

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	仲門	拓磨

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)
気候変動に伴う水道システムの生物障害等リスク評価とその適応性の強化に向けた研究
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 主任研究官
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 仲門 拓磨 国立保健医療科学院 生活環境研究部 研究生

研究要旨

粉末活性炭による 2-MIB の効率的除去に向けて、前段処理による粉末活性炭処理への吸着競合影響の低減について検討を行った

腐植物質（琵琶湖フルボ酸）を用いて有機物濃度と粉末活性炭処理による 2-MIB 除去率の関係について確認したところ、0.1 mgC/L 程度の有機物濃度でも吸着競合が生じることが確認された。

またオゾン-活性炭処理を含む浄水処理の工程水を用いて、2-MIB 除去率を評価した結果、高分子有機物の除去に有効な凝集沈澱、急速ろ過処理では吸着競合の改善が見られなかった一方で酸化処理、吸着処理ではわずかではあるが吸着競合の改善が確認された。ただし、酸化処理については前段における高分子有機物の除去が重要であることが指摘された。

以上より、吸着競合影響の低減には低分子有機物の除去が重要であり、それらを対象とした吸着剤や凝集剤の開発が必要であることが指摘された。

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。

今までの研究より、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など少しずつ特徴が明らかになりつつある。一方、粉炭処理の効果を向上させる取り組みについては取り組み自体は限定的である。

以上の背景を踏まえ、本研究では粉末活性炭による 2-MIB の効率的除去に向けて、前段処理による粉末活性炭処理への吸着競合影響の低減について検討を行った。

B. 研究方法

1. 対象試料

粉炭処理での競合有機物濃度を把握するために、吸着競合の原因物質の一つとして明らかになっている腐植物質（琵琶湖フルボ酸 JHSS 参照試料）を用いた。

オゾン-活性炭処理を導入している A 浄水場の原水並びに各処理工程水（凝集沈澱処理水、急速ろ過処理水、オゾン処理水、活性炭処理水）を粉炭処理試験用として採水依頼した。各採水試料は、冷蔵で郵送後、試料調整前まで 4℃で保存した。

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

市販の木質系粉炭で、50%粒子径 15 μm、細孔表面積 1,162 m²/g（窒素吸着、BET）、ミクロ孔（孔径<2 nm）0.472 cm³/g、メソ孔（孔径 2~50 nm）0.082 cm³/g、マクロ孔（孔径>50 nm）0.016 cm³/g、0.41 nm 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。前処理として、110℃にて 3 時間処理し、使用時までデシケータにて保管した。

超純水を用いた実験や希釈には、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。

琵琶湖フルボ酸試料については、濃度が 0（超純水使用）、0.01、0.1、0.3、0.5、1.0、3.0 mgC/L となるように段階希釈し、pH7.0-7.5、電気伝導率 17.5±2.5 mS/m となるように調製した。

調製フルボ酸試料、原水、処理工程水試料について、2-MIB 保存溶液を添加し、最終 2-MIB 濃度を 100 ng/L とした。これらの調製試料は容量 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（0.51 mg/mL）を作製し、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℃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中

の残留 2-MIB 濃度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推定するため、全有機炭素 (TOC) 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

琵琶湖フルボ酸濃度と 2-MIB 除去率の関係について図 1 に示す。有機物濃度の変化に応じて、2-MIB 除去率が変動していることがわかる。0.01 mgC/L では超純水での除去率とほぼ同程度であったが、0.1 mgC/L レベルまで濃度を上げると 2-MIB 除去率の低下が確認され、吸着競合が生じていると考えられる。本調査では、0.01 - 0.1 mgC/L での変化を確認できていないため、吸着競合が生じる正確な有機物濃度は把握できていないが、一つの基準として 0.1 mgC/L レベルで吸着競合が生じることが明らかとなった。

続いて、各処理工程水での 2-MIB 除去率の変化について検討した。各処理工程水の水質測定結果を表 1 に示す。EEM データについては、図 2 に示す通りである。TOC 濃度については、原水-凝集沈澱-急速ろ過を経ることで濃度が低下していることが確認された一方で、オゾン処理-活性炭処理では濃度の変動は確認されなかった。一方で、UV254 あるいは EEM データでは、各処理工程を経ることで強度の低下が確認された。2-MIB 除去率については、原水-凝集沈澱-急速ろ過では除去率に変化はなかった一方で、オゾン処理、活性炭処理では若干ではあるが除去率の上昇が確認された (図 3)。

