

粉末活性炭による 2-MIB 吸着に対する競合有機物成分の推定

研究代表者	秋葉	道宏
研究分担者	浅田	安廣
研究協力者	神里	良太



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：粉末活性炭による 2-MIB 吸着に対する競合有機物成分の推定

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 浅田 安廣 国立保健医療科学院 生活環境研究部 主任研究官  
研究協力者 神里 良太 国立保健医療科学院 生活環境研究部 研究生

#### 研究要旨

粉炭処理による 2-MIB 非平衡吸着に対する競合有機物成分を推定することを目標とし、本研究では標準試料を用いて粉炭処理による 2-MIB 非平衡吸着に競合吸着する物質群候補を明らかにすることを目的とした。

腐植物質（フミン酸、フルボ酸）、アミノ酸、糖類の標準試料を用いて粉炭処理による 2-MIB 非平衡吸着試験を行ったところ、2-MIB 除去率の低下について同程度の DOC 濃度ではフルボ酸の影響が大きいことから、2-MIB 吸着においてフルボ酸が競合吸着物質の 1 つであることが確認できた。特に分画したフルボ酸の 1 kDa 未満の低分子物質は強い競合吸着作用を示すことが示された。

また水道原水より分画した腐植画分試料、非腐植画分試料での 2-MIB 除去率を評価した結果、各画分共に同程度の競合吸着影響があることが確認された。そして、いずれの画分においてもフミン酸様蛍光物質とフルボ酸様蛍光物質が 2-MIB 吸着競合に影響を及ぼしていることが示された。

#### 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に関連する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。しかし、水道原水中の様々な天然有機物（NOM）との競合吸着を考慮する必要がある。

活性炭による有機物の競合吸着に関する取り組みとして、活性炭処理に対してフミン質が競合吸着により微量有害有機物の除去を著しく低下させることが確認されている<sup>1)</sup>。また Matsui によると微粉炭処理において 2-メチルイソボルネオール(2-MIB)との競合吸着する物質群として、天然有機物(NOM)は紫外線吸収部分がある分子量 230 Da 未満の物質群を指摘している<sup>2)</sup>。そして 2-MIB 吸着に対する水道原水中の競合中着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<sup>3)</sup>ならびに非平衡吸着<sup>4)</sup>に対する原水中溶存有機物の影響を一斉調査し、2-MIB 吸着量の低下を確認した。そして、3次元蛍光分析(EEM)の結果、競合吸着に寄与する溶存有機物群としてフルボ酸様蛍光物質が指摘された<sup>3,4)</sup>。

これらの情報より、粉炭処理による 2-MIB 除去を低下させる有機物群の特徴として、分子量、紫外線吸収部分の存在、フルボ酸様蛍光物質が取り上げられる。平衡吸着においては、このような

特徴ある物質群を踏まえた競合吸着に関する研究<sup>2)</sup>は確認されているものの、非平衡吸着に関する検討は非常に限られているのが現状である。水道原水を対象として平衡吸着と非平衡吸着で 2-MIB 除去率の低下割合が変化することも確認されており<sup>3)</sup>、さらに実用的な観点をふまえると、浄水工程で想定される接触時間 1 時間程度<sup>5)</sup>での傾向を明らかとすることが望まれる。

以上の背景を踏まえ、本研究では粉炭処理による 2-MIB 非平衡吸着に対する競合有機物成分を推定することを目的とし、以下の二項目について検討を行った。

- ・標準試料を用いた粉炭処理による 2-MIB 非平衡吸着に競合吸着する物質群候補の推定
- ・抽出した物質群に対する実試料を用いた 2-MIB 非平衡吸着に競合吸着影響評価

#### B. 研究方法

##### 1. 対象試料

腐植物質等の標準試料として国際腐植物質学会(International Humic Substances Society, IHSS)、日本腐植物質学会(Japanese Humic Substances Society, JHSS)の標準試料および参照試料を用いた(表 1)。フミン酸やフルボ酸との比較のため NOM の参照試料を実験に用いた。またアミノ酸およびタンパク質(和光純薬)、糖類(関

