

200942009B

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19年度～平成21年度 総合研究報告書

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19年度～平成21年度 総合研究報告書

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 大 野 浩 一

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. 総合研究報告

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. 研究成果の刊行に関する一覧表・・・・・・・・・・・・ 13

III. 研究成果の刊行物・別刷・・・・・・・・・・・・・・ 15

# I. 総合研究報告書

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）

総合研究報告書

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 環境衛生化学部長

研究要旨

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、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。

水道原水および配水系水道用資機材から起因する可能性がある臭気被害原因化学物質、塩素処理により生成する臭気原因物質などに関するデータベースの構築をすすめた。

水道用液状エポキシ樹脂塗料の材料由来の化学物質の中で、臭気被害の原因化学物質や塩素と反応して生成する可能性のある臭気原因化学物質は、現在承認されている塗料類が適正に使用されている限り臭気発生の原因とならないことが調査・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等が使用されており、溶剤を十分に乾燥した後通水しないと、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。

医薬品類 25 物質の塩素処理により、反応時間が長くなるに従い、全体として生成する揮発性有機物質の種類は減少するが、個々の医薬品類から生成する物質数は多くなることが明らかとなった。アミノ酸類 20 物質からも、揮発性有機化合物が生成することが明らかとなった。また、生成能に差違はあるが、全てのアミノ酸がトリクロラミン前駆物質となることが確認された。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。特に、フェニルアラニンによる臭気生成能が強いことが明らかとなった。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は生成量が低いことがわかった。構造解析から、トリクロラミン生成能は、アルコール性水酸基を有するアミノ酸が高く、1級アミノ基数の関連が示唆された。また、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。これらの結果から、水道原水に含まれている可能性の高い一般的な化学物質が、塩素処理により臭気の原因となる物質に変化する可能性が示された。

水道水中の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ーガスクロマトグラフ質量分析(HS-GC/MS)法による測定方法を確立した。カラム内等で一部分解が生じているため、検量線は2次曲線となるが、測定条件の最適化の結果、これまでの方法では検出下限値未満の濃度を再現性高く検出することができた。実態調査で、9水道水のうち8水道水中から検出され、濃度範囲は $<15\sim 46$  g/L as  $\text{Cl}_2$ であった。複数の機関による検討の結果、実用試験に適用できることが明らかとなった。本方法を水道水検査方法の参考書である上水試験方法((社)日本水道協会)に収載の手続きをすすめている。

三点比較法により臭気強度を評価する方法を確立し、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した。本方法は、水道水検査方法の参考書である上水試験方法（（社）日本水道協会）に記載の手続きをすすめている。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ことが推定された。トリクロラミンと三点比較法による官能試験における臭気強度との間には弱い相関しか見られず、臭気の原因物質としてクロラミン類のみではないことが示唆された。

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が認められ、100 µg/L を数 µg/L まで低減することが可能となった。しかし、10 µg/L 付近の場合には、あまり効果はなかった。イオン交換処理後に塩素処理することにより、臭気強度が低減されることが明らかとなった。

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、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の効果が大きいことが明らかとなった。

#### 研究分担者

越後信哉	京都大学大学院工学研究科 准教授
大野浩一	北海道大学大学院工学研究科 助教
松下 拓	北海道大学大学院工学研究科 准教授
小坂浩司	国立保健医療科学院 水道工学部研究員

#### A. 研究目的

水道関連分野の技術は高く、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が低下している現状は、健康の保持のために必要な水の摂取量の低下や水分の供給を他に依存することになる。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、水道水の飲用量の維持は、厚生労働行政の大きな課題の一つである。水道水の飲用がさけられる原因として、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がある。

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。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、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。水道水の臭気に関する科学的な知見を収集し、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臭気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。

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、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。

## B. 研究方法

### 1. 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

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、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. 塩素反応条件

