

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）  
「水道における水質リスク評価および管理に関する総合研究」  
令和2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	今井美江	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

新潟市の水道水にて全揮発性窒素（TPN）と臭気強度（TON）の相関を調べたところ、簡便に数値化できる TPN を臭気の指標として利用できる可能性が示唆された。6 名のパネラーにより、全国 8 ヶ所の浄水場原水の塩素処理水が有するカルキ臭を GC/Olfactometry (GC/O)を用いて分析したところ、ほとんどの塩素処理水で感知され、かつ全体での感知頻度が 25%を越える臭気が 2 つあり、これらの臭気がカルキ臭に大きく寄与していると考えられた。珪藻類に由来する浄水の臭気異常の原因物質や発生機構を解明するため、におい嗅ぎ-GC/MS を活用して臭気物質の特定を試みた。アンモニアと 3 種のアミン類（シクロヘキシルアミン、アラニン、プロリン）を対象に、二段階塩素処理によるカルキ臭（TON で評価）の低減効果について検討したところ、アンモニアでは低減効果が認められたが、3 種のアミン類では認められなかった。Br 共存下でも、アンモニアで認められた。アミン類の GC/MS 法による測定法を確立し、原水からはジメチルアミンあるいはエチルアミンを、浄水からはメチルアミンと、ジメチルアミンあるいはエチルアミンを検出した。

**A. 研究目的**

臭気分科会では、3 年間の研究期間にて、(1) カルキ臭の代替指標の提案、(2) カルキ臭に大きく寄与する物質の推定、(3) 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 の 3 つの課題の達成を目標としている。以下に、研究課題ごとの本年度の研究目的と成果を示す。

**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（新潟市水道局）**

代表的なカルキ臭原因物質であるトリクロラミン（以下  $\text{NCl}_3$ ）を測定対象物質として TPN 計の応答性を評価した。本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）と残留塩素含む臭気強度（以下 TON）の関係、TPN

と TON (三点比較) の関係について調査を実施したので報告する。

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

### 2.1 カルキ臭に大きく寄与する臭気の特 定 (北海道大学)

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質量分析による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 (Matsushita et al., 2017)、浄水カルキ臭に寄与する物質を探ってきた。これまでの検討では、GC/O で臭気が感知された GC 保持時間に臭い嗅ぎポートから排出された臭気成分を活性炭を封入したガス捕集管を用いて捕集し、有機溶媒による回収 (+誘導体化) 後に LC/MS/MS を用いて同定を試みていた。本年度は原点に立ち返り、GC クロマトグラムの詳細解析による臭気成分の同定を試みた。

### 2.2 珪藻類増殖時の浄水異臭味物質の 特定 (東京都水道局)

水道水源における植物プランクトンによる異臭味障害として、フォルミジウムをはじめとする藍藻類に由来するかび臭が広く知られているが、その他に水源において珪藻類が増殖した際に、浄水で異臭 (溶剤臭、ゴム臭) が発生することが報告されている。東京都水道局においても、高度浄水処理が導入されていない浄水場において、夏場、珪藻類が増加した時期に同様の現象が発生したことがある。珪藻類に由来する臭気については、いくつかの報告があるが (伊藤, 2016; 畠ら, 2020)、臭気の原因となる物質や発生機構は十分に解明されていない。そこで、におい嗅ぎ-GC/MS を

活用し、臭気物質の特定を試みた。

## 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 二段階塩素処理によるカルキ臭の低減 効果 (京都大学, 保健医療科学院)

日本では安全で良質な水道水は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。また、アンモニア由来の  $\text{NCl}_3$  の生成抑制方法の一つとして、二段階塩素処理が提案され、一部浄水場では適用されている。しかし、カルキ臭への低減効果、他のカルキ臭原因物質生成への効果は不明である。また、臭化物 (Br) の共存下で塩素処理をすると、塩素化物に代わり臭素化物が生成するが、カルキ臭への影響は報告されていない。

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。

本研究では、アンモニアを含む種々の含窒素化合物を対象に、二段階塩素処理によるカルキ臭抑制効果、および Br の共存影響について、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ラミンを生成して、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 µg/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

本研究では、新潟市内の 2 か所の浄水場 (A 浄水場と M 浄水場) の水道水について、表 1 の測定条件により TPN を定量した。

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

#### 2.1 カルキ臭に大きく寄与する臭気の特定

##### 2.1.1 水道原水の濃縮と塩素処理

全国 8 か所の浄水場 (A<sub>2</sub>~H<sub>2</sub> 浄水場: 2020 年 7 月~8 月に採水) から採水された水道原水をリン酸緩衝液 (最終濃度 1 mM) にて pH 7 に調整した後、ロータリーエバポレータを用い、減圧下にて 35 °C で 50 倍まで濃縮を行った。このようにして得られた

濃縮原水 5 mL を 20 mL バイアル瓶に入れ、12 分後に残留遊離塩素が 25 mg-Cl<sub>2</sub>/L 程度となるように次亜塩素酸ナトリウムを添加した。マグネティックスターラーを用いて 2 分間攪拌した後、試料を 2 L のガラス製セパラル容器に移し、シェイカーにて 10 分間激しく振盪した。振盪後、容器の中央部 (上下方向の中央) にセパレーターを挿入し、下部の液体試料 (と気相) と上部の気相に分割した。その後、上部の気相部分に SPME 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) を挿入し、1 時間静置することにより、液体試料から揮発したカルキ臭成分を吸着させた。

#### 2.1.2 GC/Olfactometry による臭気分析

カルキ臭成分を吸着させた SPME ファイバーを GC 注入口に挿入し、直ちに GC/MS のタイムプログラムをスタートさせた。なお、GC 分離には DB-5ms (30 m, 0.25 mm, 0.25 µm, Agilent Technologies) を用いた。タイムプログラムのスタート後、臭い嗅ぎポートから出る臭気成分を含むキャリアガスを被験者に供し、臭気を感じた GC 保持時間と臭気的印象を記録するとともに、質量分析計によりスキャン解析を行った。本研究では、成人男女計 6 名を被験者とし、それぞれの試料につき 2 回の試験を行った (延べ 12 回)。

