

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3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2つの浄水場にて全揮発性窒素化合物（TPN）と臭気強度の関係を調べたところ、TPNが低い場合は臭気強度が70を超えるような高い臭気が観察されることはなく、TPNをカルキ臭の管理に用いることができる可能性が示された。GC/MSライブラリサーチとGC/Olfactometryの組み合わせにより、全国8ヶ所の浄水場原水の塩素処理水で感知されたGC保持時間9.2～9.5の臭気の原因物質は、ベンズアルデヒドである可能性が高いと判断され、カルキ臭への寄与が示唆された。アンケート調査により、水道事業者では、臭気と臭気強度のいずれも塩素臭以外の臭気を対象としていたが、臭気の場合は残留塩素を消去せずに、臭気強度の場合は消去していると事業者と消去していない事業者があることが分かった。文献調査により、カルキ臭原因物質やカルキ臭前駆物質の低減策として、活性炭、オゾン、紫外線、イオン交換が検討され、原因物質と前駆物質の両方に有効な場合、一方に有効な場合があった。一部のカルキ臭原因物質は、塩素処理条件の変更によっても低減可能であった。アンモニアと8種のアミン類を対象に、生成物の探索と二段階塩素処理によるトリクロロアミンの低減効果について検討した。一級アミンのほとんどはジクロロ体へと変化した。三級アミンからは、*N,N*-ジクロロ-*N*-メチルアミンとみられる物質の生成を確認した。二段階塩素処理は、メチルアミン、エチルアミン、ピペラジン、*N,N*-ジメチルアニリンを塩素処理した場合のトリクロロアミン生成量の低減に対して有効であったが、メチルアミン、エチルアミン、*N,N*-ジメチルアニリンを塩素処理した場合のジクロロ体生成量の低減に対しては効果が小さかった。千葉県企業局の各浄水場浄水に含まれるアミン類を誘導体化GC/MS法により分析したところ、メチルアミン、エチルアミン・ジメチルアミンが検出されたが、これらのカルキ臭への寄与は限定的であると推察された。シクロヘキシルアミンはオゾン-活性炭処理にて70%～程度の除去に留まったのに対し、それと塩素の反応で生成される臭気物質である*N,N*-ジクロロシクロヘキシルアミンは、粉末活性炭、あるいはオゾン処理でほぼ完全に除去できた。よって、水源水質事故により原水のシクロヘキシルアミン濃度が高くなった場合には、前塩素注入により*N,N*-ジクロロシクロヘキシルアミンへ変換したのちに、高度浄水処理を行うことが効果的であると考えられた。

## 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体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) の浄水場実態調査 (新潟市水道局)

新潟市は、国が定める水質基準等より厳しい独自の安全性とおいしさの基準である管理目標値を設定し、より安全でおいしい水道水の供給に努めている。臭気管理において、不快原因の一つであるカルキ臭の監視指標として何が有効か検討を行っている。そこで、カルキ臭の代替指標としての、全揮発性窒素 (以下、TPN: Total Purgeable Nitrogen) の有効性・妥当性を評価するために、実際の試料 (水道水) を用いて、TPN と臭気強度 (残留塩素含む) の関係について調査を行ったので報告する。

### 2. カルキ臭に大きく寄与する物質の推定

#### 2.1 GC/olfactometry による塩素処理由来の臭気原因物質の推定 (北海道大学)

昨年度の検討にて、ヒト嗅覚をガスクロマトグラフの検出器とした検出法である GC/olfactometry (GC/O) により、全国8ヶ所の浄水場原水の塩素処理水におけるカルキ臭を分析したところ、26種の異なる臭気が検出された (表1)。中でも、ほとんど (8ヶ所中7ヶ所) の塩素処理水で感知され、その感知頻度が高い臭気が2つあり、これらが塩素処理水の有するカルキ臭に大きく寄与している可能性が示唆されていた (松井, 2021)。昨年度の検討では、2つ

の臭気のうち、GC保持時間13.2~13.3minの臭気#17の原因物質は、GC/MSライブラリーサーチによりデカナールであると同定されたが、標準品を用いたGC/Oによる官能試験の結果、デカナールは塩素処理水のカルキ臭には寄与していないと判断された (松井 2021)。そこで本年度は、もうひとつの臭気であるGC保持時間9.2~9.5minの臭気#10の同定を試み、塩素処理水のカルキ臭に寄与するか否かを調べた。

### 3. 低減策を含めた水道事業体向けのカルキ臭に関する対応集

#### 3.1 臭気検査法についてのアンケートとカルキ臭についての文献調査 (保健医療科学院・京都大学)

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。

カルキ臭原因物質となる物質は多種多様であるため、官能試験による評価が必要となる。官能試験の方法は、告示法や通知法、上水試験方法で記載されているが、告示法では、臭気の評価に塩素臭を除くと記載されており、水質検査において、塩素臭とそれ以外の臭気がどのように区別されているか実態はよくわかっていない。また、トリクロラミン等、いくつかのカルキ臭原因物質については機器分析等による分析方法が報告されている。

水道水のカルキ臭の低減には、カルキ臭原因物質やその前駆物質の浄水プロセスでの除去が求められ、いくつかの単位プロセスでの処理が検討されている。これら技術を実際に適用するにあたり、最新の情報が集約されていれば非常に有用である。

本研究では、臭気に関連する検査につい

て、水道事業体がどのような条件で検査しているか調査した。また、カルキ臭対応集として、文献調査により、カルキ臭原因物質や前駆物質の分析方法、低減方法について整理した。

### 3.2 アミン類の塩素処理により生成するカルキ臭原因物質の特性と二段階塩素処理による制御性（京都大学・保健医療科学院）

カルキ臭原因物質としてトリクロラミン ( $\text{NCl}_3$ ) が知られているが、トリクロラミンがカルキ臭に及ぼす影響（寄与率）は20%程度とそれほど高くない（佐藤ら2011）。また、特定のアミンを塩素処理した際に発生する臭気は、トリクロラミン濃度から予測できる以上の臭気強度であり、トリクロラミン以外の生成物がカルキ臭に影響を与えると報告されている（施2019）。このような状況を踏まえ、本研究ではアミンを塩素処理した場合のカルキ臭原因物質の特定を行うために、塩素処理によってトリクロラミン以外の生成物がカルキ臭に影響を与えていると報告されたアミンに対し塩素処理を行い、生成物をヘッドスペースガスクロマトグラフ質量分析法（HS-GC/MS法）によって分析することで、未同定カルキ臭原因物質の構造推定を行った。また、トリクロラミンの低減に対して有効であることが報告されている二段階塩素処理が、上記で推定したトリクロラミン以外のカルキ臭原因物質に対して有効か確認し、二段階塩素処理による制御性を確かめた。

### 3.3 原水・浄水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・浄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。

原水・浄水中のアミン類調査については、GC/MS法による測定で2021年度に千葉県企業局の浄水でメチルアミンが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。2022年度も引き続き千葉県企業局の浄水にてアミン類の挙動を明らかにするためGC/MS法による測定を続けた。

また、2021年度の結果から、GC/MS法ではジメチルアミン・エチルアミンを分別できないという課題があることが分かった。この課題を解決するため、一級アミンのみを測定可能なHPLC法によるエチルアミンの測定も併せて検討した。

### 3.4 臭気物質の浄水処理性に関する調査（東京都水道局）

塩素処理により生成する臭気物質およびその前駆物質等について、粉末活性炭処理と高度浄水処理（オゾン処理＋生物活性炭処理）での処理性を調査した。

## 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）の浄水場実態調査

新潟市水道局のA、Mの二つの浄水場の水道水を複数回採取し、TPN、トリクロラミンを定量するとともに、三点比較法にて臭気強度を測定した。

調査は、異なる時期（時期1,2）に行い、時期間でTPN定量時の供与試料量（とパー

ジ用窒素ガス流量)が異なっていた。供与試料量は、時期1では250 mL(窒素ガス流速200 mL/min)、時期2では500 mL(窒素ガス流速400 mL/min)とした。なお、それ以外の実験条件は同一とした(パージ時間15 min,還元剤濃度0.01 M,第1フィルター孔径160–250 µm(P250),第2フィルター孔径16–40 µm,回収液量20 mL)。

## 2. カルキ臭に大きく寄与する物質の推定

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

#### 2.1.1 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9.2~9.5 min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。

#### 2.1.2 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標準品を入手し、*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。

## 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

### 3.1 臭気検査法についてのアンケートとカルキ臭についての文献調査

#### 3.1.1 臭気および臭気強度の検査方法に関するアンケート結果

19水道事業者を対象に、エクセルファイルで作成した、臭気と臭気強度の検査方法等に関する13項目のアンケート調査票をメールで送付し、その結果を集計した。

#### 3.1.2 カルキ臭の対応集

カルキ臭への対応策として、以下の点について、文献調査等により整理した。

- ・カルキ臭原因物質、その前駆物質の分析方法
- ・カルキ臭原因物質、その前駆物質の低減策

### 3.2 アミン類の塩素処理により生成するカルキ臭原因物質の特性と二段階塩素処理による制御性

#### 3.2.1 アミン類の塩素処理生成物に関する検討

##### 3.2.1.1 対象物質

対象物質として、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、*N*-メチルピペリジン、ピペラジン、3,5-ジメチルピラゾール、*N,N*-ジメチルアニリンを用いた。また、比較対象としてアンモニウムイオン(塩化アンモニウム水溶液)の塩素化実験も行った。

### 3.2.1.2 実験の構成と手順

実験は、塩素処理実験、通常の塩素処理条件で生成物が確認できなかった物質に対する高濃度塩素処理実験、生成物の還元性に関する実験、生成物を DPD 法により結合塩素として検出する実験の 4 項目から構成される。以下に各項について順に述べる。

#### (1) 塩素処理実験

フラスコにリン酸緩衝液(最終濃度 5 mM, pH 約 7) を加え、各対象物質の最終濃度が 5  $\mu$ M になるように添加した後、24 時間後残留塩素濃度が  $1.0 \pm 0.2$  mg-Cl<sub>2</sub>/L となるように次亜塩素酸ナトリウムを加え 24 時間暗所で静置した。この試料を HS-GC/MS 法による生成物のスキャン分析に供した。

#### (2) 高濃度塩素処理実験

上記の塩素処理実験において特異なピークが得られなかったシクロヘキシルアミン、グアニジン、3,5-ジメチルピラゾール、*N*-メチルピペリジンの 4 物質を対象に、フラスコにリン酸緩衝液 (pH 約 7) の最終濃度が 50 mM、対象物質の最終濃度が 50  $\mu$ M になるように加え、24 時間暗所で静置後に遊離残留塩素濃度が 1~3 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した。この試料についても 24 時間静置後に GC/MS を用いて生成物の探索を行った。

#### (3) 生成物の還元性に関する実験

上述の塩素処理実験と高濃度塩素処理実験で作成し 24 時間静置した試料、それぞれ添加した次亜塩素酸ナトリウム濃度 1 mg-Cl<sub>2</sub>/L に対し 20 mg/L となるようにアスコルビン酸ナトリウムを加え、数分静置後に HS-GC/MS 法により、生成物のシグナルが消失するか確認を行った。

