

厚生労働科学研究費補助金
地域健康危機管理研究事業

水道水異臭被害を及ぼす原因物質の 同定・評価および低減技術に関する研究

平成19年度 総括・分担研究報告書

主任研究者

国立医薬品食品衛生研究所 西 村 哲 治

分担研究者

国立保健医療科学院 小 坂 浩 司

京都大学大学院 越 後 信 哉

北海道大学大学院 大 野 浩 一

平成20（2008）年3月

目 次

I. 総括研究報告

- 水道水異臭被害を及ぼす原因物質の同定・評価および低減技術に関する
研究・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 1

西村 哲治

II. 分担研究報告

1. 異臭原因物質の同定・個別定量分析法に関する研究・・・・・・・・・・ 15

西村 哲治

2. 水道におけるトリクロラミンの実態および前駆物質の低減化・・・・・・ 23

小坂 浩司

3. カルキ臭の評価とその制御・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 29

越後 信哉

4. 微粉化粉末活性炭によるカルキ臭物質の除去技術の構築・・・・・・・・・・ 37

大野 浩一

- III. 研究成果の刊行物・別刷・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 45

I. 総括研究報告書

総括研究報告書

水道水異臭被害を及ぼす原因物質の同定・評価および低減技術に関する研究

主任研究者 国立医薬品食品衛生研究所 環境衛生化学部 西村 哲治

研究要旨

わが国の水道では、安全で安心して飲める水道水が供給されているが、突発的な異臭発生や塩素処理により生成する物質が原因となる臭気が水道水に対する不満足感の要因となっている。本研究では、水質基準項目のカビ臭物質以外の、異臭原因化学物質の同定および的確な定量分析方法を確立の確立、臭気官能試験方法の適用条件に関する検討、浄水処理における新たな臭気物質除去法に関する研究を遂行し、臭気原因物質およびその前駆体物質の削減と臭気被害の低減化に資する技術を確立することにより、臭気被害を予防・対策もしくは発生時に迅速に対応できる体制を整え、水道水の快適性の一層の向上を図ることを目的とする。

水道原水由来および配水系水道用資機材由来の可能性のある臭気原因化学物質、塩素処理生成の臭気原因物質などに関して、揮発性有機物質に焦点をあてて、情報集および国内外の報文を収集・利用して、物質名、CAS番号、化学式、分子量、沸点、水溶解度、LogPow、水分解性、光分解性、行政区分、(劇毒物指定等)、用途および予想汚染源、ADI/TDI、発がん性、ヒトへの曝露における健康影響濃度、体内動態(標的臓器)、中毒症状、中毒に対する処置、水道における処理性(凝集沈殿、ろ過、塩素処理、オゾン処理、粉末活性炭処理、粒状活性炭処理、生物活性炭処理、膜ろ過)検出法、簡易検出法等の項目について情報を調べ、整理を行った。

水道原水由来で浄水に混入する可能性のある化学物質、配水系の水道用資機材等から水道水に溶出する可能性のある化学物質について、水試料に含まれている揮発性有機化学物質を効率よく計測器機に導入することができ、高感度に測定できることが期待されるダイナミックHS-GC/MS法の適用を検討した。ガスクロマトグラフ計の分離カラムを親水性基の比率の高いカラムに変更する、カラム長を従来30mから60mに変更する等試みたが、保持時間の短い物質では水分の影響を受けて十分な感度や精度を得ることはできなかった。

浄水場の配水管から給水栓までの間において、塩素反応により生成するカルキ臭以外の臭気の原因となりうる化学物質として、水道用液状エポキシ樹脂塗料の材料由来の化学物質に関する調査を行った。使用されている物質の中で、塩素と反応して生成する物質を含め臭気の原因物質となる化学物質はキシレン類、トルエン、エピクロロヒドリン、アミン類、フェノール類が考えられたが、現在承認されているこれらの塗料が適正に使用されている限りこれらの化学物質は溶出してこないことが調査・検討で認められた。

塩化ビニル管の接着剤の有機溶剤に、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、酢酸エチルおよびシクロヘキサンが使用されている。十分に乾燥されて通水しないと、これらの化学物質が接着面から配水に溶出してくる可能性が認められた。実際に、配

管工事を行った後に強烈な臭気を伴う水道水が給水栓から出てきた事例では、HS-GC/MS法で分析した結果、これらの化学物質が検出された。

カルキ臭の主要な原因物質として知られているトリクロラミンについて、高感度で確度が高く、汎用性が高い、ヘッドスペースガスクロマトグラフ質量分析法(HS-GC/MS法)による水道水中の測定方法を検討した。カラム内等で分解が生じているため、検量線は2次曲線にしたがったが、測定条件最適化の結果、これまでの方法では検出下限値未満に相当する水道水中のトリクロラミンを同定、検出することができた。本方法は、装置自体の改良を最小限に抑えることができることから、汎用性の高い測定方法としての発展が期待できる。

三点比較法により臭気を評価する方法を提案し、三点比較法の方が現行法より安定性の点で優れていることが明らかとなった。この方法を用いて、高度浄水処理水の臭気強度の実態調査を行い、高度浄水処理水にもカルキ臭が広く存在すること、脱塩素していない水道水の臭気強度が脱塩素された水道水よりも有意に高くカルキ臭の原因物質は主に還元剤により容易に還元される化合物であると推定された。

カルキ臭原因物質の一つとされるトリクロラミンの前駆体であるアンモニウムイオンの除去に適した陽イオン交換体の選定を行い、モルデナイト等一部のゼオライトがイオン交換樹脂よりも優れていること、また、イオン交換処理後に塩素処理した水の臭気強度を三点比較法で測定したところ低減されることが明らかとなった。

クロラミンの中でもジクロラミン・トリクロラミンはカルキ臭の主要な原因物質と考えられている。原水中にアンモニアが含まれると、塩素処理の際にこれらクロラミン類を生成し、異臭味の原因となる。水中のアンモニア態窒素の物理化学的処理方法として、アンモニアに塩素を添加することによりジクロラミン・トリクロラミンを生成させ、その後、活性炭添加によってこれらのクロラミンを窒素ガスに還元することでアンモニアを除去する方法を検討した。特に活性炭については、近年の粉碎技術の進歩により、粉末活性炭を粒径 $1\mu\text{m}$ 以下にまで微粉化する技術が実用化されつつある。このことを踏まえて、市販の粉末活性炭(通常炭)を微粉碎した微粉化活性炭(微粉炭)とを用いて、純水に緩衝液とアンモニアを添加した試料水における除去性の検討を行った結果、モノクロラミンについては微粉炭の添加によっても濃度に変化が見られなかったのに対し、ジクロラミン、トリクロラミンにおいては粉末活性炭添加後に経時的な濃度の減少が見られること、ジクロラミン、トリクロラミン分解後、アンモニア態窒素は簡易分析において検出されないこと、活性炭の微粉化によりクロラミンと遊離塩素の分解除去性が向上し、特にジクロラミン・トリクロラミンに対してその効果が大きいことが明らかとなった。これらの結果から、水道原水中に含まれるアンモニアの除去法として、塩素と活性炭添加による物理化学的処理方法の有効性が示唆された。その際、粉末活性炭の微粉化はクロラミン類の分解速度向上に寄与することが示された。

