

## 粉末活性炭による 2-MIB の効率的除去に関する検討

研究代表者	秋葉	道宏
研究分担者	浅田	安廣
研究協力者	三好	太郎
研究協力者	早坂	俊一



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 の効率的除去に関する検討

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 三好 太郎 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 早坂 俊一 国立保健医療科学院 生活環境研究部 研究生

研究要旨

粉末活性炭処理による 2-MIB 除去への効率性を向上させるために、2-MIB 吸着競合影響評価指標の探索ならびに複数種の粉末活性炭混合注入による 2-MIB 除去効果への影響評価を実施した。

3 つの浄水場の原水を用いてモニタリング試験を実施した結果、2-MIB 除去率の変動を評価可能な水質指標は明らかにできず、粉末活性炭処理における 2-MIB 除去率の低下に関与する競合物質は、原水ごと、そして時期により異なることが明らかとなった。一方、原水ごとに特定の期間においては 2-MIB 除去率の変動を評価可能な水質指標が示され、カビ臭が発生する時期を踏まえた上で、適切な指標を水源ごとに選択する必要があることが示された。

また複数種の粉末活性炭の混合注入による 2-MIB の除去効果について検討した結果、2-MIB 除去性の高い粉末活性炭を少量、混合使用することで 2-MIB 除去率を向上でき、水質基準値達成に対する 2-MIB 除去に必要な活性炭総使用量を低減できることが示された。

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、Matsui らにより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 未満の物質群が取り上げられている<sup>1)</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>2)</sup>ならびに非平衡吸着<sup>3)</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。さらに、3 次元蛍光分析(Excitation-Emission Matrix, 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>2,3)</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。そのため、粉末活性炭を用いて効率よくカビ臭原因物質を除去するためには、これら競合物質の影響を受けない、あるいは効果的に除去可能な粉末活性炭の組み合わせ等を含めて

使用する必要がある。

一方、実際の浄水場で行われる水質試験では、ここまで詳細な物質群について定期的に測定していないのが現状である。そのため、粉末活性炭処理への競合影響を事前に把握するためには、競合影響を推測可能な指標が必要となる。

以上の背景を踏まえ、本研究では粉末活性炭による 2-MIB の効率的除去の検討に向けて、以下の 2 項目について実施した。

- ・モニタリング試験に基づいた粉末活性炭処理による 2-MIB 吸着競合影響評価指標の探索
- ・複数種の粉末活性炭混合注入による 2-MIB 除去効果への影響

B. 研究方法

1. 対象試料

モニタリング試験では、3 つの浄水場 (A, B, C 浄水場) 原水について 2020 年 6 月から 2021 年 3 月までの期間で計 18 回採水を依頼した。各原水の水質情報を表 1 にまとめる。また、粉末活性炭混合注入試験では、国内浄水場の原水を用いて試験を行った。

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 2)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。なお、粉末活性炭試験へのメタノールの影響はないことが事前に確認されている。

モニタリング試験では原水試料に 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 A 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, 東京理科器械) 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 0.45 µm のメンブランフィルター (Membrane Solutions) 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。

粉末活性炭混合注入試験では、水道原水に 2-MIB 標準溶液を添加し初期濃度が 100 ng/L となるように調整した。粉炭懸濁液は粉炭 A と粉炭 B, C をそれぞれ混合し作製した。このとき、試料水へ注入した際の注入率として粉炭 A 注入率を 20ppm に固定したうえで、粉炭 B, C の注入率が 5,10,15,20ppm となるように粉炭懸濁液を調整した。また、粉炭 A, C については粉炭懸濁液の注入率を 20ppm で一定とし、混合割合を変化させた粉炭懸濁液を作製した。対照系として、混合する活性炭を粉炭 A とした粉炭懸濁液も同様に作製した。作製した粉炭懸濁液を試料水へ注入後、速やかに往復振とう機に取り付け、150rpm の振とう回数で 30 分間水平振とうした後、孔径 0.45 µm のメンブランフィルター (Membrane Solutions) で濾過することで試料水から粉炭を除去した。