(4) 遊離残留塩素濃度および結合塩素濃度  
いずれも DPD 法を用いた。

### 3.2.2 アミン類の 2 段階塩素処理

フラスコにリン酸緩衝液 (pH 約 7) の最終濃度が 5 mM になるように加え、各対象物質 (メチルアミン、エチルアミン、ピペラジン、*N,N*-ジメチルアニリンを選定) の最終濃度が 5  $\mu$ M になるように添加し、30 分後残留遊離塩素濃度が 0.05 から 0.3 mg-Cl<sub>2</sub>/L となるように次亜塩素酸ナトリウムを加え 4 時間暗所で静置した。さらに 4 時間静置後に 20 時間後残留塩素濃度が  $1.0 \pm 0.3$  mg-Cl<sub>2</sub>/L となるように次亜塩素酸ナトリウムを加え 20 時間暗所で静置した。合計 24 時間静置後に GC/MS により測定した。生成量の比較にあたっては GC/MS のピーク結果から特定の質量電荷比 ( $m/z$ ) を抽出し、その面積を求めることで生成量を算出した。たとえば、トリクロラミンの生成量を算出したい場合は、定量イオンである  $51 \pm 0.3$  と内部標準溶液の定量イオンである  $100 \pm 0.3$  をそれぞれ抽出し、それぞれのピーク面積を求める。この面積の比によって生成量の指標を得ることができる。また、抽出する質量電荷費によっては複数のピークが得られる場合があるため、特定の質量電荷費を抽出する前の生成物のピークとそこから抽出したピークの保持時間が一致しているかに注意して面積を求めた。

### 3.3 原水・浄水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 ら (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、以下の通りである。試料水 200 mL に 10 M 水酸化ナトリウム水溶液 8

mL、ベンゼンスルホニルクロリド 2 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 10 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 C18 固相カラムで濃縮し、5 mL のジクロロメタンで抽出した。抽出したジクロロメタンを 0.1 mL に濃縮して測定試料とした。GC/MS による分析条件を表 2、各アミン類の分析条件を表 3 に示す。

### 3.4 臭気物質の浄水処理性に関する調査

#### 3.4.1 調査対象物質

表 4 に調査対象物質を記す。本調査では、塩素との接触により溶剤臭を発するフェノール類、玉ねぎ様の臭気を発するシクロヘキシルアミン (1 級アミン) (図 1) などを対象とした。

#### 3.4.2 調査方法

##### 3.4.2.1 粉末活性炭処理

東京都水道局浄水場の沈殿水に調査物質を表 4 の濃度で添加した後、図 2 のフローでジャーテストを行い、粉末活性炭注入率 5、10、25、50 及び 100 mg/L での処理性を確認した。なお、*N,N*-ジクロロシクロヘキシルアミンは標準品が入手できなかったため、表 5 の方法でシクロヘキシルアミンと次亜塩素酸ナトリウム溶液を混ぜて調製した。

##### 3.4.2.2 高度浄水処理

東京都水道局浄水場の沈殿水に表 1 の濃度になるよう各物質を添加し、小型高度浄水処理装置 (図 3) によりオゾン処理及び BAC 処理を行った。処理条件は表 6 のとおりで、BAC 処理は新炭と経年炭 (4 年使用炭) の 2 タイプで実施した。

## 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) の浄水場実態調査

図 4 に新潟市の水道水における TPN と臭気強度の関係を、図 5 にトリクロラミン濃度と臭気強度の関係を、図 6 にトリクロラミン濃度と TPN の関係を示す。

TPN と臭気強度の関係図 (図 4) より、多くのプロットが、直線 (実験室にて調整したトリクロラミン水溶液における、TPN と臭気強度の関係) 付近にあることから、トリクロラミンが主なカルキ臭原因物質であると考えられた。また、A 浄水場では TPN は低い臭気強度が高いプロット、M 浄水場では TPN は高く臭気強度も高いプロットが確認されたが、いずれも浄水場でも、TPN が低い場合は (A 浄水場では TPN < 0.004 mg/L 程度、M 浄水場では TPN < 0.006 mg/L 程度)、臭気強度が 70 を超えるような高い臭気が観察されることはなかった。すなわち、TPN をカルキ臭の管理に用いることができる可能性が示された。

トリクロラミン濃度と TPN の関係図 (図 6) では、試料量 250 mL の場合は、直線 (トリクロラミン水溶液における関係) よりやや下にプロットが集まるが、試料量 500 mL の場合は直線付近にプロットされ、それより大きく上にあるものは確認できなかった。すなわち、TPN の中にトリクロラミン以外の含窒素化合物の存在は、今回の調査では確認できなかった。TPN 生成量が低い臭気強度が高い臭気物質 (直線より上にプロットされる) は、含窒素化合物以外の物質の可能性が示された。

## 2. カルキ臭に大きく寄与する物質の推定

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

昨年度の検討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#10 について、臭気の原因となる物質の推定を試みた。

臭気#10 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、ベンズアルデヒドが候補物質として挙げられた。そこで、ベンズアルデヒドの標準品を、GC/O と同じメソッドにて GC/MS に導入したところ、ベンズアルデヒド標準品のマススペクトルと GC 保持時間が、臭気#10 の当該ピークと一致した(図なし)。すなわち、臭気#10 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ベンズアルデヒド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#10 が、塩素処理試料中に存在するベンズアルデヒド由来であるか否かを判断するため、ベンズアルデヒド標準品を GC/O に供した。図7に結果を示す。パネラー#1 は、2回の GC/O による官能試験のいずれにおいても、塩素処理試料から臭気#10 を感知した。一方、3段階に希釈したベンズアルデヒド標準品のうち、塩素処理試料の1/10程度の面積値(すなわち濃度)になるように調整したものでは臭気を感じなかったが、塩素処理試料と同程度になるように調整したものと、その10倍になるように調整したものからは臭気を感じており、塩素処理試料との間の臭気感知に矛盾がなかった。パネラー#1 以外のいずれもパネラーも、塩素処理試料中の濃度より高い濃度で調整したベンズアルデヒド標準品の臭気を感じており、臭気感知に矛盾がなかった。これらのことは、臭気#10 の原因物質がベンズアルデヒドであり、塩素処理試料中に

存在する程度の濃度でベンズアルデヒドは臭気を発することを意味する。すなわち、塩素処理試料により生成されたベンズアルデヒドは、塩素処理試料の有するカルキ臭に寄与したと判断された。

## 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

### 3.1 臭気検査法についてのアンケートとカルキ臭についての文献調査

#### 3.1.1 臭気および臭気強度の検査方法に関するアンケート結果

##### (1) 臭気の検査方法(表7~9)

調査により、無臭味水として、多くの事業者は市販の超純水製造装置を用いているが、一部の事業者では活性炭カラムを作成し、通水後の水を用いていた。加温温度は、加温温度範囲において、固定の温度を設定しておらず、個々の検査員に任せているところが40%弱であった。また、臭気の異常は残留塩素を消去せずに行っているところが多く、普段と異なっているかで判断していると考えられた。また、残留塩素の消去の有無で比較しているところや異常があると考えられた際に残留塩素を消去しているところもあった。

##### (2) 臭気強度(TON)の検査方法について(表10~12)

臭気強度については、加温温度は臭気の評価と同じであった。その強度は、塩素臭以外を対象としているが、残留塩素を消去してから評価しているところと、消去せずに評価しているところがあった。後者の場合、検査員の経験により塩素臭以外の臭気強度を評価していた。また、消去しているときとしていないときがある場合は、塩素臭の強度による場合と、普段と異なる臭気があった場合のみ残留塩素を消去しているところがあった。

残留塩素は、ほとんどの場合、アスコルビン酸ナトリウムで消去していたが、亜硫酸ナトリウムを用いているところもあった。

### (3) その他

臭気、臭気強度の検査方法で独自の工夫について聞いたところ、以下の回答があった。

- ・ 独自というわけではないが、臭気に疑義が生じた場合には、複数人で再試験を行う。
- ・ 臭気を感知する能力には個人差があるため、臭気強度の検査は複数名（5名程度）で行っている。
- ・ 臭気強度については同一試料について少なくとも5人程度で試験する。
- ・ 補足の検査として、臭気の検査の際も、アスコルビン酸ナトリウムで塩素を消した検体も併せて確認し、塩素以外の臭気で異常がないか確認している。また、臭気確認の人数については、当初3名で行い異常の疑いがある場合はさらに複数名追加して確認している。
- ・ 予備試験は実施せず、最初から予備試験の検水量 200 mL による 5 段階の検水量で実施
- ・ 試験前に無臭味水で手と鼻を洗い、口内をすすぐ。
- ・ 温度管理用示温材（数字サーモワッペン）で温度管理している。
- ・ 加温は電子レンジで行う。
- ・ 臭気に対する感度が検査員によって異なるため、複数人で確認するようにしている。
- ・ 臭気がうつらないよう、水中に浸漬させて臭気瓶を保管している。
- ・ 臭気試験専用の部屋で検査している。
- ・ 工夫といえるかわからないが、アスコルビン酸ナトリウム粉末を規定量（残

留塩素 1 mg に対し 10~20 mg) 入れると甘い香りが着く場合があるので、少なめに入れるように気を付けている。

### 3.1.2 カルキ臭の対応集

カルキ臭は、塩素処理によって生じる臭気と定義付けられる。ただし、該当する物質群であっても、以下のように既に対象となっている物質がある。

- ・ フェノール類（フェノール類に含まれるクロロフェノール類）：臭気の観点から水質基準項目に定められている。
- ・ アルデヒド類：アルデヒド類は臭気を有する物質群である。ホルムアルデヒドは、健康項目として水質基準項目に指定されている。アセトアルデヒドは、指標値は示されていないが要検討項目に指定されている。
- ・ ニトリル類：その一部は臭気を有することが報告されている。ジクロロアセトニトリルは健康項目として水質管理目標設定項目に指定され、また、ブロモクロロアセトニトリル、ジブromoアセトニトリル、トリクロロアセトニトリルは要検討項目に指定されている。

また、前項で示したように、臭気に係る検査方法、特に臭気強度はほとんどの場合、残留塩素を消去して評価されている。すなわち、残留塩素消去剤で消去される臭気は対象外となっていることがわかる。このことから、カルキ臭原因物質は、残留塩素消去剤によって消去されるかどうかで分類することは重要な要素であると言える（さらに、どの残留塩素消去剤で消去されるかについても注意を要する）。なお、上記のクロロフェノール類、アルデヒド類、ハロアセトニトリル類は、主要な残留塩素消去剤である、アスコルビン酸ナトリウムの添加により分解されないことは知られている。

ここでは、カルキ臭原因物質のうち、少なくとも一部は、残留塩素消去剤によって消去される傾向にあると考えられる、無機・有機のクロラミン類やその関連指標について調査対象とした。

### 3.1.2.1 分析方法

#### (1) カルキ臭原因物質

##### 1) トリクロラミン

DPD 吸光光度法、DPD/FAS 滴定法で分析できる (Bridgewater 2012)。しかし、有機クロラミンが存在する場合には影響を受ける (Shang および Blatchley 1999)。