1mg/mL 次亜塩素酸ナトリウム水溶液に、最

終濃度 0.5 $\mu$ g/mL の対象物質を 30 分間又は約 24 時間塩素反応を室温で行った。

### 3. 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。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。

### 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

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 15.4 $\mu$ m, 微粉炭では 0.8 $\mu$ m であった。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。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 0.2 $\mu$ m 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。

### 倫理面への配慮

臭気官能実験におけるヒトに化学物質を曝露する実験に先立っては「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

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、情報を調査し、データベース構築をすすめた。

#### 2. 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水道用液状エポキシ樹脂塗料の成分について調査した。臭気の原因物質となる塗料の成分はキシレン類、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、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。

#### 3. 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

環境水中の存在実態に関する報告がある医薬品から 25 種を選択した。さらに、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 20 種を選択し、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した。

15 種の各々の医薬品から、30 分間の反応において 5 種から 13 種の揮発性有機物質(VOC)が生成し、約 24 時間では種から 10 種の VOC が生成した。反応時間が長くなるにつれて生成物質の種類が減少する代わりに、7

または 8 物質生成した医薬品の頻度が高くなった。15 種の医薬品からは、30 分間の反応において、28 種の VOC が同定され、約 24 時間の反応において、18 種の VOC が同定された。

キノロン系合成抗生物質の塩素処理生成 VOC では、30 分間の反応において 6 種から 10 種の VOC が生成し、約 24 時間では 5 種から 11 種が生成し、反応時間が長くなることにより生成する VOC が増加した。30 分間の反応において 12 種の VOC が、約 24 時間では 21 種の VOC が生成した物質として同定された。

17 腫のアミノ酸から、約 24 時間の反応において 19 種の揮発性有機物質が生成物質として同定されたが、共通して検出された VOC の種類は少なかった。

全ての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。推測される経路は、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検出された。また、アミノ酸によっては、アンモニアと同程度の生成能を有することがわかった。

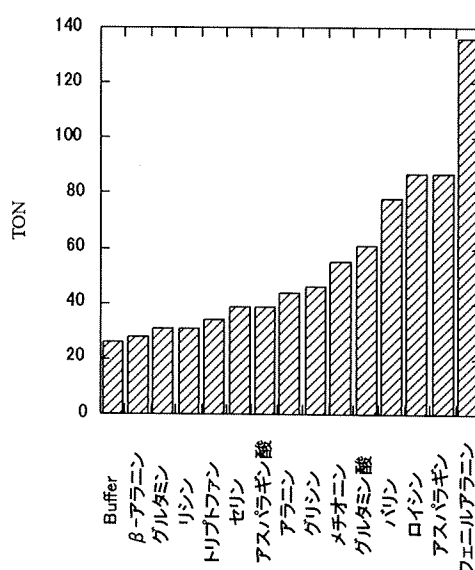


図 アミノ酸類の臭気強度発生能



20種のアミノ酸のうち、8種は塩素処理後のトリクロラミン濃度が $100\ \mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ を超える生成能が高いアミノ酸であった。このうち、生成能が $130\ \mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ 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、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 $50\ \mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ 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。構造的な特徴は明確にはされなかったが、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。

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、塩素消費量とトリクロラミン生成能との相関関係は認められなかった。また、トリクロラミンとTONについても明確な相関関係は認められなかった。

ペプチドの塩素処理後のTONは、遊離アミノ酸の塩素処理後のTONに比べて低かった。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。

#### 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、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、より選択的かつ精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。

確立した分析方法は、以下の通りである。ヘッドスペース用20 mLバイアルに検水10 mL分取した。35 °Cに保持された加温器に3分間静置し、ガスタイトシリンジを用いて気体を1.5 mL採取し、GC/MSに注入した。カラムは、HP-1MS (15 m×0.25 mm, 0.25  $\cdot$  m, Agilent Technologies) を用い、注入口温度は40 °C、キャリアガスはヘリウム、流量は1.0 mL/min、昇温条件は30 °C (1.5分)  $\rightarrow$  30 °C/分  $\rightarrow$  60 °C (0.5分)とした。検出は、パルスドスプリットモード(スプリット比2:1)で、ヘッドスペース-ガスクロマトグラフィー-質量分析HS-GC/MS(EI)法(SIM法)により行った。トリクロラミン標準原液は、pH 6の5 mMりん酸緩衝液1 Lに、塩化アンモニウム水溶液と次亜塩素酸ナトリウム水溶液を1:3.15 mol/molで混合し調製した。