#### 2.1.3 ライブラリサーチによるカルキ臭へ寄与する候補物質の推定

GC/O にて臭気が感知された GC 保持時間におけるトータルイオンクロマトグラムを、解析ソフト (Unknowns Analysis, Agilent) を用いてデコンボリューションし、複数のコンポーネントに分離した。次に、マススペクトルライブラリ (NIST) を用い、各コンポーネントのマススペクトルが類似する候補物質を選定した。さらに、臭気

成分に特化したライブラリ (AromaOffice 2D, Nishikawa Analytical Solution) を用い、GC 保持時間 (正確には retention index) から候補物質を絞り込んだ。

#### 2.1.4 標準品による同定とカルキ臭への寄与の評価

絞り込まれた候補物質のうち、標準品が市販されているものを購入し、*n*-ヘキサンに適宜溶解した。これを GC/O と同一条件にて分析し、得られたマススペクトルと GC 保持時間を塩素処理試料と比較することにより、物質同定を試みた。

次に、*n*-ヘキサン溶液を適宜希釈することにより、塩素処理試料における当該物質のピーク面積の 1/10 倍, 1 倍, 10 倍となるようなサンプル (標準品希釈列) を調整した。このようにして調整した標準品希釈列と、塩素処理試料 (合計 4 サンプル) に対して GC/O を行い、臭気感知の有無と、臭気の傾向について比較した。なお、それぞれの被験者に対し、塩素処理試料と標準品希釈列のセットの GC/O を同一日に行うことにより、被験者の体調などがサンプル間の臭気感知へ与える影響をできる限り排除した。

#### 2.2 珪藻類増殖時の浄水異臭味物質の特定

相模川水系の浄水場原水から珪藻類 (キクロテラ) を単離・培養し、メンブランフィルターによる回収後、回収液に次亜塩素酸ナトリウムを添加して検水とした。この検水について、複数の被験者による官能試験と、におい嗅ぎ-GC/MS による測定を行った。珪藻類の培養は 2 回行い、それぞれについて臭気の測定を行った。珪藻類の培養及び回収作業と、におい嗅ぎ-GC/MS による測定条件の詳細は図 1 のとおりである。

### 3. 水道事業体に向けたカルキ臭に関する対応集の作成

#### 3.1 二段階塩素処理によるカルキ臭の低減効果

##### 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を使用した。対象物質として用いた含窒素化合物は、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

含窒素化合物のうち、アンモニアと 3 種のアミン類 (シクロヘキシルアミン、アラニン、プロリン) を対象とした (図 2)。対象物質濃度は 5  $\mu\text{M}$  とし、二段階塩素処理を行った。図 3 に、二段階塩素処理実験の概念図を示す。まず、水温 20°C、pH7 (5 mM リン酸緩衝液) の条件で、一回目塩素として次亜塩素酸ナトリウムを添加してから 4 h 後の遊離塩素濃度が、おおよそ 0.1 mg  $\text{Cl}_2/\text{L}$  (「BP+0.1」)、0.5 mg  $\text{Cl}_2/\text{L}$  (「BP+0.5」) となるように次亜塩素酸ナトリウムを添加した。また、「BP+0.1」の添加量の半分の添加量の試料も準備した (「<BP」)。次に一回目塩素を加えてから 4 h に、二回目塩素として次亜塩素酸ナトリウムを再度加え、このときの添加量は、二回目塩素を加えてから 24 h 後に遊離塩素濃度が 1.0  $\pm$  0.2 mg  $\text{Cl}_2/\text{L}$  となるように設定した。このような手順で行った塩素処理を二段階塩素処理とした。BP とは不連続点を意味し、「BP+0.1」は不連続点をおよそ 0.1 mg  $\text{Cl}_2/\text{L}$  上回る塩素注入量、「BP+0.5」は不連続点を大きく超えた塩素注入量、「<BP」は不連続点を超えない注入量を表している。また、比較のため一段階塩素処理として、次亜塩素酸ナトリウムを添加し、24 h 後の遊離塩素濃度が

1.0 ± 0.2 mg Cl<sub>2</sub>/L となるように調製した。これら試料について、TON、TPN、NCl<sub>3</sub>を測定し生成能とした。

### 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-V<sub>CSN</sub> (島津製作所) を用いて測定した (川口, 2015)。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 °C 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 2 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

### 1.1 全揮発性窒素化合物 (TPN) 計の妥当性評価

NCl<sub>3</sub> と TPN、TPN と TON の関係および TPN と TON (三点比較) の関係を図 4, 5, 6 に示す。

精製水で調製した NCl<sub>3</sub> 溶液の NCl<sub>3</sub> 濃度と TPN は高い相関があった (図 4)。一方、NCl<sub>3</sub> 溶液の TPN と TON にも高い相関があった (図 5, 6)。すなわち、NCl<sub>3</sub> が主な臭気原因の場合は、TPN は臭気強度の有効な指標であると考えられた。しかしながら、TPN が低くても TON の値が高い場合や、逆に TPN が高くても TON が低い場合もあった。このように、NCl<sub>3</sub> 由来ではない臭気が原因の場合は、NCl<sub>3</sub> とは別の測定対象物質を選定したうえで、個別に TPN 計の応答性を評価する必要があると考えられた。

今のところ臭気を数値化できる手法が官能試験しかない。簡便に数値化できる TPN は指標として利用できる可能性が示唆されたが、測定に時間を要することや、TPN 値が低くブランクとの差があまりないなどの問題もあった。今後も TON と TPN の関係性については引き続き調査していく中で、ページ時間や試料量の再検討をしていく予定である。

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

### 2.1 カルキ臭に大きく寄与する臭気の特

#### 2.1.1 GC/O によるカルキ臭に大きく寄与する臭気の特

表 3 に、A<sub>2</sub>~H<sub>2</sub> の全国 8 浄水場原水を塩素処理した試料について、6 名のパネラーがそれぞれ 2 回ずつ GC/O を行った結果を示す。塩素処理試料ごとに、感知された臭気成分の数は異なったものの、8 つの塩素処理試料から、合計 26 の臭気成分が感知さ

れた。いずれの塩素処理試料も、塩素処理試料そのものからは、バルクとしてカルキ臭が感知されたが、GC/O で感知された臭気成分は、いずれもカルキ臭の印象を持つものはなかった。様々な異なる臭気が合わせられることにより、カルキ臭として認識される可能性が示唆された。一方、一部の塩素処理試料（2 試料）でのみ感知される臭気（臭気#5, #11, #15）があるのに対し、ほとんどの塩素処理試料で共通して感知され、さらに全試料での感知頻度が 25% を越える臭気が 2 つ確認された（臭気#10, #17）。これら 2 つの臭気は、様々な浄水にて、カルキ臭に大きく寄与している可能性が示唆された。