質量分析計を用いた方法として、膜導入質量分析法 (MIMS) が報告されている (Shang および Blatchley 1999)。この方法では、モノクロラミン、ジクロラミンも同時分析できる。また、ブロマミン、ブロモクロラミンの分析法にも利用されている (Hu et al. 2021)。ヘッドスペース (HS) - GC-MS による分析方法も報告されている (Kosaka et al. 2010)。定量下限値は 15  $\mu\text{g Cl}_2/\text{L}$  と報告されている。トリクロラミンの標準液は、実験日ごとにアンモニア溶液 (塩化アンモニウム溶液) の塩素処理によって作成するが、このとき、pH は 6~7 程度で作成する。

現場で利用可能な比色法も示されている (Soltermann et al. 2014a)。これは、試料をパージし、妨害物質を除去する固相フィルター (スルファミン酸を浸透させたシリカゲル) を通過させた後、2,2-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) diammonium salt (ABTS) 溶液と反応させ、発色した ABTS を分光光度計で測定する方法である (定量下限値: 10  $\mu\text{g Cl}_2/\text{L}$ )。

##### 2) 有機クロラミン

塩素処理で生成する有機クロラミン (N-クロロ、N,N-ジクロロアミン) は DPD 法で

検出される (Bridgewater 2012)。無機クロラミンとの分別は難しいが、無機クロラミンのうち、DPD 法でモノクロラミンとして検出される成分は、インドフェノール法で分析できるため、これにより分別できる (Lee および Westerhoff 2009)。

塩素処理によって生成する有機クロラミン類の一部は、LC-蛍光光度法、LC あるいは GC-質量分析法で分析されている (How et al. 2017)。N,N-ジクロロメチルアミン ( $\text{CH}_3\text{NCl}_2$ )、N-クロロジメチルアミン、N-クロロジエチルアミン、N-ブロモジメチルアミンは MIMS 法による分析報告がある (Yue et al. 2019; Guo et al. 2021)。LC-HRMS を用いて、N-クロロアミノ酸、N-クロロジペプチドの分析も行われている (Huang et al. 2016, 2017)。このとき、濃度が低い場合には、固相抽出を組み合わせた方法も検討された。N-クロロアルドイミンについては、HS-GC-MS 法による方法が報告されている (Brosillon et al. 2009; 佐藤ら 2011)。

##### (2) 前駆物質

アンモニアの分析方法として、イオンクロマトグラフ電気伝導度検出法、インドフェノール法、ナフトール法が知られている ((公社) 日本水道協会 2021a)。

アミン類、アミノ酸は、誘導体化-GC-MS、LC-MS (あるいは蛍光光度検出器) が報告されている (Zhang et al. 2012; 久本ら 2011)。誘導体化せずに、(固相抽出-) LC-MS/MS で分析する方法もある (How et al. 2014)。また、アミン類は、有機態窒素の一部の成分であるが、有機態窒素を前駆物質として用いる場合もある。このとき、有機態窒素は、全窒素から無機態窒素 (アンモニア、亜硝酸、硝酸) を差し引くことで算出する。

##### (3) 全体評価

### 1) カルキ臭（臭気強度）

臭気強度は、官能試験によって行われる。検査方法は、通知法で定められているが、三点比較法も示されている（柳橋ら 2009）。

### 2) 総揮発性窒素

カルキ臭原因物質は還元されやすく、特に含窒素化合物で構成されている場合が多い。また、臭気を持つことから揮発性であると推察される。総揮発性窒素（TPN）は、これらカルキ臭原因物質の特徴を踏まえ、気相に揮発するカルキ臭原因物質を還元剤溶液（例えば亜硫酸ナトリウム）に捕集し、窒素濃度として測定する指標である（川口 2015）。このとき、溶液中の全窒素濃度は全窒素計を接続した全有機炭素計でされている。複数の給水栓水（水源、浄水場が異なる）のカルキ臭の臭気強度を測定した場合、トリクロロアミン濃度と臭気強度よりも、TPN と臭気強度の相関が強く、TPN はトリクロロアミン以外のカルキ臭原因物質も一定程度回収が可能であり、カルキ臭の総合的な評価指標として期待が持てる（川口 2015）。また、同一の浄水場の浄水の臭気強度と TPN を同時に測定したところ、カルキ臭の臭気強度に TPN は十分追従しており、同一地点でのモニタリング指標としても活用できる可能性が示されている（施 2019）。TPN は原理的には単純なものであり、還元剤溶液の捕集までは給水末端でできる可能性を有しており、試料搬送時の損失を防ぐ意味でも分析法の改良と幅広い応用が期待される手法である。

#### 3.1.2.2 低減策

##### (1) 塩素処理条件（カルキ臭原因物質のみ）

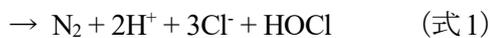
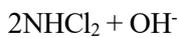
トリクロロアミンは、遊離塩素と平衡関係にあり、塩素処理条件を工夫することで低減化可能である。アンモニアを前駆物質とした研究で、トリクロロアミンは、水温は低

い方が、pH も低い方が生成しやすかったことが報告されている（田中ら 2010；小坂ら 2015）。

塩素濃度については、トリクロロアミン生成能試験では、反応時間終了後の塩素濃度が低い方がトリクロロアミン濃度も低かった（小坂ら 2015）。また、アンモニア水溶液について、塩素注入率とアンモニア濃度の比率を一定にした場合、トリクロロアミン生成濃度はアンモニア濃度に対して直線的に増加した（田中ら 2010）。一方、残留塩素濃度を一定にしてアンモニア濃度を変えた場合、アンモニア濃度が低いと塩素とアンモニアの比率が大きくなるため、トリクロロアミン生成濃度はアンモニア濃度に対して上に凸の曲線となった。このように、塩素濃度の低減化はトリクロロアミン生成抑制に効果があると考えられる。しかし、トリクロロアミン以外がカルキ臭原因物質の場合の効果については不明であるため、検討が必要である。

トリクロロアミンの低減策として、二段階塩素処理が知られ、実際の浄水場でも適用されている（重枝ら 2011）。これは、不連続点塩素処理付近となるように塩素を加え（1 回目塩素添加）、生成したジクロロアミンの分解を促進させた後に（式 1、2 等）、再び塩素を加える（2 回目塩素添加）という方法である（田中ら 2010）。このとき、ジクロロアミンの分解を進めるため、2 回目塩素添加するまでに、数時間の反応時間は必要となる（田中ら 2010；小坂ら 2014）。二段階塩素処理は、トリクロロアミン前駆物質がアンモニアのときは有効であり、臭気強度も低減するが、アミン類が前駆物質の場合は効果が認められなかったとの報告もある（Kosaka et al. 2014；施 2019）。これは、アミン類が前駆物質の場合、トリクロロアミンが生成するにはアミノ基（N-クロロアミノ基、N,N-ジクロロアミノ基）が脱離

することになるが、2 回目塩素添加するまでにこの脱離反応が起こり、生成したジクロロアミンが加水分解する必要があるためである。また、二段階塩素処理では、完全にはトリクロロアミンを分解するには至らない。ジクロロアミンが完全に加水分解する領域では、トリクロロアミンも生成しているからと推察されている。トリハロメタン生成能に対しては、二段階塩素処理による効果は認められなかったとの報告もされている (小坂ら 2014)。



## (2) 活性炭処理

遊離塩素 (Suidan et al. 1977; Giles and Danell 1983) に加え、モノクロロアミン (Bauer and Snoeyink 1973) やジクロロアミン (Bauer and Snoeyink 1973; Kim et al. 1977) が活性炭により除去できることは古くから知られていたが、近年、トリクロロアミンも除去可能であることが分かってきた (Sakuma et al. 2015; 益崎ら 2015)。これらの除去は、いずれも吸着ではなく分解であると報告されており、分解反応によりモノクロロアミンはアンモニアと塩化物イオンに (Bauer and Snoeyink 1973)、ジクロロアミン (Bauer and Snoeyink 1973) やトリクロロアミン (Sakuma et al. 2015) は窒素ガスと塩化物イオンに変換される。特にトリクロロアミンの分解については詳細に調べられており、炭素のグラフフェンシートにより構成される活性炭の母材に加え、活性炭細孔表面に存在する還元性を有する官能基により分解されると推察されている (Matsushita et al. 2017)。また、遊離塩素よりトリクロロアミンの方が分解速度が大きい (Sakuma et al. 2015; 益崎ら 2015)、活性炭を用いることにより、

遊離塩素による消毒効果を保持しつつ、トリクロロアミンを選択的に除去できるという利点がある。

活性炭の粒径はトリクロロアミンの分解除去に大きな影響を与え、50%粒径が 18.93  $\mu\text{m}$  の通常粉炭レベルの活性炭ではトリクロロアミンの大きな除去は望めないが、活性炭の粒径を小さくするにつれトリクロロアミンの除去が飛躍的に向上し、0.62  $\mu\text{m}$  以下の微粉炭では、3 mg/L の活性炭添加にて 600~1,000  $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$  のトリクロロアミンを 10 分程度の接触で 99%以上除去できたと報告されている (Matsushita et al. 2017)。また、粒状活性炭によるトリクロロアミン除去では、経年炭に比べて新炭が除去性に優れる (益崎ら 2015)。

## (3) 紫外線処理の影響

紫外線によるクロロアミン類の分解には波長依存性があり、波長 222、254、282 nm における照射量あたりの分解率を比較すると、モノクロロアミンでは 222 nm  $\approx$  254 nm > 282 nm、ジクロロアミンでは 222 nm > 254 nm > 282 nm、トリクロロアミンでは 222 nm > 254 nm  $\approx$  282 nm であったと報告されており (Li and Blatchley 2009)、物質によりいくぶん傾向が異なるが、短波長側で分解されやすいようである。そのため、250 nm より長い波長を幅広く照射する中圧水銀ランプに比べ、254 nm の単一波長である中圧水銀ランプの方が、クロロアミン類に対する照射量あたりの分解率が大きい (Soltermann et al. 2014)。

低圧水銀ランプによる分解率をクロロアミン間で比較すると、モノクロロアミンやジクロロアミンより、トリクロロアミンが分解されやすいと報告されており (Li and Blatchley 2009; Soltermann et al. 2014b; 益崎ら 2015)、中圧水銀ランプでも同様の傾向が報告されている (Soltermann et al. 2014b; Shulga et

al. 2021)。また、実浄水中のジクロロミンとトリクロロミンを低圧水銀ランプで分解処理したところ、50%除去に必要な照射線量は、それぞれ  $170 \text{ mJ/cm}^2$  と  $130 \text{ mJ/cm}^2$  であり、この値は、アメリカ環境保護庁がクリプトスポリジウムの 3-log 不活化に必要な線量である  $12 \text{ mJ/cm}^2$  より 1 桁大きかったと報告されている (益崎ら 2015)。

波長は  $254 \text{ nm}$  の単一波長である低圧水銀ランプを使用し、浄水を連続的に通水し UV 処理を行う場合、UV 処理が浄水中に含まれるトリクロロミン及びジクロロミンを  $100 \text{ mJ/cm}^2$  あたり 50%程度除去可能であることがわかった。また、浄水を UV 処理しトリクロロミン濃度を低減化することで、浄水の臭気強度が改善したことを示した。

