

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 12 日現在

機関番号：32692

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420536

研究課題名(和文)排水処理における臭気物質の生成および低減と水環境中に残留する臭気

研究課題名(英文)Occurrence and control of odorous compounds in treated wastewater and in the environment

研究代表者

浦瀬 太郎 (URASE, Taro)

東京工科大学・応用生物学部・教授

研究者番号：60272366

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：下水処理水に含まれる臭気は、下水臭とは異なり、かび臭が支配的となる場合が多い。これまで水環境で注目されてきたジオスミンや2-メチルイソボルネオールに加え、本研究では、2,4,6-トリクロロアニソールが下水処理水の臭気に深く関係していることを定量分析やにおい嗅ぎガスクロマトグラフ分析で示した。処理場の立地条件別では、大都市の覆蓋のある排気処理を行っている処理場がかび臭が強く、地方の処理場やコミュニティープラントでは、糞便臭、汗臭、硫黄系臭気の臭いが主体となった。また、修景利用のための通常のオゾン注入率では、下水処理水の高度処理での臭気物質が十分でないが、活性炭処理は臭気物質除去に有効であった。

研究成果の概要(英文)：Earthy and musty odor, in addition to the odor caused by sulfur-containing compounds, is one of the barriers for the reclamation of treated wastewater. The quantification of odorous compounds and the analysis by a gas chromatograph with olfactometry detection in this study showed that not only geosmin and 2-methylisoborneol but 2,4,6-trichloroanisole contributed to earthy and musty odor of treated wastewater. Higher concentrations of earthy and musty odor compounds were observed for treated wastewater from large-scale wastewater plants in an urbanized area with closed-roof activated sludge reactors, while lower concentrations were detected for small-scale and community-scale plants in rural areas. The sulfur and skatole odor was dominant for the small-scale plants. Ozonation applied for the reclamation of treated wastewater was partially effective for the elimination of the odorous compounds, while activated carbon treatment was effective for the removal of earthy and musty odor.

研究分野：環境衛生工学

キーワード：臭気物質 かび臭 下水処理水 トリクロロアニソール におい嗅ぎガスクロマトグラフ

1. 研究開始当初の背景

下水処理水には、特有の臭気があり、硫黄系の物質(硫化水素、ジメチルスルフィドなど)や窒素系の物質(アンモニア、トリメチルアミンなど)の混合臭で説明できるのではないかと漠然と思われてきた。しかし、これらの物質が臭気閾値以下の場合でも下水処理水には独特のにおいがある。

GC-O と呼ばれるガスクロマトグラフと嗅覚を結合させた分析手法によって、下水処理水の臭気には、これまでも注目されてきた糞便臭の一種であるスカトールやインドールに加えて、2,4,6-トリクロロアニソールをはじめいくつかの物質が関与している可能性が指摘されている。塩素系臭気物質には、塩素消毒が関わっている可能性もある。

研究代表者は、2006 年頃から臭気に関する研究を続けてきた。VOC(揮発性有機化合物)の分析により、臭気が問題になる有機物を多く埋め立てている処分場では、発生ガス中に多種多様な VOCs が含まれていることを示した。さらに、下水処理水の臭気の一部を説明する物質として、一部文献で報告のあるアルデヒド類に注目し、その下水処理水臭への寄与を調べた。しかし、アルデヒド類で処理水臭気のかなりの部分を説明するのは難しいことを示した。

アルデヒド以降も、さまざまな物質を対象に研究代表者は分析を継続してきたが、ようやく、今回の研究分担者である高柳 勉(食品科学)の協力により、下水処理水の臭気にせまる物質の手掛かりとして、かび臭 2 物質と 2,4,6-トリクロロアニソールに到達することができた。

2. 研究の目的

環境水(下水処理水を含む)には特有の臭気があるが、その原因物質が最近になって、いわゆる悪臭物質である硫黄系の物質(硫化水素、ジメチルスルフィドなど)や窒素系の物質(アンモニア、トリメチルアミンなど)以外のかび臭に支配されている場合が多いことが明らかになってきた。本研究では下水処理水や環境水の臭気の測定方法としての官能検査や GC/MS 法の確立、臭気の実態調査によるデータの蓄積、臭気を構成する成分の明確化、その低減方法をあきらかにする。特に、下水処理水臭のかなりの部分を説明できる可能性のある物質として注目されている 2,4,6-トリクロロアニソールやかび臭物質に着目する。

