

3 残留塩素を最小化した水道システムにおける微生物学的安定性向上を 目的とした膜ろ過法の適用

京都大学 大河内由美子, 岡山県庁 河野圭浩, 京都大学 Ly Bich Thuy, 伊藤禎彦

Application of nanofiltration to improve biological stability in water supply system with minimized chlorine residual
Kyoto Univ. Yumiko Ohkouchi, Okayama Pref. Yoshihiro Kawano, Kyoto Univ. Bich Thuy Ly, Sadahiko Itoh

1. はじめに

日本の水道システムは原水水質の状況に合わせて高度浄水処理を導入し、安定かつ高水準の水質を達成しているが、このように格段に水質が向上した水道水であっても利用者側からの評価は必ずしも高いとは言えない。その一つの理由として、4割弱の利用者が感知すると回答している“カルキ臭”の存在が挙げられ、満足度の高い水供給システムを確立するために優先的に取り組むべき課題と言える¹⁾。カルキ臭は水道水中に残存する前駆物質と塩素との反応生成物であるため、これらのうちいずれかの濃度低減が有効な手段となりうるが、これまでに得られているカルキ臭前駆物質の処理性に関する研究結果²⁾から、カルキ臭の目標レベルを達成するためには両者の濃度低減が不可欠と考えられている。本研究ではカルキ臭抑制の一手法として、残留塩素濃度を低減した水道システム構築を想定し、残留塩素濃度低減環境においても微生物学的安定性を維持するための水質、特に同化可能有機炭素(AOC)要求水準を明らかにするとともに、高い有機物除去性能を有することが知られているナノろ過処理プロセス³⁾導入による処理水質および微生物学的安定性の改善効果を調べる。

2. 実験方法

2.1 残留塩素濃度低減環境における微生物再増殖実験

必要に応じてアルカリ加熱処理後に微生物培養を行うことでAOCを低減した水道水試料⁴⁾に対して、あらかじめ調製した微生物懸濁液を接種し、3段階の残留塩素濃度(0, 0.05, 0.1-0.15 mg/L)制御条件下で20℃における微生物の再増殖を調べた。実験は回分培養系で行い、次亜塩素酸ナトリウム溶液を間欠添加することで残留塩素濃度を制御した。実験手順の概要を図1に示す。接種液として、水道水の残留塩素を中和した後に微生物再増殖量が定常に達するまで培養した試料水を用いた。培養期間中、経時的に残留塩素濃度を確認するとともに従属栄養細菌数(HPC)の測定を行った。残留塩素濃度はDPD-比色法⁵⁾、AOCは*Pseudomonas fluorescens* P17および*Aquaspirillum* sp. NOXの2菌株を用いたバイオアッセイ⁶⁾、HPCはR2A平板培地を用いた培養法⁶⁾によりそれぞれ測定した。なお、今回用いたDPD-比色法の定量下限は、0.026 mg/Lであった。

2.2 膜処理による有機物除去特性の評価

淀川表流水を原水とするA浄水場で稼働している実験処理施設を用いて、ナノろ過処理による有機物除去特性の評価を行った。使用した膜処理ユニットの概要を表1に示す。NF膜ろ過ユニットの名称で呼ばれているが、実際には逆浸透膜にかなり近い性能を有する膜とされており、公表されている性能試験結果も除塩率のみで表されている。流入水はO₃-活性炭(GAC)処理水で、2009年11月~1月にかけて計8回の採水を実施し、処理前後におけるTOC, AOC,

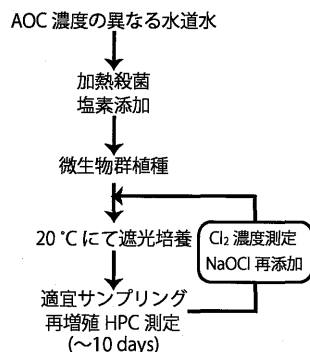


図1 残留塩素濃度低減環境における回分培養試験の概要

表1 膜処理ユニットの概要

膜形式	スパイラル型NF膜
大きさ	φ 99.5 mm×L 1016 mm
本数	3本
型式	ESNA1-4040型(日東電工社製)
除塩率	90.0%
膜材質	合成高分子系複合膜