トリクロラミンの定量イオンは、m/z 51 ( $\text{N}^{37}\text{Cl}$ )を定量イオンに採用した。検量線の最小濃度は15  $\cdot$  g/L as  $\text{Cl}_2$ であり、変動係数が10未満であった(n=5)。また、検量線はトリクロラミン濃度に対して下に凸の二次曲線となった。これは、カラム内でのトリクロラミンの分解によるものと考えられた。

DPD/FAS滴定法とHS-GC/MS法によるトリクロラミン濃度の測定の結果、pH 6, 7では、両法の結果は概ね同等であった。一方、pH8の場合、HS-GC/MS法ではトリクロラミンは検出されたが、DPD/FAS滴定法では検出されなかった。DPD/FAS滴定法では、試料水のpHによってはトリクロラミンが存在しているにもかかわらず、検出されない場合があることが示唆された。以上のように、精度、感度が高く、汎用性のある方法として、ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析

(HS-GC/MS)法による、水道水中のトリクロラミンの測定方法が確立できた。

通常処理を行っている浄水場の水道水の調査した4試料全てからトリクロラミンが検出された。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

三点比較法による官能試験を用いたカルキ臭強度の測定手法は、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。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。また、パネルおよびオペレータは試験中ポリエチレン手袋を着用した。同一希釈倍数において2回同じ操作を行った。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明らかとなった。

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、トリクロラ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、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。カリウム含有型ゼオライトより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一般的なイオン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10 µg/L以下の濃度に行えることがわかった。

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よりも同程度かそれ以上となる結果となった。

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。

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。

イオン交換体添加量によりアンモニア態窒素が除去できる可能性があることがわかった。モルデナイトの方がイオン交換樹脂に比べて競合イオンの影響が少なくアンモニア態窒素の除去性能が優れていた。

競合イオンが有る場合のイオン交換実験の結果、比較的高添加量のイオン交換処理で臭気強度を1/3程度に低減させることが可能であることを示している。ただし、この結果はカルキ臭を完全に除去することは容易ではないことも示唆した。

初期濃度が10 µg-N/L以下という極低濃度条件下であってもイオン交換によるアンモ

ニウムイオンの低減は可能で、最大で70%を超える除去率が得られた。

イオン交換後のアンモニア態窒素由来のトリクロロミン生成量の予測結果は、実測値の方が3~5  $\mu\text{g-N/L}$ 大きかった。イオン交換を行った場合の方が、差が大きいですが、これは塩素注入率を1.7  $\text{mg-Cl}_2/\text{L}$ と一定にしており、有機物が一部除去された分だけ、系内の塩素濃度が高いということがモデルでは考慮されていないためだと考えられる。すなわち、アンモニウムイオン以外の有機窒素化合物からもトリクロロミンが生成していることが示唆される。

#### 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

モノクロロミンは微粉末活性炭5 $\text{mg/L}$ を添加しても濃度は減少しなかった。ジクロロミン、トリクロロミンについては微粉末活性炭添加により、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、トリクロロミンの分解速度でその差が顕著であった。

水温 18 °C,  $\text{Cl/N}=8$  の場合、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 4 °C,  $\text{Cl/N}=8$  の場合、反応時間 20 分の時点でもジクロロ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ミン分解速度が通常炭より優位であり、トリクロロミンが微量生成した場合でも微粉炭添加でより短時間で分解されることが明らかとなった。

