

〈論文〉

下水の高度処理水を利用したアユの養殖における臭気物質低減方法の評価

尾方 瑛¹⁾, ファムビエットズン²⁾, 加藤 裕之³⁾

¹⁾ 東京大学大学院 工学系研究科 都市工学専攻
(〒113-8656 東京都文京区本郷7-3-1 E-mail:ogata@env.t.u-tokyo.ac.jp)

²⁾ 東京大学大学院 工学系研究科 都市工学専攻
(〒113-8656 東京都文京区本郷7-3-1 E-mail:dphamviet@env.t.u-tokyo.ac.jp)

³⁾ 東京大学大学院 工学系研究科 都市工学専攻
(〒113-8656 東京都文京区本郷7-3-1 E-mail:h_kato@env.t.u-tokyo.ac.jp)

概要

下水処理水には特有の臭いがあり、放流先の水生生物の異臭味の原因や、再生水利用の妨げとなりうる。本研究では、高度処理水の陸上養殖への利用を目的として、オゾンとゼオライトを組み合わせた処理による臭気の改善状況を評価した。オゾンとゼオライトを用いた処理の結果、2,4,6-トリクロロアニソール、2-メチルイソボルネオール、ジェオスミンといったカビ臭物質の水中濃度が減少した。また、処理水で飼育したアユへのカビ臭物質蓄積量および1,3,4,6,7,8-ヘキサヒドロ-4,6,6,7,8,8-ヘキサメチルシクロペンタ[g]-2-ベンゾピラン (HHCB) の蓄積量が低減することが確認された。

キーワード：再生水利用, カビ臭物質, オゾン処理, ゼオライト, HHCB

原稿受付 2024.6.7 原稿受理 2024.9.13

EICA: 29(2・3) 59-66

1. はじめに

日本では下水道の整備が進んだ結果、都市河川の水量の多くを下水処理水が占める。例えば東京都内では、多摩川下流域の河川流量の約50%を下水処理水が占めるといふ報告がある¹⁾。したがって、下水処理水の水質が水生生物に与える影響を評価することが重要である。

また、世界的にタンパク源である魚の消費量は増加しており、供給源の1つである陸上養殖が果たす役割は大きい²⁾。一方で、水源を地下水に頼ることが多い陸上養殖では、新たな水源を確保する必要がある。下水処理水は、安定した水温で豊富な水量を得ることができる点で、養殖に有益な特徴を持つ。下水処理水を用いた養殖の研究事例は少ないが、下水処理水により養殖された魚の体内の重金属や細菌数は、国や公的機関の定める基準値以下であるとの報告がある³⁾。

一方で、下水処理水には特有の臭いがあり、その原因物質には、2,4,6-トリクロロアニソール (2,4,6-TCA), 2-メチルイソボルネオール (2-MIB), ジェオスミン (GSM), 1,3,4,6,7,8-ヘキサヒドロ-4,6,6,7,8,8-ヘキサメチルシクロペンタ[g]-2-ベンゾピラン (HHCB, 商標名: ガラクソリド), 6-アセチル-1,1,2,4,4,7-ヘキサメチルテトラリン (AHTN, 商標名: トナリド) などがある^{4,5)}。2,4,6-TCA, 2-MIB, GSMはカビ臭を持ち、健康に害はないものの、異臭味の原

因となる物質である⁶⁾。2,4,6-TCAの前駆体である2,4,6-トリクロロフェノール (2,4,6-TCP)は、ワインコルクの殺菌に伴って発生することや、殺虫剤、防腐剤、除草剤等に含まれていることが知られており^{7,8)}、2,4,6-TCPを微生物がメチル化することで2,4,6-TCAが発生する⁹⁾。2-MIBやGSMは上水道における異臭味の原因物質でもあり、どちらも10 ng/Lの水質基準が設けられている。また、2-MIBとGSMは魚に蓄積することが知られている¹⁰⁾。多環式ムスクの一種であるHHCB, AHTNは香料として広く使用されており、下水処理水や放流先の水環境、およびそこに生息する水生生物からの検出事例がある¹¹⁾。こうした臭気物質は、下水処理水を養殖に利用する際に限らず、再生水利用の障壁や、放流先の水環境における異臭の原因となりうる。

オゾン処理は下水処理水の臭気物質の除去に有効とされる方法の1つである。既往の研究では、2-MIB, GSMを含む溶液に水中オゾン濃度4.19 mg/Lで通気したところ、20分間の反応時間で90%以上の除去率が得られた例がある¹²⁾。また、東京都内の下水処理場において、オゾン処理を用いることで2,4,6-TCA, 2-MIB, GSMの処理水中濃度が減少した事例がある⁴⁾。さらに、HHCB, AHTNの除去においてもオゾン処理が有効である¹³⁾。また、吸着剤であるゼオライトはオゾンと処理対象物質の接触効率を向上させる。処理対象物質はゼオライトに吸着し、ゼオライトの表

面上でオゾンにより酸化される¹⁴⁾。実際にゼオライトを添加してオゾン処理を行った場合に2-MIBの分解速度が向上することが報告されている¹⁵⁾。2,4,6-TCA, GSM, HHCB, AHTN に対するゼオライトとオゾンを組み合わせた処理の事例は少ないが、各物質とも疎水性であることから、シリカアルミナ比の大きいゼオライトに吸着する性質を持つ。したがって、これらの物質に対してもゼオライトはオゾンによる処理効率を改善させる可能性がある。

