

粉末活性炭処理に対する
水道水源水質が及ぼす競合影響

研究代表者	秋葉 道宏
研究分担者	下ヶ橋 雅樹
研究分担者	浅田 安廣
研究協力者	井上 拓也

厚生労働科学研究費補助金（健康安全・危機管理対策総合研究事業）
「水道事業の流域連携の推進に伴う水供給システムにおける
生物障害対策の強化に関する研究」
分担研究報告書

研究課題：粉末活性炭処理に対する水道水源水質が及ぼす競合影響

研究代表者 秋葉 道宏 国立保健医療科学院 生活環境研究部 部長
研究分担者 下ヶ橋 雅樹 国立保健医療科学院 上席主任研究官
研究分担者 浅田 安廣 国立保健医療科学院 主任研究官
研究協力者 井上 拓也 国立保健医療科学院 研究生

研究要旨

水道原水中には、自然由来有機物（NOM）に代表される処理対象物質以外の共存物質が含まれ、カビ臭原因物質除去での粉末活性炭注入率を決める際にはその考慮が必要となる。

そこで本研究では、浄水工程で想定される接触時間（1時間程度以内）を考慮し、水温の異なる2時期に採水した原水試料に対して限られた接触時間の中で、NOMを含む溶存態有機成分（DOM）が2-MIBの粉炭吸着量に与える影響を推定することを目的とした。

まず、2018年9～10月および2019年2月に採水依頼した国内における21箇所の浄水場原水試料について、2-MIB吸着実験（初期2-MIB濃度：1μg/L、粉炭注入量10ppm、30分間の接触時間）を行った。結果は超純水中で行った2-MIB吸着実験では、84%の除去率であったが、原水中では26～56%となり、大きく減少することが確認できた。また、9～10月と2月に採水した原水の除去率を比較したところ、9～10月は26～56%、2月は27～51%とほぼ同様の除去率となり、吸着競合物質による除去率の低下に季節間の水質の違いによる影響は小さいことを確認した。DOM指標と2-MIB除去率との関係性について確認したところ、フルボ酸様物質と推定したEEM成分において最も相関性が高く、フルボ酸様物質による寄与が大きいことが確認できた。さらに、低水温期に採水した原水の1kDa未満のDOCと2-MIB除去率の関係性から、高い相関性が確認でき、1kDa未満の成分による寄与が大きいと推定できた。

A. 研究目的

水道の生物障害の代表的な例であるカビ臭などの異臭味障害の原因物質除去対策として、粉末活性炭（粉炭）の投入が広く行われているが、その使用に伴う環境負荷が高く¹⁾、コストの軽減も含め、効果を維持できる必要最小限の粉炭注入率にて操作することが望ましい。

水道原水中には、自然由来有機物（NOM）に代

表される処理対象物質以外の共存物質が含まれ、粉炭の注入率を決める際にはその考慮が必要となる²⁾。現在までに、水道原水中の様々な処理対象物質に与える共存物質の影響についての研究が進められてきている。カビ臭原因物質である2-メチルイソボルネオール（2-MIB）の除去に関しても、共存するNOMの影響を検討し、適切な粉炭注入率を予測するための研究が進められている³⁾。

研究代表者らは、2-MIB の吸着に対する水道原水中の競合効果を一般化して理解するため、全国の水道原水を用いて、2-MIB の粉炭への平衡吸着に対する原水中の有機物の影響を一斉調査し、平衡濃度 $1\mu\text{g/L}$ に対する吸着量が 38~75%となること、さらにその低下が蛍光強度(吸収波長 220nm, 励起波長 415nm)にて説明しうることを示した⁴⁾。一方で、さらに実用的な観点では、浄水工程で想定される接触時間である 1 時間程度⁵⁾以内での一般的傾向も明らかとすることが望まれる。加えて、季節的な原水質変動の影響も重要な情報となる。

そこで本研究では、国内 21 箇所の浄水場において、水温の異なる 2 時期に原水試料を採取し、限られた接触時間の中で、NOM を含む溶存態有機成分(DOM)が 2-MIB の粉炭吸着量に与える影響を一般化し、DOM 中の支配的な吸着競合物質を推定することを目的とした。

