実験期間における各系列の THM 除去率の変動を示す。また、図 3-11 は活性炭ろ過における累積 THM 負荷量と THM 除去率の関係を示す。

第 1 系列は残留塩素が高い状況（遊離塩素 8.5mgCl/L、全塩素 12.6mgCl/L）であり、本実験装置を通過する 95 分の間に THM 濃度が 20～100％増加した。

第 2，3 系列はともに THM の低下が認められたが、通水時間の増加とともに除去率が低下した。除去率の低下はろ過速度の速い第 3 系列で顕著であり、初期は除去率 80％であったが、累積 THM 負荷量 500mgTHM/m^3-AC（通水倍率 10000 倍）においては除去率 20％となった。また、活性炭ろ過後の THM は徐々に低下する傾向が認められた。これは、残留塩素が活性炭によりほとんど除去され遊離塩素が 0.5mgCl/L 以下となったため、活性炭ろ過後の THM 生成は生じず、揮発により THM は低下したものと考えられる。

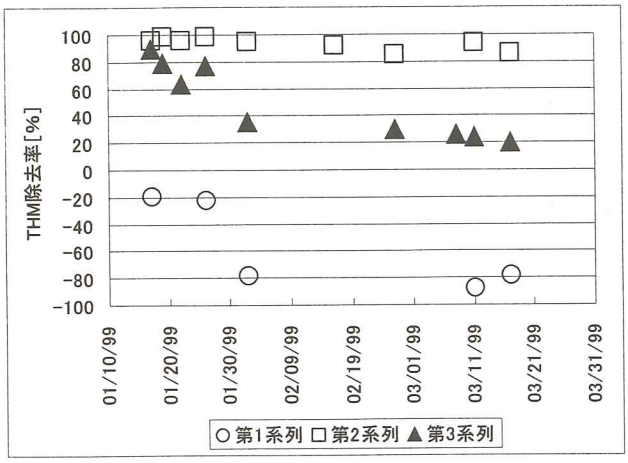


図 3-10 THM 除去率の変動

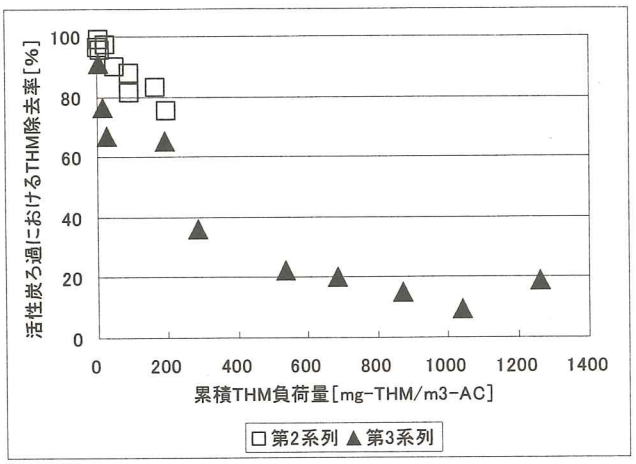


図 3-11 累積 THM 負荷量と THM 除去率の関係

③　活性炭ろ過連続実験２

本実験は、建設省土木研究所湖北実験場に設置した消毒実験装置および活性炭吸着実験装置を用い、塩素およびオゾン処理水を連続的に活性炭吸着実験装置に供給し、活性炭による残留消毒剤および消毒副生成物の除去性能の把握を行った。合わせて、指標細菌数の濃度変化により消毒残効性についての検討を行った。

活性炭吸着実験装置の仕様を表3-3、処理フローを図3-12に示す。

活性炭吸着実験装置は、原水槽、活性炭ろ過塔、原水供給ポンプ、逆洗ポンプ、空洗用ブロアーおよび処理水槽から構成されており、ろ過方式は重力式下向流である。活性炭はツルミコール製 GL-30S（石炭系破砕炭、10～32mesh）を用いた。原水は、第１系列：塩素処理水、第２系列：オゾン処理水を流入した。運転条件は、処理水量 2L/分、ろ過速度 170m/日、接触時間 8.5 分、空塔速度 $7h^{-1}$ とした。

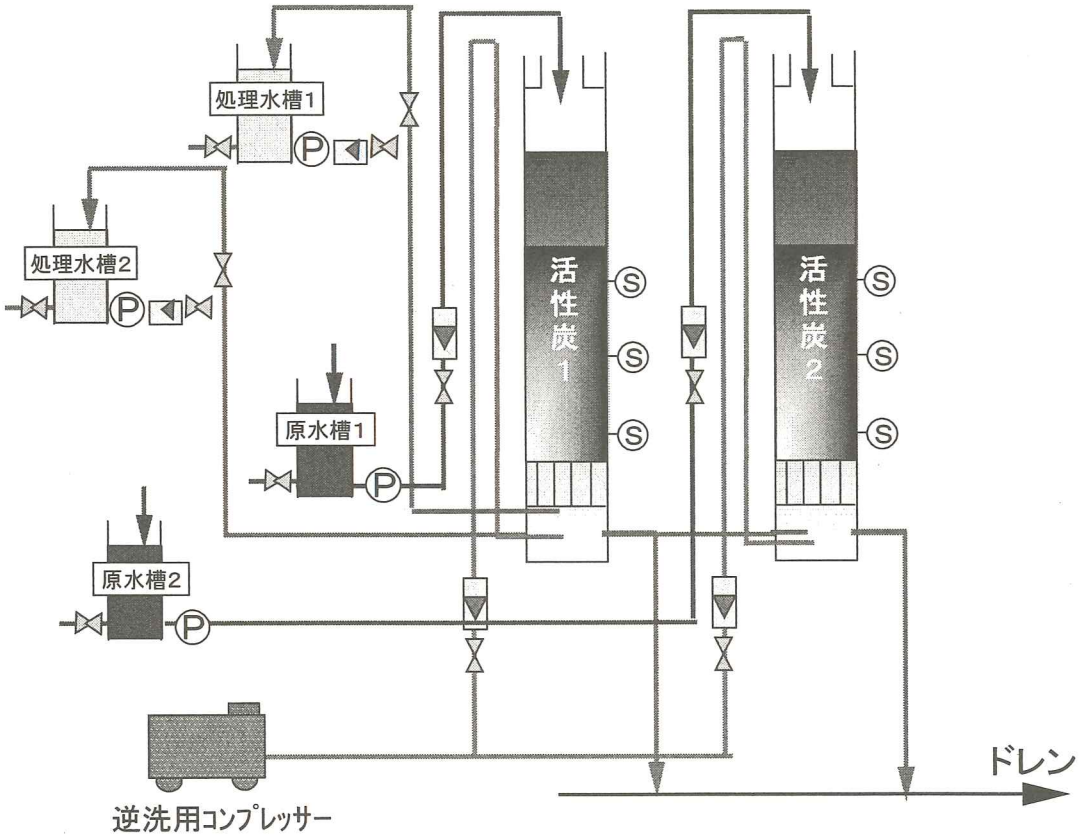


図3-12　活性炭ろ過パイロット実験装置フロー

表3-3　活性炭ろ過パイロット実験装置

受水槽	ポリエチレン製　W500×L500×H600mm
流入ポンプ	～　3L/min
活性炭カラム	透明塩化ビニル製　φ150×3000mm
活性炭	石炭系破砕炭　10×32メッシュ　充填厚1000mm
処理水槽	ポリエチレン製　W500×L500×H600mm
逆洗ポンプ	～　10L/min
コンプレッサー	～　30L/min

Ⅰ．塩素処理＋活性炭ろ過

三次処理水（砂ろ過水）を原水とした場合の塩素処理水（図 2-20）を活性炭ろ過した時の塩素注入率および残留塩素を表 3-3、塩素濃度、消毒副生成物および大腸菌群の変動を図 3-13～図 3-17 に示す。

表 3-3 塩素＋活性炭処理における塩素注入率および残留塩素

項 目		最大	最小	平均
注入率	[mgCl/L]	3.3	1.5	2.4
消毒後 遊離残留塩素濃度	[mgCl/L]	1.55	0.02	0.33
消毒後 全残留塩素濃度	[mgCl/L]	2.30	0.06	0.78
活性炭後 遊離残留塩素濃度	[mgCl/L]	0.14	0.00	0.03
活性炭後 全残留塩素濃度	[mgCl/L]	0.46	0.03	0.12

