

(24) 水源におけるかび臭の発生と浄水処理過程でのその除去

OCCURRENCE OF MUSTY ODOR COMPOUNDS IN RAW WATER
SOURCE AND THEIR REMOVAL BY WATER TREATMENT PROCESSES

藤原 啓 助*, 菱田 洋 祐*
Keisuke FUJIIWARA, Yosuke HISHIDA

ABSTRACTS ; Lake Biwa, the raw water source of the Osaka municipal water works, has been suffered from the musty odor occurrence for the past seven years. The causative compounds have been identified 2-methylisoborneol (2-MIB) and geosmin. The maximum concentration of 2-MIB and geosmin detected so far at the outlet of lake Biwa was 313 ng/l and 620 ng/l respectively. The threshold odor concentration of 2-MIB and geosmin in drinking water was determined 4 ng/l and 100 ng/l respectively, according to the triangular taste and odor testing methods. These compounds in raw water could not be removed efficiently by the conventional water treatment processes even with an addition of powdered activated carbon. Ozonation coupled with granular activated carbon filtration could remove them by almost 100%.

KEY WORDS ; Musty Taste and Odor, 2-MIB, Geosmin, Ozonation, GAC Filtration

1. はじめに

昭和59年3月、生活環境審議会はこれからの水道行政のあり方についての答申の中で、安心して飲める水の供給と、おいしい水の供給が必要であることを強調した。この答申の背景には、現在、我が国の多くの水道事業体をしてその解決を図らしめている、かび臭い水の問題がある。琵琶湖-淀川水系を取水源としている大阪市の水道もその例外ではない。

大阪市の水道の水源である琵琶湖におけるかび臭発生の歴史は古く、それは昭和44年5月にまでさかのぼる。その後、47年まで春から夏にかけての時期に、毎年かび臭の発生をみた。それから55年までの8年間は局地的な発生にのみとどまっていたが、56年9月には再び、下流の水道全体に大きな影響を及ぼすようなかび臭が起り、以後、今年に至るまで毎年連続的にそのような現象が繰り返されている。

水源におけるかび臭発生の歴史はこのように非常に古いものであるにもかかわらず、その対策がゆっくりとした歩みでしか進められなかった理由の一つに、かび臭の原因物質のいき値の低さがあげられる。現在、かび臭の原因物質として同定されているものは、2-メチルイソボルネオール(2-MIB)およびジオスミンの2種類である。これらの物質はともにそのいき値が低く、それぞれ10 ng/l程度であるといわれている。^{1), 2)} このような低濃度領域での定量分析はつい最近まで実行不可能であり、従ってそれまではきゅう覚に頼らざるを得ないというのが長い間の実情であった。発生源での実態把握を行ううえにおいて、あるい

* 大阪市水道局 (WATERWORKS BUREAU OSAKA MUNICIPAL GOVERNMENT)

は浄水場での各種処理過程の処理効果を判定するうえにおいて、かび臭物質の濃度を正確にとらえる分析方法をもちあわせていなかったということが、かび臭問題の解明を遅らせていた最も大きな原因の一つであると考えられる。

しかしながら、塩素処理によるトリハロメタンの生成という事象に端を発した水道での微量有機物問題は、それまでのかび臭問題をも包含するような形でその解決を水道に迫るものであった。微量有機物全般に対する分析方法、あるいはその除去方法がかび臭物質の分析、あるいはその処理にも適用されるところとなり、その結果、かび臭問題は近年急速にその全貌が明らかにされてきているところである。

本報告は、琵琶湖で大がかりなかび臭の発生が再開された昭和56年の時点より、今日に至るまでに得られた調査結果を取りまとめたものである。

2. かび臭物質のいき値

水の臭気の強さは通常TON(threshold odor number)で表わされている。TONとは検水の臭気がほとんど感知できなくなるまで無臭味水で希釈し、その希釈培数をもって臭気の強さを表わす方法である。測定は同一試料について、通常5～10人程度のパネラーにより行われる。水浴上で40～50℃に加熱した試料の臭気をかき、異臭の有無を判定するものである。

