

VII 調 査 ・ 研 究

ハロ酢酸類の LC/MS/MS 試験法の検討

1 はじめに

ハロ酢酸類は、水中の有機物が浄水処理過程における塩素消毒によって生成する消毒副生成物の一つであり、水道法の水質基準項目に定められている(平成 15 年 5 月 30 日厚生労働省令第 101 号)。

平成 15 年時の告示法におけるそれぞれの基準値は、クロロ酢酸 (MCAA) が 0.02mg/L、ジクロロ酢酸 (DCAA) が 0.04mg/L、トリクロロ酢酸 (TCAA) が 0.2 mg/L と定められていた。しかし、平成 27 年 4 月には基準値が強化され、ジクロロ酢酸は 0.03mg/L 以下、トリクロロ酢酸も 0.03 mg/L 以下に改められた(平成 27 年 3 月 2 日 水質基準に関する省令の一部を改正する省令 (厚生労働省令第 29 号))。

ハロ酢酸類はこれまで、溶媒抽出—誘導体化—ガスクロマトグラフ—質量分析計による一斉分析法(別表第 17) (GC/MS 法) が告示法に示されていたが、平成 24 年 4 月に水道法の検査方法の一部が改正され、液体クロマトグラフ—質量分析計による一斉分析法(別表第 17 の 2) (LC/MS/MS 法) が告示法に追加された。

本市では、分析装置が安価 (LC/MS/MS は GC/MS の約 2.5 倍) である前者の GC/MS 試験法を採用しているが、前処理が複雑であることや誘導体化試薬として人体に悪影響を及ぼすおそれのあるジアゾメタンを使用することなどから、安全で簡易な分析法である液体クロマトグラフ—質量分析計による一斉分析法への切り替えが望まれる。

今回、ハロ酢酸類の LC/MS/MS 試験法の検討を行ったのでここに報告するもの。

2 方法

(1) 試験フロー

従来の GC/MS による一斉分析法の試験フローを図 1 に、今回検討した LC/MS/MS による一斉分析法の試験フローを図 2 に示す。

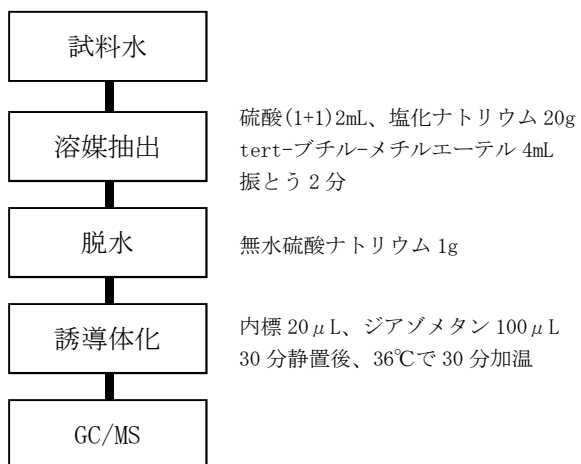


図 1 GC/MS の試験フロー

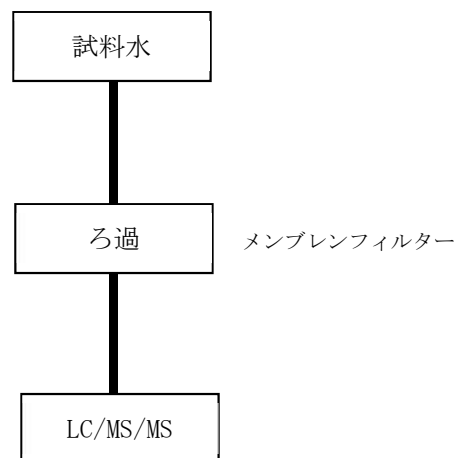


図 2 LC/MS/MS の試験フロー

(2) 試薬、標準液

ハロ酢酸混合標準原液 (1mg/mL) は、富士フィルム和光純薬製を用いた。メチルアルコール及びギ酸は、富士フィルム和光純薬製 LC/MS 分析用を用いた。

ハロ酢酸混合標準液 (10mg/L) は、ハロ酢酸標準原液 1mL をメスフラスコに分取し、メチルアルコールで 100mL に定容した。検量線に使用する標準液は、ハロ酢酸混合標準液をメスフラスコに段階的に採り、精製水で希釈し、2、5、10、20 μ g/L に調製した (濃度点の選定については、後述の 3 (2) 参照)。

(3) 機器、前処理方法、分析方法

分析に使用した機器及び測定条件を、表 1 に示した。前処理に使用するメンブレンフィルターは、東洋濾紙製 DISMIC-25CS (セルロースアセテート 0.20 μ m) を使用した (前処理方法の選定については、後述の 3 (1) 参照)。

表 1 LC/MS/MS の測定条件

LC/MS/MS	測定条件
装置	Agilent1260 Prime LC System Agilent6465B Ultivo Triple Quadrupole LC/MS system
カラム	GL Sciences InertSustain C18 HP(3.0mm×150mm、3 μ m)
移動相	A:0.1%ギ酸、B:メタノール
グラジエント条件	5%B/0min-(9.5min)-100%B
流速	0.4mL/min
カラム温度	40°C
注入量	30 μ L
イオン化法	AJS(Negative)
乾燥ガス温度、流量	250°C、10L/min
シースガス温度、流量	275°C、6L/min
フラグメンター電圧	50V
ノズル電圧	0V
MRM 条件	MCAA m/z=93>35(CE:11eV)、DCAA m/z=127>83(CE:7eV) TCAA m/z=117>35(CE:9eV)

