

厚生科学労働研究費補助金（がん予防等健康科学総合研究事業）
分担研究報告書

長良川水系の水中有機物のコロイド荷電特性

分担研究者 湯浅 晶 岐阜大学流域圏科学研究センター

研究要旨

長良川水系（本川と支川）の水中有機物のコロイド荷電量と荷電密度の測定を行い、長良川水系の上流域、中流域、下流域から流入する有機物のコロイド荷電特性について検討した。長良川の流下過程で有機物荷電密度の絶対値が低下していくことが示された。上流域の水中有機物のほとんどはフミン質のような自然由来のものであり、負荷電を帯びており、荷電密度の絶対値が大きい。中流から下流にかけては人為活動や社会活動に由来する有機物が増加し、流入する溶存態有機態質の多くは負荷電であるが荷電密度の絶対値が小さいものであることが明らかにされた。

A. 研究目的

水道水源域に普遍的に存在するフミン質は浄水処理の消毒工程において発ガン性のトリハロメタンを形成することが知られている。また、フミン質は分子サイズが大きく、水中で解離して負の荷電を生じる高分子電解質の特性を有しており、重金属イオンや農薬、 17β エストラジオールなどの化合物を付着・結合させ、このようなリスクが高い汚濁物質の挙動・運命に影響を与える。自然水中でのフミン質の性状を様々な視点から検討し、浄水処理システムの主役を担う凝集処理工程における除去性を向上させることは、水質リスクの軽減化をはかり、活性炭吸着などの後続プロセスの負荷を低下させる上で大変重要である。

本研究は、長良川水系（本川と支川）の上流域・中流域から流入する自然由来有機物群や、下流域から流入する有機物群のコロイド荷電特性を明らかにすることを目的とする。

B. 研究方法

長良川流域の本川・支川の計8カ所から採水し、コロイド滴定法を用いて水中有機コロイドの荷電量を測定した。また、懸濁物質質量（SS）、溶存有機炭素量（DOC）を測定して、懸濁物質の荷電密度と溶存有機コロイドの荷電密度を求めた。

長良川（流路延長166 km、流域面積2043 km²、流域人口70万人、年平均流量7.07 m³/秒）の流域全体の土地被覆分布を図1に示す。上・中流域は森林域がほとんどであるのに対して、下流域は市街地及び農耕地が多い。

採水地点を図2に示す。本川については長良川の上流に位置する^{かますだに}吠谷と中流に位置する^{とんみの}新美濃橋、下流に位置する^{なんのう}南濃大橋の3地点とした。長良川の最上流部の吠谷は森林域がほとんどであり、川沿いに田畑などの農耕地が点在している。中流域の新美濃橋は^{いばた}板取川合流後の橋であり、美濃市の市街地の^{いばた}上流に位置し、農耕地や市街地からの排水が混入する。下流域の南濃大橋は^{あしか}大江川、^{あしか}境川、^{あしか}足近川および^{あしか}逆川合流後の橋であり、工場排水や市街地からの家庭

排水が流入している。

支川については上流域に位置する栗巢川、中流域に位置する板取川と津保川、下流域に位置する糸貫川と逆川の計5つの支川を対象とした。板取川周辺は製紙工業中心であるのに対し、津保川周辺は金属製品製造業が点在している。また、全体として下流域は繊維、製紙工場が多く、逆川周辺においては繊維染色などの工場排水が大半を占めている。支川における採水はなるべく本川との合流地点から近い場所を選んで行った。それぞれの試料水名を吠谷 (K)、新美濃橋 (S)、南濃大橋 (N)、栗巢川 (KUR)、板取川 (ITA)、津保川 (TUB)、糸貫川 (ITO)、逆川 (GYA) と記す。

[コロイド荷電量の測定]

採水地点ごとの試料水に対して、試料水、そのメンブランろ過水、およびメンブランろ過水をさらに活性炭吸着処理した水の3種類を対象としてコロイド荷電量の測定を行った。測定のプロローを図3に示す。図4に示すようにメンブランろ過水を粒状活性炭充填カラムに長時間通水循環したものを吸着処理水とした。長時間通水循環することにより、吸着性を有する有機物がほとんど取り除かれたものとした。

原水の荷電量を総荷電量(T-CC)、メンブランろ過水の荷電量を全溶存態物質荷電量(TD-CC)、吸着処理後ろ過水の荷電量を非吸着物質荷電量(NA-CC)と定義する。懸濁態物質の荷電量(SS-CC)は総荷電量から全溶存態物質の荷電量を差し引いたもの、また、吸着性有機物の荷電量(AOM-CC)は全溶存態物質の荷電量から非吸着物質荷電量を差し引いたものとして、次のように求めた。

$$SS\ CC = T\ CC - TD\ CC \quad (1)$$

$$AOM\ CC = TD\ CC - NA\ CC \quad (2)$$

求めた懸濁態物質の荷電量と吸着性有機

物の荷電量をそれぞれ懸濁物質(SS)の濃度と吸着性有機物の濃度(DOC と E260)で割ったものを懸濁態物質の荷電密度(SS-CCD)と吸着性有機物の荷電密度(AOM-CCD)とし、次式により求めた。

$$SS\ CCD = SS\ CC / SS \quad (3)$$

$$AOM\ CCD_{DOC} = AOM\ CC / (DOC_1 - DOC_2) \quad (4)$$

$$AOM\ CCD_{UV260} = AOM\ CC / (E260_1 - E260_2) \quad (5)$$

ここで、DOC₁とDOC₂は吸着処理前後の試料水(メンブランろ過水)のDOC濃度、また、E260₁とE260₂は吸着処理前後の試料水(メンブランろ過水)のE260濃度をそれぞれ表す。

荷電量の測定はコロイド滴定法に従って行った。一定量の試料水(150mL)を200mLのビーカーにとり、濃度既知(1/4000N)のメチルグリコールキトサン(カチオンポリマー)を5mL加え、しばらく攪拌した後に終点検出の指示薬としてトルイジンブルーを2滴加えた。次いで、濃度既知(1/4000N)のポリビニル硫酸カリウム(アニオンポリマー)を用いて逆滴定を行い、その滴定量から、予め測定しておいたブランクの滴定量を差し引いて試料水の滴定量とした。それぞれの試料水に対してコロイド滴定を3回を行い、3回の滴定量から対象試料水の荷電量と荷電密度の平均値及び標準偏差をそれぞれ算出した。

また、それぞれの試料水についてSS、DOC、E260及び有機物の分子量分布の測定を行った。分子量分布の測定には高速液体クロマトグラフ(HPLC)を用いた。HPLCカラムは日立カラムGL-W520-X(長さ:450mm;直径:10.7mm)、移動層溶媒はリン酸塩緩衝液、流量は0.5 mL/min、検出器は分光光度計(島津製作所SPD-10AV)を用いた。各試料水のクロマトグラムに基づいて、有機物の平均分子量(Weight-averaged

molecular weight, M_w ; Number-averaged molecular weight, M_n)及び、分子量から見た多異性 (Polydispersity, M_w/M_n) を次式より求めた。

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^N M_{wi}(t)[h_i(t) \cdot \Delta t]}{\sum_{i=1}^N h_i(t) \cdot (\Delta t)} \quad (6)$$

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^N h_i(t) \cdot (\Delta t)}{\sum_{i=1}^N h_i(t) \cdot (\Delta t) \cdot [1/M_{wi}(t)]} \quad (7)$$

ここで、 $h_i(t)$: クロマトグラフの溶出時間毎における検出器の測定値, Δt : 時間間隔, $M_{wi}(t)$: 溶出時間に対応した分子量である。ただし、分子量と溶出時間との関係は次式のように、分子量が 1430, 4950 及び 6530 Da の 3 種類の PSS (polystyrene sulfonate) を指標物質として求めた。

$$M_{wi}(t) = 106816 \cdot \exp^{-0.1096 \cdot t} \quad (8)$$

C. 研究結果

[SS, DOC, E260 及び分子量分布]

長良川本川と支川の水質測定結果 (SS, DOC, E260, 平均分子量など) を表 1 に示す。懸濁態物質(SS)の挙動を図 5 に示す。本川の上流と中流の差はほとんどなく、中流から下流にかけて増加している。本川上流域から中流域に流入する支川は本川と同程度の SS であるが、中流域から下流域の流入支川は本川よりも SS が高い。

長良川本川と支川の溶存態有機物濃度 (DOC) の挙動を図 6 に示す。本川では上流と中流の差は小さいが、中流から下流にかけて増加している。支川の 5 地点の DOC は 0.25~4.64 mg/L に範囲に分布し、糸貫川と逆川の両支川が特に高い値を示す。図 7 に E260 指標の挙動を示す。E260 の本川での変動範囲に比べて、支川での変動範囲は

非常に大きい。DOC の場合と同様に糸貫川と逆川の両支川が特に高く、汚染が進行していることを示す。

溶存態有機物の分子量分布の測定結果を図 8 と図 9 に示す。水中有機物の分子量分布のパターンは図 8 に示すように、本川の上流・中流・下流の 3 地点とも類似しており、分子量からみた有機物の組成は河川流下過程においてあまり変化していないことが示唆された。同様に、支川の場合も有機物濃度は支川ごとに大きく異なるものの、糸貫川を除いて分子量分布のパターンは類似している。このことは、分子量分布から計算した有機物の平均分子量(M_w と M_n)と Polydispersity の値からも示された(表 1 と図 10~図 12)。糸貫川の M_w と M_n の値は各々 2447 と 2160 Da であり、本川の 3 地点と残りの支川の 4 地点に比べてやや小さい。これは糸貫川のクロマトグラム (図 9) の最後のピークがかなり高いことが寄与した結果である。

