

200942009A

厚生労働科学研究費補助金
健康安全・危機管理対策総合研究事業

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21年度 総括・分担研究報告書

研究代表者
西村 哲治
(国立医薬品食品衛生研究所)

平成22 (2010) 年 3 月

厚生労働科学研究費補助金
健康安全・危機管理対策総合研究事業

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21年度 総括・分担研究報告書

研究代表者

国立医薬品食品衛生研究所 西村哲治

分担研究者

京都大学大学院 越後信哉

北海道大学大学院 松下拓司

国立保健医療科学院 小坂浩司

平成22（2010）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・・・・・・・・・・ 9
西村 哲治
2. 臭気総括評価法の検討・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 23
越後 信哉
3. 微粉化粉末活性炭－MF 膜処理システムによるカルキ臭物質の除
去技術の構築・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 29
松下 拓
4. 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 ・ 43
小坂 浩司

III. 研究成果の刊行に関する一覧表・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 51

IV. 研究成果の刊行物・別刷・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 53

I . 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

研究代表者	西村 哲治	国立医薬品食品衛生研究所環境衛生化学部
研究分担者	越後 信哉	京都大学大学院地球環境学
	小坂 浩司	国立保健医療科学院水道工学部
	松下 拓	北海道大学大学院
研究協力者	浅見 真理	国立保健医療科学院水道工学部
	大野 浩一	北海道大学大学院
	清水久美子	国立医薬品食品衛生研究所環境衛生化学部
	松井 佳彦	北海道大学大学院

研究要旨

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水道水に対する不満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、水道水の快適性の一層の向上を図ることを目的とする。

異臭原因物質となる可能性のある化学物質に関して、国内外の文献、情報を調べ、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を進めた。

全てのアミノ酸はトリクロラミン前駆物質となるが、生成能は大きく異なった。特に、フェニルアラニンの生成能が高いことが明らかとなった。また、アルコール性水酸基を有するアミノ酸は高く、1級アミノ基の数とトリクロラミン生成能との間に関連が示唆された。電子供与基を有する芳香族アミノ酸、含硫アミノ酸は塩素消費量が大きかった。トリクロラミン前駆物質としてのアミノ酸の寄与は数分の一程度であると推算された。一方、トリクロラミン以外の臭気原因物質の寄与が示唆された。ジペプチドは、対応する遊離アミノ酸より生成量が低いことがわかった。また、カルキ臭制御方法の検討を行い、酸化処理とイオン交換処理の組み合わせによるカルキ臭低減の可能性を示した。

ジクロラミン、トリクロラミンを還元分解することから、塩素酸化によるアンモニア態窒素除去を補完する処理として粉末活性炭処理が効果的であり、処理性が向上することが示唆された。一方で、トリハロメタン・ハロ酢酸に対しては吸着除去することが難しいため、処理時間を短縮することや塩素添加量を抑えることで、これら消毒副生成物の生成量を抑える必要があると考えられる。よって、アンモニア性窒素の除去に際しては、塩素添加量は窒素との反応当量分以上を保った上で保った上で、できるだけ少なく抑える必要があると考えられた。

アンモニアを含む原水に対し、塩素を添加して、ジクロラミン・トリクロラミンが卓越して残留する状態にし、活性炭により分解除去することにより、微生物分解が期待できない低水温期においても効率的な窒素除去が可能であること示された。

A. 研究目的

水道水質関連分野の技術は高く、健康影響および水道水の性状の観点から、安全で安心して飲める質の高い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利用率が低下している最近の現状は、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、一定量の水道水を飲用する意識を保持していくことは、健康で豊かな生活を担保した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。さらに限られた水資源の有効な活用とエネルギーの節約を促進することに貢献できると考えられる。

水道水の飲用を促進するためには、水道水が安全であり、安心であることが確保されている現在「おいしい」と意識できることが要求される事柄の一つといえる。アンケート調査などで、水道水を直接飲用することがさけられる原因として、異臭を感じると訴えている割合が比較的高い。異臭の原因となる化学物質として藻類などが産生するカビ臭について、ジェオスミンおよび2-MIBの2物質が、全国的に水道原水中に存在する可能性が高いことから、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、水道水の異臭被害はこれら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も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、原因物質が十分把握されていないため、低減化の方策を策定することが困難となっている。そのためにも、原因物質を同定することが必要となっている。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、経

験則に基づく対処的方法に依存するところが多く、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、臭気被害を低減化するための技術と臭気を的確に評価できる方法の確立を達成し、水道水の快適性の一層の向上に資すること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須な水を、安全で安心できることに加え、おいしい水道水として安定供給するための厚生労働行政に資することが期待できる。

アミノ酸やペプチドといったカルキ臭原因物質の前駆体と考えられる化合物の塩素処理によりトリクロロアミンの生成能について検討を行った。さらに、塩素処理にともなう臭気を評価することで前駆体の化学構造のスクリーニングを行なった。あわせて、酸化処理とイオン交換法の組み合わせによるカルキ臭の制御について検討を行った。

「環境水」にアンモニアを添加した原水を用い、塩素/窒素比と水温（常温と低温）を変化させつつ、塩素と活性炭添加によるアンモニアの処理を行い、その処理効率と生成される塩素処理副生成物の間の関係を調べ、副生成物の生成を低く抑えつつアンモニアを効率よく除去できる処理法の検討を行った。

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) および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. 塩素処理により臭気原因化学物質が生成する可能性を検討する対象物質

アミノ酸の塩素処理によって生成するカルキ臭を評価することでカルキ臭の前駆体を推定した。

琵琶湖・淀川水系浄水場でのアミノ酸の検出状況と、特徴的な官能基を持つ等化学的な特性を踏まえた上で、14 の遊離アミノ酸に焦点をあててトリクロロアミン生成能を検討した。

遊離アミノ酸の中で TON の高かったフェニルアラニン、ロイシン、TON の低かったアラニンの 3 種類の組み合わせを対象として、H-Ala-Ala-OH, H-Leu-Leu-OH, H-Phe-Phe-OH の 3 種類のペプチドについてもトリクロロアミン生成能を検討した。

3. 酸化処理とイオン交換法を応用したカルキ臭制御に関する検討

関西圏の浄水場の砂ろ過後の水を用い、溶存有機物の反応性の低減とトリクロロア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目的に、酸化処理 (オゾン処理等) とイオン交換法を行い、カルキ臭低減効果を評価した。

4. 塩素反応条件

塩素反応は次亜塩素酸ナトリウムを用い、適切な遊離塩素濃度になるように調整した。

5. ヘッドスペース (HD) - ガスクロマトグラフ-質量分析 (GC/MS) 計による分析

HD-GC/MS 計による定量分析は、下記に従って行った。

ヘッドスペースの設定条件：

装置 Teledyne Tekmar HT3 ; バルブオープン

温度 160 °C ; 恒温槽温度 60 °C ; 振とう時間 10 min ; 混合安定時間 5 min ; 圧力 7PSIG ; 加圧時間 2 min ; 加圧平衡時間 0.1 min ; ループ充填時間 0.3 min ; 注入時間 2 min

