

B-18 活性汚泥処理における 塩素系カビ臭物質の生成

○浦瀬 太郎^{1*}・小野 歳造¹・仲 真美¹

¹東京工科大学・応用生物学部（〒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

生物処理後の排水には特有の臭気がある。典型的な下水処理水臭は、硫黄系の臭気のような不快な臭気ではなく、カビ臭に似たにおいである。東京五輪を控えて、快適な水環境は都市の魅力にとって重要な要素であり、下水処理水の臭気面からの改善も重要な課題である。

これまでの研究から、下水処理水のカビ臭を構成する成分には、水道ではよく知られたカビ臭物質である Geosmin に加えて、塩素系カビ臭物質である 2,4,6-Trichloroanisole (2,4,6-TCA) が大きな役割を果たしている可能性が指摘できる¹⁾。しかし、この物質の下水処理場からの排出実態は、筆者らの調査結果²⁾以外にほとんど報告がない。

2,4,6-TCA は塩素処理副生成物であるトリクロロフェノールが微生物反応をうけて生成することが知られている。しかし、下水処理過程で、どのように2,4,6-TCA が生成するのかは明らかではない。

そこで本研究では、カビ臭物質が排出される処理施設の特徴、処理プロセスのどの段階で生成するのか、また、処理条件によって生成量が異なるのかなどについて明らかにすることを試みた。

2. 実験方法

(1) カビ臭物質のGC-MS分析

バイアル瓶に塩化ナトリウム24 gと試料水80 mLを入れ、密封・混和した後、SPMEファイバー (Supelco社, 100 μ m Polydimethylsiloxane (PDMS)) を差し込み、40°C に保たせた恒温水槽内で10分間加温し平衡化させた。このファイバーをGC/MS (島津製作所製, GC-2010/Parvum 2) に導入し、SIM測定を行った。定量は、*p*-Iodoanisole を内部標準として内標準補正にて定量し、定量対象は、2-MIB, Geosmin, 2,4,6-Trichloroanisole (2,4,6-TCA) とした。分析カラムは、Inert Cap 5MS/Sil (GLサイエンス) を

用い、40°C~220°Cの昇温分析とした。

(2) 下水処理水に含まれるカビ臭物質の調査

下水処理水は、2013年8月から11月にかけて東京都内の5か所の流域処理場の放流口 (H0, TJ, MT, KI, KII), 東京都内の公共下水道の2か所の放流口 (NM, KT) からのおおむね1月に1回の計4回採取した。いずれも、塩素注入をしたあとの処理水である。また、同じ期間に東京工科大学の生活系を主とする排水を処理する活性汚泥施設の放流水の消毒前 (TUE-W0) および消毒後 (TUE-AD) の生物処理水をやはり4回採取した。これらの試料水について、HS-SPME-GC-MS法にて、カビ臭物質の濃度を測定した。

(3) 処理施設流入下水および活性汚泥の調査

KT下水処理場において合流下水 (KT-C), および分流水 (KT-S), 活性汚泥 (KT) を2013年12月19日に採取した。また、東京工科大の生活系排水 (TUE-S) を2013年12月13日に、その処理施設から活性汚泥を12月3日に採取した。これらの処理室流入水に対して、カビ臭物質の濃度を即日、測定した。さらに活性汚泥試料を1時間静置することによって得た上澄水に含まれるカビ臭物質の濃度を測定し、さらに、菌体の破碎による影響を調べるため、同じ活性汚泥を250 mLガラスビンに空気が入らないよう満水位まで入れ、超音波洗浄器で5分間超音波処理し、その後1500 rpm, 2 min で遠心分離し得た上澄水についてもカビ臭物質濃度を測定した。

(4) 実験室でのカビ臭物質の生成試験

活性汚泥を実験室、エサとなる有機物を与えながら1週間、嫌気条件と好気条件でそれぞれ培養し、上澄液に含まれるカビ臭物質濃度を測定した。具体的には、活性汚泥250 mLと補充液250 mLを三角フラスコに入れた。補充液の組成には、組成I, II, IIIの3種類があり、組成Iがグルコース200 mg/L, トリプトン100 mg/L, 酵母エキ

ス20 mg/L, 硫酸アンモニウム 100 mg/L, リン酸水素二カリウム10 mg/L, ほかに微量の無機塩を加えたものである。組成IIは, 組成Iから酵母エキスを除いたものである。組成IIIは大日本明治製糖株式会社製の廃糖蜜1g/Lとした。好気条件の三角フラスコには栓をせず, スターラー攪拌によって酸素を供給した。嫌気条件の三角フラスコには窒素充填をした後, 密栓しパラフィルムを巻きつけた。これらの三角フラスコを研究用保冷庫内でスターラー攪拌しながら20℃で培養した。保冷庫内は暗所で, 設定温度は20℃であった。光学式溶存酸素計(Mettler-Toledo製)によるDO測定値は, 好気条件で4~5.5 mg/L, 嫌気条件で0.03 mg/L~0.28 mg/Lであった。1週間にわたって, 1日1回, 上澄250 mLを採取し, 代わりに補充液250 mLを添加し, 採取した上澄に含まれるカビ臭物質濃度をHS-SPME-GC-MS分析した。

