下水処理水の工程別臭気の解析と臭気低減対策

青 木 眞 一* 杉 本 博 之* 馬 場 大 哉**

Analysis of Odor Compounds in Sewerage Process Water and Deodor Methods

Shinichi AOKI *, Hiroyuki SUGIMOTO * and Daiya BAMBA **

* Touhokubu Office of Shiga Prefectural Sewerage Management Public Corporation, Ohhora 1550, Matsubara-cho, Hikone, Shiga 522-0002, Japan

** Environment Science Technology Division, Toray Techno Co., Ltd., Sonoyama 1-1-1, Otsu, Shiga 520-8558, Japan

Abstract

The concentration of 21 odor compounds of water and air, odor index and DOC of the water were measured at nine sewerage process stations. The odor indexes of water decreased as the sewage treatment progressed. According to the dilution ratio given by dividing the concentration of an odor compound in the head space of a triangle flask with its threshold, it was suggested that sulfur-containing compounds are the main cause of odor at the upstream treatment process including the biological reaction process. Since the odor index obtained by the triangle flask method had a positive correlation with the concentration of aldehydes in water, it was suggested that the decrease in odor index depends on the concentration of aldehydes. The dilution ratios in air supported the suggestion that sulfur-containing compounds are the main cause of odor at the upstream treatment process, and acetaldehyde is the main cause of odor at the outflow of final sedimentation and final effluent. The concentration of acetaldehydes of air at the final effluent was 15 times as high as that of a natural environment. Deodor methods by both photocatalysis and ozonation treatment were considered feasible for decreasing the odor of the final effluent.

Key words : odor index, odor compounds, triangle flask method, ozone, photocatalyst

1. はじめに

悪臭防止法（以下、「法」という）による事業場からの悪臭に対する規制が、2000 年 6 月に一部改正され、排出水の臭気指数が規制基準に追加された。この基準では、都道府県知事によって指定される区域毎に、排出水の悪臭物質の濃度または 3 点比較式フラスコ法による臭気指数のいずれかで規制することが定められている。滋賀県琵琶湖流域下水道東北部処理区東北部浄化センター（以下、「本処理場」という）がある滋賀県彦根市では、法に基づき、2003 年 9 月から放流水の臭気指数による規制が適用されている。

本処理場の放流水は、彦根旧港湾に放流されている。放流後の水の一部は、彦根市が彦根城の堀を浄化するために導水されている。現在、本処理場の放流水は臭気指数の規制基準値の 28 以下であるが、その臭気管理および臭気低減対策は、放流先の水環境を保全する上で重要である。

放流水中の臭気物質は処理原水に存在するか処理工程で発生した物質であるため、放流水中の臭気物質を管理

する上で、下水処理場の処理工程毎の水中の臭気物質の濃度変化を知ることや、その物質が水の臭気指数に与える影響を知ることが必要になる。

しかしながら、下水処理工程別の臭気物質について、大気中の物質濃度は測定例があるが、稼働している処理施設での水の中の物質濃度の測定例は見られない^{1)~5)}。そこで本研究では、本処理場の放流水を含む下水処理工程 9 ヶ所で、21 種の臭気物質の大気中の物質濃度、水中の物質濃度および水の臭気指数を測定し、それらの関係を解析した。また、一般環境と比較するため、自然的な水環境での大気中の臭気物質の濃度と水の臭気指数を測定した。

さらに、放流水の臭気低減対策として、将来下水の超高度処理として導入の可能性があるオゾンと生物活性炭を組み合わせた方法、および光触媒布と紫外線を使用した方法について検討した。

2. 方 法

本処理場内の調査は、処理工程の最上流であるポンプ

* 財団法人滋賀県下水道公社東北部事務所 〒 522-0002 滋賀県彦根市松原町字大洞 1550 番地

** 東レテクノ株式会社環境科学技術部 〒 520-8558 滋賀県大津市園山 1-1-1

Sta.	Sampling point
Sta.1	Pumping Tank
Sta.2	Distribution Tank
Sta.3	Discharge Tank
Sta.4	Inflow of Primary Sedimentation Tank
Sta.5	Inflow of Biological Reaction Tank
Sta.6	Final Tank of Anoxic Zone
Sta.7	Final Tank of Aerobic Zone
Sta.8	Outflow of Final Sedimentation Tank
Sta.9	Final Effluent

