

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）  
「化学物質等の検出状況を踏まえた水道水質管理のための総合研究」  
令和元年度研究報告書

臭気物質に関する研究  
～臭気分科会～

研究代表者	松井佳彦	北海道大学大学院工学研究院
研究分担者	松下 拓	北海道大学大学院工学研究院
	越後信哉	京都大学大学院工学研究科
	小坂浩司	国立保健医療科学院生活環境研究部
研究協力者	大瀬俊之	東京都水道局水質センター
	清宮佳幸	千葉県企業局水道部
	庭山秀一	新潟市水道局技術部

研究要旨

カルキ臭代替指標としての全揮発性窒素（TPN）の妥当性評価を目的として、事業体間でのトリクロラミン（ $\text{NCl}_3$ ）の回収率の比較を行う予定である。本年度はその準備として、pH や  $\text{NCl}_3$  濃度が  $\text{NCl}_3$  の回収率に与える影響を調べた結果、中性域では回収率が  $\text{NCl}_3$  濃度に依存せず、ほぼ一定であることが示された。

GC/olfactometry（GC/O）による分析の前処理に用いる、固相マイクロ抽出法（SPME）での回収率を調べたところ、22～86%であり、当初危惧していた数%程度の物質はなかった。従って、SPME 法で回収された臭気物質のうち臭気の強度が大きいものが、対象とした塩素処理水の主要な臭気であるとするこれまでの考え方は、概ね間違っていないと判断された。そこで、SPME 法を前処理とした GC/O により、全国 10ヶ所の浄水場原水の塩素処理水が有するカルキ臭を分析したところ、合計で 28 の異なる臭気が感知された。いずれの試料も全体臭気としては「カルキ臭」と感知されたものの、その臭気は、複数の臭気成分から構成されていると考えられた。

カルキ臭に関する対応集に記載予定である、30 種の含窒素化合物を対象としたカルキ臭の生成特性を検討した。含窒素化合物を構造により分類し、塩素処理後の臭気強度（カルキ臭生成能）（TON）、TPN、 $\text{NCl}_3$  生成能を測定して評価した。その結果、30 種の対象物質のカルキ臭生成能は 20～400 TON で物質によって異なった。 $\text{NCl}_3$  生成能とカルキ臭生成能の関係を見たところ、対象物質の多くは、 $\text{NCl}_3$  が主なカルキ臭原因物質であるが、8 物質については、 $\text{NCl}_3$  以外の物質が主なカルキ臭原因物質であると考えられた。TPN とカルキ臭生成能の関係から、多くの物質の場合、TPN に寄与する主な物質は  $\text{NCl}_3$  であるが、一部の物質については、臭気強度の強い含窒素化合物、臭気強度の低い含窒素化合物が TPN に寄与していることが示された。

原水中に含まれるアミン類の GC/MS 法による測定法を確立するため、メチルアミン、エチルアミン、イソプロピルアミン、*t*-ブチルアミンの 4 種類のアミン類を対象に誘導体化 GC/MS による分析を試みたところ、各物質とも検出可能であることを確認できた。

## A. 研究目的

臭気物質に関する研究班（臭気分科会）では、3年間の研究期間にて、塩素処理に由来する臭気を評価し、代替指標を提案するとともに、臭気に寄与する物質の推定を試み、さらには低減策を含めた水道事業者向けのカルキ臭に関する対応集を作成・公表することを目的とする。以下に、研究課題ごとの本年度の研究目的と概要を示す。

### 1. カルキ臭代替指標としての全揮発性窒素（TPN）分析法の妥当性評価

#### 1.1 全揮発性窒素化合物（TPN）計の妥当性評価について（新潟市水道局）

新潟市の水道水を試料として全揮発性窒素化合物（以下 TPN：Total Purgeable Nitrogen）と臭気強度（残留塩素含む TON）の関係について調査を進めている。本年度は、カルキ臭代替指標としての全揮発性窒素（TPN）の妥当性評価を目的として、事業者間でのトリクロラミン（ $\text{NCl}_3$ ）の回収率の比較を行うための準備として、TPN 計についての測定条件を一部見直した上で、 $\text{NCl}_3$  標準液を用いて妥当性評価を実施した。

### 2. GC/olfactometry による塩素処理由来の臭気原因物質の推定

#### 2.1 各臭気成分の回収率推定法の確立（北海道大学）

浄水カルキ臭は消費者の水道水離れの大きな要因のひとつと考えられるが、その全貌がよく分かっていないのが現状である。これには、水道水が混合物であることが大きく関わっている。ある物質が発する臭気の程度は、その物質の標準品を用いた官能試験により調べることができる。これに対し、水道水のような混合物の場合、官能試験によりその試料が発する臭気をひとまとめとして定量することは可能であ

るが、含まれる個々の物質の臭気の程度や、臭気全体への寄与率などを調べることはできない。

昨年度までの検討で、ヒト嗅覚をガスクロマトグラフの検出器とすることで（GC/olfactometry, 以降 GC/O）、標準物質がなくても、混合物に含まれる個々の物質の官能試験と物質同定を一斉かつ網羅的に行うことのできる官能試験法を構築してきたが（Matsushita et al., 2017）GC/O の前処理として用いる固相マイクロ抽出法（SPME）における各臭気成分の回収率が全て同じであるとの仮定のもとで解析を行ってきた。従って、GC/O にて「臭気が強い」と判断された物質が、本当に強い臭気を有しているのか、他の臭気成分と比べて回収率が高いだけなのであるのかが区別できていなかった。よって、GC/O で同程度の臭気が感知されたとしても、回収率が 100% の物質と 3% の物質では、試料水のカルキ臭への寄与は、後者が前者の 30 倍以上であると考えられるが、昨年度までは寄与は「同程度」であると判断していた。

そこで本年度は、GC/O での臭気の強さから、試料水のカルキ臭への寄与を正しく評価できるように、まずは SPME における各臭気成分の回収率を評価することを試みた。その上で、GC/O による、塩素処理試料の解析を試みた。