粉炭処理への吸着競合の影響が大きい有機物の特徴として 1000 Da 未満の低分子有機物を取り上げられている¹⁾。しかし、凝集では高分子有機物の除去が主である²⁾ことから、その後の沈澱、急速ろ過処理でも高分子有機物の除去が主であると予想され、吸着競合の影響を低減できなかったと推察される。しかしながら、本調査の結果より、低分子有機物を高分子化できた場合には吸着競合の影響を改善できる可能性があると考えられる。

オゾン処理では有機物が酸化処理により分解され、有機物が親水化することから、吸着競合の影響を低減させる効果があると考えられる。本調査でも、除去率が上昇したことから、芳香族化合物、フミン物質が減少し、粉炭による 2-MIB 除去が改善されたと推察される。一方、スワニー川のフミン酸試料にオゾン処理を行った場合には、反応初期段階でフミン酸の低分子化が生じ、逆に 2-MIB との競合作用を強めることが指摘されている³⁾。本調査ではオゾン処理の前段で凝集沈澱-急速ろ過処理を行っていることから、高分子有機物が大きく除去されている状況下でのオゾン処理

の効果となる。そのため、高分子有機物が除去されていない状況下では、高分子有機物の低分子化が生じ、粉炭による 2-MIB 除去が改善されない可能性がある。そのため、2-MIB 除去の改善目的で酸化処理を前処理として行う場合は、高分子有機物の除去との組み合わせが必要であるといえる。

活性炭処理では、2-MIB 除去の改善がわずかであるが確認された。活性炭処理では、活性炭自体が持つ吸着効果と活性炭に生息する微生物による有機物分解効果が考えられ、2-MIB 除去の改善効果は活性炭自体が持つ吸着効果によるものと推察される。しかし、活性炭処理の前段がオゾン処理であることから、親水化した有機物の割合が高い試料に対する除去となる。すなわち、活性炭に吸着しやすい疎水性有機物の存在割合が低い状況となる。そのため、2-MIB 除去の改善効果としては限定的であったと推察される。

以上より、粉炭による 2-MIB 除去を改善するためには、低分子有機物を除去可能な吸着処理あるいは、低分子有機物を高分子化する処理が有効であると考えられる。将来的に 2-MIB 除去を改善するためには、上述した対策については、活性炭処理の併用や低分子有機物に対応する吸着剤、凝集剤の開発などの技術開発が重要となる。

E. まとめ

本研究では粉末活性炭による 2-MIB の効率的除去に向けて、前段処理による粉末活性炭処理への吸着競合影響の改善について検討を行った。得られた知見を以下に示す。

- ・粉末活性炭処理による 2-MIB 除去に対する水中有機物の吸着競合について、腐植物質 (フルボ酸) では 0.1 mgC/L の有機物濃度から吸着競合が生じることが示された。

- ・高分子有機物を除去可能な凝集沈澱、急速ろ過処理では粉末活性炭処理による 2-MIB 除去率は改善できないことを示した。

- ・有機物を分解、親水化可能なオゾン処理は、2-MIB 除去改善に有効であったが、前段に高分子有機物を除去可能な処理と組み合わせる必要があることを指摘した。

- ・活性炭処理では、2-MIB 除去の改善効果は活性炭自体が持つ吸着効果であると考えられたが、前段処理がオゾン処理であったため、その効果が限定的であることを指摘した。

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

三好太郎, 早坂俊一, 浅田安廣, 秋葉道宏. 2-メチルイソボルネオール除去への粉末活性炭混合注入方式の適用性評価. 令和 3 年度日本水道協会全国会議; 2022 年 2 月; オンライン (配信). 令和 3 年度全国会議 (水道研究発

表会).

仲門拓磨, 浅田安廣, 三好太郎, 秋葉道宏, 増田貴則. 粉末活性炭処理による 2-MIB 除去に対する藻類由来有機物が及ぼす影響. 第 56 回日本水環境学会年会; 2022 年 3 月; 富山 (オンライン開催).