一方、かび臭のようにそのにおいの原因物質がすでに同定されているものについては、どの程度の濃度でそれが異臭味として感覚的にとらえられるかという値がすでにいくつか求められている。そのような濃度をその物質のいき値濃度(Threshold Odor Concentration)と呼んでいる(以下T.O.C.と表わす)。例えばMcGuireらはかび臭物質である2-MIBおよびジオスミンについて、これまでにいろいろな研究機関で測定されたT.O.C.の結果をまとめているが、それによると最小のT.O.C.はMIBで29 ng/l、ジオスミンで10 ng/lであった。¹⁾ またPerssonは文献上に表われているT.O.C.として2-MIBで20 ng/l～100 ng/l、ジオスミンでは15 ng/l～200 ng/lという値を紹介している。²⁾ このように同一物質に対しても、そのT.O.C.は各研究者によって非常にばらついた値となっている。これは一つにT.O.C.の測定に標準的な方法が定まっていなかったことに起因するものと思われる。そこで著者らは2-MIBおよびジオスミンに対してT.O.C.を独自に求めることとした。水道水のかび臭はにおいとしてとらえられるだけでなく、口に含んではじめて感じられることがある。また水道水の場合は加熱した状態ではなく、常温で口にされる機会も多い。このような観点から飲料水中のかび臭物質が通常の試験方法でどの程度の低濃度まで感知せられるかを調査した。

試料水の調製には高度処理水を用いた。高度処理水とは通常の浄水処理方法にオゾン・粒状活性炭処理を付加して処理したもので、それには異臭味は全く感じられなかった。それに2-MIBおよびジオスミンの既知濃度の標準溶液を添加し、所定の濃度に調製した。試験水中のかび臭物質濃度が所定の濃度に調製されているかどうかはパーシトラップ・マスフラグメントグラフ法³⁾により別に確認を行った。本法の定量下限は1 ng/l程度であり、これはこれまで報告されているT.O.C.値を十分に下まわるものである。

2-MIBおよびジオスミンの各濃度に対して、それぞれ3個の試料を用意した。そのうちの1個が所定の濃度のかび臭物質を含んだ試料で、あとの2個がブランク(高度処理水)である。3個の試料それぞれの①臭気をかぐ、②口に含みしばらく味わう、ことによってかび臭がするのは3個のうちどれかを判定した。

実験は2回にわけて行った。1回目は大阪市水道局水質試験所職員がパネラーとなり、2回目は水道局の一般職員をパネラーとした。これはかび臭物質を日頃取り扱っている水質試験所職員と一般の職員の場合とでは、かび臭物質の感知の仕方に違いがあるかどうかを調べるためである。調査時の試料の水温はともに水道水を通常の状態では飲用する場合を想定して室温程度(約25℃)とした。

水質試験所職員および一般職員によるかび臭物質の感知調査の結果をTable 1およびTable 2に示した。

Table 1およびTable 2の結果をまとめて対数正規確立紙上にプロットするとFig.1およびFig.2が得ら

れた。Fig.1 および Fig.2を用いて 50%以上のパネルが感知し得る 2-MIB および ジオスミンの T.O.C. 値を求めた。その結果はパネルが水質試験所職員の場合には 2-MIB で 4 ng/l、ジオスミンで 100 ng/l であったのに対し、一般職員の場合にはそれぞれ 10 ng/l、160 ng/l であった。

Table 1 Taste and Odor Test of 2-MIB and Geosmin by Laboratory Panels
1. July 1986

2-MIB Conc. (ng/l)	Number of Panels Able to Detect Odor	% Panels Able to Detect Odor	Geosmin Conc. (ng/l)	Number of Panels Able to Detect Odor	% Panels Able to Detect Odor
5	19	54	5	2	6
20	28	80	20	4	11
50	31	89	50	9	26
100	33	94	100	19	54

Number of Panels: 35
Water Temperature: 25.0 °C

Table 2 Taste and Odor Test of 2-MIB and Geosmin by Personnel Panels
16. Oct. 1986

2-MIB Conc. (ng/l)	Number of Panels Able to Detect Odor	% Panels Able to Detect Odor	Geosmin Conc. (ng/l)	Number of Panels Able to Detect Odor	% Panels Able to Detect Odor
5	25	34	50	11	15
20	50	68	100	26	35
50	64	86	200	44	59
100	67	90	500	62	84