### 2.1.2 カルキ臭に大きく寄与する臭気成分の同定

前節にてカルキ臭に大きく寄与する可能性が示唆された臭気#17 について、臭気の原因となる物質の推定を試みた。

臭気#17 を感知した GC 保持時間におけるピークに対し、上述の 2 種のライブラリを用いて、マススペクトルと GC 保持時間を基に検索したところ、デカナールが候補物質として挙げられた。そこで、デカナールの標準品を、GC/O と同じメソッドにて GC/MS に導入したところ、デカナール標準品のマススペクトルと GC 保持時間が、臭気#17 の当該ピークと一致した。すなわち、臭気#17 を感知した GC 保持時間に検出された当該ピークは、塩素処理試料中に存在するデカナールに由来することが分かった。

そこで、GC/O で感知された臭気#17 が、塩素処理試料中に存在するデカナール由来であるか否かを判断するため、デカナール標準品を GC/O に供した。図 7 に結果を示す。あるパネラー（パネラー#1）は、塩素処理試料にて臭気#17 を感知したものの

（図 1、パネラー#1、●印）、塩素処理試料と同程度の濃度になるように調整したデカナール標準品でも、その 10 倍濃度でも臭気が感知されなかった（△印）。他のパネラーについても、同様の傾向が観察された。すなわち、デカナールは確かに塩素処理試料中に存在するが、塩素処理中の濃度程度では臭気が感知されないことが分かった。よって、臭気#17 の原因物質は、デカナールではないと判断された。

### 2.2 珪藻類増殖時の浄水異臭味物質の特定

官能試験による臭気の検出状況を表 4 に示す。1 回目、2 回目のどちらの培養液においても、次亜塩素酸ナトリウムを添加した検水から臭気が感じられた。臭気の種類は人によって異なっており、プラスチック臭、ゴム臭、消毒臭等、色々な感じ方がなされていたが、感知された臭気はいずれも不快なものであった。

におい嗅ぎ-GC/MS の測定結果を図 8 に示す。保持時間 4.5 分～5.0 分と、10.5 分～11 分に強い不快臭が感じられ（塩素臭、溶剤臭、金属臭等）、官能試験で感じられた臭気の種類と比較的近いことから、この時間帯に原因物質が溶出しているものと推測された。

検出されたピークについて、スペクトル解析を行ったところ、アルコール類やアルデヒド類が多く確認された（図 8）。スペクトル解析を行った結果、不快な臭気が感じられた時間帯には、トリオキサンやベンズアルデヒドが確認された。文献によると、ベンズアルデヒドは甘い芳香臭、ナッツ臭のある物質との報告がなされているが、トリオキサンについては臭気の種類は不明である。今後、標準原体を入手し、臭気の確認及び測定の実験を確認する予定である。

### 3. 水道事業体に向けたカルキ臭に関する対応集の作成

#### 3.1 二段階塩素処理によるカルキ臭の低減効果

##### 3.1.1 二段階塩素処理によるカルキ臭低減効果

図9に、二段階塩素処理によるアンモニア由来のTON、TPN、 $\text{NCl}_3$ の低減効果を示す。「BP+0.1」では、一段階塩素処理より $\text{NCl}_3$ 生成能は低下し、二段階塩素処理による低減効果が認められた。これは、 $\text{NCl}_3$ の中間体となるジクロラミン( $\text{NHCl}_2$ )が加水分解されたためと考えられる(図3)。カルキ臭についても、同様に低減が認められ、アンモニア由来の主なカルキ臭原因物質は $\text{NCl}_3$ であったためと考えられる。TPNについては、「BP+0.1」で明確な低減が認められなかった。「BP+0.5」で低減効果が認められなかったのは、塩素濃度が高かったため、 $\text{NHCl}_2$ の加水分解よりも、 $\text{NCl}_3$ への生成反応が進んだためと考えられた。

図10に、二段階塩素処理による3種のアミン類由来のTON、TPN、 $\text{NCl}_3$ の低減効果を示す。図9の結果を踏まえて、「BP+0.1」と一段階塩素処理を比較した。 $\text{NCl}_3$ は、アラニンでは、「BP+0.1」において若干低下したものの、ほとんど違いは認められなかった。アミン類から $\text{NCl}_3$ が生成する場合、N-クロロアミノ基が脱離する必要がある。対象としたアミン類では、4hでは $\text{NCl}_3$ の生成が低かったためではないかと推察された。カルキ臭についても、「BP+0.1」と一段階塩素処理で違いは認められなかった。アラニン、プロリンは $\text{NCl}_3$ が主なカルキ臭原因物質であったことが報告されており、 $\text{NCl}_3$ の低減効果が認められなかったためと考えられた(施ら, 2019)。また、シクロヘキシルアミンは、 $\text{NCl}_3$ 以外の物質が主なカルキ臭原因物質であったことが報告されている(施ら, 2019)。この原因物質の生

成抑制に対しても、二段階塩素処理による低減効果が認められなかったと推察された。

##### 3.1.2 臭化物共存下での二段階塩素処理によるカルキ臭低減効果

図11にアンモニアの一段階塩素処理によるTON、TPN、 $\text{NCl}_3$ へのBrの共存影響を示す。Br濃度の増加にともなって、 $\text{NCl}_3$ 濃度は低下した。一方、TONはBrが100 $\mu\text{g/L}$ までは大きくは変わらず、200 $\mu\text{g/L}$ では低下した。また、TPNはあまり変わらなかった。これらの結果から、100 $\mu\text{g/L}$ までのBrの共存では臭素化物(ブロマミン類)が生成し、ブロマミン類がカルキ臭原因物質であったと考えられた。一方、Br濃度がさらに増えると、カルキ臭が低い、別のブロマミン類へと変換したと推察された。

図12にアミン類の一段階塩素処理によるTON、TPN、 $\text{NCl}_3$ へのBrの共存影響を示す。Br濃度は100 $\mu\text{g/L}$ とした。いずれの物質の場合も、Brの共存により、 $\text{NCl}_3$ 濃度は低下した。これは、アンモニアの場合と同様であった。一方、TONについては、ほとんど変化しなかった。アラニン、プロリンについては、 $\text{NCl}_3$ が主なカルキ臭原因物質であったと報告されており、アンモニア同様にカルキ臭を有するブロマミン類が生成したためと推察された。シクロヘキシルアミンについては、ブロマミン類以外のカルキ臭を有する臭素化物が生成したと推察された。