ガスクロマトグラフ-質量分析計の条件：

キャピラリーカラム G L Science Inc. InertCap®AQUATIC (0.25 mm x 60 m, 1 μm) ; カラムオープン温度 40 °C ; 昇温条件 40 °C (6 分) → 5 °C/分 → 80 °C → 10 °C/分 → 200 °C (5 分) ; 測定モード, スキャンモード (m/z; 40-350)

6. 三点比較法による官能試験

臭気強度の測定方法として、従来の上水試験法に比べてパネル間のばらつきの少ない三点比較法による官能試験を用いた。試料の希釈倍率はそれぞれ 2-200 倍の 8 段階とした。

パネルは 6 人とし、測定データのうち、各地点において最高・最低のものを除き、それぞれ残り 4 人分のデータの幾何平均を算出し、その地点の臭気強度とした。

特記事項

以上の実験では、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。

7. 微粉化活性炭

微粉化活性炭は、購入した状態の日本エンバイロケミカルズ社-白鷺をビーズミルにより粉砕した。

8. 遊離塩素とクロロアミン類の定量

遊離塩素及びモノクロロアミン、ジクロロアミン、トリクロロアミンの分別定量は DPD 比色法 (DPD Colorimetric Method), もしくは DPD/FSA 滴定法で測定した。トリクロロアミン濃度は、別途、ヘッドスペース (HS) - GC/MS 法で測定した。このとき、GC/MS は 6890N/5975C (Agilent Technologies) を、カラムは HP-1MS (15 m x 0.25 mm, 0.25 μm, Agilent Technologies) を使用した。本法の定量下限値は 15 μg-Cl₂/L であった。

9. アンモニア態窒素濃度の定量

アンモニア態窒素濃度の測定は、サリチル酸法により行った。

10. トリハロメタン濃度定量

試料はSBSE (Stir Bar Sorptive Extraction) 法により抽出し、加熱脱着装置 (TDSA) を組み合わせたGC/MS法により定量した。

11. ハロ酢酸濃度定量

ハロ酢酸類は、LC-MS/MSにより定量した。

12. 分解実験

実験 pH は 6.7 とした。アンモニア態窒素濃度を 1 mg-N/L に対し、塩素添加量を 6, 7, 8, 9, 10 mg-Cl₂/L に設定した。さらに、実験は常温(16~18 °C)と低水温(4~5 °C)で行った。遊離塩素を添加したのち 20 分で活性炭を添加した。

C. 研究結果および考察

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。

2. アミノ酸の塩素処理生成揮発性有機化合物

(1) 遊離アミノ酸について

トリクロラミン濃度は、20 種のアミノ酸およびアンモニウム水溶液について、それぞれ 41~130 μg-Cl₂/L の範囲および 160 μg-Cl₂/L であった。全てのアミノ酸からトリクロラミンが検出されたことから、アミノ酸はトリクロラミン前駆物質となることが確認されたが、生成能はアミノ酸によって大きく異なることが示された。生成経路に

ついては不明であるが、推測される経路として、1 級アミノ基が塩素化し、その後、脱離する反応が考えられた。ただし、唯一 1 級アミノ基を有しないプロリンにおいても、最も生成能は低かったが、塩素処理後にトリクロラミンは検出された。また、アミノ酸とアンモニアと比較した場合、モルあたりのアンモニアのトリクロラミン生成能は最も大きかったが、アミノ酸の種類によっては、アンモニアと同程度の生成能を有することがわかった。

20 種のアミノ酸のうち、スレオニン、セリン、グリシン、グルタミン、バリン、アスパラギン、フェニルアラニン、リジンの 8 種は、塩素処理後のトリクロラミン濃度が 100 μg-Cl₂/L を超えており、生成能が高いアミノ酸であった。このうち、生成能がいずれも 130 μg-Cl₂/L であったスレオニン、セリンは、いずれの物質も側鎖にアルコール性水酸基を有していた。すなわち、アルコール性水酸基が塩素化したアミノ基の脱離に有利である可能性が考えられた。

また、リジン、アスパラギン、グルタミンは、いずれも 1 級アミノ基を 2 つ有するアミノ酸である。したがって、トリクロラミンの生成には、1 級アミノ基が塩素化後、脱離する反応が関与していると考えられた。しかし、同様に 1 級アミノ基を 2 つ有するアルギニンの場合、トリクロラミン生成能は約 50 μg-Cl₂/L と低い値であった。このことから、概して 1 級アミノ基の数が多い方がトリクロラミンは生成するが、必ずしもそれだけでは説明できない場合もあると考えられた。また、最も簡単なアミノ酸であるグリシンも生成能の高い物質であった。

トリクロラミンの生成能が低いトリプトファンやチロシンの塩素消費量が大きいこと、トリクロラミン生成能が高いアンモニアやスレオニンの塩素消費量が低いことから、塩素消費量とトリクロラミン生成能は相関が無いことが示された。また、塩素消費量が大きいアミノ酸の構造的な特徴としては、トリプトファン、チロシンといった電子供与基を有する芳香族アミノ酸、また、シ

ステイン、メチオニンといった含硫アミノ酸が挙げられた。

原水中のアミノ酸濃度の報告値を用いてトリクロロアミンの生成量を推計すると、 $30 \mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ ($0.61 \sim 130 \mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$)となった。一方、アンモニアについては、国内水道の原水中の平均濃度の80%が $50 \mu\text{g-N/L}$ 以下に分布していることから、アンモニア濃度を $50 \mu\text{g-N/L}$ として推計すると、トリクロロアミンの生成量として $100 \mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ となった。したがって、アミノ酸の前駆物質としての寄与は、アンモニアの30%と推計された。この計算から、トリクロロアミン前駆物質としてのアミノ酸の寄与は、概してアンモニアに比較して小さいけれど、数分の一程度はあると推測された。

塩素消費量は芳香族アミノ酸や還元性硫黄原子をもつアミノ酸が比較的多いが、カルキ臭との強い相関関係は認められなかった。また、トリクロロアミンとTONについても明確な相関関係は認められなかった。

個別の遊離アミノ酸で見るとフェニルアラニン、ロイシン、バリン、メチオニン、アスパラギン、グルタミン酸のTONが高かった。

フェニルアラニンはCl/Nが1より大きいときN-クロロフェニルアセトアルドイミン、フェニルアセトニトリルを多く生成する。またこのときはN-クロロフェニルアラニンやフェニルアセトアルデヒドは生成されにくいことが知られている。ニトリル基の臭気閾値は高いためN-クロロフェニルアセトアルドイミンが臭気物質の1つと考えられる。