分担研究者

越後信哉 京都大学大学院工学研究科
講師

大野浩一 北海道大学大学院工学研究科
助教

小坂浩司 国立保健医療科学院 研究員

A. 研究目的

水道関連分野の技術は高く、健康影響の側面からは、安全で安心して飲める水道水が全国的に供給されている。しかし、安全が十分に担保されている水道水の飲用に利用される割合が低下している現状は、健康の保持のために必須な水の飲用量の低下や水分の供給を他に依存することになり、健康で豊かな生活を担保する長寿社会を形成していく上で、厚生労働行政の大きな課題の一つといえる。

安全であり、安心であることが確保されている現在、「おいしい」ことが水道水にも求められているといえる。異臭の原因となる化学物質は、カビ臭に関してジェオスミンおよび 2-MIB の 2 項目が水道水質基準項目として基準値が定められており、発生源や浄水工程における挙動、除去性が詳細に研究され、その把握と対策が適切に取られている。しかしながら、異臭被害はこれら 2 物質のみを原因とするものではなく、水道原水中に含まれる多種多様な化学物質が要因となっていることが推測されている。

一方、浄水工程で塩素処理により生成する化学物質が、「カルキ臭」として異臭の原因となっていることも指摘されている。これらの化学物質について、散発的な検討はなされているが、これまで体系的な検討が行われておらず、原因物質は十分把握されていないため、低減化の方策を策定するために原因物質の同定が必要である。また、異臭低減化の対応は、粉末活性炭の注入による吸着除去やオゾン処理の導入による分解除去など、科学的

な根拠に基づく対応策の策定は遅れている。これは、資源の過剰な使用と国民のおいしい水の供給の求めに十分答えられない恐れがあり、新しい技術による低減化の技術確立が急務である。

本研究では、上記の必要性に対応して、水道水臭気被害を及ぼす原因物質の同定と評価法の確立および低減化技術の検討を目的として研究を遂行する。

以上の研究目標を遂行することにより、水道水の臭気に関する科学的な知見を収集し、臭気被害を低減化するための技術と評価方法の確立を達成し、臭気被害の低減に寄与する。その結果、健康で豊かな生活向上のために必須な水として、安全で安心できることに加え、おいしい水道水を安定供給できるための厚生労働行政に資することが期待できる。

トリクロラミンは、カルキ臭の主要な原因物質として知られている。これまで、トリクロラミンの測定方法としては、DPD 試薬を用いた FAS による滴定法(DPD/FAS 法)が用いられているが、DPD/FAS 法では、トリクロラミン以外の物質も検出されるため、多種多様な成分が存在している水道水を対象とした場合、より選択的かつ確度が高い測定方法が求められる。また、DPD/FAS 法の測定方法の検出下限値は、人間の臭気閾値よりも高く、臭気物質の検出には、より高感度の測定方法が必要となる。本研究では、より高感度で確度が高く、汎用性が高い、ヘッドスペースガスクロマトグラフ質量分析法(HS-GC/MS 法)によるトリクロラミンの測定方法の開発を試みた。

臭気の評価法には様々な方法が考えられるが、水道水の臭気は複数の物質の複合的な作用であることを考えれば、官能試験による評価は、重要な指標といえる。そこで、水道水のカルキ臭を官能試験により客観的に評価する方法として、現行官能試験法と三点比較官能試験法について比較を行い、カルキ臭

強度が安定して測定できるような試験条件とその制御方法について検討を行った。

トリクロラミンの主たる前駆体であると考えられるアンモニウムイオンの除去をイオン交換法により試みた。

原水中にアンモニア態窒素が含まれると、塩素処理のとき次亜塩素酸(HOCl)と反応しクロラミンを生成する。クロラミンのうちモノクロラミン(NH₂Cl)は無臭であるが、ジクロラミン(NH₂Cl)、トリクロラミン(NCl₃)は独特のカルキ臭を有するため、処理水中に残留すると異臭味の原因となる。アンモニア態窒素の浄水処理による除去方法としては、好気性細菌による生物酸化が多く行われている。しかしながら、生物酸化は低水温時には活性が低くなるという欠点があり、地域によっては十分な除去を恒常的に行うことが難しい状況がある。一方、物理化学的処理としては、不連続点塩素注入法がある。アンモニア態窒素に対し重量比で Cl/N=7.6 以上の塩素を添加すると、アンモニアは酸化されて窒素(N₂)として排出されクロラミンの大部分も消失する。しかしながら、原水中のアンモニア態窒素濃度は一定せず、さらに pH や水温の影響も大きく受けるため、塩素との反応のみで安定してアンモニアを除去することは難しい。

そこで本研究では、塩素による酸化と粉末活性炭を併せた処理を検討することとした。活性炭は吸着能力に加え、触媒的性格を有し還元剤としても作用する。遊離塩素、クロラミンに対しても還元剤として働き、それらを分解することが知られている。モノクロラミンにおいては分解されたのち再度アンモニアとなるものの、ジクロラミン・トリクロラミンは分解によって窒素(N₂)となりアンモニア態窒素は残留しないと報告されている。このため、塩素-アンモニア反応が完了せずともジクロラミンが残留する場合であれば、活性炭処理を付加することでアンモニア除去

に対処できると考えられる。また、不連続点塩素処理においても少量残留するトリクロラミンの除去に対しても有効な手段となる可能性がある。

また、市販の粉末活性炭とそれを微粉碎した微粉化活性炭とを用い、アンモニア態窒素の物理化学的処理方法として、塩素と粉末活性炭の添加による除去性について検討することを目的とした。

B. 研究方法

1. 異臭被害の予防対応策および発生時に利用できる臭気原因物質のデータベースの構築

水道原水由来および配水系水道用資機材由来の可能性のある臭気原因化学物質、塩素処理生成の臭気原因物質などに関して、国立医薬品食品衛生研究所のホームページからの化学物質とその有害影響に関する検索サイト、国際化学物質安全性カード(ICSC)、急性中毒処置の手引((財)日本中毒情報センター編集)等の情報集および報文を収集・利用して、情報の整理を行った。

2. 臭気原因化学物質の高感度一斉分析法の確立

水道原水由来で浄水に混入する可能性のある化学物質、配水系の水道用資機材等から水道水に溶出する可能性のある化学物質について、臭気の原因となる化学物質のヘッドスペース-ガスクロマトグラフィー-質量分析(H-GC/MS)法による高感度一斉分析法を検討した。