全ての試験において 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、粉炭処理による水質指標と 2-MIB 除去率との関係性を評価した。測定項目は全有機炭素 (TOC) 濃度、254 nm 吸光度 (UV254)、電気伝導率及び EEM を測定した。

## C. 研究結果および D. 考察

### 1. モニタリング試験に基づいた粉末活性炭処理による 2-MIB 吸着競合影響評価指標の探索

測定期間中で、各原水での 2-MIB 除去率は A 浄水場で 29.0-59.1%, B 浄水場で 20.9-46.0%, C 浄水場で 8.8-37.6% となった (図 1)。A 浄水場では、雨の影響で濁度が 45.6 度まで上昇したケースがあったが、2-MIB 除去率の低下への影響は確認されなかった。

続いて、各原水試料について取得した EEM データを用いて PARAFAC 解析を行った結果、Core Consistency が 90 以上となる component 数は全ての原水で 2 つとなった (表 3)。3 つの原水を比較すると、A 浄水場原水の PARAFAC 解析の結果が最も異なる傾向を示しており、トリプトファン様蛍光物質といった生物由来のピークが確認できず、フルボ酸様蛍光物質とフミン酸様蛍光物質といった腐植物質に関連するピークのみが確認された。この点からも各原水の水質は異なっており、2-MIB 除去率への影響が異なることが推察された。

測定期間中の 2-MIB 除去率と TOC 濃度、UV254、電気伝導率、PARAFAC Score、そして TOC 1mgC/L 当たりの UV254、PARAFAC Score に関する相関関係を確認した (表 4)。結果として、相関関係が見られる水質パラメータは確認できなかった。ここで、井上らは全国 21 水道原水を用いて、高水温期と低水温期での 2-MIB 除去率と水質パラメータの相関関係を確認しており、高水温期と低水温期で傾向が異なることが確認されている<sup>3)</sup>。そこで、本調査でも高水温期 (中央値より高い時期)、低水温期 (中央値よりも低い時期) に区分して、各水質パラメータと 2-MIB 除去率の関係性について再評価した。

A 浄水場では、高水温期では電気伝導率、低水温期では TOC と負の相関が確認された。低水温期では UV254、PARAFAC Score とともに負の相関が確認され、フミン質濃度が影響している可能性が考えられた。一方、高水温期では電気伝導率が高いと 2-MIB 除去率が下がる傾向にあることから、フミン質ではなく汚染物質の流入が影響している可能性が示唆された。

B 浄水場では、高水温期、低水温期ともに TOC 濃度と 2-MIB 除去率で負の相関が確認された。しかし、年間を通じたデータを使用した場合、相関関係が確認されなかったことから、高水温期と低水温期で競合物質の特性が変化している可能性がある。高水温期では、TOC 濃度の他に UV254、PARAFAC Score (Component 1,2)、TOC 1mgC/L 当たりの PARAFAC Score (Component 1) で負の相関が確認され、低水温期では PARAFAC Score (Component 1) と負の相関が、TOC 1mgC/L 当たりの UV254、PARAFAC Score (Component 1,2) で正の相関が確認された。高水温期では、アオコが

発生しており、PARAFAC Score(Component 2:トリプトファン様蛍光物質)とは強い負の相関を示していることから、生物由来物質が影響していると考えられる。一方、低水温期では TOC 1mgC/L 当たりの UV254, PARAFAC Score(Component 1,2)で正の相関が確認されていることから生物由来物質による 2-MIB 除去率への影響は少なく、それ以外のフミン物質による影響が示唆された。これより、時期によって起源を異にする有機物が主要な吸着競合成分となっていると推察される。