[コロイド荷電量]

原水、メンブランろ過水、活性炭吸着処理水の荷電量測定結果を図 13 と表 2 に示す。図中には各試料水の平均荷電量を示す。

本川の総荷電量(T-CC)は上流から中流にかけて絶対値が減少し、中流から下流にかけて絶対値が増加している。支川の T-CC をみると、本川上流域から中流域の流入支川は本川よりも絶対値が小さく、また、中流域から下流域の流入支川は本川に比べて絶対値が大きい。糸貫川と逆川の T-CC の絶対値は特に大きい。

全溶存態物質の荷電量(TD-CC)は、総荷電量の場合と同様に本川の上流から中流にかけて絶対値が減少し、中流から下流にかけて絶対値が増加している。また、同様に、支川における TD-CC の値は本川上流域から中流域に流入する支川の方が本川よりも絶対値が小さく、中流域から下流域の流入

支川は本川よりも絶対値が大きい。いずれの地点でも活性炭吸着処理水の荷電量(NA-CC)は絶対値が大きく減少している。活性炭吸着処理水の荷電量(NA-CC)は、活性炭で吸着されない少量の有機物のほかに溶存無機コロイドの荷電量を含む。

懸濁態物質の荷電量(SS-CC)と吸着性有機物の荷電量(AOM-CC)を図 14 に示す。本川と支川のいずれの調査地点においても、AOM-CC の値は SS-CC の値より数十%から数倍程度高いことから、長良川水系における溶存態有機物に起因する荷電量は懸濁態物質に起因する荷電量より大きいことが明らかである。懸濁態物質の荷電量の絶対値は糸貫川が最も大きく、それ以外の本川と支川では $-1 \sim -4.4 \times 10^{-4}$ meq/L の範囲に分布している。吸着性有機物質の荷電量(AOM-CC)をみると、本川では上流から中流にかけて絶対値が減少し、中流から下流にかけて絶対値が増加している。また、全溶存態物質の荷電量の挙動と同様に、支川における吸着性有機物質の荷電量は本川上流域から中流域の流入支川では本川よりも絶対値が小さく、中流域から下流域の流入支川では本川よりも絶対値が大きい。

D. 考察

懸濁態物質及び吸着性有機物の荷電密度の平均値と標準偏差を表 3 と図 15～図 17 に示す。懸濁態物質の荷電密度(SS-CCD)の挙動をみると、図 15 に示されるように本川の上流・中流・下流の 3 地点での SS-CCD は河川を流下するにつれて絶対値が小さくなる。また、支川の SS-CCD をみると、上流域から中流域の流入支川(栗巣川と板取川)、および中流域から下流域の流入支川(津保川、糸貫川及び逆川)の荷電密度はそれぞれ本川の上流および中流より絶対値が小さい。本川の流下過程で支川から流入する懸濁物態質は荷電密度の絶対値が小さい

ものであることが明らかになった。

DOC 指標による吸着性有機物の荷電密度(AOM-CCD) の挙動をみると、図 16 に示されるように本川では流下につれて絶対値が低下している。支川の場合には、本川上流域から中流域の流入支川では本川上流よりも荷電密度の絶対値が小さく、同様に、中流域から下流域の流入支川では本川中流よりも荷電密度が小さいことが示された。

E. 結論

長良川の上流域面積の約 95%以上は森林に占められており、かつ、人為活動・社会活動は限られているので、上流域の水中有機物のほとんどは自然由来のものと考えられる。フミン質のような自然由来有機物は負荷電を帯びており、荷電密度の絶対値が大きい。これに対して、中流から下流にかけては、流域に占める森林の割合が減少し、代わりに市街地や農作地などの割合が増加しているため、人為活動や社会活動に由来する有機物は増加していると考えられる。長良川の流下過程で有機物荷電密度の絶対値が低下していく挙動と合わせて考えると、上流から下流への流下過程で支川から流入する溶存態有機態質の多くは負荷電であるが、フミン質のような自然由来有機物に比べて荷電密度の絶対値が小さいものであることが明らかである。

E260 指標による吸着性有機物の荷電密度(AOM-CCD) の挙動の場合も、図 17 のように本川の有機物荷電密度は河川水の流下に伴って絶対値が低下する。また、本川上流域から中流域の流入支川および中流域から下流域の支川から流入する有機物は、それぞれ本川の上流と中流に比べて荷電密度の絶対値が小さいものであることが明らかにされた。

F. 健康危惧情報

なし。

Water Research, Vol. 37, No. 16, 4029-4039
(2003).

G. 研究発表

Storm impacts upon the composition of organic matrices in Nagara River-a study based on molecular weight and activated carbon adsorbability, (Fusheng Li, Akira Yuasa, Hajime Chiharada, Yoshihiko Matsui),

H. 知的財産権の出願／登録状況
なし。

表1 試料水のSS,DOC,平均分子量など

サンプル名	SS	DOC	UV260	Mw	Mn	Mw/Mn
	(mg/L)	(mg/L)	(m ⁻¹)	(Dalton)	(Dalton)	(-)
K	0.33	0.32	0.91	2899	2422	1.20
KUR	0.76	0.34	0.93	2981	2493	1.20
ITA	0.31	0.25	0.57	2731	2339	1.17
S	0.32	0.40	0.85	2812	2445	1.15
TUB	0.89	0.74	1.89	2800	2396	1.17
ITO	5.29	4.43	10.63	2447	2160	1.13
GYA	5.77	4.64	6.18	2792	2464	1.13
N	1.55	0.72	1.74	2829	2453	1.15

本川 K: 吠谷(上流), S: 新美濃橋(中流), N: 南濃大橋(下流)

支川 KUR: 栗巣川, ITA: 板取川, TUB: 津保川, ITO: 糸貫川, GYA: 逆川

表2 試料水の荷電量の測定結果

サンプル名	CC (×10 ⁻⁴ meq/L)									
	T-CC	SD	TD-CC	SD	NA-CC	SD	SS-CC	SD	AOM-CC	SD
K	-17.30	0.81	-14.70	0.82	-4.60	0.53	-2.60	1.10	-10.10	1.00
KUR	-13.70	0.61	-12.70	0.93	-4.60	0.53	-1.00	1.10	-8.10	1.10
ITA	-12.50	0.11	-10.40	0.46	-6.20	0.32	-2.10	0.50	-4.20	0.60
S	-13.00	0.83	-11.60	0.01	-5.90	0.48	-1.40	0.80	-5.70	0.50
TUB	-17.50	1.48	-15.40	1.47	-6.90	0.13	-2.10	2.10	-8.50	1.50
ITO	-55.30	0.15	-41.20	0.33	-16.60	0.56	-14.10	0.40	-24.50	0.70
GYA	-35.00	2.10	-33.60	1.22	-15.70	0.84	-4.40	2.40	-17.90	1.50
N	-16.90	0.41	-15.10	1.37	-5.40	1.01	-1.80	1.40	-9.70	1.70

T-CC: 総荷電量 TD-CC: 全溶存態物質荷電量, NA-CC: 非吸着物質荷電量, SS-CC: 懸濁態物質荷電量

AOM-CC: 吸着分有機物質荷電量, SD: 標準偏差

表3 試料水の荷電密度

サンプル名	SS-CCD		AOM-CCD _{DOC}		AOM-CCD _{E260}	
	(×10 ⁻⁴ meq/mg-SS)	SD	(×10 ⁻⁴ meq/mg-DOC)	SD	(×10 ⁻⁴ meq/(L·m ⁻¹))	SD
K	-8.10	3.50	-32.00	3.10	-12.10	1.20
KUR	-1.30	1.50	-24.00	3.10	-9.40	1.20
ITA	-6.80	1.50	-16.80	2.30	-8.10	1.10
S	-4.20	2.60	-14.20	1.20	-7.30	0.60
TUB	-2.40	2.30	-11.40	2.0	-4.80	0.80
ITO	-2.70	0.10	-5.50	0.10	-2.40	0.10
GYA	-0.80	0.40	-3.90	0.30	-3.20	0.30
N	-1.20	0.90	-13.50	2.40	-6.00	1.10