Number of Panels: 74
Water Temperature: 24.8 °C

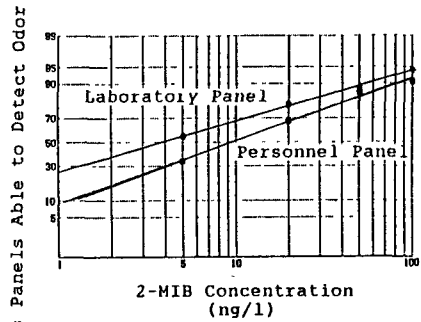


Fig.1 Odor Sensitivity Distribution for 2-MIB

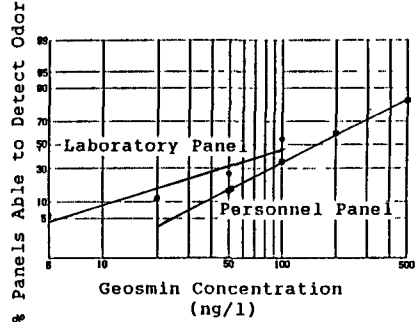


Fig.2 Odor Sensitivity Distribution for Geosmin

水質試験所職員と一般職員の間でのかび臭物質に対する T.O.C. の違いについては、前者がこれらの物質に日頃慣れ親しんでいることから、より高感度な結果が得られたものと考えられる。

MuGuire らがまとめた T.O.C. は 2-MIB で 29 ng/l、ジオスミンで 10 ng/l であった。今回得られた結果はこれらの結果に比べて 2-MIB で低く、ジオスミンで高いというものであった。ジオスミンに対する T.O.C. は MuGuire らが示した値とはかなり高いものになっているが、それでも Persson の紹介した値の範囲内には入っていた。

ジオスミンの T.O.C. は 2-MIB のそれと比べてかなり高いものとなっているが、このことは必ずしもジオスミンは 2-MIB に比べて水道への影響が小さいということを意味するものではない。ジオスミンによるかび臭発生時に、風呂場の蒸気に特にそれを感じて不快であるという多くの消費者の感想からもそれが窺われる。

3. 琵琶湖でのかび臭発生の状況

昭和 48 年以降、一時中断していた琵琶湖でのかび臭発生は、昭和 56 年に再びはじまった。大阪市水道局水質試験所ではすでにそれ以前から T.O.C. 以下のレベルでのかび臭物質の定量方法³⁾の検討をはじめていた。昭和 56 年の 8～9 月にかけてのかび臭発生時には、柴島浄水場原水で最高 210 ng/l のジオスミン

が検出された。

昭和 57 年には、かび臭物質を直接に定量することによって琵琶湖でのかび臭発生の動向を追跡する調査が大阪市を中心にして行われた。そして昭和 58 年以降は淀川から取水している 8 つの水道事業者から構成されている淀川水質協議会が琵琶湖南湖の 5 定点について、5 ～ 10 月の期間、週に 1 回以上の頻度でかび臭物質の測定を行ってきている。

Fig.3 にはこれまでの調査結果から、琵琶湖三井寺沖での測定値がまとめて示されている。Fig.3 では水

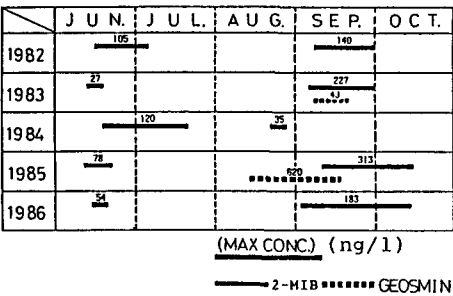


Fig.3 Occurrence of Musty Odor at Lake Biwa

中のかび臭物質の濃度が 20 ng/l を超えている時期をかび臭の発生時期とした。

かび臭の発生状況は年度によって多少の相違は見られるが、6 ～ 10 月にかけて 2 ～ 3 回の発生ピークが現われていることは共通している。2-MIB の濃度は最高時では各年度とも 100 ng/l を超えており、Fig.1 の結果からすればこれは 95% 程度の人がそれを感知し得る濃度であるといえることができる。

4. 淀川流下過程におけるかび臭物質の動向

琵琶湖を出た後、宇治川-淀川を流下する過程でかび臭物質がどのように変化するかを調査した。その結果を Fig.4 に示した。

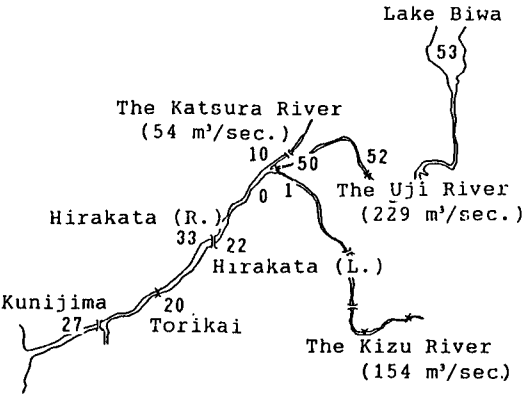


Fig.4 Concentration Change of 2-MIB (ng/l) along the Yodo River

Fig.4 より宇治川を流下する過程では 2-MIB はほとんど減少していないことがわかる。そして桂川、木津川の合流点（すなわち、宇治川が淀川と名前を変える地点）より下流で 2-MIB の濃度は急激に減少している。しかも右岸に比べて左岸において 2-MIB の減少が著しいが、これは淀川左岸においては木津川の水の流入による希釈をより強く受けることによるものと考えられる。