一方で、一般的な養殖では、出荷する前に1週間程度水道水で餌を与えずに育てることで異臭味を低減させることが多い。著者らは下水処理水によって魚を飼育し、蓄積した臭気物質を水道水による浄化によって低減できることを報告した¹⁶⁾。しかし、水道水による浄化は水道水の供給コストや、浄化期間で魚が痩せるなどの課題がある。また、浄化によって臭気物質が十分に除去できているかは未解明である。そこで、水道水による浄化以外の方法として、オゾンやゼオライトを用いた臭気物質の低減方法について、処理の性能をより詳細に評価することが重要である。

本研究では下水の高度処理水の陸上養殖への利用を目的とし、高度処理水に対してオゾンとゼオライトを用いた処理を行い、アユの飼育に使用した。そして、アユの成長状況や、各臭気物質の水中濃度とアユの体内への蓄積量を分析した。また、オゾンとゼオライトによる処理性能に影響を与える要因について、水質項目との比較や各物質の物性に基づいて考察した。

2. 実験方法

2.1 魚の飼育方法

東京都内の合流式の下水処理場で処理された処理水を原水としたアユの飼育実験を行った。本実験では、ステップ流入式 A₂O 法により処理された高度処理水を原水とした。なお、魚への影響を考慮し、塩素消毒される前の処理水を使用した。

アユの飼育は3つの系列に分けて行った。各系列の処理条件を **Table 1** に、アユの投入時の様子を **Photo. 1** に示す。系列1では高度処理水をオゾンとゼオライトで処理し、アユを飼育した。系列2では高度処理水にUV処理を行った処理水を用いた。系列3では脱塩素処理を行った水道水を使用した。

Table 1 Condition for ayu culture in each tank

	系列1	系列2	系列3
原水	高度処理水	高度処理水	水道水
水槽の容積 (L)	1000	1000	1000
流量 (L/min)	12~14	16~18	18~20
滞留時間 (min)	72~83	56~63	50~56
水処理方法	オゾン, ゼオライト	UV 処理	脱塩素処理

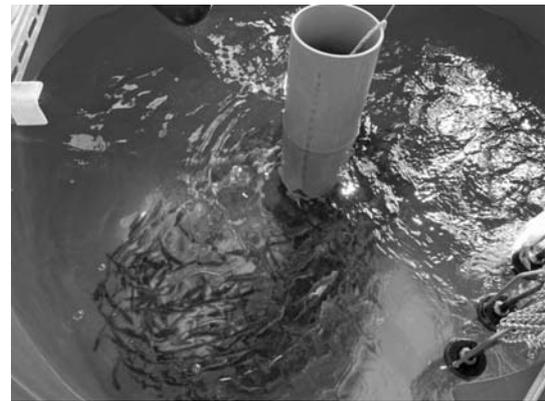


Photo. 1 Photo of Ayu culture tank

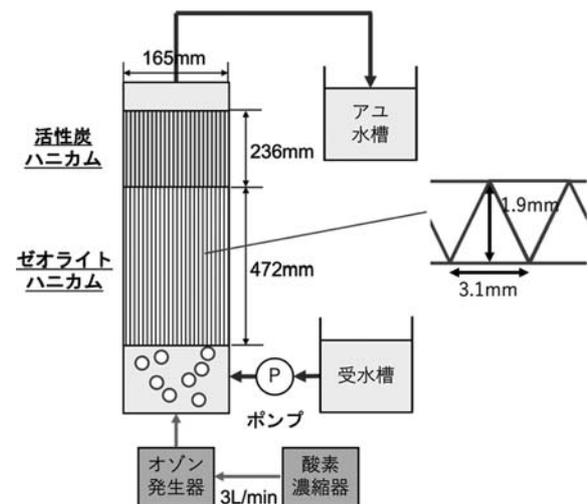


Fig. 1 Schematic of the equipment for removing odor compounds in secondary effluent using ozone and zeolite

系列1では、**Fig. 1** に示すオゾン処理装置を用いた。筒状の装置に高度処理水を12~14 L/minの流量で上向きに流し、オゾンを通気した。装置内には、三角形の小孔が多く空いた高さ117 mmのハニカムを4ユニット設置した。ハニカムは紙製でUSY型ゼオライトが添加されている。ゼオライトの添加量は1ユニットあたり199 g、ゼオライトの密度は102 kg/m³、シリカアルミナ比 (SiO₂/Al₂O₃) は95、表面積は571 m²/gとした。ゼオライトのハニカムの下流側(装置内の上側)には、残留オゾンの除去を目的に活性炭を添加したハニカムを設置した。これらのハニカムは日本トーカンパッケージ(株)により作成された。オゾンは酸素濃縮器を用いて3 L/minで発生させた酸素をオゾン発生器に送り込んで発生させた。オゾン注入量と高度処理水の流量をもとにオゾン注入率を計算すると、2.4~2.7 mg/Lである。反応時間はゼオライト部分で100秒、活性炭部分で50秒であった。ゼオライトを添加したハニカムは吸着物質が蓄積することによる処理能力の低下が予想されるため、2週間に1度新品への交換を行った。活性炭を添加したハニカムは交換せず、飼育期間を通じて同一のものを継続して使用