HPC の変化を調べた。採水試料は 4 °C で保冷して実験室まで持ち帰り、6 時間以内に水質測定に供した。TOC 測定は TOC-V_{CSH} (島津製作所) を用いて行った。また、NF 膜流入水 (活性炭処理水) の AOC を測定する際には、あらかじめ Milli-Q 水 3 L を通水して洗浄した 0.22 μm フィルター (Anodisc 47, Whatman) を用いて試料水中に多数存在する従属栄養細菌を除去することにより、AOC 試験菌株との競合を防止した。

2.3 膜処理による微生物学的安定性の改善効果の把握

処理水の微生物学的安定性を評価するため、採取した試料水を 1) 植種なし、2) 植種ありの 2 条件で 20 °C で培養し、経時的に試料を採取して HPC 数を調べた。植種液は、同実験施設で採取した GAC 処理水を用いて前述と同様の方法で調製した。

3. 結果と考察

3.1 残留塩素濃度低減環境における微生物再増殖実験

培養 10 日後の微生物再増殖試験結果と初期 AOC 濃度および残留塩素濃度の関係を図 2 に示す。ここでは、培養後の HPC が植種量を超えた場合のみ再増殖ありと判定した。また、残留塩素濃度は培養期間中の平均値で表している。残留塩素濃度 0 mg/L の場合、AOC 濃度 17 ~ 250 μgC/L の全ての試料において微生物再増殖が確認された。

ここで、ある試験水が微生物学的に安定である、すなわち微生物再増殖を促進しないためには、以下の式 (1) が成立する必要がある。

$$\text{消毒剤による微生物不活化速度} \geq \text{系内の微生物増殖速度} \quad (1)$$

この仮定に基づいて、消毒による不活化が Chick-Watson モデル、微生物増殖が Monod モデルにそれぞれ従うとして、微生物基質 (AOC) と消毒剤 (残留塩素) 濃度の関係を以下の式で表した⁷⁾。

$$C_d \geq \frac{\mu_{\max}}{k} \left(\frac{C_s}{K_s + C_s} \right) \quad (2)$$

ここで、 C_s : 基質 (AOC) 濃度 (μgC/L)、 C_d : 消毒剤 (残留塩素) 濃度 (mg/L)、 $\mu_{\max}$: 系内微生物の最大比増殖速度 (h^{-1})、 k : 消毒剤の不活化速度定数 ($\text{L}/\text{mg} \cdot \text{h}$)、 K_s : 基質半飽和定数 (μgC/L) である。

図 2 に示した再増殖が確認されたデータセットから 2 点、P1 (最大消毒剤濃度) および P2 (最小基質濃度) をそれぞれ式 2 に代入し、 $K_s = 31.4 \mu\text{gC/L}$ 、 $\mu_{\max}/k = 0.19 \text{ mg/L}$ となる曲線を求め、これを用いてある残留塩素濃度において微生物再増殖を抑制するために許容される AOC レベルを算出した。その結果、カルキ臭低減を目的として残留塩素濃度を 0.05 または 0.1 mg/L まで最小化した場合の許容 AOC 濃度は、それぞれ 10.9 または 33.6 μgC/L と算出された。van der Kooij は、オランダ国内において残留塩素なしの水道システムを対象とした調査を行い、AOC 濃度が大きく変化せずかつ極端な微生物再増殖を起こさない AOC レベルとして 10 μgC/L を提唱している⁸⁾。本研究で得られた結果は、痕跡程度の残留塩素 (0.05 mg/L) が存在したとしても同等の水質が要求されることを意味している。オランダの調査例では、AOC 10 μgC/L 以下という条件においても配管内で蓄積したバイオフィーム由来と考えられるかなりの数の HPC が給水栓で検出されていること、さらに調査対象システム内の水温が平均 14 °C 前後と微生物再増殖が起こりにくい温度領域であることを考慮する必要がある、平均水温が 20 °C 近い我が国の水道システムにおいてバイオフィーム形成を防止するためには、本研究で得られた要求水準まで AOC を低減する必要があると考えられる。

3.2 膜処理による有機物除去特性の把握

膜処理前後で採取した試料水の AOC、TOC、HPC の平均値 ($n=8$) を図 3 に示す。流入水の TOC 平均濃度は $0.86 \pm 0.07 \text{ mgC/L}$ に対して膜処理水では $0.10 \pm 0.06 \text{ mgC/L}$ となり、最終採水時を除いて