Fig. 1 Treatment Process and Sampling Points

Table 1 Measured Odor Compounds and Analysis Methods

Odor Compounds	Detection Limit		Threshold ⁶⁾		Henry's Law Constant ⁷⁾	Analysis Method [*]
	Air	Water	Air	Water		
1 Hydrogen Sulfide	0.2	1	0.5	-	867 (20 °C)	Air ; Bag collecting/GC-FPD
2 Methyl Mercaptan	0.2	1	0.12	-	316 (25 °C)	Water ; Headspace at 30 °C/GC-FPD
3 Dimethyl Sulfide	0.2	1	0.12	-	163 (25 °C)	
4 Dimethyl Disulfide	0.2	1	0.28	-	123 (20 °C)	Air ; Spectrometer Water ; Headspace/GC
5 Anmonia	50	40	150	-	1.63 (25 °C)	
6 Acetaldehyde	0.2	0.3	1.5	-	6.76 (25 °C)	Air ; 6-11 Bag collecting/GC-MS
7 Propionaldehyde	0.2	0.3	1.5	-	7.44 (25 °C)	
8 n-Butylaldehyde	0.2	0.3	0.32	-	-	Water ; PFBOAderivation/hexane extract/GC-MS
9 Isobutylaldehyde	0.2	0.3	0.9	-	-	
10 n-Valeraldehyde	0.2	0.3	0.71	-	14.9 (25 °C)	Air ; 20 Bag collecting/GC-MS
11 Isovaleraldehyde	0.2	0.3	0.19	-	-	
12 Formaldehyde	10	1	410	-	0.03 (25 °C)	Water ; Extract with diethylether:hexane(3:2)/GC-MS
13 Propionic Acid	0.05	1	2.4	-	-	
14 n-Butyric Acid	0.05	1	0.068	-	-	Air ; 20 Bag collecting/GC-MS
15 n-Valeric Acid	0.05	1	0.4	-	-	
16 Isovaleric Acid	0.05	1	0.053	-	-	Water ; Extract with hexane/GC-MS
17 2-Methylisoborneol	0.05	0.01	-	-	0.90 (25 °C)	
18 Geosmin	0.05	0.01	6.5	-	1.20 (25 °C)	Water ; Extract with hexane/GC-MS
19 Isoborneol	0.05	0.01	-	-	-	
20 Camphene	0.05	0.01	-	-	-	Air ; 20 Bag collecting/GC-MS
21 Camphor	0.05	0.01	-	-	8.21 (25 °C)	

Unit : Air: $\text{mm}^3 \cdot \text{m}^{-3}$ Water: $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ Henry's Law Constant : $\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

*Analysis Method : Numbers (ex. 6-11) show the order number of odor compounds.

井から最下流の放流水の間の9地点で行った。処理工程の模式図および採取地点をFig. 1に示した。本処理場の規模は2003年4月1日現在で管渠延長約95km、処理能力は $63,000\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ であり、処理方式は、凝集剤添加活性汚泥循環変法+砂ろ過法、および凝集剤添加多段硝化脱窒法+砂ろ過法を有しており、本調査は前者で行った。2002年8月23日に各地点で、工程水の採水および工程水直上10cmの大気中の臭気物質を採取した。測定項目および分析方法をTable 1に示した。測定項目は事前の定性分析で検出された物質と悪臭22物質から選定した。水試料はガラス製容器に採取した後冷蔵し、臭気指数は24時間以内に、他の項目は72時間以内に分析に供した。含硫黄化合物はGC-FPDを用い、アンモニアの大気試料は比色法で、水試料はヘッドスペース-GC法で、アルデヒド類はバッグ捕集後GC-MSまたはDNPH捕集後HPLC法で、水試料はPFBOAで抽出後ヘキサン濃縮しGC-MS法で、有機酸類の大気試料はチューブ捕集後GC-MS法で、水試料はジメチルエーテル抽出後ヘキサン濃縮し