#### (4) オゾン処理の影響 (オゾン/活性炭処理を含む)

オゾン/生物活性炭処理の 2 浄水場で、浄水プロセスでのトリクロロミン生成能を調査したところ、オゾン処理後のトリクロロミン生成能は上昇した (小坂ら 2015)。また、アンモニアをトリクロロミン前駆物質として、共存物質が存在する場合、オゾン処理前後でトリクロロミン生成能は増加した。このとき、アンモニア濃度はオゾン処理前後でほとんど変わらなかったため、トリクロロミンと反応性の高い物質がオゾン処理で分解したためと推察された。また、ポニー湖フルボ酸のトリクロロミン生成能もオゾン処理後に増加したことが報告されており (小坂ら 2015)、有機物がトリクロロミン前駆物質の場合にも同様の現象が起こる場合があると考えられた。ただし、上記の実浄水場では、トリクロロミン前駆物質が生物活性炭で除去されたため、生物活性炭処理後のトリクロロミン生成能はオゾン処理前と同程度あるいは

それ以下に低下した (小坂ら 2015)。

排水機場の試料を用いて、オゾン処理による有機クロロミン前駆物質の低減効果を見たところ、モノクロロミン様物質に対しては効果が認められたが、40%程度の減少であった (清宮ら 2017)。アミン類はオゾンとの反応性が高い物質もあるため、どの物質に対して有効かについてはより検討が望まれる。また、アンモニアを含め、アミン類によっては生分解性が高い物質もあるため、オゾン処理では生物活性炭による処理効果も合わせて評価する必要がある。

#### (5) イオン交換

アンモニウムイオンの除去には、陽イオン交換が適用可能である。アンモニウムイオンが  $100 \mu\text{g/L}$  の場合、イオン交換樹脂等によるイオン交換により 80%以上の除去率が期待できるが、完全にアンモニウムイオンを除去することは困難であることも示されている (佐藤ら 2009)。また、陽イオン交換に加えて、陰イオン交換を用いることで特に酸化処理を組み合わせる場合にカルキ臭生成能が低減することも知られている (Echigo et al. 2014)。これは、アンモニウムイオン以外の前駆体が酸化分解されること、さらにはイオン交換で除去されることによるものと考えられる。

### 3.2 アミン類の塩素処理により生成するカルキ臭原因物質の特性と二段階塩素処理による制御性

#### 3.2.1 塩素処理および高濃度塩素処理試料の GC/MS による塩素処理生成物の構造推定

以下の解析では、アンモニウムイオンの塩素処理試料 (すなわちトリクロロミン) やブランク試料では検出されないピークを各アミン類に由来する生成物と判断し

た。

メチルアミンを塩素処理した際のトータルイオンクロマトグラムを図 8 に示す。保持時間 0.6 分付近にメチルアミンに特異なピーク A が確認できる。このピーク A の質量電荷比の分布図と主要な質量電荷比における検出器のシグナル強度を図 9 にまとめる。

メチルアミンのアミノ基の水素が塩素に置換した *N,N*-ジクロロ-*N*-メチルアミン ( $\text{CH}_3\text{-NCl}_2$ , DCMA) の質量数である 99, 101, 103 および H が一つ脱離した  $m/z=98, 100, 102$  のシグナルが確認できる。また、質量数 99 から Cl が一つ脱離した  $m/z=64$  や、そこからさらに H が 1 つまたは 2 つ脱離した  $m/z=62, 63$  が確認できる。また、 $\text{CH}_3$  が脱離した  $m/z=84, 86$  も確認できる。加えて、塩素の同位体  $^{35}\text{C}$  と  $^{37}\text{C}$  の存在比を 3:1 とすると質量数 99, 101, 103 の存在比は理論的に 9:6:1 になるが、 $m/z=99, 101, 103$  のシグナル強度の比は 9.4:6.1:1 となり理論値とおおよそ一致する。以上の結果から、ピーク A の生成物は DCMA であると推測した。また、還元後のクロマトグラムにおいてピーク A が確認できなかったため、ピーク A の生成物は還元性をもつ物質であることもわかった。

一級アミンであるエチルアミンについても同様に *N,N*-ジクロロ-*N*-エチルアミンが生成すると推定された。このピークも還元剤の添加により消失した。

一級アミンであるシクロヘキシルアミンを塩素処理した際のトータルイオンクロマトグラムでは、トリクロラミンのピークと異なるピークを確認することができなかった。このため、塩素処理前のシクロヘキシルアミンの濃度を 10 倍にし、GC/MS の設定最高温度を  $60^\circ\text{C}$  から  $200^\circ\text{C}$  へと引き上げ、再度クロマトグラムを確認した。このクロマトグラムから、保持時間 4.5 分

付近と 4.8 分付近の 2 か所で特異なピークが 2 つ確認できた。後者のピークは  $m/z$  の構成から *N,N*-ジクロロ-シクロヘキシルアミンであると推測された。また、なお還元剤との接触によりこれら 2 つのピークは消失した。

二級アミンであるピペラジンを塩素処理した際のトータルイオンクロマトグラム上には保持時間 6 分付近で特異なピークが確認でき、 $m/z=98, 100$  から、塩素原子の存在が示唆されるが構造の推定には至らなかった。なおこのピークも還元剤の添加により消失した。

*N*-メチルピペリジンについては高濃度条件にて塩素処理を行った。得られたクロマトグラムから特異なピーク B と C を、還元剤を添加した場合のクロマトグラムから特異なピーク D をそれぞれ確認した。ピーク B はメチルアミンのピーク A と同様、保持時間 0.6 分付近で確認された。また、ピーク A, B の  $m/z$  の分布をそれぞれ比較すると、どちらも  $m/z=98, 99, 100, 101, 102, 103$  が確認でき、それぞれのシグナル強度の比も類似している。また二つに共通して  $m/z=62, 63, 64$  のピークを確認することができる。このことから、*N*-メチルピペリジンからも DCMA が生成していると考えられる。また、同じ生成物であれば生成物のピーク面積と内部標準溶液のピーク面積の比を考えることで生成量の比較をすることができる。メチルアミンと比較すると *N*-メチルピペリジンから生成される DCMA の生成量は約 8%であった。ピーク C は保持時間 3 分付近で確認できる。 $m/z=118$  を確認することができたが、塩素の同位体を示唆するピークが確認できないため、塩素原子を含まない物質であると推測できるが、造推定には至らなかった。ピーク D は還元されないこととマススペクトルから、クロロホルムと推定された。

三級アミンである *N,N*-ジメチルアニリンを塩素処理した場合も、マススペクトルからメチルアミンや *N*-メチルピペリジンと同様にメチルジクロロアミンが生成していると判断された。メチルアミンと比較すると、*N,N*-ジメチルアニリンから生成される DCMA の生成量は約 15%であった。

3,5-ジメチルピラゾールについては濃度を 10 倍にして塩素処理を行った。得られたクロマトグラムから特異なピークを確認した。 $m/z=164, 166, 168$  のシグナルが確認でき、これは 3,5-ジメチルピラゾールの水素原子が二つの塩素原子に置換してできる物質の分子量と一致した。

以上の結果から、一級アミンであるメチルアミン、エチルアミン、シクロヘキシルアミンの主要生成物のうちの一つはそれぞれ、アミノ基の水素が塩素に置換したジクロロ体であると推測した。塩素処理を行った場合にトリクロラミン濃度に比較して臭気強度が大きくなる物質から生成した生成物であること、窒素化合物であり、還元性があり、揮発性があることから、このジクロロ体はカルキ臭原因物質である可能性が高い。また、一級アミンであるメチルアミンだけでなく、三級アミンである *N*-メチルアミンおよび *N,N*-ジメチルアミンからもメチルジクロロアミンが生成していることが確認できた。なお、*N*-メチルピペリジン、*N,N*-ジメチルアニリン、3,5-ジメチルピラゾールから、クロロホルムと推測できる還元性のない生成物が生成していた。

### 3.2.2 DPD 法による生成物の評価

DPD 法による結合塩素としての測定結果を表 13 に示す。左の遊離塩素濃度は DPD 吸光度法で求めたものであり、右の遊離塩素濃度は結合塩素濃度を求める際に算出したもので、単位はどちらも(mg-Cl<sub>2</sub>/L) で

ある。メチルアミン、エチルアミン、シクロヘキシルアミン、ピペラジンにおいて、ジクロラミンとして検出される濃度が著しく大きいことがわかった。塩素処理実験、高濃度塩素処理実験、一級アミンであるメチルアミン、エチルアミン、シクロヘキシルアミンの三物質からジクロロ体が生成していると推測したが、もしこれらの推測が正しければ、一級アミンを塩素処理した試料のジクロラミン(NHCl<sub>2</sub>)濃度が高いことが予想される。モル濃度換算するとメチルアミンから 11 μM、エチルアミンからは 7.5 μM、シクロヘキシルアミンからは 4.9 μM のジクロラミンが生成しており、各物質の初期濃度が 5 μM であることを考えるとオーダーが一致しておりほとんどがジクロロ体に変化していると考えられる。以上よりメチルアミン、エチルアミン、シクロヘキシルアミンを塩素処理することで生成する生成物はジクロロ体であり、各物質のほとんどがジクロロ体へと変化していることから、カルキ臭の原因がこれらのジクロロ体である可能性が高い。

### 3.2.3 2 段階塩素処理によるアミン類の塩素処理生成物の制御

アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、ピペラジン、*N,N*-ジメチルアニリンの 5 物質を対象に、通常塩素処理をした場合と、2 段階塩素処理をした場合のトリクロラミンおよび各生成物の生成量の変化についてまとめたものを表 14 に示す。メチルアミンを塩素処理した際に生成したトリクロラミン生成量を基準を 100 として、各トリクロラミン生成量を計算している。アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、ピペラジン、*N,N*-ジメチルアニリンそれぞれから生成したトリクロラミンに対して、2 段階塩素処理による減少効果が有効であり対象化合物によらずトリクロラミンに

対して有効であることが確認できた。一方、3.2.1 で述べた DCMA 等ジクロロ体には効果がない場合が多かった。

### 3.3 原水・浄水に含まれるアミン類の GC/MS 法による測定

#### 3.3.1 GC/MS によるアミン類の測定結果

千葉県企業局の各浄水場の浄水（ちば野菊の里浄水場、栗山浄水場、柏井浄水場西側、柏井浄水場東側、北総浄水場、福増浄水場の 6 浄水）を対象に、2021 年 12 月～2022 年 3 月までの間に 4 回アミン類を測定したところ、メチルアミン、エチルアミン・ジメチルアミンについて各浄水から検出された。測定結果の平均を表 15 に示す。

各浄水場の浄水は、水源が異なることや、処理方法が異なることから、少なくとも千葉県企業局においては、浄水中にアミン類が普遍的に存在していると考えられた。小坂ら(2021)の報告に基づきアミン類の浄水臭気強度への寄与を推定すると、メチルアミン（全データ平均で 0.7 µg/L）が 1.5、エチルアミン・ジメチルアミン（全データ平均で 2.0 µg/L）はエチルアミンとすると 3.6、ジメチルアミンとすると 0.2 と計算された。