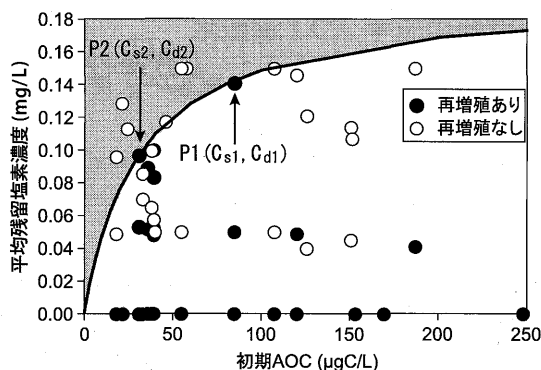


図2 初期AOCおよび残留塩素濃度と微生物再増殖の関係

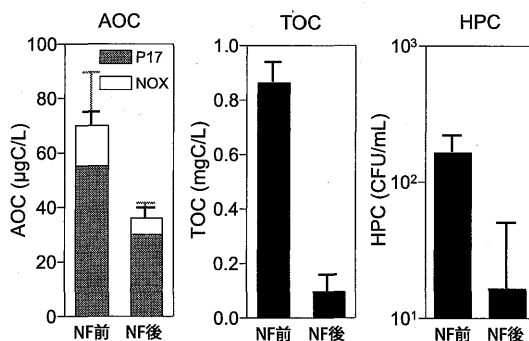


図3 膜処理前後のAOC, TOC, HPCの変化
(平均値±標準偏差, n=8)

概ね90%と高いTOC除去率を示した。この時、流入水中の平均HPC濃度 163 ± 54 CFU/mLは膜処理により1~5 CFU/mLまで除去されていたが、TOCと同様、最終採水時の膜処理水HPC濃度は98 CFU/mLと顕著に増大していた。上記の運転期間中、膜洗浄によるスケールやファウリング物質の除去は一切行わなかった。本稿ではTOCおよびHPCの経時変化データは示していないが、最終採水時にTOC除去率が約73%に低下し、かつ処理水中のHPCが増大した事実から、運転継続に伴って膜エレメント内に有機物等が蓄積し微生物汚染が引き起こされたことが推察される。

一方、流入水のAOC平均濃度は 69.0 ± 35.8 µgC/L、膜処理水では 36.0 ± 12.6 µgC/Lとなり、限定的ではあるが膜処理による処理水AOC濃度の低減効果ならびに変動抑制効果が確認された。また、上記のTOCやHPCとは挙動が異なり、最終採水時のAOC濃度には大きな上昇は見られなかった。運転継続期間が長くなるにつれてTOC除去率が大幅に低下し処理水TOC濃度の上昇が観察されたにも関わらず、処理水AOC濃度はあまり変化しなかったという結果からも、最終採水時には膜エレメント内で微生物再増殖が起こりAOCの消費が進んでいたと判断される。ただし、AOC除去率でみると8~67%と大きく変動しており、特に流入水AOC濃度が低い場合には除去率が大幅に低下する傾向が確認された。

以上より、限られた期間の運転結果ではあるが3.1で求めた残留塩素低減環境におけるAOC要求水準と照らし合わせると、比較的流入水AOC濃度が高いと考えられる冬季の場合には、 O_3 -活性炭処理後にNF膜処理を増設した場合にも残留塩素濃度を0.1 mg/L以上に維持する必要性が示された。

3.3 膜処理による微生物学的安定性改善効果の把握

膜処理前後で採取した試料水の微生物学的安定性を調べた結果を図4に示す。本研究では1) 植種なし、2) 植種ありの2条件で再増殖実験を行っている。2)では膜処理による水質改善(有機物・無機栄養塩)を総合的に評価することを意図したのに対して、1)ではこれに加えて膜処理による微生物除去効果を併せた評価を試みたものである。

結果として微生物植種の有無に関わらず、いずれの試料においても微生物再増殖が確認された。3.2で述べたように膜処理後にはHPCが90%以上除去されおり、かつAOCが平均36.0 µgC/Lと比較的低いにも関わらず、時間的な遅れはあるものの顕著な微生物再増殖が確認された。特に最大再増殖量を比較した場合、膜処理水では流入水の約3倍の値を示した。この結果は一見すると微生物再増殖量がAOC濃度に比例するとする従来の考え方と相反するが、膜処理により処理水中に残存する微生物種あるいは有機物組成が、炭素当たりのバイオマス変換率が高いものへと変化していることが強く示唆される。一般に、分画分子量200~300のNF膜で処理を行った場合の微生物除去率は99%以上であると報告されており³⁾、本研究でも同等の結果が得られたものの、図4はわずかに漏出した