3. 研究の方法

(1) かび臭物質の濃度の測定

試料水に含まれるかび臭物質であるジオスミン、2-メチルイソボルネオール(2-MIB)、2,4,6-トリクロロアニソール(2,4,6-TCA)の測定をヘッドスペース 固相マイクロ抽出(HS-SPME)-(GC/MS)法によって、実施した。すなわち、試料 80 mL に NaCl 24 g、内部標

準 p-ヨードアニソール(10 mg/L) 8 μ L を添加し、バイアルビンに 40 に保ち、Supelco 社製 SPME ファイバー(100 μ m Polydimethyl-siloxane)に 10 分間吸着させたのち、GC/MS (GC-2010 および Parvum2 島津製作所)に導入した。定量方法は、標準添加法・内部標準併用法とした。

(2) 下水処理水中のかび臭除去実験

下水処理水 1L を三角フラスコ(1L)に入れ、オゾン 400ppm を含ませた空気を 3L/min の風量で吹込んだ。オゾン注入開始から 0 分~10 分後に採水し、390nm での吸光度とかび臭物質濃度を測定し、パネルがにおいを嗅いだ。また、対照実験として、同じ風量で空気曝気した試料の測定も行った。

また、粉末活性炭(関東化学製、メーカーによる公称粒径:約 20 μ m)を 105 の乾燥機で一晩乾燥させ、10 mg/L と 100 mg/L の添加量となるように、同処理場の下水処理水に添加し、30 分接触させたあと、ガラス繊維ろ紙で活性炭を除去、内標準を添加し、かび臭物質濃度の測定を行った。

(3) におい嗅ぎ GC による下水処理水中の臭気物質の検索

100mL バイアル瓶に、80 mL の試料と 24g の NaCl を入れ、表面が PTFE コーティングされたシリコンセプタムを用いて密栓し、激しく攪拌して NaCl を可能な限り溶解させた。次に、45 の恒温水槽で 10 分間加温しながら、固相マイクロ抽出(SPME)ファイバー(PDMSを厚さ 100 μ m でコーティングしたもの、Sigma-Aldrich 社、57300-U)を用いて、サンプルヘッドスペース中の臭気成分をファイバーに吸着濃縮した。その後、ファイバーを GC 注入口へ打ち込んだ。使用したガスクロマトグラフは、GC-2010 Plus(島津製作所製)であり、カラム(Inert Cap Plus Pure-WAX, 60m \times 0.32 mm \times 0.25 μ m, GL サイエンス)で、カラムを出たキャリアガスを質量分析計(GCMS-QP2010 Ultra, 島津製作所製)とにおい嗅ぎ装置(Sniffer-9000: 島津製作所製)にスプリットさせた。ガスクロマトグラフの昇温条件は、40 (3 min) (10 /min) 230 (3 min)とした。被験者に Sniffer からのガスを嗅ぎながら、においが開始した時間、終了した時間、においの強度、においの質を装置に付随したソフトウエアを介して、タブレット端末上に記録した。においの開始した時間と終了した時間の中央の時間を各においの保持時間とした。

なお、本条件での GC のリテンションタイムをいくつかのかび臭化合物の標品で確認したところ、2-メチルイソボルネオール(2-MIB、和光純薬、水質試験用標準液)が 16.3 min、2,4,6-トリクロロアニソール(2,4,6-TCA、東京化成)が 19.2 min、ジオスミンが 19.5 min(和光純薬、水質試験用標準液)であった。

4. 研究成果

(1) 下水処理水に含まれるかび臭物質

図 1(a)に浄水処理で問題となるかび臭物質であるジオスミンの下水処理水中の濃度を示す。大規模な処理場のすべての処理水で、2,4,6-TCA やジオスミンなどかび臭物質が数十 ng/L の濃度で含まれていた一方で、大学の生活系排水の活性汚泥処理では 2,4,6-TCA がほとんど検出されなかった。また、修景利用のために添加される程度のオゾン処理では、十分に臭気物質が分解されないことも明らかになった。