SS-CCD: 懸濁態物質の荷電密度, AOM-CCD: 吸着分有機物の荷電密度

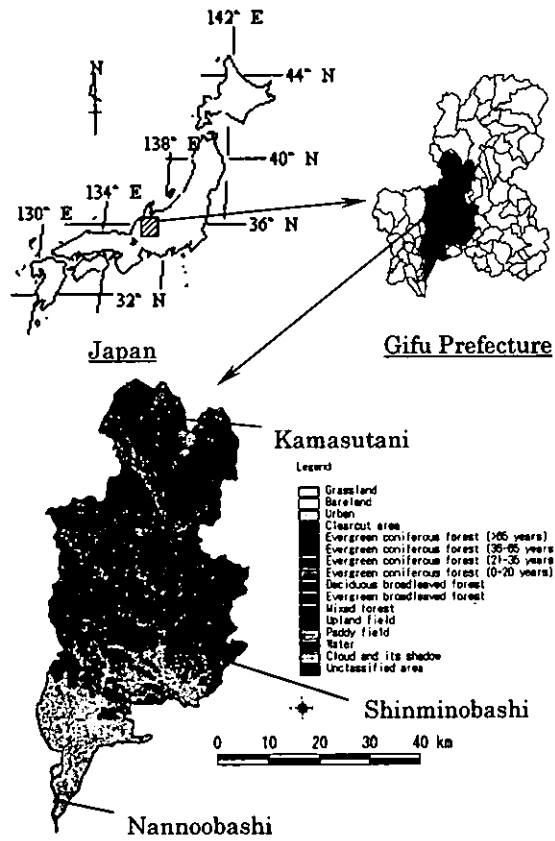


図1 長良川流域の土地被覆分布

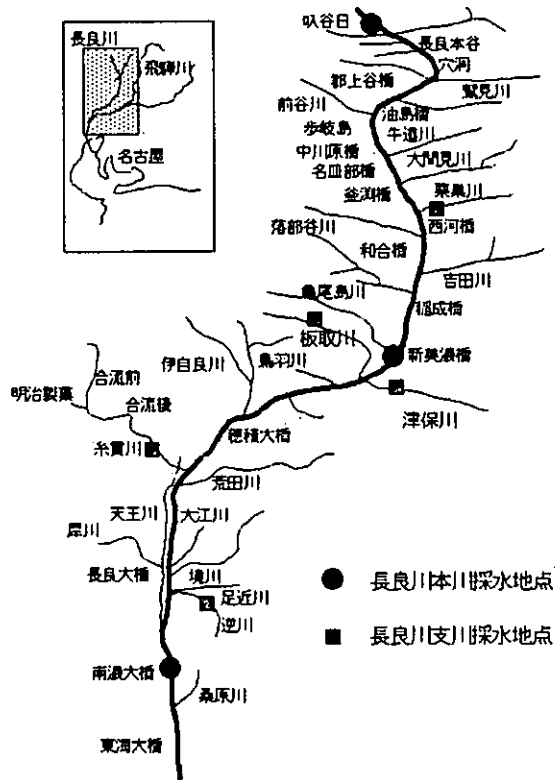


図2 長良川本川・支川の採水地点

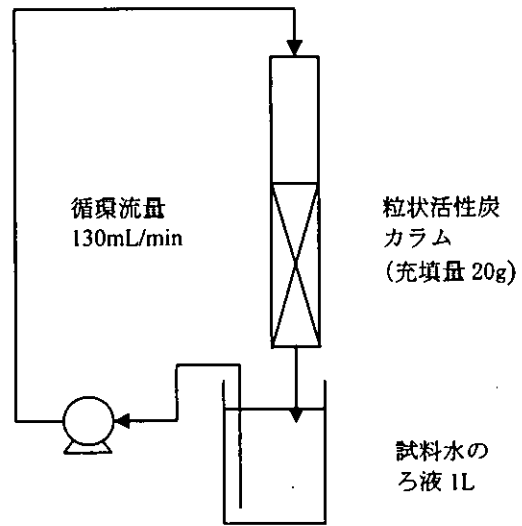


図4 活性炭吸着処理フロー

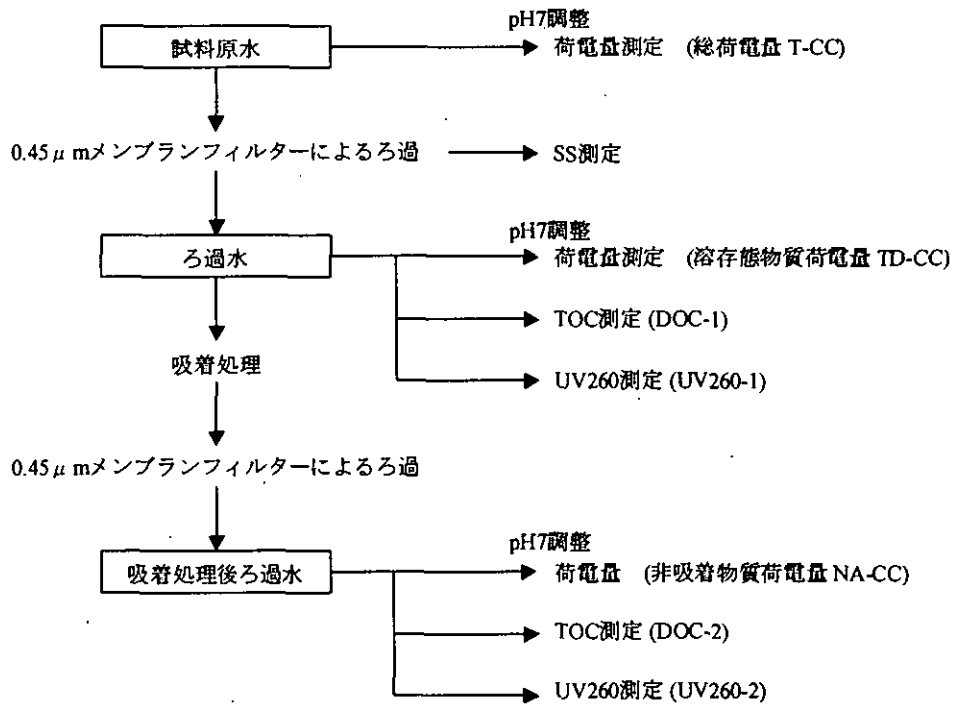


図3 荷電量の測定フロー

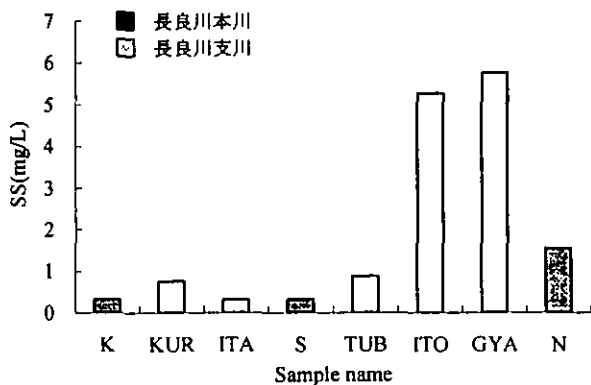


図5 懸濁態物質の濃度

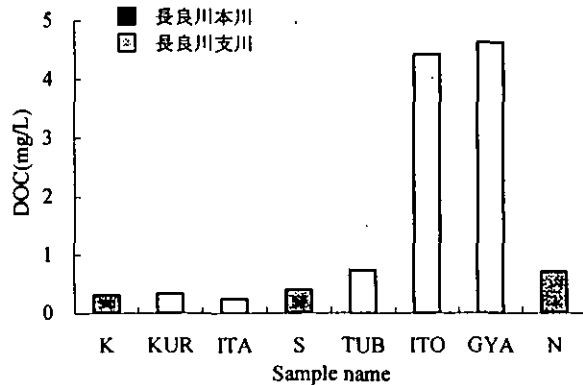


図6 DOC指標による溶存態有機物質の濃度

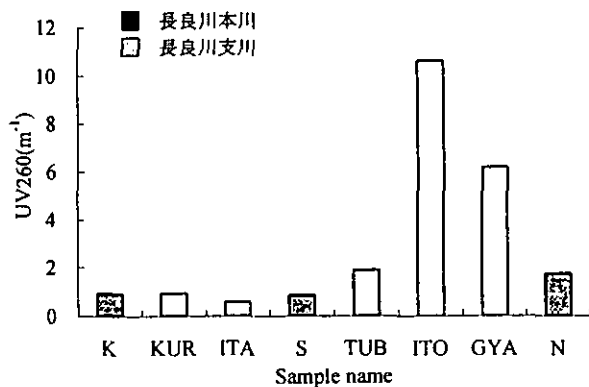


図7 E260指標による溶存態有機物の濃度

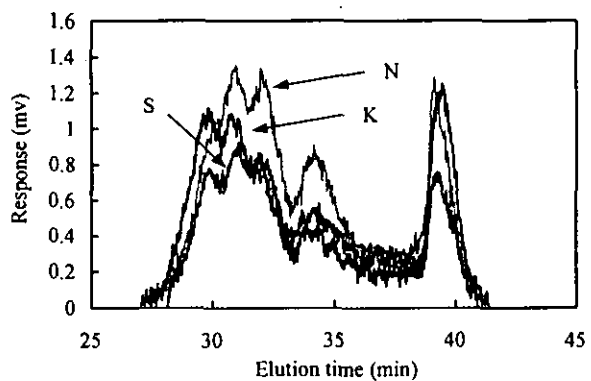


図8 長良川本川水中有機物の分子量分布

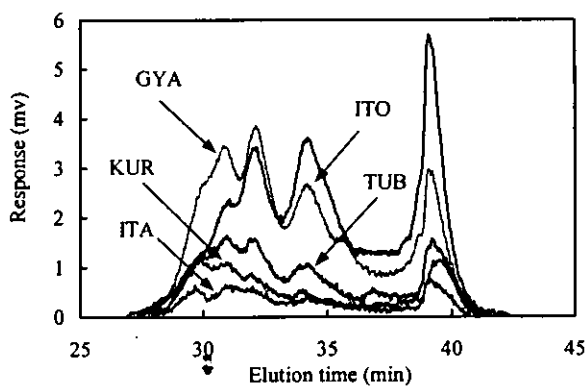


図9 長良川支川水中有機物の分子量分布

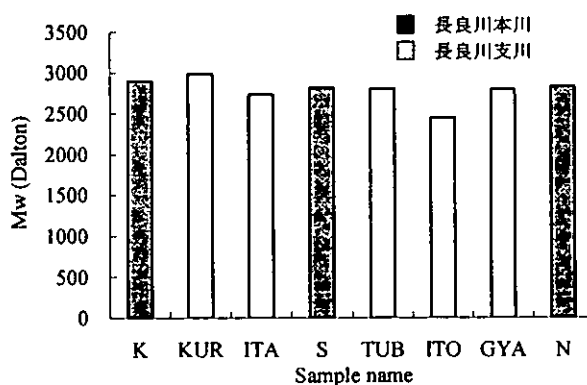


図10 長良本川と支川水中有機物の平均分子量(Mw)