#### 2.2 異臭事故での原因物質の特定に向けた分析条件の調査（東京都水道局）

東京都水道局では、異臭事故時の迅速な対応に向けて、水質事故原因のおそれがある物質のデータベース整備など事故原因物質の特定に向けた検討を行ってきた。これまでに、金町浄水場原水を試料水として、臭い嗅ぎ機能付き GC/MS による検討を行ったが、各物質の濃度が低く、臭気原因物

質の特定には至らなかった。そこで、臭気原因物質を特定できるように、様々な物質が高濃度で含有すると考えられる、汚染度が高い中小河川の水を用い、まずは分析条件を検討した。その上で、同じ河川水を塩素処理することで発生する生成物の分析を行い、異臭事故時の原因物質の特定に向けた分析条件を調査した。

### 3. 水道事業体に向けたカルキ臭に関する対応集の作成

#### 3.1 含窒素化合物の塩素処理によるカルキ臭生成特性（京都大学、保健医療科学院）

日本では安全で良質な水道水が安定的に供給されているが、市民の水道水に対する満足度は必ずしも高いものとはいえず、満足感に寄与する主な要因のうち、異臭味やおいしさについてはカルキ臭を監視・制御することが重要であるとの報告がある。アンモニア、一部の含窒素有機化合物は、カルキ臭原因物質の前駆体として知られている。これらの物質が塩素と反応して生成する物質のうち、 $\text{NCl}_3$ は、水道水中の存在実態とカルキ臭への寄与について評価が行われ、カルキ臭に寄与していることが示されたが、その他の原因物質のカルキ臭生成特性についての調査例は少ない。ところで、川口（2015）は、カルキ臭原因物質が還元されやすく、特に含窒素化合物で構成されるという特性を元に、サンプルより気相に揮発するカルキ臭原因物質を TPN として測定し、カルキ臭を客観的かつ定量的に評価できる可能性があることを報告したが、種々の窒素化合物に対する TPN の有効性については明らかとなっていない。

本研究では、多種の窒素化合物を対象に、カルキ臭生成特性について、臭気強度（TON）、TPN、 $\text{NCl}_3$ の視点から評価した。

#### 3.2 原水中に含まれるアミン類の GC/MS

法による測定（千葉県企業局）

アミン類水溶液は塩素と反応し有機クロアミンを生成して、それが異臭味の原因となる可能性がある。日本の場合、水道水には残留塩素が存在することが求められており、原水にアミン類が含まれる場合、浄水処理でアミン類を除去しないと浄水の異臭味の原因となる恐れがある。このため、原水中のアミン類の実態を明らかにすることが、異臭味対策の基礎的な情報として重要であると考えられる。

表流水中のアミン類調査については、海外での報告がいくつかあり Zhang et al. (2012)が中国で調査した結果では、ジメチルアミンが最大 25  $\mu\text{g/L}$  検出され、さらに他のアミン類も検出されている。今年度は低分子量のアミン類の誘導体化 GC/MS による分析を検討した。

## B. 研究方法

### 1. カルキ臭代替指標としての全揮発性窒素（TPN）分析法の妥当性評価

#### 1.1 全揮発性窒素化合物（TPN）計の妥当性評価について

表 1 に示した測定条件にて TPN を測定した。評価に用いた酸性の  $\text{NCl}_3$  標準液は、40 mg  $\text{Cl}_2/\text{L}$  程度の原液を希釈し作成した。原液は、測定波長 336 nm で吸光度を測定しモル吸光係数を  $\epsilon = 190 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  とし、濃度の算出を行った。また、中性の  $\text{NCl}_3$  標準液は、直接 0.05 ~ 0.4 mg  $\text{Cl}_2/\text{L}$  の標準液を作成し、DPD 法を用いて濃度を算出した。

### 2. GC/olfactometry による塩素処理由来の臭気原因物質の推定

#### 2.1 各臭気成分の回収率推定法の確立

##### 2.1.1 適切な希釈倍率の設定

本研究では、いくつかの標準物質を用いて、それぞれの物質の SPME での回収率を求めることとした。その際、対象物質を

GC/MS に直接導入した際の面積値と、直接導入した際と同量の対象物質を容器気相部に気化させたものを SPME 回収して GC/MS に導入した際の実面積値を比較することにより、その対象物質の回収率を算定しようとした(詳細は後述)。ここで、気相部への対象物質添加の際に、有機溶媒に溶解したものをを用いると、対象物質と有機溶媒の間での SPME への競合吸着が生じる可能性が考えられたため、有機溶媒ではなく水に溶解した対象物質を添加することとした(塩素処理水の SPME 抽出と同条件と考えられる)。その場合、水に溶解した対象物質を GC/MS に直接導入した場合の実面積値と比較することになるが、GC/MS 導入試料に水が含まれていると、GC/MS での対象物質の実面積値が影響を受ける(小さくなる)ことが想定された。そこで、水に溶解した対象物質を、水の影響が無視しうる程度まで有機溶媒で希釈した後に、GC/MS に導入することとした。そのため、まず最初に、各対象物質について、以下の手法により水の影響を無視しうる希釈倍率を設定した。

対象物質の 10 µM になる量を Milli-Q 水に添加し、マグネティックスターラーにてひと晩攪拌した。未溶解分を孔径 0.2 µm の PTFE 膜にてろ過することにより取り除き、対象物質の水溶液を作製した。この水溶液を、水と完全に混合する有機溶媒であるアセトニトリルで段階希釈し、無希釈試料とともに、GC/MS 分析に供した。

#### 2.1.2 回収率の決定

本研究では、*sec*-ブチルベンゼン(sBB)、フェニルアセトニトリル(PAN)、デュレン(DR)、イソブチルベンゼン(iBB)、トリプロモメタン(TBM)、*p*-シメン(pCM)、1,3,5-トリメチルベンゼン(TMB)、*p*-キシレン(pXL)、ベンゾニトリル(BN)、ベンズアルデヒド(BA)、ジプロモクロロメタ