した。

系列2では、養殖用の紫外線流水式殺菌装置（フナテック製、LP100-RTS）を用いた。紫外線の波長は254 nm、照射エネルギー量は $50000 \mu\text{W} \cdot \text{sec}/\text{cm}^2$ であった。本実験におけるUV処理は臭気物質の除去を目的としたものではなく、細菌等の不活化によりアユを生存させることを目的としている。紫外線装置により処理された処理水は、調整槽（1000 L）においてブローヤによる曝気を行った後に水槽に供給された。

アユは2022年8月31日に稚魚を岐阜県森養魚場より購入した。処理水の水温が高い9月26日まではすべてのアユを水道水で飼育した。9月26日よりアユを約120匹ずつ各水槽に投入し、11月21日に収穫した。アユの餌は市販の人工餌（SあゆソフトEPC、日本農産工業製）を用いた。給餌量は水槽内の鮎の個体数、体重、水温に応じて計算し、自動給餌器により1日3回に分けて給餌した。

2.2 分析方法

2.2.1 臭気物質の測定

飼育期間を通して、各水槽内の水および原水として使用した高度処理水のカビ臭物質（2,4,6-TCA, 2-MIB, GSM）を測定した。採水は1週間に1度とし、50 mLの透明なプラスチック製ねじ口ボトルに採取した。測定はヘッドスペース（HS）-GC/MSを用いた。20 mLバイアルにNaCl4g、試料10 mLを注入し、内標準物質として2,4,6-TCA-d3を添加した。揮発性成分の採取はHS装置（MS-62070 STRAP, JEOL製）を使用したパージ&トラップ型HS法とした。密栓したバイアルはHS装置により80°Cで30分間加温され、抽出した揮発性成分はスプリット比7:1でGC/MS装置に注入された。GC/MS装置として、ガスクロマトグラフ（7890 GC, Agilent製）、カラム（Inert Cap 1, 長さ30 m×膜厚0.40 μm ×内径0.25 mm, GL Sciences製）、質量分析装置（JMS-Q1500GC, JEOL製）を使用した。昇温条件は初期温度40°Cで3分保持、5°C/分で150°Cまで昇温、30°C/分で280°Cまで昇温、5分保持とした。2,4,6-TCAは定量イオン $m/z=210$ 、確認イオン $m/z=195, 212$ 、2-MIBは定量イオン $m/z=95$ 、確認イオン $m/z=107, 108$ 、GSMは定量イオン $m/z=112$ 、確認イオン $m/z=111, 125$ 、2,4,6-TCA-d3は定量イオン $m/z=215$ 、確認イオン $m/z=213, 217$ で定量した。

魚に蓄積したカビ臭物質を測定するため、アユの頭、エラ、ヒレ、内臓、骨、皮を取り除き、肉のみを包丁で細かく切ってミンチ状にし、冷凍保存した。測定の際に室温で解凍し、20 mLバイアルにNaCl4g、魚の試料50 μg 、ミネラルウォーター（Evian）10 mLを加え、内標準物質として2,4,6-TCA-d3を添加した。

Evianは臭気物質が含まれないことが確認されており¹⁷⁾、Evianで希釈した標準試料によって良好な検量線が得られることから使用した。密栓したバイアルをHS-GC/MSに投入し、水中濃度の定量と同じ測定条件によりカビ臭物質を測定した。

魚に蓄積したHHCB, AHTNの測定は既往の文献を参考にした¹⁸⁾。魚の肉2 g、超純水10 mLを遠沈管に入れ、超音波破碎機により1分間均一化した。次に、酢酸を1%含むアセトニトリルを10 mL加え、roQ Extraction Kits（Phenomenex製）の抽出塩を添加して混合し、遠心分離（3300 rpm, 10分）を行った。上澄みをroQ dSPE Kits（Phenomenex製）に採取し、1分間攪拌した後に再び遠心分離（3300 rpm, 10分）を行った。上澄みをガラス管に添加し、窒素気流下で乾固させた。抽出物をジクロロメタン3 mLに溶解させ、内標準物質としてアントラセン-d10を添加した。揮発性成分の測定はGC/MS（GCMS-QP2010, 島津製作所製）を使用し、カラムはDB-FFAP（長さ30 m×膜厚0.32 μm ×内径0.25 mm, Agilent製）を用いた。注入法はスプリットレスとした。昇温条件は初期温度80°C、15°C/分で185°Cまで昇温、20°C/分で250°Cまで昇温、7分保持とした。HHCBは定量イオン $m/z=243$ 、確認イオン $m/z=213$ 、AHTNは定量イオン $m/z=243$ 、確認イオン $m/z=201$ 、アントラセン-d10は定量イオン $m/z=188$ で定量した。