同様に、各アミン類濃度を臭気強度が等価になるアンモニア濃度として換算すると、メチルアミンが 1.4 µg/L、エチルアミン・ジメチルアミンはエチルアミンとすると 4.7 µg/L、ジメチルアミンとすると 0.3 µg/L となった。千葉県企業局の原水中のアンモニア濃度（2020 年度平均）は、江戸川で 50 µg/L、利根川で 80 µg/L、印旛沼で 60 µg/L、高滝ダムで 70 µg/L であることから、アミン類の浄水臭気強度への寄与はアンモニアに比べると低いと考えられた。

#### 3.3.2 新たな分析法によるエチルアミン・ジメチルアミンの分別定量

上述の通り、エチルアミン・ジメチルア

ミンについては、エチルアミンかジメチルアミンかで臭気への寄与が大きく異なることから、新たな分析法による分別定量を試みた。アミン類の蛍光誘導体化 HPLC 法では、一級アミン類のみ誘導体化し分析する方法がいくつかある。今回、フルオレスカミンを用いて蛍光誘導体化 HPLC 法によるエチルアミンの分析を試みた。

エチルアミンについて久保田ら(2019)の方法を参考に、以下の通り、フルオレスカミンにより蛍光誘導体化して、HPLC により分析した。試料水試料水 20 mL に酢酸緩衝液（pH 4.0）2 mL、0.2%フルオレスカミンアセトン溶液 4 mL を添加し 20 °C で 2 時間静置しアミン類を誘導体化した。誘導体化後に塩化ナトリウム 7g、1N 塩酸 1 mL を添加し C18 固相カラムで濃縮し、2 mL のメタノールで抽出して測定試料とした。

本分析法による定量範囲を検討するため、標準試料を表 16 の条件にて分析したところ、エチルアミンは 1 mg/L 程度が限界であり、今回目的とする感度を得ることはできなかった。今後より感度の高い手法による測定を検討する必要があると判断された。

### 3.4 臭気物質の浄水処理性に関する調査

#### 3.4.1 フェノール類

粉末活性炭処理の結果を図 10 に、高度浄水処理の結果を図 11 に示す。フェノール、クロロフェノール及びブロモフェノールのいずれにおいても、粉末活性炭、高度浄水処理共に処理性は良好であった。粉末活性炭処理では注入率 25 mg/L でどの物質も、概ね 100%除去された。また、フェノールよりもクロロフェノール、ブロモフェノールの方が若干除去性が高い傾向があった。高度浄水処理では、全ての物質がオゾン処理で 100%除去された。

### 3.4.2 1級アミン（シクロヘキシルアミン）

粉末活性炭処理の結果を図 12、高度浄水処理の結果を図 13 に示す。臭気前駆物質であるシクロヘキシルアミンは粉末活性炭処理では殆ど除去できなかった。一方、高度浄水処理でもオゾン処理では殆ど除去されなかったが、新炭及び経年炭では7割以上除去された。臭気物質である *N,N*-ジクロロシクロヘキシルアミンは前駆物質よりも処理性が良く、粉末活性炭処理では注入率 25 mg/L で 100%除去された。また、高度浄水処理においても、オゾン処理で 100%除去された。*N,N*-ジクロロシクロヘキシルアミンは 1~5 µg/L 程度でも臭気を感じるため、水源水質事故の際、原水のシクロヘキシルアミン濃度が 10 µg/L 以上となった場合は、高度浄水処理を行う場合でも、前塩素注入により *N,N*-ジクロロシクロヘキシルアミンへ変換し、処理を行う方が効果的と考えられた。

### 3.4.3 その他（トリハロゲン化アニソール類）

トリクロロアニソール及びトリクロロアニソール（図 14）は食品科学分野においては代表的なかび臭原因物質であり、木材の防腐剤等で使用される 2,4,6-トリクロロフェノールや 2,4,6-トリプロモフェノールにかび等の微生物が作用することで生成する。これらは塩素処理により生成する物質ではないが、今回、併せて調査を実施した。結果を図 15 及び図 16 に示す。トリクロロアニソールの処理性は良好で、粉末活性炭処理では注入率 5 mg/L でほぼ 100%除去可能であった。また、高度浄水処理ではオゾン処理では 5 割程度しか除去できなかったが、新炭及び経年炭処理後は水温に関わらずほぼ 100%除去された。

## D. 結論

1. 新潟市の 2 つの浄水場にて TPN と臭気強度の関係を調べたところ、TPN が低い場合は、臭気強度が 70 を超えるような高い臭気が観察されることはなく、TPN をカルキ臭の管理に用いることができる可能性が示された。
2. GC/MS 解析と標準品を用いた GC/O により、水道原水を塩素処理することにより生成されたベンズアルデヒドは、塩素処理水のカルキ臭に寄与していたことが示された。
3. アンケート調査により、水道事業者では、臭気と臭気強度のいずれも塩素臭以外の臭気を対象としていたが、臭気の場合は残留塩素を消去せずに、臭気強度の場合は消去していると事業者と消去していない事業者があった。臭気強度について、残留塩素を消去していない事業者では、臭気の場合と同様に検査員の経験を基に評価が行われていた。一方、残留塩素を消去している事業者では、臭気強度の評価に際し、塩素臭の影響は無いと考えられるが、塩素処理によって生成した臭気のうち、用いた還元剤によって消失されない臭気があった場合には臭気強度に含まれていると推察された。
4. 文献調査により、一部のカルキ臭原因物質は質量分析計、比色法等により分析可能であり、また、TPN といった総合指標も提案されていることがわかった。また、カルキ臭原因物質やカルキ臭前駆物質の低減策として、活性炭処理、オゾン処理、紫外線処理、イオン交換処理が検討され、原因物質と前駆物質の両方に有効な場合、一方に有効な場合があった。一部のカルキ臭原因物質は、塩素処理条件の変更によっても低減可能であった。

5. 一級アミンであるメチルアミン、エチルアミン、シクロヘキシルアミンのほとんどがジクロロ体へと変化していることがわかった。物質のほとんどがジクロロ体へと変化していることから、これらのジクロロ体がカルキ臭原因物質原因物質である可能性が高い。三級アミンである *N*-メチルピペリジンと *N,N*-ジメチルアニリンそれぞれを塩素処理した生成物から、DCMA とみられる物質の生成を確認した。生成量はメチルアミンに比較して少ないものの、三級アミンからジクロロ体の生成を確認できたことは、三級アミンと塩素の反応経路を解明するための手がかりになると期待される。今回対象とした窒素化合物については、トリクロラミン生成量の低減に対して2段階塩素処理が有効であることが確認できた。また、メチルアミン、エチルアミン、*N,N*-ジメチルアニリンそれぞれを塩素処理した際に生成されるジクロロ体の生成量の低減に対しては、2段階塩素処理の効果が小さいことがわかった。
6. 千葉県企業局の各浄水場浄水に含まれるアミン類を誘導体化 GC/MS 法により分析したところ、メチルアミン、エチルアミン・ジメチルアミンが検出された。検出されたアミン類は、水源、処理方法によらず各浄水場の浄水から検出されたことから、千葉県企業局においては浄水中にアミン類が普遍的に存在していると考えられた。アミン類による浄水臭気強度への寄与を推定したところ、メチルアミンは1.5程度であった。エチルアミン・ジメチルアミンは、臭気強度への寄与がエチルアミンであれば3.6、ジメチルアミンであれば0.2と物質により大きく異なる

結果となった。

7. 臭気物質の浄水処理性を室内実験で調べたところ、フェノール類とトリハロゲン化アニソール類は、オゾン-活性炭処理によりほぼ完全な除去が期待できたのに対し、臭気前駆物質であるシクロヘキシルアミンは70%~程度の除去に留まった。一方、シクロヘキシルアミンから塩素との反応で生成される臭気物質である *N,N*-ジクロロシクロヘキシルアミンは、粉末活性炭、あるいはオゾン処理でほぼ完全に除去できた。よって、水源水質事故により、原水のシクロヘキシルアミン濃度が高くなった場合には、高度浄水処理を行う場合でも、前塩素注入により *N,N*-ジクロロシクロヘキシルアミンへ変換し、処理を行うことが効果的であると考えられた。

## E. 参考文献

- Bauer, R. C. and Snoeyink, V. L (1973) Reactions of chloramines with active carbon, *Journal of the Water Pollution Control Federation*, **45**, 2290–2301.
- Bridgewater, L. (ed.) (2012) Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater 21th edition. APHA, AWWA, and WEF.
- Brosillon, S., Lemasle, M., Renault, E., Tozza, D., Heim, V. and Laplanche, A (2009) Analysis and occurrence of odorous disinfection by-products from chlorination of amino acids in three different drinking water treatment plants and corresponding distribution networks, *Chemosphere*, **77**, 1035–1042.
- Echigo, S., Itoh, S., Ishihara, S., Aoki, Y. and Hisamoto, Y. (2014) Reduction of chlorinous odor by the combination of oxidation and

- ion-exchange treatments, *Water Supply: Res. Technol.-AQUA*, **63**(2), 106–113.
- Guo, Y., Yang, Q., Xu, J., Bai, X., Han, Q., Nie, J., Zhang, L., Li, H., Gao, H., Zhou, W. F. and Li, J. (2021) Formation of organic chloramines during chlorination of 18 compounds, *Water Res.*, **204**, 117570.
- How, Z. T., Busetti, F., Linge, K. L., Kristiana, I., Joll, C. A. and Charrois, J. W. A. (2014) Analysis of free amino acids in natural waters using liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, **1370**, 135–146.
- How, Z. T., Linge, K. L., Busetti, F. and Joll, C. A. (2016) Organic chloramines in drinking water: An assessment of formation, stability, reactivity and risk, *Water Res.*, **93**, 65–73.
- Hu, W., Lauritsen, F. R. and Allard, S. (2021) Identification and quantification of chloramines, bromamines and bromochloramine by Membrane Introduction Mass Spectrometry (MIMS), *Sci. Total Environ.*, **751**, 142303.
- Giles, M. A. and Danell, R. (1983) Water dechlorination by activated carbon, ultraviolet radiation and sodium sulphite—a comparison of treatment systems suitable for fish culture, *Water Res.*, **17**, 667–676.
- Kim, B. R., Schmitz, R. A., Snoeyink, V. L. and Tauxe, G. W. (1977) Analysis of models for dichloramine removal by activated carbon in batch and packed-bed reactors using quasilinearization and orthogonal collocation method, *Water Res.*, **12**, 317–326.
- Kosaka, K., Kobashigawa, N., Nakamura, R., Asami, M., Echigo, S. and Akiba, M. (2014) Control of trichloramine formation by two-step chlorination in water purification processes, *Water Sci. Technol. Water Supply*, **14**, 650–656.
- Kosaka, K., Seki, K., Kimura, N., Kobayashi, Y. and Asami, M. (2010) Determination of trichloramine in drinking water using head space gas chromatography/mass spectrometry, *Water Sci. Technol.: Water Supply*, **10**, 23–29.
- Lee, W. and Westerhoff, P. (2009) Formation of organic chloramines during water disinfection – chlorination versus chloramination, *Water Res.*, **43**, 2233–2239.
- Li, J. and Blatchley III, E. R. (2009) UV photodegradation of inorganic Chloramines, *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 60–65.
- Matsushita, T., Matsui, Y., Ikekame, S., Sakuma M. and Shirasaki, N. (2017) Trichloramine removal with activated carbon is governed by two reductive reactions: a theoretical approach with diffusion-reaction models, *Environ. Sci. Technol.*, **51**, 4541–4548.
- Sakuma, M., Matsushita, T., Matsui, Y., Aki, T., Isaka, M. and Shirasaki, N. (2015) Mechanisms of trichloramine removal with activated carbon: Stoichiometric analysis with isotopically labelled trichloramine and theoretical analysis with a diffusion-reaction model, *Water Res.*, **68**, 839–848.
- Shang, C. and Blatchley, III E. R. (1999) Differentiation and quantification of free chlorine and inorganic chloramines in aqueous solution by MIMS. *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 2218–2223.
- Shulga, I., Devi, P. and Dalai, A. K. (2021) Photodecay of inorganic chloramines and disinfection by-products in synthetic and brine solution using UV irradiation, *J. Water Process Eng.*, **40**, 101807.
- Soltermann, F., Widler, T., Canonica, S. and von Gunten, U. (2014a) Comparison of a novel extraction-based colorimetric (ABTS) method with membrane introduction mass