GC-MS法で、テルペン類の大気試料は、バッグまたはチューブ捕集後GC-MS法で、水試料はヘキサン抽出後GC-MS法で分析を行った。水の臭気指数は三点比較式フラスコ法で、溶存有機炭素(DOC)は、ろ過後島津TOC計で測定した。三点比較式フラスコ法による水の臭気指数は、試料水をヘッドスペースのあるフラスコ内で25℃に保ち、ヘッドスペース中の物質濃度と水中の物質濃度が平衡に達した時点での、ヘッドスペース中の臭気を官能法により調べる方法である⁸⁾。官能法による臭気の測定は、人の嗅覚による臭気の測定方法であり、試料水を段階的に希釈しながら測定を繰り返し、臭わなくなった時点の希釈倍率を元に臭気指数を算出する方法である。

自然的な水環境での調査は、滋賀県米原町にある蓮池(Fig. 2(A))と滋賀県びわ町にある早崎内湖(Fig. 2(B))で行った。2003年10月28日に、両地点で採水および直上10cmの大気中の臭気物質を採取した。オゾン処理と生物活性炭処理を組み合わせた方法による臭気低減実

験は、まず、本処理場の放流水を原水としオゾン処理を行い、オゾン処理後の水を生物活性炭処理する方法とした。実験装置の模式図を Fig. 3(A)に示した。実験は 2003 年 11 月 14 日に開始し、14 日間運転した後に試料を採取し、水の臭気指数および本処理場の調査で測定対象とした 21 物質の水中の濃度を測定した。

光触媒布を用いた方法は、本処理場の放流水を原水とし、これを、あらかじめ光触媒布を敷いた水路に滞留時間が 10 分になるように流入させた。実験装置の模式図を Fig. 3(B)に示した。実験は 2003 年 12 月 15 日に開始し、4 週間後に試料を採取し、水中の臭気指数を測定した。なお 3 水準の紫外線強度 (0.45, 0.92, 2.26 $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) について検討を行った。オゾン処理、生物活性炭処理条件および光触媒布と紫外線処理条件を Table 2, 3 および 4 に示した。

Fig. 2 Sampling Points of Natural Environment

Fig. 3 Deodor Experiment Equipment

(A): Ozone and Biochemical activated carbon Treatment
(B): Photo-catalyst and Ultra-violet Treatment

Table 2 Ozone Treatment Conditions

Item	Value
Hydraulic Retention Time	15 minutes(=Duration Time)
Inflow	260 $\text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$
Reaction Tank	100 ϕ ×500mm (3.9l)
Ozone Pouring Rate	10 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
Current Direction	Upword
Ozone generator	ED-OG-A2(Ecodezine Ltd.)
Source gas	High Quality Oxzen

Table 3 Biochemical Activated Carbon Treatment Conditions

Item	Value
Linear Velocity	2.23 $\text{cm} \cdot \text{cm}^{-3}$
Hydraulic Retention Time	17.2 min
Reaction Cylinder	40 ϕ ×2000mm(2.5l)
Crevice Rate	18 % (Crevice Volume 450ml)
Inflow	26 $\text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$
Activate Carbon	$\phi 0.5\text{mm}$ (Kureha Cemical Co.,Ltd.)
Current Direction	Upword

Table 4 Photo-catalyst and Ultra-violet Treatment Conditions

Item	Value
Photo-catalyst	6g- $\text{TiO}_2 \cdot \text{m}^{-2}$
Photo-catalyst Cloth	Examination Cloth (TORAY Industries Co.,Ltd.)
Ultra-violet Intensity	0.45, 0.92, 2.26 $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$
Wave length	252 nm
Hydraulic Retention Time	10 min

3. 結 果

3.1 臭気物質濃度および臭気指数の測定結果

各採取地点の臭気物質濃度臭気指数および DOC の測定結果を Table 5 および Table 6 に示した。これによると、メチルメルカプタン、二硫化メチルおよびテルペン類を除き、水中で検出された物質は、上流工程ほど高い濃度であるが、下流工程ほど濃度が低くなる傾向が見られた。大気中の濃度では、硫化水素、メチルメルカプタン、硫化メチルおよび二硫化メチルといった含硫黄化合物では、上流工程で濃度が高く、下流工程で濃度が低くなる傾向が見られた。アセトアルデヒドは、同様の傾向があるものの、下流工程でも含硫黄化合物と比べると濃度が高い傾向が見られた。水の臭気指数および DOC についても下流工程ほど低くなる傾向が見られ、水処理が進むほど悪臭も低減されていた。