2.2.2 その他の分析項目

飼育期間中は水槽内の水を採取して水温、pH、DO、電気伝導率、酸化還元電位を2、3日おきに測定した。また、TOC・TN、アンモニア態窒素（ $\text{NH}_4\text{-N}$ ）、リン酸態リン（ $\text{PO}_4\text{-P}$ ）はそれぞれ1週間に1度測定した。TOC・TNはTOC-V測定装置（島津製作所製）を用いた。アンモニア態窒素をイオンクロマトグラフ（Thermo Scientific製）を用いて測定した。リン酸態リンの測定は、HACH社製分析キットを用いた。また、アユの成長状況を確認するため、体長・体重を2週間ごとに測定した。体長は尾鰭の長さを含めない標準体長を測定した。アユの肉部分を日本食品分析センターに送付し、原子吸光分析法および誘導結合プラズマ質量分析法により、重金属の蓄積量を分析した。

3. 結果と考察

3.1 水槽の水質とアユの成長

本実験で使用した高度処理水とアユを飼育した水槽の水質測定結果の平均値をTable 2に示す。水温は高度処理水を使用した系列1と系列2では24.1°C、25.1°Cであり、水道水を使用した系列3では19.4°Cであった。アユの飼育に適切な水温の上限は25°Cとされており¹⁹⁾、本実験で使用した飼育水の水温はこの上

Table 2 Water quality in the secondary effluent and culture water (Mean±SE)
(Water temperature, pH, EC, DO, ORP: n=19, TOC, TN, PO₄-P, NH₄-N: n=8)

	原水 (高度処理水)	系列1 (オゾン/ゼオライト 使用)	系列2 (UV 使用)	系列3 (水道水)
水温 (°C)	26.0±0.3	24.1±0.4	25.1±0.3	19.4±0.3
pH	6.9±0.1	7.2±0.1	7.6±0.1	7.4±0.1
EC (mS/cm)	1.5±0.1	1.5±0.1	1.6±0.1	0.3±0.0
DO (mg/L)	4.5±0.2	12.4±0.3	6.6±0.1	7.4±0.1
ORP (mV)	109.1±5.6	102.9±2.9	95.3±3.2	91.7±2.7
TOC (mg/L)	6.21±0.34	6.49±0.56	6.07±0.24	1.46±0.48
TN (mg/L)	7.42±0.96	9.07±0.79	8.04±0.81	2.74±0.19
PO ₄ -P (mg/L)	0.79±0.17	0.85±0.08	0.78±0.10	0.10±0.04
NH ₄ -N (mg/L)	<0.10*	1.93±0.15	0.51±0.14	0.15±0.10

SE: standard error, *: limit of quantification.

限値を大きく超過することはなかった。DO については、系列1においてオゾン処理を行った影響で他の系列と比べて有意に高かった。TOC, TN, PO₄-P は、高度処理水を使用している系列1と系列2の間に有意な差はなかった。

飼育期間中のアユの生存率は80%を超えており、系列1で85%、系列2で89%、系列3で97%であった。特に高度処理水を原水とした系列1と系列2の生存率の差異は小さかった。各系列におけるアユの体長と体重の変化を Fig. 2 に示す。56日目の体重、体長の測定結果は、系列1のアユが他の系列よりも有意に高かった (Welch の t 検定, 有意水準 5%)。一般に DO が高く、水温が高いほど魚の成長速度は早くなる²⁰⁾。本実験では、系列1の DO が他の系列より高かったことが、アユの成長速度を高めたと考えられる。また、水温が他の系列より低い系列3のアユの体重が最も小さかった。系列1でオゾンを使用したことは、高い DO による成長の促進に繋がり、水産資源の供給において重要な効果があることが示唆された。

アユの肉へのクロム、ヒ素、鉛、カドミウム、総水

銀の蓄積量を Table 3 に示す。分析した重金属のうち、日本では総水銀のみ 0.4 mg/kg の暫定基準値が設定されているが、すべての系列においてアユの肉中の総水銀は暫定基準値を下回った²¹⁾、クロムについては海外の基準値は確認できなかったが、その他のヒ素、鉛、カドミウム、総水銀の検出量は海外における基準値よりも小さかった^{22,23)}。

3.1 水中のカビ臭物質濃度

飼育期間中の水中のカビ臭物質濃度の平均値を Table 4 に示す。水道水を用いた場合はカビ臭物質が検出されなかった。原水である高度処理水について、飼育期間中のカビ臭物質濃度の平均値は、2,4,6-TCA が 5.3 ng/L, 2-MIB が 6.0 ng/L, GSM が 21.9 ng/L であった。各水槽におけるカビ臭物質濃度について、2,4,6-TCA の平均値は、系列1で 2.1 ng/L, 系列2で 3.7 ng/L であった。2-MIB は、系列1で 4.0 ng/L, 系列2で 5.8 ng/L であった。GSM は、系列1で 7.4 ng/L, 系列2で 18.4 ng/L であった。有意水準 5% で Welch の t 検定を行うと、3つのカビ臭物質全てに