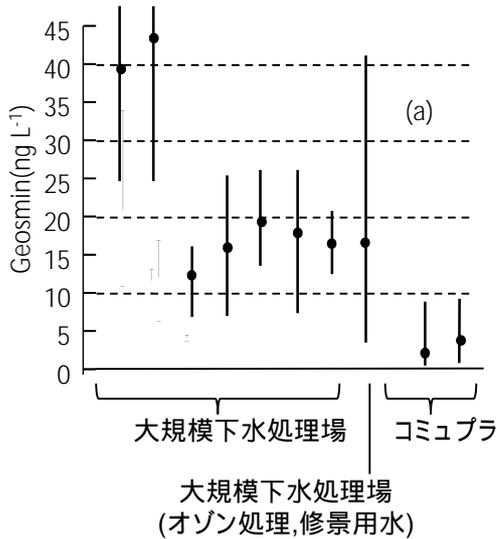


図 1(a) 下水処理水に含まれるジオスミン

一方、図 1(b)に今回特に注目している 2,4,6-TCA の測定結果を示す。ジオスミンの結果と類似しており、ジオスミン濃度が高い処理場の処理水で、2,4,6-TCA の測定濃度も高かった。2,4,6-TCA も数十 ng/L の濃度で含まれていた下水処理場処理水もあり、数十 ng/L のかび臭濃度は、臭気閾値の数十~百倍程度に相当することから、嗅覚検査の結果と合わせて考えて、下水処理水のおい味の相

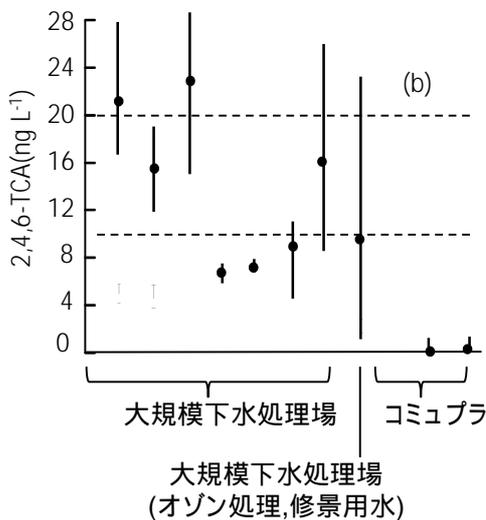


図 1(b) 下水処理水に含まれる 2,4,6-TCA

の部分をごくしたかび臭物質で説明できる可能性が高いことが示された。

なお、本研究で実施した下水処理水や河川水に含まれる臭気物質の測定の研究と同時に、多摩川流域を対象に、臭気分析用試料と同じ場所で採取した試料に含まれる薬剤耐性大腸菌の分析をおこなった。その結果、単離大腸菌 3,629 株中 78 株(2.1%)がセフトキシム耐性菌(そのほとんどが基質拡張型ラクタマーゼ産生菌)であることを明らかにした。臭気物質と同様に、下水処理水を起源とする耐性菌が多いが、大規模な処理場処理水が流入する前にも耐性菌比率の高い場所があり、臭気物質の濃度分布と耐性菌比率とは地理的分布に差異が見られた。

(2) 下水処理水中のかび臭除去実験

オゾン処理実験の結果を図 2 に示す。オゾンの吹込みによって 2,4,6-TCA 濃度が減少し、10 分後には、初期濃度の 13%にまで減少した。本実験では、オゾンの溶解量を測定していないため、オゾン注入量が明確でないが、下水処理水がもつ 390nm 吸光度を半分にするために本実験条件では 3 分のオゾン吹込みを要しており、この程度のオゾン注入量を一応の下水処理水再生利用のための注入量であると仮定すると、この注入量で、2,4,6-TCA は、初期濃度の 52%が残留していた。

官能試験では、オゾン吹込み開始 5 分後までは、下水処理水を持つかび臭がオゾン注入時間とともに弱くなることが認められ、7 分、10 分のオゾン吹込みをした試料では、かび臭とは異なる臭気に変化し、さらに 10 分のサンプルではオゾン自体の持つ臭気が強く感じられた。

また、活性炭吸着性を調べたところ、10 mg/L の粉末活性炭の添加で、2,4,6-TCA 濃度は今回の定量下限の 0.5 ng/L 付近まで減少し、100 mg/L の添加でも同様であった。

