

B-7 下水処理水に含まれるトリクロロアニソール およびその他のカビ臭物質

○佐々木 洋¹・市原 宙¹・浦瀬 太郎^{1*}

¹東京工科大学大学院・バイオ情報メディア研究科・バイオニクス専攻

(〒192-0982 東京都八王子市片倉町1404-1)

* E-mail: urase@stf.teu.ac.jp

1. はじめに

下水処理水は重要な水資源の一つとされ、水洗用水、散水用水、修景用水として再生利用されることがある。また、河川水や下水処理水の臭気は、水利用に伴う快適性に大きな影響を与える重要な因子である。しかし、下水処理水は硫化水素を主体とする下水臭とは異なり、その臭気はカビ臭に近く、個々の臭気物質との対応は未だについていない。

本研究の目的は、下水処理水に特有なカビ臭を構成する成分やその濃度を明らかにすることである。具体的には、下水処理水、環境維持再生用水、自然河川をいくつかの場所で採水して、カビ臭と関連する臭気物質の濃度を調査し、臭気強度(TON)との関連性を検討する。

2. 実験方法

(1) 測定方法

本研究では、試料の前処理方法としてヘッドスペース・固相マイクロ抽出(HS-SPME)法を採用し、GC/MSによって試料の測定を行った。すなわち、試料80 mLに塩化ナトリウム24 gを加え、内部標準として

-

ヨードアニソール10 mg/Lを8 μ L添加し、バイアルピンを40°Cに保ち、Supelco社製SPMEファイバー(100 μ m Polydimethylsiloxane)に10分間吸着させた。これをGC/MS (GC-2010およびParvum2 島津製作所)に導入した。定量は、標準添加法・内部標準併用法によって行った。

水温、電気伝導度については、東京工科大学の試料では採水後すぐに研究室で計測し、その他の試料では採水時に現場で計測した。

(2) 測定対象物質

表-1に測定対象とした臭気物質の特徴¹⁾を示す。本研究では、水環境において問題を生じやすい代表的なカビ臭物質である2-Methylisoborneol (2-MIB)、Geosminを測定対

象とした。さらに、塩素処理によって生じる2,4,6-トリクロロフェノール(2,4,6-TCP)を前駆物質として、微生物によるメチル化反応によって生成される2,4,6-トリクロロアニソール(2,4,6-TCA)を測定対象とした。この物質は、食品や水道水などでカビ臭問題の原因となることが報告されている。

(3) 採水地点

図-1に試料の採水地点を示す。下水処理水試料を、多摩地域の大規模な下水処理場(八王子WTP、多摩川上流WTP、錦町WTP)から公共用水域への放流口で採水した。

表-1 測定対象物質

測定物質	臭気の種類	物質の特徴	臭気閾値 (ng/L)	構造式
2-Methylisoborneol (2-MIB)	土臭	水環境中で問題となる代表的なカビ臭物質。	5-10	
Geosmin	ショウノ臭	水環境中で問題となる代表的なカビ臭物質。	1-10	
2,4,6-Trichloroanisole (2,4,6-TCA)	カビ臭	塩素処理を原因として生成するカビ臭物質。	0.1-2	



図-1 採水地点

下水処理水を高度処理し、環境維持再生用水として放流している玉川上水(多摩川上流WTPで活性汚泥処理後に砂ろ過・オゾン処理)、および、根川(錦町WTPで活性汚泥処理後に砂ろ過・活性炭・紫外線処理)において再生水放流口より試料を採水した。また、自然河川水試料を高尾山の琵琶滝直上、および、その麓を流れる案内川、そして、大規模な下水処理水流入前の昭島市の多摩川、八王子市小宮町の谷地川、八王子市西片倉の兵衛川において採水した。さらに、東京工科大学の下水処理水を受水する修景貯水池と、東京工科大学の下水処理施設の処理水(塩素添加前および塩素添加後)についても測定対象とした。

3. 実験結果および考察

(1) 採水時の状況

表-2に各採水地点の採水日、水温(°C)、および、電気伝導度(μS/cm)を示す。試料の採水は、2012年07月03日～08月04日にかけて行い、また、この表とは別に、2011年08月07日～12月25日にも、2-MIBおよびGeosminについての測定を行った。

電気伝導度は、下水を起源とするもので高かったが、自然河川では低く、水利用の履歴を表していた。

また、最寄りの地点(八王子市)の降水量を気象庁のHPで確認したところ、採水日前日および当日に5 mm以上の降水があったのは、07月03日(5.0 mm)、07月14日(38.5 mm)、07月19日(5.0 mm)の3回であり、それぞれの採水日に*を付した。