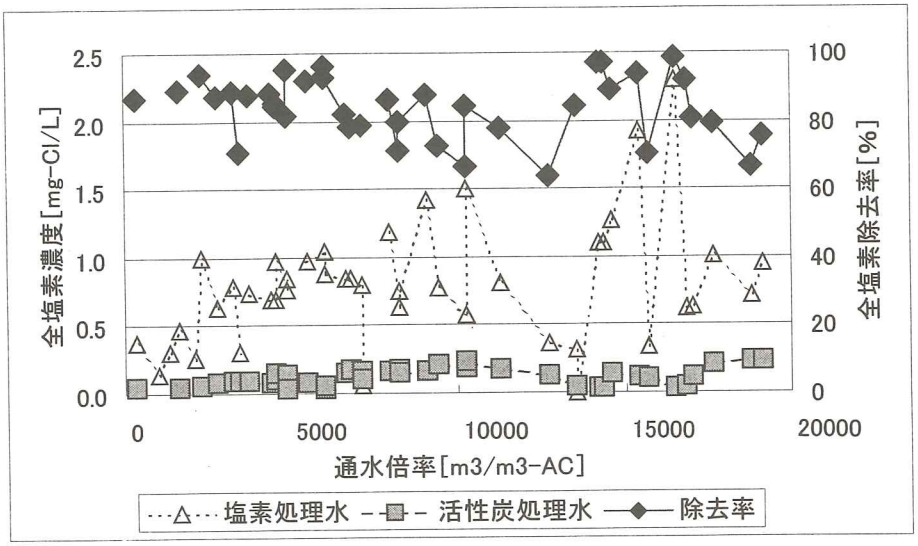


図 3-13 全塩素の変動

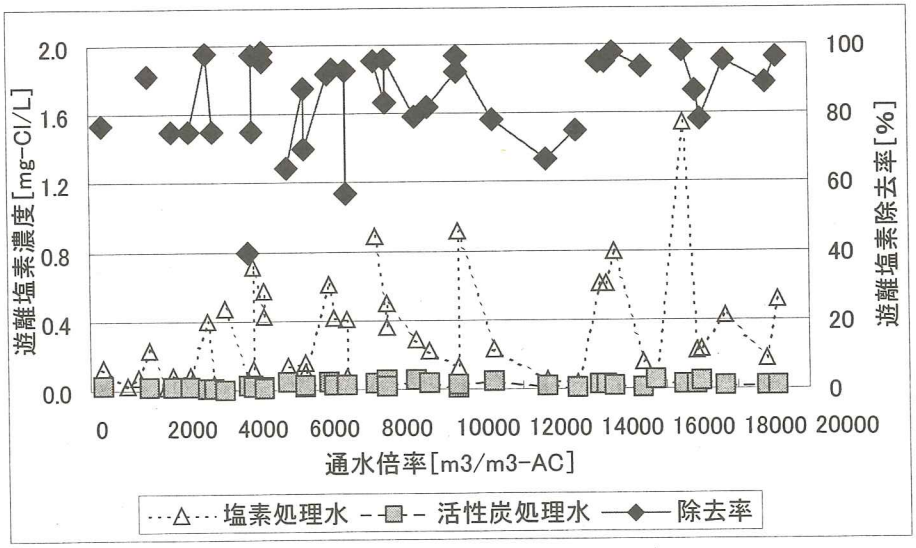


図 3-14 遊離塩素の変動

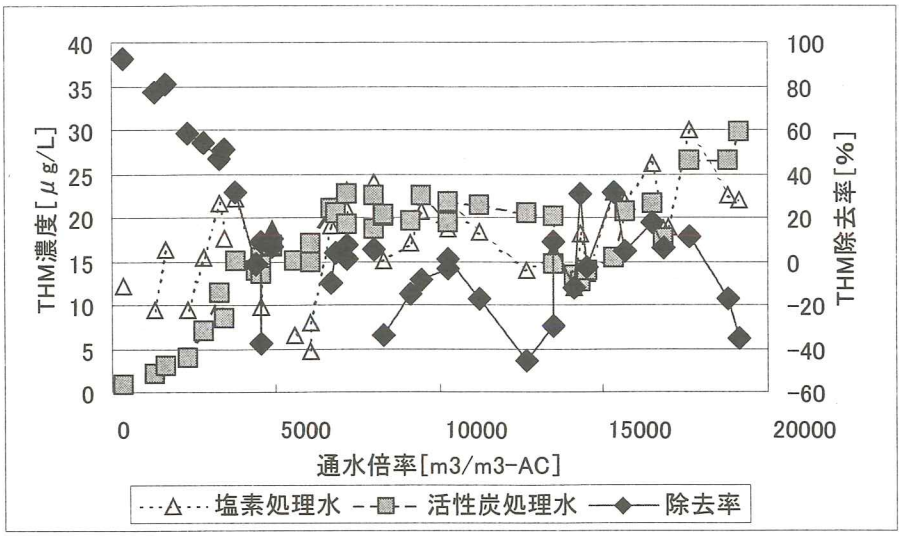


図 3-15 THM の変動

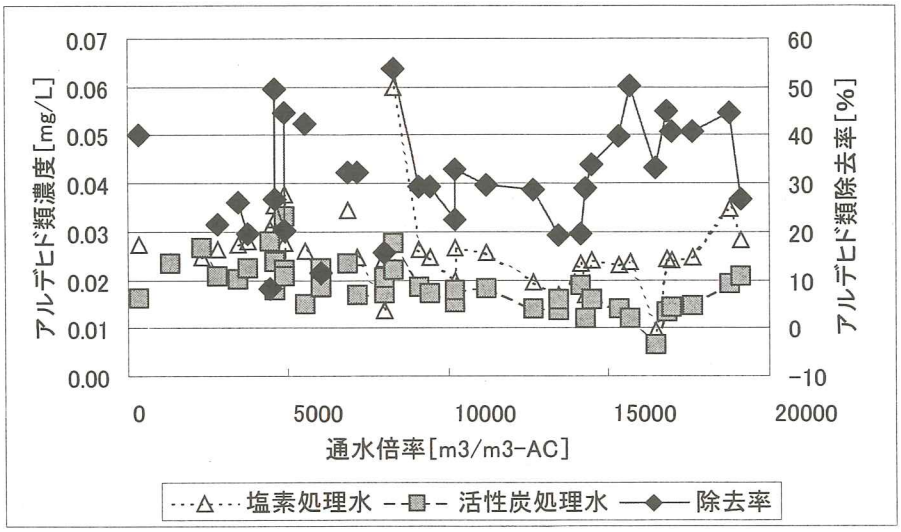


図 3-16 アルデヒドの変動

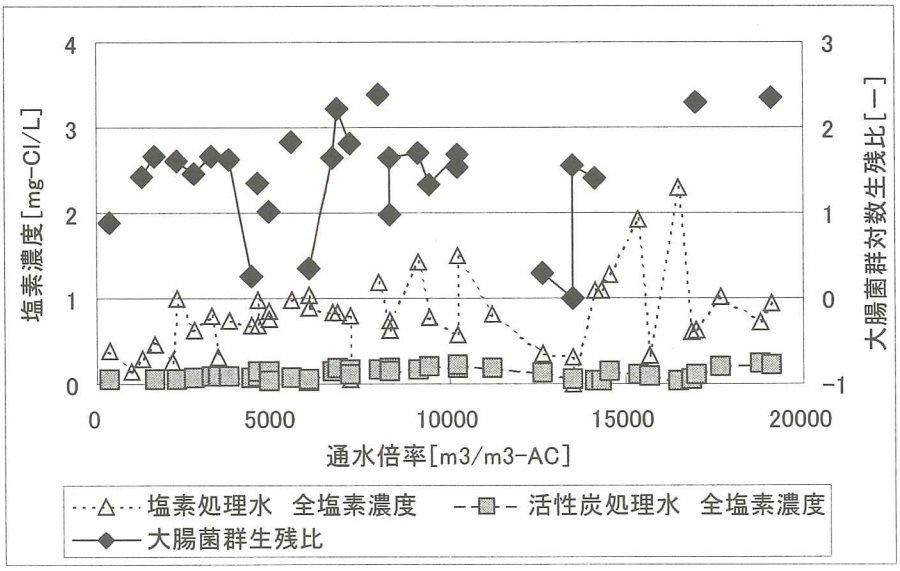


図 3-17 大腸菌群の変動

流入する塩素処理水の遊離塩素濃度は 0.02～1.55mgCl/L（平均 0.33mgCl/L）、全残留塩素濃度は 0.06～2.3mgCl/L（平均 0.7mgCl/L）であり、活性炭ろ過により遊離塩素濃度は ND～0.14mgCl/L（平均除去率 84%）、全塩素濃度は 0.03～0.46mgCl/L（平均除去率 82%）となり、活性炭ろ過での高い除去性能が認められた。ただし、通水倍率の増加とともに若干除去率が低下する傾向があった。消毒副生成物に関しては、THM、アルデヒド類ともに、活性炭ろ過により減少した。しかし、THM については、通水倍率の増加とともに除去率が低くなり通水倍率 50 から 5000m^3/m^3-AC において除去率が 93%から 10%に低下した。

大腸菌群数は塩素処理水 0.3×10^0～1.9×10^2 個/100mL（平均 2.2×10^0 個/100mL）であり、活性炭ろ過により、2.3×10^0～6.2×10^2 個/100mL（平均 8.1×10^1 個/100mL）、対数生残比は 0.3～2.4（平均 1.5）となった。三次処理水を塩素注入率 1.5～3.3mgCl/L の処理条件により、大腸菌群対数生残比は−4 となったが、活性炭処理後は塩素処理と比較した生残比は 1.5 となり、活性炭処理過程において大腸菌群が増加していることが明らかとなった。また、大腸菌においても同様の挙動を示した。なお、活性炭処理での大腸菌群の増加は、通水初期（通水倍率 300m^3/m^3-AC）より認められた。

Ⅱ．オゾン処理＋活性炭ろ過

三次処理水（砂ろ過水）を原水とした場合のオゾン処理水（図 2-21）を活性炭ろ過した時のオゾン処理状況を表 3-4、消毒副生成物および大腸菌群の変動を図 3-18～図 3-21 に示す。

表 3-4 オゾン－活性炭処理におけるオゾン処理状況

項 目		最大	最小	平均
注入率	[mg/L]	4.5	1.1	2.4
排ガス	[g/m^3]	1.6	0.0	0.3
吸収効率	[%]	99	50	88
消毒後 残留オゾン濃度	[mg/L]	0.025	0.000	0.025
活性炭後 残留オゾン濃度	[mg/L]	0.000	0.000	0.000

