

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4年度研究報告書

浄水臭気に関する研究 ～臭気物質分科会～

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	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
	松下 拓	北海道大学大学院工学研究院
研究協力者	今井美江	東京都水道局
	岩谷健斗	京都市上下水道局
	古賀舞香	福岡市水道局
	清宮佳幸	千葉県企業局
	庭山秀一	新潟市水道局

研究要旨

カルキ臭原因物質の消去剤としては、アスコルビン酸ナトリウムが十分有効であることが示せた一方で、チオ硫酸ナトリウムは硫黄臭が残存するため望ましくないことがわかった。4事業体の給水栓水（全17地点、それぞれ3～10回調査）において、残留塩素なしの場合に加え、ありの場合で臭気試験を行った結果、残留塩素が存在する場合、臭気は常に検出された。同一の調査地点では残留塩素の変動幅は小さいが、臭気強度が変動する場合が多く、残留塩素以外の要因があると推測された。また、調査地点間で比較すると、残留塩素濃度が高い場合には臭気強度が高い傾向にあった。誘導体化-GC/MS法により、浄水中のアミン類を測定したところ、メチルアミン、ジエチルアミン・エチルアミンが、調べたすべての浄水から検出された。また、メチルアミンは塩素処理工程で生成している可能性が示唆された。全国4ヶ所の浄水場の浄水中に含まれるベンズアルデヒドの濃度は、その臭気閾値より低く、これらの浄水場浄水が有する臭気には、ベンズアルデヒドは寄与していないと判断された。文献調査の結果、標準物質の調整が困難であるため、臭素と塩素を両方含むトリハロアミン類の定量法が未確立であることがわかった。今後、分光学的情報を利用して検量線の作成を試みるなど種々の課題が浮き彫りとなった。

A. 研究目的

臭気分科会では、3年間の研究期間にて、(1)日本の水道水に適した臭気評価手法の提案、(2)カルキ臭代替手法としてのTPNの有用性・妥当性の再確認と普及活動、(3)カルキ臭前駆物質とカルキ臭原因物質についての調査 (4)カルキ臭対応集の公表

の4つの課題の達成を目標としている。(4)については、水環境学会誌（小坂 2022）と水道協会雑誌（小坂ら 2023）に総説を發表し、目標を達成した。以下に、(1)～(3)について、本年度の研究目的と成果を示す。

1. 日本の水道水に適した臭気評価手法の

提案

1.1 アミン類に由来するカルキ臭原因物質の還元剤による消去（京都大学、科学院）

水道水の臭気強度評価にあたっては、基本的に残留塩素消去剤を用いて、遊離残留塩素自体の臭いやそれに由来する化学物質、いわゆる「カルキ臭」を除いて行うこととされている。しかしながら、原水中に有機アミン等のカルキ臭原因物質前駆体が存在する場合に、どのような塩素消去剤をどの程度加えればよいのかは定かではない。水道水質分析における VOC 等の一般的な化学物質の分析においては、基本的にアスコルビン酸ナトリウムを遊離残留塩素 1 mg-Cl₂ に対して、10~20 mg を加えることが推奨されているが、これで十分か、あるいは他の塩素消去剤（還元剤）を用いるべきか確認する必要がある。そこでこの調査では、いくつかの有機窒素化合物について、生成したカルキ臭原因物質の消去実験を複数の塩素消去剤を用いて試みた。

1.2 給水栓水における塩素臭を含む臭気強度の実態調査（東京都水道局）

東京都水道局における水道水の臭気強度の検査は、上水試験方法に準拠し、脱塩素剤を添加して残留塩素を除去して検査を行っている。しかし、脱塩素剤を添加した場合、遊離塩素だけでなくカルキ臭の原因となるトリクロラミン（以下 NCl₃）や一部の有機クロラミンも還元されることが、これまでの当分科会の研究において確認されており、この方法による臭気強度の検査結果はお客様の感覚に沿ったものとなっていない。そこで、当局給水栓における塩素臭を含む臭気強度の実態を調査した。

1.3 給水栓水における塩素臭を含む臭気強度等の実態調査（京都市）

京都市では、水道原水に由来するかび臭

や生ぐさ臭等の臭気対応に苦慮していることから、臭気の官能試験を頻度高く（原水・給水は毎日、処理工程水は週1回）行っている。同様に、臭気物質（かび臭・生ぐさ臭関連）の測定も毎日行っているが、臭気物質濃度が同程度でも、官能試験では差があることもあり、その確かな要因は不明である。

現状、臭気の官能試験では塩素由来の臭気は異常なしとして評価対象としていないが、水道の利用者にとって、より満足度の高い水道水を供給するためには、水道水に含まれる多様な臭気の関係性を把握することが必要と考えられる。