ン(DBCM)の 11 種類の標準品を用いて SPME での回収率を調べた。

また、昨年度までの検討で用いていた SPME 青ファイバー(固相:ポリメチルシロキサン+ジビニルベンゼン)に加え、黒ファイバー(ポリメチルシロキサン+カルボクセン)、白ファイバー(ポリアクリレート)、紫ファイバー(ポリエチレングリコール)についても回収率を調べることにした。

前節で作製した対象物質の水溶液を、前節で決定した希釈倍率にて Milli-Q 水を用いて希釈し、その 0.5 µL を、あらかじめ 100 °C のドライオープンにて予熱しておいた 20 mL のガラスバイアルにセプタム越しに注入した(対象物質も水も揮発することを期待)。しばらく室温にて静置して常温に戻した後、セプタム越しに SPME ファイバーを挿入し、気相中の対象物質を吸着回収した。

一方、水溶液を、前節の検討にて決定した希釈倍率にてアセトニトリルにて希釈し、その 0.5 µL を GC/MS に注入した(リキッドインジェクション)。

このようにして得られた、SPME を用いた際の実面積値を、リキッドインジェクションでの実面積値で除することにより、対象物質の SPME での回収率を算定した。

#### 2.1.3 GC/O による塩素処理由来の臭気の探索

全国 10 ケ所の浄水場(A~J)の原水を、それぞれロータリーエバポレータで 50 倍濃縮した。濃縮後の原水 5 mL をガラスバイアルに入れ、次亜塩素酸ナトリウムを用いて(2 分間の塩素処理後に 50 mg-Cl<sub>2</sub>/L 程度の遊離塩素が残留するように)塩素処理した。塩素処理後の試料を 2 L のセパラブル容器に入れ、シェイカーにて 10 分間振盪した。振盪後、容器の上下方向の中央に位置するスリットに隔離板を挿入し、上半分

(気相)に設置されたセプトム越しにSPME ファイバーを挿入し、臭気成分を吸着させた。1時間の吸着処理後、SPME ファイバーをGC/Oに供した。

## 2.2 異臭事故での原因物質の特定に向けた分析条件の調査

汚染度が高い中小河川として、表2の4種類の試料を用いた。塩素処理は、各試料に対し、24時間後に遊離残留塩素が1 mg-Cl<sub>2</sub>/Lとなるように次亜塩素酸ナトリウムを添加後、24時間インキュベートすることで行った。中小河川水4種類、それらを塩素処理した4種類の合計8種類の試料について、臭い嗅ぎ機能付きGC/MSで分析を行い、保持時間4分から20分の間に得られるピークごとの臭気を、被験者4人で記録した。

## 3. 水道事業体に向けたカルキ臭に関する対応集の作成

### 3.1 含窒素化合物の塩素処理によるカルキ臭生成特性

#### 3.1.1 試薬と溶液

本研究で用いた試薬は特級以上のものとした。対象物質として用いた窒素化合物は、和光純薬、東京化成から購入した。水溶液の調製、希釈、実験器具の洗浄等にはMilli-Q Academic A10 (Millipore)で製造した超純水を、官能試験における加温洗浄にはElix 純水製造システム (Millipore)で製造した純水を用いた。試薬は特に断りのない限り、特級以上のものを使用した。

#### 3.1.2 塩素処理実験

窒素化合物のうち、塩素との反応性が高いと考えられる部位を持つ物質について、さらに構造(一～三級アミン、無機物質、アミノ酸、アミノ糖)から分類し、30物質を対象物質に選定した(図1)。

対象物質濃度は5 μMとし、塩素処理実験を行った。実験条件は、反応時間が24 h、24 h後の遊離残留塩素が1.0±0.2 mg Cl<sub>2</sub>/L、pHが7(5 mM リン酸緩衝液)、水温が20とした。反応後、臭気強度、TPN、NCl<sub>3</sub>濃度を測定した。塩素処理後の臭気強度をカルキ臭生成能とした。

#### 3.1.3 分析方法

TPNはTNM-1(島津製作所)を接続した全有機炭素分計TOC-VCSN(島津製作所)を用いて測定した(川口, 2015)。臭気強度(TON)は三点比較法(柳橋ら, 2009)による官能試験で評価した。臭化物イオンの共存影響の評価では、臭化物イオンの有無でいずれが不快な臭気かについても評価した。NCl<sub>3</sub>濃度はHS-GC-MS法(Kosaka et al., 2010)により、残留塩素はDPD/FAS滴定法により測定した。

## 3.2 原水中に含まれるアミン類のGC/MS法による測定

試料水中に含まれるアミン類はZhang et al. (2012)の方法を参考に、アミン類をベンゼンスルホニルクロリドにより誘導体化して、GC/MSにより分析した。

操作手順は試料水40 mLに10 M水酸化ナトリウム水溶液1.6 mL、ベンゼンスルホニルクロリド0.4 mLを添加し30分間攪拌しアミン類を誘導体化した。誘導体化後に10 M水酸化ナトリウム水溶液2 mL添加し80℃のウォーターバスに30分静置し過剰のベンゼンスルホニルクロリドを分解した後、18.5%塩酸でpHを5.5に調整した。誘導体化したアミン類は10 mLのジクロロメタンで抽出して、抽出後のジクロロメタンを3 mLの0.05 M炭酸ナトリウム溶液で洗浄した後0.1 mLに濃縮して測定試料とした。GC/MSによる分析条件は表3のとおりである。