自然的な水環境での測定結果を Fig. 4 に示した。比較のため本処理場の放流水での測定値 (2002 年) を示した。これによると、蓮池での水の臭気指数が検出限界以下(<3)であったが、早崎内湖では 11 であり本処理場の放流水で測定された値と同じであった。また、放流水直上の大気中のアセトアルデヒド濃度は、自然的な水環境の大気中の濃度の 15 倍程度であった。自然的な水環境ではアセトアルデヒド以外のアルデヒド類が検出されたが、その濃度は低いものであった。

3.2 臭気低減対策実験結果

オゾン処理と生物活性炭処理による水の臭気低減実験の結果、原水の濃度が定量下限値を上回った物質の濃度変化を Fig. 5 に示した。これによると臭気指数は、原水では 11 であったのが、オゾン処理後には 8 となり、生物活性炭処理後には測定限界以下(<3)であった。また、

オゾン処理後および生物活性炭処理後では、水中のアンモニア、プロピオン酸、ノルマルブチルアルデヒドおよびイソ吉草酸の濃度が低下していた。光触媒布と紫外線による処理結果を Fig. 6 に示した。これによると、原水

の臭気指数が 16 であったのが紫外線強度 $0.45\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ での処理後では 8、紫外線強度 0.92 および $2.26\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ では 6 であった。

Table 5 Concentration of Odor Compounds in The Water of The Sawerage Processes

Table 5 Concentration of Odor Compounds in The Water of The Saverage Processes																							$\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$	
Odor Compounds	Hydrogen Sulfide	Methyl Mercaptan	Diethyl Sulfide	Dimethyl Disulfide	Ammonia	Acetaldehyde	Propionaldehyde	n-Butylaldehyde	Isobutylaldehyde	n-Valeraldehyde	Isovaleraldehyde	Formaldehyde	Propionic Acid	n-Butyric Acid	n-Valeric Acid	Isovaleric Acid	2-Methylisoborneol	Geosmin	Isoborneol	Camphene	Camphor	Odor Index	DOC (mg·l ⁻¹)	
Sta.1	13	100	3	4	32	220	66	74	7	-	-	130	-	-	-	-	0.04	0.02	0.13	-	0.19	33	40	
Sta.2	38	62	6	-	24	830	320	230	24	10	-	470	-	-	-	-	0.03	0.01	0.21	-	0.20	38	34	
Sta.3	83	540	120	-	50	360	37	10	3	2	2	810	-	-	-	-	0.08	0.14	0.19	-	0.32	25	237	
Sta.4	4	260	3	5	24	510	140	100	19	-	-	330	-	-	-	-	0.07	0.02	0.27	-	0.39	34	33	
Sta.5	2	250	4	3	29	85	88	78	1	-	-	120	-	-	-	-	0.03	0.02	0.17	-	0.20	30	43	
Sta.6	2	880	49	67	17	100	62	62	55	-	-	50	-	-	-	-	0.04	0.20	0.04	-	0.10	25	8	
Sta.7	-	400	41	360	8.1	91	18	19	3	-	-	61	-	-	-	-	0.021	0.17	-	-	-	18	5	
Sta.8	-	-	-	-	11	6	-	-	-	-	-	14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	16	5	
Sta.9	-	-	-	-	0.2	5	-	-	-	-	-	9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	11	4	