1 mg/mLの遊離塩素に対して $0.5 \mu\text{g/mL}$ のアミノ酸を約24時間、室温で反応を行った結果、3種の揮発性有機化合物が生成したアミノ酸は6種類、4種生成したアミノ酸は7種類、5種生成したアミノ酸は3種類および7種生成したアミノ酸は1種類であった。アミノ酸から比較的少数の揮発性有機化合物のみが生じるのは、アミノ酸自体の構造が単純なため、生成する物質が限定されることと酸化反応が速やかに進むためであると考えられる。また、本検討では24時間の長時間の塩素

反応を行ったことも原因の一つと考えられる。約24時間の反応において19種の揮発性有機物質が、1~17のアミノ酸から生成した物質として同定されたが、共通して検出された揮発性有機物質は、Trichloronitromethane (17/20), Butanedioic acid methyl bis(1-methylpropyl) ester (16/20), Butanedioic acid bis (2-methylpropyl) ester (または2,2-Dibutyl methylmalonate) (15/20)の3物質であった。

1 mg/mLの遊離塩素に対して $5 \mu\text{g/mL}$ のアミノ酸を約24時間、室温で反応した結果、2種の揮発性有機化合物が生成したアミノ酸は6種類、3種生成したアミノ酸は5種類、4種生成したアミノ酸は2種類、5種生成したアミノ酸は4種類、6種生成したアミノ酸は2種類および7種生成したアミノ酸は1種類であった。約24時間の反応において18種の揮発性有機物質が、1~20のアミノ酸から生成した物質として同定された。共通して検出された揮発性有機物質はHexanedioic acid bis (2-methyl-propyl) ester (またはDibutyl ester hexanedioic acid) (12/20)等3物質であった。

1 mg/mLの遊離塩素に対して $5 \mu\text{g/mL}$ のアミノ酸を約48時間、室温で反応を行った結果、2種の揮発性有機化合物が生成したアミノ酸は6種類、3種生成したアミノ酸は6種類、4種生成したアミノ酸は4種類および5種生成したアミノ酸は4種類であった。約48時間の反応において16種の揮発性有機物質が、1~20のアミノ酸から生成した物質として同定されたが、共通して検出された揮発性有機物質は、2-[(trimethylsilyloxy)] trimethylsilyl ester benzoic acid (19/20), Hexanedioic acid bis (2-methyl-propyl) ester (またはDibutyl ester hexanedioic acid) (14/20)等であった。

1 mg/mLの遊離塩素に対して $0.5 \mu\text{g/mL}$ と $5 \mu\text{g/mL}$ のアミノ酸を約24時間、室温で反応を行った結果を比較すると、18種の揮発性有機物質が共通に検出された。1 mg/mLの遊離塩素に対して $5 \mu\text{g/mL}$ のアミノ酸を約24時間と約48時間の反応時間の違いで比較すると、6種の揮発性有機物質

が共通に検出された。その中で、2種の揮発性有機物質は反応時間が長くなると出発物質となるアミノ酸の種類数が減少し、3物質は反応時間が長くなると増加した。これらの結果から、反応初期に生成する13種の揮発性有機物質は、比較的短時間の間に他の物質に変化すると推測された。また、2種の揮発性有機物質は短時間の反応時間で生成、時間の経過に従い酸化・分解されて他の物質に変化していくと考えられた。Hexadioic acid bis (2-methyl-propyl) ester (または Dibutyl ester hexanedioic acid), Oktamethylcyklotetrasiloxan, 2-[(trimethylsilyloxy)] trimethylsilyl ester benzoic acidの3種の揮発性有機物質は長時間の反応後に生成し、長時間安定に存在する可能性が示唆された。

(2) ジペプチドについて

対応する遊離アミノ酸に比べてTONが低かった。塩素消費量が遊離アミノ酸より少なかったことを考えると、ペプチド結合が切断されずに塩素と反応している可能性がある。

これまで、ペプチドに代表される結合アミノ酸がカルキ臭原因物質の前駆体であると想定してきたが、単位濃度あたりのカルキ臭生成量は遊離アミノ酸よりも低いことが明らかとなった。

3. 酸化処理とイオン交換法を応用したカルキ臭制御に関する検討

比較的高い注入率でオゾン処理を行なったが、pH、塩素注入率、DOCではほとんど変化はみられなかった。アンモニア濃度は増加したが5 $\mu\text{g-N/L}$ 程度と極低濃度であった。

TON値としては O_3 注入率10 mg/L において最大の低減が見られ、幾何平均で56という結果であったが、今回の実験結果では、単独のオゾン処理のみで臭気を低減させる場合は、オゾン注入率を高めても効果は高くないと判断できる。

次に、 O_3 注入率5 mg/L での酸化処理を行い、それにイオン交換処理を組み合わせると臭気の高減が見られるか検討を行った。イオン交換体の添加量は粒状モルデナイト10 g/L 、MIEX 3 g/L と

した。想定していた粒状モルデナイトでのアンモニアの除去、MIEXでのDOC除去が確認された。両イオン交換体を添加した処理水に関しては、アンモニアの除去率、DOCの除去率共に単独のイオン交換体と比較して少し下がるものの、アンモニア、DOC共に約50%の除去が確認された。それに伴い、塩素注入率の減少も確認された。

イオン交換による臭気強度の除去が確認できた。ただし、粒状モルデナイトを用いた処理水に関しては、残留遊離塩素濃度が0.72 mg/L と1.0 mg/L よりも低くなってしまったので、実際はもう少し高い臭気強度となる可能性はあるものの、TON=39と30%以下に臭気を低減できた。アンモニアを約4 $\mu\text{g-N/L}$ まで除去できたことによりトリクロロアミンの生成量が大きく下がったことの効果である可能性もある。また、MIEXではTON=60、両イオン交換の組み合わせではTON=54までの臭気強度低減ができたが、必ずしも相加的、相乗的效果があるとは結論できない結果となった。

4. 微粉化活性炭素処理による分解・吸着

吸着速度実験の結果から、活性炭によるトリハロメタン・ハロ酢酸の吸着除去は期待できないことが示唆されたので、これらの前駆体と活性炭との接触時間をできるだけ短くするため、塩素とアンモニアの反応開始から20分で活性炭を添加することとした。

塩素の添加量が窒素との反応当量を超えていれば、活性炭添加前に塩素-アンモニア反応はほぼ完了し、反応前後での残留遊離塩素は少なく抑えられることが示唆された。水温が低い条件下全般では反応時間20分の時点でもジクロロアミンが卓越して残留しており、これが活性炭添加によって分解されてアンモニア性窒素除去が達成されることが示された。また、微粉炭によるジクロロアミン分解速度が通常炭より優位であり、トリクロロアミンが微量生成した場合でも微粉炭添加により短時間で分解されることが明らかとなった。

