

1. 琵琶湖で発生する生ぐさ臭原因物質の浄水処理性と淀川における流下後の挙動

前田伊佐武
春田 知昭
平林 達也
北本 靖子

1. はじめに

生ぐさ臭原因物質は、かび臭原因物質同様、水道水中にごく微量でも含まれていると人に不快感を与える恐れがあることから、生活利用上支障が生じる項目として想定されるものである。琵琶湖では昭和52年ごろから毎年藻類由来の生ぐさ臭が発生しており、琵琶湖を水源としている京都市上下水道局では、かび臭原因物質とともに生ぐさ臭原因物質として(2E, 4Z)-ヘプタジエナールと(2E, 4Z)-デカジエナールの測定を定期的に行っている¹⁾。一方、琵琶湖を水源とする淀川にて取水を行っている本市において、原水で生ぐさ臭が確認されたことはほとんどない状況ではあるが、琵琶湖において高濃度で生ぐさ臭が発生した場合、本市を含めた下流域の取水事業体に影響を与える可能性が考えられる。

そこで、本研究では、本市の水道原水が生ぐさ臭による影響を受けた場合を想定し、本市の高度浄水処理であるオゾン・粒状活性炭による処理性を評価するとともに、河川水中における分解性についても調査し、下流域で検出される可能性があるかどうか検証を行った。

表-1 検討対象物質

化合物名	略称
(2E,4Z)-ヘプタジエナール	HD
(2E,4Z)-デカジエナール	DD
4-プロモフルオロベンゼン	4-BFB

2. 調査方法

2. 1 検討対象物質

表-1に対象物質名とその略称を示す。以下、これらについては略称を用いる。

2. 2 試薬及び器具

HDおよびDD各標準品（各20mg、環境分析用、林純薬工業㈱製）の所定量をメタノール（富士フイルム和光純薬㈱製、LC/MS用）に溶解し、さらに4-プロモフルオロベンゼン（4-BFB、富士フイルム和光純薬㈱製、水質試験用）をそれぞれ一定量加えたものを混合標準液とした。なお、オゾン処理実験においては、標準品をアセトニトリルに溶解した混合標準液を使用した。アセトニトリルは関東化学㈱製のLC/MS用を用いた。アスコルビン酸ナトリウムは関東化学㈱製の試薬鹿特級を用いた。

塩化ナトリウム（試薬特級、関東化学㈱製）は300℃で2時間加熱後に使用した。精製水は、Milli-Q Integral 10（Merck Millipore社製）により製造したものを用いた。ガラス器具はメタノールおよび精製水で洗浄後に使用した。ヘッドスペース(HS)用ガラスバイアルビンについては使用前に水道水および精製水で洗浄後、180℃で1時間加熱後に使用した。

2. 3 装置及び分析条件

HDおよびDDの測定にはヘッドスペースーガスクロマトグラフ質量分析法（HS-GC/MS法）を用いた。装置および分析条件を表-2, 3に示す。

2. 4 試料溶液の調製

HS用20mLガラスバイアルビンに塩化ナトリウム3.0gを量りとった後、試料水10mLを加え混合標準液を5μL添加後に直ちにマグネットクリップキャップで密閉し、これを試料溶液とした。ガラスバイアルビン を攪拌し塩化ナトリウムを溶かした後サンプラーに導入した。

2. 5 検量線作成および添加回収試験

精製水にHDおよびDD濃度が50～500ng/Lになるよう混合標準液を添加し、検量線を作成した。また、本市柴島浄水場原水（以下、原水）および下系浄水（以下、水道水）にHDおよびDD濃度が50ng/Lとなるように混合標準液を加え、それぞれ5回繰り返し測定し、真度と併行精度を求めた。なお、水道水についてはアスコルビン酸ナトリウムで脱塩後試験に供し、定量値は4-BFBを用いて補正を行った。

表-2 装置及び分析条件（HS）

HS条件	
装置	(株)島津製作所製 AOC-6000
加温温度	80℃
攪拌時間	15min
シリンジ温度	120℃
注入速度	30ml/min

表-3 装置及び分析条件（GC/MS）

GC条件		MS条件	
装置	(株)島津製作所製 Nexis GC-2030	装置	(株)島津製作所製 GCMS-QP2020NX
GCカラム	ジ-エルサイエンス(株)製 InertCap Pure-WAX	イオン化法	EI法
	(30 m × 0.25 mm, 0.25 μm)	イオン源温度	200℃
キャリアガス	He 10.0 ml/min	インターフェイス温度	250℃
オープン昇温条件	50℃(5min) - 10℃/min - 250℃(10min)	測定モード	SIM
気化室温度	250℃	モニターイオン (<i>m/z</i>)	ターゲット 確認
注入モード	スプリットレス（高圧注入 200 kPa）		HD : 81.00 79.10, 110.10
注入量	2500 μL		DD : 81.00 95.10, 152.15
制御モード	線速度		4-BFB : 174.00 95.00, 176.00