微生物細胞が著しい再増殖汚染を招く可能性を示している。しかし、処理水を採水するための配管内における再汚染の可能性も否定できないため、今後検証が必要である。

一方、植種ありの場合には膜処理水の微生物再増殖濃度は流入水のそれよりも若干小さかったものの、流入水の最大再増殖量は約 8.0×10^4 CFU/mL、膜処理水では約 7.5×10^4 CFU/mL となり、植種なしの場合の最大再増殖量で確認された顕著な差は確認されなかった。今回、植種に用いた微生物群の炭素当たりのバイオマス収率は求めているので単純な比較はできないが、植種なし・ありの両結果を合わせると膜処理水には炭素当たりのバイオマス変換率が高い微生物種が残存していたと考えられる。

このように微生物学的安定性改善の観点からみても、本研究で検討した範囲内では膜処理による顕著な水質改善効果は確認されなかった。今後は、流入水 AOC 濃度が比較的低い夏季における処理性能評価を重ねるとともに、極低濃度の残留塩素濃度を維持した場合の膜処理水の微生物学的安定性評価を行う必要がある。

4. 結論

本研究では、水道水の安全性と快適性の向上を目的として残留塩素濃度を低減した水道システム構築を想定し、残留塩素濃度を制御可能な最小濃度 (0.05 mg/L) まで低減した環境においても微生物学的安定性を維持可能な要求水質 (AOC 約 $10 \mu\text{gC/L}$) を明らかにした。また、 O_3 -生物活性炭処理後段に NF 膜処理を導入した場合の AOC 除去効果と微生物学的安定性改善効果を調べた結果、流入水 AOC が高い冬季においては上記要求水質の達成は難しいことが明らかとなった。今後は流入水 AOC が低下する夏季における処理性能評価を継続して行う予定である。

謝辞 採水に当たりご協力いただいた A 浄水場関係者各位に深謝いたします。

参考文献

- 1) 伊藤禎彦, 城征司, 平山修久, 越後信哉, 大河内由美子: 水道水に対する満足感の因果モデル構築と満足感向上策に関する考察, 水道協会雑誌, 76 (4), pp. 25-37, 2007
- 2) 村田道拓: 水道水のカルキ臭測定方法とパイロットプラントにおけるカルキ臭低減効果に関する研究, 京都大学大学院修士論文, 2010
- 3) Liikanen, R., Miettinen, I., and Laukkanen, R.: Selection of NF membrane to improve quality of chemically treated surface water, *Wat. Res.*, 37, pp. 867-872, 2003.
- 4) 大河内由美子, Ly Bich Thuy, 河野圭浩, 石川卓, 伊藤禎彦: 残留塩素濃度を低減した水道システムにおける要求水質に関する研究, 第 61 回全国水道研究発表会講演集, pp. 476-477, 2010.
- 5) APHA, AWWA, and WEF: Standard Method for the Examination of Water and Wastewater, APHA, Washington DC, 1998.
- 6) 日本水道協会: 上水試験方法, 東京, 2001.
- 7) Srinivasan, S. and Harrington, G. W.: Biostability analysis for drinking water distribution systems, *Wat. Res.*, 41, pp. 2127-2138, 2007
- 8) van der Kooij, D.: Assimilable organic carbon as an indicator of bacterial regrowth, *J. AWWA*, 84 (Feb), pp. 57-65, 1992

キーワード: 同化可能有機炭素, 微生物再増殖, 残留塩素, ナノろ過

Key Words: Assimilable Organic Carbon (AOC), Bacterial Regrowth, Chlorine Residual, Nanofiltration

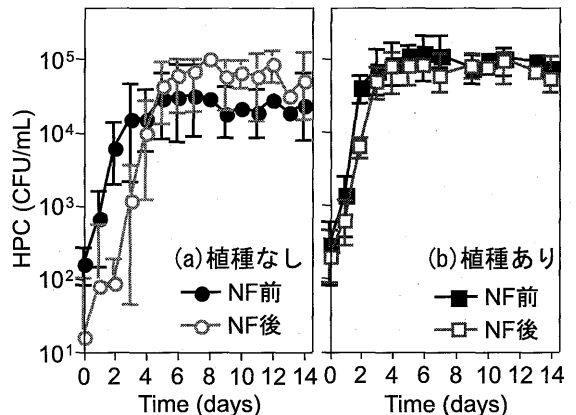


図4 膜処理前後の微生物学的安定性の比較
(a: 植種なし (n=8), b: 植種あり (n=6))