窒素との反応当量(CI/N=7.6)以上の塩素を添加し、微粉炭添加を併用することでアンモニア性窒素除去が安定して行えることが示唆された。

ただ、このような条件では、時に残留遊離塩素濃度が過剰になることが懸念される。活性炭添加によりジクロロアミン濃度が減少する一方で、遊離塩素はほとんど減少していない、という現象がみられた。この理由の一つには、既往の報告にもあるように、ジクロロアミンの分解で一部が遊離塩素に戻った可能性が考えられた。また、ジクロロアミンの酸化により活性炭の酸化が進み、遊離塩素に対する分解能が残されていないという可能性もある。実務上、アンモニア濃度は本研究の条件よりも低濃度であり、したがって予期しない遊離塩素の残留があったとしても5 mg/L程度の微粉炭で対応が可能と考えられるが、アンモニア濃度の増減幅が大きい原水を処理するにあたっては、活性炭添加量を増やす必要があるだろう。

吸着速度実験結果より推測される通り、ジクロロアミン濃度は活性炭添加後も減少せず、トリクロロ酢酸濃度は添加前と同様に増加を続ける傾向がみられた。また、塩素添加量の増加に伴い、生成するこれらの濃度も増加した。

クロロホルムに関しては、活性炭添加後で濃度が減少したが、これは一部分が吸着によるもので、多くは揮発の影響と推測される。また塩素添加量とクロロホルム生成量の関係もまちまちであり、水温や攪拌条件の差による揮発の影響がこの状況を生み出したと考えられ、さらなる検討が必要とされる。いずれの物質に関しても、微粉炭と通常炭とをそれぞれ添加した系での間の生成量の差異はみられず、本実験での反応時間のような短い時間軸においては、前述のような生成量の違いは発現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に関して、国内外の文献、情報を調べ、異臭被害の予防対応策及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を進めた。

2. アミノ酸の塩素処理生成揮発性有機化合物

1 mg/mLの遊離塩素に対して5 µg/mLのアミノ酸を約24時間、室温で反応を行った結果、それぞれのアミノ酸から2種から7種の揮発性有機化合物が生成し、合計18種の揮発性有機物質が1~20のアミノ酸から生成した。その中で、4揮発性有機物質が頻度高く、共通して検出された。

1 mg/mLの遊離塩素に対して5 µg/mLのアミノ酸を約48時間、室温で反応を行った結果、それぞれのアミノ酸から2種から5種の揮発性有機化合物が生成し、合計16種の揮発性有機物質が1~20のアミノ酸から生成した。その中で、3揮発性有機物質が頻度高く、共通して検出された。

1 mg/mLの遊離塩素に対して0.5 µg/mLと5 µg/mLのアミノ酸を約24時間、室温で反応を行った結果を比較すると、18種の揮発性有機物質が共通に検出された。1 mg/mLの遊離塩素に対して5 µg/mLのアミノ酸を約24時間と約48時間の反応時間の違いで比較すると、6種の揮発性有機物質が共通に検出された。その中で、2種の揮発性有機物質は反応時間が長くなると出発物質となるアミノ酸の種類数が減少し、3物質は反応時間が長くなると増加した。これらの結果から、反応初期に生成する13種の揮発性有機物質は、比較的短時間の間に他の物質に変化すると推測された。また、2種の揮発性有機物質は短時間の反応時間で生成、時間の経過に従い酸化・分解されて他の物質に変化していくと考えられた。Hexadioic acid bis (2-methyl-propyl) ester (またはDi-butyl ester hexanedioic acid), Oktamethyl-cyklotetrasiloxan, 2-[(trimethyl-silyloxy)] trimethylsilyl ester benzoic acidの3種の揮発性有機物質は長時間の反応後に生成し、長時間安定に存在する可能性が示唆された。

塩素反応により全てのアミノ酸からトリクロロアミンが検出され、アミノ酸はトリクロロアミン前駆物質となることが確認されたが、生じるカルキ臭の強さはアミノ酸の種類により大きく異なることがわかった。モルあたりのアンモニアのトリクロロアミン生成能が最も大きかったが、アミノ酸の種類によっては、アンモニアと同程度の生成能を

有ることがわかった。塩素消費量とトリクロロミン生成能は相関が無いことが示された。アミノ酸およびアンモニアのトリクロロミン生成能から、アミノ酸の前駆物質としての寄与について概算したところ、トリクロロミン前駆物質としてのアミノ酸の寄与は、概してアンモニアの数分の一程度はであると推測された。

ジペプチドからのカルキ臭生成量は、対応する遊離アミノ酸より低いことがわかった。

3. 酸化処理とイオン交換法を応用したカルキ臭制御に関する検討

酸化処理とイオン交換処理の組み合わせによりカルキ臭低減の可能性が示された。

アンモニアを含む原水に対し、塩素を添加して、ジクロロミン・トリクロロミンが卓越して残留している状態にした後に、活性炭により分解除去することにより、微生物分解が期待できない低水温期においても効率的な窒素除去が可能であること示された。

4. 微粉化活性炭素処理による分解・吸着

ジクロロミン、トリクロロミンを還元分解することから、塩素酸化によるアンモニア性窒素除去を補完する処理として粉末活性炭処理が効果的であることが示唆された。また、微粉炭を用いることにより処理性が向上することが示された。一方で、トリハロメタン・ハロ酢酸に対しては吸着除去することが難しいため、処理時間を短縮することや塩素添加量を抑えることで、これら消毒副生成物の生成量を抑える必要があると考えられる。よって、アンモニア性窒素の除去に際しては、塩素添加量は窒素との反応当量分以上を保った上で、できるだけ少なく抑える必要があると考えられた。

F. 健康危機情報

なし

G. 研究発表

1. 論文発表

1) Kosaka, K., Seki, K., Kimura, N., Kobayashi,

Y. and Asami, M., Determination of trichloramine in drinking water using head space gas chromatography/mass spectrometry, *Water Sci. Technol. : Water Supply*, 2010, 10. 1, 23-29.

2) 佐藤尚行, 越後信哉, 伊藤禎彦, 権大維, Songkeart Phattarapattamawong, 村田道拓, 小坂浩司: 極低濃度域カルキ臭原因物質のイオン交換法による制御, *環境工学研究論文集*, 2009, 46, 225-232.