表 1 腐植物質等の標準試料

試料	種類	略称
Suwannee River Humic Acid Standard	IHSS標準試料	SHA
Suwannee River Fulvic Acid Standard	IHSS標準試料	SFA
Nordic Aquatic Fulvic Acid Reference	IHSS参照試料	NFA
Pony Lake Fulvic Acid Reference	IHSS参照試料	PFA
Biwako Fulvic Acid	JHSS参照試料	BFA
Suwannee River NOM	IHSS参照試料	SN
Nordic Reservoir NOM	IHSS参照試料	NN

表 2 アミノ酸・糖類等の標準試料

試料	製品コード	略称
L-Tryptophan	204-03382	Trp
L-Tyrosine	202-03562	Tyr
L(-)-Phenylalanine	161-01302	Phe
Albumin Solution	015-25613	Alb
D(+)-Glucose	10017-00	Glu

東化学)の標準試料を用いた(表 2)。アミノ酸の標準試料としては疎水性で分子量が 2-MIB と同程度であり、代表的な紫外線吸収部分であるベンゼン環を有する芳香族アミノ酸 3 種類を選定した。

さらに国内 5 箇所の水道原水を樹脂分画<sup>6)</sup>して得た腐植画分および非腐植画分を用いた。腐植画分試料の比較対象として分画前の水道原水を用いた。

## 2. 粉末活性炭による 2-MIB 除去試験

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あるいは植物系粉炭(表 3)で、前処理として、110 °Cにて3時間処理し、使用時までデシケータにて保管したものを使用した。なお、実験全般に使用しているのは粉炭 A である。

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(以降、超純水と記載)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 µg/L となるように超純水で希釈し 2-MIB 保存溶液とした。

続いて 2-MIB の吸着競合影響を容易に比較するために各試料を調製した。水道原水と分画試料は原水ごとに DOC 濃度、電気伝導率(EC)を同一にし、標準試料は全て DOC 濃度 1 mg/L、EC を全国 21 浄水場原水の平均である 17.5±2.5 mS/m に調製した上で吸着実験を行った。pH は中性域である 7.0~7.5 に調整した。pH 及び EC は pH/EC メーター(LAQUAF-74, 堀場製作所)、DOC 濃度は全有機炭素計(TOC-L, 島津製作所)を用いて

表 3 粉末活性炭の種類

粉炭種	材質	d <sub>50</sub> [µm]	Micropore (0.3~2nm) [cm <sup>3</sup> ・g <sup>-1</sup> ]	Mesopore (2~50nm) [cm <sup>3</sup> ・g <sup>-1</sup> ]	Macropore (50nm~) [cm <sup>3</sup> ・g <sup>-1</sup> ]	BET 表面積 [m <sup>2</sup> ・g <sup>-1</sup> ]
粉炭A	木質	15	0.47 (83%)	0.08 (14%)	0.02 (3%)	1,163
粉炭B	植物系	12	0.46 (88%)	0.05 (10%)	0.01 (2%)	1,136
粉炭C	木質	9	0.4 (35%)	0.6 (53%)	0.14 (12%)	955

測定した。また、対照系として超純水を用いた。また吸着競合影響の大きい腐植物質等の標準試料については、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(MAP001C37, PALL)を用いて、遠心分離機(テーブルトップ遠心機 4200, 久保田商事株式会社)により 2,000×g の遠心加速度で 40 分間遠心分離を行い、1 kDa 未満の低分子試料に分画した。この低分子試料を用いて 2-MIB 吸着実験を行った。