B. 研究方法

(1) 原水試料・試薬関係

水道原水は全国 21 浄水場において、高水温期と低水温期に採水されたものを用いた(高水温期:平成 30 年 9 月 22 日~10 月 9 日採水, 低水温期:平成 31 年 1 月 31 日~2 月 6 日採水)。各浄水場にてガラス瓶に水道原水を満水の状態で採取し、冷蔵便にて国立保健医療科学院に送付し、 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ にて使用時まで冷暗保存した。実験に際してはガラス繊維ろ紙(Whatman, GF/C)で減圧ろ過して使用した。

使用する粉炭は、日本水道協会規格に適合した市販の木質系粉炭で、50%粒子径 $15\mu\text{m}$ 、細孔表面積 $1,162\text{ m}^2/\text{g}$ (窒素吸着, BET), 0.41 n に細孔容積ピーク(窒素吸着, HK プロット)を有するものを使用した。粉炭使用時には前処理として、 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ にて 3 時間処理したものを使用した。

超純水を用いた実験や試料の希釈には、超純水製造装置(MilliQ A10, Millipore)によって製造した水を用いた。2-MIB は、2-メチルイソボルネオール標準原液 0.1 mg/mL ・メタノール溶液(関東化学)を $1,000\text{ }\mu\text{g/L}$ となるように超純水で希釈し、2-MIB 保存溶液とした。

(2) 原水水質の測定方法

原水水質に含まれる DOM の特徴を把握するた

め、各原水の pH, EC, TOC 及び DOC の測定を行った。pH, EC 及び TOC はガラス繊維ろ紙によるろ過前の原水を測定し、DOC はろ過後の原水を測定した。pH 及び EC は pH/EC メーター(WM-32EP, 東亜ディーケーケー), TOC 及び DOC は全有機炭素計(TOC-L, 島津製作所)を用いて不揮発性有機炭素(NPOC)を測定した。

(3) 2-MIB 吸着試験方法

高水温期と低水温期に採水した全国 21 浄水場の原水を用いて、粉炭との接触時間を限定した中での 2-MIB 吸着実験を行った。

まず、各水道原水に 2-MIB 保存溶液を添加して濃度を $1\mu\text{g/L}$ に調整した試料水を、容量 50 mL の茶透明摺合せ遠沈管(IWAKI)に 50 mL 取分ける。次に、粉炭を超純水中に加え濃度を 0.51 mg/mL に調整した粉炭懸濁液を作成し、試料水を入れた遠沈管に粉炭懸濁液を 1 mL 加え、粉炭注入量を 10 ppm とした。粉炭注入後、速やかに往復振とう機(東京理科機械, MMS-120 型)に取り付け、 150 rpm の振とう速度で 30 分間水平振とうした後、孔径 $0.2\mu\text{m}$ のメンブランフィルター(Merck)を装着したシリンジ(TERMO)でろ過して、粉炭を除去した。粉炭を除去したろ過水を PT-GCMS システムを用いて

表 1 に示す条件により残留 2-MIB 濃度を測定した。また、対照として粉炭を添加せずに超純水を加え、上記と同様の操作を行った。対象水の 2-MIB 残留濃度を初期濃度とし、粉炭処理後の 2-MIB 残留濃度から 2-MIB 除去率を算出した。なお、上記の実験は室温・水温を $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ に設定し実施した。

(4) 原水中の競合吸着成分の測定

水道原水中に含まれる DOM 成分のうち、2-MIB の粉炭による吸着に影響を与える成分を明らかにするため、粉炭処理による DOM 指標の変化量と 2-MIB 除去率との関係性を評価した。変化前の試料は B.(3)の吸着実験にて実施した対照水を測定し、変化後の試料は粉炭処理後の試料を測定した。測定項目は DOC, UV254 及び EEM を測定した。DOC は B.(2)と同様の方法にて測定

し、UV254 は分光光度計 (UV-1800, 島津製作所) を用いて、1cm 石英セルで 254nm の吸光度を測定した。EEM 測定には 3 次元蛍光測定装置 (Aqualog, 堀場製作所) を用い、励起波長 220~800nm, 増分 3nm, 蛍光波長 243.80~825.6nm, 増分 2.33nm として測定した。測定したデータは硫酸キニーネ標準液 (10 μ g/L) を用いて蛍光強度の相対化を行った。得られた EEM データは、多変量解析法として知られている PARAFAC (Parallel Factor Analysis) により解析した。PARAFAC 解析は EEM データの重なり合った蛍光ピークを同じ挙動を示す成分のピークに分離することができる手法として、DOM 分析に多く用いられている。