"-" means the data was less than Detection Limit. DOC:Dissolved Organic Carbon

Table 6 Concentration of Odor Compounds in The Air of Sawerage Processes

Table 6 Concentration of Odor Compounds in The Air of Sewaterge Processes																	mm ³ ·m ⁻³				
Odor Compounds	Hydrogen Sulfide	Methyl Mercaptan	Diethyl Sulfide	Dimethyl Disulfide	Ammonia	Acetaldehyde	Propionaldehyde	n-Butylaldehyde	Isobutylaldehyde	n-Valeraldehyde	Isovaleraldehyde	Formaldehyde	Propionic Acid	n-Butyric Acid	n-Valeric Acid	Isovaleric Acid	2-Methylisoborneol	Geosmin	Isoborneol	Camphene	Camphor
Sta.1	8200	600	59	76	10	54	-	-	-	-	-	-	0.6	0.7	0.6	0.2	-	-	-	2.3	-
Sta.2	21000	1400	200	33	21	88	-	-	-	-	-	-	0.3	0.1	-	-	-	-	-	6.3	-
Sta.3	1400	460	400	67	49	150	-	-	-	-	-	-	2.1	0.7	0.3	0.1	-	-	-	2.4	-
Sta.4	4000	69	3	0.4	-	310	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-
Sta.5	150	5.0	2	0.3	0.1	92	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-
Sta.6	20	8.9	14	1.0	-	120	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.9	-
Sta.7	31	1.4	10	0.8	-	150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.6	-
Sta.8	2.3	2.2	3	-	-	90	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sta.9	0.3	-	-	-	-	99	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

"-" means the data was less than detection limit

Fig. 4 Concentration of Odor Compounds in Natural Environment

Fig. 5 Effect of Ozone and Biochemical Activated Carbon

Fig. 6 Effect of Photo-catalyst and Ultra-violet Treatment Odor Index after 4 weeks proceeded. Values of treated water show UV intensity ($\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$).

4. 考 察

3点比較式フラスコ法で嗅覚で感知する臭気は、試料水中に存在していた物質がフラスコ内のヘッドスペースに出たものであり、フラスコ内の気液平衡が成り立っていることから、その分圧はヘンリーの法則に従う。このことから、文献⁷⁾より得られた各物質のヘンリー定数を用いて、各採取地点で測定された水中の臭気物質の濃度から、フラスコ内の気相に相当するモル分圧を計算した。これを、気体の状態方程式により気中の濃度に換算した後、その物質の臭気閾値で除して、閾希釈倍数を計算し、臭気指数およびDOCと共にFig. 7に示した。閾希釈倍数とは、臭気物質の濃度を、その物質の臭気閾値で除した値であり⁹⁾、この値が高いほど、そのにおいの主要な原因物質であるといえる。なお、Fig. 7ではヘンリー定数や臭気閾値が得られなかった物質を除いた。

これによると、アンモニア、ホルムアルデヒドおよびジオスミンは閾希釈倍数が1未満であったことから、各工程の水の臭気指数には寄与していないと考えられた。メチルメルカプタンおよび硫化メチルは好気槽出口(Sta.7)より上流の工程、硫化水素は嫌気槽出口(Sta.6)より上流の工程で1000を超える閾希釈倍数であった。二硫化メチルは、分配槽(Sta.2)、污泥処理返送水(Sta.3)および最終沈澱池出口(Sta.8)より下流の工程では定量下限値以下であったが、それ以外の工程では閾希釈倍数が100を超えていた。これらのことから、分配槽(Sta.2)と污泥処理返送水(Sta.3)の二硫化メチルを除き、生物反応槽を含む上流の工程(Sta.1 ~ Sta.7)では、含硫黄化合物が各工程の水の臭気指数に寄与していると考えられた。

アセトアルデヒドとプロピオンアルデヒドは下流工程ほど閾希釈倍数が低下する傾向が見られ、それぞれポンプ井(Sta.1)では222と56であったのが、アセトアルデヒドは放流水(Sta.9)で9、プロピオンアルデヒドは好気槽出口(Sta.7)で15であった。また、これら変化はDOC濃度の変化とも概ね連動しており、臭気の除去とDOCの除去される工程が概ね一致していると考えられた。

一般に、人が官能的に感じる「におい」が物質濃度の対数と比例することと、臭気指数がこの考えに基づき臭気濃度の対数の10倍の値であることから、水中の各臭気物質濃度の対数と臭気指数の関係を求めた。その結果、

両側1%で有意な正の相関が得られたのは、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドおよびホルムアルデヒド濃度であった。これらの相関関係をFig. 8に示した。このことは、本処理場ではこれらの物質の濃度が低下するに従って、水の臭気指数が低減することを示している。

以上のことより、本処理場での水の臭気指数に寄与する臭気物質が、ポンプ井(Sta.1)から好気槽出口(Sta.7)まで存在する含硫黄化合物と、処理に伴って濃度が低下するアルデヒド類によって構成されていることが考えられ、これを模式図としてFig. 9に示した。

Fig. 7 Dilution Ratio of Concentration / Threshold in the head space of triangle flask method.