- spectrometry (MIMS): Trichloramine dynamics in pool water, *Water Res.*, **58**, 258–268.
- Soltermann, F., Widler, T., Canonica, S. and von Gunten, U. (2014b) Photolysis of inorganic chloramines and efficiency of trichloramine abatement by UV treatment of swimming pool water, *Water Res.*, **56**, 280–291.
- Suidan, M. T., Snoeyink, V. L. and Schmitz, R. (1977) A. Reduction of aqueous free chlorine with granular activated carbon—pH and temperature effects, *Environ. Sci. Technol.*, **11**, 785–789.
- Yue, E., Yang, Q., Guo, Y., Lian, L., Li, J. and Blatchley III, E.R. (2019) CH<sub>3</sub>NCl<sub>2</sub> formation from chlorination of carbamate insecticides, *Environ. Sci. Technol.*, **53**, 13098–13106.
- Zhang, H., Ren, S., Yu, J. and Yang, M. (2012) Occurrence of selected aliphatic amines in source water of major cities in China, *J. Environ. Sci.*, **24**, 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.
- 久保田晶子, 藤井良昭, 加賀岳朗, 西村一彦, 上野健一 (2019) フルオレスカミン誘導体化 HPLC 法による食品中の不揮発性アミン類分析法, *食品衛生学雑誌*, **60**(3), 61–67.
- 小坂浩司, 福田圭佑, 浅見真理, 越後信哉, 秋葉道宏 (2014) トリクロロミン生成能におよぼす 2 段階塩素処理条件の影響, *土木学会論文集 G (環境)*, **70**(7), III\_9–III\_16.
- 小坂浩司, 福田圭佑, 中村怜奈, 浅見真理, 越後信哉, 秋葉道宏 (2015) トリクロロミン生成能におよぼすオゾン処理の影響, *土木学会論文集 G (環境)*, **71** (7), III\_361–III\_369.
- 小坂浩司, 施昊, 松本創, 越後信哉, 伊藤禎彦 (2021) 塩素処理による含窒素化合物由来のカルキ臭生成特性, *土木学会論文集 G (環境)*, **77** (7), III\_261–III\_268.
- 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 (2009) 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.
- 佐藤尚行, 越後信哉, 伊藤禎彦, 小坂浩司 (2011) 塩素処理水の臭気に対するカルキ臭原因物質の寄与, *土木学会論文集 G (環境)*, **67** (7), III\_41–III\_49.
- 重枝孝明, 橋本英樹, 山腰修蔵, 拝島崇 (2011) 平成 21 年度冬期の東京都水道局朝霞浄水場高度浄水処理系のトリクロロミン対策, 第 62 回全国水道研究発表会講演集, 616–617.
- 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*, **998**, 2–12.
- 施昊 (2019) 全揮発性窒素の水道水のカルキ臭原因物質の指標としての妥当性評価, 京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻修士論文.
- 田中利昭, 増子敦, 尾崎勝, 佐藤親房 (2010) クロロミン類生成に関する新たな知見と浄水処理での低減化への適用, *水道協会雑誌*, **909**, 2–12.
- (公社) 日本水道協会 (2021) 上水試験方法 2020 年版, (公社) 日本水道協会, 東京.
- 久本祐資, 中村怜奈, 小坂浩司, 越後信哉, 大河内由美子, 浅見真理, 伊藤禎彦 (2011) 水道原水中のアミノ酸の存在実態, *土木学会論文集 G (環境)*, **67**, III\_23–III\_30.
- 益崎大輔, 田中航也, 平林達也 (2015) 浄水中の塩素臭低減化技術—粒状炭・低圧

紫外線処理によるトリクロロアミンの分解—, *水道協会雑誌*, **84**(4), 2-13.

松井佳彦 (2021) 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2年度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)総括研究報告書.

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

- 1) 小坂浩司, 施昊, 松本創, 越後信哉, 伊藤禎彦 (2021) 塩素処理による含窒素化合物由来のカルキ臭生成特性, *土木学会論文集 G (環境)*, **58**, III\_261-III\_268.

#### 2. 学会発表

なし

#### 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. 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 (%) (松井, 2021)

	GC保持時間, min		臭気的印象	A	B	C	D	E	F	G	H	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	33	8	17	8	0	8	0	10
#4	5.3	5.4	ビニール	42	8	0	0	0	25	25	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	25	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	25	0	0	0	0	8	8	5
#10	9.2	9.5	マジック・シンナー	50	33	25	50	33	17	0	25	29
#11	9.8	9.9	ゴム	0	0	0	0	0	25	25	0	6
#12	10.4	10.5	鉄・血	8	0	8	8	8	17	25	25	13
#13	10.8	10.9	雑巾	25	0	0	8	17	0	0	17	8
#14	11.4	11.5	牛乳	25	0	0	0	8	42	25	0	13
#15	12.1	12.1	微弱	8	0	0	0	0	0	25	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	33	8	0	8	25	42	67	25	26
#18	14.3	14.4	微弱	17	0	0	25	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	25	0	17	0	0	8	8	8
#23	19.1	19.2	微弱/甘い	17	8	0	0	25	8	0	0	7
#24	20.2	20.3	微弱	25	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

表 2 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 °C (10 °C/min)-290 °C (5 min)
イオン源温度	230 °C

表 3. 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
- ※ 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いため、昨年度と同様に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）として評価した。

表 4. 調査対象物質

区分	調査物質		臭気の種類	添加濃度
	前駆物質	塩素処理生成物		
フェノール類	フェノール	クロロフェノール、ブロモフェノール (2-, 4-) ジクロロフェノール、ジブロモフェノール (2,4-, 2,6-) トリクロロフェノール、トリブロモフェノール (2,4,6-)	溶剤臭	0.05 mg/L
1級アミン類	シクロヘキシルアミン	<i>N,N</i> -ジクロロシクロヘキシルアミン	消毒臭 (玉ねぎ臭)	1 mg/L (前駆物質) 0.1 mg/L (生成物)
その他	—	トリクロロアニソール、トリブロモアニソール (2,4,6-)	かび臭	100 ng/L

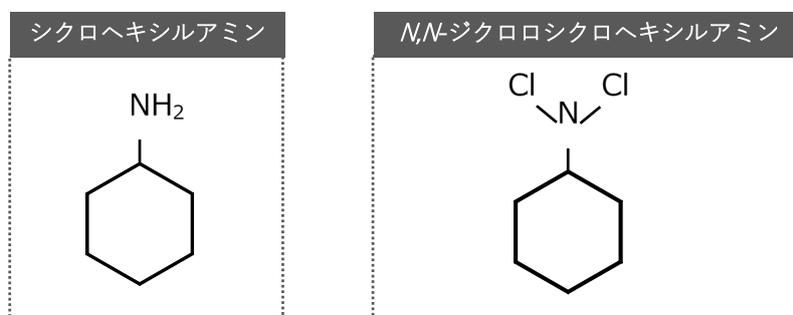


図 1. 本研究で用いた 1 級アミン類の構造図

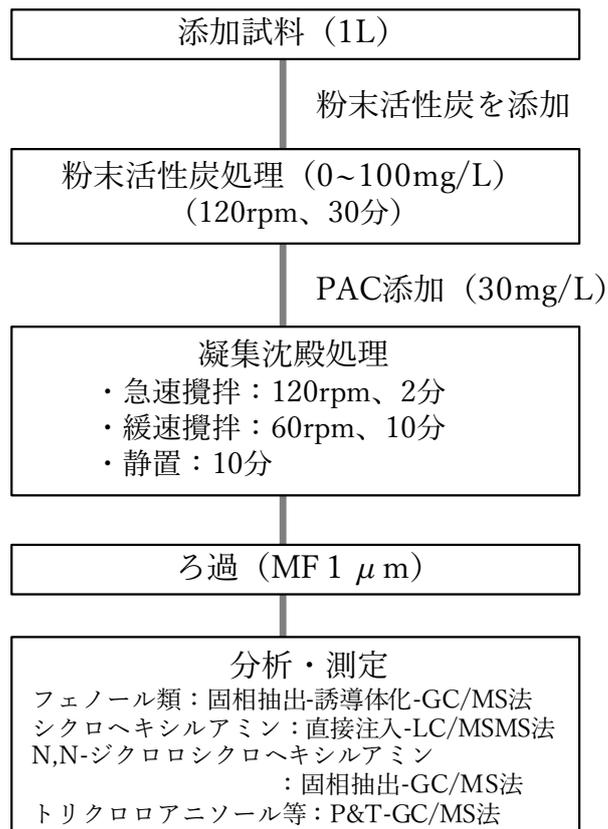


図 2. 粉末活性炭処理の調査フロー

表 5. 10 mg/L の *N,N*-ジクロロシクロヘキシルアミン溶液の調製方法

- (1) 東京都水道局浄水場沈殿水 1 L に残留塩素濃度が 15 mg/L になるように次亜塩素酸ナトリウム溶液を添加
- (2) (1)の溶液にシクロヘキシルアミン 10 mg を添加し、攪拌後、密栓をして室温にて 1 時間静置



図 3. 小型高度浄水処置装置

表 6. 高度浄水処理の調査方法

オゾン処理	オゾン注入率 1 mg/L 向流三段方式、接触 12 分、滞留 10 分
BAC 処理	新炭と経年炭（4 年使用炭）の 2 タイプ SV4
水温条件	高水温と低水温の 2 段階