DOC については 2-MIB 保存溶液を添加することにより、2-MIB 及びメタノールの影響で原水の値と比較して測定値が高くなるため、2-MIB 及びメタノール分の値を控除して評価した。

また、低水温期に採水した原水については、DOM の分子量と 2-MIB 除去率の関係を調べるため分子量分画を行った。分子量分画は遠心ろ過デバイス (PALL, マクロセップ・アドバンス) を用いて、遠心分離機 (久保田商事株式会社, テーブルトップ遠心機 4200) により 2000g の遠心加速度で 30 分間遠心分離を行い、1kDa 以上の高分子試料と 1kDa 未満の低分子試料に分画した。これらの高分子試料と低分子試料を EEM-PARAFAC 解析により含まれる主要成分量を測定した。

C. 研究結果及び D. 考察

(1) 原水水質の特徴

pH, EC, TOC 及び DOC については高水温期と低水温期に差異は見られないが、UV254 と SUVA の値は多くの原水において、高水温期に高くなる傾向が見られた (図)。水源の違いでは、特にダム直接・湖沼水から取水している原水において高水温期に UV254 の値が高くなっている。また、UV254 の値を DOC で除して得られる SUVA についても全体的に高くなっている。SUVA 値は DOM 中に含まれる芳香族化合物の相

対的割合を示す指標として用いられ、芳香族成分の大部分は腐食物質に由来するとされている。このことから、高水温期原水は低水温期原水と比較して腐食物質の割合が増加していることが推察できる。

(2) 短時間接触時における 2-MIB 除去率

超純水及び高水温期・低水温期の水道原水を用いた 2-MIB 吸着実験による 2-MIB 除去率を図 1 に示す。超純水中での 2-MIB 除去率は 84%であったのに対して、全ての水道原水中では超純水と比較して 2-MIB 除去率が低下することが確認できた。高水温期原水の除去率は 26%~55%, 低水温期原水の除去率は 27%~51%であり、それぞれの平均除去率は 43%と 41%であった。また、2-MIB 除去率の高水温期原水と低水温期原水の間関係を図-3 に示す。多くの原水において、高水温期と低水温期の 2-MIB 除去率は同程度の値を示している。このことから吸着競合物質となる物質は季節による変動の小さい物質であると推察できる。

(3) DOM 成分と 2-MIB 除去率の関係

DOM に含まれる成分と 2-MIB 除去率との関係性について評価するため、EEM-PARAFAC 解析により抽出した主要成分と 2-MIB 除去率との関係を確認した。PARAFAC 解析は水道原水を測定した EEM の 209 データを使用し、波長の範囲は励起波長 250nm~550nm, 蛍光波長を 300nm~600nm で解析を行った。解析の結果、抽出された主要成分は図-4 に示す 3 成分となった。それぞれの成分ピーク位置は、成分 1 が EX/EM:250/410, 成分 2 が EX/EM:275/485, 成分 3 が EX/EM:280/340 であった。これらのピーク位置を、成分 1 をフルボ酸様物質、成分 2 をフミン酸様物質、成分 3 をトリプトファン様物質であると推定した。

これら各成分の吸着前蛍光強度及び吸着前後変化量の蛍光強度と 2-MIB 除去率の関係を図-5 に示す。吸着前蛍光強度と 2-MIB 除去率の決定係数 R^2 は全ての成分で高い値が得られ、それぞれの物質の存在量が多いほど 2-MIB 除去率が低

下する傾向が確認できた。一方で、吸着前後変化量の蛍光強度では、成分2のフミン酸様物質の傾きに安定性が見られないことと、成分3のトリプトファン様物質は決定係数が低下することから、吸着競合物質として成分1のフルボ酸様物質による寄与が大きいと考えられる。

分子量との関係では、低水温期の原水におけるDOMの低分子試料と高分子試料のDOCの関係を図-6に示す。原水の違いにより低分子試料を多く含むものと、高分子試料を多く含むものに分かれることが確認できた。さらに、分子量分画した試料をEEM-PARAFAC解析により、フルボ酸様、フミン酸様及びトリプトファン様に分離しそれぞれの蛍光強度を抽出した。結果を図-7に示す。全ての成分において高分子試料と比較して低分子試料の決定係数が上昇することが確認でき、1kDa以上の分子量よりも1kDa以下の分子量を有する成分が吸着競合物質の寄与が大きいことが確認できた。