上記の結果から、窒素との反応当量( $\text{Cl/N}=7.6$ )以上の塩素を添加し、かつ微粉炭添加を合わせ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。

#### 8. 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

TON値は、 $\text{O}_3$ 注入率10  $\text{mg/L}$ において最大の低減が見られた。単独のオゾン処理のみでオゾン注入率を高めても、臭気を低減させる効果は高くないと判断された。 $\text{O}_3$ 注入率5  $\text{mg/L}$ での酸化処理を行い、粒状モルデナイト10  $\text{g/L}$ , MIEX 3  $\text{g/L}$ を添加するとアンモニアの除去、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単独のイオン交換体と比較してはわずかな減少に止まるものの、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。

対照のオゾン処理水がTON=120と比較的高い値を示したが、イオン交換により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、相乗的効果があるとは結論できない結果となった。

#### D. 考察

塩化ビニル管の接着剤の有機溶剤に使用されている化学物質が接着面から配水に溶出してくる可能性が示され、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。

開発したHS-GC/MS法は、トリクロロ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。トリクロロミンは、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。これらの条件を担保することにより、オートサンプラーを用いた場合、トリクロラミン濃度  $7 \mu\text{g Cl}_2/\text{L}$  まで測定は可能であった。実態調査の結果からも、水道水中のトリクロラミンを検出するには十分な感度を有していることが示された。

バリン、ロイシンは原水に多く存在し、生成物のクロロアルドイミンやアルデヒドが比較的多く存在するため、これらの物質の分析方法の確立、実態調査が重要な課題となると考えられる。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されていたが、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。塩素消費量が遊離アミノ酸より少なかったことから、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。今後は、存在量の比率も考慮して、結合アミノ酸の寄与についてさらに検討することが必要である。

イオン交換処理の臭気削減の有効性が確認できた。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ラミンや有機クロラ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、遊離残留塩素自体のにおいが臭気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。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物質が存在することを示唆している。

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。

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、ジクロラ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、トリクロラ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。

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。

また、環境中に存在する医薬品類などの化学物質から、複数かつ共通した揮発性有機化学物質が塩素反応生成物として普遍的に生成することが明らかとなった。キノロン系合成抗生物質では比較的複数の揮発性有機物質が生成し、反応時間に係らず共通した物質が検出されていることがわかった。この原

因として、これらキノロン系合成抗生物質は環状の複雑な構造をもつことから、塩素反応生成物の種類も反応条件に従って多種に及び、長時間にわたって揮発性有機物質が生成することが推測される。

#### E. 結論

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構築をすすめた。

浄水場の配水管から給水栓までの間で使用されている塗料は、適正に使用されている限り臭気発生の原因とはならないことが調査・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は、十分に乾燥されて通水しないと接着面から配水に溶出してくる可能性が明らかとなった。

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ラミンを定量がでるきる HS-GC/MS 法を確立した。汎用性の高い測定方法としての発展が期待できる。本試験法は、水道水検査方法の指導書である上水試験方法（日本水道協会）に収載の手続きをすすめている。

現行法より再現性の点で優れている三点比較法を確立した。本試験法は、水道水検査方法の指導書である上水試験方法（日本水道協会）に収載の手続きをすすめている。

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。

ゼオライトが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優れていることがわかった。

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かった。アンモニアを含む原水に対して、ジクロラミン・トリクロラミンが卓越して残留するように塩素を添加してアンモニアを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。

環境中の化学物質から塩素反応生成物として類似した複数の揮発性有機物質が生成する可能性が高いことが示唆され、有機物濃度に関して臭気発生危険性を推測する有力な方法を確立できると考えられる。

全ての遊離アミノ酸からトリクロラミンが検出され、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。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。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は生成量が低いことがわかった。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。アミノ酸の前駆物質としての寄与を概算したところ、トリクロラ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。

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。

#### F. 健康危険情報

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, 21(3), 35-38 (2007).
- 2) Matsui, Y., Murai, K., Sasaki, H., Ohno, K., Matsushita, T.: Submicron-sized activated carbon particles for the rapid removal of chlorinous and earthy-musty compounds, J. Water Supply: Research and Technology-AQUA, 57(8), 577-583 (2008).