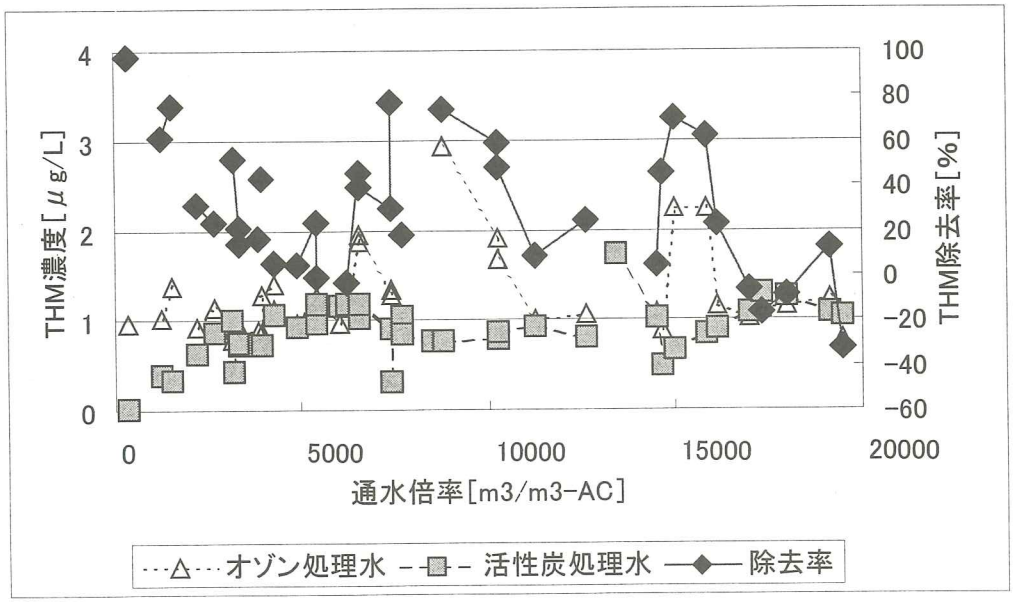


図 3-18 THM の変動

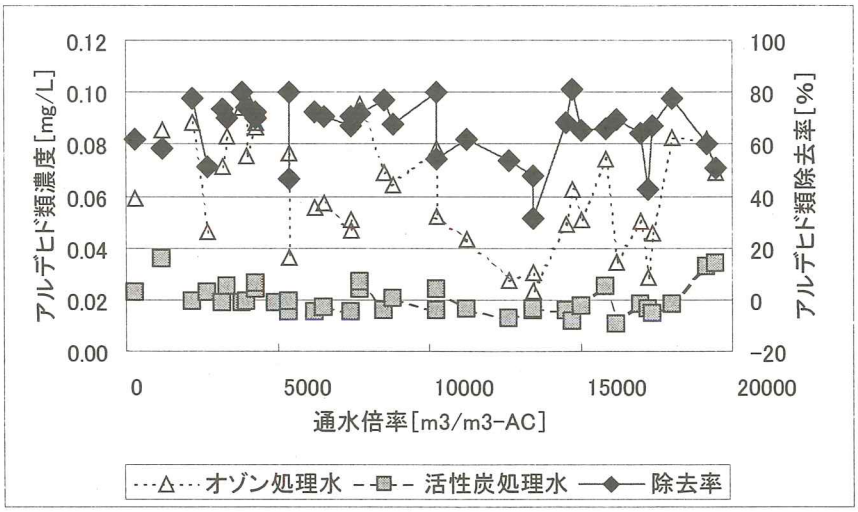


図 3-19 アルデヒドの変動

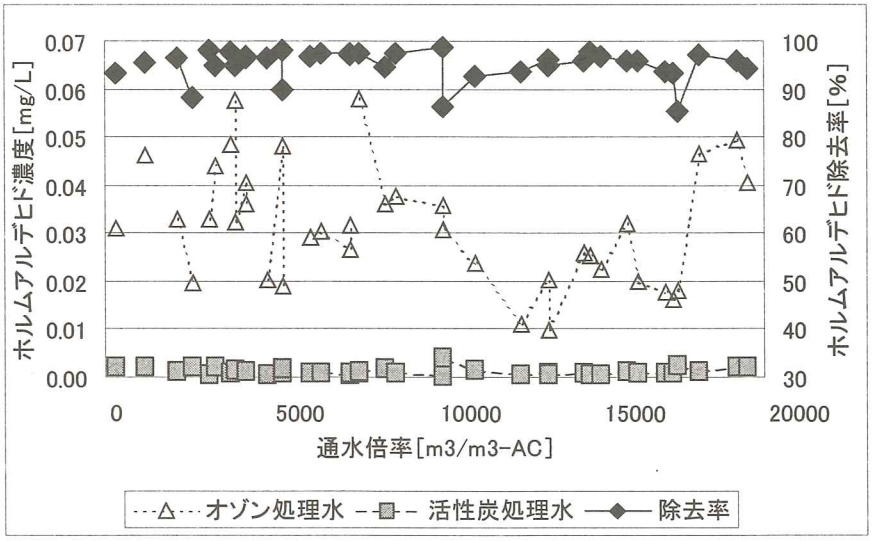


図 3-20 ホルムアルデヒドの変動

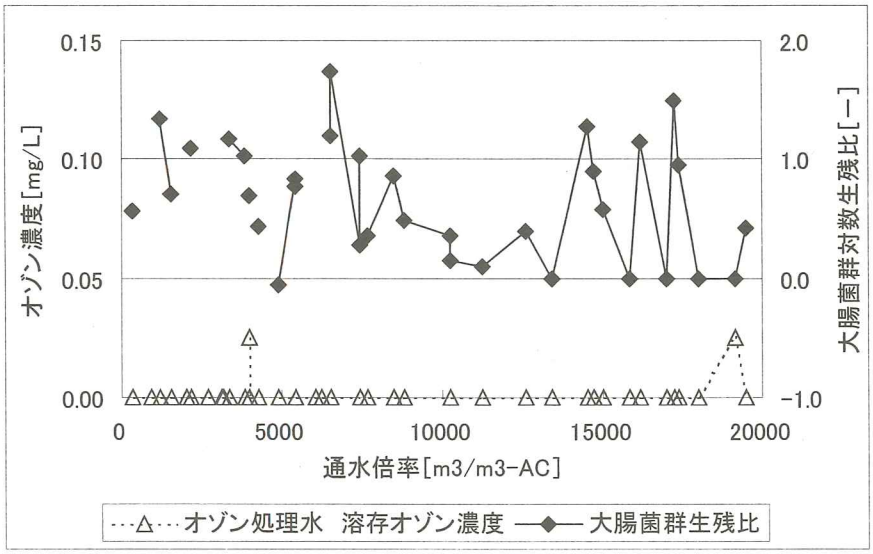


図 3-21 大腸菌群の変動

消毒副生成物に関しては、THM、アルデヒド類ともに、活性炭ろ過により減少した。アルデヒド類およびホルムアルデヒドはオゾン処理水 24～99 μg/L（平均 63 μg/L）、10～58 μg/L（平均 32 μg/L）であり、活性炭処理により 11～36 μg/L（平均 20 μg/L）、0.4～4.0 μg/L（平均 1.3 μg/L）となり、除去率はアルデヒド類 31～82％（平均 66％）、ホルムアルデヒドは 86～99％（平均 95％）と高い除去率を示した。前述（図 3-4）のように活性炭でのアルデヒド類除去はアルキル基の少ないホルムアルデヒドでは期待できないが、本実験では高い除去率を得ることができた。一般に、ホルムアルデヒドは生物分解され易いとされており、本結果は、活性炭表面に生成した生物膜により、ホルムアルデヒドが分解されたものであり、同効果は砂ろ過等でも期待できるものと考えられる。

大腸菌群数はオゾン処理水 ND～4.9×10^{1} 個/100mL（平均 8.0×10^{0} 個/100mL）であり、活性炭ろ過により、1.0×10^{0}～1.3×10^{2} 個/100mL（平均 3.9×10^{1} 個/100mL）、対数生残比は－0.04～1.7（平均 0.8）となった。三次処理水をオゾン注入率 1.1～4.5mg-O_3/L の処理条件により、大腸菌群対数生残比は－4 となったが、活性炭処理後をオゾン処理と比較した生残比は 0.8 となり、活性炭処理過程において大腸菌群が増加していることが明らかとなった。また、大腸菌においても同様の挙動を示した。

Ⅲ．逆先による変化

活性炭の逆洗頻度は、通水倍率 13000m^3/m^3-AC 以前は損失水頭の上昇に伴いろ過が困難となった時点で行うこととし、塩素系：約 1000 時間毎、オゾン系：約 600 時間毎で実施した。通水倍率 13000m^3/m^3-AC 以降は、両系：約 170 時間毎に実施した。なお、逆洗方法は、空気洗浄 5 分－水・空気洗浄 10 分とした。

逆洗前後での処理性能の変化は、消毒副生成物および大腸菌群ともに明確には見られなかった。

逆洗時排水における消毒副生成物および指標細菌数は、大腸菌群が 10^{3} 個/mL、大腸菌が 10^{1} 個/mL 程度で流出した（図 3-22、図 3-26）。逆洗水（活性炭ろ過水）の大腸菌群は数個/mL 以下であるので、活性炭上に付着していた細菌が逆洗により剥離、流出したものと考えられ、活性炭上での保持・増殖が推察された。

図 3-30 は三次処理水（砂ろ過水）を活性炭ろ過した時の大腸菌群の変動を示したものである。

大腸菌群対数生残比は－1～0.5 の範囲で変動しているが、ほとんどが負の値であり、活性炭ろ過の過程で減少傾向にあると考えられる。したがって、消毒処理水の活性炭ろ過による大腸菌群の増加は、活性炭上での増殖と考えるより、消毒処理による損傷の回復に伴う、細菌数の増加と考えられた。

消毒副生成物に関しては、THM およびアルデヒド類が排水より検出された（図 3-24、図 3-25、図 3-28、図 3-29）。オゾン系での排水中の THM 濃度は 1 μg/L 程度であり、塩素系では 25 μg/L であった。ただし、この濃度はほぼ逆洗水中の THM 濃度と一致しており、逆洗排水中の THM は活性炭に吸着されたものではなく、逆洗水を反映したものと考えられる。一方、アルデヒド類は、若干、逆洗水より高濃度で検出された。

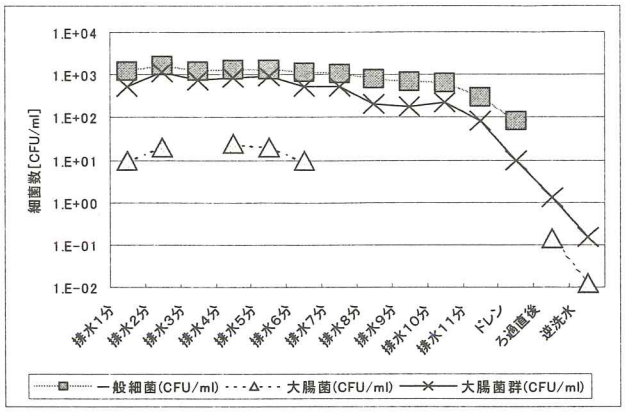


図 3-22 逆洗排水中の細菌数の変化(オゾン系)

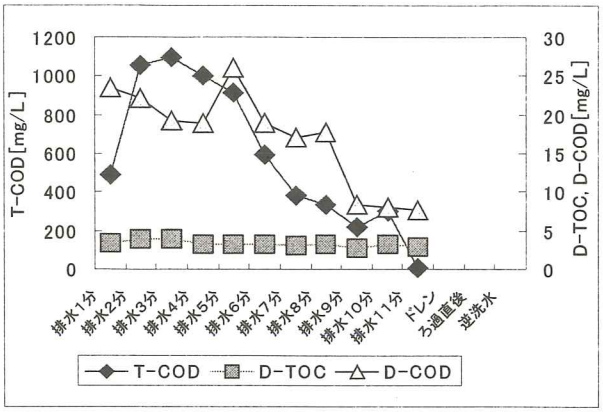


図 3-23 逆洗排水中の有機物の変化(オゾン系)

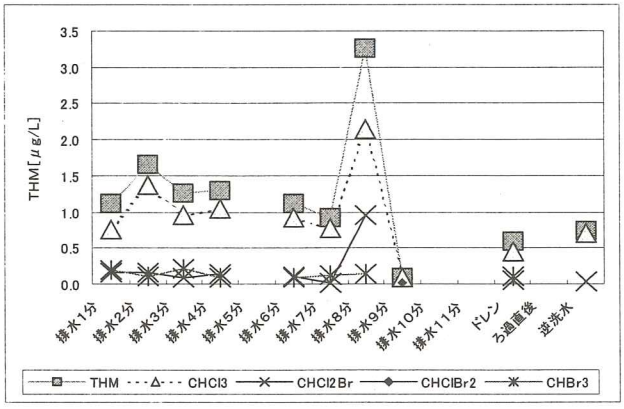


図 3-24 逆洗排水中の THM の変化(オゾン系)

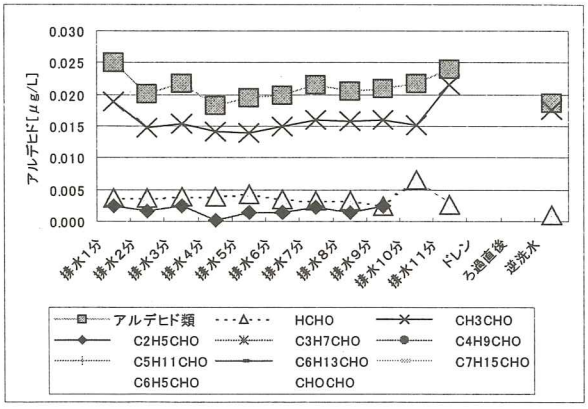


図 3-25 逆洗排水中のアルデヒドの変化(オゾン系)

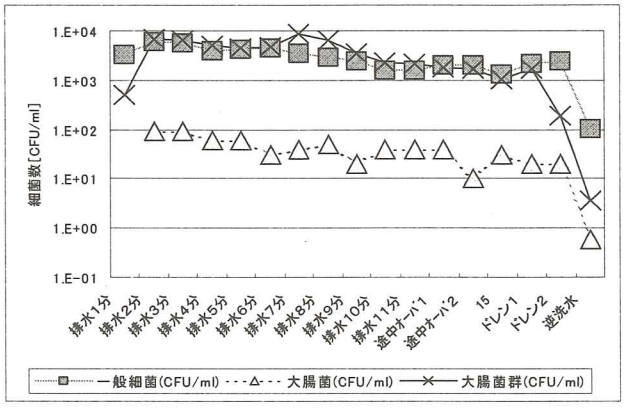


図 3-26 逆洗排水中の細菌数の変化(塩素系)

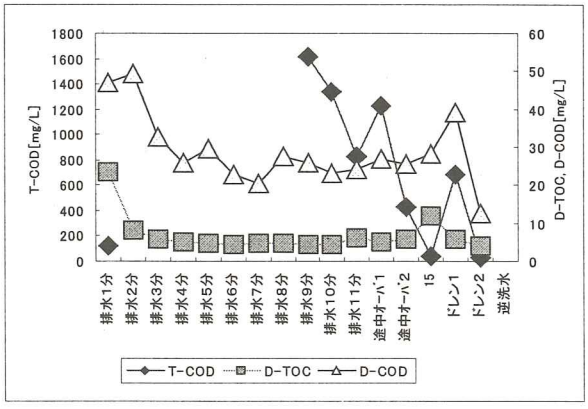


図 3-27 逆洗排水中の有機物の変化(塩素系)

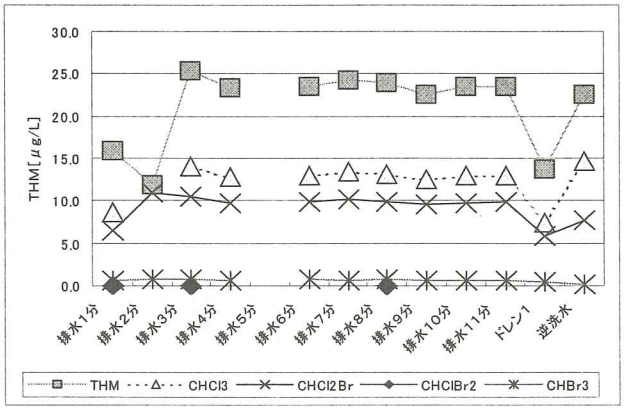


図 3-28 逆洗排水中の THM の変化(塩素系)

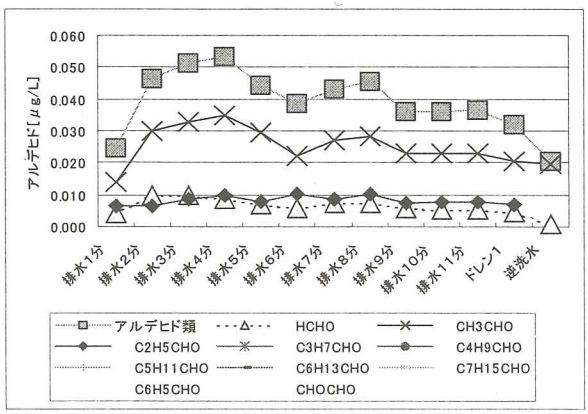


図 3-29 逆洗排水中のアルデヒドの変化(塩素系)