調製した試料に 2-MIB 保存溶液を添加した試料水(最終濃度: 1 µg/L)を 20°C の恒温槽にて温度調整した。これを、容量 50 mL の茶透明摺合せ遠沈管(IWAKI)に 50 mL 取分けた。次に、粉炭懸濁液(0.51mg/mL)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 mg/L とした。粉炭注入後、20 °C の恒温槽内に置いている往復振とう機(MMS-120 型, 東京理科機械)に速やかに取り付け、150 rpm の振とう速度で 30 分間水平振とうした。その後、孔径 0.2 µm 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固相マイクロ抽出-ガスクロマトグラフィー質量分析(SPME-GCMS)システム(Agilent Technologies)を用いて残留 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 1 mL を加え、上記と同様の操作を行った。対照ろ過水の 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 °C に設定し実施した。

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 NOM 指標の変化量と 2-MIB 除去率との関係性を評価した。変化前の試料は吸着実験で粉炭懸濁液の代わりに超純水を 1 mL 加えた対照ろ過水を測定し、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 濃度、254 nm 吸光度(UV254)及び 3 次元蛍光スペクトル(Excitation-Emission Matrix, EEM)を測定した。

## C. 研究結果および D. 考察

### 1. 標準試料を用いた粉炭処理による 2-MIB 非平衡吸着に競合吸着する物質群候補の推定

腐植物質等の標準試料の 2-MIB 吸着実験結果(図 1)より、SHA が除去率 81% と最も高く、BFA が除去率 49% で最も低い結果となった。同じ水源の試料で比較した場合、フミン酸 SHA に対してフルボ酸 SFA は除去率 69% と低く、他の試料についてもフルボ酸は総じて除去率が低い結果となっている。これらの結果から、同程度の DOC 濃度ではフルボ酸の影響が大きいことから、フルボ酸自体が 2-MIB 吸着競合物質として大きく寄与

していることが示唆された。また、NOMが同じ水源から分画されたフルボ酸より除去率が低く、競合影響を示したことは、腐植画分と非腐植画分の両方に吸着競合物質が含まれており、その両方が影響することを示している。

吸着競合影響が大きい標準試料の2検体(PFA, BFA)について、分子量分画し、吸着実験を行った結果(図2)、2検体共に分画前試料の除去率に対して低分子試料(1 kDa未満)の除去率が大幅に低下した。このことから、フルボ酸の低分子物質は強い吸着競合作用を示すことが推測される。

続けて、アミノ酸・糖類等の標準試料の結果(図1)より、アミノ酸においてはL-Tryptophanが2-MIB除去率70%で吸着競合影響が確認できるが、総じてその影響は限定的である。また、特に分子量の大きいタンパク質標準試料のAlbumin Solutionの除去率は89%、親水性である糖類標準試料のD(+)-Glucoseの除去率は92%とその影響が小さいことを確認できた。

腐植物質等の標準試料の中から吸着競合影響の最も小さいSHAと最も大きいBFAを用いて複数の粉炭による2-MIB吸着実験の結果を比較した(図3)。水道原水は調製せずに2-MIB吸着実験を行った結果を示している。全ての試料において粉炭Bが最も2-MIBの除去性に優れており、続けて粉炭C、粉炭Aの順となった。吸着競合影響の比較として全ての粉炭でSHAの2-MIB除去率は80%以上であるのに対し、BFAの2-MIB除去率は12%~30%低下した結果となっている。このことから、粉炭によらずフルボ酸の影響が大きいことが確認できた。

## 2. 抽出した物質群に対する実試料を用いた2-MIB非平衡吸着に競合吸着影響評価

試料特性と吸着競合における関連性を把握するため、各試料の2-MIB除去率を対照系と比較した(図4)。その結果、全ての試料で除去率が対照系よりも低く、試料の特性に関係なく吸着競合が観察された。また腐植画分と非腐植画分とで2-MIB除去率に大きな差異が見られなかったことから、その両方に吸着競合物質が含まれており、同程度の競合影響があると推察された。