- 3) Matsushita, T., Matsui, Y., Ohno, K., Sawaoka, D.: Simultaneous removal of cyanobacteria and an earthy odor compound by a combination of activated carbon adsorption, coagulation, and ceramic microfiltration, *J. Water Supply: Research and Technology-AQUA*, accepted.
- 4) 伊藤禎彦, 越後信哉: 水の消毒副生成物, 技報堂出版, (2008).
- 5) 柳橋泰夫, 権大維, 伊藤禎彦, 越後信哉, 宮本太一, 大河内由美子: 臭気強度 (TON) の測定における三点比較法の適用, *水道協会雑誌*, 78(1), 2-12 (2009).
- 6) Kosaka, K., Seki, K., Kimura, N., Kobayashi, Y., Asami, M.: Determination of trichloramine in drinking water using head space gas chromatography/mass spectrometry, *Water Sci. Technol. : Water Supply* (in press).
- 7) 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*, 46, 225-232, (2009).
- ## 2. 学会発表
- 1) Matsushita, T., Matsui, Y., Sawaoka, D., 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)*.
- 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, *Proceedings of IWA International Conference on Particle Separation (PS2007), Toulouse, France, 9-12 July (2007)*.
- 3) 笹山航, 越後信哉, 伊藤禎彦: 水道水のカルキ臭低減化を目的とした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講演集, p.53 (2008).
- 4) 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講演集, pp.606-607 (2008).
- 5) Matsui, Y., Murai, K., Sasaki, H., Ohno, K., Matsushita, T.: Submicron-sized activated carbon particles for the rapid removal of chlorinous and earthy-musty compounds, *J. Water Supply: Research and Technology-AQUA*, 57(8), 577-583 (2008).
- 6) Ohno, K., Ozeki, T., Matsui, Y., Matsushita, T.: Change in chlorinated, brominated and iodinated disinfection byproducts by coexistent bromide and iodide ions in water, *IWA World Water Congress 2008, Vienna, Austria, 7-12 September (2008)*.
- 7) Murai, K., Shiratori, Y., Ando, N., Matsui, Y., Ohno, K., Matsushita, T.: Removal of chlorinous odor compounds by submicron-sized powdered activated carbon, *The 8th IWA Conference on Off-Flavours, Deajeon, Korea, 5-9 October (2008)*.
- 8) Nishimura, T., Shimizu, K., Tahara, M., Kubota, R.: The generation of volatile substances from environmental chemicals by the chlorination, *SETAC2008* p139-140 (2008).



H. 知的所有権の取得状況

1. 特許取得

なし

2. 実用新案登録

なし

3. その他

なし

## Ⅱ. 研究成果の刊行に関する一覧表

## 研究成果の刊行に関する一覧表

### 著書

著者氏名	論文 タイトル名	書籍全体の 編集者名	著書名	出版社名	出版地	出版年	ページ
伊藤禎彦, 越後信哉	水の消毒 副生成物	伊藤禎彦, 越後信哉	水の消毒 副生成物	技報堂出版	東京	2008	1-325

### 雑誌

発表者氏名	論文タイトル名	発表誌名	巻号	ページ	出版年
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	Environ. Sanit. Res.	21(3)	35-38	2007
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	57(8)	577- 583	2008
Matsushita, T. , Matsui, Y. , Sawaoka, D. and Ohno, K.	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	57(7)	481- 487	2008
柳橋泰生, 権大維, 伊藤禎彦, 越後信哉, 宮本太一, 大河内由美子	臭気強度 (TON) の測定における三 点比較法の適用	水道協会雑誌	78(1)	2-12	2009
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	46	225- 232	2009
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 Science & Technology: Water Supply- WSTWS	10.1	23-29	2010