図13にBr共存下での二段階塩素処理によるアンモニア由来のTON、TPN、 $\text{NCl}_3$ の低減効果を示す。Br濃度が、100、200 $\mu\text{g/L}$ のいずれの場合も、一段階塩素処理より「BP+0.1」において、 $\text{NCl}_3$ 、TONは低下した。また、TPNについても低減効果が認められた。TONの低減の程度から、カルキ臭を有するブロマミン類についても二段階

塩素処理による低減効果があると推察された。

### 3.2 原水中に含まれるアミン類の GC/MS 法による測定

#### 3.2.1 分析条件の確認

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)の標準液(各アミン類濃度 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。アミン類の定量に必要な SIM の条件を決めるために、スキャンによりマススペクトルと保持時間を確認した。SIM の測定条件を表 5 にまとめた。

エチルアミンとジメチルアミンは保持時間がほとんど同じで、定量イオン、確認イオンも同じ事から、今回の分析条件では分別定量できなかった。このため今回の実験では、ジメチルアミンの標準液を用いて、これら 2 物質の混合物(以下、エチルアミン・ジメチルアミン)として評価することとした。また、*t*-ブチルアミンとジエチルアミンも保持時間が近く  $m/z$  198、 $m/z$  141、 $m/z$  77 が共通して出ることから、分別定量はできなかった。

*t*-ブチルアミンとジエチルアミン以外の各アミン類について、濃度範囲 0.2  $\mu\text{g/L}$  ~ 1  $\mu\text{g/L}$  で検量線を作成したところ、いずれも決定係数 ( $R^2$ ) が 0.998 以上と良好であった。図 14 にメチルアミンのクロマトグラム(標準液)と検量線を示す。

#### 3.2.2 原水、浄水の分析結果

浄水(水質センターで採水: 柏井浄水場東側の浄水)、矢切取水場原水(江戸川: ちば野菊の里浄水場、栗山浄水場の原水)中

のアミン類について定量したところ、浄水からメチルアミンが 0.88  $\mu\text{g/L}$ 、ジメチルアミン・エチルアミンが 0.64  $\mu\text{g/L}$  検出された。アミン類は塩素との反応性が高いことから、浄水中からこれらアミン類が検出された理由として、①誘導体化の工程で塩素化アミン類が元のアミン類へと変化し誘導体化されたこと、②塩素化アミン類も誘導体化し元のアミン類として検出された可能性が考えられた。また、矢切取水場原水から、検量線範囲よりも低い濃度であるが、ジメチルアミン・エチルアミンが検出(0.18  $\mu\text{g/L}$ )された。

今後、アミン類が浄水から検出された理由を明らかにするとともに、ジメチルアミン・エチルアミンについては、ジメチルアミンとエチルアミンを分別定量できる分析法で再度測定する必要があると考えられた。

## D. 結論

1. 臭気の強さを簡便に数値化できる TPN を指標として利用できる可能性が示唆されたが、測定に時間を要することや、TPN 値が低くブランクとの差があまりないなどの問題もあることも分かった。今後、TON と TPN の関係性について引き続き調査していく中で、パージ時間や試料量を再検討する予定である。
2. 全国 8 浄水場原水を用いた塩素処理実験と GC/O により、カルキ臭に大きく寄与する可能性が示唆される臭気を 2 つ特定することができた。GC/MS 解析と標準品を用いた GC/O により、一方の臭気の原因物質の推定を行ったところ、この臭気はデカナール由来ではないと判断された。
3. 珪藻類に由来する浄水の異臭原因物質の検出を試みた。珪藻類(キクロテ



ラ)を培養し、次亜塩素酸ナトリウムを接触させた検水をにおい嗅ぎ-GC/MSで測定したところ、不快な臭気の強い時間帯が存在し、トリオキサンやベンズアルデヒドが確認された。

- アンモニアを対象とした場合、二段階塩素処理により、 $\text{NCl}_3$ 、TONの低減効果は認められた。一方、3種のアミン類(シクロヘキシルアミン、アラニン、プロリン)については、二段階塩素処理による $\text{NCl}_3$ 、TONの低減効果は認められなかった。Brが共存する場合、アンモニア、3種のアミン類のいずれも $\text{NCl}_3$ の生成は低下した。Br濃度が $100 \mu\text{g/L}$ の場合、TONはBrが共存しない場合とほとんど変わらなかったことから、カルキ臭を有する臭素化物が生成したと推察された。アンモニアについて、共存するBr濃度が $200 \mu\text{g/L}$ とさらに増加すると、TONは低下した。アンモニアを対象とした場合、Br濃度が $100$ 、 $200 \mu\text{g/L}$ のいずれでも、Br共存下における二段階塩素処理によるTON、 $\text{NCl}_3$ の低減効果は示された。
- 原水・浄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、分析対象アミン類10種について誘導体化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。しかし、今回の分析条件では、エチルアミンとジメチルアミン、*t*-ブチルアミンとジエチルアミンについてピークが重なるため分別定量ができなかった。またこの分析条件で原水・浄水のアミン類を分析したところ、浄水からメチルアミン、ジメチルアミン・エチルアミンが、原水からジメチルアミン・エチルアミンが検出された。

## 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**, 1885–1890.
- 伊藤禎基 (2016) 藻類の塩素処理による臭気, 平成28年度水道研究発表会講演集, 762–763.
- 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.
- 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.
- 畠孝欣, 阿部晃文, 柏木勉, 古口健太郎 (2020) 長沢浄水場におけるニオイ嗅ぎ装置付きP&T-GC/MSを用いた臭気異常調査, 令和2年度水道研究発表会講演集, 638–639.
- 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.

ルキ臭原因物質の推定, 第 55 回日本  
水環境学会年会.