(4) 吸着競合影響を評価する指標に関する検討

効率的な粉炭処理を行うためには、原水の水質を速やかに把握し、最適な粉炭注入量を決定する必要がある。そのため、簡易的に測定可能な水質指標により、粉炭注入量を予測することが求められる。簡易的に測定可能な水質指標として、TOC、DOC及びUV254を選定し、吸着競合物質と推定されるフルボ酸様物質の蛍光強度との関係性を図-8に示す。TOC及びDOCについては高い相関性を示しているが、UV254では高水温期においてバラつきが確認された。これは図-1に示した通り、高水温期のダム直接・湖沼水を水源とする原水においてUV254の値が上昇する傾向がみられることが原因であると考えられる。このことから、粉炭注入量を予測するための水質指標としてTOC及びDOCが優れていることが確認できた。ただし、高水温期と低水温期において近似式の傾きが変化することが確認でき、水温の違いに応じて予測式を使い分ける必要がある。

E. 結論

本研究で得られた知見は以下のようにまとめられる。

- (1) 全国21箇所の水道原水中における2-MIBの速度論的粉炭吸着量を測定し、2-MIB除去率で評価したところ、超純水中では84%の除去率が26%~55%となり、全ての原水において吸着競合物質によって2-MIB除去率は低下した。
- (2) 高水温期と低水温期に採水した水質の異なる水道原水を用いた速度論的吸着実験により、採水時期の違いによる2-MIB除去率への影響は小さいことが示唆された。
- (3) EEM-PARAFAC解析により抽出した主要成分と2-MIB除去率との相関性を確認したところ、励起波長250/蛍光波長410にピークを有するフルボ酸様物質と推定した成分において最も相関性が高く、フルボ酸様物質による寄与が大きいことが確認できた。
- (4) 低水温期に採水した原水の1kDa未満のDOCと2-MIB除去率の関係性から、高い相関性が確認でき、1kDa未満の成分による寄与が大きいと推定できた。
- (5) 簡易的に測定可能な水質指標と吸着競合物質として推定したフルボ酸様物質との関係性から、TOC及びDOCにおいて高い相関性が確認でき、粉炭注入量を予測する指標としてTOC及びDOCが優れている可能性を指摘した。

F. 健康危険情報

該当なし

G. 研究発表

1. 論文発表
該当なし
2. 学会発表

井上拓也, 浅田安廣, 田代新, 船橋康史, 岡本朗, 秋葉道宏. 水道原水水質の違いが粉末活性炭によるカビ臭原因物質2-MIB吸着に与える影響. 第53回日本水環境学会年会, 2019.3., 甲府市. 同講演集, p.218.

H. 知的財産権の出願・登録状況（予定も含む。）

- 1.特許取得
該当なし
- 2.実用新案登録
該当なし
- 3.その他
該当なし

I. 参考文献

- 1) 秋葉道宏, 高梨啓和, 下ヶ橋雅樹, 2014 年度
分担研究報告書「生物障害に対応した省エネ
ルギー型水道システムの開発」In: 厚生労働
科学研究費補助金（健康安全・危機管理対策
総合研究事業）「水道システムにおける生物
障害の実態把握とその低減対策に関する研
究」, 2015.
- 2) 日本水道協会編, 水道維持管理指針 2016, 7.
浄水処理施設－12 活性炭吸着設備,
pp.352-361, 2017.
- 3) Yu, J., Yang, F. C., Hung, W. N., Liu, C. L.,
Yang, M. L., Tsair F. L., Prediction of
powdered activated carbon doses for 2-MIB

removal in drinking water treatment using
a simplified HSDM approach,
Chemosphere 156, 374-382, 2016.

- 4) 松井利恭, 下ヶ橋雅樹, 藤井隆夫, 増田太郎,
鈴木知美, 越後信哉, 秋葉道宏, 水道原水中
での 2-メチルイソボルネオールTMの粉末活性
炭吸着 ～全国の原水を用いた吸着量低下因
子の解明～, 水道協会雑誌 87(12), 2-12,
2018.
- 5) 日本水道協会編, 水道施設設計指針 2012, 5
浄水施設－13 粉末活性炭吸着設備,
pp.294-297, 2012.