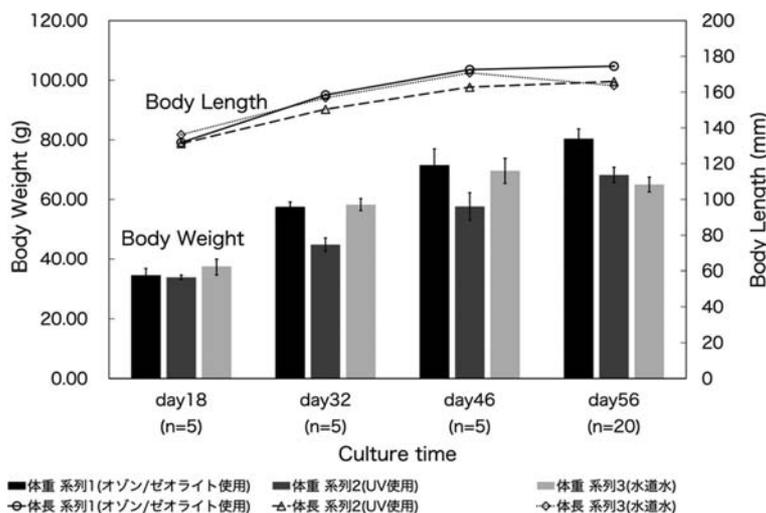


Fig. 2 Growth of body weight and length of Ayu (Mean±SE). SE: standard error. 5 fishes were measured on day 18, 32, 46, and 20 fishes were measured on day 56.

Table 3 Concentration of heavy metal in Ayu flesh tissues (n=1, dry weight)
(Measured by the Japan Food Research Laboratories)

項目	単位	検出量			基準値	
		系列1 (オゾン・ ゼオライト)	系列2 (UV)	系列3 (水道水)	日本	海外
クロム	mg/kg	≤0.5	≤0.5	≤0.5	NA	NA
ヒ素	mg/kg	0.4	0.4	0.4	NA	1 ²²⁾
鉛	mg/kg	≤0.05	≤0.05	≤0.05	NA	0.5 ²²⁾ , 0.3 ²³⁾
カドミウム	mg/kg	≤0.01	≤0.01	≤0.01	NA	0.5 ²²⁾ , 0.05 ²³⁾
総水銀	mg/kg	0.07	0.08	0.08	0.4 ²¹⁾	0.5 ²³⁾

NA: not available.

Table 4 Concentration of odor compounds in secondary effluent and culture water
(Mean±SE) (n=8)

	2,4,6-TCA (ng/L)	2-MIB (ng/L)	GSM (ng/L)
原水 (高度処理水)	5.3±0.4	6.0±0.3	21.9±1.8
系列1 (オゾン/ ゼオライト使用)	2.1±0.3	4.0±0.3	7.4±0.8
系列2 (UV 使用)	3.7±0.2	5.8±0.4	18.4±2.1
系列3 (水道水)	<2.0*	<0.9*	<1.8*

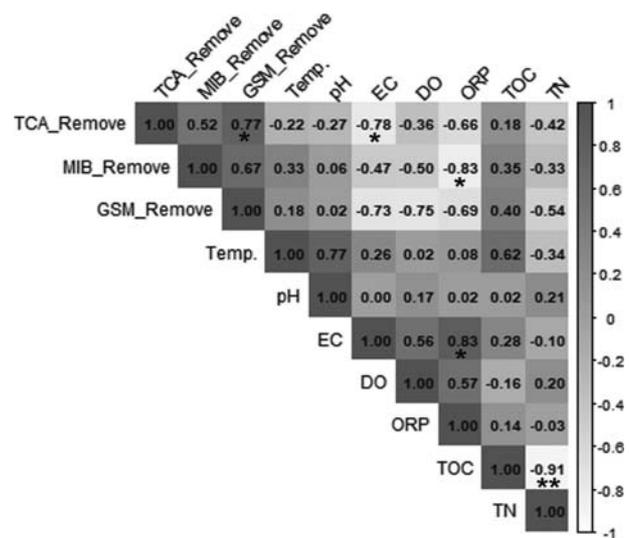
SE: standard error, *: limit of quantification.

関して、オゾンとゼオライトを用いた系列1では系列2と比較して有意に水中濃度が低かった。各臭気物質に関する人の嗅覚の閾値は、2,4,6-TCAが0.1~2 ng/L、2-MIBが5~15 ng/L、GSMが1~10 ng/Lとされている^{24,25)}。オゾン処理装置を用いた系列1では、2,4,6-TCAは閾値を超えており、GSM濃度も閾値と同程度である。一方で、2-MIBは閾値を下回った。したがって、系列1では臭気物質が低減されたが、依然として2,4,6-TCAとGSMの2つ物質が異臭味に寄与していることが示唆された。

オゾン処理装置によるカビ臭物質濃度の除去率を算出すると、2,4,6-TCAは61%、2-MIBは33%、GSMは66%であった。既往の研究では、オゾン処理による除去率は、2-MIBよりも2,4,6-TCAやGSMの方が高いことがわかっており^{6,26)}、本実験の結果と一致している。また、本実験で用いたシリカアルミナ比の大きいゼオライトは疎水性物質を吸着しやすい特徴を持つが、各物質のオクタノール水分配係数(logPow)は、2,4,6-TCAで4.02、2-MIBで3.31、GSMで3.57である²⁷⁾。すなわち、疎水性の高い2,4,6-TCAとGSMのゼオライトへの吸着性が高いことも、除去率が異なる要因となったと考えられる。オゾン処理装置による除去性能は、オゾンによる分解能力とゼオライトによる吸着能力の両方に依存すると推察される。今後はオゾン単独の場合とゼオライト単独の場合での除去率を確認し、本研究結果と比較することで、除去性能に影響する因子をより定量的に評価することができると考えられる。