3. トリクロラミンの高感度分析方法の開発

トリクロラミンの標準液は、次亜塩素酸ナトリウム水溶液と塩化アンモニウムをモル比 3 : 1 で、pH 3.5~4 で反応させた後(HClで調整)、一晚以上冷蔵庫で保存したものを利用した。

トリクロラミンの測定は、オートサンプラーあるいはマニュアルによるパルスドスプ

リットモードの HS-GC/MS 法により行った。標準液中のトリクロラミン濃度は、オートサンプラーを用いた場合は、波長 336 nm におけるモル吸光係数²⁾により、マニュアルの場合は DPD/FAS 法により、実験日ごとに求めた。トリクロラミンはハロゲン化合物であるため、検出法は EI 法の他、NCI 法でも検討したが、EI 法の方が感度が良好であったため EI 法を採用した。注入口温度は、40 °C と通常の条件に比較して低く設定した。このため、実験日ごとに、実験終了後、注入口内温度を 80 °C に上昇させて注入口内の洗浄を行った。

4. 官能試験によるカルキ臭強度の測定手法に関する検討

三点比較法と現行の上水試験方法による比較を行い、三点比較法が客観性・再現性に関する優位性についてトリクロラミン水溶液を用いて検討した。

上水試験方法では、高希釈倍数（低濃度）から順に、三角フラスコのヘッドスペースの空気の臭いを開栓と同時にパネルに嗅いでもらい、臭気を感じるかどうかの判定を依頼した。フラスコ中の水量は 200 mL とし、トリクロラミン溶液添加の後、蓋をした三角フラスコを恒温槽で 45°C に保温して、試験に供した。

三点比較法は、調製した水の入ったフラスコ（付臭フラスコ）1 個と 200 mL の無臭水のみを入れたフラスコ（無臭フラスコ）2 個を 1 組としてパネルに渡し、パネルは 3 個のフラスコの中からクロラミンが注入されていると判定するフラスコ 1 個を選定した。同一希釈倍数において 2 回同じ操作を行った。

関西地方の高度浄水処理水が供給されている公共施設から 10 地点を選定し水道水を採取し、臭気の評価を三点比較法により実態調査を行った。また、残留塩素の影響を検討するために検水にチオ硫酸ナトリウム溶液を添加し残留塩素を除去したものについても臭気の評価を三点比較法により行った。

5. イオン交換法を用いたアンモニウムイオン除去によるカルキ臭低減に関する検討

実際の浄水プロセスを想定した水溶液に対して回分式のイオン交換試験を行い、各イオン交換体のアンモニウムの除去能を評価した。回分試験により選定したゼオライトを用いてカラム式連続通水試験を行い、アンモニウムイオン濃度を目標値以下に制御できる通水量を求めた。

回分及び連続実験で選定したゼオライト (MOR-Na, A4) を用いてイオン交換処理した後に塩素処理し、三点比較法を用いた官能試験により臭気強度を測定することでイオン交換による臭気低減効果を確認した。

6. 微粉化粉末活性炭によるカルキ臭物質の除去技術の構築

市販の粉末活性炭(白鷺、日本エンバイロケミカルズ社製;以下、通常炭と表記)、及びそれを微粉碎した微粉化活性炭(以下、微粉炭)を用いた。通常炭の 50% 個数粒子径は 15.4µm、微粉炭では 0.8µm であった。

通常炭はデシケーター内、微粉炭は純水を加えてスラリー状で密閉容器に入れて冷蔵庫内(4°C)にて保存した。通常炭については、使用前に純水を添加し真空吸引することにより活性炭細孔内の気泡を取り除いた。微粉炭についてはスラリー状で保存し、そのままの状態を実験に使用した。

モノ・ジ・トリの各クロラミンが主として生成するように、所定量の次亜塩素酸ナトリウム(和光純薬製)を添加して攪拌し、各種クロラミン濃度が安定したところで試料水を二等分し、各々に通常炭あるいは微粉炭 5mg/L を添加した。活性炭添加後も攪拌を継続し、所定時間経過後に順次採水を行った。その後、孔径 0.2µm のメンブレンフィルタによって活性炭を取り除き、クロラミンと遊離塩素の濃度を測定し、通常炭と微粉炭での分解速度を比較した。

遊離塩素とクロラミン濃度の定量は、DPD (N、N-ジエチルフェニレンジアミン) 比色法により行

った。pH を 7 に合わせるためリン酸緩衝液を DPD 指示薬と混和し、試料水を添加したのち分光光度計 (DR/4000、HACH 社製) で波長 510nm の吸光度を測定する。

アンモニア態窒素の定量は、簡便法の一つであるサリチル酸法により行った。測定装置には分光光度計を用い、試料水にアンモニア性サリチル酸パウダーピロー (HACH 社製) を添加、ガラス瓶に移して密栓し、よく混和して3分静置する。その後、アンモニア性シアヌール酸パウダーピロー (HACH 社製) を添加して再度よく混和し、15分静置したのち、波長 655nm の吸光度を測ることにより定量した。なお本法では、アンモニア態窒素をモノクロラミンへと酸化し、そのモノクロラミンを試薬で緑色に発色させることにより定量を行うため、モノクロラミンの存在下では適切な定量を行うことはできない。そのため、モノクロラミンの存在下においては、アンモニア態窒素の定量は行わなかった。

倫理面への配慮

臭気官能実験では、パネル、すなわちヒトに化学物質を曝露する必要がある。このため、実験に先立っては「京都大学大学院工学研究科ヒトを対象とする研究実施要項」に従って申請を行い、承認を得た。

C. 研究結果

1. 異臭被害の予防対応策および発生時に利用できる臭気原因物質のデータベースの構築

水道水における異臭原因物質となる可能性のある化学物質として、揮発性有機物質に焦点をあてて、物質名、CAS 番号、化学式、分子量、沸点、水溶解度、LogPow、水分解性、光分解性、行政区分、(劇毒物指定等)、用途および予想汚染源、ADI/TDI、発がん性、ヒトへの曝露における健康影響濃度、体内動態(標的臓器)、中毒症状、中毒に対する処置、水道における処理性(凝集沈殿、ろ過、塩素処理、オゾン処理、粉末活性炭処理、粒状活性炭処理、生物活性

炭処理、膜ろ過) 検出法、簡易検出法等の項目について国内外の文献、情報を調べ、データベース構築をすすめた。

2. 臭気原因化学物質の高感度一斉分析法の確立

水試料に含まれている揮発性有機化学物質を効率よく分析試料として計測器機に導入することができ、高感度に測定できることが期待されるダイナミック-HS-GC/MS法の揮発性有機物質の分析への適用を検討した。