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) 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 (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 (2-MIB) の粉末活性炭への非平衡吸着. 水道協会雑誌, 89(6), 2-10.
- 2) 李富生, 海老江邦雄, 東義洋, 湯浅晶, 萩下隆, 松井佳彦 (2000) 水の pH が凝集後に残留するフミン質の活性炭吸着特性に及ぼす影響, 水道協会雑誌, 69(11), 9-19.
- 3) Wang, Q., Zietzschmann, F., Yu, J., Hofman, R., An, W., Yang, M., Rietveld L. C. (2020) Projecting competition between 2-methylisoborneol and natural organic matter in adsorption onto activated carbon from ozonated source waters, Water Research, 173, 115574.

J. 謝辞

A 浄水場から水道原水、処理工程水のご提供をいただきました。記して謝意を表します。

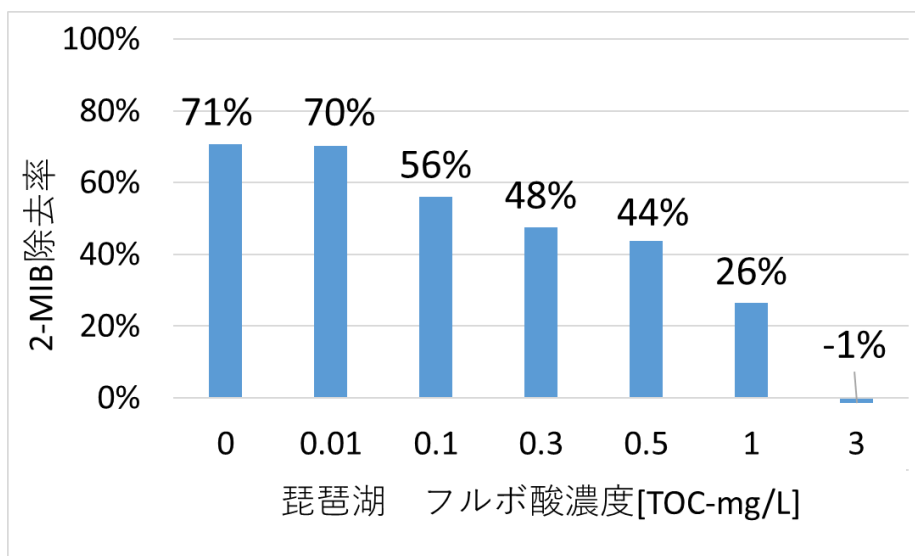


図 1 琵琶湖フルボ酸濃度と粉炭処理による 2-MIB 除去率の関係

表 1 各処理工程水の水質測定結果

	原水	凝集沈澱処理	急速ろ過処理	オゾン処理	活性炭処理
TOC[mg/L]	2.2	1.5	1.1	1.0	1.0
UV254nm 吸光度	0.237	0.140	0.105	0.070	0.057