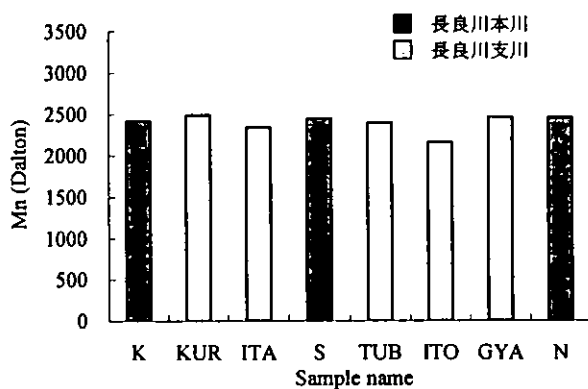


図11 長良本川と支川水中有機物の平均分子量(Mn)

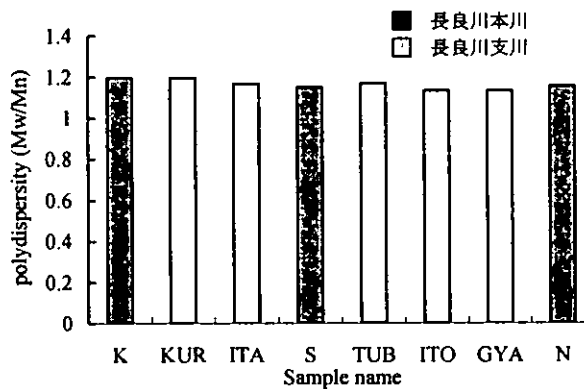


図12 長良本川と支川水中有機物の組成相違

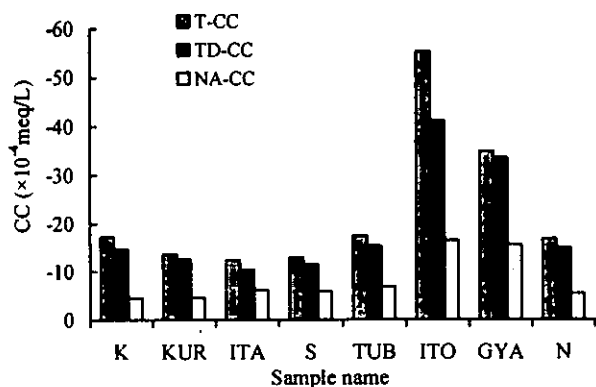


図13 試料水とそのろ液及びろ液の吸着処理後水の荷電量

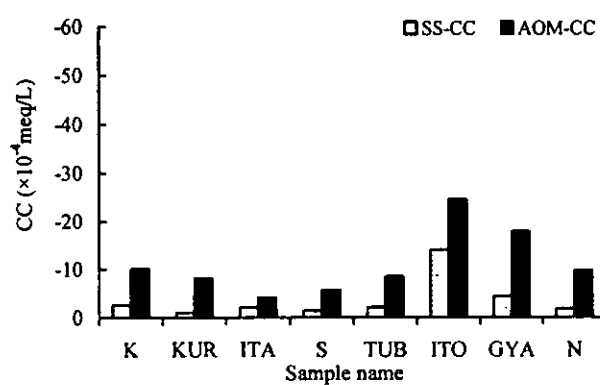


図14 試料水中の懸濁物質と吸着性有機物の荷電量

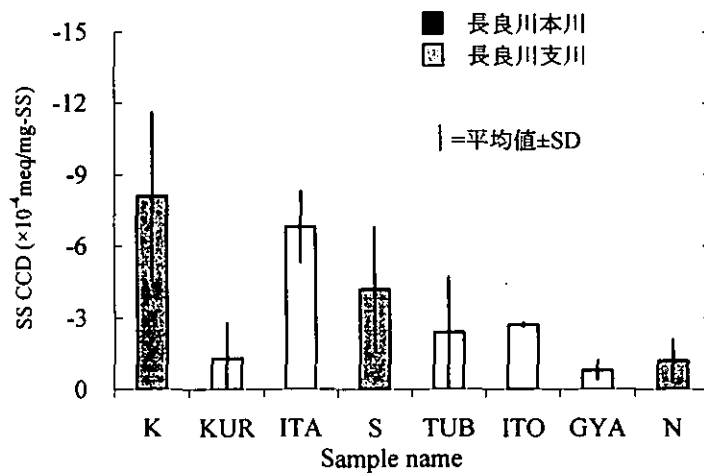


図15 試料水中懸濁態物質の荷電密度

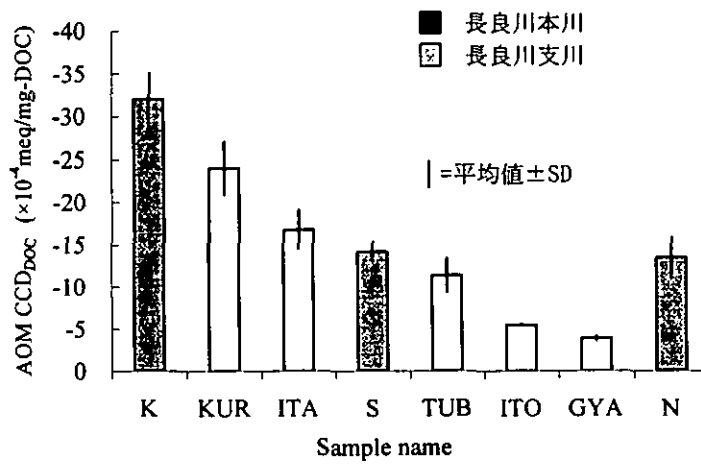


図16 試料水中の吸着性有機物の荷電密度 (DOC指標)

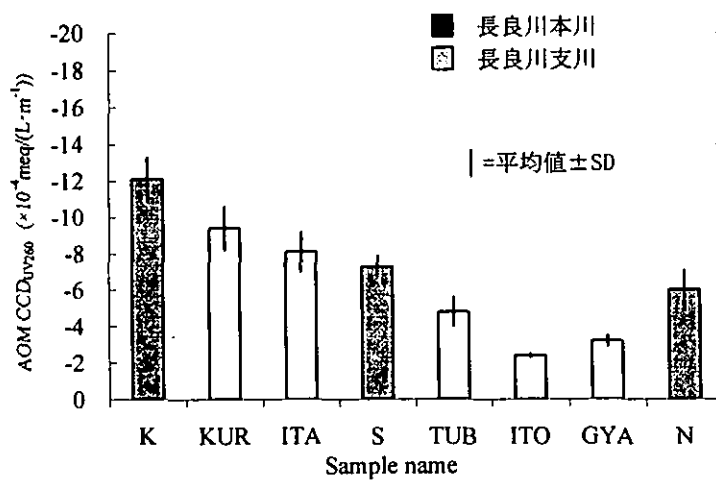


図17 試料水中の吸着性有機物の荷電密度 (E260指標)

超微粒度活性炭を添加するMF膜処理
岐阜大学 松井佳彦 岐阜大学教授

研究要旨 MF・UF膜による浄水処理の普及が進んでいるが、膜ろ過のみでは分離孔径より小さいフミン質などの除去は期待できない。これらの物質の除去を目的に凝集剤や活性炭を添加する膜処理が提案されている。本研究は、活性炭をサブミクロンサイズまで微粒度化することによって除去速度を飛躍的に高め、膜ろ過法の長所である高速度処理(装置のコンパクト化)の利点を損なわない膜の前処理フローと活性炭の超微粒度化効果のメカニズムの検討を行った。その結果、サブミクロンサイズまで超微粒度化した活性炭をMF膜の前処理に用いることによって、添加濃度と接触時間の大幅な削減が可能であることを示した。超微粒度化は吸着速度の増加のみならず活性炭自体の吸着容量をも増加する効果があることを見出した。

A. 研究目的

MF膜処理法は、施設がコンパクトに設置できることや維持管理が容易なため普及が進んでいるが、MF膜ろ過のみでは、孔径0.1 μm 以下の物質を除去することができない。凝集処理を前処理として行うことで、さらに小さい粒子径の粒子や、溶存性の物質まで除去することができるものの、凝集処理のみでは、低分子有機物や色度、臭気成分の除去は困難である。そこでこれらの除去に有効な活性炭処理をさらに前処理として付加することで、高分子から低分子まで幅広い範囲の物質の除去が可能となる。しかし、従来の粉末活性炭では吸着速度が遅いため長い接触時間が必要であり、MF膜ろ過法の長所である高速度処理(装置のコンパクト化)の利点を生かしきれない。

本研究では、活性炭をサブミクロンサイズまで微粒度化することによって除去速度を飛躍的に高め、膜ろ過法の長所である高速度処理(装置のコンパクト化)の利点を損なわないMF膜の前処理について検討した。さらに、自然由来有機物質(NOM)の除去に対する活性炭の超微粒度化効果のメカニズムを検討した。

B. 研究方法

(1) 試料水

試料水はフミン質を多く含む遠古武湖水を脱

塩素処理水で希釈調整しpHを7.0~7.2に調整後使用した。全ての試料水はフミン質の濃度の指標には260nmの紫外吸光度(E260)とTOCを用いた。さらに吸着性の比較のためにフェノールと分子量1800のポリスチレンスルホン酸(PSS)を使用した。試料水の詳細を表-1に示す。