1.4 水道水の臭気の定期モニタリング（福岡市水道局）

福岡市水道局では、より安全でおいしい水道水を供給するとともに、お客さま満足度の向上を図ることを目標として、2013年から「安全でおいしい水道水プロジェクト」に基づき、当局独自の水質目標を設定する等、安全でおいしい水づくりに向けた各施策を推進している。消毒効果を保持したうえで、塩素臭（カルキ臭含む）を抑制するために、残留塩素濃度の水質目標は給水栓において 0.3-0.5 mg-Cl₂/L としており、調査している給水栓（33箇所×12か月）において 85%以上が目標を達成している。しかし、「令和元年度福岡市の水道に関するお客さまアンケート調査結果」において、水道水の味（おいしさ）に対して約 29%、塩素臭に対して約 23%のお客さまが不満を持っていると回答している。

水道水に適した臭気評価手法を検討するため、臭気試験において残留塩素がある状態とない状態の臭気及び臭気強度の実態調査を行ったので報告する。

1.5 残塩の有り無しでの水道水の臭気 of 定

期モニタリング（千葉県）

水質基準項目の一つである臭気は、告示法で「検水 100 mL を容量 300 mL の共栓付き三角フラスコに採り、軽く栓をして 40～50℃ の温度に加温し、激しく振った後、直ちに塩素臭以外の臭気を調べる」と規定されているが、残塩の消去について特に記載がない。「塩素臭」以外の臭気を検査するに当たって、残留塩素の有無により結果が異なるか明らかではないことから、残留塩素を消去しての浄水の臭気測定を試みた。

1.6 残留塩素存在下での水道水中の臭気強度の評価（科学院、京都大学、千葉県、東京都、新潟市、京都市、福岡市）

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。

臭気や臭気強度についての試験方法は、告示法（厚生労働省 2003a）、通知法（厚生労働省 2003b）、上水試験方法（（公社）日本水道協会 2020）で示されているが、告示法では、臭気の評価に塩素臭（カルキ臭）を除くと記載されている。臭気強度についても、上水試験方法では、塩素臭（カルキ臭）は対象外とされている。このため、水道水中におけるカルキ臭に由来する臭気強度の実態は、一部の水道水では報告されているが（石井ら 2022）、限定的であり、幅広い地域の水道水については不明である。

本研究では、様々な地域の水道水を対象に、統一的な条件を設定し、カルキ臭に由来する臭気強度の実態について調査した。

2. カルキ臭代替手法としての TPN の有用

性・妥当性の再確認と普及活動

2.1 全揮発性窒素化合物（TPN）の実態調査について（新潟市水道局）

本研究における調査対象は浄水場とその給水栓の水道水とし、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）、 NCl_3 の関係について調査を実施したので報告する。

3. カルキ臭前駆物質とカルキ臭原因物質についての調査

3.1 原水・浄水に含まれるアミン類の測定（千葉県企業局）

これまでの研究により、千葉県企業局の浄水中には低分子アミンのメチルアミン、ジメチルアミン・エチルアミンが普遍的に存在していることが明らかになった。今年度も測定方法が確立した誘導体化 GC/MS 法により浄水・原水中に含まれる低分子アミンの定期的な測定を行い、水道水中に含まれる低分子アミンの実態を明らかにした。

3.2 室内実験と GC/olfactometry を組み合わせた水道水カルキ臭原因物質の推定（北海道大学）

これまでの検討にて、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。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）。このうち、一方の臭気がベンズアルデヒド由来であると推定され、ベンズアルデヒド標準品を用いた官能試験より、

この物質が塩素処理水のカルキ臭に寄与していることが明らかとなった（松井 2022）。

本年度は、4ヶ所の浄水場の浄水中におけるベンズアルデヒド濃度を測定し、その臭気閾値と比較することにより、浄水臭気へのベンズアルデヒドの寄与を評価することを目的とした。また、 NCl_3 と遊離塩素も定量し、それらの浄水臭気への寄与も評価した

3.3 トリハロアミンに関する調査（京都大学、科学院）

これまで我が国の水道水における主要なカルキ臭原因物質として 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（Mensah et al. 2022）。前述のような有機化合物との反応に由来する化合物の寄与もあると想定されるが、それ以外の可能性として、臭素を含むハロアミン、特にトリハロアミンが考えられる。しかしながら、国内での調査例・研究例は皆無である。そこで、本研究では、国外の関連文献について調査を行い、現段階でのトリハロアミンの生成の可能性、検出法等について情報を整理した。

B. 研究方法

1. 日本の水道水に適した臭気評価手法の提案

1.1 アミン類に由来するカルキ臭原因物質の還元剤による消去（京都大学、科学院）

(1) 対象物質

対象物質として、一級アミンであるメチルアミン、二級アミンであるピペラジン、三級アミンである *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。

(2) 実験の構成と手順

実験は、塩素処理実験と塩素消去実験の2項目から構成される。以下に各項について順に述べる。

(2a) 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 μM になるように添加した後、24時間後残留塩素濃度が $1.0 \pm 0.2 \text{ mg-Cl}_2/\text{L}$ 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。

