

かび臭物質に着目した下水処理水の“におい”の実態把握

一般財団法人九州環境管理協会 環境部 環境計画課 係長 後藤 祐哉
 研究員 藤田 いくみ
 技術部 分析試験課 研究員 松永 二美
 企画管理課 課長 天日 美薫

要 旨

本研究では、福岡県内の下水処理場を対象として、下水処理水のにおいの強さに影響するかび臭物質の特定や、かび臭物質濃度の時間的変化を明らかにするための調査を実施した。本研究の結果、下水処理水を起因としたかび臭物質が空気中に存在し、特に2,4,6-トリクロロアニソールはにおいの強さに大きく影響していると考えられた。また、下水処理水中に含まれる2,4,6-トリクロロアニソールは週～月単位での変動は小さく、その濃度やにおいの強さの変化は緩やかであると考えられた。

1. はじめに

下水処理水の公共用水域への排出にあたり、悪臭防止法による排出規制が定められている硫化水素等は好気性処理などにより十分に濃度低減が図られているものの、下水処理水特有の“におい”が生じることで周辺住民からの苦情に繋がることもある。

この下水処理水のにおいには複数の臭気物質が関与していると推察されるが、その主要な原因物質として、2000年代までは硫黄化合物¹⁾やアセトアルデヒド²⁾などが指摘されてきた。その後、2010年代以降の研究では2,4,6-トリクロロアニソール(以下、2,4,6-TCA)、2-メチルイソボルネオール(以下、2-MIB)、ジオスミンといったかび臭物質などが指摘されており、特に臭気閾値が低い2,4,6-TCAは、においへの相応の寄与がある可能性が指摘されている³⁾。

これらのにおいの原因物質に関する知見を2000年代以降の下水高度処理実施率の高まり(2007年:25%→2018年:51%)⁴⁾と併せて見ると、硫黄化合物などの下水流入水中に含まれる、いわゆる「下水のにおい」と表現されるような臭気物質は、下水処理の高度化に伴い十分に除去されるようになったと考えることもできる。一方、近年では高度処理の過程においても低減しきれない、もしくは処理過程において生成されるかび臭物質の影響により、「下水処理水のにおい」が感じられるよう

になったとも見える。下水処理の技術が高まるなかで、においに関する新たな課題が顕在化しているようで、非常に興味深い変遷である。

また、2,4,6-TCAについてはワインや日本酒の製造工程において、樽の防腐や消毒処理で生じたトリクロロフェノール(特に2,4,6-トリクロロフェノール:以下、2,4,6-TCP)が微生物に代謝されることによって発生し、香味を損なう原因になると言われている^{5),6)}。下水処理場においても、このメカニズムと同様に生物反応タンクにて2,4,6-TCPを経由して2,4,6-TCAが生成される可能性が指摘されている^{7),8)}。

しかし、これらのかび臭物質をターゲットとした研究事例はまだ少なく、発生メカニズムについても未解明な部分も多い。近年では悪臭苦情の対象が多様化し、人々のにおいに対する意識がより敏感になってきたと言われており⁹⁾、下水処理水のにおいの原因の特定と改善は、放流される公共用水域周辺での快適性の向上や、下水処理水の更なる有効利用にも繋がるものと考えられる。

本研究では、福岡県内の某下水処理場を対象に、処理工程におけるかび臭物質の発生メカニズムを解明し、対策につなげるため、下水処理水のにおいの強さに影響するかび臭物質の特定や、かび臭物質濃度の時間的変化を明らかにすることを目的とした調査を実施した。本研究報告では、これらの調査で得られた成果を報告する。

2. 調査方法

2.1 空気中のかび臭物質等に関する調査

下水処理水の放流部の空気中におけるかび臭物質を特定するため、捕集剤に臭気成分を吸着させるパッシブサンプリングを行った。調査では、放流口周辺の1地点と、下水処理水を由来とする臭気物質がより濃く存在すると考えられる放流経路の末端の暗渠内1地点の計2地点を対象として、シリカモノリス捕集剤(ジーエルサイエンス社製の Mono Trap)を48時間静置し、空気を採取した(図1)。採取試料は、加熱脱離-ガスクロマトグラフ/タンデム型質量分析法により、かび臭物質及びその他代表的な臭気物質の概算定量分析を行った。

調査は、後述する採水調査により下水処理水の臭気指数が比較的高い(2021年9月6日:臭気指数16)ことを確認した上で、2021年9月8日~10日にかけて1回実施した。

2.2 下水処理水中のかび臭物質等と臭気指数に関する調査

下水処理水中に含まれるかび臭物質の濃度と臭気指数との関係を把握するため、放流経路の末端に位置する暗渠内の下水処理水を採水・分析した。分析は、2,4,6-TCA, 2-MIB 及びジェオスミンに加え、2,4,6-TCAの前駆物質である2,4,6-TCPを対象とし、いずれも固相