(2) 活性炭・凝集剤・MF膜

活性炭は、二村化学工業(株)の粉末活性炭太閤W(33- μm PAC-T)と武田薬品工業(株)の白鷺(18- μm PAC-S)、それらをさらに粉碎したもの(3.8- μm PAC-T, 0.8- μm PAC-T, 0.6- μm PAC-S)を使用した。活性炭粒度分布を図-1に示す。凝集剤にはポリ塩化アルミニウム(PAC, 比重1.20 Al_2O_3 含有率10%)を使用した。MF膜は日本ガイシ株式会社製のセラミック膜(公称細孔径:0.1 μm 膜面積:0.048 m^2)を用いた。

(3) 実験方法

回分実験:活性炭の粒径の違いによる処理性及び、MF膜処理実験における活性炭添加濃度と凝集剤添加濃度を決定するための予備実験として、試料水に500 mLに活性炭(接触時間180 rpmで1min)と凝集剤(180 rpmで30s, 50 rpmで4.5min)の順で添加し、凝集剤添加前と後で採水を行い直ちにメンブレンフィルター(ADVANTEC 親水性PTFE 0.45 μm)で吸引ろ過し濃度を測定した。また、活性炭の平衡吸着量を求めるために、平衡吸着実験を行った。平衡吸着実験では、活性炭を添加し

た試料水をバイアルビンに移し1～3週間振盪後、メンブレンフィルター(親水性PTFE 0.45 μ m)で活性炭をろ過後、河川水については有機物の指標であるE260とTOCを測定した。またフェノール溶液は紫外部吸光度269.5nm, PSS溶液は262nmで測定した。

MF膜実験:MF膜処理フロー(System A)を図-2に示す。試料水を原水タンクに入れ、pHを7.2に調整、1日静置させてから実験を開始する。試料水をポンプで送水し途中で活性炭を添加してチューブ内で1分間接触後、凝集剤を添加しラインミキサーで2.5秒攪拌し、全量ろ過方式でろ過した。最適な活性炭と凝集剤の添加順及び、活性炭の接触時間の違いによる比較を検討した。System Aでは先に活性炭(接触時間1min)を添加し、その次に凝集剤を添加したのに対し、System Bでは逆の順序、すなわち先に凝集剤、その次に活性炭を添加した。System Cでは攪拌槽で活性炭を6.3min攪拌接触させ、その後凝集剤を添加しラインミキサーで2.5秒攪拌した。全ての実験は、新しいか薬品洗浄後の膜を用い、全量ろ過方式で膜ろ過した。

C. 研究結果

(1)膜処理フローの最適化

最適な活性炭と凝集剤の添加順及び、活性炭の接触時間の違いによる比較を検討した。図-3にE260の経時変化を示す。System AとBを比較すると、活性炭と凝集剤の順序を入れ替えても、処理水の濃度にほとんど差は見られないが、若干ではあるがSystem Aの方が除去率は高い。凝集剤を先に添加すると活性炭吸着に多少ではあるが影響を及ぼし、活性炭・凝集剤の順番で添加する方法が良いことがわかった。

凝集剤を添加する前の直前で採水した活性炭処理の水で活性炭の接触時間を比較すると(図-4)、接触時間6.3minの方が接触時間1minよりも除去率が良いが、凝集剤も添加し膜分離した後の処理水では2つの系列(System AとC)はほとんど同除去率となった。このことは超微粒度化した活性炭を用いると活性炭接触時間は1minまで短縮可能なことを示している。

(2)活性炭の違いによる比較

活性炭の粒径による違いを調べるために、System Aのフローで活性炭の性能比較実験を行

った。使用した活性炭はPAC-Tを用い、粒径別に0.8- μ m PAC-T, 3.8- μ m PAC-T, 33- μ m PAC-Tである。図-5の回分実験の結果では、0.82- μ m PAC-Tを3mg/L添加したときの除去率と同じ除去率となる3.8- μ m PAC-Tと33- μ m PAC-Tの活性炭添加濃度はそれぞれ7mg/L, 35mg/L, 程度である。33- μ m PAC-Tと比較すると3.8- μ m PAC-Tで1/5の添加濃度、0.8- μ m PAC-Tで1/10以下の添加濃度で同一の除去率が得られ、活性炭の粒径が小さいほど性能が良く超微粒度化の効果がみられた。

図-6にMF膜処理実験における処理水の経時変化を示す。回分式実験からは、活性炭添加濃度3mg/Lの0.8- μ m PAC-Tの除去率と、添加濃度約35mg/Lの33- μ m PAC-Tが同じ除去率になると予測されたが、実際のMF膜実験では、活性炭添加濃度3mg/Lの0.82- μ m PAC-Tの除去率と、添加濃度20mg/Lの33- μ m PAC-Tが同じ除去率となる結果となった。また、33- μ m PAC-Tについては実験開始から時間が経つにつれて、除去率が良くなって行く結果となった。この現象は活性炭の接触時間1minのため吸着が平衡状態に達しておらず、膜面に活性炭が堆積した後も吸着が進行したため除去率が良くなったと考えられた。このため、回分実験の結果ほど活性炭の微粒度化の効果は現れなかったと思われる。にもかかわらず、活性炭をサブミクロンサイズまで微粒度化することによって添加量を1/4まで削減できる。

D. 考察

吸着剤の粒度を小さくすると比表面積が増加するため吸着速度が速くなることが知られている。このことが微粒度化の主効果と考えられる。さらに吸着容量に変化がないか調べた。E260とTOCを指標とした活性炭の吸着等温線を図-7に示す。0.82- μ m PACと33- μ m PACは異なる吸着等温線を示し、微粒度化により吸着容量自体が増加していることがわかる(但し低濃度領域で吸着容量の逆転が起こっている:この理由は現在検討中である)。これまで、吸着等温線は活性炭の粒度により変わらないと言われてきた。そこで、微粒度化に伴う吸着等温線の変化を分子量94のフェノールと分子量1800のPSSで調べた。図-8のように分子量94のフェノールでは吸着容量は変わらず、分子量1800のPSSでは微粒度化に伴い吸着容量の増加がみられた。これらの結果から、

活性炭の微粒度化により分子量 100 以下の低分子を吸着対象とするミクロ孔は変化しないが、フミン質等が吸着するメソ孔は増加し吸着容量と細孔拡散係数が増加すると考えられた。さらに、活性炭の細孔径分布を計測したところ(図-9)、微粒度化活性炭では 5nm 以上のメソ孔が増加していることがわかった。このようなメソ孔の増加が高分子の PSS や NOM の吸着容量の増加の原因と思われる。

E. 結論

1. MF 膜の前処理としての粉末活性炭吸着性能を高めるために、通常の粉末活性炭をサブミクロンレベルまで超微粒化した。超微粒化によって活性炭の吸着速度のみならず吸着容量も増加した。

2. 回分実験では超微粒化により、添加濃度を 1/10 まで削減できた。

3. 活性炭と凝集剤添加を伴う MF 処理では、超微粒化による活性炭の削減効果は 1/4 であった。回分実験と活性炭と凝集剤添加を伴う MF 処理における超微粒化効果の差は、膜表面に堆積した活性炭が吸着容量の残存効果の有無による。

4. 活性炭と凝集剤添加を伴う MF 処理では、活性炭の接触時間は 1 分で十分である。活性炭と凝集剤の順の添加が逆順より若干ながら NOM の除去効果が高かった。

F. 健康危機情報

なし

G.

1. 論文発表

なし

2. 学会発表

(1) 村瀬良太, 松井佳彦, 井上隆信, 松下拓, MF 膜前処理としての活性炭の超微粒化効果, 第 40 回環境工学研究フォーラム講演集, pp.189-190, 和歌山, 2003 年

(2) Yoshihiko Matsui, Yoshitaka Fukuda, Ryota Murase, Nobuhiro Aoki, Satoru Mima, Takanobu Inoue, and Taku Matsushita (2004) Micro-ground PAC for Effective NOM Removal. *Proc. NOM Research: Innovations and Applications for Drinking Water*, pp.65-67, Adelaide, Australia, March 3-5, 2004.

(3) 佐野川貴弘, 松井佳彦, 村瀬良太, 井上隆信, 松下拓, MF 前処理のための粉末活性炭の超微粒化, 土木学会中部支部平成 15 年度研究発表会講演概要集, pp.605-606, 長野, 2004 年.

(4) 村瀬良太, 松井佳彦, 井上隆信, 松下拓, 超微粒度活性炭を添加する MF 膜処理, 第 38 回日本水環境学会年会講演集, p.321, 札幌, 2004 年