シクロヘキサノン(保持時間;18.7分)、ジクロロアセトニトリル(N.D.)、トルエン(保持時間;20.1分)、*o*-、*m*-、*p*-キシレン(保持時間;24.6分、23.7分、23.4分)、1、4-ジオキサン(N.D.)、メチルエチルケトン(保持時間;12.8分)、クロロホルム(保持時間;13.7分)、酢酸エチル(保持時間;13.5分)を分析対象に選択し、検討を行った。標準物質により得られた保持時間は、上述した。精製水に添加した条件で、*o*-キシレンが20ng/L、メチルエチルケトンが5μg/L、クロロホルムが50ng/Lの定量下限値が求められたが、その他の項目については、精度の高い分析をすることはできなかった。改善策として、ガスクロマトグラフ計の分離カラムを親水性基の比率の高いカラムに変更する、カラム長を従来30mから60mに変更するなど試みたが、満足のいく結果を得ることはできなかった。

4. 資機材由来の臭気原因物質

浄水場の配水管から給水栓までの間において、塩素反応により生成するいわゆるカルキ臭以外の臭気の原因となりうる化学物質について調査を行った。

管の材料は、鋼もしくは塩化ビニルが主体であった。鋼製管は配水と接する内面は塗料で塗装されていることから適正な製品を使用している限り管の基材由来の臭気原因物質は塗料由来と推測された。したがって、①塗料の由来の材質、②塩化ビニル、③塩化ビニル管の接着剤に注目して調査を行うこととした。

本年度は、水道用液状エポキシ樹脂塗料の成

分について調査した。塗料の成分に含まれる物質の中で、塩素と反応して生成する物質を含め臭気の原因物質となる化学物質はキシレン類、トルエン、エピクロロヒドリン、アミン類、フェノール類が考えられるが、基本的に、現在承認されているこれらの塗料が適正に使用されている限りこれらの化学物質は溶出してこないことが調査・検討から認められた。

5. トリクロロアミンの高感度分析方法の開発

トリクロロアミン濃度が低くなるにつれて、濃度低下以上にエリアが小さくなっていったため、検量線作成には2次曲線の方が望ましいと考えられた。この感度低下については、オートサンプラー内での分解と試料注入から検出までの間での分解が要因であることが明らかとなった。したがって、感度の低下を防ぐ方法として、できるだけ試料採取からGC/MSへの導入までの経路は短い方が望ましいこと、カラムの長さを短くして分解を防ぐなどの方策を取ることが有効であることがわかった。

オートサンプラーを用いた場合、トリクロロアミン濃度 $7 \mu\text{g Cl}_2/\text{L}$ まで測定は可能で、これまでの実態調査から推定しても、開発したHS-GC/MS法により水道水中からの検出も可能であることが明らかとなった。

HS-GC/MS法に用いる水道水中のトリクロロアミン濃度を測定した結果、通常処理を行っている浄水場の水道水の場合、4試料全てからトリクロロアミンは検出され、濃度範囲は $21 \sim 61 \mu\text{g Cl}_2/\text{L}$ であった。一方、高度処理を行っている浄水場の水道水が混合されている場合、3試料中1試料については検出されなかったが、残り2試料については検出され、濃度範囲は $16 \sim 21 \mu\text{g Cl}_2/\text{L}$ であった。これらの結果からも、本検討で確立したHS-GC/MS法は、水道水中のトリクロロアミンを検出するには十分な感度を有していると考えられた。

4. 官能試験によるカルキ臭強度の測定手法に関する検討

上水試験方法と三点比較法による2回の測定

における臭気強度の測定値の変化をみたところ、統計的に有意ではなかったが、上水試験方法と比較して、三点比較法を導入した官能試験は、再現性が高く、より安定な評価方法であることが分かる。

残留塩素を除去しなかった検水の臭気強度は、10地点中8地点で目標値の3を超過していた。8地点の臭気強度の算術平均値は23であり、幾何平均値は14であった。以上の結果から高度浄水処理プロセスを用いた場合でもカルキ臭が存在する可能性があることがわかった。

一方、残留塩素を除去した検水の臭気強度は、1.3から5.0の範囲であった。水道水の水質管理目標値である3を超過したのは1地点のみで、10地点の臭気強度の算術平均値は2.3、幾何平均値は2.1であった。現段階では、カルキ臭原因物質を特定することはできないが、少なくとも、チオ硫酸ナトリウムのような還元剤で容易に還元される化合物が主原因であることが示唆された。

臭気の原因については、残留塩素が関係していると考えられるが、トリクロロアミン濃度とは明確な関係がみられなかった。

6. イオン交換法を用いたアンモニウムイオン除去によるカルキ臭低減に関する検討

回分式試験ではSK1Bに比べいずれのゼオライトも高いアンモニウム除去率を示した。また、ナトリウム含有型とカリウム含有型ゼオライトではいずれもナトリウム含有型の方が高いアンモニウム除去率を示した。ナトリウム型ではアンモニウム除去能はモルデナイト>A型>X型>SK1Bの順に高かった。以上の結果から、一部のゼオライトがイオン一般的な交換樹脂よりアンモニウムイオン除去に関して優れている性質を有していることが示された。

連続試験の結果、反応初期では目標とした $10 \mu\text{g/L}$ を達成できていることがわかる。アンモニウム濃度が $10 \mu\text{g/L}$ 以下を保てるような通水量を求めたところ、MOR-Na>A4>Xの順に多く、その値は1800、700、300 mL/gであった。

7. イオン交換処理のカルキ臭低減効果の評価

アンモニウムイオンを添加した場合、陽イオン交換を行ったとしても、同一の塩素注入率の臭気強度を比較すると、コントロール試験よりも同程度かそれ以上となる結果となった。これは残留塩素濃度が高くなることで無機トリクロロアミンや有機クロロアミンの生成量や安定性が増し、臭気増大につながっているためと考えられる。また、遊離残留塩素濃度の範囲を考えるとブランク試験の範囲を超えており、遊離残留塩素自体の臭気強度に大きく寄与していることも考えられる。

同一の残留塩素濃度の場合、ほぼ臭気強度がコントロールを下回り、臭気低減に陽イオン交換体処理が有効であることが示された。

同一の塩素注入率の場合、臭気強度が大きくなった。これは、遊離残留塩素濃度が臭気強度に大きく寄与しているためと考えられる。一方、同一の残留塩素濃度の場合、臭気の減少が認められた。

陰イオン交換樹脂 SA10A を用いてイオン交換処理した際の官能試験の結果、同一の塩素注入率の場合、コントロールよりも臭気強度が大きくなった。同一の遊離残留塩素濃度の場合、陰イオン交換処理を行うことにより臭気強度の減少が認められた。