オゾン処理装置によるカビ臭物質除去率と処理前の水質との関係を調べるために、オゾン処理前の原水で

ある高度処理水の各水質項目の結果と、オゾンとゼオライトによるカビ臭物質除去率の結果をもとにピアソンの積率相関係数を算出した (Fig. 3)。2,4,6-TCAの除去率と原水の電気伝導率の間には相関係数-0.78の有意な負の相関があった。また、2-MIBの除去率と原水の酸化還元電位の間には相関係数-0.83の有意な負の相関があった。すなわち、電気伝導率や酸化還元電位が高いときに、臭気物質の除去率が低下する傾向が見られた。一方で、原水の電気伝導率と酸化還元電位の間には有意な正の相関が見られている。高度処理水に含まれ、電気伝導率や酸化還元電位を高める



TCA_Remove: removal ratio of 2,4,6-TCA, MIB_Remove: removal ratio of 2-MIB, GSM_Remove: removal ratio of GSM, Temp.: water temperature, DO: dissolved oxygen, ORP: oxidation-reduction potential, The significance of the relationships: *p<0.05, **p<0.01

Fig. 3 Pearson correlation coefficients between parameters of water quality in the secondary effluent and removal ratio of odor compounds by ozone and zeolite

一部の溶存物質が、オゾンによる分解やゼオライトへの吸着においてカビ臭物質と競合し、結果としてカビ臭物質の除去率を低下させた可能性がある。ただし、オゾン処理装置の前後で電気伝導率や酸化還元電位の顕著な変化は見られなかったため、明確な関係があるとは言えなかった。また、2,4,6-TCA と GSM の除去率の間には相関係数 0.77 の有意な正の相関があり、各物質の除去率は類似した変動を示していた。なお、原水の TOC と TN の間には -0.91 の有意な負の相関が見られた。TOC が高く、下水処理過程における炭素源が豊富な時に、窒素除去が促進されたと考えられる。

本実験ではゼオライトを添加したハニカムを 2 週間ごとに新品に交換した。2 週間使用したハニカムは、一部の小孔に目詰まりが見られた。目視により確認すると、これは高度処理水の懸濁物質に由来する目詰まりだと考えられた。目詰まりによる臭気物質の除去能力の低下を防ぐために、本実験で使用したハニカムは 2 週間以内に交換することが必要である。交換作業は 1 時間以内に完了するものであり、実用上の支障は小さい。しかし、コストを抑えるためには交換回数を少なくすることが重要であり、今後はオゾンの注入条件とハニカムの孔径を検討し、より長期間で除去率を維持できる処理条件を調査することが必要である。

3.2 魚の体内の臭気物質量

カビ臭物質 (2,4,6-TCA, 2-MIB, GSM) および香料 (HHCB, AHTN) のアユの肉からの検出量を **Table 5** に示す。系列 1 では 2,4,6-TCA は $1.4 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、2-MIB は $0.5 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、GSM は $0.8 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、HHCB は $4.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、AHTN は $0.7 \mu\text{g}/\text{kg}$ であった。一方で系列 2 では、2,4,6-TCA は $4.4 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、2-MIB は $0.7 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、GSM は $2.1 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、HHCB は $8.1 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、AHTN は $0.8 \mu\text{g}/\text{kg}$ であった。これら 3 つのカビ臭物質および HHCB の検出量は、系列 2 よりも系列 1 の方が有意に低かった (Welch の t 検定, 有意水準 5%)。系列 1 と系列 3 の間では、3 つのカビ臭物質量の検出量に有意差はなかった。すなわち、オゾンとゼオライトを用いた処理によって、カビ臭物質の蓄積量は水道水で飼育した場合と同等の検出量まで改善されていることが示された。本研究では異臭味の原因物質として当初は主にカビ臭物質に注目しており、飼育期

間中は水中の HHCB 濃度を測定していなかった。しかし、アユの肉中の HHCB の検出量は系列 2 よりも系列 1 の方が低いことから、オゾン処理装置によって水中の HHCB 濃度も低減されたことが推察される。今後は HHCB についても水中の濃度と蓄積量の関係を評価する必要がある。

4. 結 論

本研究では、下水処理水に含まれる異臭味の原因物質として、カビ臭物質である 2,4,6-TCA, 2-MIB, GSM, および香料である HHCB, AHTN に注目した。高度処理水に対して、ゼオライトを添加したハニカムにオゾンを通気する処理装置により臭気物質を低減させ、アユの飼育を行った。その結果、水槽中のカビ臭物質濃度はオゾン処理装置により改善した。原水である高度処理水中の平均濃度は 2,4,6-TCA が $5.3 \text{ ng}/\text{L}$ 、2-MIB が $6.0 \text{ ng}/\text{L}$ 、GSM が $21.9 \text{ ng}/\text{L}$ であったのに対して、オゾン処理装置による処理後の平均濃度は、2,4,6-TCA が $2.1 \text{ ng}/\text{L}$ 、2-MIB が $4.0 \text{ ng}/\text{L}$ 、GSM が $7.4 \text{ ng}/\text{L}$ であった。閾値と比較すると、2-MIB は閾値以下まで、2,4,6-TCA と GSM は閾値と同程度まで低減した。また、オクタノール/水分係数の高い 2,4,6-TCA と GSM の除去率が 2-MIB の除去率よりも高かった。魚に蓄積する臭気物質量に関して、オゾン処理を行った水で育てたアユは、UV 処理の場合と比べて、2,4,6-TCA, 2-MIB, GSM, HHCB の検出量が有意に低かった。