(4) LC/MS/MS クロマトグラム

0.002mg/L に調製した標準試料の LC/MS/MS クロマトグラムを図 3 に示す。ピーク形状は良好な結果であった。

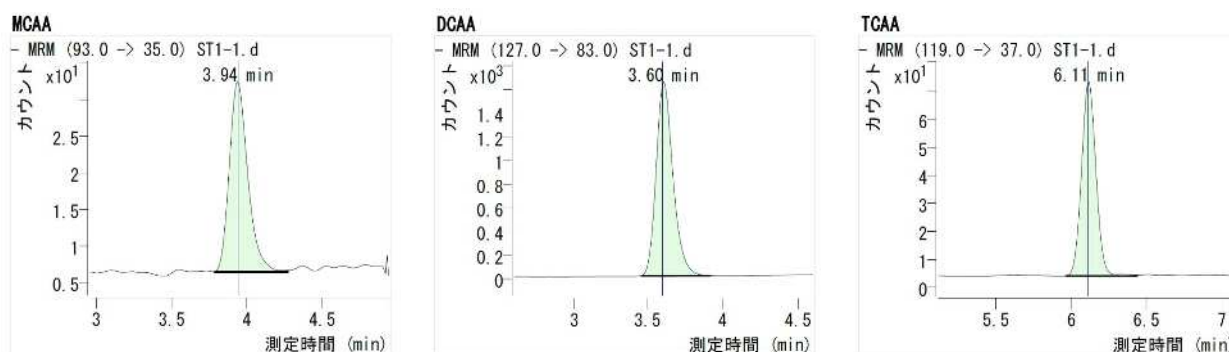


図 3 LC/MS/MS クロマトグラム

3 LC/MS/MS 分析条件の検討

(1) 前処理方法の検討

試料中の夾雑物（微粒子）が検出器に混入することによるハロ酢酸の検出強度への影響を抑制するため、前処理としてろ過を行うこととした。ろ過方法として、フィルターバイアルによる加圧ろ過と、メンブレンフィルターによる加圧ろ過の検討を実施した。0.002mg/L に調製した試料をフィルターバイアルとメンブレンフィルターを用いて加圧ろ過した後、1日に2併行、5日間試験した結果を表2に示す。なお、フィルターバイアルは Thomson 製スタンダードフィルターバイアル（PTFE 0.20 μ m）を、メンブレンフィルターは東洋濾紙製 DISMIC-25CS（セルロースアセテート 0.20 μ m）を使用した。

その結果、疎水性のフィルターバイアルは、水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン（以下「妥当性評価ガイドライン」という。）に基づく添加試料の評価目標に適合しなかった。親水性のメンブレンフィルターは、上記の評価目標を満たすため、本試験では前処理にメンブレンフィルターを使用することとした。

表2 前処理方法の比較

ハロ酢酸名	フィルターバイアル	メンブレンフィルター	目標	
クロロ酢酸	総平均値 (mg/L)	0.0016	0.0019	—
	真度 (%)	82	95	70~130
	併行精度 (RSD%)	6.1	0.0	≤ 20
	室内精度 (RSD%)	21.3	6.4	≤ 25
ジクロロ酢酸	総平均値 (mg/L)	0.0013	0.0017	—
	真度 (%)	67	85	70~130
	併行精度 (RSD%)	4.7	2.6	≤ 20
	室内精度 (RSD%)	28.4	2.8	≤ 25
トリクロロ酢酸	総平均値 (mg/L)	0.0014	0.0018	—
	真度 (%)	68	90	70~130
	併行精度 (RSD%)	6.6	3.1	≤ 20
	室内精度 (RSD%)	33.5	5.8	≤ 25

(2) 検量線の濃度点の設定について

各濃度（0.002~0.050mg/L）の標準試料を調製し、濃度と面積値を比較した結果を図4に示す。検量線は2次曲線状のカーブを描いており、従来のGC/MSによる一斉分析法の濃度範囲（0.002~0.030mg/L）では、直線回帰した際に低濃度域での誤差が大きくなることが懸念された。

そのため、各濃度（0.002~0.030mg/L）の試料を2日間試験し、検量線の濃度点を表3に示す条件で直線回帰した際の精度の違いを検証した（表4、5）。

その結果、変更前の検量線の濃度点では、ジクロロ酢酸及びトリクロロ酢酸の真度が、0.002mg/Lの濃度において83%と低く、妥当性評価ガイドラインに基づく添加試料の評価目標（80~120%）と比較して、良好とはいえない結果であった。

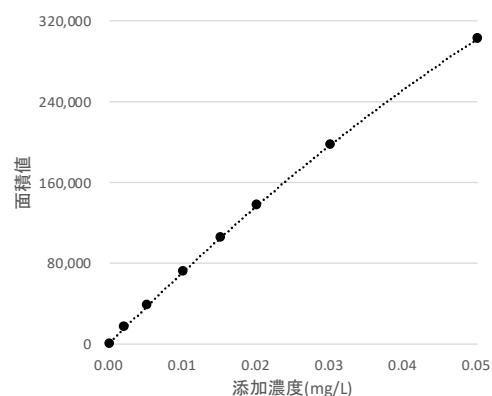


図4 検量線

一方、検量線の濃度点を低濃度側に変更した結果では、真度が95～102%と良好な結果が得られたため、本試験では後者の濃度点の設定を採用することとした。

なお、検量線の濃度点の上限を0.030mg/Lから0.020mg/Lに引き下げたことにより、試料水中のハロ酢酸の濃度が0.020mg/Lを超えていた場合には希釈して再測定を行う必要があるが、直近の試験結果において、当該濃度が0.020mg/Lを超えた事例は極めて少ないため、影響は軽微である(表6)。

表3 検量線の濃度条件

標準	濃度(mg/L)	
	変更前	変更後
ST1	0.002	0.002
ST2	0.005	0.005
ST3	0.015	0.010
ST4	0.030	0.020

表4 検量線の評価(変更前)

ハロ酢酸名		添加濃度(mg/L)					
		0.002	0.005	0.010	0.015	0.020	0.030
クロロ酢酸	平均値(mg/L)	0.0019	0.0050	0.0100	0.0153	0.0202	0.0299
	真度(%)	93	99	100	102	101	100
ジクロロ酢酸	平均値(mg/L)	0.0017	0.0051	0.0102	0.0157	0.0205	0.0297
	真度(%)	83	101	102	104	103	99
トリクロロ酢酸	平均値(mg/L)	0.0017	0.0051	0.0103	0.0156	0.0206	0.0297
	真度(%)	83	101	103	104	103	99

表5 検量線の評価(変更後)

ハロ酢酸名		添加濃度(mg/L)					
		0.002	0.005	0.010	0.015	0.020	0.030
クロロ酢酸	平均値(mg/L)	0.0020	0.0051	0.0100	0.0153	0.0200	—
	真度(%)	98	101	100	102	100	—
ジクロロ酢酸	平均値(mg/L)	0.0019	0.0051	0.0101	0.0153	0.0199	—
	真度(%)	95	102	101	102	100	—
トリクロロ酢酸	平均値(mg/L)	0.0019	0.0051	0.0101	0.0152	0.0199	—
	真度(%)	95	102	101	101	100	—

表6 ハロ酢酸濃度が0.020mg/Lを超えた検体数

ハロ酢酸名	H30年度	R1年度	R2年度	R3(4-12月)
クロロ酢酸	0(422)	0(423)	0(426)	0(318)
ジクロロ酢酸	0(422)	0(423)	0(426)	0(318)
トリクロロ酢酸	1(422)	1(423)	5(426)	1(318)

※()内は総検体数

4 妥当性評価試験

(1) 検量線の評価

妥当性評価ガイドラインに基づく検量線の妥当性評価試験の結果とそのときの検量線を示す(図5、表7)。検量線は十分な直線性が得られ、検量線の各濃度点における真度、精度及びキャリアオーバーのいずれも妥当性評価ガイドラインの目標を満たしていた。