### Ⅲ. 研究成果の刊行物・別刷

## 1

## 水道水の臭気測定における三点比較法の適用

京都大学 柳橋素生 伊藤禎彦 山本秀策特許事務所 宮本太一  
京都大学 越後信哉 大河内由美子

Application of triangle-tests to measurements of odor of tap water

Kyoto Univ. Yasuo YANAGIBASHI, Sadahiko ITOH,  
Shusaku Yamamoto Patent Attorneys Taichi MIYAMOTO  
Kyoto Univ. Shinya ECHIGO, Yumiko OHKOUCHI

**要旨**：水道水の臭気の測定を定量的、客観的、安定的に実施するため、三点比較法の適用を目指して確率論を用いた理論的考察、人工付臭水を用いた測定値の安定性に関する実験及び実際の水道水の臭気の測定を行った。理論的考察により、同じ希釈倍数において三点比較試験を2回行うことにより、三点比較法の欠点である偶然の正解の影響を大幅に小さくできることがわかった。水道水の異臭味の代表的な原因物質であるトリクロロミン及びジェオスミンにより人工的に付臭した試料を用いて、三点比較法を用いた場合と用いない場合で臭気強度を測定したところ、用いない場合はパネルが臭気の有無を判定するのに限界があることが示唆された。また、1週間後に同じパネルに対して同じ試料について測定したところ、三点比較法の方が臭気強度の測定値が安定している傾向が見られた。三点比較法を用いて実際の水道水の臭気強度を測定したところ、同時に測定したトリクロロミン濃度と高い相関のある測定値が得られ、実用性が裏付けられる結果となった。

キーワード：水道水、臭気、測定方法、三点比較法、トリクロロミン

Key Words: Tap Water, Odor, Measurement Method, Triangle-test, Trichloramine

## 1. はじめに

国民の飲用水としての水道水の使用が減少し、いわゆる水道水離れが進み、ボトルウォーターの消費量が增大している。水道水源の汚濁等により、水道水の異臭味被害が発生し、平成2年度には、全国の異臭味被害人口は2千万人を超えた<sup>1)</sup>。その後、水道事業体において高度浄水施設の導入が進むなどし、現在では、異臭味被害人口は2~3百万人程度に減少している<sup>1)</sup>。しかしながら、一旦、離れてしまった顧客は簡単には戻ってこない。顧客を取り戻すには、水道水の異臭味が改善されたことを客観的に示し、顧客とコミュニケーションを図り、顧客満足度を向上させることが重要であり、水道水の異臭味の客観的かつ説得力のある測定方法が必要とされている。

水道水の臭気の測定は、厚生労働省告示では、単純に、検査対象の水道水を入れたフラスコのヘッドスペースの臭気を鼻で嗅ぎ、異常でないかを判定することとされている<sup>2)</sup>。また、上水試験方法では、無臭の対照水と比較して、検水が無臭となるまで無臭味水で希釈した倍数(臭気強度)を測定する方法が示されている<sup>3)</sup>。一方、悪臭防止法では、事業場の排水の臭気測定法として、排水が含まれる試料水が入った1個のフラスコ及び無臭の対照水が入った2個のフラスコを用意し、パネルがフラスコのヘッドスペースの臭気を嗅ぎ、試料水が入ったフラスコをあてるという三点比較法が採用されている<sup>4)</sup>。試料水の希釈倍数を大きくし、パネルが試料水の入ったフラスコをあてることができなくなるまで試験を行い、閾値に相当する希釈倍数を求めるものである。

本研究は、水道水の臭気の測定を定量的、客観的、安定的に実施するため、三点比較法の適用を目指して理論的考察、人工付臭水を用いた実験、実際の水道水の臭気の測定を行い、実用性について検討したものである。