水中の臭気物質濃度と魚への蓄積量の関係を詳細に評価するためには、飼育時の水質条件を統一することが重要である。本実験では、系列によって水温や DO が異なっていたため、アユの成長速度や代謝の活性が変わり、それに伴い単位体重あたりの臭気物質への暴露量や蓄積量が変化する可能性があった。今後は、水温や DO を統一するよう配慮が必要である。

本研究で使用したオゾンとゼオライトによる処理装置を実用化するためには、適切な処理条件の検討やコストの評価が必要である。オゾン分解とゼオライト吸着がそれぞれ処理性能にどのように影響を与えるかを評価し、オゾンの通気方法やゼオライトを添加したハニカムの形状を検討することで、最適な処理条件を導き出すことができると考えられる。また、水道水によ

Table 5 Amount of odor compounds in fish muscle (Mean \pm SE, 2,4,6-TCA, 2-MIB, GSM: n=10, HHCB, AHTN: n=3)

	2,4,6-TCA ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	2-MIB ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	GSM ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	HHCB ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	AHTN ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
系列 1 (オゾン+ゼオライト)	1.4 ± 0.1	0.5 ± 0.1	0.8 ± 0.1	4.0 ± 0.2	0.7 ± 0.0
系列 2 (UV)	4.4 ± 0.6	0.7 ± 0.1	2.1 ± 0.2	8.1 ± 0.2	0.8 ± 0.2
系列 3 (水道水)	1.3 ± 0.1	0.6 ± 0.1	0.7 ± 0.1	1.7 ± 0.1	0.2 ± 0.0

る浄化によって異臭味を低減させる方法と、水処理による方法をどのように組み合わせるかを検討する必要がある。そのために、今後は食味試験による定性的な評価を行い、臭気物質の蓄積量を低減する目標値を設定することが求められる。そして、コストを考慮し、他の方法と組み合わせて、オゾンとゼオライトを用いた処理を導入することが重要である。