2. 学会発表

なし

H. 知的財産権の出願・登録状況 (予定も含む。)

1. 特許取得

該当なし。

2. 実用新案登録

該当なし。

3. その他

該当なし。

II. 分担研究報告書

厚生労働科学研究費補助金（健康安全・危機管理対策総合研究事業）
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

代表研究者 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水道水に対する不満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、水道水の快適性の一層の向上を図ることを目的とする。

水道水における異臭原因物質となる可能性のある化学物質に関して、国内外の文献、情報を調べ、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を進めた。

1 mg/mL の遊離塩素に対して 5 µg/mL のアミノ酸を約 24 時間、室温で反応を行った結果、2 種の揮発性有機化合物が生成したアミノ酸は 6 種類、3 種生成したアミノ酸は 5 種類、4 種生成したアミノ酸は 2 種類、5 種生成したアミノ酸は 4 種類、6 種生成したアミノ酸は 2 種類および 7 種生成したアミノ酸は 1 種類であった。約 24 時間の反応において 18 種の揮発性有機物質が、1~20 のアミノ酸から生成した物質として同定された。アミノ酸の塩素反応により 4 種の揮発性有機物質が頻度高く、共通して検出された。1 mg/mL の遊離塩素に対して 5 µg/mL のアミノ酸を約 48 時間、室温で反応を行った結果、2 種の揮発性有機化合物が生成したアミノ酸は 6 種類、3 種生成したアミノ酸は 6 種類、4 種生成したアミノ酸は 4 種類および 5 種生成したアミノ酸は 4 種類であった。約 48 時間の反応において 16 種の揮発性有機物質が、1~20 のアミノ酸から生成した物質として同定されたが、頻度高く共通して検出された揮発性有機物質は 3 物質であった。

1 mg/mL の遊離塩素に対して 0.5 µg/mL と 5 µg/mL のアミノ酸を約 24 時間、室温で反応を行った結果を比較すると、18 種の揮発性有機物質が共通に検出された。1 mg/mL の遊離塩素に対して 5 µg/mL のアミノ酸を約 24 時間と約 48 時間の反応時間の違いで比較すると、6 種の揮発性有機物質が共通に検出された。その中で、2 種の揮発性有機物質は反応時間が長くなると出発物質とするアミノ酸の種類数が減少し、3 物質は反応時間が長くなると増加した。これらの結果から、反応初期に生成する 13 種の揮発性有機物質は、比較的短時間の間に他の物質に変化すると推測された。また、2 種の揮発性有機物質は短時間の反応時間で生成・存在し、時間の経過に従い酸化・分解されて他の物質に変化していくと考えられた。Hexadioic acid bis (2-methyl-propyl) ester（または Dibutyl ester hexanedioic acid）、Oktamethylcyclotetrasiloxan、2-[(trimethylsilyloxy)]trimethylsilyl ester benzoic acid の 3 種の揮発性有機物質は長時間の反応後に生成し、長期間安定に存在する可能性が示唆された。

A. 研究目的

水道水質関連分野の技術は高く、健康影響および水道水の性状の観点から、安全で安心して飲める質の高い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利用率が低下している最近の現状は、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した長寿社会を形成していく上で、一定量の水道を飲用する意識を保持していくことは厚生労働行政の大きな課題の一つといえる。さらに、限られた水資源の有効な活用とエネルギーの節約を促進することに貢献できると考えられる。

水道水の飲用を促進するためには、水道水が安全であり、安心であることが確保されている現在「おいしい」と意識できることが要求される事柄の一つといえる。アンケート調査などで、水道水を直接飲用することがさけられる原因として、異臭を感じると訴えている割合が比較的高い。異臭の原因となる化学物質として藻類などが産生するカビ臭について、ジェオスミンおよび2-MIBの2物質が、全国的に水道原水中に存在する可能性が高いことから、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、水道水の異臭被害はこれら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も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、原因物質が十分把握されていないため、低減化の方策を策定することが困難となっている。そのためにも、原因物質を同定することが必要となっている。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、経験則に基づく対処的方法に依存するところが多

く、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、臭気被害を低減化するための技術と臭気を的確に評価できる方法の確立を達成し、水道水の快適性の一層の向上に資すること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須な水を、安全で安心できることに加え、おいしい水道水として安定供給す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)および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. 塩素処理により臭気原因化学物質が生成する可能性を検討する対象物質

塩素処理を実施することにより臭気原因化学物質が生成する可能性を検討する対象物質として、有機物質から種々の処理や生物消化により生じる可能性の高いアミノ酸類、アラニン、アルギ

ニン, アスパラギン, アスパラギン酸, システイン, グルタミン, グルタミン酸, グリシン, ヒスチジン, イソロイシン, ロイシン, リジン, メチオニン, フェニルアラニン, プロリン, セリン, スレオニン, トリプトファン, チロシン, バリンの 20 種を選択した。それぞれの試薬類は, 試薬規格の市販製品を購入して使用した。

3. 標準溶液の調製

アミノ酸類は精製水に溶解し, 標準原液とし, 使用時まで -20°C で保存した。

4. 塩素反応条件

塩素水は次亜塩素酸ナトリウムを希釈して調製し, 遊離塩素濃度は有効塩素計 (HC-12 型: セントラル科学株式会社製) を用いて算出した。

1 mg/mL 遊離塩素水溶液を調製し, ヘッドスペース用バイアルに 12 mL/bottle で分取し, 対象物質は 1 mg/mL の溶液を 60 μL /bottle 添加し, 最終濃度を 5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ とした。塩素反応は, 約 24 時間および約 48 時間, 室温で行った。反応後, 直ちにアスコルビン酸ナトリウムを 10 mg/bottle となるように添加し, 残留塩素を除去し, ヘッドスペース用試料とした。

5. ヘッドスペース (HD) - ガスクロマトグラフ-質量分析 (GC/MS) 計による分析

HD-GC/MS 計による分析は, 下記に従って行った。

ヘッドスペースの設定条件:

装置 Teledyne Tekmar HT3; バルブオープン温度 160°C ; 恒温槽温度 60°C ; 振とう時間 10 min; 混合安定時間 5 min; 圧力 7PSIG; 加圧時間 2 min; 加圧平衡時間 0.1 min; ループ充填時間 0.3 min; 注入時間 2 min

ガスクロマトグラフ-質量分析計の条件:

キャピラリーカラム G L Science Inc. InertCap[®]AQUATIC (0.25 mm x 60 m, 1 μm); カラムオープン温度 40°C ; 昇温条件 40°C (6 分) $\rightarrow 5^{\circ}\text{C}/\text{分} \rightarrow 80^{\circ}\text{C} \rightarrow 10^{\circ}\text{C}/\text{分} \rightarrow 200^{\circ}\text{C}$ (5 分); 測定モード, スキャンモード (m/z; 40-350)