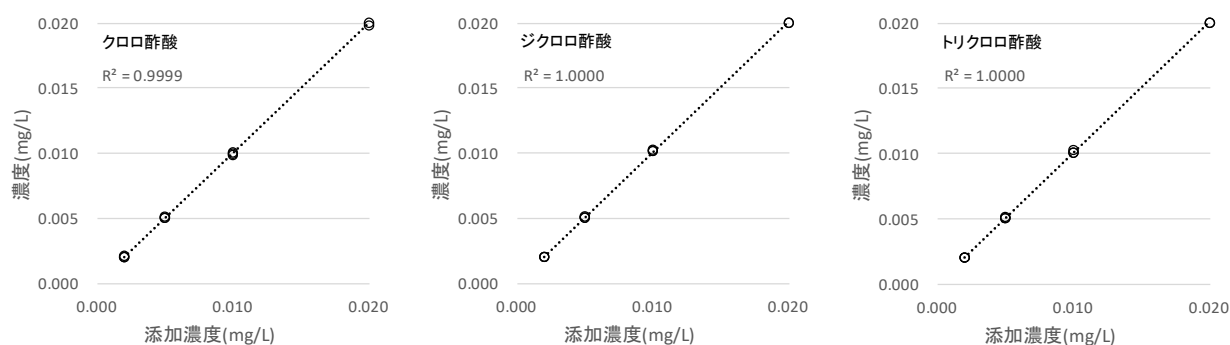


図5 妥当性評価試験の検量線

表7 検量線の妥当性評価試験の結果

ハロ酢酸名		濃度点 (mg/L)				目標
		0.002	0.005	0.010	0.020	
クロロ酢酸	平均值 (mg/L)	0.0020	0.0050	0.0099	0.0200	—
	真度 (%)	102	101	99	100	80~120
	相対標準偏差 (RSD%)	2.8	1.1	1.0	1.3	≤20
	キャリーオーバー (%)			0.6		<100
ジクロロ酢酸	平均值 (mg/L)	0.0020	0.0050	0.0101	0.0201	—
	真度 (%)	100	101	101	101	80~120
	相対標準偏差 (RSD%)	0.0	1.1	0.6	0.9	≤20
	キャリーオーバー (%)			0.1		<100
トリクロロ酢酸	平均值 (mg/L)	0.0020	0.0050	0.0101	0.0202	—
	真度 (%)	100	101	101	101	80~120
	相対標準偏差 (RSD%)	0.0	1.1	1.1	1.4	≤20
	キャリーオーバー (%)			0.2		<100

(2) 添加試料の評価

精製水にハロ酢酸を添加した試料の妥当性評価試験の結果を表8に示す。真度及び併行精度のいずれも妥当性評価ガイドラインの目標を満たしていた。

表8 添加試料の妥当性評価試験の結果

ハロ酢酸名	試験結果	目標	
クロロ酢酸	総平均值 (mg/L)	0.0021	—
	真度 (%)	103	70~130
	併行精度 (RSD%)	1.5	≤20
	室内精度 (RSD%)	6.1	≤25
ジクロロ酢酸	総平均值 (mg/L)	0.0020	—
	真度 (%)	99	70~130
	併行精度 (RSD%)	3.2	≤20
	室内精度 (RSD%)	4.8	≤25
トリクロロ酢酸	総平均值 (mg/L)	0.0020	—
	真度 (%)	102	70~130
	併行精度 (RSD%)	1.6	≤20
	室内精度 (RSD%)	2.5	≤25

5 実試料での検証

給水栓等の試料について、同一の試料を GC/MS と LC/MS/MS でそれぞれ測定したところ、ほぼ同等の結果が得られた（表 9）。

表 9 実試料の試験の結果

ハロ酢酸名		GC/MS	LC/MS/MS	濃度差 (mg/L)	誤差 (%)
クロロ酢酸	全測定地点	<0.0020	<0.0020	—	—
	a	<0.0020	<0.0020	—	—
	b	0.0020	0.0020	0	0
	c	0.0049	0.0055	0.0006	12.2
ジクロロ酢酸	d	0.0071	0.0077	0.0006	8.5
	a	<0.0020	<0.0020	—	—
	b	<0.0020	<0.0020	—	—
	c	0.0042	0.0045	0.0003	7.1
トリクロロ酢酸	d	0.0080	0.0083	0.0003	3.8

6 LC/MS/MS による一斉分析法導入の効果

今回検討したハロ酢酸類の LC/MS/MS による一斉分析法を導入した場合における試験時間の削減効果を表 10 に示す。なお、試験時間は 20 検体を試験した場合を想定して試算した。

その結果、LC/MS/MS による一斉分析法の導入により、前処理にかかる時間が約 5 時間から約 1 時間に短縮しており、複雑な前処理の工数削減・短縮が見込める。また、総試験時間についても大幅な短縮が見込める。

表 10 GC/MS と LC/MS/MS の試験時間の比較

工程	GC/MS	LC/MS/MS
調製	標準液、内標の調製	標準液、移動相の調製 ろ過
前処理	ジアゾメタンの調製	
	溶媒抽出、脱水	
	誘導體化	
測定	GC/MS (30 分×28 回)	LC/MS/MS (16 分×32 回)
データ解析	データ解析	データ解析
洗浄	試験器具の洗浄	試験器具の洗浄
総試験時間	約 21 時間	約 11 時間

7 まとめ

今回、ハロ酢酸類の LC/MS/MS による一斉分析法を検討した結果、適切な分析条件の設定を行うことができた。この結果、GC/MS 法から LC/MS/MS 法へ切り替えることで、前処理に要する時間を大幅に削減することができた。

令和3年度搬入の高機能活性炭の吸着除去試験結果について

1 目的

今年度使用するドライ高機能炭（ダイネンコール PDH）のかび臭物質吸着除去能を確認するため、ドライ一般炭（ゼオコール PD）との比較や H30 年度から実施している高機能炭との性能比較も行った。

参考までに、今年度の伊佐座取水場での活性炭注入とかび臭濃度測定の実績事例から求められた実質効果としての最低活性炭注入率（概算）を求め、今回の試験結果との比較検討も行った。

2 試料水と方法

試験に供した試料水は前日 6/23 に伊佐座導水渠から採水したものをを用いた。なお、そのかび臭物質濃度は、ジェオスミン 3 ng/L、2-MIB 2 ng/L と本試験に差し支えない低濃度であった。

試験方法は、直前にかび臭標準物質を添加して 100 ng/L 及び 300 ng/L に濃度調製し、ビーカー内で試供活性炭と 1 時間攪拌接触させ、かび臭物質の吸着除去能を試験した。