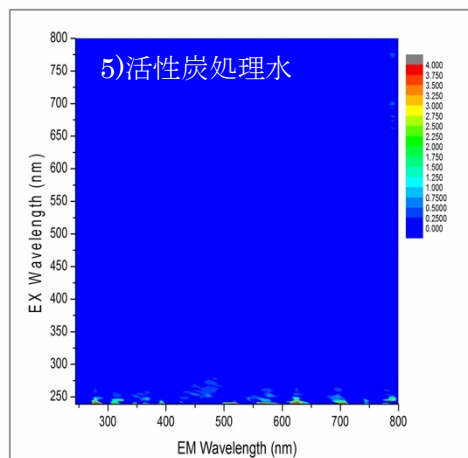
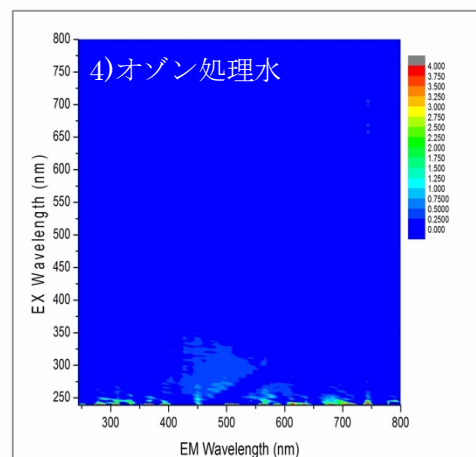
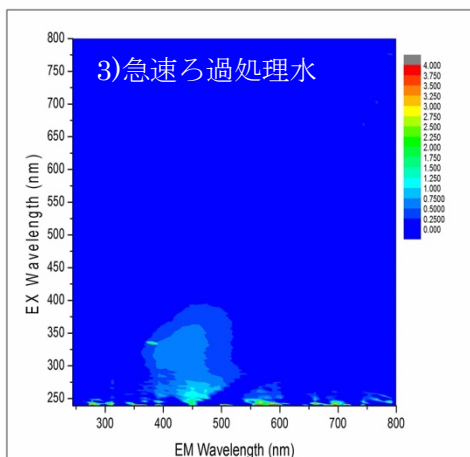
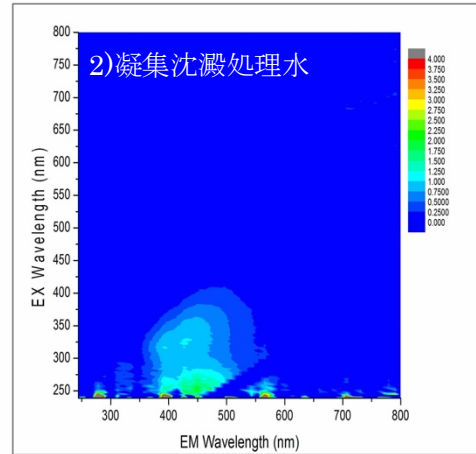
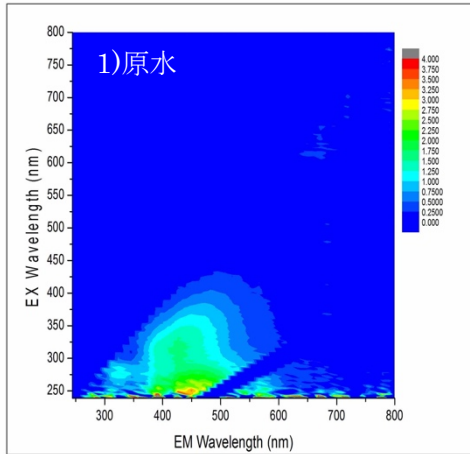


図2 各処理工程水の EEM データ

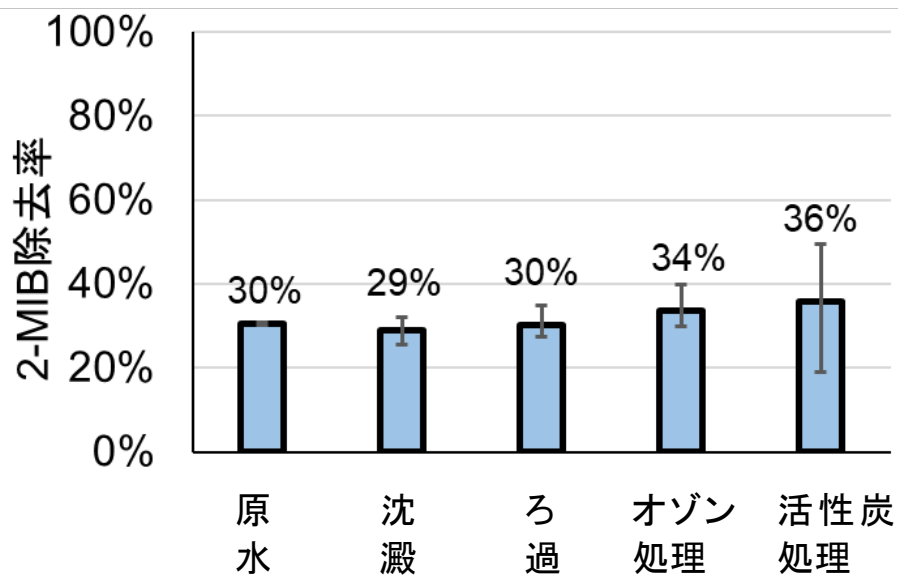


図3 各処理工程水に対する粉炭処理による 2-MIB 除去率