(2b) 塩素消去実験

アスコルビン酸ナトリウムで消去する場合は、上述の塩素処理実験で作成し24時間静置した試料に加えた次亜塩素酸ナトリウム $1 \text{ mg-Cl}_2/\text{L}$ に対し10または20 mg/L となるようにアスコルビン酸ナトリウムを加えた。他の塩素消去剤として、亜硫酸ナトリウムおよびチオ硫酸ナトリウムを用いて同様の操作を行った。なお、添加量は還元剤としての当量が等しくなるようにした。アスコルビン酸ナトリウムの場合は、モル比で3.5倍（10 mg/L のとき）または7倍（20 mg/L のとき）の量を加えていることになる。臭気の評価は、加温（40℃）と室温で行ったが、傾向に大きな変化は認められなかった。

1.2 給水栓水における塩素臭を含む臭気強度の実態調査（東京都水道局）

調査の対象は水系の異なる3か所の給水栓（荒川水系、江戸川水系及び相模川水系）とした。調査頻度は四半期に1回とし、臭気強度（脱塩剤添加のあり、なしの両方）の他、残留塩素、クロラミン（DPD法）、TOC、電気伝導度等を測定した。

臭気強度の検査では、検水加温温度を

45℃、検査員を6名とし、このうち上下2名を除外した4名の平均で臭気強度を算出した。

1.3 給水栓水における塩素臭を含む臭気強度等の実態調査 (京都市)

琵琶湖を原水とする蹴上浄水場系の3給水栓について、2022年9月から2023年1月にかけて、概ね毎週調査を行った。蹴上浄水場は急速砂ろ過による浄水処理を行っており、原水において異臭物質濃度が上昇した際には粉末活性炭(50% wet)を注入して対応している。

測定項目は、臭気強度(TON)(残塩あり・なし)、臭気種類、残留塩素、全有機炭素(TOC)、水温、ジェオスミン(月1回)、2-MIB(月1回)とした。また、原水のアンモニア態窒素濃度、及び沈澱水の臭気物質濃度(ジェオスミン、2-MIB並びに生ぐさ臭の指標である2*E*,4*Z*-heptadienal及び2*E*,4*Z*-decadienal)についても測定し、前日の粉末活性炭注入率と合わせて、原水性状や処理状況との相関を調べた。

臭気強度の測定方法は、検水温度40～50℃、検査員4名以上とし、脱塩素剤を添加する場合は、アスコルビン酸ナトリウム水溶液(1000 mg/L)を検水100 mLあたり0.5 mL添加した。

1.4 水道水の臭気の定期モニタリング (福岡市水道局)

配水システムの異なる給水栓6地点において、2022年7月～2023年3月の間に、それぞれ8回の採水(計48サンプル)を行った。持ち帰った試料は、塩素を残留させたまま、あるいは残留塩素を消去したのちに、臭気の種類判別と、臭気強度の測定を行った。また、DPD法により遊離塩素と結合塩素を定量するとともに、水温、pH、EC、TOC、カビ臭などの一般水質指標も測定した。

1.5 残塩の有り無しでの水道水の臭気の定期モニタリング (千葉県)

検査方法は告示法に準じて行うが、試料水中に含まれる残留塩素を消さない場合、消した場合の両方を測定した。残留塩素の消去には、アスコルビン酸を使用し、試料水は千葉県企業局栗山浄水場の浄水を用いて、検査員は栗山浄水場の水質課職員(4名)で行った。

1.6 残留塩素存在下での水道水中の臭気強度の評価 (科学院、京都大学、千葉県、東京都、新潟市、京都市、福岡市)

(1) 臭気強度の調査対象地点

臭気強度は、4事業体(B～D事業体)の給水栓水とした。各事業体の調査地点は3～6で合計17地点、各地点では3～10回調査した。

(2) 臭気強度の試験条件

告示法の臭気(厚生労働省2003a)、通知法と上水試験方法の臭気強度の試験方法(厚生労働省2003b; (公社)日本水道協会2020)を基に、臭気強度の共通の試験条件を以下の通り設定した。臭気強度は、残留塩素が存在する場合としない場合で評価し、その差を求めた。

- ① 塩素処理に由来する臭気も臭気強度に含める
- ② 水温：45℃
- ③ アスコルビン酸ナトリウムの添加量：5.6 mg/mg-Cl₂
- ④ 無臭味水：超純水(+追加処理(活性炭等)はそれぞれに任せる)
- ⑤ 検査員：5～6人(人数的に難しそうであれば4人)、可能な限りメンバーは固定
- ⑥ 検水の使いまわし：検査員ごとに準備すると、準備が大変になるため、