J. 謝辞

全国の水道事業者から水道原水のご提供をい
ただきました。また、本研究の一部は国立保健医
療科学平成 30 年度院水道工学研修の一部として
実施し、当研修の研修生であった新潟市水道局田
代新氏, 大阪市水道局船橋康史氏, 和歌山市企業
局岡本朗氏に全面的な協力を得ました。記して謝
意を表します。

表 1 PT-GCMS 測定条件

ページ・トラップガスサンプラー: Agilent 7890B				
ガスクロマトグラフ質量分析計: TELEDYNE TEKMAR Atomx				
PT	トラップ管	: TELEDYNE Trap9	サンプル量	: 20 mL
	ページ時間	: 12 min	ページ流量	: 100 mL/min
	サンプルヒータ	: ON (60 °C)	ドライページ時間	: 0 min
	リンス回数	: 2回	デソープ温度	: 200 °C
	デソープ時間	: 3 min		
GC	カラム	: Agilent DB-1701 30 m×250 μm×1 μm		
	注入モード	: スプリット	注入口温度	: 250 °C
	圧力	: 7.334 psi	トータルフロー	: 14 mL/min
	ページ流量	: 3 mL/min	スプリット比	: 10:1
	スプリット流量	: 10 mL/min	カラム流量	: 1 mL/min
	オープン温度	: 40 °C (1 min) → (10 °C/min) → 250 °C (1 min)		
MS	イオン源温度	: 230 °C	インターフェース温度	: 250 °C
	測定モード	: SIM		