## 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) 池永健太郎, 松下拓, 松井佳彦, 白崎  
伸隆 (2021) GC-MS-O を用いた浄水カ

## 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. 本研究における全揮発性窒素 (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 μm)	P40 (16–40 μm)	20

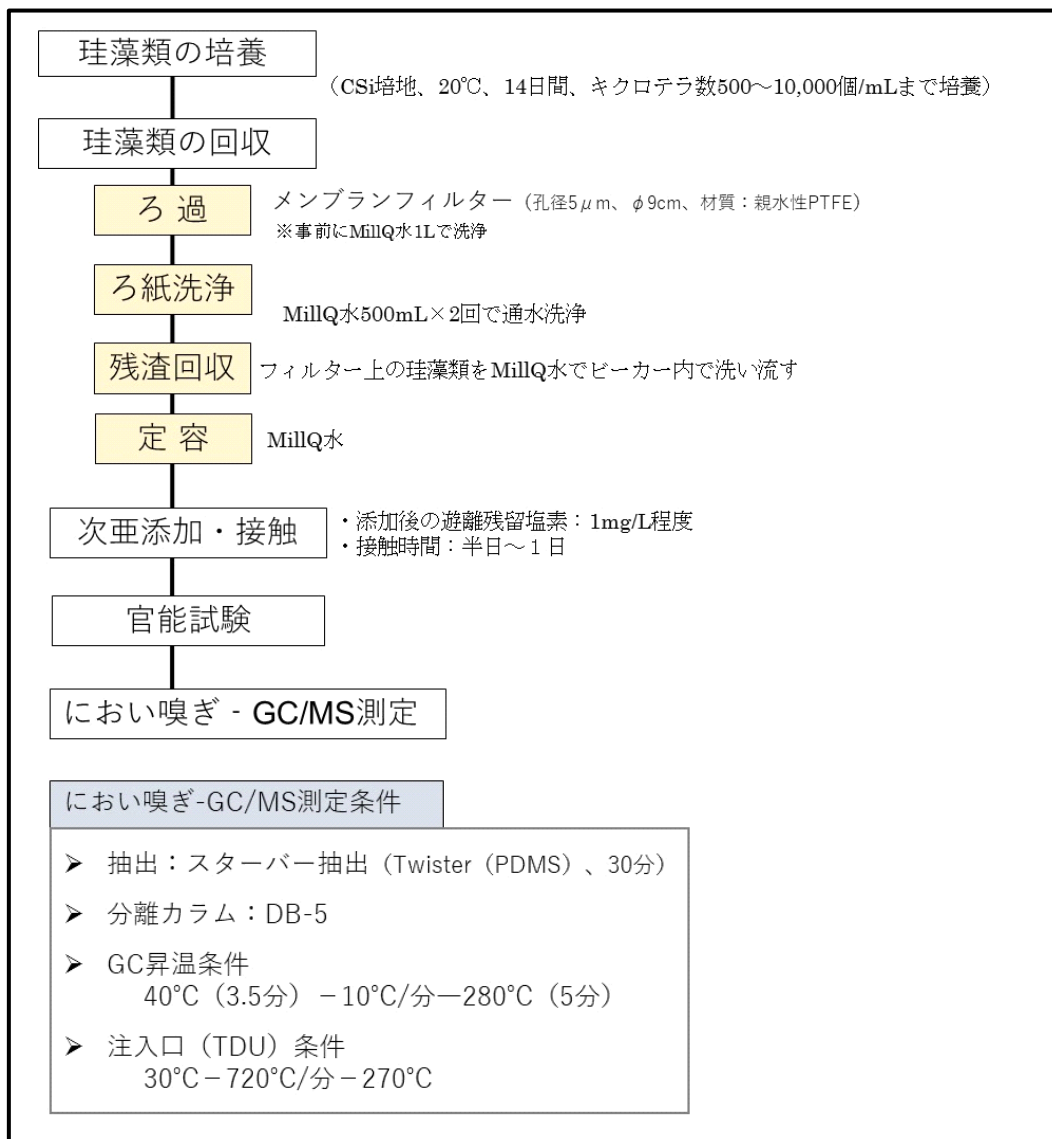


図 1. 珪藻類 (キクロテラ) の培養、回収作業の手順、及びにおい嗅ぎ-GC/MS での測定条件



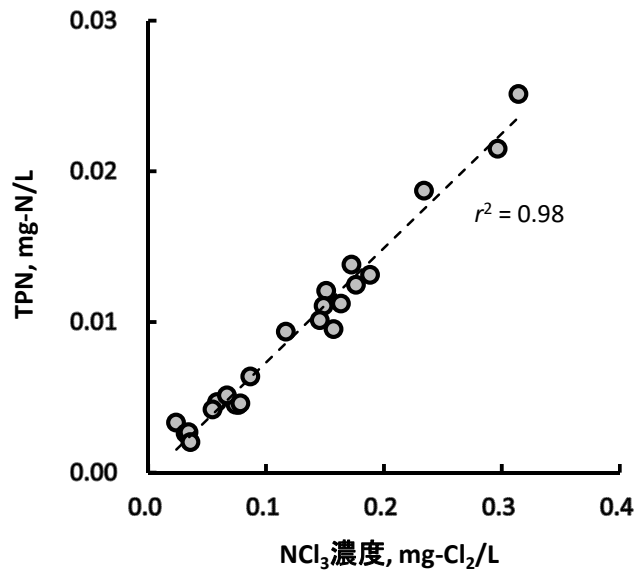


図 4. 精製水で調整した  $\text{NCl}_3$  溶液における  $\text{NCl}_3$  濃度と TPN の関係

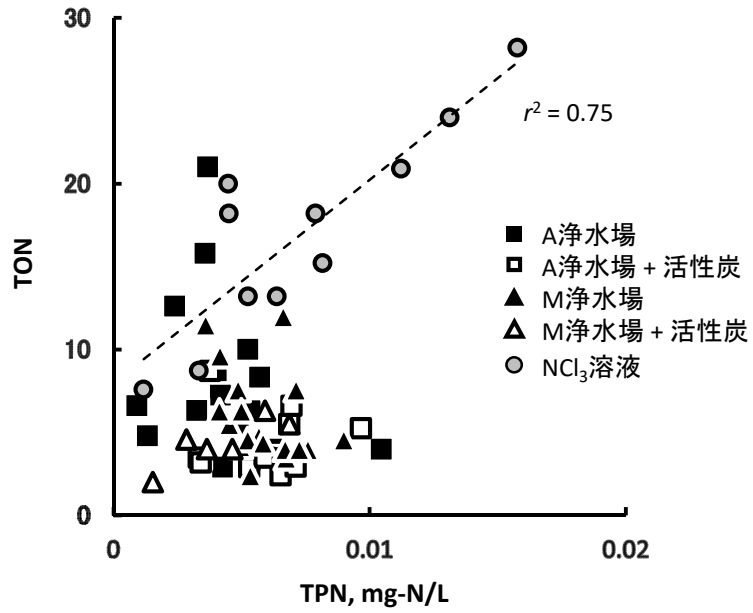


図 5. 浄水における TPN と TON の関係

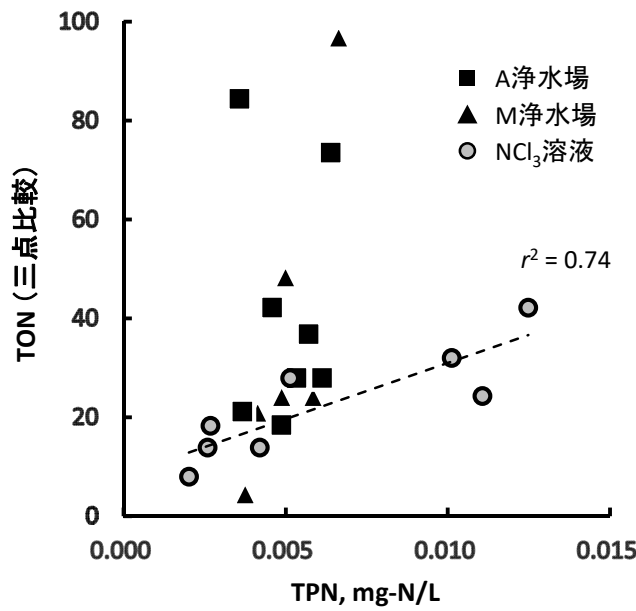


図 6. 浄水における TPN と TON（三点比較）の関係

表 3. 塩素処理試料の GC/O 結果 表中の数字は各臭気が感知された頻度 (%)

	GC保持時間, min		臭気的印象	A <sub>2</sub>	B <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	D <sub>2</sub>	E <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>	G <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	全体
	開始	終了										
#1	2.7	2.8	有機系	0	8	0	8	0	0	0	8	3
#2	3.5	3.6	微弱	17	8	0	0	0	0	8	0	4
#3	4.5	4.6	微弱	8	<b>33</b>	8	17	8	0	8	0	10
#4	5.3	5.4	ビニール	<b>42</b>	8	0	0	0	<b>25</b>	<b>25</b>	0	13
#5	5.8	5.9	錆	0	0	0	8	0	0	8	0	2
#6	6.1	6.2	フルーツ	0	0	0	0	8	0	8	8	3