## C. 研究結果と考察

### 1. カルキ臭代替指標としての全揮発性窒素 (TPN) 分析法の妥当性評価

$\text{NCl}_3$  を用いた TPN 回収率の事業者間比較を行うための準備として、 $\text{NCl}_3$  を用いて、pH や  $\text{NCl}_3$  濃度が TPN 回収率に与える影響を調べた。その結果、中性域では  $\text{NCl}_3$  濃度に依存せず、回収率が一定であることが分かった。一方では、TPN 標準測定法の手順書に記載する内容についての検討を開始した。詳細を以下に示す。

#### 1.1 全揮発性窒素化合物 (TPN) 計の妥当性評価について

酸性および中性における、各  $\text{NCl}_3$  の濃度ごとの TPN としての回収率を、それぞれ図 2 と図 3 に示す。酸性条件下における  $\text{NCl}_3$  の TPN としての回収率は 3 回平均で 58 ~ 81% であり、中性条件下においては 26 ~ 34% であった。いずれも測定日に行った空試験の値を差し引いて評価した。

このように、代表的なカルキ臭原因物質である  $\text{NCl}_3$  を測定対象物質として TPN 計の応答性を評価し、 $\text{NCl}_3$  濃度によらず、ほぼ一定の回収率が得られることを確認した。特に、実試料と同じ中性条件下における  $\text{NCl}_3$  の TPN としての回収率は一定であり、これらの濃度域で安定した結果を得られる可能性が示唆された。今後は、異なる水源の水道水を対象として TPN 計による測定を実施し、臭気強度 (TON) と TPN の関係性について確認する予定である。

### 2. GC/olfactometry による塩素処理由来の臭気原因物質の推定

臭気物質の回収率を推定する方法を確立し、複数の標準物質の回収率を推定した。また、実河川水 (水道原水) を用い塩素処

理由来の臭気を調べ、カルキ臭は複数の臭気の複合であることが示した。詳細を以下に示す。

#### 2.1 各臭気成分の回収率推定法の確立

##### 2.1.1 適切な希釈倍率の設定

図 4 に、*p*-キシレンの結果を例として示す。1 ~ 10 倍希釈と比べ、50 倍希釈より希釈倍率を大きくした場合、GC/MS クロマトグラム上での面積値が大きく増加した。また、50 倍希釈以上では、面積値に希釈倍率を乗じた値 (縦軸) がほぼ一定となった。すなわち、50 倍以上の希釈では、GC/MS クロマトグラム上の面積値が、希釈倍率と反比例して減少した。このことは、50 倍希釈以上ではサンプルに含まれる水の影響が無視しうることを意味する。よって、本研究では、(安全を考え) 面積値×希釈倍率が一定となる希釈倍率より 1 段階上の希釈倍率で、次節の回収率を求めることとした。

##### 2.1.2 回収率の決定

図 5 に、4 種の SPME ファイバーに対する、各対象物質の回収率を示す。まず、試料に含まれる水の影響を希釈により無視しうるまで低減し、その希釈率で SPME 回収時と直接導入時の面積を比べることで、各対象物質の回収率を求める手法が確立できたと判断した。

PAN を除いた全ての物質について、これまでの検討で用いてきた青ファイバーでの回収率は、他の 3 種のファイバーでの回収率より大きいことが分かった。すなわち、市販されている SPME ファイバーの中から青ファイバーを選択して実験を行ってきたことは概ね妥当であると判断された。

また、青ファイバーでの回収率は 22 ~ 86% であり、当初危惧していた数%の物質はなかった。従って、青ファイバーを用いて回収された臭気物質のうち臭気の強度

が大きいものが、回収対象とした塩素処理水の主要な臭気であるとするこれまでの考え方は、概ね間違っていないと判断された。

### 2.1.3 GC/O による塩素処理由来の臭気の探索

本年度は、A~Jの10ヶ所の浄水場原水を塩素処理した試料について、ひとりの被験者に対してGC/O解析を行った。表4に示すように、10ヶ所の浄水場原水の塩素処理水から、合計で28の異なる臭気が感知された。

また、それぞれの試料からは、5~10の臭気が感知された。すなわち、いずれの試料も全体臭気としては「カルキ臭」と感知されたものの、その臭気は、複数の臭気成分から構成されていると考えられた。

さらには、#7や#9の臭気のように、過半数の試料から感知された臭気成分もあったため、さまざまな浄水に共通して含まれるカルキ臭構成成分があるのではないかと想像し得た。今後、被験者を増やして結果の信頼性を向上させるとともに、多くの試料に共通して感知され、かつ、臭気の強さが大きい臭気成分についての同定が必要であると提言された。

## 2.2 異臭事故での原因物質の特定に向けた分析条件の調査

分析の結果、多くのピークとそれらに伴う臭気情報が得られた。現在は、同時に行ったSPME-GC/MSでの分析結果と合わせ、分析装置由来の臭気成分を除去するなど、臭気原因物質の特定に向けた検討を行っているところである。

## 3. 水道事業体に向けたカルキ臭に関する対応集の作成

対応集の目次案の作成を行った。また、

カルキ臭対応集にも記載予定である、カルキ臭前駆物質となりうる物質（特に、アンモニア以外）を評価するため、30種の含窒素化合物の生成能試験（臭気強度、揮発性窒素、 $\text{NCl}_3$ 濃度）を行い、臭気強度が強い物質を明らかにした。さらには、原水中に含まれるアミン類（カルキ臭前駆物質と考えられる）の調査に向けて、これらの物質のGC/MSによる定量法の構築を試みた。詳細を以下に示す。

### 3.1 含窒素化合物の塩素処理によるカルキ臭生成特性

#### 3.1.1 カルキ臭生成能

図6に、各対象物質のカルキ臭生成能を示す。カルキ臭生成能の範囲は20~400TONであり、物質によって大きく異なった。アンモニアは主なカルキ臭前駆物質として知られているが、その臭気強度は170TONであった。アンモニアより臭気強度が高い物質として、8物質（メチルアミン、エチルアミン、シクロヘキシルアミン、グアニジン、ピペラジン、3,5-ジメチルピラゾール、*N*-メチルピペリジン、*N,N*-ジメチルアニン）が認められた。これらは第一~三級アミンであった。すなわち、グループによらず高い臭気を持つ物質があることが示された。