参考までに E260 も測定し、一般有機物の吸着除去能についても試験した。

詳細は、H30 年度から実施している既報による。

試供活性炭：（ドライ一般炭）ゼオコール PD

（ドライ高機能炭）ダイネンコール PDH

①R3. 4. 1、②R3. 4. 30 搬入の 2 ロット

活性炭注入率：100ng/L 系 0、5、10、15、20、25 mg/L

300ng/L 系 0、2.5、5、10、15、20 mg/L

活性炭接触時間：1 時間

試験水温：100ng/L 系、300ng/L 系 共に 25°C

3 結果と考察

3-1 活性炭注入率と E260

活性炭注入率と E260 の関係、E260（対数）の関係を以下に示す（図 1、図 2）。

E260 は、有機物指標（2 重結合を有し、塩素と反応し消毒副生成物の起因となりやすい有機物質）の一つとされているものである。

活性炭の有機物除去により、活性炭注入率と残留 E260 には負の相関があり、特に図 2 の残留 E260（対数）との相関は、良好な直線関係にあり、相関係数 R も 0.99 以上のものであった。

ドライ一般炭のゼオコール PD とドライ高機能炭のダイネンコールとの有機物除去能には大きな差があった。

また、ドライ高機能炭のダイネンコール PDH の①R3. 4. 1、②R3. 4. 30 搬入の 2 ロットを試験したが、測定値はどれもほぼ同値であり、ロット差はほぼ無かった。

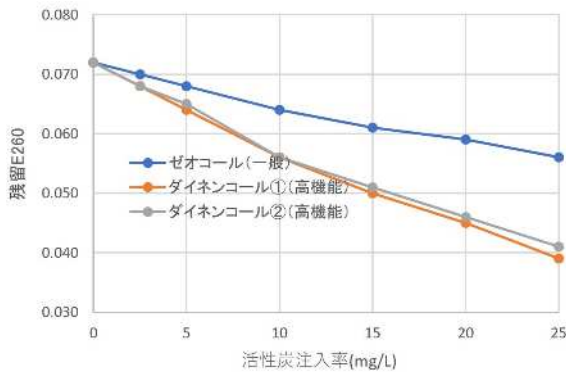


図 1 活性炭注入率と残留 E260 関係

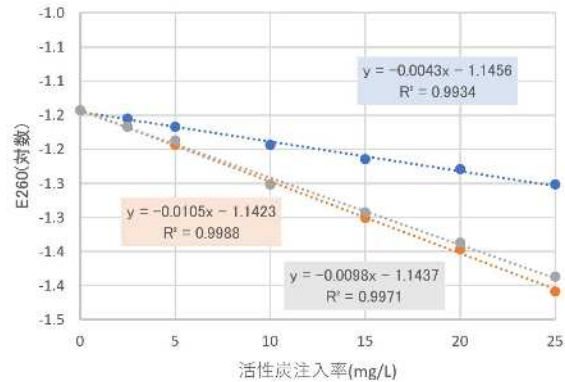


図 2 活性炭注入率と残留 E260(対数)

3-2 活性炭注入率と残存かび臭物質濃度

活性炭注入率と残存ジェオスミン濃度及び残存 2-MIB 濃度の関係を以下にそれぞれ示す(図 3 及び 4)。また、活性炭注入率とかび臭物質除去率の関係をそれぞれ以下に示す(図 5 及び 6)。なお、活性炭注入率 0mg/L の初期濃度 300ng/L の残留かび臭物質濃度は、測定限界を超えた高濃度のため、測定値ではなく初期濃度 300ng/L を採用した。

3-1 の E260 と同様に、ドライ高機能炭のダイネンコール PDH の 2 ロットを試験したが、測定値はどれもほぼ同値であり、ロット差はほぼ無かった。

図 5、図 6 の関係図から、かび臭物質の初期濃度 100ng/L と 300ng/L と大きく異なっても、活性炭注入率に対するその除去率はほぼ同値となった。

50%除去するために、ドライ高機能炭のダイネンコールは、ジェオスミンではおよそ 2.5mg/L、2-MIB ではおよそ 5mg/L 必要となる。一方、ドライ一般炭のゼオコール PD では、ジェオスミンではおよそ 5mg/L、2-MIB ではおよそ 12mg/L 必要であった。ドライ一般炭のゼオコール PD は、ドライ高機能炭のダイネンコールの 2 倍量以上必要となり、その吸着除去能には大きな差があった。

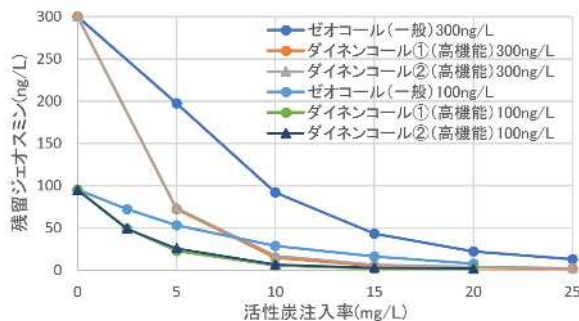


図 3 活性炭注入率と残存ジェオスミンの関係

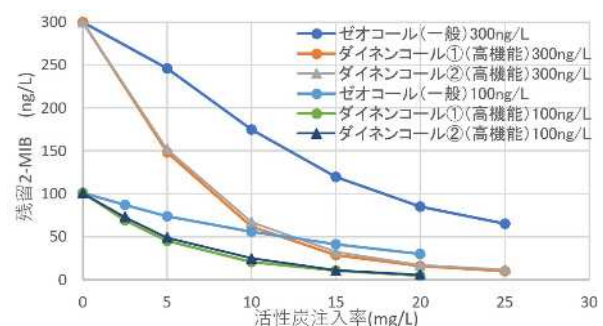


図 4 活性炭注入率と残存 2-MIB の関係

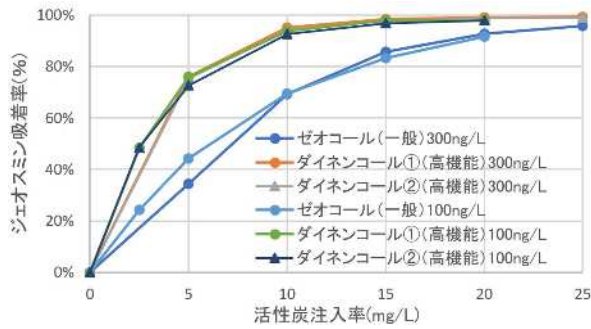


図5 活性炭注入率とジェオスミン除去率

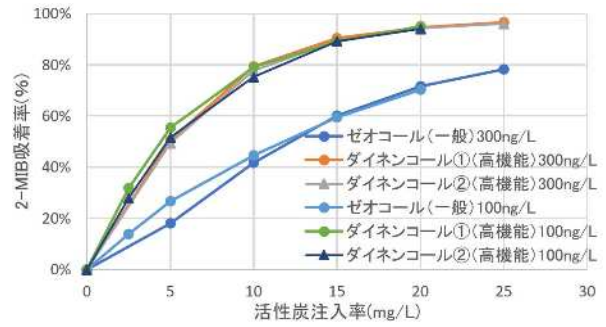


図6 活性炭注入率と2-MIB 除去率

3-3 活性炭注入率と残留かび臭物質濃度（対数）

活性炭注入率と残留かび臭物質濃度（対数）との関係を以下に示す（図7、図8、図9、図10）。なお、高機能炭のダイネンコールPDHの試験において、吸着除去能が高すぎて、残留かび臭物質濃度と相関がとれなかった、ジェオスミンでは活性炭注入率20mg/L以上、2-MIBでは25mg/Lの試験値は不採用とした。