各事業体が決める（ただし、いずれであったか記録する）。

2.1 全揮発性窒素化合物（TPN）の実態調査について（新潟市水道局）

表1に示した条件にて、TPNを測定した。

3. カルキ臭前駆物質とカルキ臭原因物質についての調査

3.1 原水・浄水に含まれるアミン類の測定（千葉県企業局）

(1) 原水・浄水でのアミン類実態調査

実験は、試料水中に含まれる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。試料は千葉県企業局の原水・浄水を対象とし、浄水についてはアスコルビン酸により還元してから分析した。このため浄水中のアミン類濃度は、アミンそのものではなく残留塩素との反応によりハロゲン化アミンとなっていたものがアスコルビン酸により還元されたものを含んでいると考えられる。

分析項目は1級アミンが、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*-ブチルアミンを、2級アミンがジメチルアミン、ジエチルアミンを対象とした。なお、ジメチルアミン・エチルアミンについては定量イオンの m/z が同じで保持時間もほとんど同じことから、分別定量ができないため、ジメチルアミン・エチルアミンを合わせてジメチルアミン濃度として求めている。

なお、各アミン類の定量下限値である 0.1 $\mu\text{g/L}$ の標準試料について5回繰り返し測定による変動係数を求めたところ、全てのアミン類で 20%以下であることを確認した。

(2) 原水中に含まれるアミン類の誘導体化

LC/MS 法による定量法の構築

上記の誘導体化 GC/MS 法による低分子アミンの測定では、ジメチルアミンとエチルアミンの保持時間と定量イオンの質量が同じになるため分別定量が困難であった。昨年度はジメチルアミンとエチルアミンの分別定量に向けて、蛍光誘導体 HPLC 法による分析を試みたが感度が低く、目的とする $\mu\text{g/L}$ オーダーの定量が困難であった。今年度は1級アミンを選択的に誘導体化し、LC/MSによる定量を試みた。

3.2 室内実験と GC/olfactometry を組み合わせた水道水カルキ臭原因物質の推定（北海道大学）

4ヶ所の浄水場における浄水を採取し、ヘッドスペース-GC/MS法によりベンズアルデヒドを、ヘッドスペース-GC/MS法（Kosaka et al., 2010）により NCl_3 を、DPD比色法により遊離塩素を定量した。また、臭気三点比較法により、浄水の臭気強度と、ベンズアルデヒド、 NCl_3 、遊離塩素の臭気閾値を求めた。

3.3 トリハロアミンに関する調査（京都大学、科学院）

まず、トリハロアミンの各物質について、Google Scholar について検索した。Bromodichloroamine (NBrCl_2)については、ヒット数は5、Bromodichloroamine (NBr_2Cl)については11、Nitrogen tribromide（トリブromoアミン、 NBr_3 ）で135であり、いずれの物質もヒット数は多くなく、特に Br と Cl の両方が含まれる NBrCl_2 と NBr_2Cl に関する情報は限られていた。Web of Science でも同様の検索を試みたが傾向は同様であった。また、 NCl_3 と Br でヒットした文献（238件）から、水中の臭素を含むハロアミンに関して重要と考えられる情報についても抽出を試みた。

C. 研究結果と考察

1. 日本の水道水に適した臭気評価手法の提案

1.1 アミン類に由来するカルキ臭原因物質の還元剤による消去（京都大学、科学院）

まず、アンモニウムイオンの塩素処理生成物、すなわち NCl_3 について述べる（表2）。以降ではアスコルビン酸ナトリウム 10 mg：塩素注入量 1 mg に対応する条件を、低濃度条件、アスコルビン酸ナトリウム 20 mg：塩素注入量 1 mg に対応する条件を、高濃度条件とする。 NCl_3 の場合、高濃度条件でも、低濃度条件でもカルキ臭は速やかに消失した。この傾向は、亜硫酸ナトリウムでも、チオ硫酸ナトリウムでも同様であったが、チオ硫酸ナトリウムでは、高濃度条件でも低濃度条件でも弱い硫黄臭が残存した。

一級アミンのエチルアミンの塩素処理生成物でもほぼ同様の傾向であったが、アスコルビン酸ナトリウムの場合に最終的には臭気は消失するもののトリクロロアミンよりも臭気が消失するまでに時間を要する傾向にあった。

ピペラジンについてもエチルアミンの場合と同様の傾向であった。一級アミンと二級アミンの場合は、単純に分子中の窒素原子が塩素化され残存しているため、傾向が類似するものと考えられた。

一方で、三級アミンであるジメチルアニリンについては、弱い溶媒臭が、塩素消去剤添加後も残存した。なお、この物質を含め、いずれの場合も遊離塩素、結合塩素ともに消去されている。三級アミンは、一級アミンや二級アミンと異なり、アルデヒド等の塩素化体以外の臭気物質が生成することがある。カルキ臭の原因物質が特定されていないが、アルデヒドが還元されないため臭気が残存した可能性がある。

以上まとめると、カルキ臭原因物質の消去の観点からは、塩素消去剤をアスコルビン酸ナトリウムから、それ以外の還元剤に変更する強い理由はないと指摘できる。また添加量も、存在する塩素量に合わせて添加すれば、十分であるといえる。