表-2 採水地点の状況

区分	採水地点	採水日	水温(°C)	電気伝導度(μS/cm)
下水処理水	八王子WTP	2012.07.10	25.7	1,260
		2012.07.16	25.7	1,160
	多摩川上流WTP	2012.07.03*	23.2	420
		2012.07.10	25.9	450
		2012.07.16	26.0	420
環境維持再生用水	錦町WTP	2012.07.19*	25.8	360
		2012.08.01	26.9	380
	玉川上水	2012.07.19*	26.6	470
自然河川水	根川	2012.08.01	27.3	460
		2012.07.19*	26.2	370
	琵琶滝	2012.08.01	27.2	400
		2012.08.03	20.3	120
	案内川	2012.08.04	20.4	120
		2012.08.03	21.8	150
		2012.08.04	22.3	150
	多摩川	2012.07.10	23.2	140
		2012.07.16	24.4	140
	谷地川	2012.07.10	25.2	250
東京工科大学	兵衛川	2012.07.16	26.7	260
		2012.07.14*	23.7	210
	貯水池	2012.07.30	26.4	240
		2012.07.14*	28.1	210
	処理水(塩素添加前)	2012.07.30	33.8	400
		2012.07.31	27.9	620
		2012.08.02	28.6	610
	処理水(塩素添加後)	2012.07.31	27.8	640
		2012.08.02	28.5	640

*: 前日および当日に5 mm以上の降水があった採水日

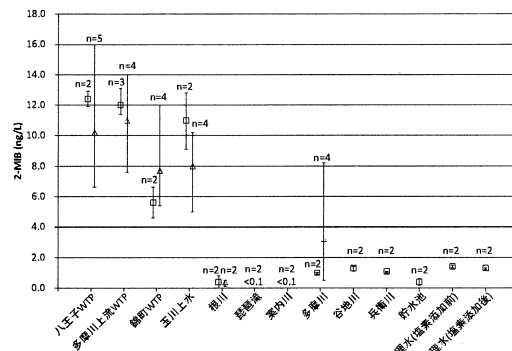


図-2 各試料水における2-MIB濃度。□は2012年の平均値、△は2011年の平均値を示し、実線は最大値と最小値の区間を示す。

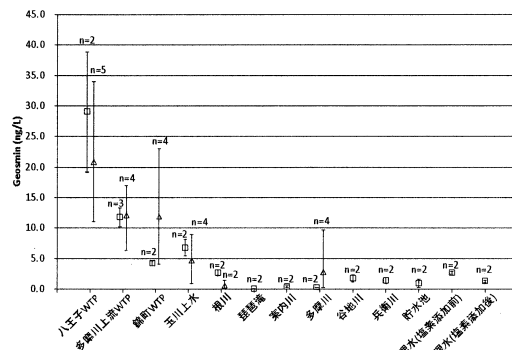


図-3 各試料水におけるGeosmin濃度。□は2012年の平均値、△は2011年の平均値を示し、実線は最大値と最小値の区間を示す。

(2) 各試料水の2-MIBおよびGeosmin濃度

図-2、図-3に、各試料水における2-MIBおよびGeosminの濃度(ng/L)の範囲をそれぞれ示す。また、測定値のうち、0.1 ng/L未満の数値については<0.1として表記する。都市下水の処理水では、2-MIBが4.6～16.0 ng/L、Geosminが3.8～38.9 ng/Lであり、臭気閾値を越えるサンプルが多かった。環境維持再生用水のうち、玉川上水で2-MIBが5.0～12.8 ng/L、Geosminが0.9～8.9 ng/L、根川で2-MIBが<0.1～0.8 ng/L、Geosminが0.1～3.2 ng/Lであった。また、自然河川では、多摩川で2-MIBが0.5～8.2 ng/L、Geosminが0.3～9.7 ng/Lであった他は、2-MIBが<0.1～1.4 ng/L、Geosminが<0.1～2.3 ng/Lと濃度が低かった。東京工科大学の試料でも、2-MIBが0.2～1.5 ng/L、Geosminが0.3～2.9 ng/Lと低く、同じ下水処理水でも都市下水の処理水と比較すると、1/10程度の濃度であった。

国土交通省の水文水質データベースによれば、多摩川拝島橋において、2005年～2011年の夏季に測定されたデータでは、2-MIBが<1～26 ng/L、Geosminが<1～1 ng/Lであり、多摩川では稀に高い測定値が見られたが、通常の