Fig. 8 Correlations of Odor Index and Odor Compound

Fig. 9 The Component Compounds of Odor Index in Sewerage

各工程の大気中で検出された物質の内、硫化水素、メチルメルカプタン、硫化メチル、硫化ジメチル、アセトアルデヒドおよびプロピオン酸が、測定地点の半数である5地点以上で検出された。これらの物質について、各地点の閾希釈倍数を求めて Fig. 10 に示した。これによると、ポンプ井(Sta.1)～生物反応槽入口(Sta.5)では、二硫化メチルを除き、含硫黄化合物の閾希釈倍数がアセトアルデヒドの閾希釈倍数と同等かそれより高くなっているが、好気槽出口(Sta.6)以降の工程ではアセトアルデヒドの閾希釈倍数が高い値であった。放流水(Sta.9)では、アセトアルデヒドの閾希釈倍数が66であったのに対して、硫化水素の閾希釈倍数が0.68であり、アセトアルデヒドの閾希釈倍数が硫化水素の閾希釈倍数の約100倍であった。また、放流水(Sta.9)の大気中のプロピオン酸は閾値以下の濃度であった。これにより、下水処理の上流工程の大気中の臭気の原因物質が含硫黄化合物であるが、下流工程、特に最終沈殿池出口(Sta.8)や放流水(Sta.9)での大気中の主要な原因物質がアセトアルデヒドであると考えられた。

大気中の閾希釈倍数が生物反応槽(Sta.5～7)では低くなっており、水中の臭気物質の濃度を元に計算した気相中の閾希釈倍数と異なる傾向であった。これは脱臭のための換気装置が、最初沈殿池と生物反応槽に設置されていたためと考えられる。また、最終沈殿池出口(Sta.8)と放流水(Sta.9)では、施設上部が外気に開放されていることが、水中の臭気物質と大気中の臭気物質の濃度が低くなる要因のひとつと考えられる。特に含硫黄化合物はヘンリー定数が大きいので、気相に移動しやすいと考えられる。

既存の報告によると、汚泥焼却灰、アンスラサイト等のろ過剤で砂ろ過後の水を処理することにより、TOCおよび閾希釈倍数にあたるTONが30～50%除去されている¹¹⁾。本調査の処理場では、砂ろ過にアンスラサイトと砂を併用しており、この処理工程(Sta.8～9の間)において臭気指数が16から11に低下しており、アンモニアとホルムアルデヒド濃度が低下していることから、アンスラサイトと砂によるろ過工程における臭気軽減がこれら物質の除去によることと考えられた。

自然的な水環境での調査では、放流水の大気中のアセトアルデヒド濃度が、蓮池や早崎内湖の約15倍の濃度であったことから、本処理場で検出された大気中のアセトアルデヒドは処理場に特有の臭気物質であると考えられた。本処理場の放流水の臭気指数は法による規制基準を満たしているが、放流水が間接的に水質浄化用水として利用されていることから、よりよい水環境を維持する

Fig. 10 Dilution Ratio of Concentration / Threshold in the air at each sewerage processes.

ためには、さらなる臭気低減対策を実施することが望ましいと考えられる。また、水中や気中の臭気物質濃度だけでなく、それらから計算した閾希釈倍数を臭気の評価に用いるのは、臭気の原因や対策を検討する際に有効である。

オゾン処理と生物活性炭処理による臭気低減実験では、オゾン処理後の水の臭気指数が8であり、原水の臭気指数11が大きく低減することはなかった。これは、オゾン処理によりホルムアルデヒド¹⁰⁾や他のアルデヒド類が発生する¹²⁾ことから、本実験でも、オゾン処理によってアルデヒド等の臭気物質が生成したためと考えられる。生物活性炭処理後で、水の臭気指数が定量限界以下であったのは、オゾン処理によって発生した臭気物質が生物活性炭により除去された⁹⁾と考えられる。光触媒布と紫外線による臭気低減実験では、照射する紫外線の強度の臭気低減効果への影響は明確ではなかったことから、本実験条件では、光触媒布表面で $0.45\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 以上の強度で臭気指数が低減できることが示された。