1.2 給水栓水における塩素臭を含む臭気強度の実態調査（東京都水道局）

脱塩素剤を添加した検体の臭気強度は、いずれも1未満であった（表3）。一方、脱塩素剤を添加しない検体の臭気強度は 2.0～24 であり、残留塩素共存下では臭気強度が大きくなることが分かった。季節的な傾向は不明であるが、荒川水系及び江戸川水系では11月に高い値であった（図1）。なお、臭気の種類は、いずれも塩素臭やカルキ臭であった。

脱塩素剤を添加しなかった場合の臭気強度と、他の水質指標との間の関係性を調べたところ、臭気強度との間に明確な相関が認められた項目はなかったが（図なし）、遊離残留塩素との間にはゆるやかな負の関係が観察された（図2a）。このことから、脱塩素剤を添加しない場合に感知される臭気の主な要因は遊離残留塩素ではなく、他に存在する可能性があることが示唆された。一方、電気伝導度との間にゆるやかな正の関係が確認された（図2b）。電気伝導度等のように、臭気強度と関係性のある水質項目も存在する可能性があるものと考えられた。

1.3 給水栓水における塩素臭を含む臭気強度等の実態調査（京都市）

結果を表4に示す。残留塩素ありの場合の TON は 4～15 となり、臭気種類は全てカルキ臭であった。一方、残留塩素なしの場合の TON は最大で 2 であり、臭気種類は多様なものとなった。前日の沈澱水にお

ける生ぐさ臭の指標物質が高濃度を示した給水栓水では、残留塩素ありの場合はカルキ臭しか検知されなかったが、残留塩素なしの場合は生ぐさ臭が検知され、カルキ臭によるマスクングがあったと考えられた。

図 3 に、各測定項目等と TON の関係を示す。原水アンモニア態窒素濃度との比較では、残留塩素ありの場合、アンモニア態窒素濃度が低くても TON が高い場合もあるが、アンモニア態窒素濃度が高い場合は必ず TON が高くなる結果となった。一方で、残留塩素なしの場合、TON とアンモニア態窒素濃度に相関は見られなかった。

粉末活性炭注入率との比較では、残留塩素ありの場合、注入率が低くても TON が高い場合もあるが、注入率が高い場合、つまり水道原水中の異臭物質濃度が高い場合は必ず TON が高くなる結果となった。一方で、残留塩素なしの場合、TON と注入率に相関は見られなかった。

給水の TOC 及び水温との比較では、残留塩素の有無にかかわらず、TON との相関は見られなかった。

1.4 水道水の臭気の定期モニタリング（福岡市水道局）

表 5 と 6 に調査結果を示す。各条件における臭気強度と測定項目の相関関係の分析には、ピアソンの積率相関係数を用いた。有意水準は 5%とした。統計的に有意な相関係数 0.4 以上の正の相関がある可能性があるものは、「残留塩素なしのときの臭気強度と水温」($r = 0.50, p = 0.00028$)、「残留塩素なしのときの臭気強度と TOC」($r = 0.49, p = 0.00042$)であった。「残留塩素ありのときの臭気強度と各項目」、「残留塩素ありのときの臭気強度から残留塩素なしのときの臭気強度を引いた値と各項目」、「残留塩素の有無の間の臭気強度」に統計的に

有意な正の相関は現在のところ見られなかった。なお、地点による特徴等は見られなかった。

今後も同様の調査を継続していく予定である。また、 NCl_3 や総揮発性窒素 (TPN) など、追加して調査できる項目があるか否かについても検討する予定である。

1.5 残留塩素の有り無しでの水道水の臭気の定期モニタリング（千葉県）

残留塩素有り無しで臭気測定を 3 回行ったところ、残留塩素がある場合は「塩素臭」以外の臭いは感知されなかった。また、残留塩素を消去した場合、特段臭いは感知されなかった。今回の試験では「塩素臭」の臭気強度を測定していなかったため、今後、「塩素臭」の臭気強度についても測定していきたい。

1.6 残留塩素存在下での水道水中の臭気強度の評価（科学院、京都大学、千葉県、東京都、新潟市、京都市、福岡市）

(1) 給水栓水中の臭気強度

図 4 に、各調査地点の臭気強度（残留塩素が存在する場合としない場合の差）を示す。残留塩素が存在する場合、臭気強度は常に検出され、残留塩素が存在しない場合との差は、2~40 の範囲であった。また、各地点での臭気強度は、ほぼ一定の地点と大きく異なる地点が認められたが、中央値の範囲は 6~13 であった。残留塩素濃度は 0.30~0.98 $\text{mg-Cl}_2/\text{L}$ であった。このとき、各地点で複数回調査したが、17 地点中 13 地点では残留塩素濃度の最大値と最小値の差は 0.15 $\text{mg-Cl}_2/\text{L}$ 以下であり、変動は小さかった。したがって、今回の調査では、同一地点において臭気強度が変動した地点が比較的多く認められたが（図 4）、これは、残留塩素濃度の変動以外の要因であると推測された。