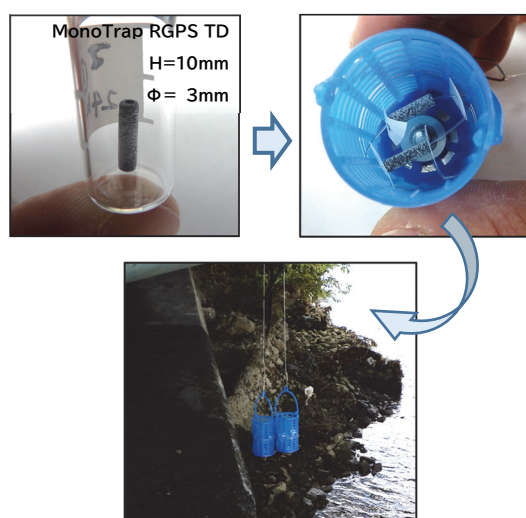


図1 捕集剤の設置状況(放流口周辺)

抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法により定量した。併せて臭気指数を三点比較式フラスコ法により測定した。

調査は2019年4月から2021年9月にかけて全11回実施し、そのうち2021年7月から9月にかけては、週~月単位の変動を把握するために調査頻度を高め6回実施した。

3. 調査結果

3.1 空気中に含まれるかび臭物質等

調査の結果、暗渠内と放流口周辺の空気中に存在する臭気物質として表1に示す全15物質が検出され、かび臭物質では2-MIB, ジェオスミン及び2,4,6-トリプロモアニソール(以下, 2,4,6-TBA)が検出された。また、2,4,6-TCAについては暗渠内、放流口周辺ともに妨害物質の影響が生じたことで定量できなかったものの、暗渠内のクロマトグラムではピークが観測された。

3.2 下水処理水中のかび臭物質等と臭気指数

調査の結果、臭気指数は9~21の範囲にあり、下水処理水中の2,4,6-TCAは全11回、2-MIBは7回、ジェオスミンは6回検出された(表2)。

表1 空気中から検出された臭気物質

No.	化合物名	暗渠内	放流口周辺
		検出濃度(ng/捕集剤)	
1	ヘキサナール	1.9	7.4
2	オクタナール	3.4	11
3	n-デカナール	6.1	14
4	プロピオン酸	N.D.	5.5
5	2-メチルイソボルネオール	0.20	N.D.
6	n-ドデカナール	9.9	26
7	2,4,6-トリクロロアニソール	定量不可 (ピーク確認)	N.D.
8	ジェオスミン	0.064	0.017
9	1-ドデカノール	12	3.8
10	オクタン酸	8.3	5.8
11	2-フェノキシエタノール	9.5	2.7
12	ペラルゴン酸	8.6	9.1
13	カプリン酸	6.5	11
14	2,4,6-トリプロモアニソール	0.017	0.008
15	ドデカン酸	24	17

(備考)網掛けはかび臭物質を示す。

また、2,4,6-TCA は 4~13 ng/L と嗅覚閾値の上限値を 2 倍~6 倍程度上回る濃度で検出され、前駆物質の 2,4,6-TCP も 14~40 ng/L の範囲で検出された。2-MIB は 1 未満~27 ng/L、ジェオスミンは 1 未満~11 ng/L の範囲にあり、それぞれ嗅覚閾値(上限値)を超える場合があった。

4. 考察

4.1 かび臭物質による下水処理水のおいへの影響

空気中・下水処理水中のかび臭物質等の調査結果をもとに、かび臭物質による下水処理水特有のおいへの影響を考察する。

空気中の臭気物質として検出された全 15 物質のうち、放流口周辺よりも暗渠内の検出濃度が高い物質は表 3 に示すとおりである。なお、2,4,6-TCA は定量できなかったものの、暗渠内でピークが観測されたため表中に加えている。これらの物質は放流口周辺よりも暗渠内の空気中に多く含まれていることから、下水処理水に由来する臭気物質であることが考えられる。

これら 8 物質のうち、2-MIB、2,4,6-TCA、ジェオスミン、

2,4,6-TBA のかび臭物質に着目すると、いずれも検出濃度は低い、嗅覚閾値は ng/L オーダー(水中の閾値)と他の検出物質と比べて 100 万倍程度低い。これらのかび臭物質は、極めて低濃度でにおいを検知される特性から、下水処理水から発生した臭気物質のうち、微量でも存在するにおいの原因物質になり得ると考えられる。