次にEEMにより得られたデータについてPARAFAC解析により主要ピーク成分を分離した。それぞれの成分ピーク位置は成分1が励起波長[nm]/蛍光波長[nm](以下、EX/EM):260/480、成分2がEX/EM:250/400であり、成分1をフミン酸様蛍光物質、成分2をフルボ酸様蛍光物質と推定した。得られた2つの主要ピーク成分の吸着前蛍光強度と2-MIB除去率の関係を確認した結果(図5)、腐植画分、非腐植画分共にフミン酸様ピーク強度、フルボ酸様ピーク強度と2-MIB除去率の間に負の相関が確認できた。このことから、いずれの画分においてもフミン酸様蛍光物質とフル

ボ酸様蛍光物質が2-MIB吸着競合に影響を及ぼしていることが示唆された。

## E. 結論

本研究にて得られた知見は以下のようにまとめられる。

- (1) 腐植物質標準試料において同程度のDOC濃度ではフルボ酸の影響が大きいことから、2-MIB吸着においてフルボ酸が吸着競合物質の1つであることが確認できた。特に分画したフルボ酸の1 kDa未満の低分子物質は強い吸着競合作用を示すことが示された。
- (2) 除去性能の異なる複数の粉炭を用いた評価においてもフミン酸と比較してフルボ酸の競合影響が大きいことが確認できた。
- (3) 腐植画分、非腐植画分での2-MIB除去率を評価した結果、対照系よりも低く、試料の特性に関係なく吸着競合が観察され、各画分共に同程度の競合影響があることが確認できた。そして、いずれの画分においてもフミン酸様蛍光物質とフルボ酸様蛍光物質が2-MIB吸着競合に影響を及ぼしていることが示された。

## F. 健康危険情報

該当なし

## G. 研究発表

### 論文発表

井上拓也, 浅田安廣, 田代新, 船橋康史, 岡本朗, 下ヶ橋雅樹, 秋葉道宏, 全国の水道原水中における2-メチルイソボルネオール(2-MIB)の粉末活性炭への非平衡吸着. 水道協会雑誌(印刷中)

### 学会発表

井上拓也, 浅田安廣, 田代新, 船橋康史, 岡本朗, 下ヶ橋雅樹, 秋葉道宏. 2-メチルイソボルネオール(2-MIB)の粉末活性炭への非平衡吸着における水道原水中有機物の影響- 全国の水道原水を用いた検討-. 2019.11.6-8日; 函館. 令和元年度全国会議(水道研究発表会)講演集. 410-411.

神里良太, 浅田安廣, 高篠鮎人, 浦上正, 茂田裕充, 小松一弘, 秋葉道宏: 粉末活性炭処理での吸着競合影響-2-MIB除去低下要因の推定-. 第54回日本水環境学会年会; 2020年3月; 盛岡. 同講演集. p.137.

## H. 知的財産権の出願・登録状況(予定も含む。)

該当なし

## I. 参考文献

- 1) 海老江邦雄, 李富生, 湯浅晶 (1995) 活性炭によるフミン質及び微量有害有機成分の吸着特性, 水道協会雑誌, 64(9), 38-48.
- 2) Matsui Y., Yoshida T., Nakao S., Knappe D. R. U. and Matsushita T. (2012) Characteristics of competitive adsorption between 2-methylisoborneol and natural organic matter on superfine and conventionally sized powdered activated carbons, *Water Res*, 46, 4741-4749.
- 3) 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 (2018) 水道原水中での 2-メチルイソボルネオールの粉末活性炭吸着 ～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.
- 4) 井上拓也, 浅田安廣, 田代新, 船橋康史, 岡本朗, 秋葉道宏 (2019) 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講演集,

- 218.
- 5) 日本水道協会編 (2012) 5 浄水施設-13 粉末活性炭吸着設備, 水道施設設計指針 2012, 294-297.
- 6) Imai A., Matsushige K. and Nagai T. (2003) Trihalomethane formation potential of dissolved organic matter in a shallow eutrophic lake, *Water Res.*, 37, 4284-4294.