図5に、残留塩素濃度と臭気強度（残留塩素が存在する場合としない場合の差）の関係を示す。ノンパラメトリック検定であるウィルコクソンの順位和検定を用いると、両者には有意に関連性が認められた ($p < 0.01$)。したがって、複数の調査地点間で見えた場合、残留塩素濃度が高い場合には臭気強度が高い傾向にあることが示された。

(2) 調査を行って気づいた点

調査を行って気づいた点について整理した。これらの点を踏まえて、来年度以降の試験条件の改善や臭気強度に加えて臭気の質の調査等を検討する予定である。

(2-1) 検査方法

- ・ 機材、恒温槽及び試験者の疲労による限界等を考慮すると、この方法であれば1日あたり3地点までとするのが妥当。
- ・ 使いまわさずに試験者毎に変更する方法は機材や恒温槽のスペースが不足し、実施するのは難しいと感じた。
- ・ 水やフラスコ由来と思われる臭気が確認され、完全な無臭味水やフラスコを用意するのが難しく感じた。
- ・ 試験者数は5人程度が妥当であると思われるが、浄水場によっては5人以下の係もあるため、実施が難しい可能性がある。
- ・ 同じ検体でも試験者によって、臭気強度と臭気の種類にばらつきが見られた。一方、試験者毎に変更せずに使いまわす方法であっても回数を重ねると臭気強度が減衰するという傾向は見られなかった。

(2-2) 臭気の質

- ・ アスコルビン酸ナトリウム添加後に残塩が検出されたことはなく、残塩ありで検知された臭気は全てカルキ臭であっ

た。

- ・ 残塩なしでは、残塩を消去していたが、カルキ臭のような臭気が検知されたことがあった。カルキ臭でマスクングされていた生ぐさ臭が検知されたこともあった。
- ・ 臭気強度が低すぎる、または、そもそも嗅いだ経験のない臭気でどの臭気の種類に該当するかわからない等の理由から、臭気の種類を判断できない検体が多く存在した。
- ・ 「不快」かどうかは「飲むと仮定したときに抵抗を感じるか」という定義で判定したところ、「水道水はある程度カルキ臭がするのが当然」という認識からか、「不快」と判定した人がいなかった。

2.1 全揮発性窒素化合物 (TPN) の実態調査について (新潟市水道局)

TPN と TON の関係を図6と7に示す。多くのプロットが直線付近にあることから、 NCl_3 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 は低いながら TON が高いプロットが確認された。この場合 (NCl_3 由来ではない臭気) は NCl_3 とは別の測定対象物質を選定する必要があると考えられた。

TPN に対する TON と NCl_3 の関係を図8と9に示す。TPN が高い場合 (グラフの右側) や、 NCl_3 濃度が高い場合 (黒プロットが上側にあるもの) であっても、必ずしも TON が高いわけではないことが分かった。また、TPN や NCl_3 は浄水場出口から給水栓までの間で低下する傾向がみられたが、TON に大きな変化はみられなかった。

測定結果が、主に NCl_3 添加の付近や左上に多くプロットされたことから、 NCl_3 以外の窒素を含む化合物の存在は低いと考えられる (図6, 7)。また、TPN や NCl_3 は浄水場出口から給水栓までの間で低下する

傾向がみられたが、TON に大きな変化はみられなかったことから、他の臭気原因物質の存在が示唆された（図 8、9）。TPN 計の応答性や傾向はある程度つかめたことから、今後は別の指標を使って TON との関係性について引き続き調査していく予定である。

3. カルキ臭前駆物質とカルキ臭原因物質についての調査

3.1 原水・浄水に含まれるアミン類の測定（千葉県企業局）

(1) 浄水中の有機アミン濃度

浄水については、昨年度を含めて計 6 回（ちば野菊の里浄水場、栗山浄水場は 7 回）測定した。その結果、メチルアミン、*t*-ブチルアミン、ジエチルアミン、ジメチルアミン・エチルアミンが検出された。特に、メチルアミン、ジエチルアミン・エチルアミンについては、各浄水場の浄水すべてから検出された。各浄水場のアミン類検出状況を表 7 のとおりまとめた。

検出頻度が高く、単体での定量が可能なメチルアミンについて検出状況をまとめると、江戸川、利根川を水源とする各浄水場では、メチルアミン濃度がほぼ同じ傾向を示すことがわかった。特に江戸川を水源とするちば野菊の里浄水場と栗山浄水場は同じ取水場で取水して、処理方法がちば野菊の里浄水場がオゾン・生物活性炭処理からなる高度処理、栗山浄水場は通常処理（原水に常時粉末活性炭を注入）と処理方法が異なるが、いずれも浄水からメチルアミンが検出されている。印旛沼・高滝ダムの湖沼系の浄水場については、河川系よりも原水中の有機物濃度が高いにもかかわらず、浄水のメチルアミン濃度は河川系浄水場と大きな差は見られなかった。