全ての残留かび臭物質濃度（対数）との相関関係から、負の良好な回帰直線が得られ、その相関係数Rも0.99以上のものであった。

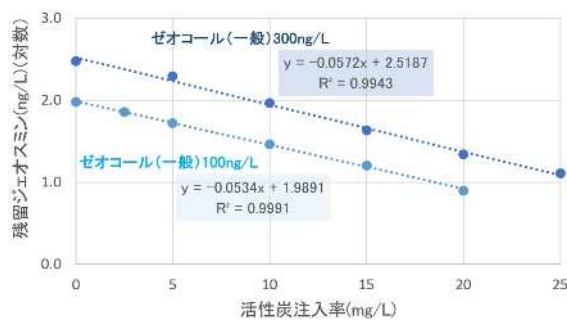


図7 活性炭注入率と残留ジェオスミン濃度（対数）
ゼオコールPD（一般炭）

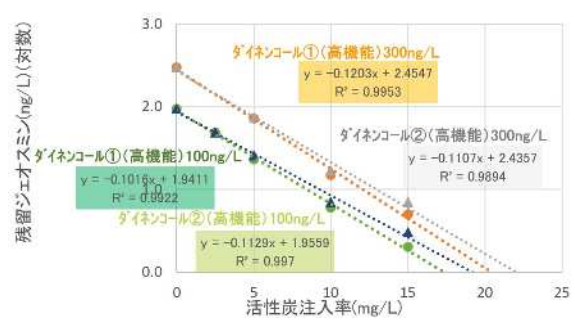


図8 活性炭注入率と残留ジェオスミン濃度（対数）
ダイネンコールPDH（高機能炭）

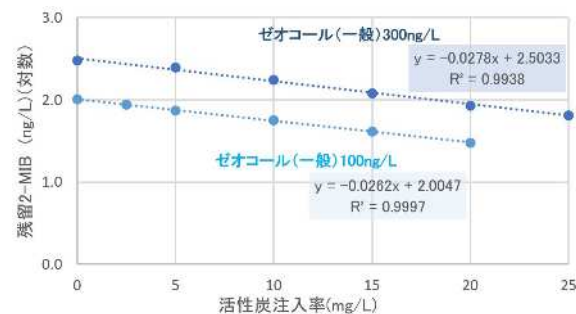


図9 活性炭注入率と残留2-MIB濃度（対数）
ゼオコールPD（一般炭）

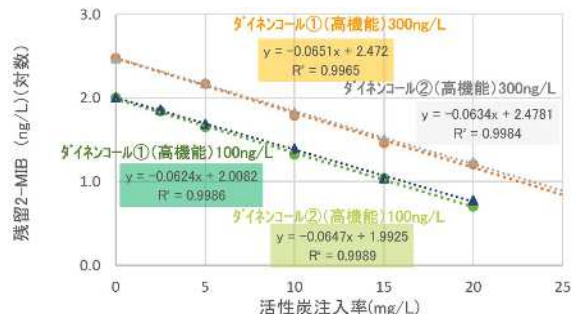


図10 活性炭注入率と残留2-MIB濃度（対数）
ダイネンコールPDH（高機能炭）

3-4 活性炭注入率予測式

3-3 活性炭注入率と残留かび臭物質濃度（対数）の関係図（図7、図8、図9、図10）で得られた各回帰直線の傾きとその相関係数Rを以下に示す（表1、表2）。

ここで、各回帰直線の関係式から活性炭注入率の予測式を導いた（表3、表4）。

表 1 活性炭注入率と残存ジェオスミン濃度の関係式(傾き、相関係数)

	初期濃度 (ng/L)	傾き	相関係数 R
ゼオコール PD (一般炭)	100	-0.053	1.000
	300	-0.057	0.997
平均	-	-0.055	0.998
ダイネンコール PDH (高機能炭)	100	-0.113	0.999
	300	-0.120	0.998
	100	-0.102	0.996
	300	-0.111	0.985
平均	-	-0.111	0.997

表 2 活性炭注入率と残存 2-MIB 濃度の関係式(傾き、相関係数)

	初期濃度 (ng/L)	傾き	相関係数 R
ゼオコール PD (一般炭)	100	-0.026	1.000
	300	-0.028	0.997
平均	-	-0.027	0.998
ダイネンコール PDH (高機能炭)	100	-0.065	0.999
	300	-0.065	0.998
	100	-0.062	0.999
	300	-0.063	0.999
平均	-	-0.064	0.999

表 3 活性炭注入率予測式(ジェオスミン)

活性炭	注入率予測式(ジェオスミン)
ゼオコール PD (一般炭)	活性炭注入率(mg/L) = (log[初期濃度] - log[目標濃度]) / 0.055 活性炭注入率(mg/L) = (log[初期濃度] / [目標濃度]) / 0.055
ダイネンコール PDH (高機能炭)	活性炭注入率(mg/L) = (log[初期濃度] - log[目標濃度]) / 0.111 活性炭注入率(mg/L) = (log[初期濃度] / [目標濃度]) / 0.111

表 4 活性炭注入率予測式(2-MIB)

活性炭	注入率予測式(2-MIB)
ゼオコール PD (一般炭)	活性炭注入率(mg/L) = (log[初期濃度] - log[目標濃度]) / 0.027 活性炭注入率(mg/L) = (log[初期濃度] / [目標濃度]) / 0.027
ダイネンコール PDH (高機能炭)	活性炭注入率(mg/L) = (log[初期濃度] - log[目標濃度]) / 0.064 活性炭注入率(mg/L) = (log[初期濃度] / [目標濃度]) / 0.064

表 3、表 4 の活性炭注入率予測式から算出された、初期濃度/目標濃度における活性炭注入率を以下に示す(表 5)。

表 5 算出活性炭注入率 (単位 mg/L)

初期濃度/目標濃度		2	3	4	5	10
ゼオコール PD (一般炭)	ジェオスミン	5.5	8.7	11	13	18
	2-MIB	11	18	22	26	37
ダイネンコール PDH (高機能炭)	ジェオスミン	2.7	4.3	5.4	6.3	9.0
	2-MIB	4.7	7.5	9.4	11	16

ドライ高機能炭のダイネンコールの活性炭注入率は、ドライ一般炭のゼオコール PD に対して、ジェオスミンで 1/2 倍、2-MIB で 1/2.4 倍となり、使用量の大きな削減効果が見込まれた。