また、下水処理水を対象として調査した処理水中のかび臭物質(2,4,6-TCA、2-MIB、ジェオスミン)と臭気指数との関係を図 2 に示す。2-MIB、ジェオスミンについては臭気指数と明確な関係が見られないが、2,4,6-TCA は 3 物質のなかで臭気指数との正の相関関係が最も強く、高濃度の際には臭気指数 20 程度、つまり 100 倍程度希釈して検出できなくなるほどのにおいとなっていた。下水処理水のおいにはかび臭物質をはじめとした様々な物質の複合臭であるなかで、特に 2,4,6-TCA の濃度がにおいの強さに大きく影響していると考えられる。

4.2 下水処理水中に含まれる 2,4,6-TCA 及び 2,4,6-TCP の経日変化

今回対象とした下水処理水のおいに限らず、悪臭調査では発生源周辺におけるにおいの感知のしやすさ

表 2 下水処理水中のかび臭物質等の測定結果

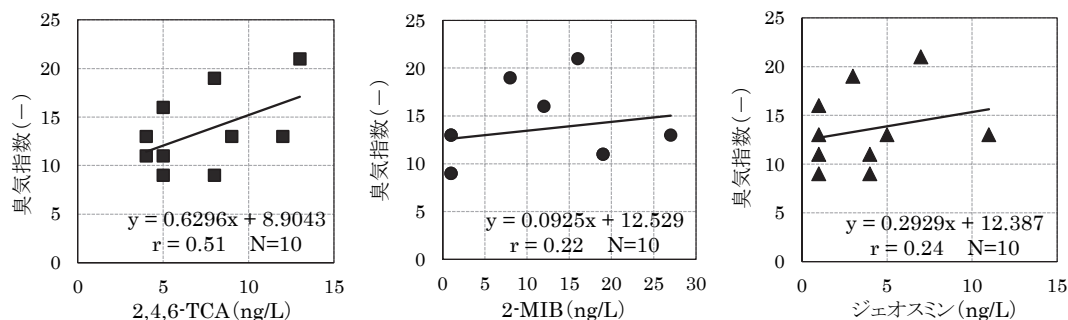
	臭気指数 (-)	ジェオスミン	2-MIB	2,4,6-TCA	2,4,6-TCP
		(ng/L)	(ng/L)	(ng/L)	(ng/L)
2019	4/18	13	1未満	4	未実施
	8/26	11	4	19	14
	11/12	9	1未満	5	14
2020	1/8	9	4	8	16
	3/9	13	11	12	18
2021	7/12	21	7	16	13
	7/26	13	5	27	9
	8/5	19	3	8	8
	9/6	16	1未満	12	5
	9/9	未実施	1未満	11	5
	9/20	11	1未満	19	5
嗅覚閾値	-	1~10	5~15	0.03~2	300×10 ³

備考) 網掛けは嗅覚閾値(上限値)を上回った結果を示す。

表 3 下水処理水に由来すると考えられる空気中の臭気物質

No.	化合物名	暗渠内	放流口 周辺	嗅覚閾値 (ng/L)
		検出濃度(ng/捕集剤)	検出濃度(ng/捕集剤)	※水中の閾値
1	2-メチル イソボルネオール	0.20	N.D.	5~15
2	2,4,6-トリクロロ アニソール	定量不可 (ピーク確認)	N.D.	0.03~2
3	ジェオスミン	0.064	0.017	1~10
4	1-ドデカノール	12	3.8	不明
5	オクタン酸	8.3	5.8	4.5-7.1×10 ⁶
6	2-フェノキシ エタノール	9.5	2.7	不明
7	2,4,6-トリプロモ アニソール	0.017	0.008	0.008
8	ドデカン酸	24	17	0.5-0.6×10 ⁶

備考) 網掛けはかび臭物質を示す。



備考)臭気指数とかび臭物質の両方を調査した全 10 回の調査結果を図示. 定量下限値未満の結果は定量下限値の値でプロットした.

図 2 かび臭物質と臭気指数の関係

を把握する上で、においの主な原因となる物質の時間的变化(短期的に大きく変動するものか、中長期的に緩やかに変動するものか)を抑えておくことが重要である。

そこで、下水処理水中に含まれるかび臭物質のうち、においの強さに大きく影響していると考えられる 2,4,6-TCA とその前駆物質である 2,4,6-TCP について、2021 年 7 月から 9 月にかけて実施した調査結果の経日変化を図 3 に示す。

調査期間中において処理水中の 2,4,6-TCA の濃度は 13 ng/L から 5 ng/L まで緩やかな低下傾向にあった。この結果から、週～月単位での変動は小さく、下水処理において 2,4,6-TCA の濃度やにおいの強さの変化は緩やかであると考えられる。これは、表 2 に示す臭気指数が 2021 年 7 月から 9 月にかけてやや低下傾向にあることから裏付けられる。