(2) 原水浄水中の有機アミン濃度比較

次に浄水中のアミンが原水由来なのか、浄水処理により生成するのか確認するため、ちば野菊の里浄水場と栗山浄水場における原水と浄水のメチルアミン濃度を比較した。結果は表 8 のとおり、ちば野菊の里浄水場と栗山浄水場のいずれの浄水場においても、原水より浄水の方がメチルアミン濃度が高く、浄水処理（塩素処理）によりメチルアミンが増加することが示唆された。また原水と栗山着水のメチルアミン濃度が同じであることから、メチルアミンは粉末活性炭にほとんど吸着しないことが確認できた。なお、原水、浄水の同時測定は 1 回のみ（8/1）のため、今後も測定を行う予定である。

(3) 室内実験による塩素処理に伴うメチルアミン生成の確認

ちば野菊の里浄水場、栗山浄水場の結果から浄水処理（塩素処理）によりメチルアミンが生成している可能性があることが確認できた。江戸川以外の水源でも同様に塩素処理によりメチルアミンが生成するか確認するため、手賀沼の水を対象に塩素処理前後でのメチルアミン濃度の変化を確認した。結果は表 9 に示すとおりであり、手賀沼の水でも塩素処理によりメチルアミンが生成することが確認できた。なお、塩素添加後のメチルアミン濃度から予測される結合塩素濃度は 1 回目、2 回目それぞれ 0.004 mg-Cl₂/L、0.005 mg-Cl₂/L であり、結合塩素濃度におけるメチルアミン由来成分は 3%程度になると算定された。

(4) 原水中に含まれるアミン類の誘導体化 LC/MS 法による定量法の構築

試料水中に含まれるアミン類をオルトフタルアルデヒド、トリニトロベンゼンスルホン酸により誘導体化して、HPLC により分析した。

その結果、オルトフタルアルデヒドによる傾向誘導体化ではメチルアミン、エチルアミンについて分析可能であること、また濃縮しなくても蛍光検出器では0.1 mg/L程度まで定量可能であることがわかった(図10)。

一方、トリニトロベンゼンスルホン酸による誘導体化については、HPLCによる測定の場合吸光度での測定であり、0.1 mg/Lの定量には濃縮が必要であった。蛍光検出器では浄水場原水、浄水のアミン類を測定するには十分な感度がとれないことから、今後アミン類をオルトフタルアルデヒドにより誘導体化しLC/MS/MSによる測定を行う予定である。

3.2 室内実験と GC/olfactometry を組み合わせた水道水カルキ臭原因物質の推定(北海道大学)

臭気三点比較法により、ベンズアルデヒドの臭気閾値を定量した(表10)。この値と、A~D浄水場の浄水中のベンズアルデヒド濃度を比較すると、いずれの浄水中の濃度も、臭気閾値より低かった(図11a)。すなわち、ベンズアルデヒドは、これらの浄水の臭気に寄与していないと判断された。

これまでの検討では、浄水場原水に、実験室にて次亜塩素酸ナトリウムを添加することにより塩素処理を行い、得られた塩素処理水の臭気にベンズアルデヒドが寄与していることを示してきた。しかしながら、実浄水場では、塩素添加されるまでに凝集-沈澱-砂ろ過などの浄水処理が施されるため、原水中に含まれていたベンズアルデヒドの前駆物質が、これらの浄水処理により除去されたため、臭気閾値を超えるベンズアルデヒドが浄水中には存在していなかった可能性が考えられた。あるいは、これまでの検討では、浄水場原水をロ

ータリーエバポレーターを用いて50倍濃縮したのちに、その濃度に見合う高濃度の次亜塩素酸ナトリウムを添加して塩素処理を行っていたため、前駆物質濃度も塩素濃度もいずれも高い状態であり、反応が進みやすかった可能性も考えられた。すなわち、実浄水場における低濃度条件下では、これまでの室内実験で観察されたような反応が進行しない可能性もあった。以上より、浄水場原水を濃縮したのちに実験室にて塩素処理を行うことにより生成した浄水臭気(およびその原因物質)は、実浄水場の浄水における臭気(およびその原因物質)を必ずしも反映しないことが分かった。今後は、実浄水を用いた検討が必要であると考えられた。

一方、 NCl_3 と遊離塩素は、いずれの浄水においても、臭気閾値を超える濃度で検出された(図11b,c)。すなわち、 NCl_3 と遊離塩素は、これらの浄水の臭気に寄与していると判断された。そこで、これらの浄水中に含まれる NCl_3 と遊離塩素が有する臭気強度(浄水中濃度/臭気閾値)を算出して積み上げ、浄水の臭気強度と比較した(図12)。いずれの浄水場浄水でも、遊離塩素より NCl_3 の方が、浄水臭気への寄与が大きかった。また、D浄水場浄水では浄水臭気が NCl_3 と遊離塩素で概ね説明できるのに対し、それ以外の浄水場では、 NCl_3 と遊離塩素のみでは説明できなかった(浄水臭気強度 > 2物質積み上げ臭気強度)。 NCl_3 と遊離塩素の臭気は、相加的であると報告されているため(Matsushita et al. 2017)、A~C浄水場浄水には、 NCl_3 と遊離塩素以外の臭気原因物質が存在している可能性が示唆された。