## 2. 偶然の正解の影響に関する確率論による考察

三点比較法の場合、パネルが実際には臭いの違いを認識していないのに関わらず、偶然に試料水が入ったフラスコをあてる可能性が3分の1存在する。各パネルの測定結果が本来の結果からずれてしまう確率は幾何分布を示す。

$$f(x) = p \cdot q^{x-1}$$

x：当該パネルが無臭フラスコを選定するまでのフラスコ選定操作の数

p：当該パネルが偶然に無臭フラスコを選定する確率

q : 当該パネルが偶然に付臭フラスコを選定する確率

また、複数のパネルを用いて測定する場合、その測定値が本来の結果からずれてしまう確率は負の二項分布（パスカル分布）を示す。

$$f(x) = {}_{k+x-1}C_x p^k q^x$$

x : パネルが偶然に付臭フラスコを選定した数の合計数

k : パネルの人数

p : 当該パネルが偶然に無臭フラスコを選定する確率

q : 当該パネルが偶然に付臭フラスコを選定する確率

負の二項分布の平均  $E(x)$  及び標準偏差  $S(x)$  は次のとおりである。

$$E(x) = kq/p$$

$$S(x) = (kq)^{1/2} / p$$

複数のパネルで三点比較法により測定した場合、i 人のパネルの1回の偶然の正解によるパネル全体の平均値（臭気強度）への影響は、パネルの人数で除した値となるので、臭気強度の測定値の本来の結果からのずれの平均及び標準偏差は次のとおりとなる。

平均 :  $q/p$

標準偏差 :  $(q/k)^{1/2} / p$

通常の三点比較法の場合、 $p=2/3$ 、 $q=1/3$  なるため、測定の際の次の希釈倍数との距離を 1 とした場合、平均は  $1/2$  ( $=0.5$ ) にまで達する。測定値の信頼性を高めるためには、偶然に正解する確率を無視できる程度に減ずる必要がある。このため、同じ希釈倍数で 2 回測定を実施し、2 回とも中してはじめて正解とみなす ( $p=8/9$ 、 $q=1/9$ ) と、偶然の正解による測定値のずれの平均は  $1/8$  ( $=0.125$ ) となる。3 回では  $1/26$  ( $=0.038$ ) となる。なお、偶然の正解による測定値のずれの平均は、パネルの人数と関係がない。

同一希釈倍数における測定の数、パネルの数の違いによる測定値のずれの平均及び標準偏差を表 1 示した。

標準偏差は、1 回の的中を正解とみなす場合と比べて、2 回又は 3 回の的中を正解とみなす場合の方が大幅に小さくなるのがわかる。また、パネルの人数が多いほど標準偏差は小さくなるが、その効果は人数が多くなるに従って減る。

平均に標準偏差を加えた数値が 0.5 未満とする（四捨五入すると本来の測定値となる）ことを目標とすると、1 回の的中を正解とみなす方法では、平均が 0.5 であるのでその目標を達成することはできず、2 回の的中を正解とみなしパネルの人数を 2 人以上とすることが必要である。

表 1 三点比較法の偶然の正解による臭気強度の測定値の影響

正解のみなし方 パネルの人数	同一希釈倍数で1回の的中 を正解とみなす		同一希釈倍数で2回の的中 を正解とみなす		同一希釈倍数で3回の的中 を正解とみなす	
	平均	標準偏差	平均	標準偏差	平均	標準偏差
1人	0.500	0.866	0.125	0.375	0.038	0.200
2人		0.612		0.265		0.141
3人		0.500		0.217		0.115
4人		0.433		0.188		0.100
5人		0.387		0.168		0.089
6人		0.354		0.153		0.082

### 3. 実験方法

#### 3.1 人工付臭水を用いた実験

上記の2の考察により、以下、同一希釈倍数で2回測定する三点比較法について検討した。三点比較法を用いる場合と用いない(三点比較を行わず臭気物質のみを入れたフラスコをパネルに与えて臭気の有無を判定してもらう(以下、「直接法」という。)) 場合の測定値の違い、また、異なる日に再度測定を実施した場合の測定値の変動を