2. 6 オゾン処理性

オゾン発生装置WAT-08（ラウンドサイエンス社製）を用いてバッチ式のオゾン処理実験を行った。本市柴島浄水場3系砂ろ過処理水（水温24℃、以下砂ろ過水）にHDおよびDDを5μg/L となるよう添加した試料5L に、オゾンガスを注入率0.2mg/Lで接触させた。実験を開始してから0、1、3、6、9、12、15、20、30、45、60分後にオゾン処理水を採水し、残留オゾン濃度を測定した後、直ちに1w/v%アスコルビン酸水溶液を添加して試料中の残留オゾンを分解してから分析を行った。

2. 7 粒状活性炭処理性

直径2.5cm、長さ100cm のアクリル製円筒型カラムに本市庭窪浄水場で約5年使用後の粒状活性炭（以下、経年炭）、また未使用の粒状活性炭（以下、新炭）を層厚60cm となるよう充填したものを実験に用いた。砂ろ過水（水温25℃）にHDおよびDDを5μg/Lとなるよう添加し、経年炭および新炭を充填したカラムに流量51、34、17mL/minでそれぞれ20、30、60分以上通水後、流出水および流入水（流入からのオーバーフロー）を採水し分析を行った。この時の空間速度（SV）はそれぞれ10.5、7.0、3.5/hであった。なお、本実験で使用した経年炭のアンモニア態窒素除去率は21℃において94%であり、粒状活性炭層内の生物処理能を有していたと考えられた。

2. 8 原水中における挙動

原水にHDおよびDDを3.2mg/Lとなるよう添加した原水添加溶液を、40mLバイアルビンに満水に採り密栓したものを密閉系、100mLコニカルビーカーに40mL分取したものを開放系とした。両系について、暗所条件下における低温（4℃）および常温（20℃）、加えて明所条件下における常温（23℃）の3条件の下で、0、24、48h静置した後分析を行った。なお、暗所については閉じた恒温槽内など遮蔽物により一切の光が届かない場所、明所については直射日光が当たる場所と定義した。

3. 結果と考察

3. 1 定量下限値および添加回収試験

目標とする定量下限値は臭気閾値付近にあることが望ましいと考えられる。Furtulaらの報告²⁾によるとHDおよびDDの臭気閾値はそれぞれ1000ng/Lおよび40ng/Lであることから、定量下限値を50ng/Lに設定し、妥当性評価ガイドラインに基づいて評価を行った。HDおよびDD濃度が50ng/Lになるよう混合標準液を

精製水に添加した試料を5回連続測定したところ、HDおよびDDの真度はそれぞれ82%、76%となり良好な結果を得ることができた。併行精度はいずれの物質も20%以下であったことから、定量下限値は50ng/Lとした。HDおよびDDの検量線の決定係数は0.99以上であり良好な直線性が得られた。原水および水道水添加回収試験を行ったところ、HDおよびDD各濃度50ng/Lにおける真度は、表-4に示すようにいずれについても80~99%と良好な回収率を得ることができた。併行精度はいずれについても20%以下であった。

3.2 オゾン処理性

両物質ともにオゾンガスを接触させてから1分後（後オゾンにおけるCT値0.03に相当）に98%以上の除去率を示し、3分後（後オゾンにおけるCT値0.22に相当）には除去率100%となり、オゾン処理において速やかに完全に分解されることが分かった。

3.3 粒状活性炭処理性

表-5に粒状活性炭処理におけるHDおよびDD除去率を示す。いずれの物質、活性炭、および空間速度においても除去率98~100%を示した。新炭、経年炭に関係なく除去できていることから、物理吸着処理および生物処理のいずれの処理においても分解除去されることが分かった

3.4 原水中における挙動

図-1に密閉系および開放系の各条件におけるHDおよびDD残存率の経時変化を示す。残存率は、0hでの各物質の面積値に対する24h、48h後の各物質の面積値の割合とした。密閉系において、暗所・低温条件下では残存率は減少しなかったが、暗所・常温条件下では48h後には40%前後まで減少した。このことから、この減少は生物分解によるものと推察された。さらに、明所・常温条件下では、48h後には10%前後まで減少し暗所との差分は光分解による影響と考えられた。一方、開放系においては、密閉系と比べると全ての条件において残存率が低かった。これは開放により揮散した分が減少に付加されたものと考えられた。なお、いずれの物質においても同様な傾向がみられた。

3.5 淀川取水および浄水処理における影響

淀川流達時間表示システム³⁾を使用して琵琶湖から本市柴島浄水場取水口までの流達時間を予測し、3.4の結果より本市柴島浄水場取水口で検出される濃度を推測し、3.2および3.3の結果より水道水の臭気への影響を考察した。同システム³⁾に登録されている平成10年度および平成11年度に行った流況調査結果より、宇治川および淀川流量を流量がより大きい値の116および180m³/sと仮定した場合、宇治川中流域に位置する新宇治橋から本市柴島浄水場取水口までの流下に要する時間は31時間30分となったことから