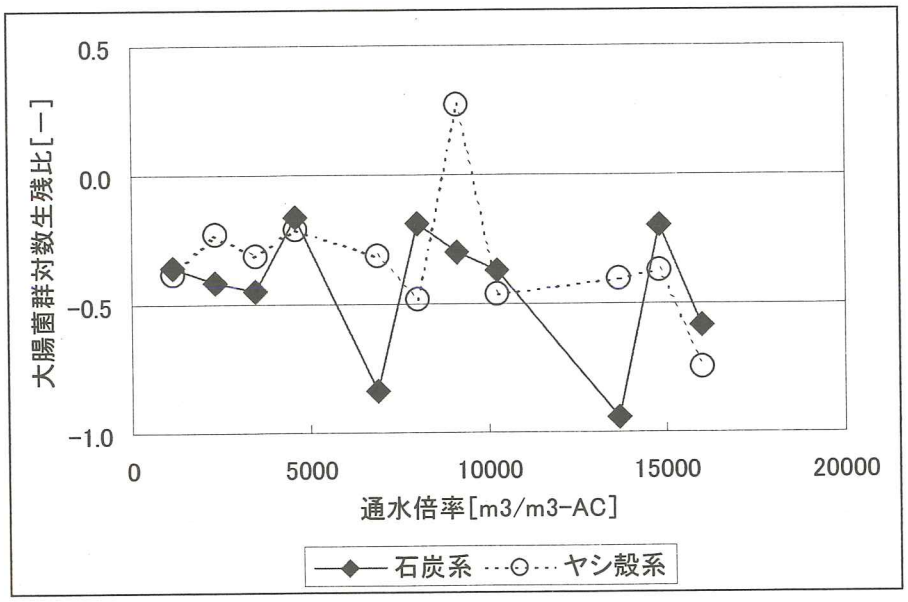


図 3-30　活性炭ろ過による大腸菌群の変動（消毒なし）

２．維持管理での対応（横須賀市共同研究：平成9～10年度）

（１）攪拌による塩素消毒効果の向上

塩素の消毒効果は、接触時間や攪拌強度によっても影響され、消毒効果を上げるためには、塩素を十分に混和・接触させる必要がある。日本下水道協会の設計指針及び維持管理指針において、塩素接触タンクは「接触時間15分以上で、SSの沈殿が生じないような、よく混和できる構造とする」とされている。しかし、攪拌強度に関して明確な記載はされていない。下水の塩素処理における初期攪拌の重要性を最も早くに言及したのは、RudolfsとGehmであり1936年に「良好な攪拌が行われれば、最大の滅菌効果が得られる」[32]と述べている。その他にも、塩素処理における攪拌と消毒効果に関しての報告[30、33]はあるが、攪拌無しと攪拌有りとでは、塩素による不活化効果に違いがあるが、攪拌強度や攪拌の質に関する定義が様々であり明確にされていない。

そこで本実験では、攪拌と消毒効果の関係について検討を行うとともに、検討で課題として生じてきた塩素接触タンクにおける汚泥堆積についても検討を加えた。

１）テーブル実験

攪拌強度が塩素消毒に及ぼす影響についてジャーテスタを用いたテーブル実験を行った。

二次処理水（活性汚泥処理実験プラント処理水）をビーカーに500mL分注し、ジャーテスタ（翼2cm×2cm×2枚、両翼タイプ）に設置、攪拌速度（回転数）を設定した後に、所定量の次亜塩素酸ナトリウムを滴下し、15分後の残留塩素濃度を測定、残留塩素をチオ硫酸ナトリウムで中和した後に、大腸菌群数を測定した。また、原水には二次処理水にアンモニア水を添加したものも用いた。

なお、大腸菌群の測定は、m-ENDO培地を用いたメンブレンフィルター法により、添加塩素濃度および残留塩素濃度の測定はDPD法とした。その他の一般的な水質項目の測定は、下水試験方法に準拠した。

攪拌強度と大腸菌群対数生残比の関係を図3-31に示す。なお、攪拌強度G値は、トルクメータ（山崎精機研究所製SS-1R）で求めたトルク、水温および翼回転数をもとに式(11)により算出した。

$$G値\ [1/s] = \sqrt{\frac{2\pi \times s \times Tr \times 10^5}{\mu V}} \qquad \cdots\cdot(11)$$

s　翼回転数［rps］
Tr　攪拌に要するトルク［Ncm］
μ　液体の分子粘性係数［g/cm･s］
V　液量［cm^3］

攪拌強度0～100s^{-1}の範囲において、攪拌強度が増加するに伴い大腸菌群生残比が減少し、攪拌しない場合に比較して100s^{-1}の攪拌を行った場合は、塩素注入率1mgCl/Lでは1log、2mgCl/Lでは2log程度の生残比の低下が認められた。その際の全残留塩素濃度（遊離残留塩素濃度）は、塩素注入率1mgCl/Lにおいて0.2～0.5（<0.05～0.2）mgCl/L、塩素注入率2mgCl/Lにおいて0.4～0.7（0.1～0.5）mgCl/Lであり、攪拌による違いは見られなかった。

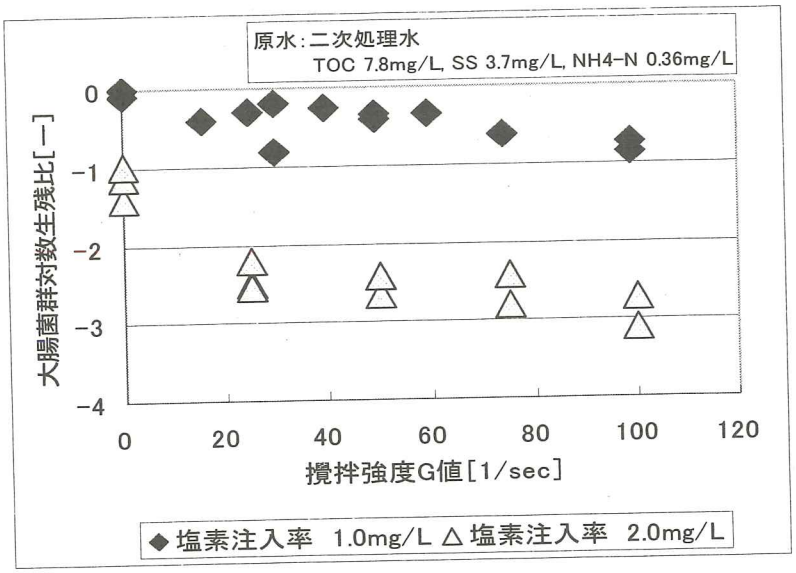


図 3-31　攪拌強度と大腸菌群生残比の関係

図3-32は二次処理水にアンモニア水を添加し、アンモニア性窒素濃度を0.2、2.0、14.0mg/Lとした場合の攪拌強度と大腸菌群対数生残比の関係を示す。

アンモニア性窒素濃度14.0mg/Lの場合は、塩素注入率が不十分であり消毒効果が認められないが、アンモニア性窒素濃度2.0mg/Lの場合は攪拌強度が大きくなるにしたがって消毒効果が高くなった。また、アンモニア性窒素濃度0.2mg/Lの場合は攪拌強度が$50s^{-1}$までは、攪拌強度が大きくなるにしたがい消毒効果が高くなるが、さらに$50s^{-1}$以上とした場合の大腸菌群生残比の変化は見られなかった。このことから、原水のアンモニア性窒素濃度により攪拌強度の影響が異なることがわかった。ただし、残留塩素濃度においては、攪拌による違いは認められなかった。

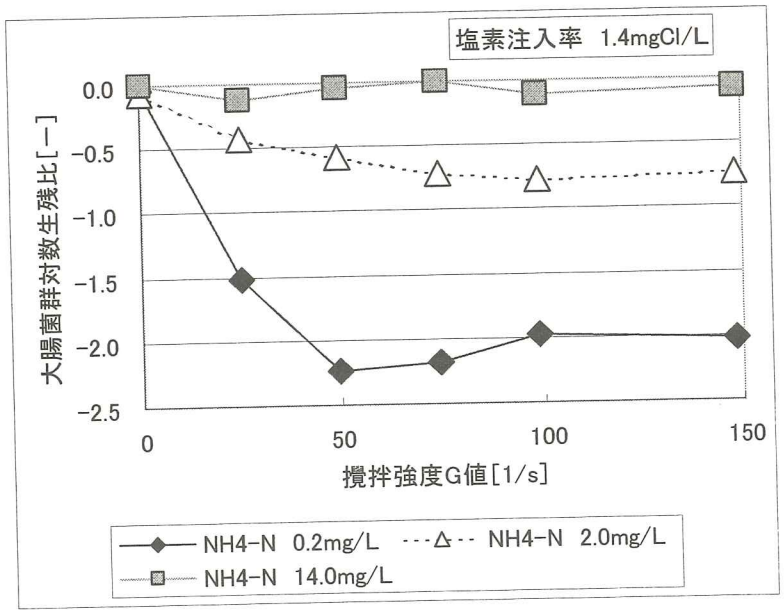


図3-32　アンモニア性窒素濃度による攪拌効果の違い

アンモニア性窒素が少ない場合、塩素は遊離塩素として存在し高い消毒効果を示すが、アンモニア性窒素が存在すると、塩素は結合塩素となり消毒効果は低下する。アンモニア性窒素と次亜塩素酸との反応は極めて速いと考えられるが、攪拌強度が良好な場合は、遊離塩素がアンモニア性窒素と反応する前に微生物へも作用する機会が増えるためと考えられる。また White らは、完全硝化された処理水に NH_4OH を添加した原水を塩素処理した場合、攪拌をほとんど行わなかった場合は 45％がモノクロラミン、55％が有機クロラミンであり、急速攪拌を行った場合は 85％がモノクロラミン、15％が有機クロラミンとなったと報告[34]しており、消毒原水の水質により攪拌の効果が異なることが推察される。

2）実施設での検討

横須賀市上町浄化センターおよび追浜浄化センターにおいて、塩素接触タンク流入部に2台の水中ポンプ（口径50mm、流量0.1m³/分、定格出力0.4kw、全揚程6m）を設置し、機械的な攪拌を行った。水中ポンプの設置は、水中ポンプをロープにより有効水深の1/2部分に懸架した（図3-33）。

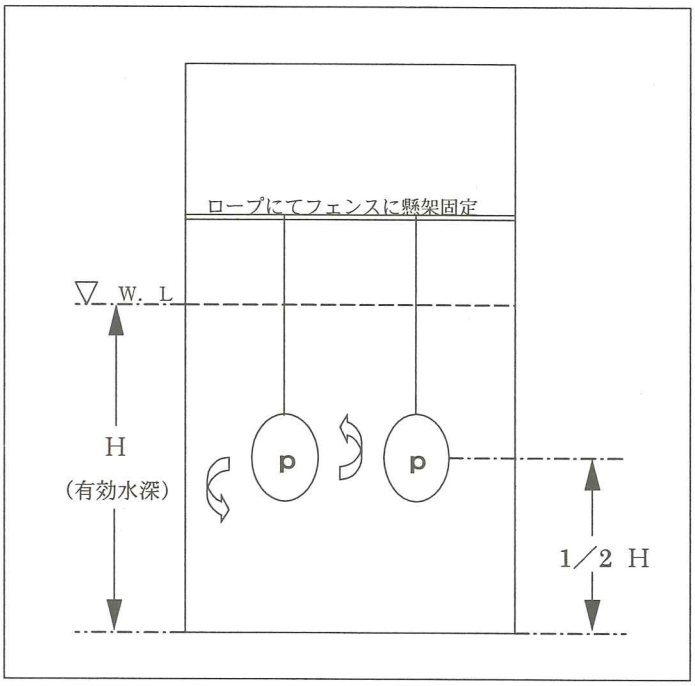


図 3-33　水中ポンプの設置方法
(塩素接触タンク断面図)