8. 微粉化粉末活性炭によるカルキ臭物質の除去技術の構築

通常炭よりも微粉炭の方が遊離塩素濃度の減少速度が大きかった。

モノクロロアミンは微粉炭 5mg/L を添加しても濃度は減少しなかった。このことより、モノクロロアミンが卓越して残留するような条件下では、モノクロロアミンは分解されにくく、窒素との当量よりも塩素添加量が少ないことから、アンモニアが残存していると考えられ、アンモニア態窒素除去という本研究の目的は達成されないと考えられた。さらに、モノクロロアミンに対して再度遊離塩素を添加するとジクロロアミンを生じた。

ジクロロアミン、トリクロロアミンについては活性炭添加により、経時的な濃度の減少がみられた。ま

た、同量の活性炭添加では、通常炭よりも微粉炭の分解速度が優れていることが示された。特に、トリクロロアミンの分解速度でその差が顕著であった。

クロロアミンと遊離塩素について、活性炭による分解反応が一次反応であると仮定し、それらの分解速度を算出した結果、一次反応速度定数の大きさは $\text{NCl}_3 \cong \text{NHCl}_2 > \text{HOCl} > \text{NH}_2\text{Cl} \cong 0$ の順となった。しかし、本研究では pH 等の条件が揃っておらず、活性炭によるクロロアミン・遊離塩素の分解速度を定量的に評価するには至っていない。よって、一次反応であるのかも含め、今後の検討が必要である。

なお、ジクロロアミン、トリクロロアミンの分解後(活性炭添加 60 分後)においてはアンモニア態窒素は検出されなかった。よって、すべて窒素(N_2)に還元され排出されたと推測される。ただし、アンモニア態窒素濃度は簡便法による分析結果であるため、今後さらなる検討が必要である。

これらの結果より、塩素とアンモニアの反応が完了していない場合であっても、ジクロロアミンが卓越して残留している場合であればこれを活性炭添加により還元分解し、かつアンモニア態窒素を残留させないことが可能であることが示された。さらに、トリクロロアミンが生成してもこれを同様に分解可能で、アンモニア態窒素が残留しないことが分かった。

D. 考察

1. 異臭被害の予防対応策および発生時に利用できる臭気原因物質のデータベースの構築

水道水における異臭原因物質となる可能性のある化学物質として、揮発性有機物質に焦点をあてて、物質名、CAS 番号、化学式、分子量、沸点、水溶解度、LogPow、水分解性、光分解性、行政区分、(劇毒物指定等)、用途および予想汚染源、ADI/TDI、発がん性、ヒトへの曝露における健康影響濃度、体内動態(標的臓器)、中毒症状、中毒に対する処置、水道における処

理性(凝集沈殿、ろ過、塩素処理、オゾン処理、粉末活性炭処理、粒状活性炭処理、生物活性炭処理、膜ろ過)検出法、簡易検出法等の項目について国内外の文献、情報を調べ、データベース構築をすすめた。

これらの揮発性化学物質の嗅覚閾値測定結果の情報と比較検討し(永田ら、日環セ所報、17、77-88(1990))、水に含まれている際の臭気閾値と気相から感知する閾値との関係、機器分析による定量下限値との関係について、今後、焦点を当てて情報の収集を努めていく予定である。

2. 臭気原因化学物質の高感度一斉分析法の確立

高感度で分析できると予想されたダイナミック-HS-GC/MS法の適用を検討した。

精製水に添加した条件で、*o*-キシレンが20ng/L、メチルエチルケトンが5μg/L、クロロホルムが50ng/Lの定量下限値が求められた。しかし、その他の項目については、ピーク形状が悪い、ピークが割れる、バックグラウンドが高い、ピーク面積値の再現性が悪い等の現象が見られ、精度の高い分析をすることはできなかった。これは、加温・追い出し・トラップ管への吸着の操作を数回繰り返すことにより水分も同時に追い出されてガスクロマトグラフ計に導入されるために、保持時間の短い物質については、測定時間の早い時間帯に質量分析計に導入される水の影響を大きく受けて測定の精度が低くなることが原因であることが明らかとなった。改善策として、ガスクロマトグラフ計の分離カラムを親水性基の比率の高いカラムに変更する、カラム長を従来30mから60mに変更するなど試みたが、満足のいく結果を得ることはできなかった。トラップ管の後部に脱水装置を接続することにより改善ができると期待されるが、現状においては付属装置の開発はすすんでいない。これらのことより、本研究で対象とする水試料に本装置を適用するのは時期早々であるといわざるを得ない結果となった。今後は、従来から使用されているHS-GC/MS法を用いて検討を進める予定である。しかし、カビ臭

であるジェオスミンと2-MIBについては保持時間が長いため、水の影響を受けない保持時間に分離することから、分析をすることは可能であった。両物質については、水試料中から効率的に分析装置に導入できることから、従来のHS-GC/MS法に比べ感度および精度を上げることが期待できることがわかった。

3. 資機材由来の臭気原因物質

浄水場の配水管から給水栓までの間において、塩素反応により生成するいわゆるカルキ臭以外の臭気の原因となりうる化学物質として、水道用液状エポキシ樹脂塗料に関する調査を行った。使用されている物質の中で、塩素と反応して生成する物質を含め臭気の原因となる可能性の高い化学物質はキシレン類、トルエン、エピクロロヒドリン、アミン類、フェノール類が考えられるが、現在承認されているこれらの塗料が適正に使用されている限りこれらの化学物質は溶出してこないことが調査・検討により認められた。

塩化ビニル管の接着剤の有機溶剤に、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、酢酸エチルおよびシクロヘキサンが使用されている。十分に乾燥されて通水しないと、これらの化学物質が接着面から配水に溶出してくる可能性があることが明らかとなった。実際に、配管工事を行った後に強烈な臭気を伴う水道水が給水栓から出てきたことから、この水道水をHS-GC/MS法で分析した結果、これらの化学物質が検出された。不良な水道用資機材の使用や稚拙な配管工事により臭気被害が発生する可能性が示唆され、この方面の整備も必要であることが明らかとなった。

4. トリクロラミンの高感度分析方法の開発

トリクロラミンは、オートサンプラー内と試料注入から検出までの間での分解が生じるため、できるだけ試料採取からGC/MSへの導入までの経路は短くし、カラムの長さを短くして分解を防ぐことが、再現性高く、高感度の分析をするために有効であることがわかった。

オートサンプラーを用いた場合、トリクロラミン

濃度 7 $\mu\text{g Cl}_2/\text{L}$ まで測定は可能で、これまでの実態調査から推定しても、開発した HS-GC/MS 法により水道水中からの水道水中のトリクロロアミンを検出するには十分な感度を有していると考えられた。

5. 官能試験によるカルキ臭強度の測定手法に関する検討

森實ら²⁾は、アミノ酸と塩素が反応することにより臭気が発生することを報告しており、和田ら³⁾は、平成 19 年に行った調査において、アンモニア性窒素の検出されていない期間でも水道水の臭気強度が 100 以上になることがあり、アンモニア性窒素と塩素の反応生成物が大阪市の水道水の臭気強度に寄与する割合は小さく、塩素と反応して臭気を発現される物質が多く存在していることを報告しており、トリクロロアミン以外の物質が臭気の原因となった可能性が示唆された。