C 浄水場では、高水温期で TOC 1mgC/L 当たりの UV254, PARAFAC Score(Component 1,2)と負の相関、TOC 濃度と正の相関が確認された。一方、低水温期では相関性がある水質パラメータは確認されなかった。高水温期では、TOC 濃度と 2-MIB 除去率に正の相関が確認されたことから、競合影響が低い物質の変化が TOC 濃度変化に影響していると考えられる。そして、UV254, PARAFAC Score(Component 1,2)自体で相関性はなく、TOC 1mgC/L 当たりの UV254, PARAFAC Score(Component 1,2)で負の相関を示していることから、UV254, PARAFAC Score(Component 1,2)を示す物質群の一部が競合影響の強い物質であると考えられる。また低水温期は相関性がある水質パラメータは確認されなかったことから、採水時期ごとに競合影響を示す物質群が変化している可能性が考えられる。

以上より、本調査で用いた原水では競合影響を評価可能な共通指標は存在しないことが明らかとなった。また、本調査で用いた原水については、年間を通して競合影響を評価する水質指標も確認できなかった一方、時期を水温により区切ることで相関性を示す水質指標が一部確認された。そのため、各水源でカビ臭が発生する時期を考慮した上で、適切な指標を水源ごとに選択する必要があるといえる。

## 2. 複数種の粉末活性炭混合注入による 2-MIB 除去効果への影響

各粉末活性炭の 2-MIB 除去率 (図 2) ならびに有機物除去率 (図 3: PARAFAC Score (フルボ酸様蛍光物質) 除去率のみ掲載) を比較したところ、粉炭 A に対して粉炭 B は 2-MIB 除去率が大幅に向上、粉炭 C は 2-MIB 除去率と有機物除去率が大幅に向上しており、粉炭ごとに除去特性が異なることが示された。

続いて、粉炭 A 注入率を 20ppm に固定した混合注入の場合、2-MIB 除去性の高い 2 つの粉炭 (B, C) を添加することで、2-MIB 除去率は最大約 10% 向上した (図 4)。一方、フルボ酸様・フミン酸様蛍光物質の吸着性については粉炭 C との混合注入が優れていることが示された。また、90% 除去 (水質基準: 10 ng/L) を達成可能な活性炭総使

用量は、2-MIB 除去性の高い粉炭 B, C を個温豪注入することで低減できることが示された。

次に粉炭懸濁液の注入率を 20ppm で一定にし、混合割合をさせた場合、2-MIB 除去性の高い粉炭 C を少量添加した場合でも 2-MIB 除去率向上の効果が確認された。

これらの結果より、2-MIB 除去性の高い粉炭を混合利用することで、2-MIB 除去率を向上でき、さらに同等の 2-MIB 除去率の達成に必要な活性炭総使用量を低減できることが示された。

## 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) 粉末活性炭処理における 2-MIB 除去率の低下に関与する競合物質は、原水ごと、そして時期により異なることが明らかとなった。そのため、カビ臭が発生する時期を踏まえた上で、適切な指標を水源ごとに選択する必要があることを指摘した。
- (2) 複数種の粉末活性炭の混合注入による 2-MIB の除去効果について検討した結果、2-MIB 除去性の高い粉炭を少量、混合使用することで 2-MIB 除去率を向上でき、基準値に対する 2-MIB 除去達成に必要な活性炭総使用量を低減できることが示された。

## F. 健康危険情報

該当なし

## G. 研究発表

### 1. 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 の粉末活性炭への非平衡吸着. 水道協会雑誌. 89(6), 2-10, 2020.

### 2. 学会発表

高篠鮎人, 浅田安廣, 神里良太, 茂田裕充, 浦上正, 秋葉道宏. 粉末活性炭処理における 2-メチルイソボルネオールとの競合吸着物質の推定. 令和 2 年度水道研究発表会, 2020.11, 誌上発表.

早坂俊一, 浅田安廣, 三好太郎, 秋葉道宏. カビ臭除去対応時における複数種の粉末活性炭混合注入を通じた使用量低減効果. 第 55 回日本水環境学会年会, 2021.3, オンライン.

## 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) 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.

2) 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.