図3-34、図3-35に示す測定地点において流速を測定するとともに、採水試料の残留塩素濃度および大腸菌群数を測定し、攪拌が消毒効果に及ぼす影響について検討した。なお、大腸菌群の測定はデスオキシコール酸塩培地による重層混釈平板法とした。

調査時の塩素接触タンク運転条件は表 3-5 のとおりであり、追浜浄化センターは塩素接触タンクの清掃後に調査を行った。また、図 3-36、3-37 に塩素接触タンク内の大腸菌群生残比の変化、表 3-6 に残留塩素濃度の測定結果を示す。

表 3-5　塩素接触タンクの運転条件

	上町浄化センター	追浜浄化センター
塩素接触タンクの清掃	なし	あり
通水量	960m³/h	500m³/h
塩素注入率	1.6mgCl/L	1.8mgCl/L
接触時間	第１水路前段　１分 第１水路中間　５分 第２水路中間　10 分 第３水路中間　16 分	第１水路前段　５分 第１水路中間　16 分 第１水路出口　32 分 第２水路出口　64 分

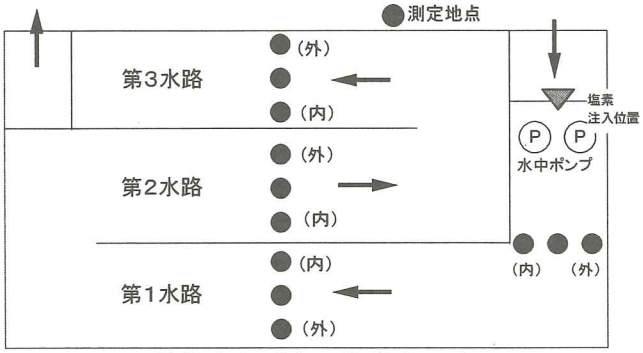


図 3-34　測定地点（上町浄化センター）

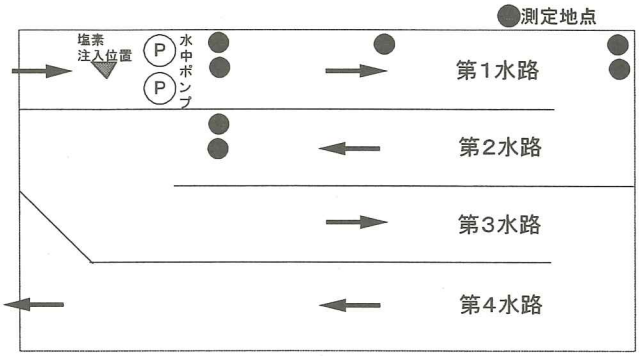


図 3-35 測定地点（追浜浄化センター）

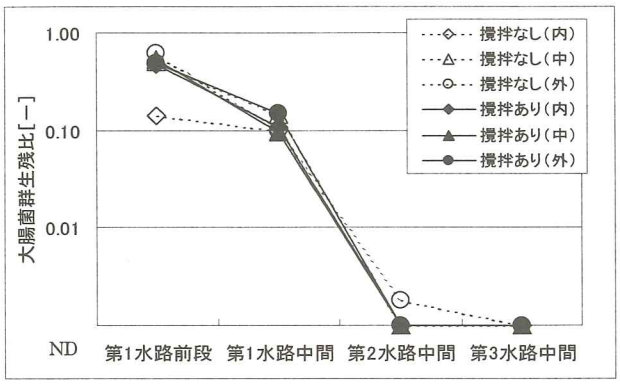


図 3-36　測定地点（上町浄化センター）

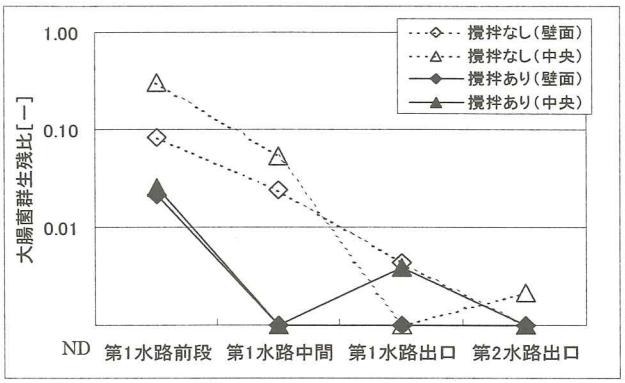


図 3-37 測定地点（追浜浄化センター）

表 3-6　残留塩素測定結果　　単位：mgCl/L

上町浄化センター（中）		
	撹拌なし	撹拌あり
第１水路前段	0.36	0.48
第１水路中間	0.46	0.44
第２水路中間	0.48	0.48
第３水路中間	0.48	0.48

追浜浄化センター（中央）		
	撹拌なし	撹拌あり
第１水路前段	0.30	0.30
第１水路中間	0.20	0.20
第１水路出口	0.15	0.20
第２水路出口	0.15	0.20

＜上町浄化センター＞

第1～第3水路各地点での攪拌有無による大腸菌群不活化効果を比較すると、第1水路前段（塩素接触時間0.8分）では、攪拌によって壁面、中央部での不活化効果にムラがなくなるものの生残比は0.50～0.63と低かった。これは、攪拌によって周辺の流速が速まり処理水と塩素がより混和され、それと同時に底面から堆積汚泥が巻き上がり塩素の消毒効果を弱めていると考えられた。

また、第1水路中間～第3水路中間では不活化効果に明確な差が認められなかった。これは、不活化効果の向上が認められた回分試験での攪拌強度に比べて本調査での攪拌強度が小さいことや攪拌で巻き上がる堆積汚泥等の影響によって注入塩素の一部が消費され、また塩素の成分も変化することが原因と考えられた。

＜追浜浄化センター＞

第1水路前段では、無攪拌時、壁面と中央部での大腸菌群生残比に差があり（0.08, 0.30）、処理水と塩素の混和が未だ十分ではないと推察された。これに対して攪拌下での生残比は壁面、中央部とも0.02台と高く、塩素接触効率の改善がみられた。

第1水路中間では、塩素接触時間が設計値に近い本地点での無攪拌下における不活化効果は、壁面と中央部でのムラがなくなったものの、大腸菌群数は10個/mLのオーダーを示した。一方、攪拌下での大腸菌群数は0個/mLとなり、若干ではあるが不活化効果の向上が認められた。また、第1水路出口では、塩素接触時間が設計値の約2倍と長い本地点では、無攪拌下においても処理水は十分不活化されていた。

上記のとおり追浜浄化センター塩素接触タンクにおいては、上町浄化センターの結果とは異なり、塩素接触タンク入口部を攪拌することによって不活化効果が高まったが、この要因の1つとして調査時の塩素接触タンク内に堆積する汚泥がほとんどなかったことが挙げられる。

なお本調査結果から不活化効果向上に伴う塩素使用量の明確な低減量について割り出すことは難しいが池内の堆積汚泥排除を前提に攪拌すれば塩素使用量を確実に低減化できると考えられた。

（2）混入汚泥が消毒効果に及ぼす影響

塩素接触タンクは「接触時間 15 分以上で、SS の沈殿が生じないような、よく混和できる構造とする」とされている。沈殿物が生じないことは前提条件であるが、実際は計画水量に達していない処理場や混和槽の形状により、汚泥が堆積している場合がある。参考までに、「縦軸型オキシデーションディッチ法標準設計」（日本下水道事業団、平成 7 年 4 月）において設定されている、塩素接触タンクの設計緒元を表 3-7 に示す。

表3-7　塩素接触タンクの設計緒元

処理水量[m^3/日]	塩素混和池容量[m^3]	水路巾[m]	水路長[m]	水深[m]*	水路巾:長*	流速[m/s]*
1400 ～ 2600	14.6 ～ 27.1	1.0	7.5 ～ 14.0	2	1:7.5 ～ 1:14	0.50 ～ 0.93
2800 ～ 5000	29.2 ～ 52.1	1.2	12.5 ～ 22.0	2	1:10 ～ 1:20	0.83 ～ 1.47
5200 ～ 10000	54.2 ～ 104.2	2.0	14.0 ～ 26.5	2	1:7 ～ 1:13	0.93 ～ 1.77

*　水深、巾:長、流速は設計緒元値より算出したものである。

1）塩素接触タンクにおける汚泥堆積状況

横須賀市の3浄化センター（下町,上町,追浜）における塩素接触タンク内の汚泥堆積状況を以下に示す。

各塩素接触タンクの形状および通水条件を表3-8、塩素接触タンク内堆積汚泥に関する調査結果を表3-9に示す。

各浄化センターの塩素接触タンク堆積汚泥の状況は次のようであった。

＜下町浄化センター＞

塩素接触タンク第 1～第 3 全ての水路において汚泥の堆積は認められなかった。この堆積物が無かった要因としては次の 2 つが考えられる。

①当該塩素接触タンクは、うなぎの寝床状で水路幅が相対的に狭いため、水の流れが速く（流速 0.337m/s）、二次処理水中に含まれる SS 分は水路内で沈降・堆積することなく系外に排出される。

②当該塩素接触タンクは、開放部分が少ない密閉構造であり、このため外部からの土ぼこりなど夾雑物が水路内に混入することがほとんどない。

＜上町浄化センター＞

塩素接触タンク第 1～第 3 全ての水路において、汚泥の堆積が認められ、水路全体の堆積汚泥推定容量は $22m^3$ であった。汚泥の堆積分布状況は、水路壁面部や水路コーナー部における堆積層厚が水路中央部のそれに比べて高く、この傾向は第 1、第 2 水路において顕著であった。また堆積汚泥の性状は茶褐色で有機物比が高く、主な構成物質は活性汚泥片と長さが 5mm 程で弾力性を有するユスリカの棲管（巣）であった。

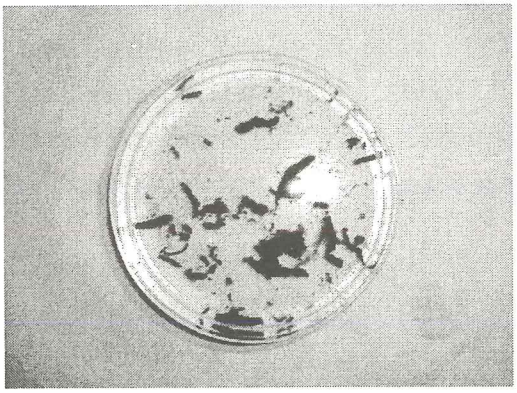


写真 3-1　ユスリカの棲管

＜追浜浄化センター＞

塩素接触タンク第 1～第 4 全ての水路において汚泥の堆積が認められ、水路全体の堆積汚泥推定容量は 64m^3 であった。汚泥の堆積分布状況は、水路各地点での堆積層厚に大きなムラはなかったが、各水路における堆積汚泥容量、堆積層厚については、水路間で差がみられ、第 1～第 4 水路にかけて徐々に低減する傾向にあった。

このように堆積汚泥量が比較的多く、また水路内で汚泥の堆積層厚にムラがなかったのは、当該混和池における水理学的滞留時間が長いことが原因と考えられる。

通常塩素接触タンクの水理学的滞留時間は 15 分程度であるが、追浜浄化センターの水理学的滞留時間は 128 分と通常値の約 8 倍と長く、この間により多くの SS 分が水路内で沈降するためと考えられる。また堆積汚泥層厚にあまりムラが無かったのは、水の流れが他の浄化センターのそれに比べて極めて緩やかであるためと考えられる。(流速：追浜 0.018m/s，下町 0.337m/s，上町 0.058m/s)

次に堆積汚泥の性状をみると、ほとんどが腐敗気味で灰黒色の活性汚泥片であった。また汚泥の有機物比は、水路間で差があり（第 1～第 4 水路まで順に 54.1%、65.7%、73.6%、74.0%)、前段水路に堆積する汚泥の有機物比は低かった。この有機物比の推移から当該混和池においては無機質など比重のより大きい固形分が前段水路で沈降し堆積するものと考えられた。