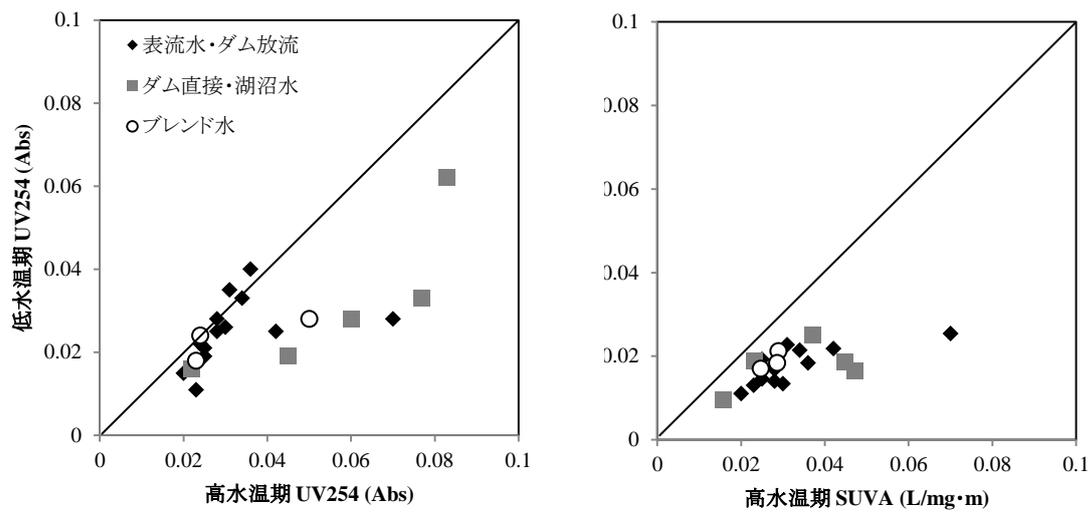


図 1 高水温期と低水温期の UV254 及び SUVA の関係

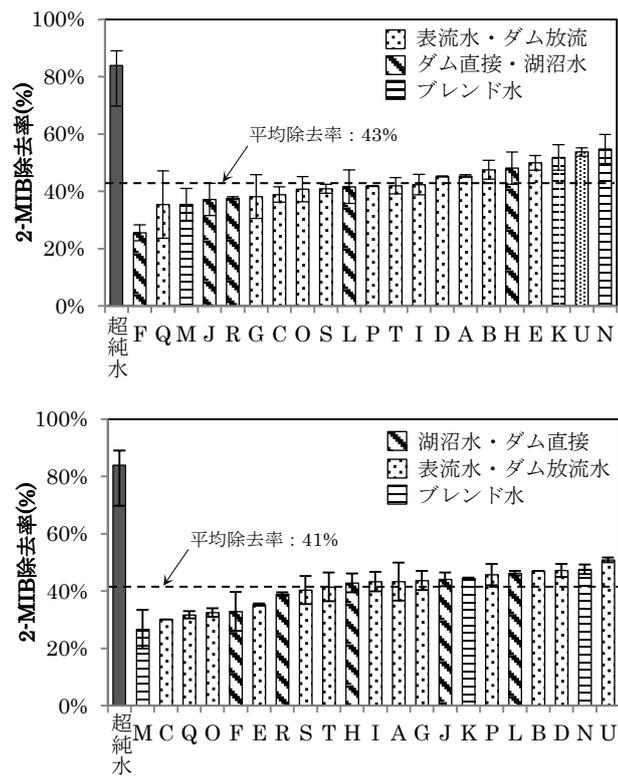


図 1 高水温期及び低水温期における 2-MIB 除去率

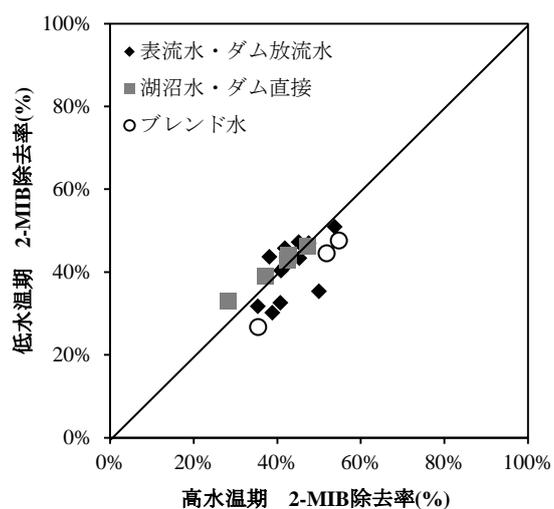