3-5 H30 年度からの活性炭吸着除去試験の結果

これまでに試験した活性炭の傾きと高性能炭/一般炭の傾きの比率を以下に示す(表 6)。

高性能炭の評価の対象として、一般炭のゼオコール PD を毎回試験してきた。今回の高性能炭であるゼオコール PDH は、高性能炭/一般炭の傾き比率 (ジェオスミンで平均 2.0、2-MIB で 2.4) は、この 4 年間の試験で 2 番目に高く、この 2 ロット間の差も殆どない。その品質として、吸着除去能は概ね高いと評価できるものであった。

表 6 回帰直線の傾きと高性能炭/一般炭の傾き比率

試験年月	活性炭銘柄	傾き:GEO	(高/一)比:GEO	傾き:2-MIB	(高/一)比:2-MIB
H31.2	白鷺(高)	-0.083	1.7	-0.049	1.7
	ゼオコール PDH(高性能)	-0.133	2.7	-0.082	2.8
	ゼオコール PD(一般)	-0.050	-	-0.029	-
R1.7	白鷺(高性能)	-0.051	1.0	-0.027	0.93
	ゼオコール PD(一般)①	-0.036	-	-0.029	-
	ゼオコール PD(一般)②	-0.052	-	-0.019	-
R1.8	白鷺(高性能)	-0.135	1.9	-0.075	1.6
	ゼオコール PD(一般)	-0.073	-	-0.048	-
R2.8	ゼオコール PDH(高性能)	-0.081	1.1	-0.046	1.1
	ゼオコール PD(一般)	-0.077	-	-0.041	-
R3.6	ダイネンコールPDH(高性能)①	-0.117	2.1	-0.065	2.4
	ダイネンコールPDH(高性能)②	-0.107	1.9	-0.063	2.4
	ゼオコール PD(一般)	-0.055	-	-0.027	-
参考	ゼオコール PD(一般) 平均 CV%	-0.057 27%		-0.032 33%	

しかしながら、対象試験のゼオコール PD の試験値の CV% (n=6) はジェオスミンで 27%、2-MIB で 33%と信頼性に欠けるものであった。

水温、製品ロット差に関する要因や試料の水質 (溶質組成) に由来する要因等、一連の実験では一定の条件としてのコントロールに困難な要素を伴う。これらの複数の要因により、高品質炭と一般炭の吸着能に高低差が生じ、実験毎の吸着能は幅を持つものとなっている。

また、ピーカーレベルでのバッチ試験を繰り返してきた一連の結果には、前述のように様々な要因により活性炭注入率予測式の係数にはばらつきが認められ、最大最小間に 2 倍以上の差があるため、現段階で予測式 (係数) は、あくまでも参考値としたい。

4 今年度の活性炭注入実績と今回試験結果

参考までに、今年度の活性炭注入し、伊佐座導水渠と原水または伊佐座 (流量計測室) のかび臭測定しているものを表 7 に纏めた。3-4 で求めたドライ高性能炭のダイネンコールの活性炭注入率の予測式を下に、表 7 の事例の最低活性炭注入率 (概算) を求めた (表 8)。

なお、活性炭注入率はモニター値であり、かび濃度の測定値も本試験目的で測定していないものであり、信頼性に疑念が残るものであったが、概況把握のために採用した。

表 7 令和 3 年度の活性炭注入時のかび臭濃度実績

月日	伊佐座 導水渠 水温℃	伊佐座導水渠		伊佐座流量計測室		原水		カ丸流量計測室		活性炭 注入率 mg/L	原水量 m3/時		
		ジエオスミン	2-MIB	ジエオスミン	2-MIB	ジエオスミン	2-MIB	ジエオスミン	2-MIB		伊佐座	カ丸	総量
4月28日	19.3	12	10			<1	<1			10	2,300	2,100	4,400
5月3日	16.7	4	24			<1	4			10	2,200	2,000	4,200
5月6日	17.9	3	5			<1	1			9	2,200	2,100	4,300
5月12日	20.1	2	4			<1	2			5	4,700	980	5,680
7月23日	28.6	8	30			<1	2	2	5	21	2,800	1,200	4,000
7月27日	29.0	7	48			<1	2			22	2,700	1,300	4,000
7月28日	29.9	7	32	<1	1					21	2,700	1,300	4,000
7月28日	29.9	7	32	<1	3					21	2,700	1,800	4,500
7月29日	32.3	26	74	<1	1					21	2,700	1,800	4,500
※8月3日	29.0	13	5	<1	<1					19	2,700	660	3,360
※8月4日	29.0	12	4			<1	<1			18	2,800	660	3,460
※8月6日	30.8	22	15	<1	<1					18	2,700	860	3,560
※8月10日	25.8	5	6			<1	<1			17	2,600	920	3,520
※10月5日	25.1	7	17	<1	2					12	900	2,800	3,700
10月6日	25.5	8	34			<1	1			9	980	2,800	3,780

※使用活性炭はドライ一般炭のダイネンコール PD ※印が無いものはドライ高機能炭のダイネンコール PDH

表 8 令和 3 年度の活性炭注入時のかび臭濃度実績

月日	伊佐座 導水渠 水温℃	設定初期濃度 (伊佐座導水渠)		設定目標濃度※ (伊佐座流量計測室、原水)		予測式からの 最低活性炭注入率		活性炭注入率 (モニター値) mg/L	計算値 活性炭 接触時間
		ジエオスミン	2-MIB	ジエオスミン	2-MIB	ジエオスミン	2-MIB		
4月28日	19.3	12	10	1	1	10	16	10	2h
5月3日	16.7	4	24	1	8	5	7	10	2h
5月6日	17.9	3	5	1	2	4	6	9	2h
5月12日	20.1	2	4	1	2	3	5	5	1h
7月23日	28.6	8	30	1	1	8	23	21	2h
7月27日	29.0	7	48	1	3	8	19	22	2h
7月28日	29.9	7	32	1	1	8	24	21	2h
7月28日	29.9	7	32	1	3	8	16	21	2h
7月29日	32.3	26	74	1	1	13	29	21	2h
※8月3日	29.0	13	5	1	1	10	11	19	2h
※8月4日	29.0	12	4	1	1	10	9	18	2h
※8月6日	30.8	22	15	1	1	12	18	18	2h
※8月10日	25.8	5	6	1	1	6	12	17	2h
※10月5日	25.1	7	17	1	2	8	15	12	2h+α
10月6日	25.5	8	34	1	4	8	15	9	2h+α

※設定目標濃度は、<1 のものは 1 とした。原則、伊佐座流量計測室濃度を採用し、第 2 として原水の伊佐座濃度(取水割合から換算値)を採用した。7月23日はカ丸でかび臭が検出したため、伊佐座単独濃度に換算した値を採用した。