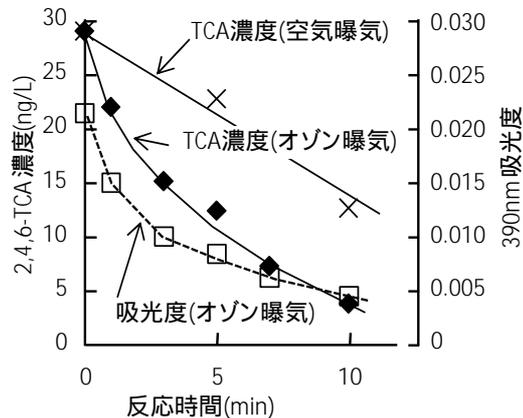


図 2 オゾン処理実験の結果

(3) おい嗅ぎ GC による下水処理水中の臭気物質の検索

図 3 に本実験で分析した下水処理水のおい嗅ぎ GC 分析でにおいを感じた GC 保持時間

の一覧を示す。ほとんどすべての測定で、16.2分の保持時間に臭気が検出された。この時間に感じられる臭気は、例外なく墨汁臭であり、2-MIBの保持時間と一致した。また、18.5分ごろから20.5分ごろにも、かび臭、土臭、甘臭を特徴とする臭気が連続して知覚された。19.2分ごろに感じる臭気は、かび臭、甘臭であり2,4,6-TCAと臭気の質、保持時間が一致した。19.6分ごろに感じる土臭、かび臭は、Geosminと臭気の質、保持時間が一致した。さらに、15.2分の位置に苦み臭、ピーマン臭を感じた場合には、MSパターンや保持時間から2-イソブチル-3-メトキシピラジンの可能性が高かった。ほかにも、多くの保持時間で臭気を感じることができたが、質量分析(MS)のフラグメントパターンやピーク位置と臭気との対応が完全に付くものは見出すことができなかつた。

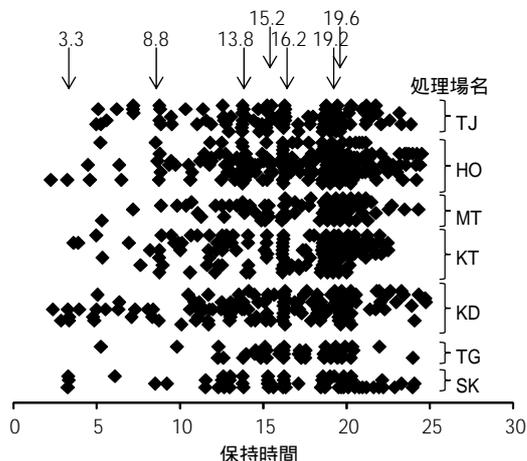


図3 におい嗅ぎ GC 測定におけるにおいを感じた GC 保持時間の一覧

表1に典型的な大規模処理場で採取した異なる日に採水の処理水3サンプルに対する5名13回の測定の結果を示す。各パネルの答えたにおいの保持時間とおいの質に近いものをグループ化し、13回の測定のうち、2回以下しか感じなかつた保持時間に相当する臭気は省略した。13回中1回の測定を除き、すべての測定で、16.2分の保持時間に墨汁臭を感じた。さらに、19.2分の位置にかび臭をすべての測定で感じ、19.6分の位置には、13回中1回の測定を除き、土臭、かび臭を感じた。すでに述べたように、これらの保持時間は、2-MIB、2,4,6-TCA、ジオスミンの保持時間と一致しており、においの質も標準物質のにおいと対応していた。ほかにも、多くのパネルが感じた臭気は、保持時間18.8分ごろの甘臭、蜜臭であり、においの強度としても強い臭気が検出された。また、ジオスミンのあとの20.2分ごろにもかび臭、甘臭を多くのパネルが比較的強く感じた。さらに、13.8分ごろの甘臭、土臭、酸臭も比較的強い臭気として検出された。

一方、小規模な処理場においては、19.2分ごろのかび臭を欠き、代わりに3.3分や13.0

分の位置に腐敗臭を感じる場合があつた。

表1 典型的な大規模処理場でのにおい嗅ぎ GC の結果(パネル5名、13測定でのにおいスコア)

保持時間	同定	においの種類	においスコア
9.5		甘臭	7
11.8		酸臭, 青草臭, 土臭	7
13.8		甘臭, 土, 酸	24
15.2	IBMP	苦み臭, 唐辛子	14
16.2	2-MIB	墨汁臭	30
16.7		甘臭, 石けん臭	10
17.1		甘臭, 油臭	8
17.7		生臭, 酸臭	12
18.8		甘臭, 蜜臭	36
19.2	2,4,6-TCA	かび臭, 甘臭	34
19.6	Geosmin	土臭, かび臭	26
20.2		かび臭, 甘臭	26
21.2		土臭, 石けん臭	10
23.3		土臭	4
24.3		青草臭	3