3) 井上拓也, 浅田安廣, 田代新, 舩橋康史, 岡本朗, 下ヶ橋雅樹, 秋葉道宏, (2020) 全国の水道原水中における 2-メチルイソボルネオール の粉末活性炭への非平衡吸着. 水道協会雑誌, 89(6), 2–10.

J. 謝辞

水道事業者から水道原水のご提供をいただきました。記して謝意を表します。

表 1 各浄水場原水の水質測定結果

	A浄水場				B浄水場				C浄水場			
	最大値	最小値	平均値	中央値	最大値	最小値	平均値	中央値	最大値	最小値	平均値	中央値
水温 (°C)	23.3	2.3	12.5	14.6	30.5	4.5	17.7	17.2	31.7	6.2	17.7	16.5
濁度 (度)	45.6	2.4	5.8	3.3	3.8	0.8	2.4	2.6	13.8	2.9	6.7	6.6
色度 (度)	7.5	1.6	3.7	3.7	3.0	0.8	1.8	1.6	6.7	2.5	3.9	3.9
pH	7.5	7.0	7.3	7.4	9.2	7.5	7.9	7.7	8.0	7.6	7.8	7.8
電気伝導率(mS/m)	14.8	8.2	11.1	11.0	32.6	10.8	14.5	13.4	32.6	16.0	25.4	25.9
TOC (mgC/L)	1.43	0.50	0.95	0.93	2.16	0.97	1.43	1.37	2.25	1.06	1.57	1.54
UV254	0.274	0.035	0.062	0.051	0.050	0.025	0.035	0.035	0.104	0.032	0.070	0.067

表 2 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

表 3 各浄水場原水の PARAFAC 解析結果

		励起波長/蛍光波長	ピークの特徴
A浄水場	Component 1	260 nm/ 475nm	フミン酸様ピーク
	Component 2	<255 nm/ 380nm	フルボ酸様ピーク
B浄水場	Component 1	<255 nm/ 435nm	フミン酸様ピーク
	Component 2	280 nm/ 330 nm	トリプトファン様ピーク
C浄水場	Component 1	<255 nm/ 440nm	フミン酸様ピーク
	Component 2	280 nm/ 355 nm	トリプトファン様ピーク

表 4 2-MIB 除去率と各種水質指標との関係性(相関係数)

	TOC	UV254	電気伝導率	PARAFAC Score		PARAFAC Score/ TOC		UV254/TOC
				Component1	Component2	Component1	Component2	
A浄水場	0.22	0.32	-0.24	0.29	0.28	0.21	0.28	0.33
B浄水場	-0.46	-0.30	-0.11	-0.45	-0.15	-0.18	0.37	0.11
C浄水場	0.15	-0.24	-0.05	-0.05	-0.13	-0.31	-0.19	-0.38

表 5 高水温期と低水温期における 2-MIB 除去率と各種水質指標との関係性(相関係数)

		TOC	UV254	電気伝導度	PARAFAC Score		PARAFAC Score/ TOC		UV254/TOC
					Component1	Component2	Component1	Component2	
A浄水場	高水温期	-0.15	0.23	-0.45	-0.15	-0.03	0.01	-0.23	0.29
	低水温期	-0.65	-0.57	0.53	-0.53	-0.48	0.33	0.01	0.22
B浄水場	高水温期	-0.79	-0.70	-0.34	-0.55	-0.79	-0.68	0.28	-0.10
	低水温期	-0.72	0.30	0.32	-0.40	0.11	0.60	0.55	0.70
C浄水場	高水温期	0.55	-0.26	0.00	-0.10	0.15	-0.43	-0.67	-0.55
	低水温期	-0.31	-0.25	-0.23	-0.01	-0.30	-0.26	0.33	-0.19