実験に用いた活性汚泥は, 2013年12月19日に採取した公共下水道の処理場の活性汚泥(KT)と, 東京工科大の生活系排水処理施設の活性汚泥(TUE)である。

3. 結果と考察

(1) 下水処理水に含まれるカビ臭物質の調査

図1は各下水処理場放流水に含まれるGeosmin濃度を示す。HO処理場, TJ処理場で高く, 最大値はHO処理場の9月調査の84 ng/Lであった。他の処理施設のうち, 公共下水道及び流域下水道の処理場では, 場所ごとの平均値で12~20 ng/Lであり, 東京工科大の処理施設では, 平均3.1 ng/L(塩素消毒前), 4.2 ng/L(塩素消毒後)と低値であった。

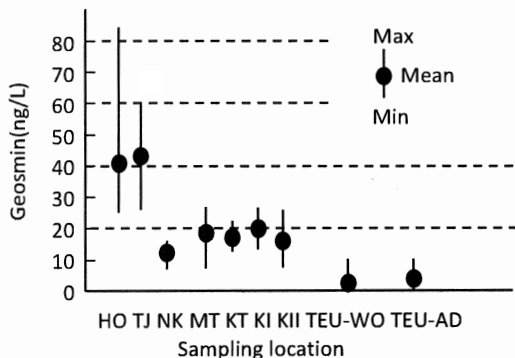


図1 各下水処理場放流水に含まれるGeosmin

図2は, 各下水処理場放流水に含まれる2,4,6-TCA濃度を示す。HO処理場, TJ処理場, NK処理場, KT処理場で高く, 各4回の調査の平均値で15~24 ng/L(最大NK処理場の8月調査の結果で33.7 ng/L)であった。2,4,6-TCAの嗅覚閾値は, 0.1~2 ng/Lとされ, 今回の測定値は嗅覚閾値の300倍以上に相当する。この測定値は, 嗅覚測定に

よる臭気強度100~300程度を十分に説明しうる値である。他のMT, KI, KII処理施設はやや濃度が低く, 7~10 ng/L程度であった。東京工科大の処理施設の処理水からは, ほとんど2,4,6-TCAは検出されず, 最大値は1.1 ng/Lであり, 消毒前後でほとんど差はなかった。嗅覚による測定においては, 東京工科大の処理水は弱い糞便臭であり, 大規模な処理施設におけるカビ臭とは質が異なり, 濃度測定の結果と整合した。これらの結果から, 2,4,6-TCAは生物処理で必ず生成する物質ではなく, 大学排水の処理施設のように小規模な施設では発生が見られないこと, また, 大規模な処理施設のうちでも, 濃度が高い処理場と低い処理場とがあることがわかった。

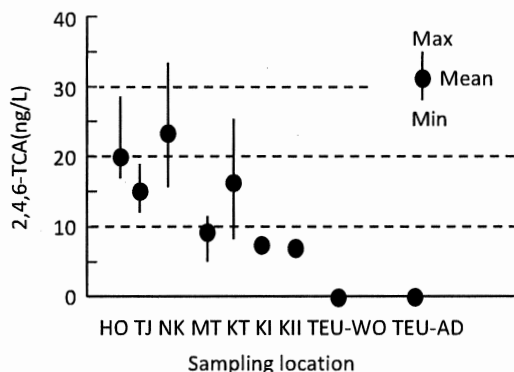


図2 各下水処理場放流水に含まれる2,4,6-TCA

(2) 処理施設流入下水および活性汚泥の調査

表1に各処理施設の流入水に含まれるGeosminおよび2,4,6-TCAの濃度を示す。1度のみの調査であり, ばらつきのあるデータの一瞬を測定した可能性はあるが, 処理施設流入水には, 10.7~22.3 ng/LのGeosminが含まれるが, 2,4,6-TCAは1.7 ng/L以下しか含まれていないことがわかった。この流入2,4,6-TCA濃度はKT処理場の放流水の平均濃度である16 ng/Lよりはるかに小さい濃度であった。このことから, 2,4,6-TCAは流入水に含まれていたものではなく, KT処理場の内部で生成したことが考えられる。

表1 各処理施設の流入水に含まれるカビ臭物質濃度

Sampling location	Geosmin (ng/L)	2,4,6-TCA (ng/L)
TEU-S	223	0.2
KT-C	102	1.7
KT-S	19.6	1.5

さらに表2に各処理施設の活性汚泥に含まれるGeosminおよび2,4,6-TCAの濃度を示す。Geosminはどちらの処理場の活性汚泥の上澄みにも含まれ, 超音波処理によって,