(4) 臭気物質の生成に影響する因子

活性汚泥法のリアクターを長期に運転し、本研究で特に着目した2,4,6-TCAの生成に関する実験をおこなつた。廃糖蜜と次亜塩素酸を基質として与え、気相を循環した場合に、最大37 ng/Lの2,4,6-TCA生成を確認した。この条件では、廃糖蜜に含まれる有機成分が塩素化され、微生物による好気反応で2,4,6-TCAに変換されたものが、水中に残存したと考えられる。一方、グルコースを基質とした場合には塩素を加えても、2,4,6-TCAは生成しなかつた。

一方、現場調査の結果から、下水の質や処理方法に大きな差がないと考えられるにもかかわらず、下水処理水の臭気の質や強さは処理場によって大きく異なり、東京近郊の大規模な処理場の処理水はかび臭のにおいが強いことがあきらかになつた。一方で、コミュニティプラントや地方の処理場での臭気は、糞便臭、汗臭、硫黄系悪臭に分類される臭気が多く、かび臭の寄与は小さかつた。また、かび臭の強い処理場でのかび臭は、塩素消毒前にすでに生じていた。一般に大規模な処理場ほど通気倍率が低く、臭気が処理水に残留しやすいこと、東京湾流域に排水する処理場では、総量規制への対応で、嫌気/無酸素/好気運転を処理系列の一部で実施していること、反応タンクが大都市の処理場では屋根で覆われており、排気が脱臭装置に集められ、脱臭装置からの排水が水処理系に戻られていることなどが下水処理水に含まれる臭気物質へ影響していることが示唆された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計4件)

浦瀬太郎(2017): 下水処理水のおいの特徴とその生成原因, 水環境学会誌, 40(A), (2), 54-57. (査読なし, 招待論文)

浦瀬太郎, 筒井裕文, 稲生武士, 陳浩楊(2017) 抗菌医薬品の流入が二段式膜分離活性汚泥法における処理機能へ与える影響, 水環境学会誌, Vol.40, No.3, pp.107-114. <https://www.jstage.jst.go.jp/browse/jsw-e/-char/ja/>(査読あり)

Taro Uruse, Takaya Sato (2016) Quantitative monitoring of resistance in *Escherichia coli* to clinically important antimicrobials in an urban watershed, J. of Water and Environment Technology, Vol. 14, No. 5, pp.341-349. DOI: 10.2965/jwet.16-002 <https://www.jstage.jst.go.jp/browse/jwet/>(査読あり)

浦瀬太郎(2016): 下水処理水中の微量化学物質に関連した水質リスクへの対応, 月刊下水道, 39(8), pp11-15. (査読なし, 招待論文)

〔学会発表〕(計3件)

中村和也, 筒井裕文, 浦瀬太郎 (2016): おい嗅ぎ GC/MS を用いた下水処理水のおい分析, 第53回環境工学研究フォーラム, B-31. (北九州国際会議場, 福岡県北九州市, 2016年12月7日)

浦瀬太郎, 青柳亮平, 遠藤圭修 (2016): 下水処理水中に残存するカビ臭物質の除去, 水環境学会年会講演集, 50, 302. (アスティとくしま, 徳島県徳島市, 2016年3月18日)

浦瀬太郎, 小野歳造, 仲真美(2014): 活性汚泥処理における塩素系カビ臭の生成, 環境工学研究フォーラム講演集, 51, 89-91. (山梨大学甲府キャンパス, 山梨県甲府市, 2014年12月21日)

〔その他〕

ホームページ等

東京工科大学浦瀬研究室・下水処理水の臭気に関する研究

http://www.cloud.teu.ac.jp/public/BTF/urase/research/odor_j.html

6. 研究組織

(1)研究代表者

浦瀬 太郎 (URASE, Taro)

東京工科大学・応用生物学務・教授

研究者番号: 60272366

(2)研究分担者

高柳 勉 (TAKAYANAGI, Tsutomu)

東京工科大学・応用生物学務・教授

研究者番号: 00252007