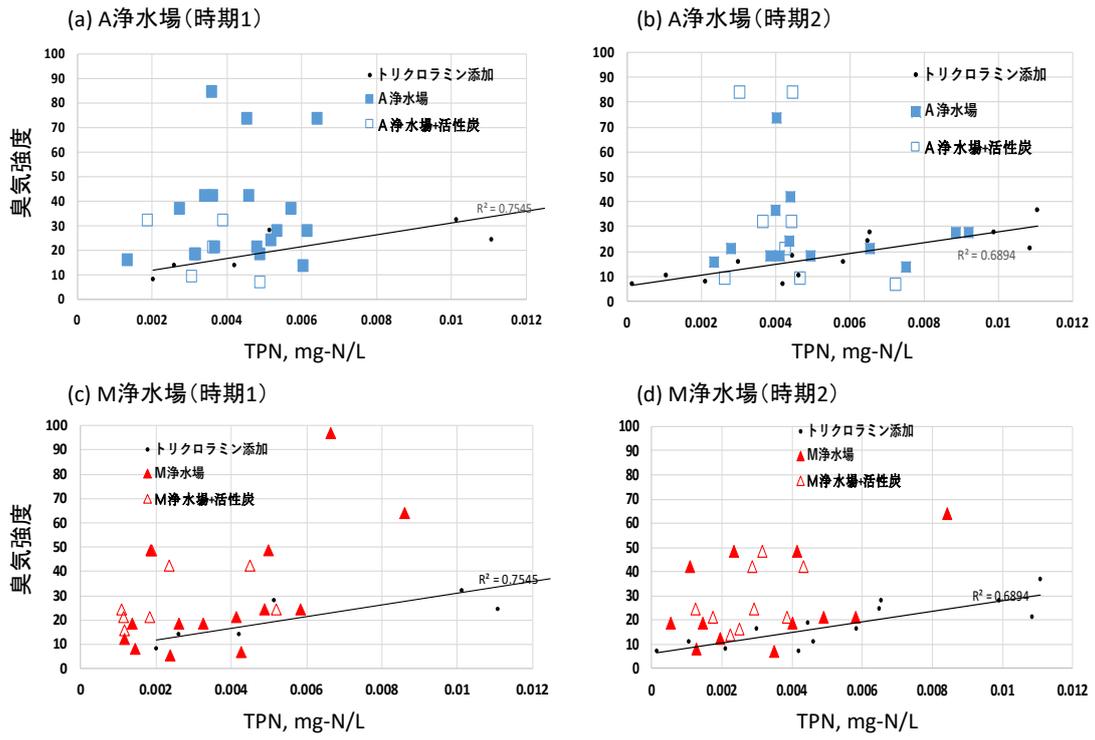


図4. 新潟市の水道水におけるTPNと臭気強度の関係

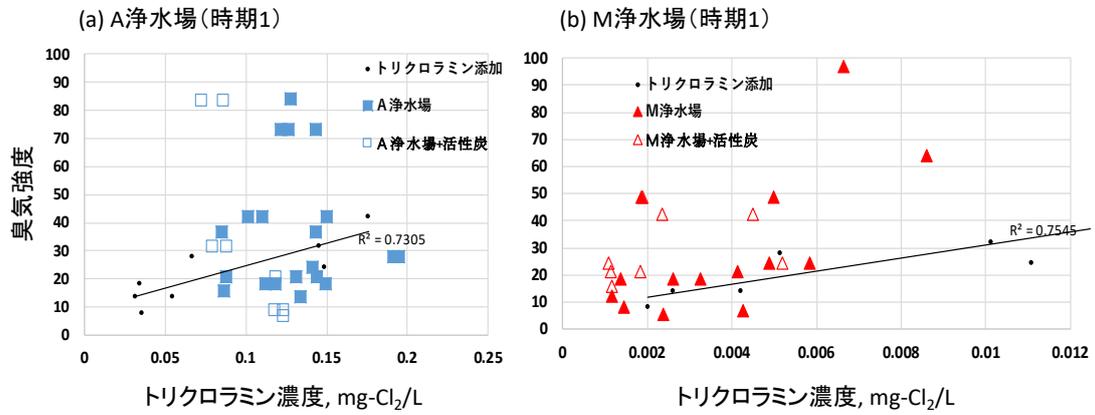


図5. 新潟市の水道水におけるトリクロロミンと臭気強度の関係

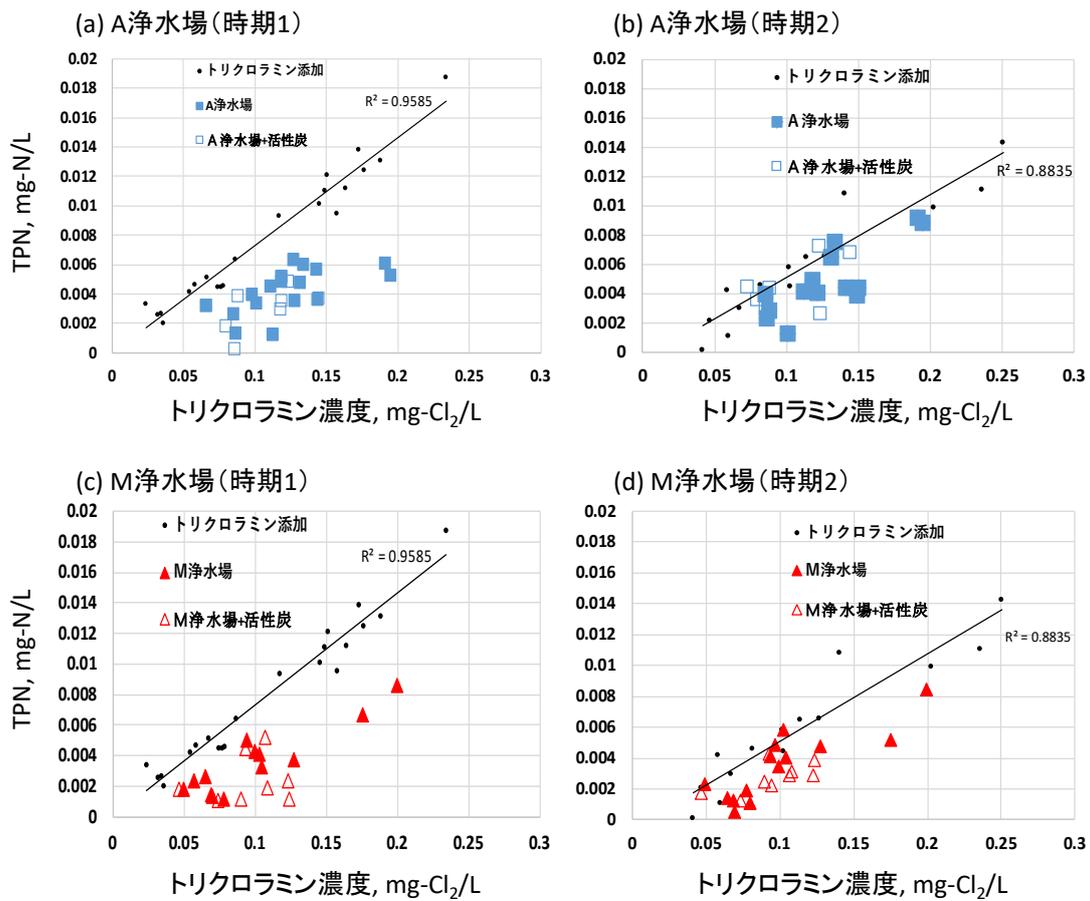


図 6. 新潟市の水道水におけるトリクロロミンと TPN の関係

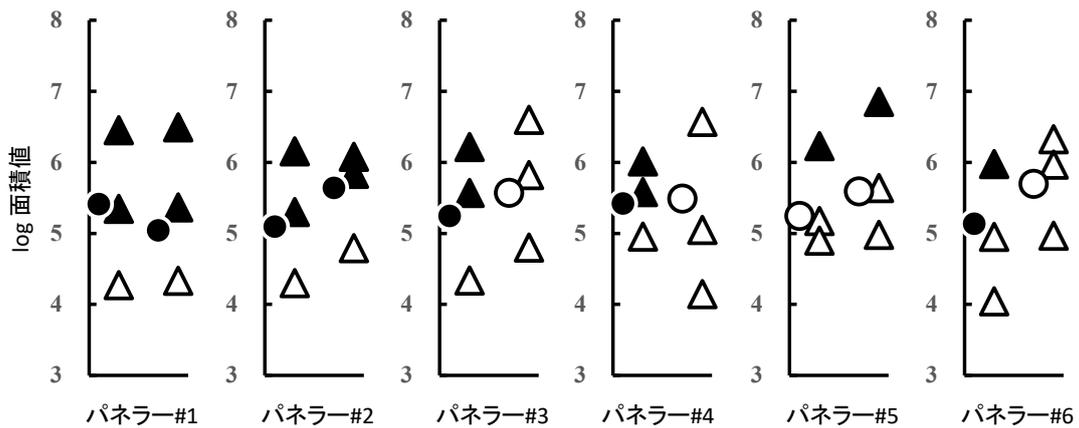


図 7. 臭気#10 (GC 保持時間 9.2~9.5 min) とベンズアルデヒド標準品との臭気感知の比較  
 塩素処理試料 臭気感知あり● なし○, 標準品 臭気感知あり▲ なし△

表 7. 臭気の検査で無臭味水として、何を用いていますか

超純水	11
超純水+活性炭	3
超純水+沸騰・冷却	1
水道水+活性炭カラム（浄水器含）	4

表 8. 臭気の検査での加温温度は何度ですか

40～50 °C	7
45 °C	5
47 °C	1
48 °C	1
50 °C	5

表 9. 臭気の検査で塩素臭以外の臭気を、どのように判別して評価していますか

経験（残塩消去剤添加比較無し）	10
経験（残塩消去剤添加比較有り）	5
経験（必要に応じて残塩消去剤添加比較有り）	4

表 10. 臭気強度の検査で残留塩素は消去していますか

常にしている	10
している場合としていない場合がある	4
していない	5

表 11. 臭気強度の検査で残留塩素を常に消去している場合、残留塩素の消去剤は何を用いていますか

アスコルビン酸ナトリウム	13
残塩 1 mg に対して 0.01~0.02 g	5
100~200 mg/L	2
20~50 mg/L	2
数 mg/L	3
数かけら/100 mL	1
亜硫酸ナトリウム	1
100~200 mg/L	1