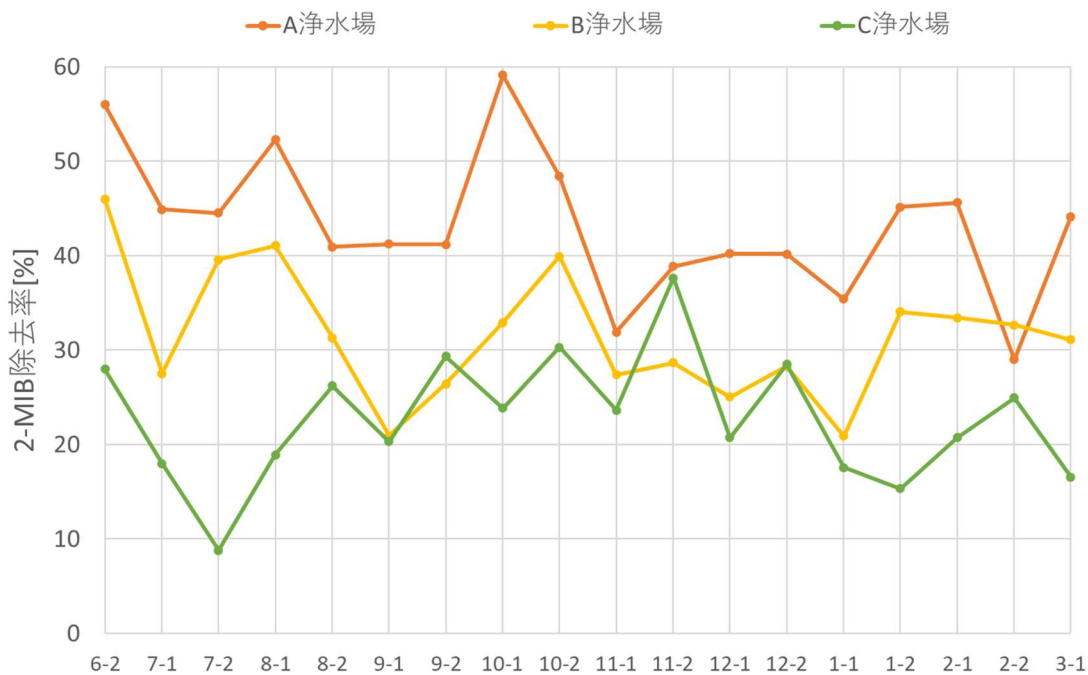


図 1 各浄水場原水を用いた粉末活性炭処理による 2-MIB 除去率の変動

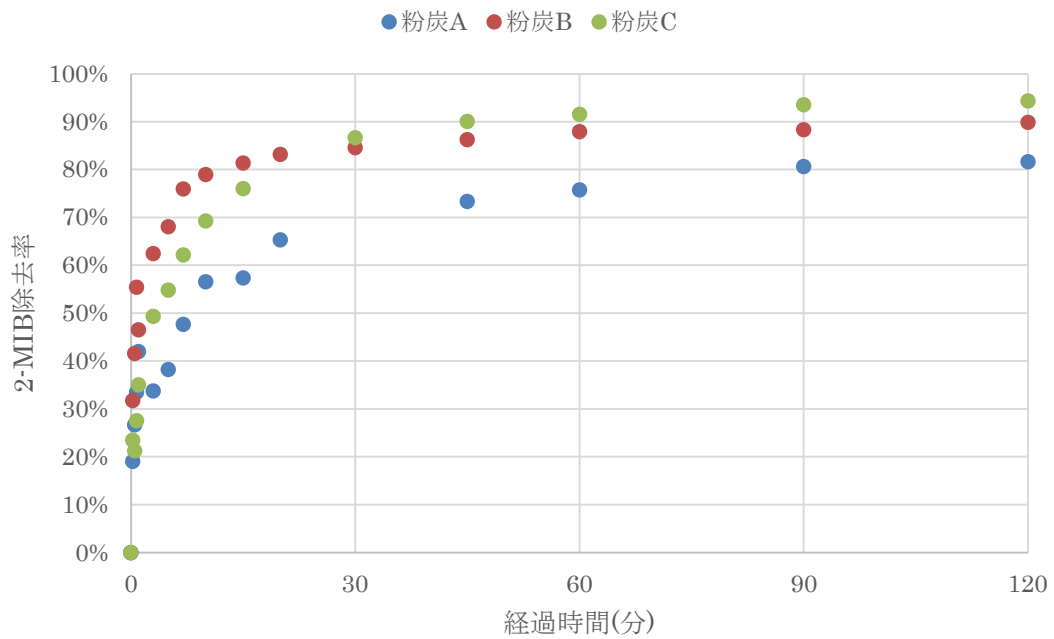


図2 各粉末活性炭の2-MIB 除去率の経時変化