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。腐植物質試料の作製には、国立環境研究所小松一弘氏に協力を得ました。また、本研究の一部は国立保健医療科学令和元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埼玉県企業局高篠鮎人氏、大阪市水道局浦上正氏、神奈川県内広域水道企業団茂田裕充氏に全面的な協力を得ました。記して謝意を表します。

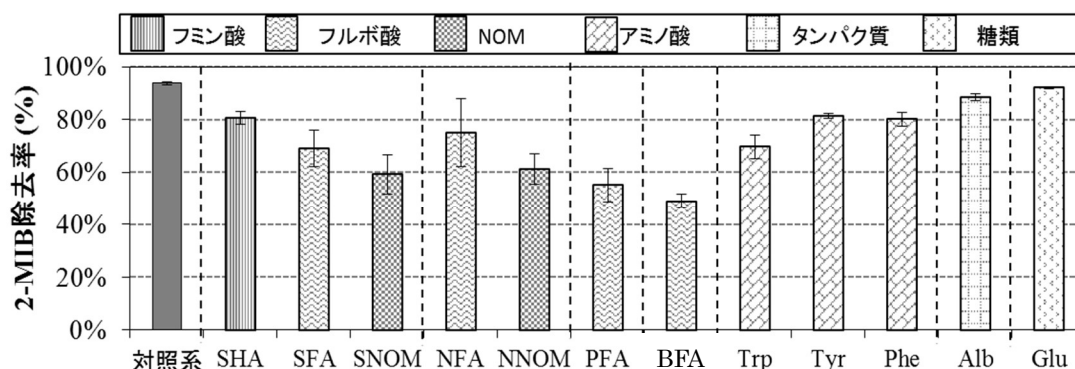


図1 標準試料を用いた粉炭処理による 2-MIB 除去率