臭気強度が 50 を超えることが予想されたが、実測値は一部の試料を除き 20 未満であった。この結果は、共存物質によるマスキング効果によるものなのか、あるいは DPD 法自体による問題、すなわち有機クロロアミンによる擬陽性なのかは、今後 GC/MS による分析と官能試験を併用した分析により検討を行う必要がある。

6. イオン交換処理のカルキ臭低減効果の評価

水道原水からのアンモニウムイオン除去のような厳しい競合条件においても、モルデナイトはアンモニウムに対する選択性が高く、アンモニウム除去に有効であると分かった。また、A 型では競合を受けやすいものの、交換容量が非常に大きいため十分なアンモニウム除去が可能であることが分かった。X 型でも同様のことが言えるが、ややイオン交換容量が少なく、いずれの場合でも A 型には劣った。

アンモニウムイオンを添加した場合、陽イオン交換を行ったとしても、同一の塩素注入率の臭気強度を比較すると、コントロール試験よりも同程度かそれ以上となる結果となった。これは残留塩素濃度が高くなることで無機トリクロロアミンや有機クロロアミンの生成量や安定性が増し、臭気増

大につながっているためと考えられる。また、遊離残留塩素濃度の範囲を考えるとブランク試験の範囲を超えており、遊離残留塩素自体の臭気臭に大きく寄与していることも考えられる。

高アンモニウムイオン濃度条件下ではアンモニウムイオンの除去が臭気低減にある程度有効であることが分かった。しかしイオン交換だけでは臭気が完全に除去されることはないということも同時に示されたといえる。これらのことからアンモニウムイオンが検出限界以下でもアンモニウムイオンやその他の塩基性化合物が減少することで臭気物質の生成が抑制され、臭気低減につながったことが示唆される。つまりこの濃度範囲においてもゼオライトによる陽イオン交換処理が有効であったことが指摘できる。

同一の遊離残留塩素濃度の場合、陰イオン交換処理を行うことにより臭気強度の減少が認められた。陰イオン交換樹脂でアンモニウムイオンは除去されないため、陰イオン交換処理により DOC が減少し、臭気減少につながったものと考えられる。

この結果はアンモニウムイオン以外にもカルキ臭の原因となる物質が水中に存在することを示唆している。大阪市の報告²⁾によるとアミノ酸の中でも特にロイシンやプロリンを塩素処理することで強い臭気が発生する。これらのアミノ酸を除去できたことにより、臭気の強い有機クロロアミンの生成を抑制できた結果であると考えられる。

イオン交換処理の臭気削減の有効性が確認できた。陰イオン交換による親水性 DOC の除去よりも陽イオン交換の方が有効であり、カルキ臭の前駆体はアンモニウムイオンか塩基性の化合物、すなわちプラスの電荷を持つイオンであると推測された。

7. 微粉化粉末活性炭によるカルキ臭物質の除去技術の構築

塩素とアンモニアの反応が完了していない場合であっても、ジクロロアミンが卓越して残留している場合であればこれを活性炭添加により還元分解し、かつアンモニア態窒素を残留させないこと

が可能であることが示された。さらに、トリクロロアミンが生成してもこれを同様に分解可能で、アンモニア態窒素が残留しないことが分かった。

E. 結論

1. 異臭被害の予防対応策および発生時に利用できる臭気原因物質のデータベースの構築

水道水における異臭原因物質となる可能性のある化学物質として、揮発性有機物質に焦点をあてて、物質名、CAS番号、化学式、分子量、沸点、水溶解度、LogPow、水分解性、光分解性、行政区分、(劇毒物指定等)、用途および予想汚染源、ADI/TDI、発がん性、ヒトへの曝露における健康影響濃度、体内動態(標的臓器)、中毒症状、中毒に対する処置、水道における処理性(凝集沈殿、ろ過、塩素処理、オゾン処理、粉末活性炭処理、粒状活性炭処理、生物活性炭処理、膜ろ過)検出法、簡易検出法等の項目について国内外の文献、情報を調べ、データベース構築をすすめた。

2. 臭気原因化学物質の高感度一斉分析法の確立

高感度で分析できると予想されたダイナミック-HS-GC/MS法の適用を検討した。

精製水に添加した条件で、*o*-キシレンが20ng/L、メチルエチルケトンが5μg/L、クロロホルムが50ng/Lの定量下限値が求められたが、その他の項目については、精度の高い分析をすることはできなかった。この原因は、加温・追い出し・トラップ管への吸着の操作を数回繰り返すことにより水分も同時に吸着し、ガスクロマトグラフ計に過剰の水が導入されるために、保持時間の短い物質については測定時間の早い時間帯に質量分析計に導入される水の影響を大きく受けて測定精度が低くなるのが原因であることが明らかとなった。改善策として、ガスクロマトグラフ計の分離カラムを親水性基の比率の高いカラムに変更する、カラム長を従来30mから60mに変更するなど試みたが、満足のいく結果を得ることは

できなかった。トラップ管の後部に脱水装置を接続することにより改善はすると考えられるが、現状においては付属装置の開発はすすんでいない。結論として、本研究で対象とする水試料に本装置を適用するのは時期早々であるといわざるを得ない結果となった。

3. 資機材由来の臭気原因物質

浄水場の配水管から給水栓までの間において、塩素反応により生成するカルキ臭以外の臭気の原因となりうる化学物質として水道用液状エポキシ樹脂塗料の材料由来の化学物質に関する調査を行った。使用されている物質の中で、塩素と反応して生成する物質を含め臭気の原因物質となる化学物質はキシレン類、トルエン、エピクロロヒドリン、アミン類、フェノール類が考えられるが、現在承認されている塗料が適正に使用されている限りこれらの化学物質は溶出してこないことが調査・検討により認められた。

塩化ビニル管の接着剤の有機溶剤に、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、酢酸エチルおよびシクロヘキサンが使用されている。十分に乾燥されて通水しないと、これらの化学物質が接着面から配水に溶出してくる可能性があることが明らかとなった。実際に、配管工事を行った後に強烈な臭気を伴う水道水が給水栓から出てきたことから、この水道水をHS-GC/MS法で分析した結果、これらの化学物質が検出された。

4. トリクロロアミンの高感度検出法の開発

カルキ臭の主要な原因物質として知られているトリクロロアミンについて、HS-GC/MS法による水道水中の測定方法の開発を試みた。カラム内等で分解が生じているため、検量線は2次曲線にしたがったが、測定条件を最適化することにより、これまでの方法における検出下限値未満の水道水中のトリクロロアミンを同定、検出することができた。本方法は、装置自体の改良を最小限に抑えることができることから、汎用性の高い測定方法としての発展が期待できる。