その一方で、2,4,6-TCP の濃度は 27 ng/L から 40 ng/L まで緩やかな上昇傾向にあり、2,4,6-TCA と 2,4,6-TCP の合算値は 40 ng/L 前後で概ね横ばいに見える。既往文献で示されるとおり生物反応タンクにおいて 2,4,6-TCP を経由して 2,4,6-TCA が生成されるとすると⁷⁾、下水処理過程においては概ね一定量の 2,4,6-TCP が存在し、微生物による 2,4,6-TCA への変換量の多寡により、下水処理水中の 2,4,6-TCA の濃度が上昇していることが示唆される。

なお、この下水処理過程における 2,4,6-TCP の存在については、流入下水に含まれる可能性と下水処理場内において生成している可能性が指摘されている⁷⁾。これについて、我々が別途実施した同下水処理場内における処理工程別の水質調査では、流入下水から

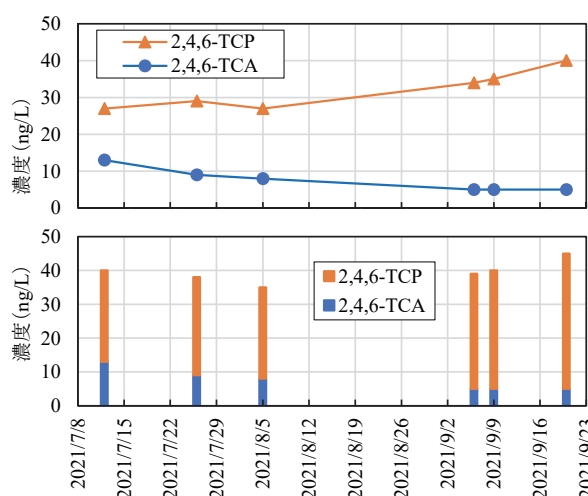


図 3 処理水中の 2,4,6-TCA 及び 2,4,6-TCP の経日変化

2,4,6-TCP は検出されず、下水処理場内において生成している可能性が考えられたが、より詳細な調査・検討が必要である。

5. まとめ

本研究の結果、当該下水処理場の処理水においては、かび臭物質を主として構成されており、特に 2,4,6-TCA にはにおいの強さに大きく影響していると考えられた。また、その濃度やにおいの強さは比較的緩やかに変動していると推測された。

これらの結果により、下水処理水のおいへの対策に向けて、においの強さに大きく影響しているかび臭物質の特定や、その濃度変化の傾向を確認することができた。

その一方で、これまでの既往文献ではフォーカスされていなかった 2,4,6-TBA によるにおいの強さへの影響や、下水処理過程における 2,4,6-TCP, 2,4,6-TCA などのかび臭物質の生成メカニズムなど、まだ未解明な部分も多い。また、対策としても、発生源を断つという観点や放流部にて下水処理水の希釈を促すといった観点など、様々なアプローチによる検討が必要と考えられる。効果的な対策検討に向けて、今後も研究を重ねていきたい。

参考文献

- 1) 瀧口 博明ら: 下水処理水の再利用のための臭気物質の分析と同定. 衛生工学研究論文集, 27, 165-173(1991).
- 2) 青木 眞一ら: 下水処理水の工程別臭気の解析と臭気低減対策. 水環境学会誌, 27(10), 643-649(2004).
- 3) 浦瀬 太郎ら: におい嗅ぎ GC を利用した下水処理水の臭気分析. 水環境学会誌, 41(1), 11-17(2018).
- 4) 国土交通省 水管理・国土保全局 下水道部: 下水道における汚濁負荷対策等の取組状況について(2021).
- 5) D.Haas, et al.: Concentrations of viable airborne fungal spores and trichloroanisole in wine cellars. *International Journal of Food Microbiology*, 144(1), 126-132(2010).
- 6) 岩田 博ら: 全国新酒鑑評会出品酒におけるカビ臭汚染(TCA, TBA)の状況. 日本醸造協会誌, 104(10), 777-786(2009).
- 7) 浦瀬 太郎ら: 下水処理水に含まれる 2,4,6-TCA などのカビ臭物質. におい・かおり環境学会誌, 49(4), 248-252(2018).
- 8) 浦瀬 太郎ら: さまざまな下水処理場の処理水に含まれるカビ臭物質濃度. 土木学会論文集 G(環境), 75(7), III_25-III_33(2019).
- 9) 環境省 水・大気環境局 大気生活環境室: 飲食業の方のための『臭気対策マニュアル』～地域で愛されるための悪臭対策の事例集～(令和2年5月改訂)(2020).