表 12. 臭気強度の検査で残留塩素を消去する場合としない場合があるとき、その判断は、どのように行っていますか

カルキ臭の強弱	2
カルキ臭以外の臭気の有無	1
検査員の経験	1

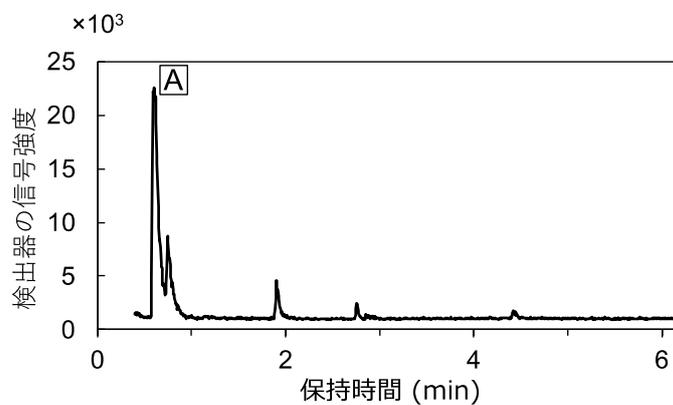


図 8. メチルアミンの塩素処理生成物トータルイオンクロマトグラム

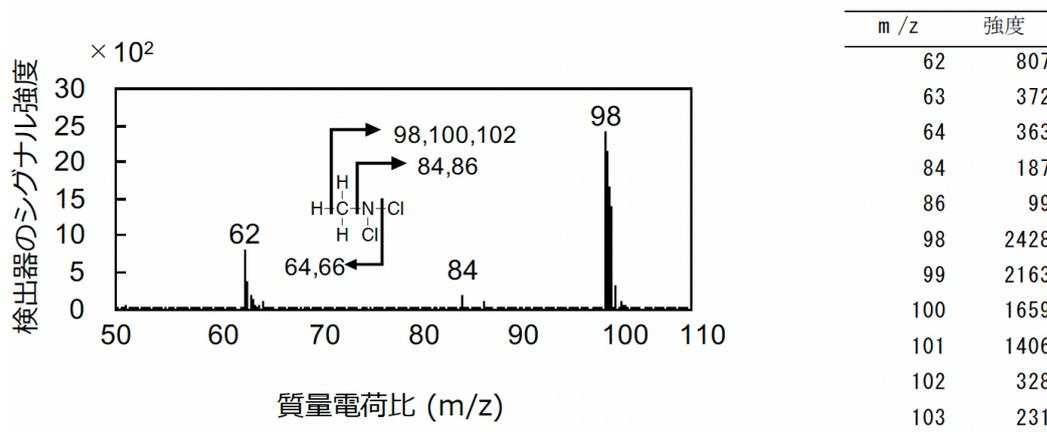


図 9. ピーク A のマススペクトルと主要な質量電荷比におけるシグナル強度

表 13. 反応後の結合塩素濃度

	遊離塩素		モノクロラミン ジクロラミン		
	吸光(mg-Cl <sub>2</sub> /L)	滴定(mg-Cl <sub>2</sub> /L)	滴定(mg-Cl <sub>2</sub> /L)	滴定(mg-Cl <sub>2</sub> /L)	
アンモニウムイオン		1.1	0.96	0.03	0.12
メチルアミン		0.9	0.81	0.05	0.75
エチルアミン		0.9	0.76	0.03	0.53
シクロヘキシルアミン		1.0	0.88	0.03	0.35
ピペラジン		1.1	0.94	0.13	0.84
グアニジン		1.1	0.95	0.02	0.09
N-メチルピペラジン		1.2	1.11	0.12	0.04
N,N-ジメチルアニリン		1.1	1.13	0.09	0.16
3,5-ジメチルピラゾール		1.1	1.15	0.26	0.06

表 14. 2段階塩素処理によるアミン類の塩素処理生成物の変化

		NCl <sub>3</sub> 生成量 (m/z=51±0.4)	
アンモニア	通常塩素処理	100	
	2段階塩素処理	51.4	
(m/z=98±0.4)生成量			
メチルアミン	通常塩素処理	70.3	100
	2段階塩素処理	9.6	98.5
(m/z=51±0.4)生成量			
エチルアミン	通常塩素処理	59.0	100
	2段階塩素処理	2.2	79.9
(m/z=98±0.4)生成量			
ピペラジン	通常塩素処理	55.0	100
	2段階塩素処理	12.4	46.4
(m/z=98±0.4)生成量			
N,N-ジメチルアニリン	通常塩素処理	10.4	100
	2段階塩素処理	0	89.8

表 15. 各浄水場の水源・処理方法と浄水中アミン類の検出状況

単位 μg/L

	野菊	栗山	柏井東側	柏井西側	北総	福増
水源	江戸川		印旛沼	利根川		高滝ダム
処理法	高度	通常	高度	通常	通常	高度
メチルアミン	0.7	0.9	0.7	0.8	0.9	0.4
エチルアミン・ジメチルアミン	2.5	2	1.6	2.1	2.3	1.6

※ 記載のないアミン類は定量下限値 (0.2 μg/L) 未満

表 16. HPLC の分析条件

分析機器	LC-20A (島津)
カラム	Inertsil ODS-4 4.6 mm × 150 mm × 5 μm (ジーエルサイエンス)
蛍光検出器	励起 395 nm、蛍光 480 nm
移動相	10 mM 酢酸水溶液、メタノール

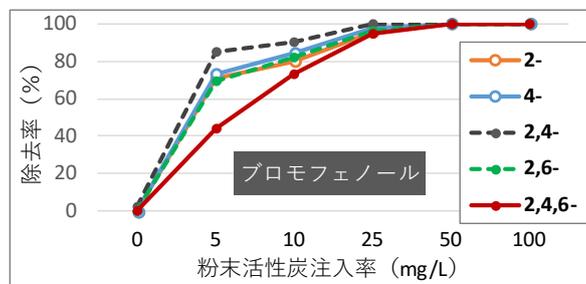
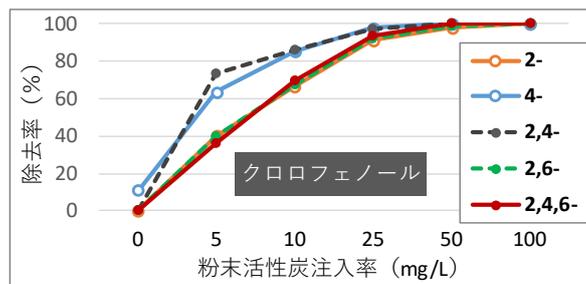
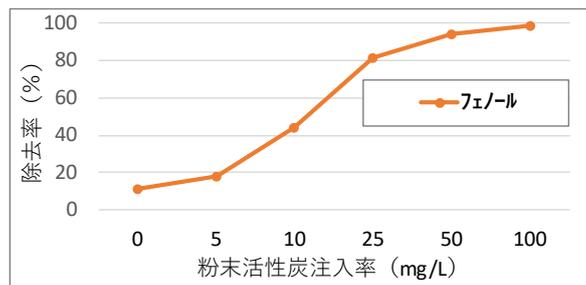


図 10. 粉末活性炭処理によるフェノール類の除去率

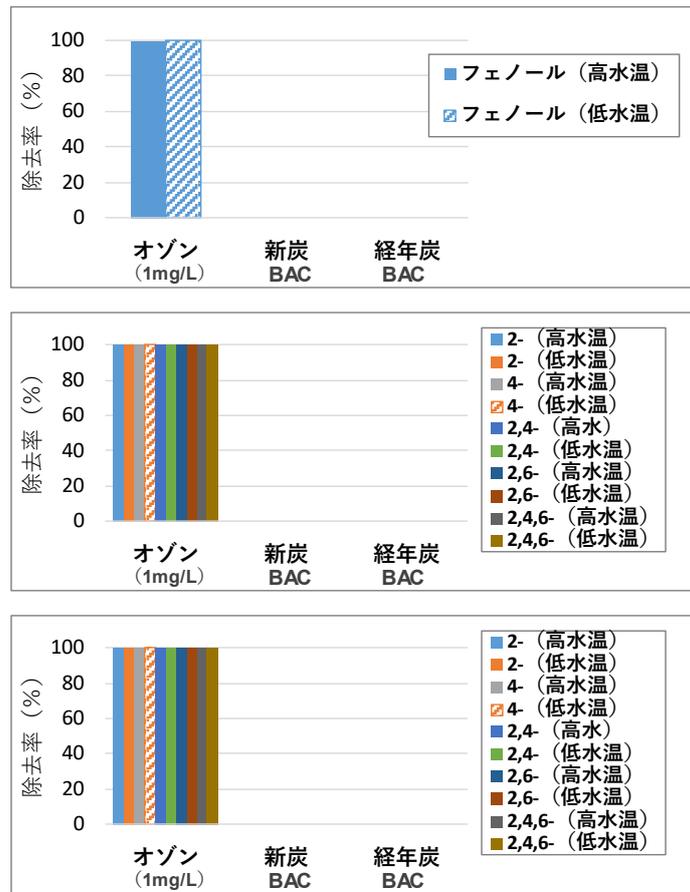


図 11. 高度浄水処理によるフェノール類の除去率（なお、いずれの物質もオゾン処理で完全に除去されたため、BAC 処理での除去率は評価できなかった）

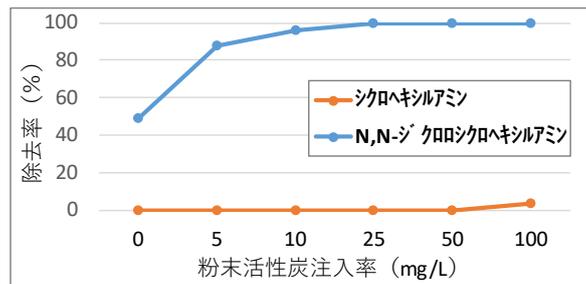


図 12. 粉末活性炭処理による 1 級アミン類の除去率

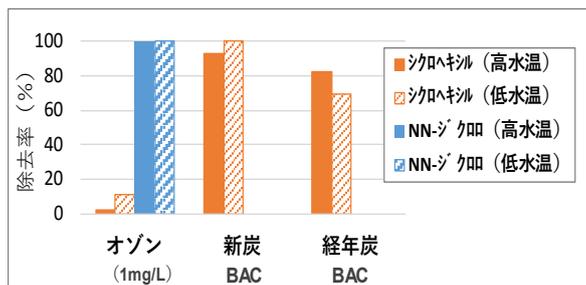


図 13. 高度浄水処理による 1 級アミン類の除去率

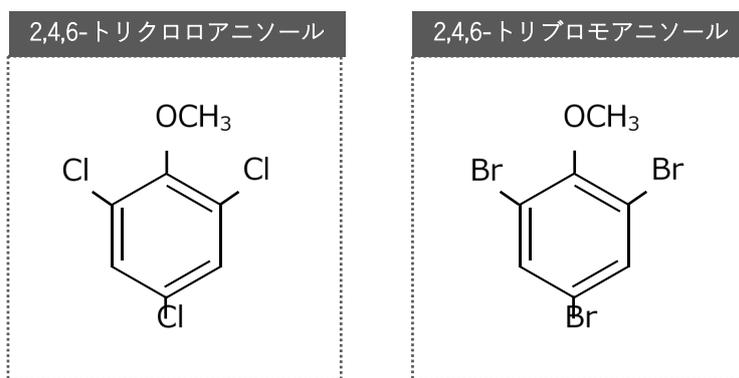


図 14. 本研究で用いたトリハロゲン化アニソール類の構造図

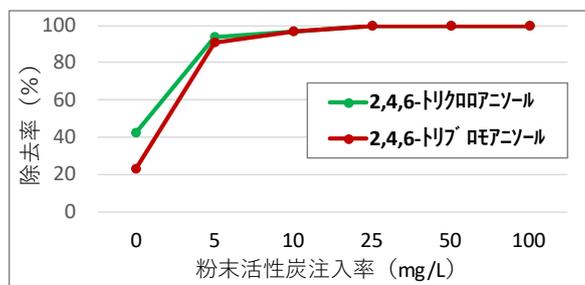


図 15. 粉末活性炭処理によるトリハロゲン化アニソール類の除去率

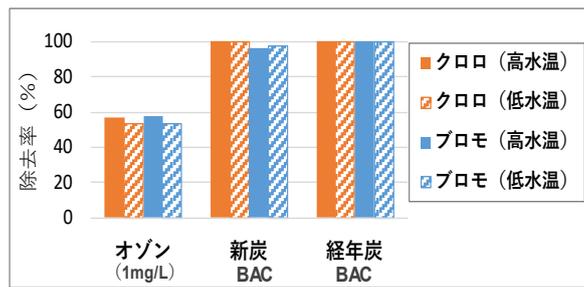


図 16. 高度浄水処理によるトリハロゲン化アニソール類の除去率