5. 官能試験によるカルキ臭強度の測定手法に

関する検討

三点比較法の方が現行法より再現性の点で優れていることを明らかにした。

高度浄水処理水にもカルキ臭が広く存在することが確認された。さらに、脱塩素していない水道水の臭気強度が有意に高い($p < 0.05$)ことがわかった。このことから、カルキ臭の原因物質は主に還元剤により容易に還元される化合物であると推定された。

6. イオン交換処理のカルキ臭低減効果の評価

モルデナイト等一部のゼオライトがトリクロロミンの前駆体であるアンモニウムイオンの除去に優れていることがわかった。

7. 微粉化粉末活性炭によるカルキ臭物質の除去技術の構築

モノクロロミンについては微粉炭の添加によっても濃度に変化が見られなかったのに対し、ジクロロミン、トリクロロミンにおいては粉末活性炭添加後に経時的な濃度の減少が見られた。

ジクロロミン、トリクロロミン分解後、アンモニア態窒素は簡易分析法において検出されなかった。活性炭の微粉化によりクロロミンと遊離塩素の分解除去性が向上し、特にジクロロミン・トリクロロミンに対してその効果が大きかった。これらの結果から、アンモニアを含む原水に対して、ジクロロミン・トリクロロミンが卓越して残留するように塩素を添加することによって、これら2種のクロロミンを粉末活性炭により分解除去することができ、かつ水中にアンモニア態窒素が残留しないということが示唆された。その際、粉末活性炭の微粉化はクロロミン類の分解速度向上に寄与することが示された。

F. 健康危機情報

なし

G. 研究発表

1. 論文発表

1) 柳橋泰生、伊藤禎彦、宮本太一、越後信哉、大河内由美子: 水道水の臭気測定における三

点比較法の適用、環境衛生工学研究、Vol.21、No.3、pp35-38、2007.

2) Matsui, Y, Murai, K., Sasaki, H., Ohno, K. and Matsushita, T., Submicron-sized activated carbon particles for the rapid removal of chlorinous and earthy-musty compounds, Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA, accepted.

3) Matsushita, T., Matsui, Y., Ohno, K. and Sawaoka, D., Simultaneous removal of cyanobacteria and an earthy odor compound by a combination of activated carbon adsorption, coagulation, and ceramic microfiltration, Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA, accepted.

2. 学会発表

1) 笹山航, 越後信哉, 伊藤禎彦: カルキ臭の水道水のカルキ臭低減を目的としたイオン交換法によるアンモニウムイオン除去, 第42回日本水環境学会年会(発表予定)

2) 柳橋泰生, 権大維, 伊藤禎彦, 越後信哉, 大河内由美子: 臭気測定における三点比較法の適用と高度浄水処理水の臭気実態調査, 第59回全国水道研究発表会(発表予定)

3) Matsushita, T., Matsui, Y., Sawaoka, D. and Ohno, K., Release of a musty odor compound from cyanobacteria during ceramic microfiltration and its effective remove by a combination of activated carbon adsorption, coagulation, and ceramic microfiltration, Proceedings of 2nd IWA-ASPIRE Asia-Pacific Regional Group Conference & Exhibition, #152, Perth, Australia, 28 October-1 November 2007.

H. 知的財産権の出願・登録状況(予定を含む)

1. 特許取得

なし

2. 実用新案登録
なし

3. その他

1. 参考文献

1) 鍋田好雄, 西川真人: カルキ臭の原因物質と低減化, 水道協会雑誌, Vol.66, pp.16-23, 1997.

2) 森實圭二, 梅谷友康, 寺嶋勝彦: 浄水処理に起因する臭気の基礎的調査－塩素とアン

モニア及びアミノ酸の反応－, 大阪市水道局試験所年報, pp.1-5, 1997.

3) 和田浩一郎, 立石浩之, 宮田雅典: 大阪市での高度浄水処理水に対する臭気について, 日本水道協会関西地方支部第 51 回研究発表会概要集, 2007.大阪市

II. 分担研究報告書

厚生労働科学研究費補助金（地域健康危機管理研究事業）
分担研究報告書

水道水異臭被害を及ぼす原因物質の同定・評価および低減技術に関する研究

異臭原因物質の同定・個別定量分析法に関する研究

分担研究者 西村 哲治 国立医薬品食品衛生研究所 環境衛生化学部
研究協力者 清水久美子 国立医薬品食品衛生研究所 環境衛生化学部

研究要旨

わが国の水道では、安全で安心して飲める水道水が供給されているが、突発的な異臭発生や塩素処理により生成する臭気物質が原因となる臭気が水道水に対する不満足感の要因となっている。本研究では、水質基準項目のカビ臭物質以外の、異臭原因化学物質の同定および的確な定量分析方法を確立することにより、臭気被害を予防・対策もしくは発生時に迅速に対応できる体制を整えることにより、水道水の快適性の一層の向上を図ることを目的とする。

水道原水由来および配水系水道用資機材由来の可能性のある臭気原因化学物質、塩素処理生成の臭気原因物質などに関して、揮発性有機物質に焦点をあてて、国立医薬品食品衛生研究所のホームページからの化学物質とその有害影響に関する検索サイト、国際化学物質安全性カード（ICSC）、急性中毒処置の手引（(財)日本中毒情報センター編集）等の情報集および国内外の報文を収集・利用して、物質名、CAS 番号、化学式、分子量、沸点、水溶解度、LogPow、水分解性、光分解性、行政区分、（劇毒物指定等）、用途および予想汚染源、ADI/TDI、発がん性、ヒトへの曝露における健康影響濃度、体内動態（標的臓器）、中毒症状、中毒に対する処置、水道における処理性（凝集沈殿、ろ過、塩素処理、オゾン処理、粉末活性炭処理、粒状活性炭処理、生物活性炭処理、膜ろ過）検出法、簡易検出法等の項目について情報を調べ、整理を行った。

水道原水由来で浄水に混入する可能性のある化学物質、配水系の水道用資機材等から水道水に溶出する可能性のある化学物質について、高感度で分析できると予想されたダイナミック-HS-GC/MS法の適用を検討した。ダイナミック-HS-GC/MS法は、水試料を加熱して、水に溶解している揮発性有機化学物質を気相に追い出し、気相の気体全量をトラップ管に吸着する。この加熱・追い出し・トラップ管への吸着の操作を数回繰り返した後、トラップ管に吸着された物質を全量、ガスクロマトグラフ計に導入する方法である。したがって、この方法は水試料に含まれている揮発性有機化学物質を効率よく分析試料として計測器機に導入することができ、高感度に測定できることが期待される。シクロヘキサノン、ジクロロアセトニトリル、トルエン、*o*-、*m*-、*p*-キシレン、1,4-ジオキサソ、メチルエチルケトン、クロロホルム、酢酸エチルを検討対象に選択し、ダイナミック-HS-GC/MS法による分析条件の検討を行った。精製水に添加した条件で、*o*-キシレンが20ng/L、メチルエチルケトンが5μg/L、クロロホルムが50ng/Lの定量下限値が求められたが、その他の項目については、ピーク形状が悪い、ピーク形状が悪い、ピークが割れる、バックグラウンド