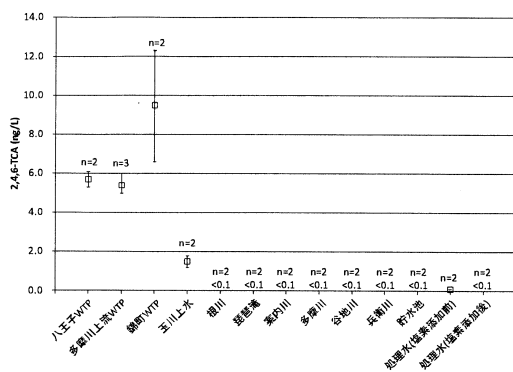


図4 各試料水の2,4,6-TCA濃度。□は平均値を示し、実線は最大値と最小値の区間を示す。

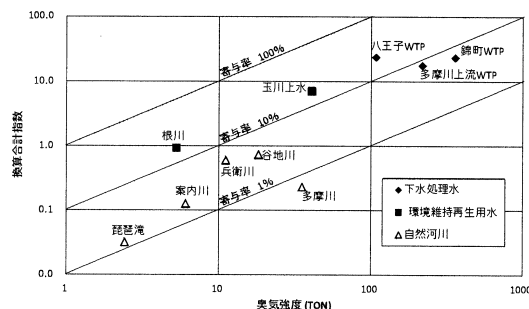


図5 各試料の換算合計指数と臭気強度(TON)との関係

1 ng/L以下となる傾向は本研究でも確かめられた。

降水のあった日の兵衛川および東京工科大学貯水池において、降水がなかった測定日よりGeosminが1.0～1.3 ng/L高かった。

(3) 各試料水の2,4,6-TCA濃度

図-4に、各地点の2,4,6-TCAの濃度(ng/L)を示す。測定値のうち、0.1 ng/L未満の数値については<0.1として表記する。2,4,6-TCAの濃度は、都市下水の処理水で5.0～12.3 ng/Lであり臭気閾値以上であった。また、環境維持再生用水のうち、玉川上水でも1.2～1.8 ng/Lであったが、根川や自然河川、東京工科大学の試料では、すべての測定値が0.1 ng/L以下であり、2,4,6-TCAは都市下水の処理水に特徴的に含まれる成分であるといえる。

降水のなかった測定日と比較して、錦町WTPでは、降水の影響のある日に高い濃度で検出されたが、逆に低濃度となった測定日もあり、その影響は明らかでない。

(4) 臭気強度(TON)との関係

図-5に、各試料の換算合計指数と過去に測定した同じ地点の臭気強度(TON)²⁾との関係を示す。換算合計指数とは、各物質の濃度をその物質の閾値で割り、試料ごとに対象3物質について合計した値である。ここでの閾値

とは、表-1の臭気閾値の範囲の最大値・最小値の幾何平均であり、それぞれ7.07 ng/L(2-MIB)、3.16 ng/L(Geosmin)、0.45 ng/L(2,4,6-TCA)とした。また、各試料の臭気強度(TON)は、2010年07月～2011年01月にかけて、45℃加温三点比較式フラスコ法によって測定したものである。

都市下水の処理水試料では、いずれも臭気強度(TON)が100を超えており、対象とした臭気物質の換算合計指数も17を超えていた。これに対して、臭気強度(TON)がいずれも50未満である自然河川では、対象とした臭気物質の濃度も低く、換算合計指数では6未満であった。この図より、2-MIB、Geosmin、2,4,6-TCAの濃度は、下水処理水や環境維持再生用水、自然河川の臭気の強さと一定の関係が認められた。

図中の寄与率は、換算合計指数と臭気強度(TON)が同じ場合に100%となるように直線を引いたもので、都市下水の処理水で寄与率20%程度となる試料が見られた。

4. まとめ

下水処理水、環境維持再生用水、自然河川について、カビ臭と関連する臭気物質の濃度をGC/MSによって測定し、臭気強度(TON)との関連性を検討した。

- 1) カビ臭物質の濃度は、都市下水の処理水では4.6～16.0 ng/L(2-MIB)、3.8～38.9 ng/L(Geosmin)、5.0～12.3 ng/L(2,4,6-TCA)であったが、大学排水の処理水では、都市下水の処理水と比較して、すべて1/10以下程度と低かった。この差は都市下水と大学排水の差、もしくは、処理プロセスのわずかな差に起因すると考えられる。
- 2) 環境維持再生用水では、高度処理の結果、通常の2次処理水よりもカビ臭物質の濃度は低かった。多摩川を除く自然河川水試料に含まれる対象3物質の濃度は、ほとんどの試料で臭気閾値以下であった。
- 3) 対象3物質の濃度をその物質の閾値で割り、試料ごとに合計した値である換算合計指数と臭気強度(TON)の間には正の相互関係があった。都市下水の処理水では、2-MIB、Geosmin、2,4,6-TCAのすべてについて臭気閾値を超えていると考えられることから、都市下水の処理水におけるカビ臭には、これらの物質の寄与が考えられる。

参考文献

- 1) Lifeng Zhang, Ruikang Hu, Zhaoguang Yang (2006) Routine analysis of off-flavor compounds in water at sub-part-per-trillion level by large-volume injection GC/MS with programmable temperature vaporizing inlet, *Water Research*, 40, 699-709
- 2) 佐々木洋, 工藤太輔, 加賀愛望, 神野琢可, 浦瀬太郎 (2012) 下水処理水の臭気の強度および特徴の嗅覚測定法による把握, *下水道協会誌*, 49, 115-122