H. 知的財産権の出願・登録状況 (予定を含む)

なし

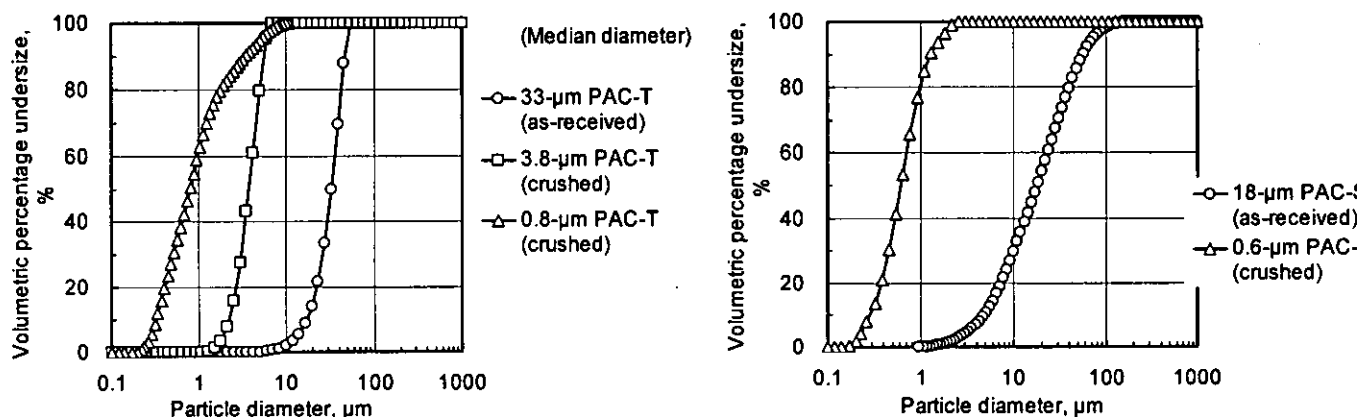


図-1 活性炭の粒度分布

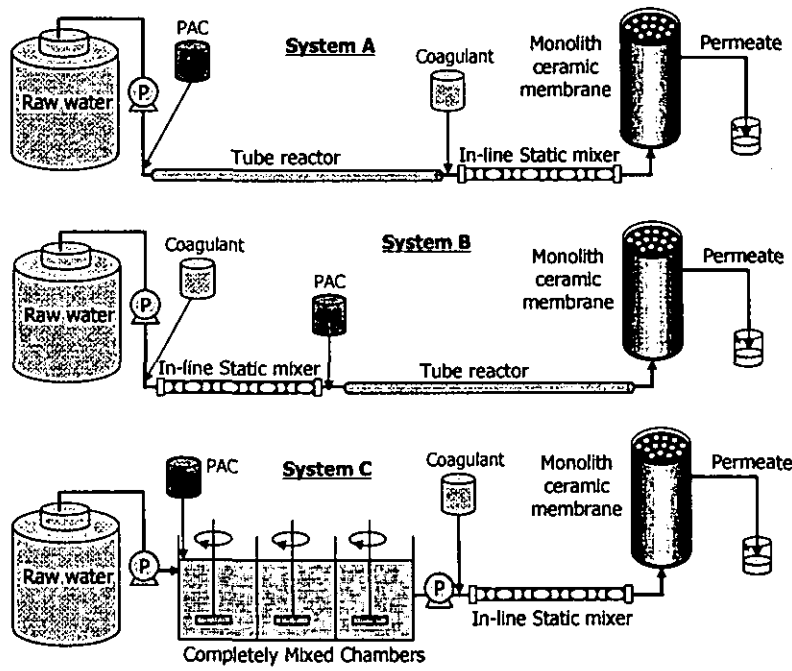


図-2 活性炭吸着・凝集・MF膜処理

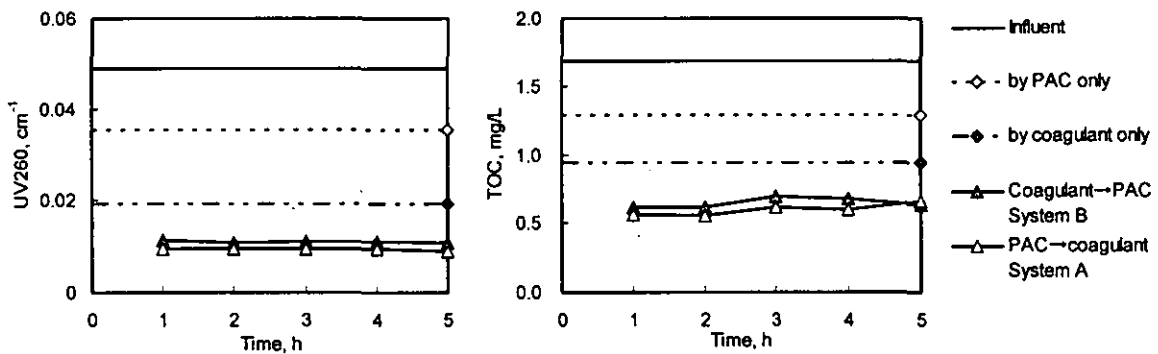


図-3 MF膜前処理における活性炭と凝集剤の添加順の影響

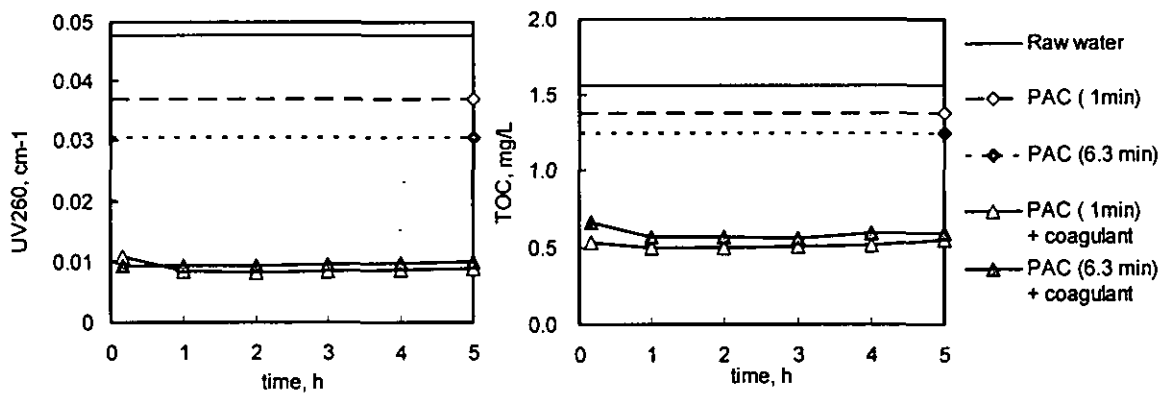


図-4 MF膜前処理における活性炭の接触時間の影響

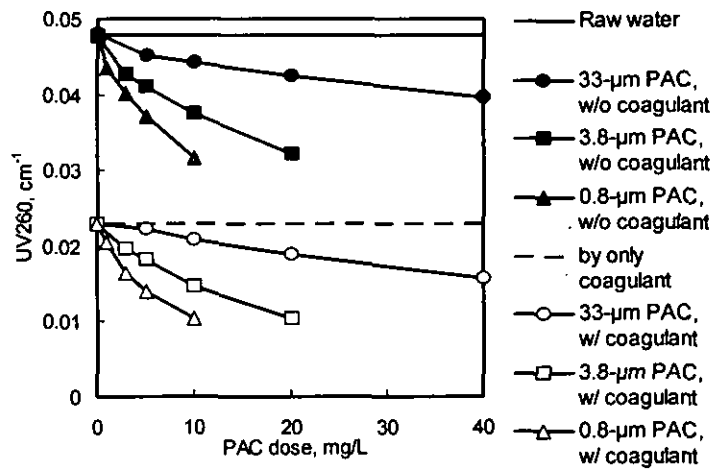


図-5 活性炭吸着・凝集回分実験の結果

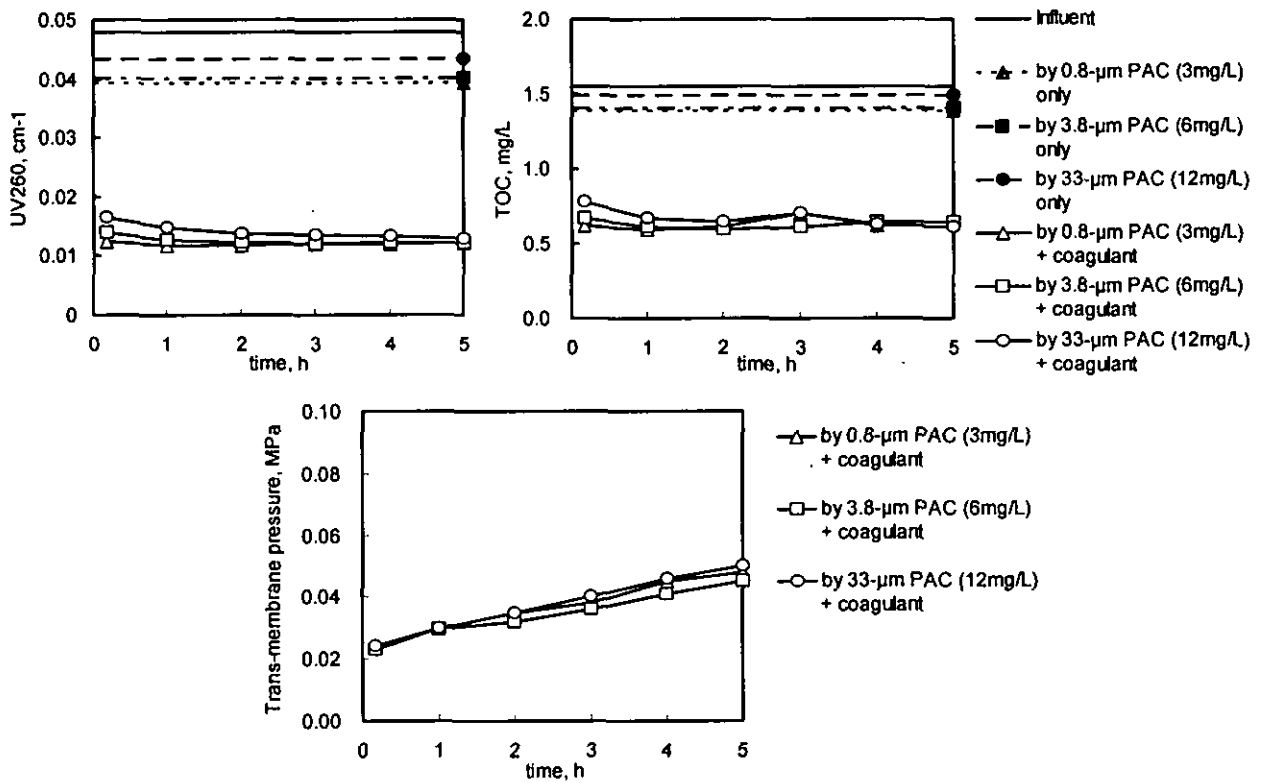


図-6 活性炭吸着・凝集・MF膜処理における活性炭粒度の影響

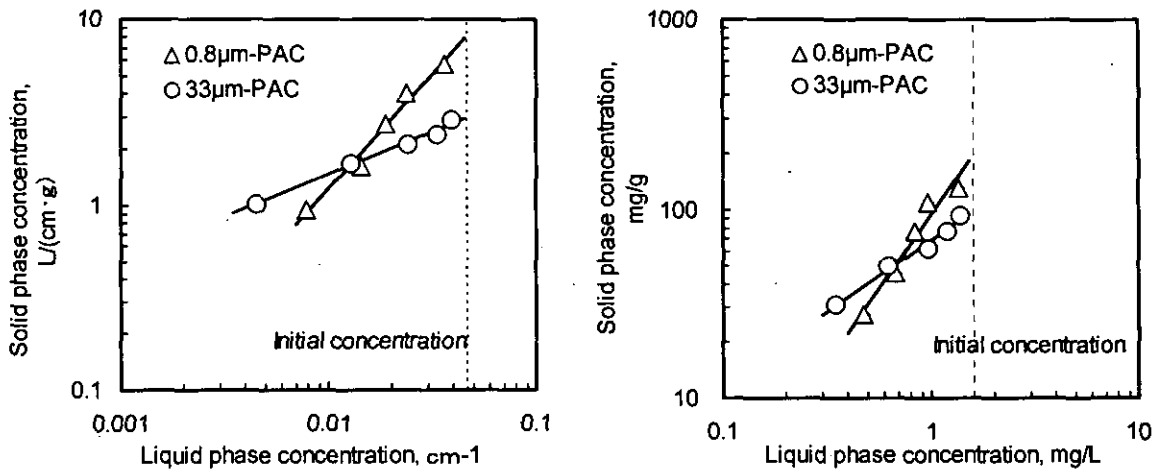


図-7 NOMの吸着等温線

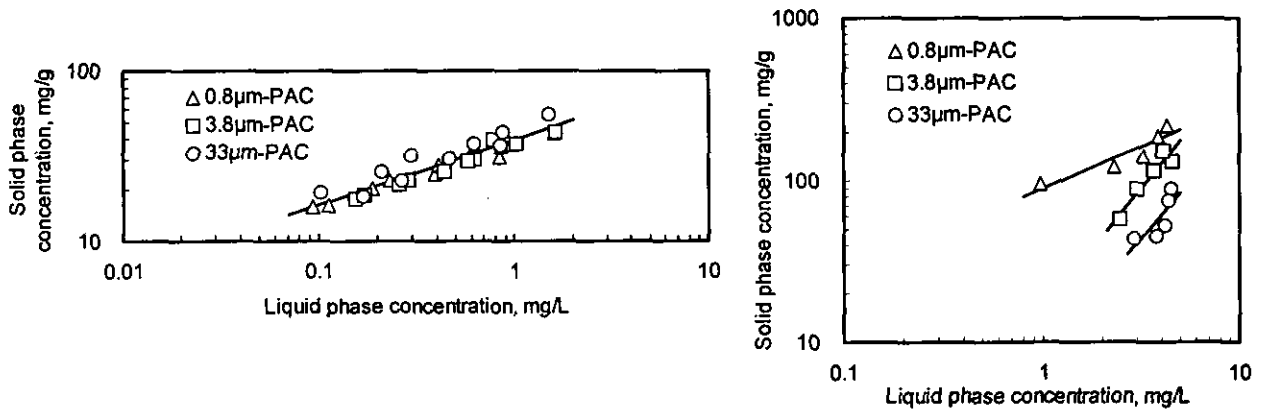


図-8 フェノール(分子量 94, 左図)とPSS(分子量 1800, 右図)の吸着等温線

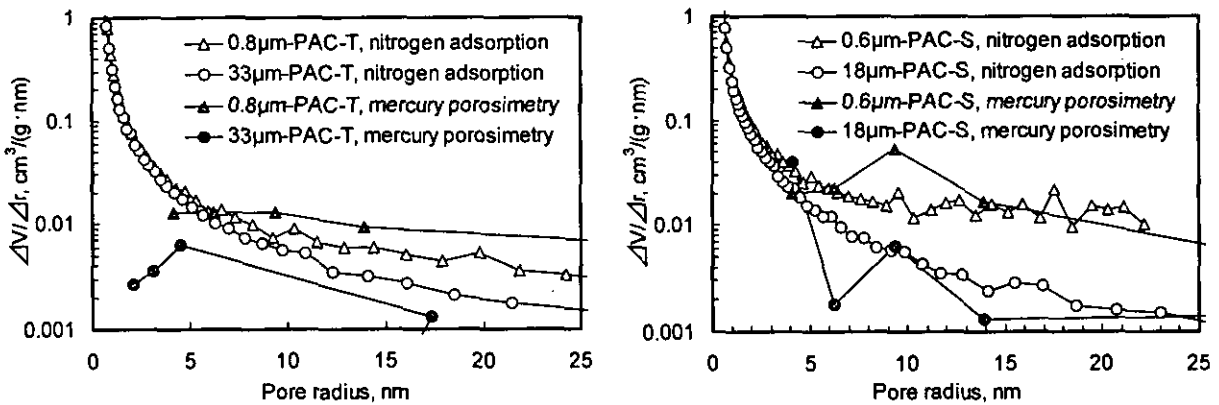


図-9 窒素吸着法と水銀圧入法による活性炭の細孔径分布

厚生労働科学研究費補助金（がん予防等健康科学総合研究事業）
分担研究報告書

健全な水環境の水質モニタリングに関する研究

分担研究者 亀屋隆志 横浜国立大学大学院工学研究院助教授

研究要旨

ISO-13829に規定された umuDNA 損傷性試験の定量評価方法や試験条件に基づく作業スケジュールを改良することによって、水の安心・安全が懸念される大きな原因になっている遺伝子毒性（物質）について、比較的容易に試験が実施でき、地域ごとに異なる飲料水や飲料水源に流入する排水の DNA 損傷性強度や、それらの水道水源となっている河川水やそこへ流入する排水等を塩素処理した場合に生成する物質の DNA 損傷性強度（生成能）を定量的に評価できる可能性が示された。

A. 研究目的

近年、河川や湖沼などの水道水源が家庭排水や工場排水、農業排水、ゴルフ場排水などの多岐にわたる発生源由来の有害化学物質によって汚染され、人の健康への悪影響や浄水処理への技術的・経済的な負担増が問題になっている。平成 15 年に行われた水道水質基準の改訂¹⁾では、基準項目が 46 項目から 50 項目へ拡大（13 項目追加，9 項目削除）され、また、注意を喚起する管理目標設定項目（農薬 101 種など）が新設された。また、米国では、現時点で政府が何らかの規制対象としている飲料水中の有害化学物質は約 90 種類に及んでいる。