化学構造的に近い基本的な第一級、第二級、第三級アミンであるメチルアミン、エチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミンについてカルキ臭生成能を比較した（図7）。第一級アミンであるメチルアミン、エチルアミンはカルキ臭生成能（TON）が最も高く、第二級アミンであるジメチルアミン、ジエチルアミン及び第三級アミンであるトリメチルアミン、トリエチルアミンは臭気強度（TON）が100未満と比較的低かった。 $\text{NCl}_3$ 生成能は $30\mu\text{g Cl}_2/\text{L}$ 程度でほぼ

変わらなかった。TPN は、15 ~ 25  $\mu\text{g N/L}$  と違いが認められたが、カルキ臭生成能との相関は無かった。以上の結果から、構造が比較的簡単かつ分子量が小さい第一級アルキルアミンの方が、第二級と第三級アミンよりも塩素との置換反応が容易に進み、カルキ臭に大きく寄与すると推測された。

### 3.1.2 カルキ臭生成能、 $\text{NCl}_3$ 生成能、TPN 生成能の関係

図 8 に対象物質の  $\text{NCl}_3$  生成能とカルキ臭生成能の関係を示す。図中、アンモニアと原点を結ぶ直線を赤線で引いた。これは、アンモニアに由来する主なカルキ臭原因物質が  $\text{NCl}_3$  で、このとき水道水を用いた実態調査で、TPN は臭気強度 (TON) の指標として有効であったためである。

図より、直線付近と直線の大きく上にある 2 つのグループに分かれていることがわかる。直線付近にある物質は、 $\text{NCl}_3$  が主なカルキ臭原因物質であり、また、直線より上部にある物質については、 $\text{NCl}_3$  生成能が低くても臭気強度が高いことから、 $\text{NCl}_3$  以外の物質が主なカルキ臭原因物であると考えられた。直線の上部にプロットされる物質のうち、特に臭気強度 (TON) が高かった物質はメチルアミン、エチルアミン、シクロヘキシルアミン、グアニジン、ピペラジン、3,5-ジメチルピラゾール、*N*-メチルピペリジン、*N,N*-ジメチルアニリンの計 8 物質であった。また、直線より大きく下にはプロット点が存在していなかった。この結果より  $\text{NCl}_3$  生成能が高いがカルキ臭生成能が低い物質が存在する可能性が低いと考えられた。

図 9 に対象物質の TPN とカルキ臭生成能の関係を示す。図 8 と同様に、アンモニアと原点を結ぶ直線を赤線で引いた。図より、対象物質は、直線付近、直線より上部、直線より下部に分類されることがわかる。

図 8 の結果も考慮すると、直線付近の物質の場合、TPN の多くは  $\text{NCl}_3$  によるものと考えられた。直線の上部、および下部の物質については、TPN の値はそれぞれ  $\text{NCl}_3$  以外の臭気を持つ揮発性窒素化合物による寄与、および臭気強度が低い揮発性窒素化合物による寄与が考えられた。TPN を臭気強度 (TON) の監視指標として用いる場合、直線の上部にある物質が突発的に原水に混入した場合には、 $\text{NCl}_3$  から想定される TPN の増加以上に臭気強度 (TON) が増加するため、注意を要すると推察された。

### 3.2 原水中に含まれるアミン類の GC/MS 法による測定

今年度は分析対象アミン類 10 種 (メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、*sec*-ブチルアミン、*t*-ブチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ピペラジン) のうち、メチルアミン、エチルアミン、イソプロピルアミン、*t*-ブチルアミンの 4 種混合標準液 (0.01 mg/L) について、ベンゼンスルホニルクロリドにより誘導体化して GC/MS で分析した。スキャンでスペクトルを取ったところ、図 10 に示すように 4 種類のアミン類を検出したことが確認できた。

## D. 結論

1. 事業体間での  $\text{NCl}_3$  の回収率の比較を行うための準備として、代表的なカルキ臭原因物質である  $\text{NCl}_3$  を測定対象物質として、pH や  $\text{NCl}_3$  濃度が TPN の回収率に与える影響を調べ、中性域では  $\text{NCl}_3$  濃度に依存せず、回収率が一定であることを示した。今後は、異なる水源の水道水を対象として TPN 計による測定を実施し、臭気強度 (TON) と TPN の関係性について確認する予



- 定である。
2. SPME 抽出とリキッドインジェクションでの GC/MS クロマトグラム上の面積値の比較により、SPME での回収率を調べる手法を構築した。構築された手法により、11 種類の物質の標準品を用いて回収率を調べたところ、昨年度までの検討で用いてきた SPME ファイバー（青ファイバー）での回収率は 22 ~ 86% で、当初危惧していた数%の物質はなかった。従って、青ファイバーを用いて回収された臭気物質のうち臭気の強度が大きいものが、対象とした塩素処理水の主要な臭気であるとするこれまでの考え方は、概ね間違っていないと判断された。GC/O により、全国 10 ヶ所の浄水場原水の塩素処理水が有するカルキ臭を分析したところ、合計で 28 の異なる臭気が感知された。いずれの試料も全体臭気としては「カルキ臭」と感知されたものの、その臭気は、複数の臭気成分から構成されていると考えられた。
  3. 30 種の対象物質のカルキ臭生成能は 20 ~ 400 TON で物質によって異なった。対象とした窒素化合物全体のカルキ臭生成特性は、分類したグループ以外に支配する因子があると考えられたが、アルキルアミンについては、第一級アミンが第二、三級アミンより臭気強度（TON）が高いことがわかった。NCl<sub>3</sub> 生成能とカルキ臭生成能の関係を見たところ、対象物質の多くは、NCl<sub>3</sub> が主なカルキ臭原因物質であるが、8 物質については、NCl<sub>3</sub> 以外の物質が主なカルキ臭原因物質であると考えられた。TPN とカルキ臭生成能の関係から、多くの物質の場合、TPN に寄与する主な物質は NCl<sub>3</sub> であるが、一部の物質については、臭気強度の強い含窒素