図-3 高水温期と低水温期における 2-MIB 除去率の関係

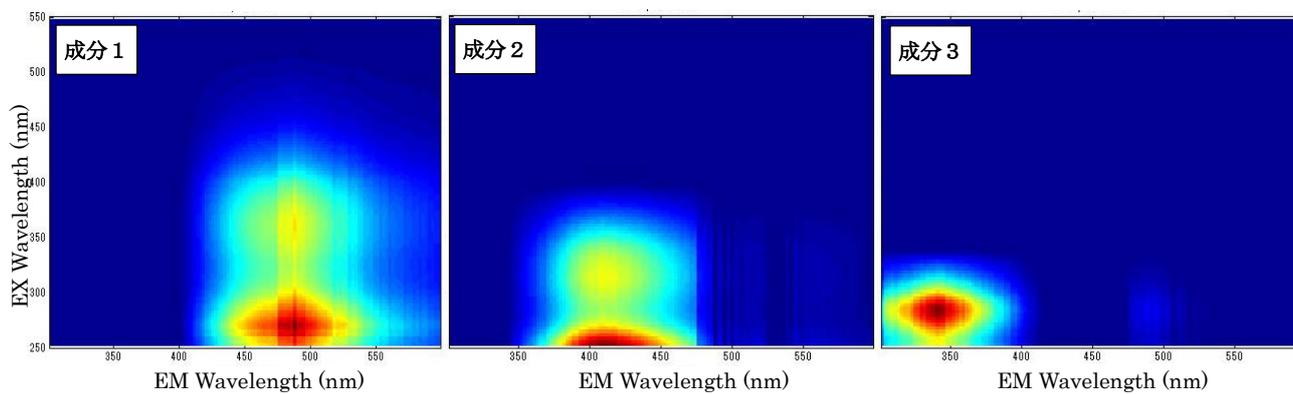


図-4 抽出された主要ピーク成分

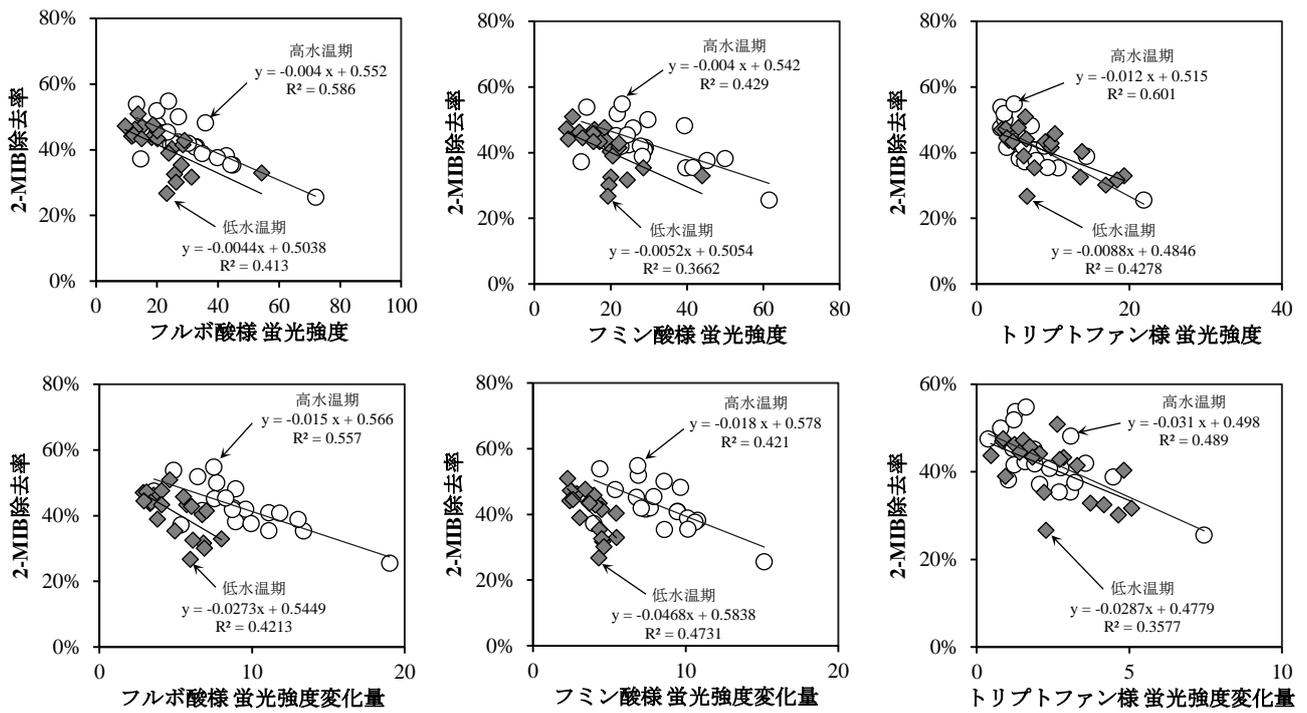


図 5 EEM 主要ピーク成分の吸着前蛍光強度及び吸着前後蛍光強度変化量と2-MIB 除去率の関係

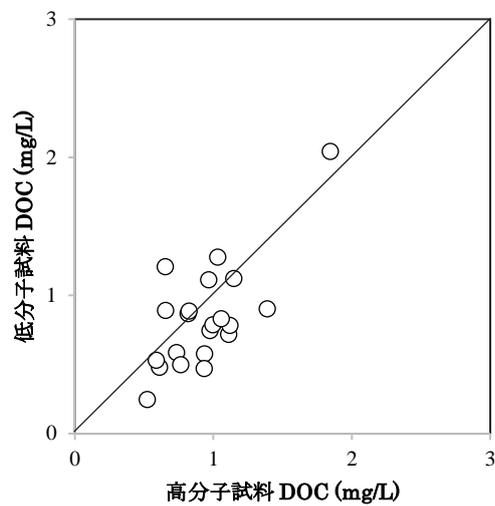