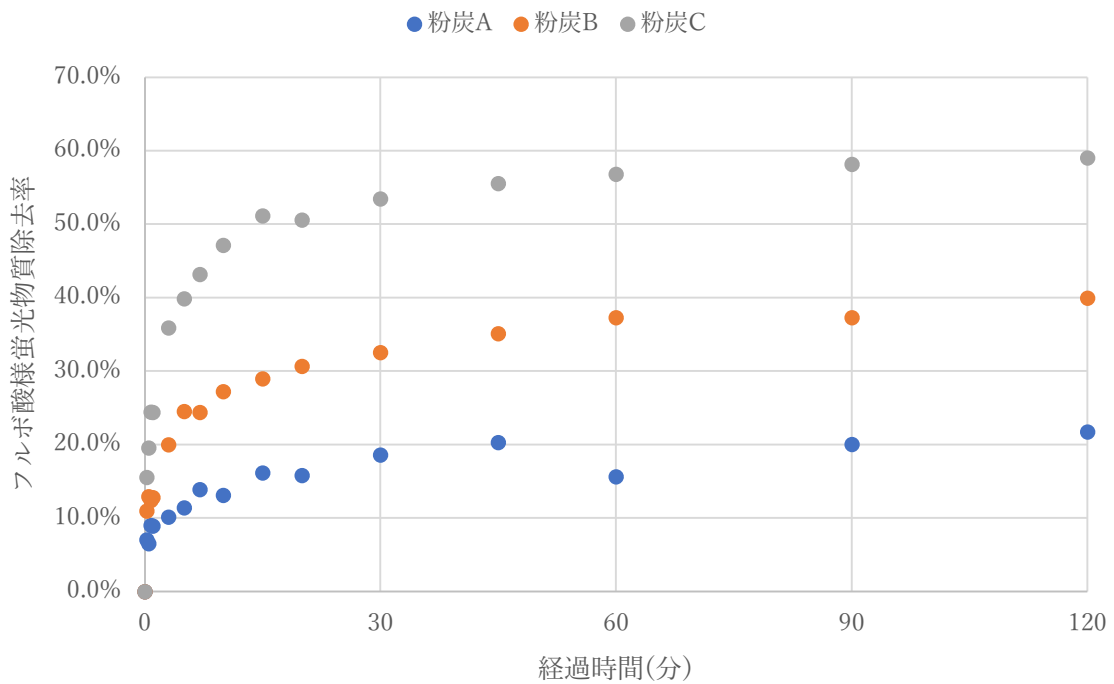


図3 各粉末活性炭のフルボ酸様蛍光物質除去率の経時変化



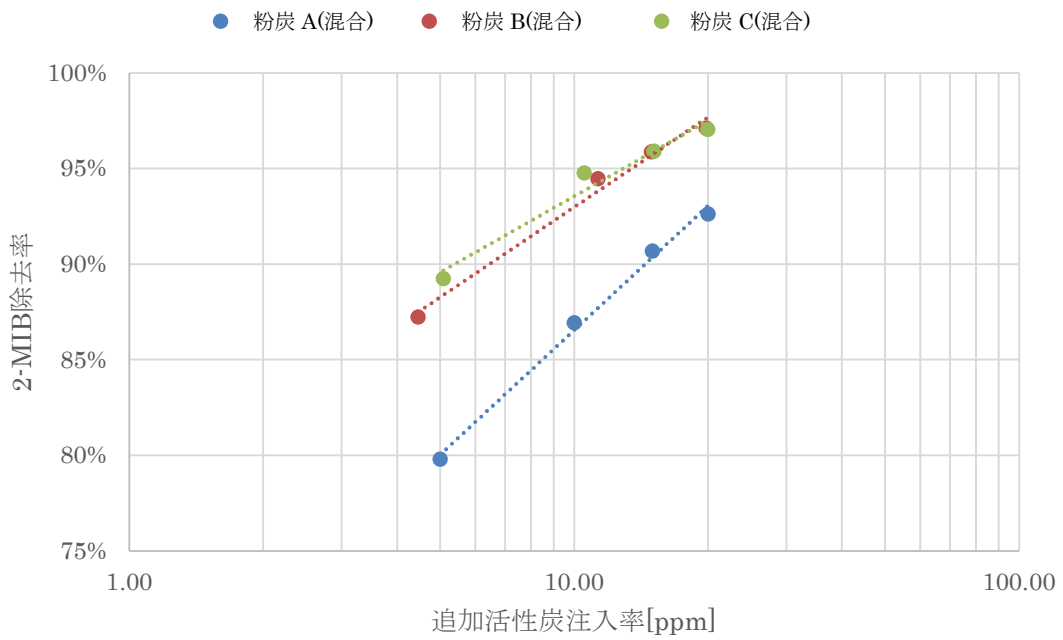