表-4 添加回収試験結果

物質名	水道水		原水	
	真度 (%)	併行精度 (%)	真度 (%)	併行精度 (%)
HD	98	1.7	99	3.4
DD	80	7.6	84	5.7

表-5 粒状活性炭処理によるHD, DD除去率

	物質	SV (/h)		
		3.5	7	10.5
新炭	HD	100	100	100
	DD	99	99	99
経年炭	HD	100	99	100
	DD	99	98	98

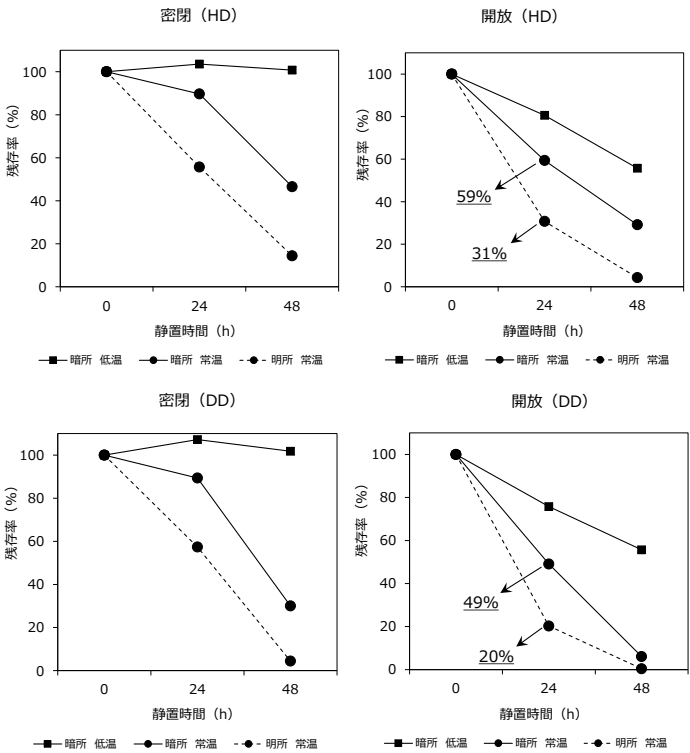


図-1 HD, DD残存率の経時変化

ら、流達時間は安全側を見越しおおよそ1日（24h）とした。両物質の河川流下時の環境は3.4の開放系における暗所常温（夜間）あるいは明所常温（日中）条件下に当てはまると考えられる。夜間と日中が一日の半分（12h）ずつを占めると仮定して、24h後の残存率は以下の式で算出した。

$$24\text{h後の残存率（\%）} = 100 - \frac{(100 - \text{暗所常温残存率}) + (100 - \text{明所常温残存率})}{2}$$

図-1に示した開放系における残存率（暗所常温条件下ではHD:59%、DD:49%、明所常温条件下ではHD:31%、DD:20%）より計算した結果、本市柴島浄水場取水口でのHDおよびDDの残存率は45%および34%と見積ることができる。横井ら¹⁾の報告によると、平成17年度以降のHDおよびDD最大検出濃度はそれぞれ5,000ng/L、600ng/Lであり、この濃度の生ぐさ臭原因物質が流下してきた場合、本市柴島浄水場取水口でのHDおよびDD予測検出濃度は、前述において算出された残存率を乗じると、最大でおおよそ2,300ng/L、200ng/Lとなる。なお、令和元年10月から令和2年5月まで行った柴島原水の実態調査では、HDは最大で290ng/L、DDは定量下限値の50ng/L程度検出された。3.3の結果より、粒状活性炭処理における除去率において最低値である98%をHDおよびDD予測検出濃度に乗じると、処理水のHDおよびDD濃度はおおよそ50ng/L、5ng/Lとなる。これらの濃度は臭気閾値以下²⁾であり、単独での粒状活性炭処理あるいはオゾン処理により水道水の臭気への影響のない濃度まで低減できるといえる。

4. まとめ

- 1) 今回調査対象としたHDおよびDDは、オゾン注入率0.2mg/Lの場合、3分後には完全に分解できることが分かった。
- 2) HDおよびDDについて、未使用炭及び経年炭（5年使用）の粒状活性炭における処理性を検討した結果、空間速度（3.5、7.0、10.5/h）に関わらず、除去率は98～100%となり、除去性が高い結果であった。
- 3) 環境水中におけるHDおよびDDの安定性を評価したところ、揮散、生物分解及び光分解により、減少したことから、実際には琵琶湖から本市浄水場の取水地点へ到達するまでに半減すると推定された。
- 4) 平成17年度以降の琵琶湖における生ぐさ臭最大濃度であるHD：5,000ng/L、DD：600ng/Lの場合、河川流下過程の分解およびオゾン・粒状活性炭による高度浄水処理によって、水道水の臭気への影響はないと考えられる。

5. 参考文献

- 1) 横井貴大、井上弘幸、加々爪郁子、船岡英彰：琵琶湖における最近の臭気発生状況とその対策について、京都市上下水道局水質管理センター水質試験年報水道事業編、67、pp.193-196（2014）
- 2) Furtula V. et al：Water Qual. Res. J. Canada、39(3)、pp.213-222（2004）
- 3) 淀川水質協議会：淀川流況調査業務淀川流達時間表示システム