化合物、臭気強度の低い含窒素化合物が TPN に寄与していることが示された。

4. 原水中に含まれるアミン類の GC/MS 法による測定法を確立するため、メチルアミン、エチルアミン、イソプロピルアミン、*t*-ブチルアミンの 4 種類のアミン類を対象に誘導体化 GC/MS による分析を試みたところ、各物質とも検出可能であることを確認できた。

## E. 参考文献

- Kosaka, K., Seki, K., Kimura, N., Kobayashi, Y. and Asami, M. (2010) Determination of trichloramine in drinking water using headspace gas chromatography/mass spectrometry, *Water Science & Technology: Water Supply*, **10**, 23–29.
- Matsushita, T., Sakuma, M., Tazawa, S., Hatase, T., Shirasaki, N. and Matsui, Y. (2017) Use of gas chromatography-mass spectrometry-olfactometry and a conventional flask test to identify off-flavor compounds generated from phenylalanine during chlorination of drinking water, *Water Research*, **125**, 332–340.
- Zhang, H., Ren, S., Yu, J. and Yang, M. (2012) Occurrence of selected aliphatic amines in source water of major cities in China, *Journal of Environmental Science*, **24**(11), 1885–1890.
- 川口佳彦 (2015) 水道水中の極低濃度遊離塩素測定法とカルキ臭に由来する臭気強度推定法の開発, 京都大学博士論文.
- 清宮佳幸, 安田英幸, 篠原成子, 植田雄大, 小坂浩司, 浅見真理 (2017) 浄水における結合塩素生成の原因物質と挙動について, *水道協会雑誌*, **99**(8), 2–12.
- 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 (2009) 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.

## F. 健康危機情報

なし

## G. 研究発表

### 1. 論文発表

なし

### 2. 学会発表

- 1) 施昊, 松本創, 川口佳彦, 小坂浩司, 越後信哉, 伊藤禎彦 (2019) 窒素化合物のカルキ臭生成特性および臭化物イオンの共存影響の調査, 令和元年度全国会議(水道研究発表会)講演集, 842-843.
- 2) 小坂浩司, 施昊, 松本創, 川口佳彦, 越後信哉, 伊藤禎彦 (2019) 窒素化合

物由来のカルキ臭原因物質の生成特性, 環境衛生工学研究, 33(3), 97-99.

- 3) 林寛之, 池永健太郎, 松下拓, 松井佳彦, 白崎伸隆 (2020) GC-O を用いたカルキ臭原因物質の分離・回収と Orbitrap 質量分析計を用いた構造推定, 第 54 回日本水環境学会年会, 年会優秀発表特別賞(クリタ特別賞).

## 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. 実用新案特許  
なし
3. その他  
なし

表 1. TPN の測定条件

試料量 (mL)	N <sub>2</sub> ガス流量 (mL/min)	パージ時間 (min)	還元剤濃度 (M)	第1フィルターの孔径	第2フィルターの孔径	回収液量 (mL)
250	200	15	0.01	P250 (160-250 $\mu$ m)	P40 (16-40 $\mu$ m)	20

※ 0.0001 M → 0.01 M へ変更

表 2. 本研究で用いた中小河川水

	試料 A	試料 B	試料 C	試料 D
臭気	潤滑油のような臭い	潤滑油のような臭い	下水臭・カビ臭	下水臭・カビ臭
濁度	11	7.7	3.6	4.1
pH 値	7.3	7.4	7.5	7.5
アルカリ度	150	152	91.0	109
電気伝導率	1110	843	390	686
塩化物イオン	236	150	29.0	120
アンモニア態窒素	2.0	1.7	0.79	1.5

表 3. GC/MS の分析条件

分析機器	GCMS-QP2010 (島津)
注入口温度	290 °C
注入法	スプリットレス
カラム	DB-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)
キャリアガス流量	1.5 mL/min
昇温条件	120 °C (3 min) – 220 °C (5 °C/min) – 290 □ (10 °C/min) – 290 °C (5 min)
イオン源温度	230 °C

表 4. A ~ J 浄水場原水を塩素処理した試料の GC/O 分析結果  
(1: 弱い臭い, 2: 中程度の臭い, 3: 強い臭い)

	RT, min	印象	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	計	数
#1	0.7	生臭い	2						1				3	2
#2	0.9	土							1		2		3	2
#3	1.5	芳香									1		1	1
#4	2	生臭い	1			3							4	2
#5	2.3	インク	1		2			1				1	5	4
#6	2.4	芳香	2	3							3		8	3
#7	3	ゴム				2	6	6	6	3		3	26	6
#8	3.1	微弱	1	1	1								3	3
#9	3.8	鉄				6	6	3	6	2		6	29	6
#10	4.2	カビ	2										2	1
#11	4.6	カビ		3	2	2					2	1	10	5
#12	4.7	焦げ					3	1		2	2		8	4
#13	5.2	甘い	3		2			2			3	1	11	5
#14	5.5	微弱				1							1	1
#15	5.9	生臭い	1										1	1
#16	6.1	プラスチック					1						1	1
#17	6.3	焦げ	3			1		2					6	3
#18	6.9	土・カビ					2						2	1
#19	7.4	塩素		2									2	1
#20	7.6	芳香・甘い			2		6		3	3			14	4
#21	8.6	甘い				3	3			1			7	3
#22	9.1	焦げ	2									1	3	2
#23	9.5	下水					1						1	1
#24	9.6	アルコール							3				3	1
#25	10.2	甘い						3				2	5	2
#26	10.3	カビ		1									1	1
#27	10.5	焦げ								3			3	1
#28	11.6	甘い				2							2	1
計			18	10	9	20	28	18	20	14	13	15		
数			10	5	5	8	8	7	6	6	6	7		