図 4 粉末活性炭混合注入による 2-MIB 除去率の変化 (粉炭 A 20 ppm に対する追加効果)

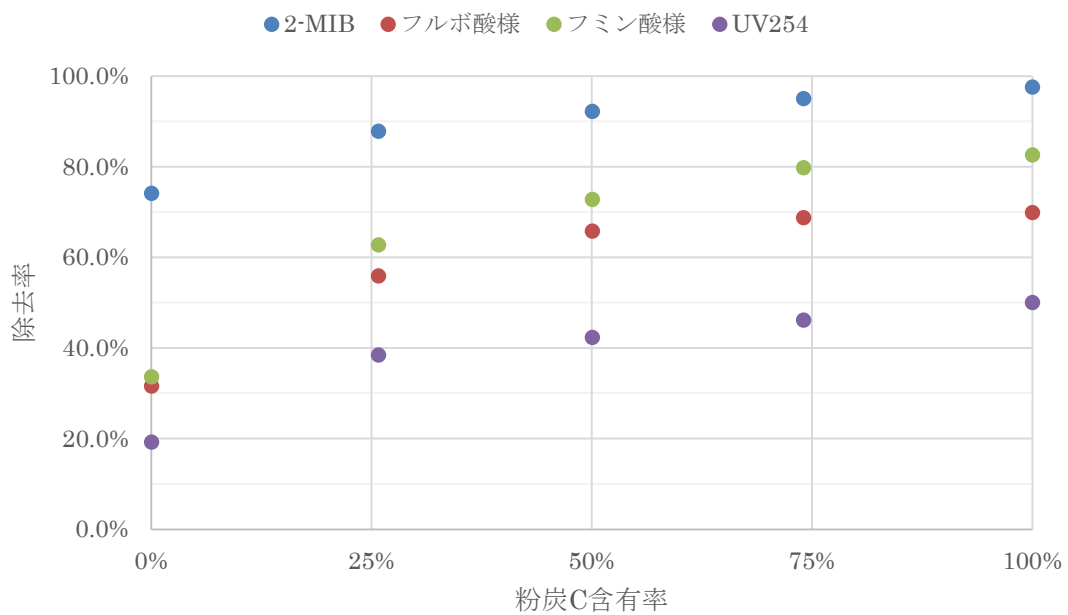


図 5 粉末活性炭混合注入による 2-MIB 除去率の変化 (粉炭総量を 20 ppm に設定)