#7	7.1	7.2	甘い・砂糖	<b>25</b>	17	0	0	0	0	0	8	6
#8	7.6	7.8	カビ/雑巾	8	0	8	17	0	0	0	0	4
#9	8.4	8.5	パン/すっぱい	0	<b>25</b>	0	0	0	0	8	8	5
#10	9.2	9.5	マジック・シンナー	<b>50</b>	<b>33</b>	<b>25</b>	<b>50</b>	<b>33</b>	17	0	<b>25</b>	<b>29</b>
#11	9.8	9.9	ゴム	0	0	0	0	0	<b>25</b>	<b>25</b>	0	6
#12	10.4	10.5	鉄・血	8	0	8	8	8	17	<b>25</b>	<b>25</b>	13
#13	10.8	10.9	雑巾	<b>25</b>	0	0	8	17	0	0	17	8
#14	11.4	11.5	牛乳	<b>25</b>	0	0	0	8	<b>42</b>	<b>25</b>	0	13
#15	12.1	12.1	微弱	8	0	0	0	0	0	<b>25</b>	0	4
#16	12.3	12.4	微弱	0	8	0	8	8	17	0	0	5
#17	13.2	13.3	有機系・甘い	<b>33</b>	8	0	8	<b>25</b>	<b>42</b>	<b>67</b>	<b>25</b>	<b>26</b>
#18	14.3	14.4	微弱	17	0	0	<b>25</b>	0	8	17	17	10
#19	15.1	15.2	微弱	0	17	0	17	0	0	8	0	5
#20	15.5	15.6	錆	8	8	0	0	8	8	0	0	4
#21	16.0	16.1	すっぱい	0	8	0	0	17	8	8	0	5
#22	17.1	17.2	けむたい	8	<b>25</b>	0	17	0	0	8	8	8
#23	19.1	19.2	微弱/甘い	17	8	0	0	<b>25</b>	8	0	0	7
#24	20.2	20.3	微弱	<b>25</b>	0	17	0	0	0	8	0	6
#25	21.2	21.3	いやなにおい	0	17	0	0	8	0	8	8	5
#26	24.3	24.4	ゴム	17	0	8	17	8	0	8	0	7

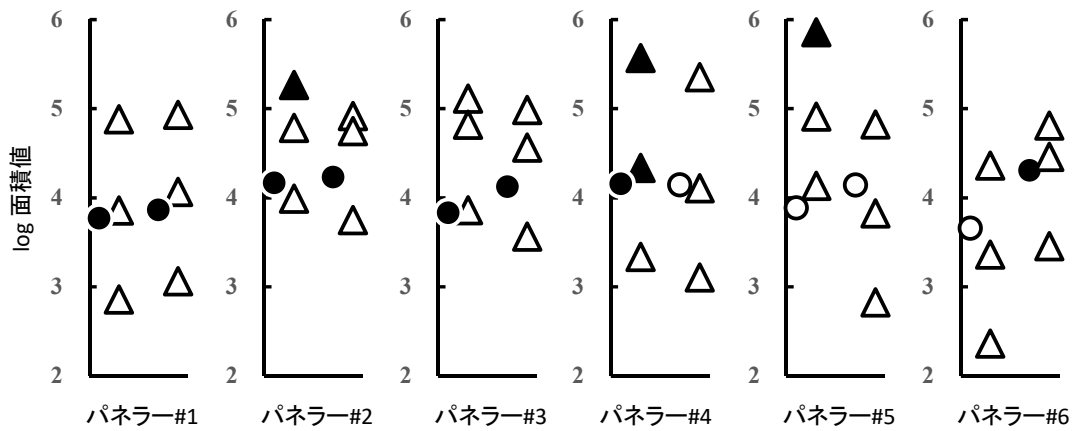


図 7. 臭気#17 (GC 保持時間 13.2~13.3 min) とデカナル標準品との臭気感知の比較 塩素処理試料 臭気感知あり● なし○, 標準品 臭気感知あり▲ なし△