菌体内のGeosminが菌体外に移動したと考えられる。一方、処理水中の2,4,6-TCA濃度が低い施設(TEU)の活性汚泥には、2,4,6-TCAは含まれていなかった。一方、2,4,6-TCA濃度の高いKT処理場では、処理水と同じレベルの濃度で2,4,6-TCAが活性汚泥上澄に含まれ、しかも、超音波処理で汚泥から上澄への2,4,6-TCAの移行が顕著であった。つまり処理水中に検出される2,4,6-TCAは活性汚泥を構成する菌体中に既に存在していたと考えられる。これまでの筆者らの検討では、下水処理水にさらに塩素を加えたり、微生物反応を継続しても、2,4,6-TCAが追加で生成することはない³⁾、そのことから、下水処理施設の消毒プロセスで2,4,6-TCAが生成しているのではなく、生物反応タンクで生成していると考えられる。また、KT処理場では、排気の脱臭に次亜塩素酸塩を用いており、その返流水が2,4,6-TCAの生成と関係している可能性もある。

表2 活性汚泥上澄に含まれるカビ臭物質濃度 (ng/L)

Sample preparation	Gesomin	2,4,6-TCA
TEU, before sonication	7.9	1.3
TEU, after sonication	43	1.1
KT, before sonication	9.0	28
KT, after sonication	54	40

(3) 実験室でのカビ臭物質の生成試験

図3はKT汚泥を実験室で培養した場合のGeosminの濃度変化を示す。組成IIの場合も組成IIIの場合も嫌気的な条件ではGeosminが大量に上澄中に生成したが、好気的な条件ではほとんど生成しなかった。 A_2O など嫌気的な有機物摂取がカビ臭の生成に寄与する可能性が指摘される。

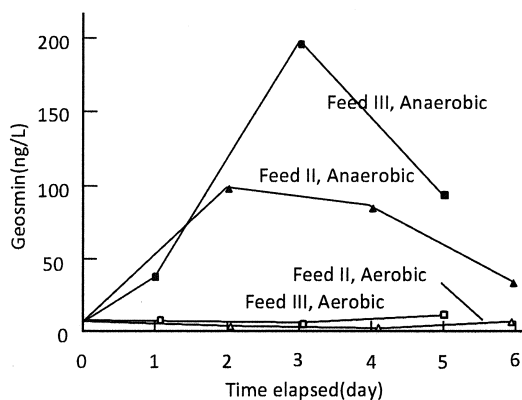


図3 KT汚泥を培養した場合のGeosmin濃度変化

他の条件での結果を含め、表3にGeosminと2,4,6-TCAの最大生成濃度と最大生成濃度となった培養日数をまとめて示す。KT汚泥を使用し、組成IIIのエサで培養した場

合に大量の2,4,6-TCAの生成が見られ、他に、実験期間に2,4,6-TCAの増加が見られたケースは、TEU汚泥を好気で組成IIに対して用いた場合のみで、他のケースでは、もともとKT汚泥上澄に27.5 ng/L含まれていた2,4,6-TCAが分解・消失していく過程での最大濃度であった。また、大量の2,4,6-TCA生成の見られたケースについて追試験を行ったが再現性がなく、通常の合成下水の培養では、2,4,6-TCAは容易に生成しないことがわかった。

表3 活性汚泥培養時のカビ臭生成量の最大濃度

Sludge	Feed	Oxygen	Max. Geosmin (ng/L)	Max. 2,4,6-TCA (ng/L)
TEU	I	Aer.	9(Day 3)	2.8(Day 3)
TEU	I	Anaer.	0(-)	0.2(Day 1)
TEU	II	Aer.	22.7(Day 3)	6.1(Day 3)
TEU	II	Anaer.	2.1(Day 4)	0.4(Day 4)
TEU	III	Aer.	2.8(Day 4)	2.5(Day 1)
TEU	III	Anaer.	219(Day 4)	1.3(Day 2)
KT	II	Aer.	8.9(Day 6)	4.0(Day 2)
KT	II	Anaer.	96.5(Day 2)	9.4(Day 2)
KT	III	Aer.	9.9(Day 5)	77.2(Day 6)
KT	III	Anaer.	197(Day 3)	14.3(Day 1)

4. まとめ

排水の生物処理によるカビ臭物質Geosmin, 2,4,6-TCAの生成について以下のことがわかった。

- 1) 東京近郊の大規模な処理施設のすべての放流水から採水場所平均で12~44 ng/LのGeosmin, 6.9~24 ng/Lの2,4,6-TCAを検出した。しかし、大学の生活系排水を処理する活性汚泥処理施設の処理水からは、塩素消毒前も塩素消毒後もこれらの物質の検出濃度は低く、これらのカビ臭物質は、生物処理を行えば必ず生じるものではないことがわかった。
- 2) 放流水中の2,4,6-TCA濃度の高い処理場の流入水にも2,4,6-TCAは微量しか含まれておらず、また、活性汚泥上澄には、処理水と同じレベルで含まれていることから、処理水の塩素消毒前の生物反応タンクにおいて2,4,6-TCAが生成していると考えられた。
- 3) 活性汚泥を嫌気条件に暴露すると最大200 ng/LのGeosminが生成した。

参考文献

- 1) Agus *et al.* (2012) *Water Research*, 46, 5970-5980.
- 2) T. Urase *et al.* (2013) *Water Science and Technology*, 68, 9, 1969-1975.
- 3) 波多野順一ら(2013)水環境学会年会講演集, 47, p522.