表 3-8　横須賀市 3 浄化センター（下町,上町,追浜）の各塩素接触タンクの形状および通水条件

	形状（W×L×H）	有効容量	水路幅：長	通水量	接触時間	平均流速
下町	2.0×110.0×2.0m　三水路	1321m^3	1：55	4850m^3/h	16分	0.337m/s
上町	2.5×　20.0×1.7m　三水路	255m^3	1：　8	880m^3/h	17分	0.058m/s
追浜	3.0×　34.0×3.1m　四水路	1265m^3	1：11	592m^3/h	128分	0.018m/s

表 3-9　塩素接触タンクにおける汚泥堆積状況

		堆積汚泥厚	堆積汚泥量	汚泥色相	汚泥有機物比	備考
下町	第1水路	0	0	—	—	底面に若干砂分あり
	第2水路	0	0	—	—	
	第3水路	0	0	—	—	
上町	第1水路	約15cm	約7.5m^3	茶褐色	78.8%	汚泥層厚にムラあり
	第2水路	約13cm	約7.5m^3	茶褐色	80,1%	
	第3水路	約14cm	約7.5m^3	茶褐色	79.6%	
追浜	第1水路	約23cm	約23m^3	灰黒色	54.1%	汚泥層厚のムラ小
	第2水路	約18cm	約18m^3	灰黒色	65.7%	
	第3水路	約13cm	約13m^3	灰黒色	73.6%	
	第4水路	約10cm	約10m^3	灰黒色	74.0%	

2）テーブル実験

混入汚泥が塩素消毒に及ぼす影響についてジャーテスタを用いたテーブル実験を行った。

二次処理水（活性汚泥処理実験プラント処理水）および汚泥をビーカーに500mL分注し、ジャーテスタ（翼2cm×2cm×2枚、両翼タイプ）に設置、攪拌速度（回転数）を設定した後に、所定量の次亜塩素酸ナトリウムを滴下し、15分後の残留塩素濃度を測定、残留塩素をチオ硫酸ナトリウムで中和した後に、大腸菌群数を測定した。なお、大腸菌群の測定はデスオキシコール酸塩培地による重層混釈平板法とし、測定時に超音波等によるフロックの破砕処理は行わなかった。また、用いた汚泥は、A下水処理場内に設置されている活性汚泥処理実験プラントの返送汚泥2種（硝化汚泥、未硝化汚泥）および塩素消毒実験装置底泥の計3種を用いた。

硝化汚泥、未硝化汚泥ともに、汚泥添加量が多くSS濃度が高くなるにしたがい、塩素消毒後の大腸菌生残比が増加し、消毒効果が低下することが確認された（図3-38）。なお、汚泥添加に伴う原水中の大腸菌群数の変化は、汚泥を最も多く添加した場合（未硝化汚泥560mgSS/L、硝化汚泥640mgSS/L）においても、未硝化汚泥で2400→3500個/mL、硝化汚泥で3800→2300個/mLであり、大きな変化は示さなかったことから、消毒による大腸菌群の生残比の変化は、大腸菌群の汚泥からの流出や汚泥への吸着よりも、汚泥添加にともなう塩素の大腸菌群への作用効果の低下が大きく影響したものと考えられた。

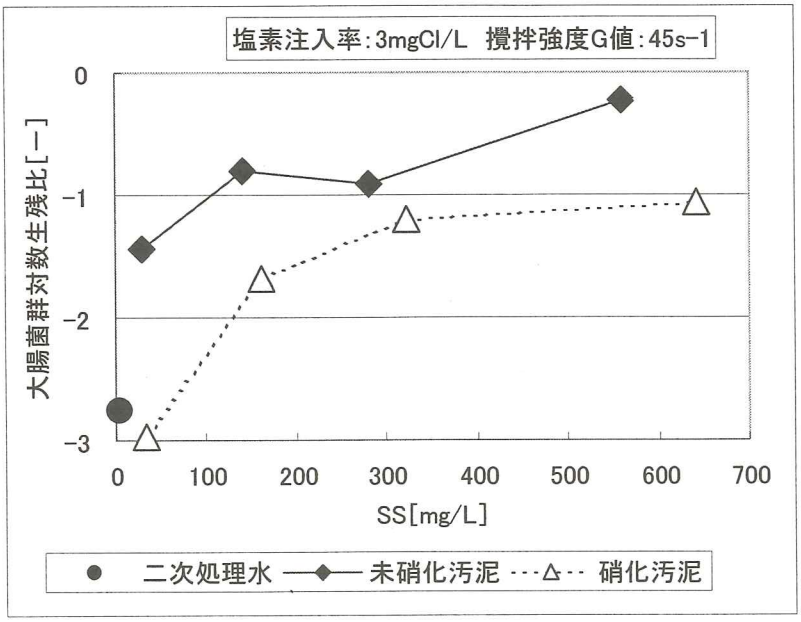


図3-38　SS濃度と大腸菌群生残比の関係

次に、3種の汚泥を二次処理水に添加し、汚泥が巻き上がらない程度の攪拌（18s^{-1}）を行い、塩素注入率3.0mgCl/Lでの消毒操作を行った結果を図3-39に示す。3種の汚泥添加二次処理水のSS濃度は1500mgSS/L程度でほぼ同程度であったが、SRTが長く硝化が行われている硝化汚泥の場合は、未硝化汚泥に比較して大腸菌群生残比が1log低くなった。さらに、塩素接触タンク底泥は硝化汚泥に比較して、大腸菌群生残比が低かったが、二次処理水のみの場合に比較すると消毒効果が低下した。

このように汚泥の混入は塩素消毒効果を大きく低下するため、塩素消毒原水のSS濃度は、なるべく低い値となるような管理に努めるとともに、塩素接触タンクの底泥蓄積は、徐々に消毒効果の低下をもたらすと考えられることから、これを抑制するようにしないようにしなければならない。

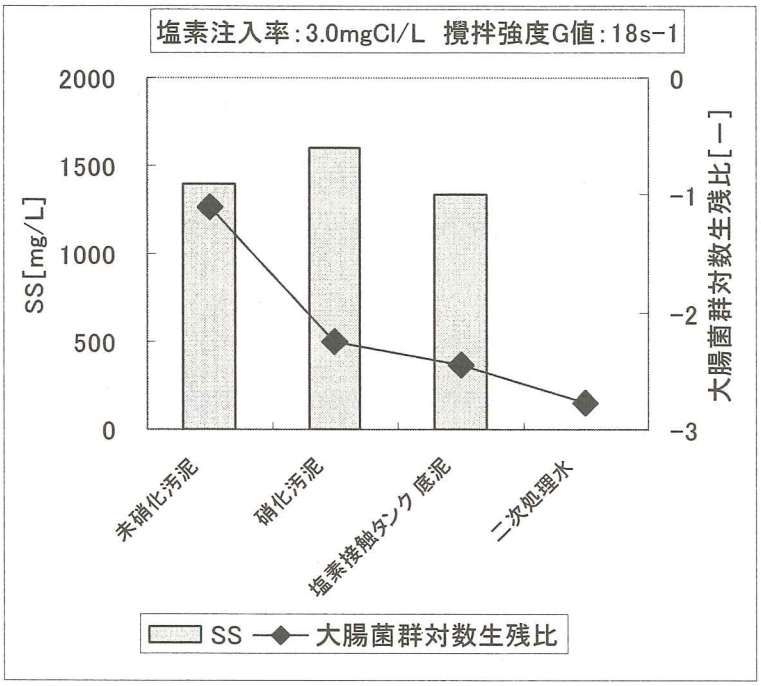


図 3-39　汚泥性状による消毒効果への影響の違い

3）実施設での影響調査

堆積汚泥の有無による残留塩素濃度の違いについて検討するために、以下のテーブル実験を行った。追浜浄化センターの塩素接触タンク堆積汚泥 500mL に二次処理水を 10L を注いだ水槽内をプロペラ攪拌機により 20 分間緩やかに攪拌（50rpm）した後、汚泥境界面から 5cm 上部地点で試料を採取し、残留塩素濃度を測定した。

残留塩素濃度測定結果を表 3-10 に示す。

15 分経過後に残留塩素濃度を 0.05mgCl/L 確保するための塩素消費量は、二次処理水の場合 1.8mgCl/L であった。これに対して汚泥界面から 5cm 上部で採取した処理水の塩素消費量は 2.1mgCl/L であり、塩素を約 17％余分に消費した。

表 3-10 残留塩素濃度測定結果　単位：mgCl/L

	汚泥界面5cm上部水	二次処理水
塩素注入率 1.5mgCl/L	ＮＤ	ＮＤ
塩素注入率1.8mgCl/L	ＮＤ	0.05
塩素注入率 2.1mgCl/L	0.05	0.08
塩素注入率2.4mgCl/L	0.10	0.15

追浜浄化センターでは、年一回の頻度で塩素接触タンクの清掃を行っているが、この清掃前後における次亜塩素酸ナトリウム注入実績値および消毒状況を表 3-11、図 3-40 に示す。

残留塩素濃度の目標値を 0.1mgCl/L としたときの混和池清掃前 8 日間における次亜塩素酸ナトリウムの平均注入量および平均注入率は 220L/日、2.4mgCl/L であったが、これに対して、池内の堆積汚泥約 64m^3 を排除した清掃後 8 日間のそれは、165L/日、1.6mgCl/L であり、同等の消毒効果を得るために必要な次亜塩素酸ナトリウム量は、清掃前に比べて約 25％低減する結果であった。

表 3-11　混和池清掃前後における塩素注入状況

	清掃前８日間の平均値	清掃後８日間の平均値
処理水量（1000m^3/日）	12.3	13.6
塩素注入量（L/日）	220	165
塩素注入率（mgCl/L）	2.4	1.6
残留塩素（mgCl/L）	0.15	0.20
放流水大腸菌群数（個/mL）	0	0

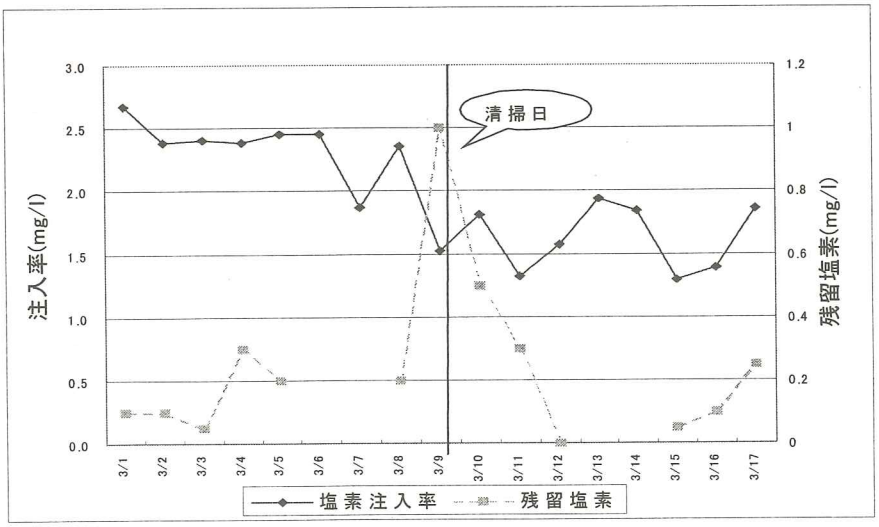


図 3-40　混和池清掃前後の塩素の推移

第3章　まとめ

（1）　還元剤による脱塩素は、反応する塩素の形態により必要となる還元剤の量が異なり、遊離塩素濃度／全塩素濃度の割合が高まるにしたがって必要な還元剤の量が少なくなる傾向が見られた。

（2）　消毒剤および消毒副生成物の活性炭除去において、塩素および臭素酸の除去は良好に行われた。THM は活性炭での減少が認められたが、通水倍率における除去率の低下が顕著であった。アルデヒド類においては、消毒により生成されるホルムアルデヒドやアセトアルデヒドの除去速度は小さく、活性炭による吸着除去は有効ではないと考えられたが、活性炭表面に生育する生物膜により高い除去性能を有することが明らかとなった。

（3）　塩素消毒やオゾン消毒により大腸菌群対数生残比を－4 とした場合であっても、消毒処理水を活性炭ろ過することにより、大腸菌数や大腸菌群数が 1 桁程度増加することが明らかになった。