このように、水道水質の管理においては、毒性情報が精査され、測定方法も整備された物質が新たな規制対象として順次追加されていく一方で、水中の様々な有害化学物質に対して、個別物質分析に頼る水質管理の限界も見えてきている。米国環境保護庁（USEPA）では、水道水源の水の中に少なくとも 400 種以上の有

機化合物を同定し²⁾、水道水中からも 1,152 種類の化学物質を検出しており、その中に発がん性物質も含まれていることも報告している³⁾。また、中西ら^{4) 5)}は、水道水の中から 190 種類以上の有機ハロゲン化合物を検出し、検出されたすべての有機ハロゲン化合物の濃度を合計しても全有機ハロゲン（Total Organic Halogen, TOX）の 55%しか判明できないことを明らかにしている。

膨大な数の化学物質について個別の健康リスク評価を行うことは、極めて大変な作業であり、いかに費用と時間を重ねても、水道水や水道水源の水に含まれる有害化学物質の全体を網羅することは実質的に不可能であり、その結果、水道水や水道水源の安全管理が進まないことは、国民の誰もが容易に想像できるところである。近年では、水道水や水道水源の安全性に対する国民的な関心が顕著にみられるようになってきており、浄水器やミネラルウォーターの普及や水源税の議論などが各地で巻き起こっている。

いまここで「健康で豊かな水環境を創造するための新しい水管理システム」を構築していくためには、水を利用する国民レベルあるいは地域のコミュニティーレベルにおける「水質」に対する十分な理解が不可欠である。そのためには、個別物質ひとつひとつの「水道水質」や「水道水源」といった専門的な側面もさることながら、まずは、人々にとっての「健全な水環境」や「水に対する安心・安全」といったものがどのようなものか、どのような情報を整備・発信して、どのように理解してもらうか、といった点が重要になると考えられる。

そこで本研究では、コミュニティレベルでの水管理システムを実質的かつ効率的に運用していくための基本となる評価・管理手法の検討を目的とし、特に、水を利用する人々に関心の高い水質評価手法の検討を行うこととした。具体的には、化学物質による DNA 損傷性試験として汎用されている umuDNA 損傷性試験（以下 umu 試験）の水質評価への応用について検討した。

B. 研究方法

B1. 基本方針

(1) 対象とする毒性（物質）

本研究では、水の安心・安全が懸念される大きな原因になっている遺伝子毒性（物質）に着目し、特に、飲料水や飲料水源に流入する排水の DNA 損傷性強度、および水道水源となっている河川水やそこへ流入する排水等を塩素処理した場合に生成する物質の DNA 損傷性強度（生成能）を総括的に評価するための手法について検討した。