表 4. 珪藻類 (キクロテラ) 培養液の官能試験結果 (次亜塩素酸ナトリウム添加した検体)

	キクロテラ培養液			操作ブランク (ろ過・回収)
	キクロテラ数	臭気の有無	臭気の種類	
培養 1 回目	200~500 個/mL	○	・ゴム臭 ・プラスチック臭	無臭
培養 2 回目	9,300 個/mL	○	・プラスチック臭 ・消毒臭 (プール) ・刺激臭 (にんにく) ・青草臭	無臭

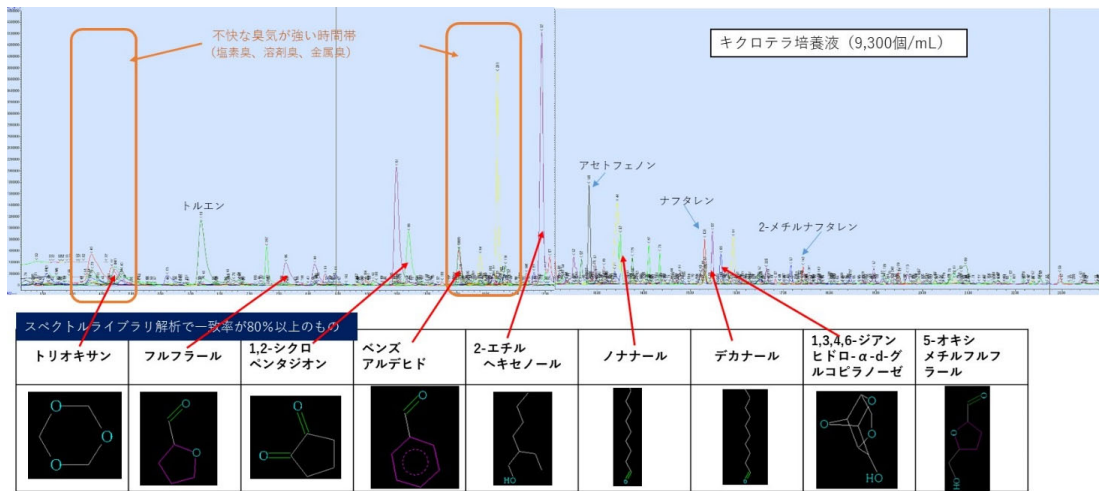


図 8. 珪藻類（キクロテラ）培養液のにおい-GC/MS による測定結果（次亜塩素酸ナトリウム添加した検体）

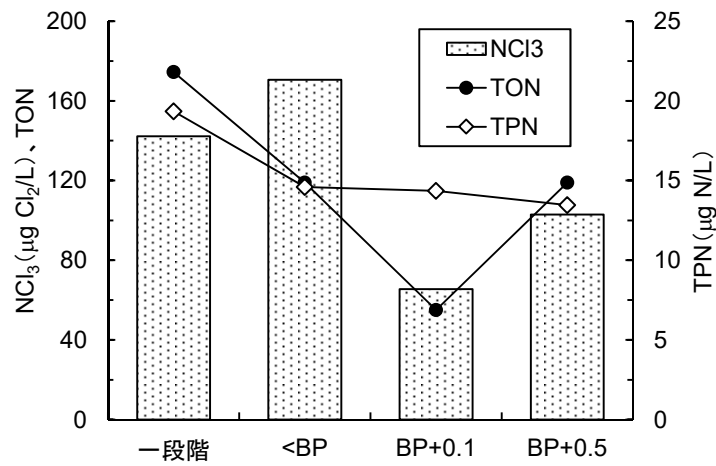


図 9. 二段階塩素処理によるアンモニアの NCl<sub>3</sub> 生成能、カルキ臭生成能、TPN 生成能の抑制効果



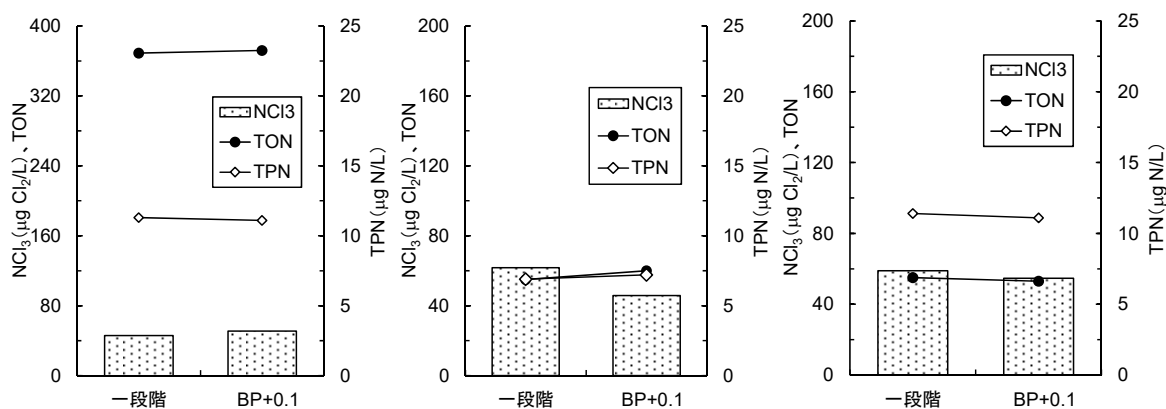


図 10. 二段階塩素処理による対象物質の NCl<sub>3</sub> 生成能、カルキ臭生成能、TPN 生成能の抑制効果 (左：シクロヘキシルアミン、中：アラニン、右：プロリン)