（4）　塩素消毒における攪拌の効果を把握するために、ジャーテスタを用いたテーブル実験および実施設での影響調査を行った結果、攪拌強度が大きいと消毒効果が高まる傾向が見られたが、その効果は原水のアンモニア性窒素濃度が低い場合に顕著であった。実施設においても、初期攪拌強度が大きいと消毒効果が高まる傾向が見られた。

（5）　塩素接触タンク内の汚泥堆積がある場合は、汚泥を巻き上げることにより、塩素消費量が大きくなることがわかった。特に SRT が短く硝化が行われていないような汚泥では、消毒効果の低下が大きかった。また、塩素接触タンクの底泥除去により塩素注入量の削減化が可能であった。

（6）　塩素消毒における攪拌の影響について検討を行った。White らは、塩素消毒における攪拌において、G 値 500～1000s^{-1}, 5～15s の初期攪拌を推奨している。本報のテーブル実験において、G 値が 100s^{-1}(15min 接触)までは、大腸菌群不活化率の増加がみられたが、それ以上での向上は認められなかった。また、実態調査において、初期攪拌の有効性がみられたが、その効果は接触タンク内に堆積物が存在しないという前提が必要であることが明らかとなった。

第４章　消毒処理水の生物影響

（１）毒性試験

消毒処理水の生物影響を評価することを目的とし、マイクロトックス急性毒性試験を行った。その結果を表 4-1 に示す。

毒性試験において塩素消毒水を供試した結果、塩素が残留する場合は毒性が認められ、塩素注入率 20mgCl/L 以上における EC_{50}5 分（5 分間試料に暴露した場合の発光阻害 50%を示す値）は、供試水が 5～20％の濃度であった。アンモニア性窒素が残存する場合は、塩素消費量が少なく残留塩素濃度が高くなることもあり、EC_{50}5 分は供試水が 1～10％の濃度で認められた。また、海水添加の場合の EC_{50}5 分は 13～30％の濃度で認められた。ただし、どの試料においても、チオ硫酸ナトリウムにより試料を中和した場合での毒性は認められなかったことから、本結果に認められる毒性は残留塩素等の酸化物質であり、THM 等の副生成物の発光細菌への毒性は小さいものと考えられた。

オゾン消毒処理水を毒性試験に供試した結果、ほとんどの場合において毒性は認められなかったが、海水添加二次処理水を原水としオゾン吸収量 20mg-O_3/L 以上とした場合に、供試水が 64～85％の濃度で EC_{50}5 分の毒性を示した。また、同試料を用い、チオ硫酸ナトリウムにより試料中の酸化物を中和した場合の毒性は認められなかった。したがって本結果に認められた毒性は、酸化性のある物質によるものと考えられた。

表 4-1　マイクロトックス急性毒性試験結果

	消毒原水		消毒剤注入率	*5分暴露でのEC_{50}	チオ硫酸ナトリウムでの還元処理	*5分暴露でのEC_{50}
塩素消毒	二次処理水	NH_4-N 0.1mg/L＞	20mgCl/L＜	5～20%	→	ND
	二次処理水＋NH_4	NH_4-N 4～32mg/L	20mgCl/L＜	1～10%	→	ND
	二次処理水＋海水（KBr）	海水添加量 5～30%	20mgCl/L＜	13～30%	→	ND
オゾン消毒	二次処理水	NH_4-N 0.1mg/L＞	20mgO_3/L＜	ND		
	二次処理水＋NH_4	NH_4-N 4～32mg/L	20mgO_3/L＜	ND		
	二次処理水＋海水（KBr）	海水添加量 5～30%	20mgO_3/L＜	64～85%	→	ND

＊　5分暴露でのEC_{50}：海洋性発光細菌（*Vibrio fischeri*）に試料（消毒処理水）を5分間暴露した場合の発光量半減値であり、表示%の試料が含まれる場合に発光量が半減することを示す。
（したがって、表示%が低いほど、毒性が強いこととなる）

（2）　塩素消毒水の生物相への影響

直列 6 個の攪拌槽から構成される 4 系列の実験装置に、塩素添加率の異なる高度処理下水（硝化はほぼ終了）を連続的に供給し、4 ヶ月経過後に、攪拌槽底部に設置したセラミックボール上の生物相を調査した。攪拌槽一槽あたりの水理学的滞留時間は約 20 分、塩素添加率は、A：0, B：0.5, C：1.0, D：2.0 mgCl/L とした。

更にチオ硫酸ナトリウムでの脱塩素処理を付加した場合について調査を行った。全部で 4 系列を用いて塩素処理（＋脱塩素処理）した高度処理下水（硝化はほぼ終了）を連続的に供給し、約 3 ヶ月経過後にセラミックボール上に付着した生物相を調査した。攪拌水槽 1 槽当たりの水理学的滞留時間は約 20 分、各系列の実験条件は、Ⅰ：対照系（塩素処理しない）、Ⅱ：塩素添加率 0.5mgCl/L、Ⅲ：同 0.5mgCl/L＋脱塩素処理、及び、Ⅳ：同 1.25mgCl/L＋脱塩素処理とした。

前者の実験においては、PAC 添加砂ろ過水（K浄化センター高度処理水）を流入水としたが、後者の実験においては、固定化 A2O 法パイロットプラントの処理水を用いた。砂ろ過水では供給される生物量が少なく、生物相の形成が遅かったためである。両者の NH_4-N、NO_X-N 濃度は、ほぼ同程度であるが、SS や PO_4-P、COD_{Cr} などは前者の方が若干良好であった。

生物相の分析結果を表 4-2 に示す。

塩素添加濃度は、それぞれ A:0, B:0.5, C:1, D:2mgCl/L である。塩素添加濃度が 0.5mgCl/L では、塩素無添加のケースと比べて、塩素処理水が直接流入する槽以外での原生動物総個体数に大きな差は見られない。塩素添加濃度が 1, 2mgCl/L と増えるにしたがって、原生動物の総個体数が減少する結果となった。

表 4-2　生物相の分析結果 1

			A－1	A－2	A－3	A－4	A－5	A－6	B－1	B－2	B－3	B－4	B－5	B－6	C－1	C－2	C－3	C－4	C－5	C－6	D－1	D－2	D－3	D－4	D－5	D－6
昆虫		ユスリカ(+:出現、空欄:出現無し)	+	+	+	+	+	+																		
環形動物		ミミズの剛毛	++	+	+	+		+	+	+	+		+	+	+	+	+	+	+				+	+		+
動物プランクトン原生動物	線虫類	NEMATODA	4			4				16				8												
	繊毛虫類	Trachelophyllium sp.	2																							
		Vorticella sp.	4	8												4										
	肉質鞭毛虫類	Arcella sp.										4				4				4						
		Centropyxis sp. (cf. aculeata)	4								4															
		Cryptodifflugia sp.	4		4						8															
		Euglypha sp.	4							4	4															
		Pyxidicula sp. (cf. patens)	4							4																
		Trinema sp.								4	4				4	8			4	16	4					
	鞭毛虫類	MASTIGOPHORA	12	8	4																					
	総個体数（個体/cm²）		38	16	8	4	0	0	0	28	20	4	0	8	4	16	0	0	4	20	4	0	0	0	0	0
藻類	藍藻類		++						+++	+	+	+	+	+				+	+	+	++	+	+	+	+	+
	珪藻類		+++	++	+	++	+	+	+	++	++	+	+	+	++	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	緑藻類		+						+							+	+									
バクテリア		Filamentous bacteria(糸状細菌)	+	+	+	+	+	+	+	+	+					+										

+++：多い　　++：ある程度出現　　+：出現している

脱塩素について検討した実験については、以下のとおりであった。図 4-1 に大腸菌群数（デソ平板培養法による）の変化を示す。

塩素混和槽までで約 25 分、攪拌水槽第 6 槽までで約 145 分が経過する。塩素混和槽では塩素添加量に応じて減少し、攪拌水槽においても流下方向に漸減した。塩素処理をしないⅠでも、約 145 分後には概ね 50％まで減少していた。なお、全残留塩素濃度は、第 1 槽目においてほとんどが 0.1mgCl/L より低くなっており、高いものでも 0.2mgCl/L であった。塩素混和槽の終端では、Ⅱの塩素添加率でも、全残留塩素は 0.03mgCl/L 程度であった。

生物相の分析結果を表 4-3 に示す。

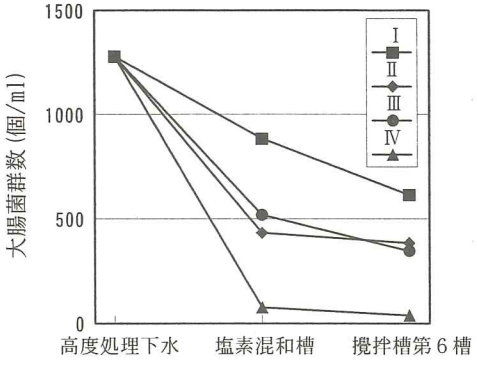


図 4-1　大腸菌群数の消長

表 4-3　生物相の分析結果 2

				I-1	I-2	I-3	I-4	I-5	I-6	II-1	II-2	II-3	II-4	II-5	II-6	III-1	III-2	III-3	III-4	III-5	III-6	IV-1	IV-2	IV-3	IV-4	IV-5	IV-6
ﾏｸﾛﾍﾞﾝﾄｽ	軟体動物	サカマキガイ							1																		
	環形動物	ヒル類							3																		
	昆虫類	ユスリカ類	ユスリカ属						1		1																
	総個体数（個体/100cm²）			0	0	0	0	0	4	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
動物ﾌﾟﾗﾝｸﾄﾝ	ワムシ綱	Philodinidae	ミズヒルガタワムシ科			30				20	55	15	20	15	5			10					5				
		Flosculariidae	マルサヤワムシ科	90	10	5	5																				
		EUROTATOREA	ワムシ綱	5	5	10	10		5	15	20	20	25	5	10	5	5			5	15	5	5		5	5	5
	線虫綱	NEMATODA	線虫綱	15	40	5	15	5	5	10	60	35	100	170	185	160	305	70	10	25	10	25	135	15	10	10	5
	橈脚綱	Copepodite of Harpacticoida	ﾌｸﾌﾞｸﾛﾝｼﾞﾝｺ亜目のｺﾍﾟﾎﾟﾀﾞｲﾄ期幼生													5											
	総個体数（個体/100cm2）			110	55	50	30	5	10	45	135	70	145	190	200	170	310	80	10	30	25	30	145	15	15	15	10
原生動物	纖毛虫類	Amphileptus sp.													20												
		Aspidisca costata						10																			
		Aspidisca lynces					5	70												10							
		Chilodonella sp.			5														7								
		Colpidium sp.									20	60	30	50	60			7		130	40						
		Epistylis coronata																			10						
		Epistylis plicatilis																						5	5		
		Epistylis sp.																				5	13		5		13
		Frontonia sp. ?																			10						
		Oxytricha sp.																		10							
		Rhabdostyla sp.			5																						
		Trachelophyllium sp.						70			20										30						
		Vorticella convallaria-Komplex												20						20	20						
		Vorticella microstoma-Komplex			5						20		20							50	10			5			
		Vorticella similis																			60						
		Vorticella sp.													120						30			15	10		
		Cliata			5														7				7		5		
	肉質鞭毛虫類	Centropyxis aculeata						30			20	10															
		Polychaos sp.												50	40		13	7	7		80						
		Pyxidicula sp. (cf. paters)																						5			
		Thecamoeba sp.																							5		
		Vahlkampfia limax		10	5			10	7	30	180	20	40	70	40	60	74	94	47	130	200		20	5	15		34
		Entosiphon sp. ?					10	10		20	20	20	20	10	20	20	13	13	7	10							
	鞭毛虫類	Monas sp. ?		370	110	10	75	170	94	20	460	470	630	110	280	20	34	290	230	810	420	5	310	45	10	30	260
		Peranema sp.												10												5	
		Petaromonas sp. (cf. pusila)																					13		5		
		Pleuromonas sp.											20								10					5	27
	総個体数（個体/10cm²）			380	135	10	90	370	101	70	740	580	760	320	560	100	134	411	305	1170	920	10	363	80	60	40	334
付着藻類	藍藻類			+	+	+	+			+	+	+	+	+	+	+	+		+		+	+	+	+	+	+	
	珪藻類			+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	++	+	+	+	+
	緑藻類			+	+					+				+		+	+	+	+				+			+	
	紅藻類					+	+		+	+	+				+						+					+	