5. ま と め

水中の臭気物質濃度を測定することは、水質管理上問題となる物質を直接的に知ることが出来るため有用であるが、検出された物質が官能的な臭気に対してどのように寄与するかは、物質濃度と臭気指数との関係を解析する必要がある。本研究では、悪臭防止法改正により、水の臭気指数について規制基準が追加されたことを受け、下水処理場の各工程の大気中と水中の臭気物質の濃度を測定するとともに、水の臭気指数との関係を解析し、次の結果を得た。

1) 水の臭気指数は、下水処理工程が下流工程ほど低くなる傾向が見られ、現有の下水処理でも臭気は低減されていることがわかった。

2) 気相の臭気物質の濃度を試料水中の物質濃度より計算し、その物質の臭気閾値で除した「閾希釈倍数」によると、好気槽出口(Sta.7)までの水の臭気指数に寄与する主たる化合物は、含硫黄化合物であると考えられた。

3) 水の臭気指数と水中のアルデヒド類の濃度が正の相関を持っていたことから、これら物質の濃度が低下するに従って、水の臭気指数が低減していると考えられた。

4) 大気中の臭気物質濃度をもとに算出した閾希釈倍数では、上流工程では含硫黄化合物が臭気的主要原因

物質であり、終沈出口や放流水ではアセトアルデヒドが臭気的主要原因物質であることが示唆された。

5) 本処理場の放流水直上の大気中のアセトアルデヒド濃度は、自然的な水環境中の約 15 倍であり、下水処理場に特有な大気中の臭気物質であると考えられた。

6) 下水処理場の放流水の臭気対策に、オゾン処理と生物活性炭処理による方法、および光触媒布と紫外線による処理が有効であることを確認した。

謝 辞

本調査研究を進めるにあたり、御指導をいただいた滋賀県琵琶湖環境部下水道計画課植松龍二課長、伊藤青史主幹、ならびに調査を始めるにあたり資料の提供と助言をいただいた日本下水道事業団村上孝雄博士に感謝の意を表します。

(原稿受付 2004 年 3 月 30 日)

(原稿受理 2004 年 9 月 1 日)

参 考 文 献

- 1) 竹島正, 西本隆之 (1993) 生物脱臭法の現状評価について, 月刊下水道, **16**(2), 2-8.
- 2) 大井康裕, 丸岡礼治 (1996) 汚泥処理工程の消臭剤による臭気対策, 月刊下水道, **19**(3), 12-17.
- 3) 中沢均 (1999) 下水道施設における臭気対策技術の概要, 下水道協会誌, **36**(436), 4-9.
- 4) 森田弘昭 (2002) 下水道における硫化水素対策 下水道における硫化水素の生成と腐食のメカニズム, 下水道協会誌, **39**(477), 10-13.
- 5) 月刊下水道 (1999) 知ればナットク下水道腐食対策講座 下水中での硫化水素の生成とその速度, 月刊下水道, **22**(12), 28-32.
- 6) 悪臭法令研究会(2001), 四訂版ハンドブック悪臭防止法, pp.489., ぎょうせい, 東京.
- 7) Syracuse Research Corporation, The Physical Properties Database, <http://esc-plaza.syrres.com/interkow/physdemo.htm>.
- 8) 環境庁大気保全局大気生活環境室 (2000), 嗅覚測定法マニュアル, 35pp., 社団法人臭気対策研究協会, 東京.
- 9) 社団法人臭気対策研究協会 (1998), においの用語と解説, pp.6, 社団法人臭気対策研究協会, 東京.
- 10) 住友恒, 藤原啓助, 側島義久(1991), 生物活性炭によるホルムアルデヒドの除去, 水道協会雑誌, **60**(9), 2-7.
- 11) 滝口博明, 松尾友矩, 花木啓祐, 鈴木紀之 (1991) 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.
- 12) WeinbergHS, Glaze WH, Krasner SW and Scimmenti MJ (1993) Formation and Removal of Aldehydes in Plants That Use Ozonation, *J Am Water Works Assoc*, **85**(5), 72-85.