が高い、ピーク面積値の再現性が悪い等の現象が見られ、精度の高い分析をすることはできなかった。改善策として、ガスクロマトグラフ計の分離カラムを親水性基の比率の高いカラムに変更する、カラム長を従来30mから60mに変更するなど試みたが、満足のいく結果を得ることはできなかった。

浄水場の配水管から給水栓までの間において、塩素反応により生成するいわゆるカルキ臭以外の臭気の原因となりうる化学物質として、水道用液状エポキシ樹脂塗料の材料由来の化学物質に関する調査を行った。使用されている物質の中で、塩素と反応して生成する物質を含め臭気の原因物質となる化学物質はキシレン類、トルエン、エピクロロヒドリン、アミン類、フェノール類が考えられたが、現在承認されているこれらの塗料が適正に使用されている限りこれらの化学物質は溶出してこないことが調査・検討で認められた。

塩化ビニル管の接着剤の有機溶剤に、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、酢酸エチルおよびシクロヘキサンが使用されている。十分に乾燥されて通水しないと、これらの化学物質が接着面から配水に溶出してくる可能性が認められた。実際に、配管工事を行った後に強烈な臭気を伴う水道水が給水栓から出てきた事例では、HS-GC/MS法で分析した結果、これらの化学物質が検出された。

A. 研究目的

水道関連分野の技術は高く、健康影響の側面からは、安全で安心して飲める水道水が全国的に供給されている。しかし、安全が十分に担保されている水道水の飲用に利用される割合が低下している現状は、健康の保持のために必須な水の飲用量の低下や水分の供給を他に依存することになり、健康で豊かな生活を担保する長寿社会を形成していく上で、厚生労働行政の大きな課題の一つといえる。

安全であり、安心であることが確保されている現在、「おいしい」ことが水道水にも求められているといえる。異臭の原因となる化学物質は、カビ臭に関してジェオスミンおよび 2-MIB の2項目が水道水質基準項目として基準値が定められており、発生源や浄水工程における挙動、除去性等、詳細に研究され、その把握と対策が適切に取られている。しかしながら、異臭被害はこれら2物質のみを原因とするものではなく、水道原水中に含まれる多種多様な化学物質が要因となって

いることが推測されている。

一方、浄水工程で塩素処理により生成する化学物質が、「カルキ臭」として異臭の原因となっていることも指摘されている。これらの化学物質について、散発的な検討はなされているが、これまで体系的な検討が行われておらず、原因物質は十分把握されていないため、低減化の方策を策定するために原因物質の同定が必要である。また、異臭低減化の対応は、粉末活性炭の注入による吸着除去やオゾン処理の導入による分解除去など、科学的な根拠に基づく対応策の策定は遅れている。これは、資源の過剰な使用と国民のおいしい水の供給の求めに十分答えられない恐れがあり、新しい技術による低減化の技術確立が急務である。

本研究では、上記の必要性に対応して、水道水臭気被害を及ぼす原因物質の同定と評価法の確立および低減化技術の検討を目的として研究を遂行する。

以上の研究目標を遂行することにより、水道水の臭気に関する科学的な知見を収集し、

臭気被害を低減化するための技術と評価方法の確立を達成し、臭気被害低減に寄与する。その結果、健康で豊かな生活向上のために必要な水として、安全で安心できることに加え、おいしい水道水を安定供給できるための厚生労働行政に資することが期待できる。

B. 研究方法

1. 異臭被害の予防対応策および発生時に利用できる臭気原因物質のデータベースの構築

水道原水由来および配水系水道用資機材由来の可能性のある臭気原因化学物質、塩素処理生成の臭気原因物質などに関して、国立医薬品食品衛生研究所のホームページからの化学物質とその有害影響に関する検索サイト、国際化学物質安全性カード (ICSC)、急性中毒処置の手引 ((財)日本中毒情報センター編集) 等の情報集および報文を収集・利用して、情報の整理を行った。

2. 臭気原因化学物質の高感度一斉分析法の確立

水道原水由来で浄水に混入する可能性のある化学物質、配水系の水道用資機材等から水道水に溶出する可能性のある化学物質について、臭気の原因となる化学物質のヘッドスペースーガスクロマトグラフィーー質量分析 (H-GC/MS) 法による高感度一斉分析法を検討した。

C. 研究結果

1. 臭気被害状況の解析

平成 17 年度において、水道水質における臭気被害の実態は、水道水質の被害件数全 204 件の内 20 件 (9.8%) であった。この数は浄水処理に係る被害であり、需要者の水道水に関する苦情はさらに多く、カビ臭などの異臭被害を受けた人口は 396 万 2 千人にもおよ

び、毎年増加の傾向を示している。地域別では、近畿地方が最も多く、九州、中国、四国地方と南の地方が高い傾向を示している。これは、主としてカビ臭被害が反映していることと考えられる。一方、カルキ臭で代表される塩素処理により生成する臭気の苦情も全国的に増加の傾向があると考えられる。

浄水における異臭被害の種類は、カビ臭・土臭が最も多く、全体の 63% となっている。以下、植物性臭気が 21%、魚臭が 14%、腐敗臭が 1%、薬品臭が 1% である (平成 17 年度、全 73 件)。この集計結果ではカルキ臭や化学物質由来の薬品臭の比率は低いが、水道水ではカルキ臭がするのが当然との認識があることもあり、苦情の訴えの数に反映していないことが推測される。しかし、潜在的に「おいしくない水」としてカルキ臭を含む薬品臭を感じる需要者は多く、これらの人々が飲料水として水道水を利用せず、ボトル水や浄水器を使用することとなる。カルキ臭がするのが水道水との認識を一掃することが、おいしく、安全で、安心して飲める水道水を供給することが求められていると考えられる。

2. 異臭被害の予防対応策および発生時に利用できる臭気原因物質のデータベースの構築

水道水における異臭原因物質となる可能性のある化学物質として、揮発性有機物質に焦点をあてて、物質名、CAS 番号、化学式、分子量、沸点、水溶解度、LogPow、水分解性、光分解性、行政区分、(劇毒物指定等)、用途および予想汚染源、ADI/TDI、発がん性、ヒトへの曝露における健康影響濃度、体内動態 (標的臓器)、中毒症状、中毒に対する処置、水道における処理性 (凝集沈殿、ろ過、塩素処理、オゾン処理、粉末活性炭処理、粒状活性炭処理、生物活性炭処理、膜ろ過) 検出法、簡易検出法等の項目について国内外の文献、情報を調べ、データベース構築をすすめた。