図 6 低分子試料と高分子試料の DOC の関係

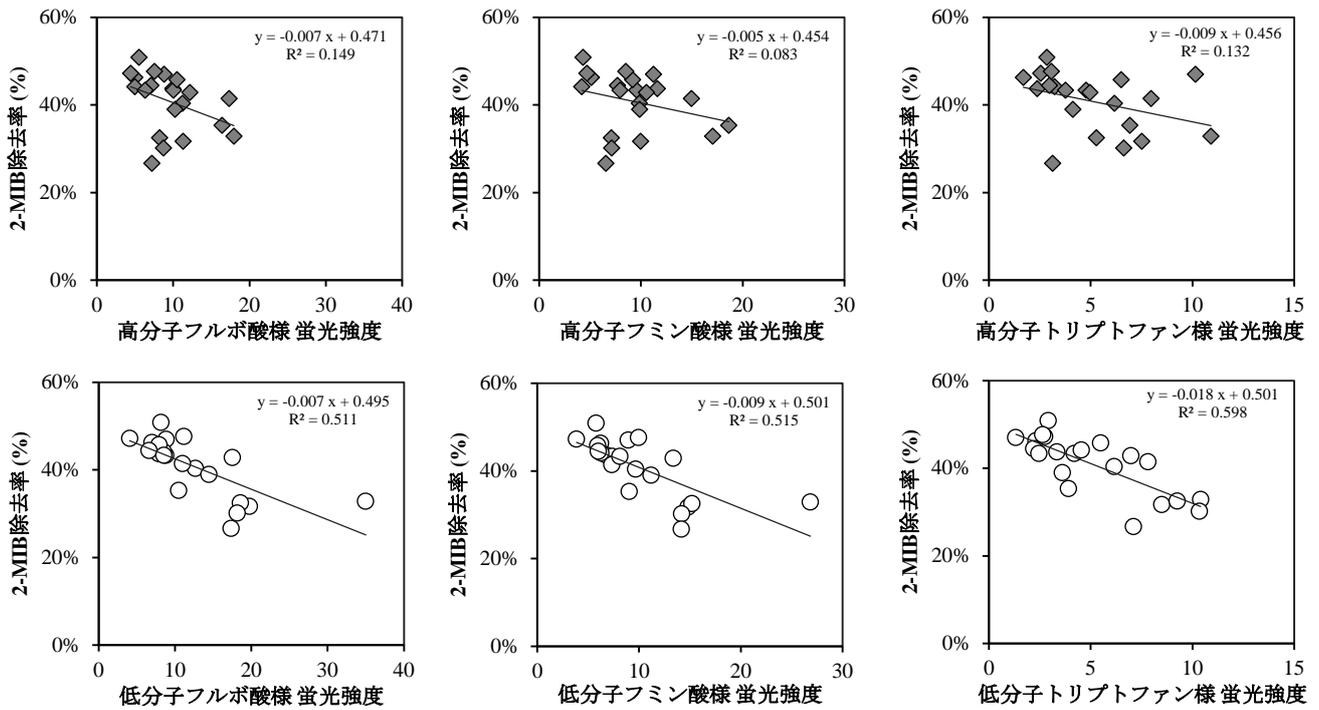


図 7 EEM 主要ピーク成分の高分子試料及び試料の低分子蛍光強度と2-MIB 除去率の関係

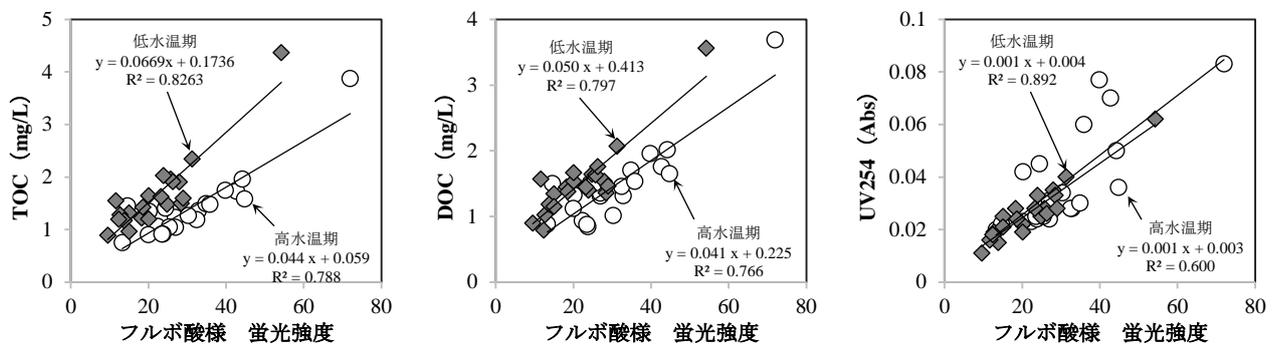


図 8 水質指標とフルボ酸様蛍光強度の関係