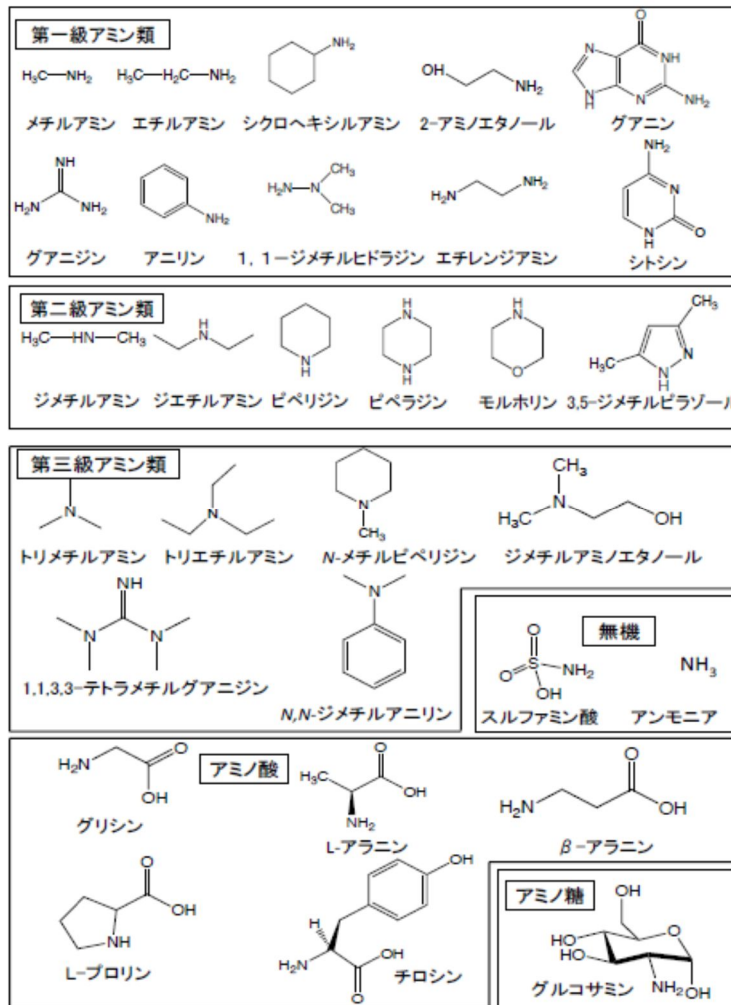


図 1. 本研究の対象物質の構造式

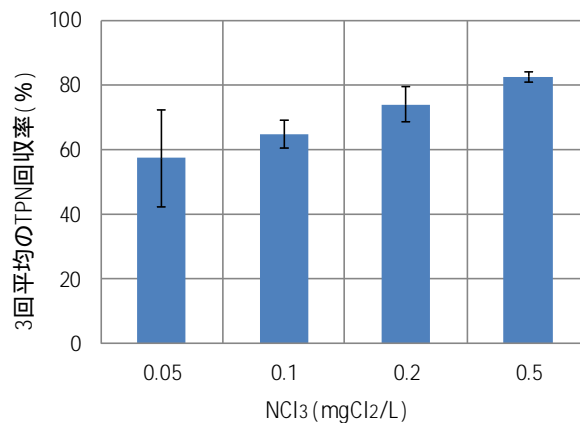


図 2. 酸性条件下における NCl<sub>3</sub> の TPN としての回収率

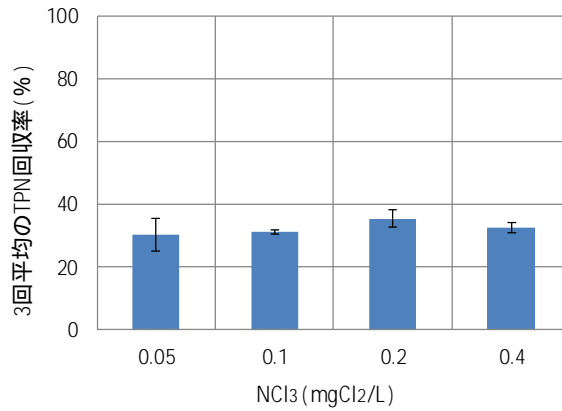


図 3. 中性条件下における NCl<sub>3</sub> の TPN としての回収率

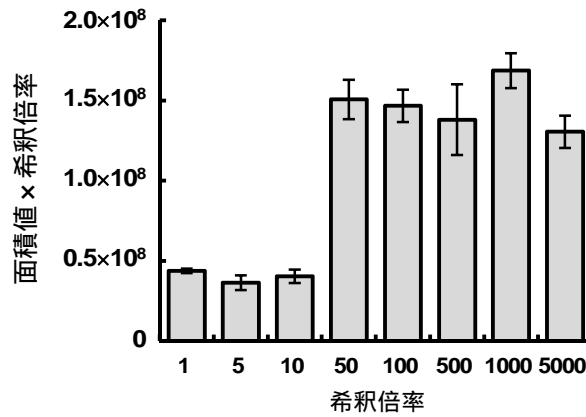


図 4. サンプル中に含まれる水が GC/MS 測定での面積値に与える影響 (対象物質: p-キシレン)(水試料をアセトニトリルで希釈)