+++：多い　　++：ある程度出現　　+：出現している

動物プランクトン・原生動物の個体数は、ⅡとⅢで多いが、ⅠとⅣは少なかった。Ⅳで少なくなったのは、本実験での生物の供給はほぼ処理水中に存在する生物だけによっており、塩素添加率が高いⅣの場合には、それによって生物がほとんど死滅してしまい、脱塩素処理を行ったとしても生物の増殖が行われなかったためと考えられる。対照系のⅠが少なくなった理由は不明である。

各系列の生物相の相違や変化について以下の特徴を認めることができた（図 4-2 参照）。

Ⅰ：動物プランクトン・原生動物ともほぼ流下方向に減少する。Ⅱ、Ⅲで比較的多く観測される線虫綱はほとんど見られず、動物プランクトンの多くはワムシ綱である。

Ⅱ：全体的には、動物プランクトンは流下方向に増加する。個々には、線虫綱が流下方向に増加するのに対し、ワムシ綱は減少する。従って、上流側ではワムシ綱が、下流側では線虫綱が優占する。原生動物は、最上流で少なくなっているが、ほぼ平均的に分布する。

Ⅲ：流入側での動物プランクトン数が多くなっており、脱塩素の効果が現れていると考えられる。しかし、Ⅰ、Ⅱで観測されたワムシ綱はほとんど見られず、動物プランクトンのほとんどは線虫綱である。Ⅰ～Ⅳの中では、観測される原生動物種が最も多い。

Ⅳ：脱塩素処理を行っているものの全槽的に個体数が少ない。また、動物プランクトンのほとんどがⅢと同じく線虫綱であった。

これらのことから、脱塩素により生物の減少をある程度抑制することは可能であるが、塩素添加系においては線虫の存在が卓越するなど、生物相は消毒の影響を敏感に感受するものと考えられる。

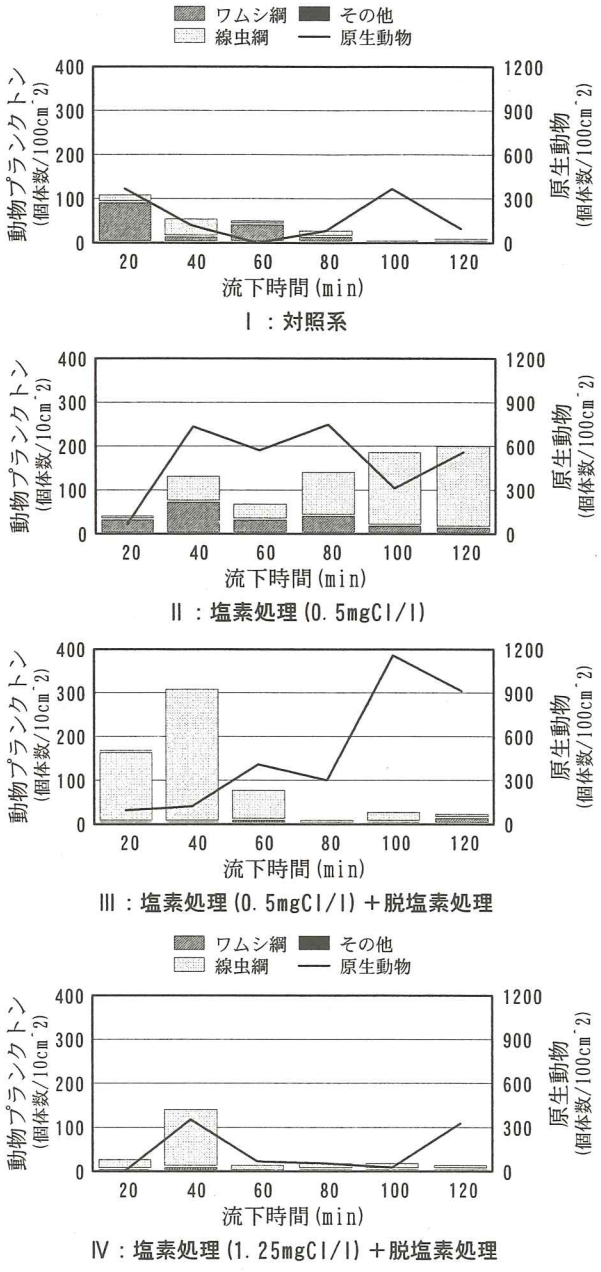


図 4-2　生物相の変化（Ⅰ～Ⅳ）

第４章　まとめ

（１）　消毒処理水の生物影響を評価することを目的とし、マイクロトックス急性毒性試験を行った。その結果、塩素が残留する場合は毒性が認められたが、チオ硫酸ナトリウムにより試料を中和した場合に毒性は認められなかった。オゾン消毒においては、ほとんどの場合において毒性は認められなかったが、海水添加二次処理水を原水としオゾン吸収量 20mgO_3/L 以上とした場合に毒性が認められた。また、同試料をチオ硫酸ナトリウムにより試料中の酸化物を中和した場合の毒性は認められなかった。

（２）　塩素の添加濃度が 1mgCl/L を越えると、動物プランクトンの数を低下させる影響が見られた。残留塩素濃度を低下させるため、脱塩素処理を行ったところ、生物の減少をある程度抑制することは可能であるが、塩素添加系においては線虫の存在が卓越するなど、生物相は消毒の影響を敏感に感受するものと考えられた。

第５章　おわりに

下水処理において現在導入されている、塩素消毒、オゾン消毒および紫外線消毒の安全性を消毒副生成物の観点から検討を加え、より良い消毒方法の検討を行った。

その結果、現行の基準（大腸菌群 3000 個/cm^3）は、二次処理水質と同等、もしくは大腸菌群生残比－1log～－2log で達成されるため、消毒副生成物は水道水質基準に比較して極めて低い。しかし、下水処理水の再利用等に伴い消毒レベルを高くした場合は、残留消毒剤を含めて消毒副生成物が残留することがあるため、放流水域に与える影響を検討しなければならない。

残留消毒剤および消毒副生成物は、還元剤による中和処理や活性炭ろ過により除去が可能であり、急性毒性試験や動物プランクトン・原生動物への影響試験の結果からも、放流先生態系への影響が緩和されることが明らかとなった。ただし、残留消毒剤が存在しなくなると、大腸菌の増加が認められるため、放流先での利用形態に合わせて、処理方法を検討することが肝要である。

また、塩素消毒においては、塩素混和池内での攪拌や堆積汚泥の清掃などにより塩素注入率を削減、ひいては消毒効果の向上および放流先への影響を抑制することが可能であるので、維持管理面での対応に留意することも消毒効果を上げるためには必要である。

消毒は下水処理の最終過程に位置し、放流先の環境と下水道を繋ぐ重要なプロセスである。今後、より安全性の高い消毒を実施する上で、本報が何らかの一助となれば幸いである。

参考文献

1） ヨーロッパ諸国における下水処理水の水質基準

2） 金子光美：水質衛生学、技報堂出版、1996

3） 小野芳朗：オゾン反応副生成物とその安全性、工業用水、No.431、pp17-28、1994

4） 厚生省：水道法に基づく水質基準に関する省令、1993

5） 小森登　抄訳：New WHO recommendation for water quality standards: impact on water treatment practices、20th International Water Works Conference 1995、水道協会雑誌、Vol.65、No.6、pp.62-63、1996

6） 山田春美：「オゾン処理特集 副生成物」副生成物とTHMFPの挙動、水道協会雑誌、Vol.64、No.10、pp.21-26、1995

7） 森岡崇行ら：「オゾン処理特集 資料」総説 浄水におけるオゾン処理副生成物とその健康影響、水道協会雑誌、Vol.64、No.10、pp.38-55、1995

8） M.S.Siddiqui, G.L.Amy, R.G.Rice, Bromate Ion Formation : A Critical Review, Jour.AWWA, Vol.87, No.10, pp.58-70, 1995/10

9） Egil T. Gjessing, Torsten Kallqvist : Algicidal and Chemical Effect of u.v.-Radiation of Water Containing Humic Substances, Water Reserch, Vol.25, No.4, pp.491-494, 1991/4

10） 日本水道協会：上水試験方法、1993

11） 住友恒、藤原啓助、側島義久：生物活性炭によるホルムアルデヒドの除去、水道協会雑誌、Vol.60、No.9、pp.2-7

12） WHO Guidelines for Drinking-water Quality, 2nd edition, Vol.1: Recommendations, Geneva, 1993

13） USEPA, Disinfectants and Disinfection By-products. Proposed Rule. Fed.Reg., 59 : 145 : 38668, 1994/7

14） J.C.Kruithof, E.J.Oderwald-Muller, R.T.Meijers, Control Strategies for The Restriction of Bromate Formation, Proceeding of 12th World Congress of The International Ozone Association, Vol.1, pp.209-221, 1995

15） 日本下水道事業団：最近の消毒技術の評価に関する報告書、1997/3

16） 日本下水道協会：下水道施設計画・設計指針と解説 後編、1994

17） 宮田雅典、寺嶋勝彦：高度浄水処理過程における臭素酸イオンの生成とその挙動、水道協会雑誌、Vol.66、No.3、pp16-25、1997/3

18） 日本下水道協会：下水試験方法、1997

19） 日本オゾン協会：オゾン濃度測定方法、1994

20） 河村清史：塩素による消毒、用水と廃水、Vol.32、No.4、pp.298-306、1990

21） 大垣眞一郎, 関谷毅史：オゾンの消毒効果、水質汚濁研究、Vol.13、No.12、pp.801-805、1990

22） Chick,H. : An investigation of the laws of disinfection, J. Hygiene, Vol.8, pp.92-158, 1908

23） Haas,C.N., Karra,S.B. : Kinetics of microbial inactivation by chlorine-Ⅱ, kinetics in the presence of chlorine demand, Water Research, Vol.18, No.11, pp.1451-1454, 1984

24） 建設省・高度処理会議：下水処理水の修景・親水利用水質検討マニュアル（案）、1990

２５）　中野順行、内田勉：再生水利用に関する基礎的研究、第 35 回下水道研究発表会講演集、pp801-803
２６）　山田春美、津野洋、古田起久子：塩素消毒における臭素酸イオン生成特性、第 49 回全国水道研究発表会講演集、pp.432-433、1998/5
２７）　丸山俊郎、熊谷和也、三浦昭雄：塩素消毒によって生成されるモノクロラミンのノリの生育阻害濃度、第 28 回下水道研究発表会講演集、pp.189-191、1991
２８）　三村元：オゾンの魚類に対する毒性、月刊海洋、Vol.30、No.3、pp.164-170、1998
２９）　小野芳朗：臭素酸イオンの影響評価とその規制、造水技術、Vol.25、No.2、pp.25-19、1999
３０）　EPA Design Manual : Municipal Wastewater Disinfection, EPA/625/1-86/021 Oct.1986
３１）　M.Siddiqui, W.Zhai, G.Amy and C.Mysore : Bromate Ion Removal by Activated Carbon, Water Reserch, Vol.30, No.7, pp.1651-1660, 1996/7
３２）　Rudolfs, W., and Gehm, H., : Sewage Chlorination Studies, Bulletin No.601, New Jersey Agric, Exper. Sta., New Brunswick, NJ,March 1936
３３）　Geo. Clofford White : HANDBOOK OF CHLORINATION Second Edition, Van Nostrand Reinhold Company Inc. 1986
３４）　White, G. C., Beebe, R. D., Alford, V. F., and Sanders, H. A. : Problems of Disinfecting Nitrified Effluents, Municipal Wastewater Disinfection, Proc. Of Second Ann. Nat. Symposium, Orlando, FL, EPA/600/9-83-009, July.1983