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。

表 1 に, 物質名, CAS 番号, 臭気閾値, ガスクロマトグラフィー/質量分析法における測定質量数 (m/z), 関知臭気について示す。

2. アミノ酸の塩素処理生成揮発性有機化合物

昨年度, 1 mg/mL の遊離塩素に対して 0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ のアミノ酸を約 24 時間, 室温で反応を行った結果, アラニンからは Acetonitrile, Chloroform, Butanedioic acid bis (2-methylpropyl) ester (または 2,2-Dibutyl methylmalonate), アルギニンからは Chloroform, Butanedioic acid methyl-bis(1-methylpropyl) ester, Butanedioic acid bis (2-methylpropyl) ester (または 2,2-Dibutyl methylmalonate), アスパラギンからは Chloroform, Butanedioic acid methyl-bis (1-methylpropyl) ester, Hexadioic acid bis (2-methylpropyl) ester, Hexadioic acid bis (2-methylpropyl) ester, Butanedioic acid bis (2-methylpropyl) ester (または 2,2-Dibutyl methylmalonate), グルタミン酸からは Chloroform, Butanedioic acid methyl-bis (1-methylpropyl) ester, Butanedioic acid bis (2-methylpropyl) ester (または 2,2-Dibutyl methylmalonate), アスパラギンからは Chloroform, Butanedioic acid methyl-bis (1-methylpropyl) ester, Hexadioic acid bis (2-methylpropyl) ester, Butanedioic acid bis (2-methylpropyl) ester (または 2,2-Dibutyl methylmalonate), グリシンからは Chloroform,

Butanedioic acid methyl-bis (1-methylpropyl) ester, Hexadioic acid bis (2-methylpropyl) ester, Butanedioic acid bis (2-methylpropyl) ester (または 2,2-Dibutyl methylmalonate), ヒスチジンからは Chloroform, Butanedioic acid methyl-bis (1-methylpropyl) ester, Hexadioic acid bis (2-methylpropyl) ester, 2,2-Dibutyl methylmalonate (または Propanedioic acid methyl-bis (1-methylpropyl) ester), イソロイシンからは Chloroform, 3-Methyl-butanal, 2-Methyl-butanal, Butanedioic acid methyl-bis (1-methylpropyl) ester, Hexadioic acid bis (2-methylpropyl) ester, ロイシンからは Chloroform, 3-Methyl-butanal, 3-Methyl-butanenitrile, Butanedioic acid methyl-bis (1-methylpropyl) ester, Hexadioic acid bis (2-methylpropyl) ester, リジンからは Chloroform, Butanedioic acid methyl-bis (1-methylpropyl) ester, Hexadioic acid bis (2-methylpropyl) ester, メチオニンからは 2-Propenenitrile, Chloroform, Butanedioic acid methyl-bis (1-methylpropyl) ester, Hexadioic acid bis (2-methylpropyl) ester, フェニルアラニンからは Chloroform, Benzaldehyde, Butanedioic acid methyl-bis (1-methylpropyl) ester, Hexadioic acid bis (2-methylpropyl) ester, Benzyl nitrile, プロリンからは Chloroform, Butanedioic acid methyl-bis (1-methylpropyl) ester, Hexadioic acid bis (2-methylpropyl) ester, セリンからは Chloroform, Butanedioic acid methyl-bis (1-methylpropyl) ester, Hexadioic acid bis (2-methylpropyl) ester, スレオニンからは Chloroform, Butanedioic acid methyl-bis (1-methylpropyl) ester, Hexadioic acid bis (2-methylpropyl) ester, トリプトファンからは Chloroform, Butanedioic acid methyl-bis (1-methylpropyl) ester, Hexadioic acid bis (2-methylpropyl) ester, Trichloronitromethane, バリンからは 2-Methyl-propanal, Isobutyronitrile, Chloroform, 4-Methyl-1,3,2-dioxathiane-2-oxide, Butanedioic acid methyl-bis (1-methylpropyl) ester, Hexadioic acid bis (2-methylpropyl) ester, Trichloronitromethane, Dodecamethylcyclohexasiloxane がそれぞれ検出された。システ

イン, グルタミンおよびチロシンからは揮発性有機化合物は検出されなかった。

本年度, 1 mg/mL の遊離塩素に対して 5 µg/mL のアミノ酸を約 24 時間および約 48 時間, 室温で反応を行った結果, 約 24 時間の場合には, アラニンからは Hexamethylcyclotrisiloxane, Dimethylfulvene (または *p*-Xylene, または *o*-Xylene), Methylpropanedioic acid, bis (1-methyl-propyl) ester, Oktamethylcyklotetrasiloxan, Hexadioic acid bis (2-methylpropyl) ester (または Dibutyl ester hexanedioic acid), 2-[(trimethylsilyloxy)] trimethylsilyl ester benzoic acid, 3-Methyl-2-trimethylsilyloxytrimethylsilyl ester benzoic acid, アルギニンからは Methyl-butanedioic acid, bis (1-methyl-propyl) ester, Dimethylfulvene (または *p*-Xylene, または *o*-Xylene), Hexadioic acid bis (2-methyl-propyl) ester (または Dibutyl ester hexanedioic acid), 4-[(trimethylsilyloxy)] trimethylsilyl ester benzoic acid, 3-Methyl-2-trimethylsilyloxytrimethylsilyl ester benzoic acid, アスパラギンからは Methyl-butanedioic acid, bis (1-methylpropyl) ester, Dimethylfulvene (または *p*-Xylene, または *o*-Xylene), Hexadioic acid bis (2-methylpropyl) ester (または Dibutyl ester hexanedioic acid), 2-[(trimethylsilyloxy)] trimethylsilyl ester benzoic acid, (1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13,15,15-hexadecamethyl) Octasiloxane (または (1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11-dodeca-methyl) Hexasiloxane, または 1,1,1,3,5,5,7,7,7-Nonamethyl-3-(trimethylsiloxy)tetrasiloxane), アスパラギン酸からは Hexamethylcyclotrisiloxane, Oktamethylcyklotetrasiloxan, Hexadioic acid bis (2-methylpropyl) ester (または Dibutyl ester hexanedioic acid), 2-[(trimethylsilyloxy)] trimethylsilyl ester benzoic acid, (1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13,15,15-hexadecamethyl) Octasiloxane (または (1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11-dodecamethyl) Hexasiloxane, または 1,1,1,3,5,5,7,7,7-Nonamethyl-3-(trimethylsiloxy) tetrasiloxane), システインからは Dimethylfulvene (または *p*-Xylene, または *o*-Xylene), Hexadioic acid bis (2-methyl-propyl) ester (または Dibutyl ester hexanedioic acid),