3-4 のドライ高機能炭のダイネンコール PDH 予測式に表 8 の初期濃度と目標濃度を設定し実質の最低活性炭注入率を算出した。

その結果、特に 2-MIB 吸着除去において、予測値からの最低活性炭注入率(概算)はモニター値の活性炭注入率を上回る事例(6例/15例)があった。その中でも10月5日の事例は、高機能炭よりも性能が劣るとされているドライ一般炭のダイネンコール PD の事例であった。

モニター値の活性炭注入率を上回った事例は、接触時間が設定 1 時間の 2 倍であり(表 8 参照)、また 4 月 28 日を除いた事例はどれも試験を実施した水温 25℃よりも高水温であった。これらが活性炭の効果を上げた要因と推測する。

今回、モニター値の信頼性や試験値など信頼性には疑念が残るものの、実地において試験値よりも大きな効果を発揮している事例があることを確認できた。同時に、試験値によ

る活性炭の吸着除去の予測の困難さも示された。

5 まとめ

今回、ドライ高機能炭のダイネンコール PDH について、活性炭注入率の予測式を求めた(3-4 参照)。また、H30 年度からの一連の試験から、この 4 年間で吸着除去能は 2 番目に高い高機能炭で、この 2 ロット間の差も殆どない。その品質として、吸着除去能は概ね高いと評価できるものであった。

今年度の伊佐座活性炭注入時のかび臭測定の結果と今回の予測式を用いて、実地のかび臭吸着除去率(概算)を実際の活性炭注入率モニター値を比較したところ、実地において試験値よりも大きな効果を発揮している事例があることを確認できた。同時に、試験値による活性炭の吸着除去の予測の困難さも示された。

H30 年度から実施した実験において、一部を除いて吸着除去能は「高機能炭>一般炭」である。一方で、ピーカーレベルでのバッチ試験を繰り返してきた一連の結果には、様々な要因により活性炭注入率予測式の係数にはばらつきが認められ、最大最小間に 2 倍以上の差があるため、現段階で予測式(係数)はあくまでも参考値扱いとしたい。

今後は、試験室内で活性炭吸着除去への水温や接触時間の影響などの試験を行い、活性炭注入率の予測式を実用化に向けての検証をすすめていきたい。

立花配水池（用水供給）における THM 予測式の検証結果

1 はじめに

本市水道用水供給事業は、平成 21 年 11 月 5 日に「北部福岡緊急連絡管事業の実施に関する覚書に基づく確認書」を締結し、平成 23 年度から供用を開始した。供用開始にあたり、平成 22 年 2 月 22 日付け北九水浄第 189 号「北九州市水道用水供給事業の水質管理目標について」にて、責任分界点における水質管理目標値を定めている（表 1）。

表 1 北九州市水道用水供給事業 責任分界点における水質管理目標値

項目	水質管理目標値	【参考】本城浄水管理目標値
色度	2.0 度以下	2.0 度以下
濁度	1.0 度以下	0.1 度以下 (ろ水)
遊離残留塩素	0.2 mg/L 以上 0.9 mg/L 以下	-
総トリハロメタン	0.040 mg/L 以下*	0.020 mg/L 以下

※ 日量 2 万立方メートルまでは 0.050 mg/L 以下

この中で最も厳しい項目は総トリハロメタン（以下、「THM」と称する。）の 0.040 mg/L 以下（水質基準：0.1 mg/L 以下）となっており、最遠の立花配水池における濃度監視が最重要課題であった。そのため、平成 23 年度以降、垂見調整池（～平成 29 年度）、飯盛山追塩設備（～令和 2 年度）及び立花配水池にて監視を実施している。

また、平成 23 年度の実測値に基づき、平成 24 年度に THM 予測式を作成し、適宜、係数の微調整を行いながら、予測値を参考に活性炭を注入してきた。さらに、令和元年度に予測式の大規模な見直しを実施したところである。

今回、令和 3 年度夏季（5～10 月）における予測式の検証を行ったので、ここに報告するものである。結果としては、予測値と実測値の相関係数（R）が 0.90 と良好であった。一方で、差を比較すると、予測値より実測値の方が最大 0.005mg/L 大きくなることもあり、引き続きデータを収集し、改善する必要があることがわかった。

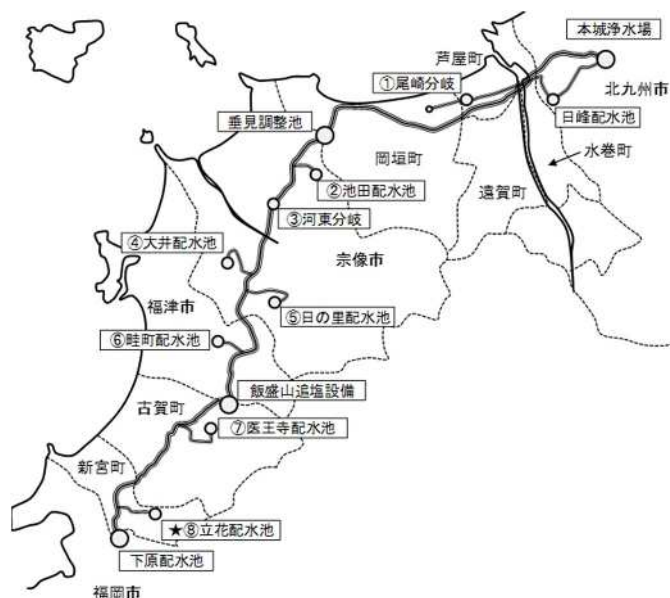


図 1. 用水供給配水池位置図

2 THM 予測式について

THM 予測式は以下の式を用いた。令和元年度の見直しは、係数 a~d について平成 30 年度から令和元年度までのデータを使用して行った（これまでは平成 23 年度のデータにて係数を決定。予測式見直しの詳細検討内容は添付資料『予測式の見直しに関して (R2. 3. 10)』を参考のこと）。

$$THM = a \times E_{260}^b \times WT^c \times T^d \times 10^{-3} + THM_0$$

E_{260} : 本城浄水 E_{260}
 WT : 本城浄水水温
 T : 滞留日数
 THM_0 : 本城浄水 THM

3 令和 3 年度の立花配水池における THM 濃度

図 2 に、令和 3 年度の立花配水池における THM 濃度並びに本城浄水場水質（水温、THM 濃度）及び活性炭注入率を示す（活性炭注入率以外は、水質試験所における実測値）。5 月の連休以降、活性炭注入率を 5mg/L で定率注入していたため本城浄水 THM 濃度には大きな変動がないものの、浄水水温の上昇に伴い徐々に立花到着時 THM 濃度の上昇がみられた。そのため、6 月以降、段階的に活性炭注入率を増加（最大 17 mg/L）し管理目標値以下に制御している。6 月中旬から 7 月中旬にかけて、活性炭注入率を増加していくと立花到着時 THM 濃度は低下したが、注入率を 13mg/L の定率注入に変更したところ再び上昇がみられた。8 月中旬以降、徐々に水温も下がりはじめ立花到着時 THM 濃度も低下した。