謝辞

本研究は東京都下水道局、東京都下水道サービス(株)、(株)明電舎の協力により行われたことを記して謝意を表す。

参考文献

- 東京都下水道局：東京都下水道事業経営計画 2021 (2021)
- FAO: The State of World Fisheries and Aquaculture 2020, Sustainability in action (2020)
- M. T. Khalil, H. A. Hussein: Use of waste water for aquaculture: an experimental field study at a sewage-treatment plant, Egypt, *Aquaculture research*, vol. 28, pp. 859-865 (1997)
- T. Uruse, Y. Sasaki: Occurrence of earthy and musty odor compounds (geosmin, 2-methylisoborneol and 2,4,6-trichloroanisole) in biologically treated wastewater, *Water science and technology*, vol. 68, no. 9, pp. 1969-1975 (2013)
- E. Agus, M. H. Lim, L. Zhang, D. L. Sedlak: Odorous Compounds in Municipal Wastewater Effluent and Potable Water Reuse Systems, *Environmental Science & Technology*, vol. 45, pp. 9347-9355 (2011)
- 浦瀬太郎, 筒井裕文: 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)*, vol. 75, no. 7, pp. 25-33 (2019)
- D. Haas, H. Galler, J. Habib, A. Melkes, R. Schlacher, W. Buzina: H. Friedl, E. Marth, F. F. Reinthaler: Concentrations of viable airborne fungal spores and trichloroanisole in wine cellars, *International journal of food microbiology*, vol. 144, pp. 126-132 (2010)
- K. Ridgway, S. P. D. Lalljie, R. M. Smith: Analysis of food taints and off-flavours: a review, *Food Additives and Contaminants*, vol. 27, no. 2, pp. 146-168 (2010)
- X. Zhou, K. Zhang, T. Zhang, C. Cen, R. Pan: Biotransformation of halophenols into earthy-musty haloanisoles: Investigation of dominant bacterial contributors in drinking water distribution systems, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 403, pp. 1-10 (2021)
- P. C. Lindholm-Lehto, J. Vielma: Controlling of geosmin and 2-methylisoborneol induced off-flavours in recirculating aquaculture system farmed fish—A review, *Aquaculture research*, vol. 50, pp. 9-28 (2019)
- J. L. Reiner, K. Kannan: Polycyclic Musks in Water, Sediment, and Fishes from the Upper Hudson River, New York, USA, *Water, air, and soil pollution*, vol. 214, pp. 335-342 (2011)
- B. Yuan, D. Xu, F. Li, M. Fu: Removal efficiency and possible pathway of odor compounds (2-methylisoborneol and geosmin) by ozonation, *Separation and purification technology*, vol. 117, pp. 53-58 (2013)
- W. Li, V. Nanaboina, F. Chen, G. V. Korshin: Removal of polycyclic synthetic musks and antineoplastic drugs in ozonated wastewater: Quantitation based on the data of differential spectroscopy, *Journal of hazardous materials*, vol. 304, pp. 242-250 (2016)
- A. Ikhlaq, D. R. Brown, B. Kasprzyk-Hordern: Catalytic ozonation for the removal of organic contaminants in water on ZSM-5 zeolites, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 154-155, pp. 110-122 (2014)
- M. Sagehashi, K. Shiraishi, H. Fujita, T. Fujii, A. Sakoda: Ozone decomposition of 2-methylisoborneol (MIB) in adsorption phase on high silica zeolites with preventing bromate formation, *Water research*, vol. 39, no. 13, pp. 2926-2934 (2005)
- 尾方瑛, ファムビエットズン, 加藤裕之: 下水処理水を利用したアユの養殖における臭気物質低減方法の評価, *下水道研究発表会講演集*, no. 60, pp. 448-450 (2023)
- L. Malleret, A. Bruchet, M. -C. Hennion, Picogram Determination of "Earthy-Musty" Odorous Compounds in Water Using Modified Closed Loop Stripping Analysis and Large Volume Injection GC/MS, *Analytical Chemistry*, vol. 73, no. 7, pp. 1485-1490 (2001)
- L. Yao, J. Zhao, Y. Liu, Y. Yang, W. Liu, G. Ying: Simultaneous determination of 24 personal care products in fish muscle and liver tissues using QuEChERS extraction coupled with ultra pressure liquid chromatography-tandem mass spectrometry and gas chromatography-mass spectrometer analyses, *Analytical and bioanalytical chemistry*, vol. 408, pp. 8177-8193 (2016)
- S. Nagayama, M. Sueyoshi, R. Fujii, M. Harada: Basin-scale spatiotemporal distribution of ayu *Plecoglossus altivelis* and its relationship with water temperature from summer growth to autumn spawning periods, *Landscape and Ecological Engineering*, vol. 19, pp. 21-31 (2022)
- J. A. Buentello, D. M. Gatlin, W. H. Neill: Effects of water temperature and dissolved oxygen on daily feed consumption, feed utilization and growth of channel catfish (*Ictalurus punctatus*), *Aquaculture*, vol. 182, pp. 339-352 (2000)
- 厚生省環境衛生局長通知：魚介類の水銀の暫定的規制値について (1973)
- C. E. Nauen: Fish, Compilation of legal limits for hazardous substances in fish and fishery products, *FAO Fisheries Circular*, no. 764 (1983)
- EU: Commission Regulation (EU) 2023/915 of 25 April 2023 on maximum levels for certain contaminants in food and repealing Regulation (EC) No 1881/2006 (Text with EEA relevance), (2023)
- W. F. Young, H. Horth, R. Crane, T. Ogden, M. Arnott: Taste and odour threshold concentrations of potential potable water contaminants, *Water Research*, vol. 30, no. 2, pp. 331-340 (1996)
- E. Agus, L. Zhang, D. L. Sedlak: A framework for identifying characteristic odor compounds in municipal wastewater effluent, *Water research*, vol. 46, pp. 5970-5980 (2012)
- P. Westerhoff, B. Nalinakumari, P. Pei: Kinetics of MIB and Geosmin Oxidation during Ozonation, *Ozone: Science and Engineering*, vol. 28, no. 5, pp. 277-286 (2006)
- P. Howgate: Tainting of farmed fish by geosmin and 2-methyl-iso-borneol: a review of sensory aspects and of uptake/depuration, *Aquaculture*, vol. 234, pp. 155-181 (2004)

Assessment of Odor Reduction Methods in Ayu (*Plecoglossus altivelis*) Aquaculture Utilizing Secondary Effluent in Advanced Wastewater Treatment Plant

Ei Ogata^{1)†}, Viet-Dung Pham¹⁾ and Hiroyuki Kato¹⁾

¹⁾ Dept. of Urban Engineering, Graduate School of Engineering, The University of Tokyo

† Correspondence should be addressed to Ei Ogata:

(Dept. of Urban Engineering, Graduate School of Engineering, The University of Tokyo

E-mail: ogata@env.t.u-tokyo.ac.jp)

Abstract

Secondary effluent (SE) exhibits a distinct odor, which not only contributes to the accumulation of undesirable taste and odor compounds in aquatic organisms but also poses obstacles for wastewater reclamation. In this study, the efficacy of a novel treatment method using ozone with zeolite as an adsorbent was examined to mitigate the undesirable odor associated with SE and to reuse the water in a land-based aquaculture. The zeolite and ozone treatment reduced the concentrations of earthy/musty odor compounds including 2,4,6-trichloroanisole, 2-methylisoborneol, and geosmin in the water. Furthermore, it was observed that the accumulation of these odor compounds and HHCB in Ayu (*Plecoglossus altivelis*) cultured in the treated water was significantly reduced.

Key words: reclaimed wastewater, earthy/musty odor compounds, ozonation, zeolite, HHCB