p-Trimethylsilyloxyphenyl-bis (trimethylsilyloxy) ethane, (1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13,15,15-hexadecamethyl) Octasiloxane (または(1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11-dodecamethyl) Hexasiloxane, または 1,1,1,3,5,5,7,7,7-Nonamethyl-3-(trimethylsilyloxy) tetrasiloxane), グルタミンからは Hexamethylcyclotrisiloxane, Oktamethylcyklotetrasiloxan, Hexadioic acid bis (2-methylpropyl) ester (または Dibutyl ester hexanedioic acid), p-Trimethylsilyloxyphenyl-bis(trimethylsilyloxy)ethane, (1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13,15,15-hexadecamethyl)Octasiloxane (または(1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11-dodecamethyl) Hexasiloxane, または 1,1,1,3,5,5,7,7,7-Nonamethyl-3-(trimethylsilyloxy) tetrasiloxane), グルタミン酸, グリシンおよびヒスチジンからは Dimethylfulvene (または *p*-Xylene, または *o*-Xylene), Hexadioic acid bis (2-methyl-propyl) ester (または Dibutyl ester hexanedioic acid), (1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13,15,15-hexadecamethyl) Octasiloxane (または(1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11-dodecamethyl) Hexasiloxane, または 1,1,1,3,5,5,7,7,7-Nonamethyl-3-(trimethylsilyloxy)tetrasiloxane), イソロイシンからは 2-Methyl-butanal, Dimethylfulvene (または *p*-Xylene, または *o*-Xylene), Hexadioic acid bis (2-methyl-propyl) ester (または Dibutyl ester hexanedioic acid), (1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13,15,15-hexadecamethyl)Octasiloxane (または(1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11-dodecamethyl) Hexasiloxane, または 1,1,1,3,5,5,7,7,7-Nonamethyl-3-(trimethylsilyloxy)tetrasiloxane), ロイシンからは 3-Methyl-butanal, Hexadioic acid bis (2-methyl-propyl) ester (または Dibutyl ester hexanedioic acid), (1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13,15,15-hexadecamethyl) Octasiloxane (または(1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11-dodecamethyl) Hexasiloxane, または 1,1,1,3,5,5,7,7,7-Nonamethyl-3-(trimethylsilyloxy) tetrasiloxane), リジン, メチオニン, プロリン, セリン, スレオニン, トリプトファンからは Hexadioic acid bis (2-methyl-propyl) ester (または Dibutyl ester hexanedioic acid), (1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13,15,15-hexadecamethyl)Octasiloxane (または(1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11-dodecamethyl)Hexasiloxane, または 1,1,1,3,5,5,7,7,7-Nonamethyl-3-(trimethylsilyloxy) tetrasiloxane), フェニルアラニンからは Hexadioic acid bis (2-methyl-propyl) ester (または Dibutyl ester hexanedioic acid), (1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13,15,15-hexadecamethyl)Octasiloxane (または(1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11-dodecamethyl)Hexasiloxane, または 1,1,1,3,5,5,7,7,7-Nonamethyl-3-(trimethylsilyloxy)tetrasiloxane), Benzeneacetaldehyde, チロシンからは Ethyl alcohol, Formic acid ethyl ester, 2-Methylbutanal, Oktamethylcyklotetrasiloxan, Hexadioic acid bis (2-methyl-propyl) ester (または Dibutyl ester hexanedioic acid), (1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13,15,15-hexadecamethyl)Octasiloxane (または(1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11-dodecamethyl)Hexasiloxane, または 1,1,1,3,5,5,7,7,7-Nonamethyl-3-(trimethylsilyloxy) tetrasiloxane), バリンからは Ethyl alcohol, 2-Methyl-propanal, Dodecamethylcyclohexasiloxane, Hexadioic acid bis (2-methyl-propyl) ester (または Dibutyl ester hexanedioic acid), (1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13,15,15-hexadecamethyl) Octasiloxane (または(1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11-dodecamethyl) Hexasiloxane, または 1,1,1,3,5,5,7,7,7-Nonamethyl-3-(trimethylsilyloxy)tetrasiloxane), 4-[(trimethylsilyloxy)]trimethylsilyl ester benzoic acid が検出された。

約48時間の場合には,アラニンからは5-Chloro-1-(trimethylsilyl)-1H-indol-2,3-dione (または 3-[O-(trimethylsilyl) oxime]1H-indol-2,3-dione, または Dodecamethyl-cyclohexasiloxane), Bis (2-methyl-propyl) ester butanedioic acid, Hexadioic acid bis (2-methyl-propyl) ester (または Dibutyl ester hexanedioic acid), 2-[(trimethylsilyloxy)]trimethylsilyl ester benzoic acid, (1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13,15,15-hexadecamethyl)Octasiloxane (または(1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11-dodecamethyl)Hexasiloxane, または 1,1,1,3,5,5,7,7,7-Nonamethyl-3-(trimethylsilyloxy)tetrasiloxane), または 1,1,1,5,5,5-Hexamethyl-3,3-bis [trimethylsilyl] oxyl-trisiloxane), アルギニンからは 4-Dihexylcarbamoyl-butyl acid (または Bis

(1-methyl-propyl) ester methyl-butanedioic acid または 1-(2-ethyl-3,3-dipropylcyclopropyl)-semicarbazone ethanone), Bis (2-methylpropyl) ester butanedioic acid, Hexadioic acid bis (2-methyl-propyl) ester (または Dibutyl ester hexanedioic acid), 2-[(trimethylsilyloxy)] trimethylsilyl ester benzoic acid, アスパラギンからは 4-Dihexylcarbamoil-butylc acid (または Bis (1-methylpropyl)ester methyl-butanedioic acid または 1-(2-ethyl-3,3-dipropylcyclopropyl)-semicarbazone ethanone), Bis (2-methylpropyl)ester butanedioic acid, Oktamethylcyklotetrasiloxan, Hexadioic acid bis (2-methyl-propyl) ester (または Dibutyl ester hexanedioic acid), 2-[(trimethylsilyloxy)]trimethylsilyl ester benzoic acid, アスパラギン酸からは Hexamethylcyclotrisiloxane, 4-Dihexylcarbamoil-butylc acid または Bis(1-methylpropyl)ester methyl-butanedioic acid または 1-(2-ethyl-3,3-dipropylcyclopropyl)-semicarbazone ethanone), Oktamethylcyklotetrasiloxan, Hexadioic acid bis (2-methyl-propyl) ester (または Dibutyl ester hexanedioic acid), 2-[(trimethylsilyloxy)]trimethylsilyl ester benzoic acid, システインからは Bis (2-methylpropyl)ester butanedioic acid, Oktamethylcyklotetrasiloxan, Hexadioic acid bis (2-methyl-propyl) ester (または Dibutyl ester hexanedioic acid), p-Trimethylsilyloxyphenyl-bis (trimethylsilyloxy) ethane (または p-Trimethylsilyloxyphenyl-(trimethylsilyloxy) Trimethylsilylacrylate), グルタミンからは Hexadioic acid bis (2-methyl-propyl) ester (または Dibutyl ester hexanedioic acid), 1,3-Dihydro-1,3-dioxo-2-(2-pyridyl)-N-(2-pyridyl)-isoindole-5-carboxamide, 2-[(trimethylsilyloxy)]trimethylsilyl ester benzoic acid, (1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13,15,15-hexadecamethyl) Octasiloxane (または(1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11-dodecamethyl) Hexasiloxane, または 1,1,1,3,5,5,7,7,7-Nonamethyl-3-(trimethylsiloxy) tetrasiloxane, または 1,1,1,5,5,5-Hexamethyl-3,3-bis [trimethylsilyl]oxyl-trisiloxane), グルタミン酸からは Hexadioic acid bis (2-methyl-propyl) ester (または