淀川水系の中では桂川は最も人為汚染の高い河川であるが、かび臭物質に関する限り桂川が逆に希釈する

側にまわっているのは興味深いことである。

5. 原水のかび臭物質の濃度

琵琶湖で発生したかび臭物質は、河川での流下過程で他の水系からの水による希釈を受けながらその量を変えことなく淀川最下流にまで到達する。

昭和60年度の琵琶湖でのかび臭発生時における柴島原水のかび臭物質濃度をFig.5に示した。昭和60年度はFig.3からも明らかなように、かび臭の発生期間の長さ、ならびにその濃度の高さにおいて、ともに他の年度を大きく上まわるものであった。原水中の2-MIBあるいはジオスミンが20 ng/lを超えた日数は約90日であり、最高濃度は2-MIB、ジオスミンでそれぞれ82 ng/l、690 ng/lであった。

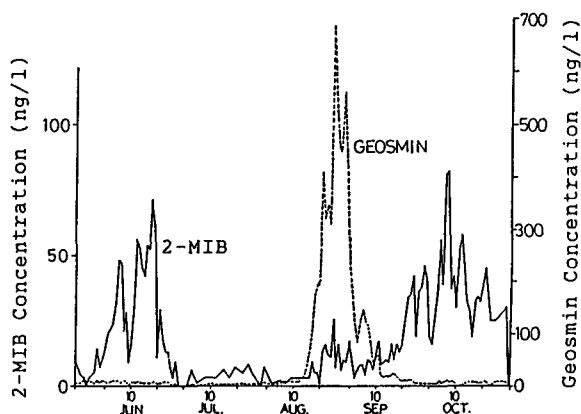


Fig.5 2-MIB and Geosmin in Raw Water (1985)

6. 通常の浄水処理によるかび臭の除去

MIBおよびジオスミンは、ともに浄水場で消毒剤あるいは酸化剤として添加されている塩素ではほとんど分解されない。遊離塩素の存在下で紫外線を照射すると、それらはともに分解することが実験室的に⁴⁾あるいはフィールド実験で⁵⁾確かめられている。しかしながら実際の浄水場でのその効果は全体としてみると、ほとんど無視し得る程度のものでしかない。

原水にかび臭が認められるときには、浄水場では粉末活性炭の添加によりその対応がなされている。浄水場では粉末活性炭は原水の沈砂池に注入されている。粉末活性炭の接触時間は約30分である。添加された粉末活性炭は原水との接触後、通常の凝集沈殿・急速砂ろ過によって除去されている。

粉末活性炭の注入率を変化させて2-MIBの除去率を求めたジャーテストの結果をFig.6に示した。こ

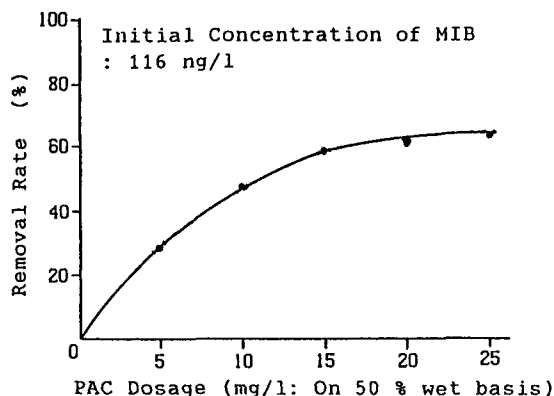


Fig.6 Removal of 2-MIB by PAC Adsorption

こて粉末活性炭処理の撹はん条件は40rpm×30分とした。

Fig. 6より20mg/lの注入率でも原水中の2-MIBは60%程度しか除去されていない。以上のことから原水中のかび臭物質は通常の浄水処理では完全には除去されないといえる。

7. オゾン-粒状活性炭処理によるかび臭物質の除去

大阪市水道局では原水中のかび臭物質を完全に除去すること、ならびにトリハロメタン等の微量有機物をできるだけ低減化することを目的として、オゾン-粒状活性炭処理の検討を昭和57年よりパイロットプラントならびに実証プラントによりすすめている。