(2) モニタリング方法

実用化可能なモニタリング手法の条件として、①感度が高い、②再現性があり、定量評価できる、③短時間に結果が得られる、④操作が容易で標準化されている、⑤必要な器具および薬品等などが容易に入手できる、といった条件を満たす必要がある。このような観点から、本研究では、DNA 損傷性強度の代表的なモニタリング方法である umu 試験について検討した。umu 試験は、1998 年に国際標準化機構（ISO）で排水の遺伝子毒性評価法として採用され⁶⁾、わが国の上水試験方法⁷⁾や下水試験方法⁸⁾、ドイツの排水令にも公定法として記載されているが、水道水あるいは水道水源に対しての応用については研究が浅く、試験条件からやむを得ず夜間作業を必要とするなど、実用化のための改良が期待される。

(3) 評価方法

実用化可能な水質の評価方法として、異なる水試料の間の毒性を定量的に評価できる必要がある。このため、試料添加量が一般化された評価指標であること、できるだけ幅広い試料添加量の範囲で用量応答関係が直線関係となること、などが求められる。これに対し、現在の ISO で規定される umu 試験では、陰性対照に対する菌体濃度あたりの発色量の比 IR[-]を評価指標としており、これが試験ごとの試料添加量によって変化するため、異なる水試料の間の毒性を定量的に比較・評価することが困難である。

B2. 実験方法

基本的に、ISO-13829 に規定された umuDNA 損傷性試験（以下 ISO 試験法）に準じた試験方法としたが、本研究では、定量評価方法および凍結保存菌株の培養条件について以下の改善を行った。

(1) 比較・評価可能な評価方法

ISO 試験法では、試験結果を「試料の希釈倍率」と「陰性対照に対する菌体濃度あたりの発色量の比 IR[-]」で記すことと定めており、DNA 損傷性強度の違いを水試料間で比較・評価できない。また、umu 試験に関する従来の文献でも、試験結果を陽性(+)と陰性(-)で定性的に示している場合が多い。そこで本研究では、測定した吸光度から求めた、陰性対照に対する菌濃度あたりの発色量の比 IR[-]を、水試料の添加量 D[L]で除して表示した。すなわち、用量応答関係の直線性を確認した後に、用量応答直線の勾配を最小二乗法で求め、「水試料 1Lあたりの正味の DNA 損傷性強度 GA[1/L-試料水]あるいは DNA 損傷性物質生成能 GFP[1/L-試料水]」として表示した。用量段階は、陰性対照を含めて等差の 4 段階とした。なお、GA は塩素処理しない水試料に、GFP は塩素処理後の水試料に対応する。

$$GA [1/L] = (IR - 1) / D$$

$$GFP [1/L] = (IR - 1) / D$$

なお、Gf(陰性対照に対する水試料での菌体濃度の比)が 0.75 以上の範囲でその IR を評価に使用し、また、IR[-] < 1.2 で明確な DNA 損傷性/生成能が認められないものとした^{9) 10)}。

(2) 夜間作業のない培養条件

ISO 試験法では、凍結保存菌株の培養条件が「37℃で 12 時間以下」と定められ、その後の試験でさらに 6 時間以上を要する。試験に必要な菌濃度を得るためには最低で 8 時間以上の培養時間を要するので、培養から試験までの一連の作業においては、早朝や夜間作業が必要となる。そこで本研究では、早朝や夜間作業を不要とし、umu 試験を広く一般の水質試験機関等で実施できるようにすることをねらいとし、培養温度を菌株の増殖に適した温度範囲内で変化させ、一連の作業の中で無理が生じない培養時間を検討した^{9) 10)}。

(倫理面での配慮)

本研究では、特に倫理面で問題となるような事項は含まれていない。

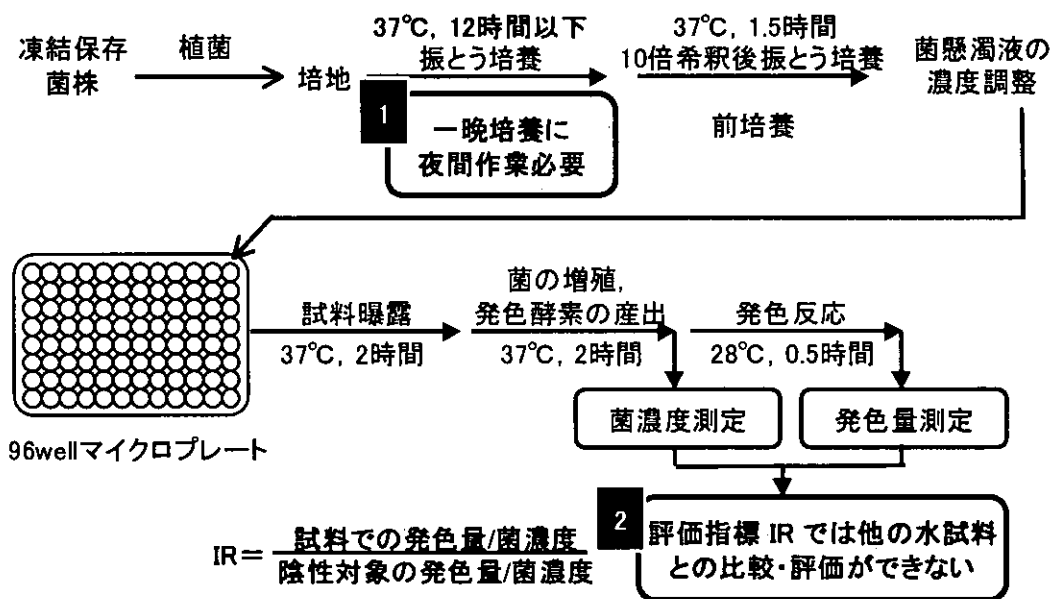


図1 ISO 13829で規格化されたumu試験方法の概要と実用化に向けた課題

C. 研究結果

(1) 比較・評価可能な評価方法

3種の標準化学物質(-S9の場合には4-ニトロキノリン-N-オキシド(4-NQO: ISO試験法での陽性対照物質)と2-(2-フリル)-3-(5-ニトロ-2-フリル)アクリルアミド(AF-2)、+S9の場合には2-アミノアントラセン(2-AA: ISO試験法での陽性対照物質)の用量応答関係を調べた。この結果から、-S9では「試料添加量」に対する「活性菌体濃度あたりの発色量の比IR」の関係が直線近似できた。一方、+S9ではある用量の範囲までは用量応答関係に直線性が認められたが、高濃度になるにつれて用量応答関係が直線から外れて頭打ちになった。

また、ある河川水の塩素処理水についての試験結果を図2に示す。+S9および-S9ともに、「塩素処理時の希釈および濃縮前の試料水換算の検液添加量D[L]」に対する「活性菌体濃度あたりの発色量の比IR」の関係が、標準化学物質の場合と同様に直線近似できた。ただし、高用量で菌増殖への阻害が顕著に認められた。このような値については棄却することにより、用量応答関係が直線近似できた。

(2) 夜間作業のない培養条件

従来のISO試験法で示されている一晚培養温度の37℃で、培養時間を12、16、18、20時間としたときの菌懸濁液を用いて、ISO試験法に準じた試験を行った。より顕著な結果が得られた-S9の試験結果を図3に示す。培養温度37℃の場合、培養時間を延ばすにつれてIR値が小さくなり、20時間培養した場合には26%もの低下が確認された。

また、培養温度を30℃とISO試験法

に比べてやや低めに設定し、培養時間を16、18、20時間としたときの菌懸濁液を用いて、ISO試験法に準じた試験を行った。その結果を図3に合わせて示す。培養温度30℃では、培養時間20時間までは対照に対するIRの変化が10%未満に抑まることが確認された。

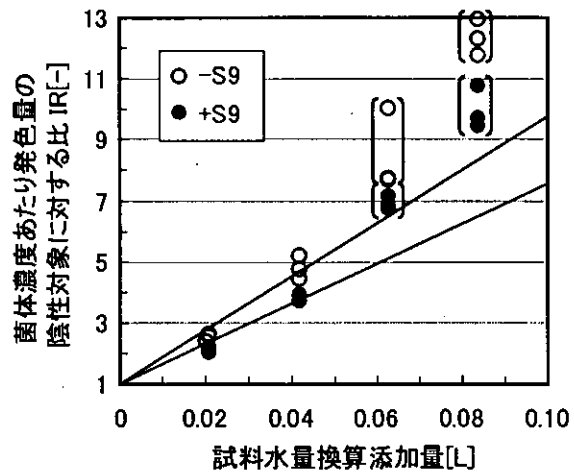


図2 河川水塩素処理水のumu試験における用量応答関係

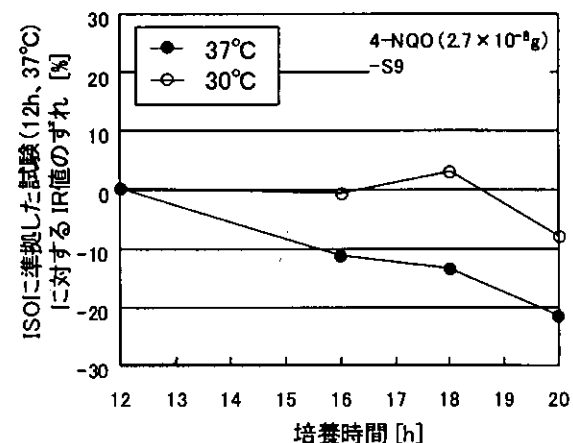


図3 培養温度と培養時間によるIRの変化