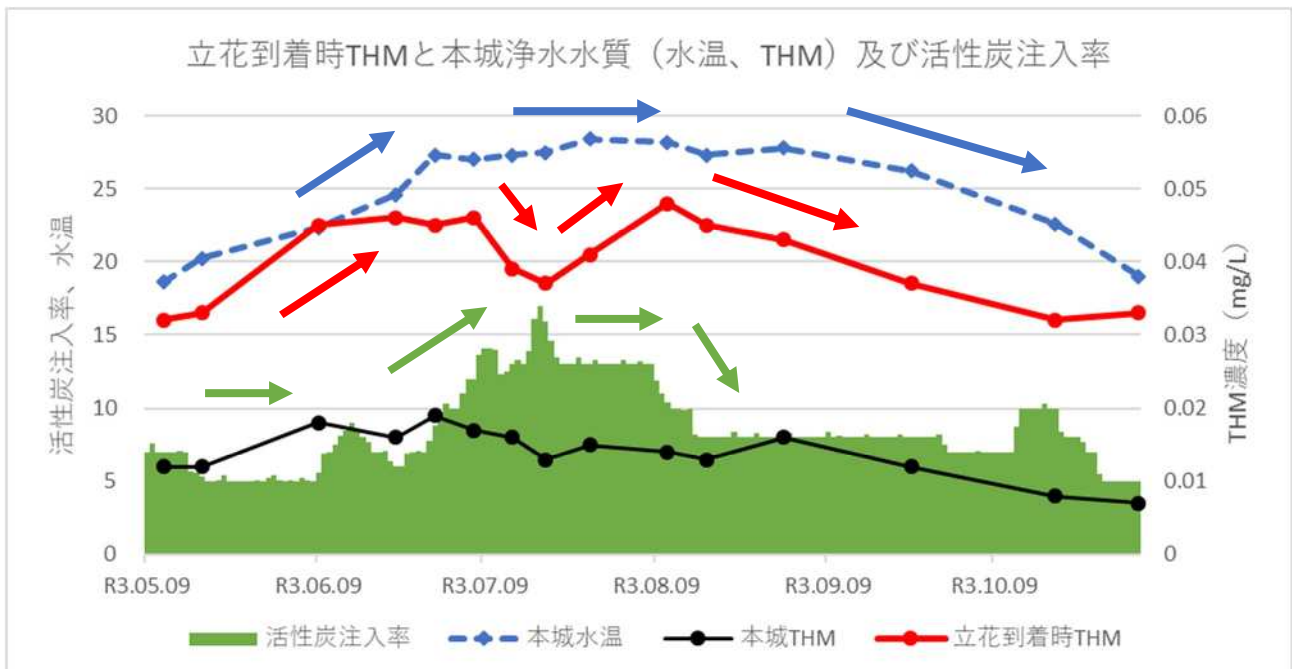


図 2. 立花配水池における THM 濃度と本城浄水場水質

4 実測値と予測値の比較

図3に予測式から算出された予測値と実測値の関係を示す。直線近似したところ、傾き 0.85、切片 0.007、相関係数 (R) 0.90 となり、良好な結果が得られた。一方で、予測値よりも実測値が最大 0.005mg/L 大きくなることもあり、引き続きデータの収集及び予測式の補正が必要である。

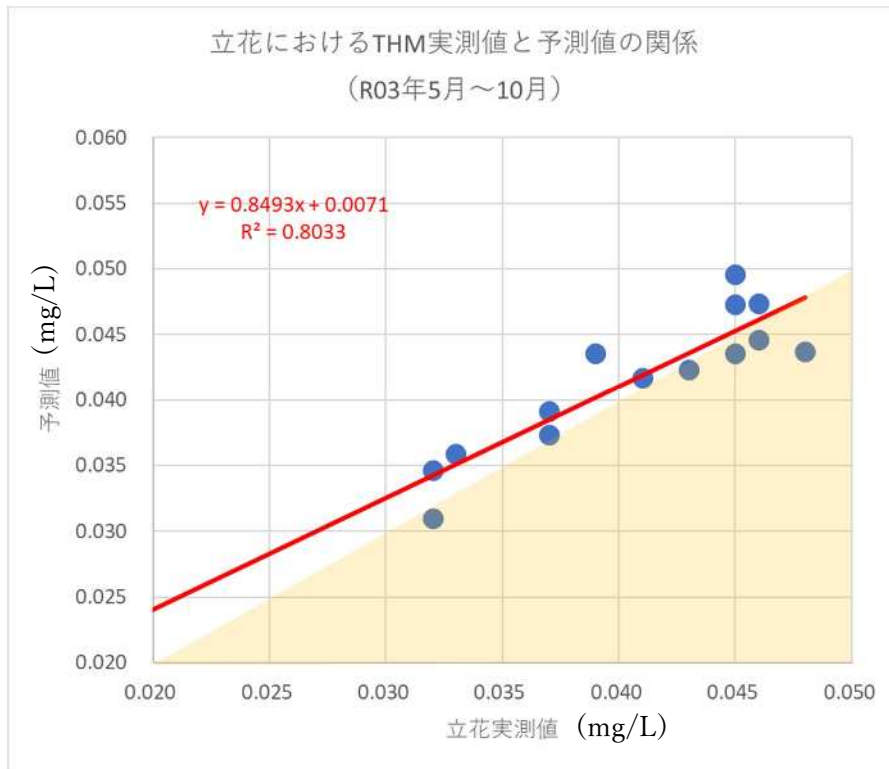


図3. 立花における THM 濃度 (実測値 vs 予測値)

5 本城浄水水温及び E260 による立花 THM 濃度の試算

予測式のうち、滞留日数及び本城浄水 E260 を固定し立花 THM 濃度の試算を行った (表1)。この結果、水温 2℃上昇につき約 0.002、E260 が 0.01 上昇につき約 0.015 上昇することがわかる。また 30℃で立花 THM 濃度を管理目標値以下に制御する場合、本城浄水 E260 は 0.016 以下で監視する必要がある。

表1. 立花 THM 濃度の試算結果 (単位 mg/L)

本城浄水 E260	水温 (°C)			
	24.0	26.0	28.0	30.0
0.010	0.036	0.038	0.039	0.040
0.012	0.039	0.041	0.042	0.043
0.014	0.042	0.044	0.045	0.047
0.016	0.045	0.046	0.048	0.050
0.018	0.047	0.049	0.051	0.053
0.020	0.050	0.052	0.054	0.055

※滞留日数：5日、本城浄水 THM：0.014mg/L