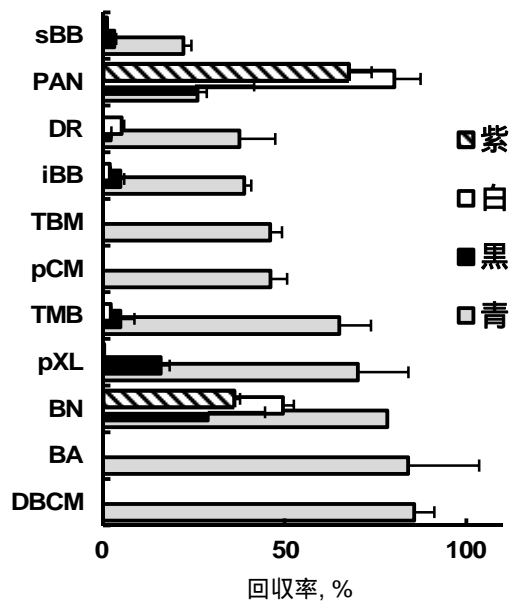


図 5. 4 種の SPME ファイバー (青, 黒, 白, 紫) による各対象物質の回収率

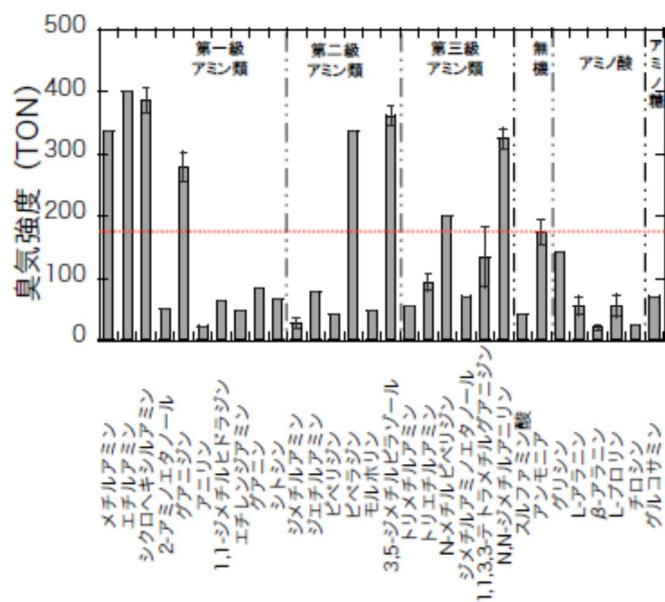


図 6. 対象物質のカルキ臭生成能 (赤線：アンモニアのカルキ臭生成能)

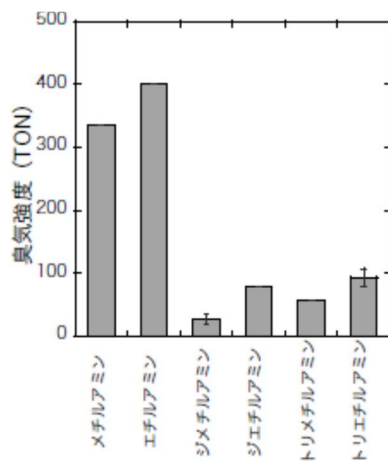


図 7. 第一級、第二級、第三級アルキルアミンのカルキ臭生成能の比較

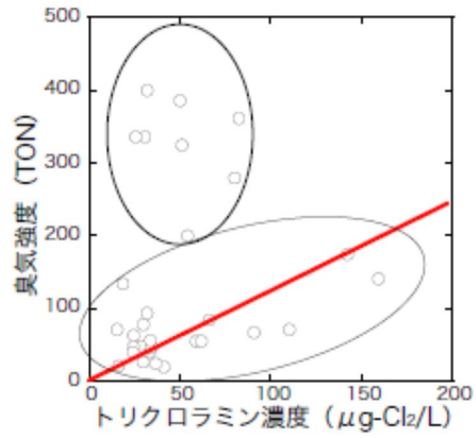


図 8. 対象物質の  $\text{NCl}_3$  生成能とカルキ臭生成能の関係  
(赤線：アンモニアにおける関係式)

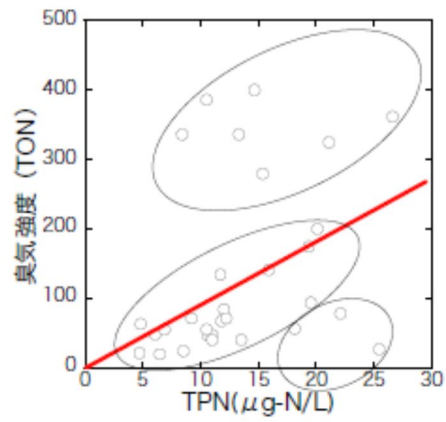


図 9. 対象物質の TPN とカルキ臭生成能の関係  
(赤線：アンモニアにおける関係式)

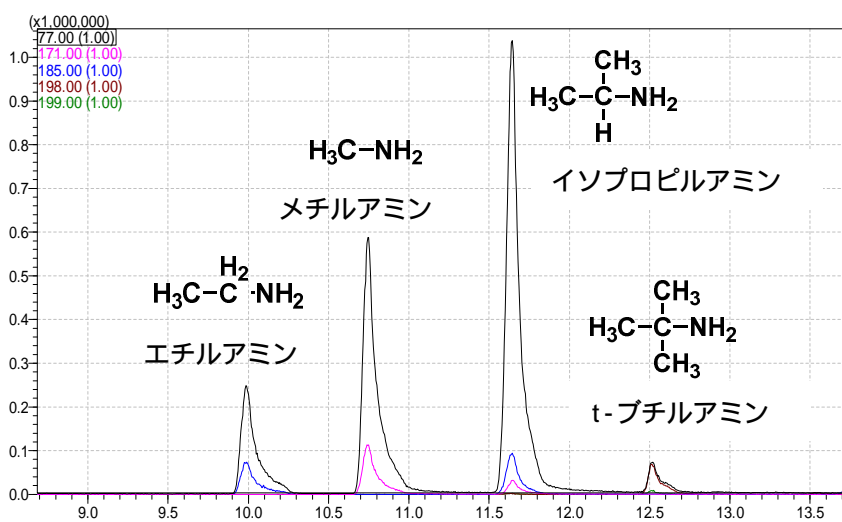


図 10. アミン類 4 種のクロマトグラム