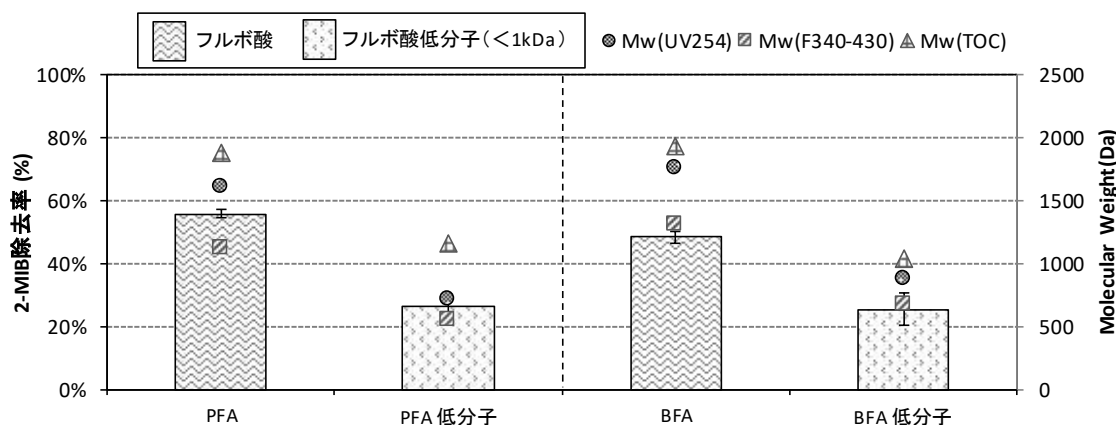


図2 低分子試料を用いた粉炭処理による 2-MIB 除去率

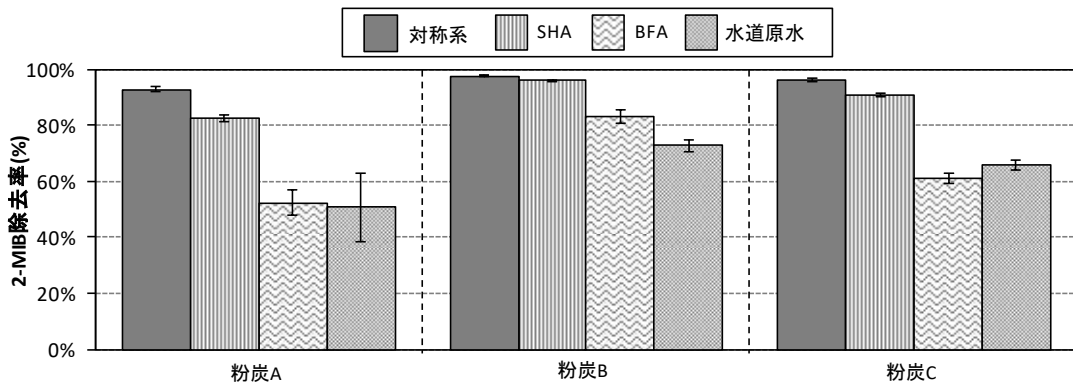


図3 粉炭種ごとの粉炭処理による2-MIB除去率

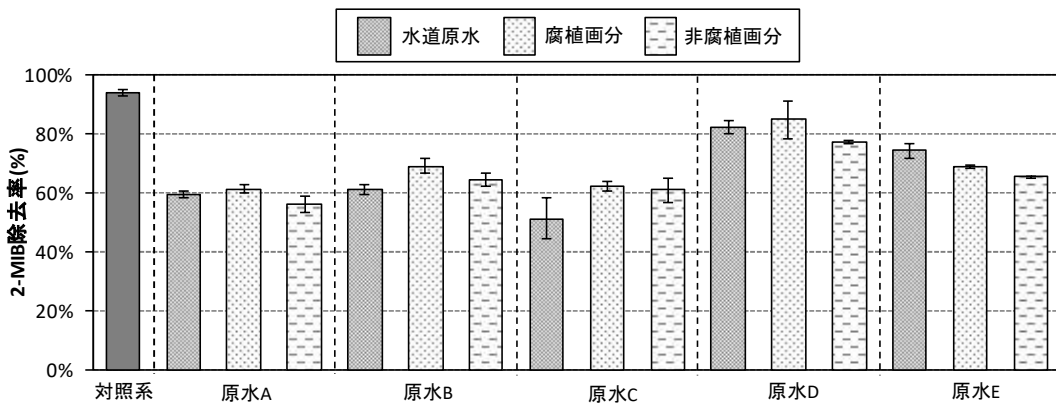


図4 各画分試料の粉炭処理による2-MIB除去率

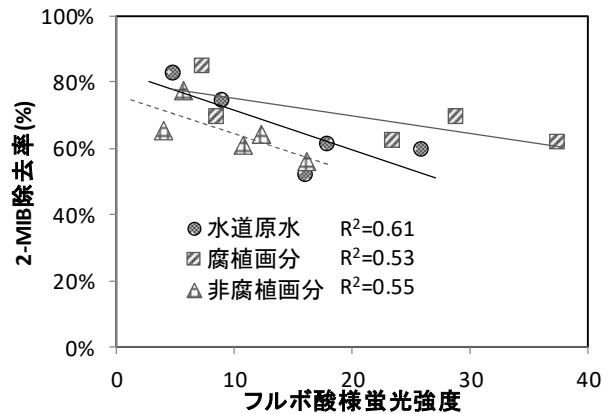
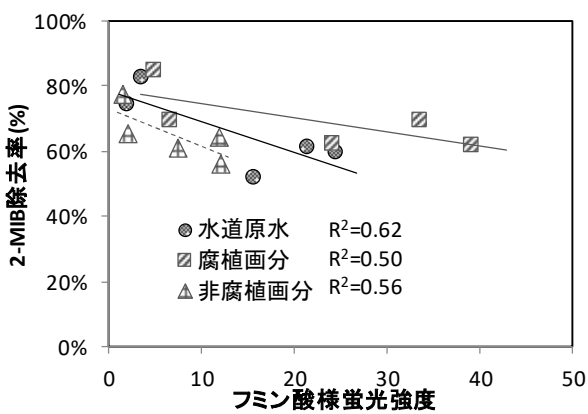


図5 2-MIB除去率と主要ピーク成分蛍光強度の関係