検討している処理フローは通常の浄水処理フローから前塩素処理を廃止し、それにかわってオゾン処理をおき、さらに急速砂ろ過の後に粒状活性炭処理を付加するものである。

凝集沈殿後にオゾン処理を行うフローを中オゾン処理フロー、また急速砂ろ過後にオゾン処理を行うフローを後オゾンフローと呼んでいる。

オゾン処理によるかび臭物質の除去率をTable3に示した。中オゾン処理、後オゾン処理によらず2mg/lのオゾン注入率でかび臭物質は80%以上が除去された。

次に粒状活性炭ろ過によるかび臭物質の除去率をTable4に示した。粒状活性炭処理では通水開始後3年以上を経過したものでも2-MIBで90%、またジオスミンでは100%の除去率が得られた。

Table 3 Removal of 2-MIB and Geosmin by Ozonation

Experiment	Dosed Before	Dosage (mg/l)	2-MIB or Geosmin	Conc. Before Ozonation (ng/l)	Removal Rate (%)
20.Aug.1985	Sand Filt.	2	Geosmin	67	91
3.Sep.1985	Sand Filt.	2	Geosmin	86	86
7.Nov.1985	GAC Filt.	2	2-MIB	215	86
7.Nov.1985	GAC Filt.	2	Geosmin	61	100
8.Nov.1985	Sand filt.	2	2-MIB	331	85
8.Nov.1985	Sand Filt.	2	Geosmin	155	89

Table 4 Removal of 2-MIB and Geosmin by GAC Filtration

Operation Months	Concentration (ng/l)					
	4 1		2 4		1 6	
Compounds	2-MIB	Geosmin	2-MIB	Geosmin	2-MIB	Geosmin
Filter Length						
0 (cm)	215	61	128	101	169	66
30	114	20	81	27	76	23
70	65	7	17	0	12	0
140	18	0	0	0	0	0
Removal Rate (%)	92	100	100	100	100	100

以上の結果より、オゾン処理と粒状活性炭処理を組み合わせることにより、かび臭物質は完全に除去されることが確認された。

8. ま と め

昭和44年、琵琶湖においてはじめて発生したかび臭は、下流の水道にとってはその後の微量有機物問題のさきがけをなすものであった。水道水の微量有機物汚染は、昭和49年のトリハロメタンの発見によってにわかにクローズアップされた。そしてその水道水の微量有機物汚染を感覚的にあらためて実感させたものが、昭和56年以降の琵琶湖でのかび臭の再発にともなうかび臭い水道水の出現であった。

昭和59年の生活環境審議会の答申では、安心して飲めるおいしい水の供給の必要性が強調されている。

大阪市水道局は昭和57年よりトリハロメタン等の微量有機物の低減化を目的にして、高度処理プラントの中でオゾン-粒状活性炭処理の検討を行ってきた。その中でもかび臭については、通水開始後3年以上を経過したものでも、オゾン-粒状活性炭処理によりかび臭物質は100%完全に除去されることが、かび臭物質の濃度を直接に定量することにより確認された。

引用文献

- 1) Michael J. McGuire, Stuart W. Krasner, Cordelia J. Hwang, and George Izaguirre, "Closed-loop stripping analysis as a tool for solving taste and odor problems", Jour. AWWA Vol. 73 P. 530 (Oct. 1981)
- 2) Per-Edvin Persson, "Sensory Properties and Analysis of Two Muddy Odor Compounds, Geosmin and 2-Methylisoborneol, in Water and Fish", Water Research Vol. 14 P. 1113 (1980)
- 3) 梶野勝司、芦谷和芳、藤本信之、八木正一、"パージトラップマスフラグメントグラフィーによる水中及び藍藻培養液中の2-メチルイソボルネオールとジオスミンの超微量分析" 水道協会雑誌第600号 P. 29 (昭和59年9月)
- 4) 三宅伸治、池田勝洋、森実圭二、柳本隆彦、"各処理法によるジオスミンの除去" 大阪市水道局水質試験所調査研究ならびに試験成績第37集 P. 39 昭和60年度(1985)
- 5) 森実圭二、藤本信之、芦谷和芳、新妻啓寿、"かび臭発生時における原水中かび臭物質の日間変動と紫外線酸化による処理水中濃度の変化" 大阪市水道局水質試験所調査研究ならびに試験成績第36集 P. 52 昭和59年度(1984)