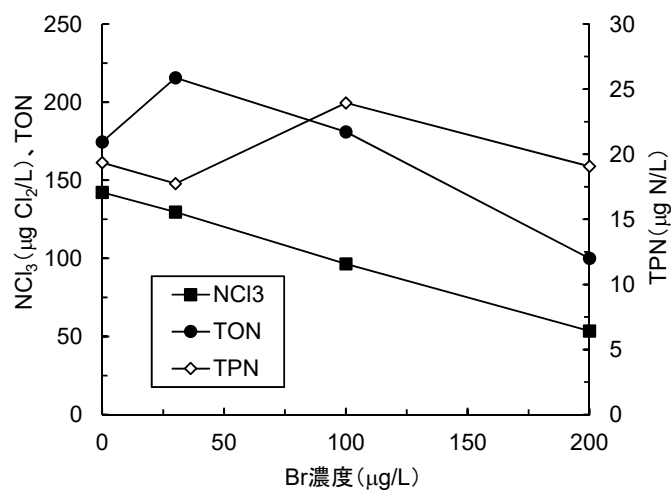


図 11. アンモニアの NCl<sub>3</sub> 生成能、カルキ臭生成能、TPN 生成能への Br の共存 (100 μg/L) 影響

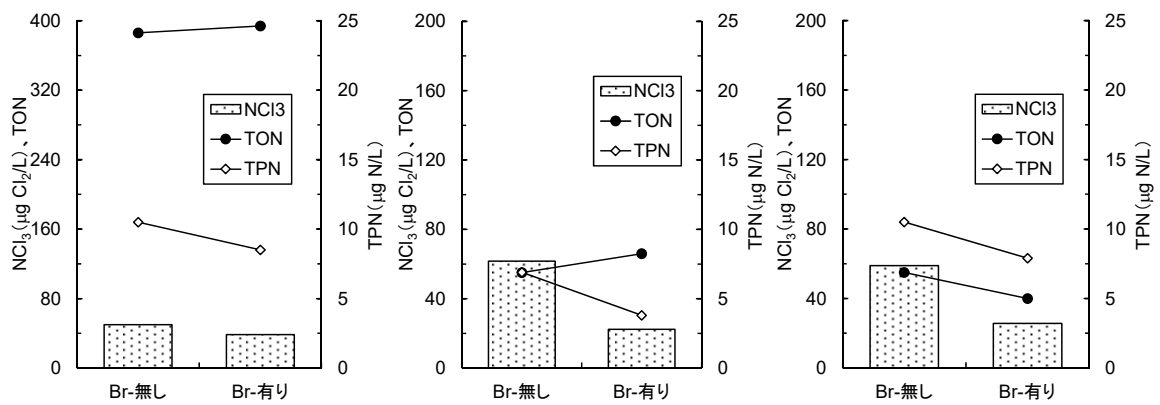


図 12. 対象物質の NCl<sub>3</sub> 生成能、カルキ臭生成能、TPN 生成能への Br の共存 (100 µg/L) 影響 (左 : シクロヘキシルアミン、中 : アラニン、右 : プロリン)

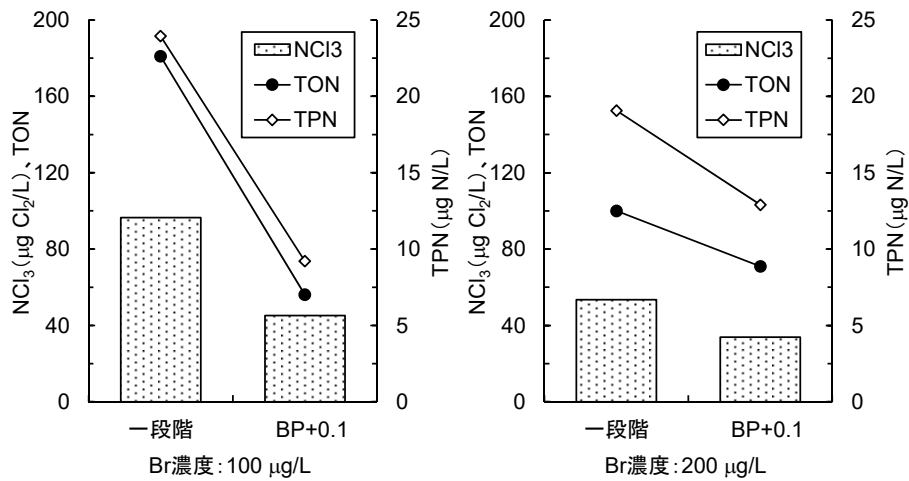


図 13. Br 共存下 (左 : 100 µg/L、右 : 200 µg/L) での二段階塩素処理によるアンモニアの NCl<sub>3</sub> 生成能、カルキ臭生成能、TPN 生成能の抑制効果

表 5. 各アミン類の分析条件

物質名	保持時間	分子量	定量イオン (m/z)
エチルアミン	9.99	185	185
ジメチルアミン	10.01	185	185
メチルアミン	10.76	171	171
i-プロピルアミン	11.54	199	184
t-ブチルアミン	12.54	213	198
ジエチルアミン	12.65	213	213
n-プロピルアミン	13.62	199	199
sec-ブチルアミン	13.69	213	184
n-ブチルアミン	15.76	213	170
ピペラジン	17.92	366	224
ジメチルアミン-d6	9.90	191	191

} エチルアミンとジメチルアミンは混合物として評価

※確認イオンは各アミン共通で m/z 77 と m/z 141

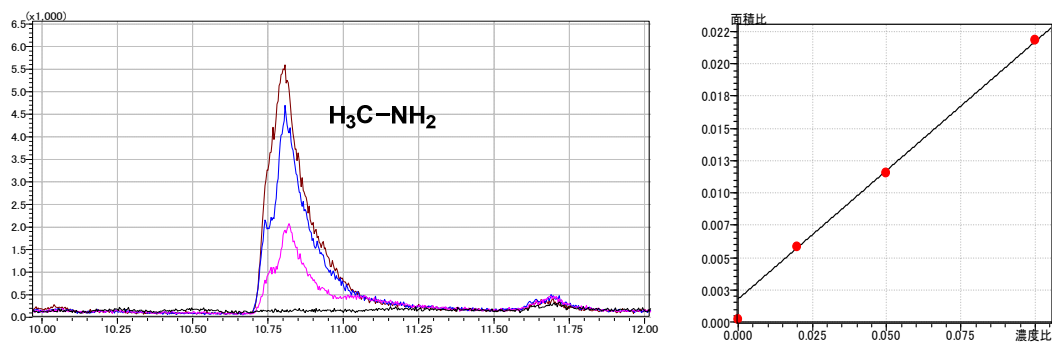


図 14. メチルアミン標準液のクロマトグラムと検量線 (0 μg/L、0.2 μg/L、0.5 μg/L、1 μg/L のクロマトグラムを重ねた)