Dibutyl ester hexanedioic acid), 2-[(trimethylsilyloxy)] trimethylsilyl ester benzoic acid, グリシンおよびリジンからは Oktamethylcyklotetrasiloxan, Hexadioic acid bis (2-methyl-propyl) ester (または Dibutyl ester hexanedioic acid), 2-[(trimethylsilyloxy)]trimethylsilyl ester benzoic acid, ヒスチジンからは Hexadioic acid bis (2-methyl-propyl) ester (または Dibutyl ester hexanedioic acid), 2-[(trimethylsilyloxy)]trimethylsilyl ester benzoic acid, (1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13,15,15-hexadecamethyl) Octasiloxane (または(1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11-dodecamethyl) Hexasiloxane, または 1,1,1,3,5,5,7,7,7-Nonamethyl-3-(trimethylsiloxy) tetrasiloxane, または 1,1,1,5,5,5-Hexamethyl-3,3-bis [trimethylsilyl] oxyl-trisiloxane), イソロイシンからは 2-Methyl-butanal, 2-[(trimethylsilyloxy)] trimethylsilyl ester benzoic acid, ロイシンからは 3-Methyl-butanal, Hexadioic acid bis (2-methyl-propyl) ester (または Dibutyl ester hexanedioic acid), 2-[(trimethylsilyloxy)]trimethylsilyl ester benzoic acid, メチオニンからは Oktamethylcyklotetrasiloxan と 2-[(trimethylsilyloxy)]trimethylsilyl ester benzoic acid, フェニルアラニンからは Oktamethylcyklotetrasiloxan, 2-[(trimethylsilyloxy)] trimethylsilyl ester benzoic acid, Benzeneacetaldehyde, プロリンからは 5-Chloro-1-(trimethylsilyl)-1H-indol-2,3-dione (または 3-[O-(trimethylsilyl) oxime]1H-indol-2,3-dione と 2-[(trimethylsilyloxy)] trimethylsilyl ester benzoic acid, セリンおよびスレオニンからは Hexadioic acid bis (2-methyl-propyl) ester (または Dibutyl ester hexanedioic acid) と 2-[(trimethylsilyloxy)] trimethylsilyl ester benzoic acid, トリプトファンからは Ethyl alcohol (または 2-Hydroxy-propanamide), Hexadioic acid bis (2-methyl-propyl) ester (または Dibutyl ester hexanedioic acid), 2-[(trimethylsilyloxy)] trimethylsilyl ester benzoic acid, チロシンからは Ethyl alcohol (または 2-Hydroxy-propanamide), Hexamethylcyclotrisiloxane, Formic acid または Ethyl ester, Oktamethylcyklotetrasiloxan, 2-[(trimethylsilyloxy)] trimethylsilyl ester benzoic acid, バリンからは Ethyl alcohol (または 2-Hydroxy-

propanamide), 2-Methylpropanal, 5-Chloro-1-(trimethylsilyl)-1H-indol-2,3-dione (または 3-[O-(trimethylsilyl) oxime]1H-indol-2,3-dione, 2-[(trimethylsilyloxy)] trimethylsilyl ester benzoic acid が検出された。

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。

2. アミノ酸の塩素処理生成揮発性有機化合物

1 mg/mL の遊離塩素に対して 0.5 µg/mL のアミノ酸を約 24 時間, 室温で反応を行った結果, 3 種の揮発性有機化合物が生成したアミノ酸は 6 種類, 4 種生成したアミノ酸は 7 種類, 5 種生成したアミノ酸は 3 種類および 7 種生成したアミノ酸は 1 種類であった。アミノ酸から比較的少数の揮発性有機化合物のみが生じるのは, アミノ酸自体の構造が単純なため, 生成する物質が限定されることと酸化反応が速やかに進むためであると考えられる。また, 本検討では 24 時間の長時間の塩素反応を行ったことも原因の一つと考えられる。約 24 時間の反応において 19 種の揮発性有機物質が, 1~17 のアミノ酸から生成した物質として同定されたが, 共通して検出された揮発性有機物質の種類は少なく, Trichloronitromethane (17/20), Butanedioic acid methyl bis(1-methylpropyl) ester (16/20), Butanedioic acid bis (2-methylpropyl) ester (または 2,2-Dibutyl methylmalonate) (15/20) の 3

物質のみが検出頻度が高く, 残りの大部分の検出された揮発性有機物質は限られたアミノ酸のみで検出された。

1 mg/mL の遊離塩素に対して 5 µg/mL のアミノ酸を約 24 時間, 室温で反応を行った結果, 2 種の揮発性有機化合物が生成したアミノ酸は 6 種類, 3 種生成したアミノ酸は 5 種類, 4 種生成したアミノ酸は 2 種類, 5 種生成したアミノ酸は 4 種類, 6 種生成したアミノ酸は 2 種類および 7 種生成したアミノ酸は 1 種類であった。約 24 時間の反応において 18 種の揮発性有機物質が, 1~20 のアミノ酸から生成した物質として同定された。共通して検出された揮発性有機物質は少なく, Hexadiaoic acid bis (2-methyl-propyl) ester (または Dibutyl ester hexanedioic acid) が 12/20, (1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13,15,15-hexadecamethyl) Octasiloxane (または (1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11-dodecamethyl) Hexasiloxane が 11/20, Dimethylfulvene (または *p*-Xylene, または *o*-Xylene) が 8/20, 2-[(trimethylsilyloxy)] trimethylsilyl ester benzoic acid が 5/20 などが頻度よく検出された。

1 mg/mL の遊離塩素に対して 5 µg/mL のアミノ酸を約 48 時間, 室温で反応を行った結果, 2 種の揮発性有機化合物が生成したアミノ酸は 6 種類, 3 種生成したアミノ酸は 6 種類, 4 種生成したアミノ酸は 4 種類および 5 種生成したアミノ酸は 4 種類であった。約 48 時間の反応において 16 種の揮発性有機物質が, 1~20 のアミノ酸から生成した物質として同定されたが, 共通して検出された揮発性有機物質の種類は少なく, 2-[(trimethyl-silyloxy)] trimethylsilyl ester benzoic acid が 19/20, Hexadiaoic acid bis (2-methyl-propyl) ester (または Dibutyl ester hexanedioic acid) が 14/20, Oktamethylcyklotetrasiloxan が 8/20 などが頻度よく検出された。

1 mg/mL の遊離塩素に対して 0.5 µg/mL と 5 µg/mL のアミノ酸を約 24 時間, 室温で反応を行った結果を比較すると, Ethyl alcohol, Formic acid, ethyl ester, 2-Methyl-propanal, 2-Methyl-butanal, 3-Methyl-butanal, Dodecamethyl-cyclohexasiloxane,