3.3 トリハロアミンに関する調査(京都大学, 科学院)

まず、臭素を含むトリハロアミンの分析

について述べる。Mensah et al. (2022a)は膜導入質量分析 (Membrane introduction mass spectrometry, MIMS) により、海水、汽水等の臭素とアンモニアを含む水の塩素処理による生成物について検討している。MIMS により NBr_3 は定量できること、 NBrCl_2 , NBr_2Cl も検出できると述べている。ただし、 NBrCl_2 , NBr_2Cl については、標準試料の調製が困難であり依然として定量は困難であると述べている。加えて、 NBr_3 と有機物の反応はそれほど速くなく、自己分解がメインであり副生成物の生成にはそれほど寄与しないとしている。

Gazda and Margerum (1994)はモノクロラミン (NH_2Cl) に比べて次亜臭素酸 (HOBr) が高濃度で存在する場合は NBr_2Cl が容易に生成し比較的安定であると述べている。 NBr_2Cl の存在は速度論情報と吸光度から推定できるとしており、その過程で NBr_2Cl の最大吸光波長とモル吸光係数が 242 nm および $4400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ であると報告している。Valentine (1986)は NBrCl_2 の最大吸光波長とモル吸光係数について 320 nm および $300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ と報告している。

以上が、 NBrCl_2 , NBr_2Cl について実験的に検討している報告の全てであり、また以下の関連研究は、多くがクロラミン処理における研究であり、大過剰の塩素(I)や臭素(I)が存在する状況での臭素化ハロアミンの研究はごく限られている。

以下では、関連の研究のこれまでの進展について述べる。Trofe et al. (1980)は、 NH_2Cl の消長に関する初期の研究の中で、Br存在下での NH_2Cl の消失に関する速度式を確立している。塩分濃度が高い場合には、モノクロラミンの消失反応の主たる部分は臭化物イオンとの反応であること、また速度論的および分光学的に NHBrCl の存在を指摘している。また、 NHBrCl の最大吸光波長とモル吸光係数について、それぞれ 220 nm,

$2100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ と報告している。また、Bousher et al. (1989)は NHCl_2 と Br の反応は、Br が低濃度の場合は重要な反応経路になりうるとしている。さらに、Gazda et al. (1995)は、Br の存在が NCl_3 の分解を促進するとしている。Luh and Mariñas (2014)は Trofe et al. (1980)のモデルを拡張して、クロラミン処理における Br の意義を、特に NH_2Cl の消失速度や NHBrCl の変化を中心に体系的なモデルを作成している。ただし、 NBrCl_2 , NBr_2Cl 等のハロアミンは考慮していない。

Heeb et al. (2014)は酸化処理における酸化数 I の臭素 (HOBr 等) の反応性に関する総説の中で、上記の一連の研究を整理し、クロラミン処理では、 NHBrCl が生成すること、さらにその後 N_2 , Cl^- , Br^- , H^+ に分解すると過去の知見を整理するとともに、Br は触媒的に働くことを指摘している。また、ブロモアミンの反応性に関する情報は限られているとも述べている。なお、トリハロアミンに関する情報は無い。

さらに、Heeb et al. (2017)は有機物とクロラミン類やブロモアミン類の反応性について情報を整理している。フェノール類に対するクロラミン類の反応性は NH_2Cl と同等かそれよりも低く、 HOCl に比べると 1000 程度低い。また、ブロモアミン類とクロラミン類の比較では、同じタイプの臭素化体と塩素化体 (例えば NH_2Cl と NH_2Br) を比べると 1000 倍程度臭素化体の方が速いとまとめている。これは HOBr と HOCl の反応性の差と類似している。他の多くの研究と同様に Br と Cl が混在したもの、特にトリハロアミンに関する記述はないが、これらの情報の一貫性から、反応性はこれらの中間になると推定できる。

Ling et al. (2020)は臭素酸制御のためのクロラミン処理における臭素化物の反応論について整理している。 NHBrCl や NHBr_2 が $\cdot\text{OH}$ による臭素の酸化を抑制しているこ

とを指摘している。一方でこの研究では、トリハロアミンについては考慮されていない。

以後も、関連の研究は続けられている。例えば Mensah et al. (2022b)は NBr_3 , NHBr_2 を含むブロモアミンの生成と分解に関する速度定数を測定、整理し酸化処理におけるブロモアミン類の消長に関するモデルを作成できたとしている。しかし、ブロモクロロアミン類については情報がなく、これらの速度論情報の収集が課題と述べている。また、Hu et al. (2021)は MIMS により NH_2Cl , NHCl_2 , NH_2Br , NHBr_2 および NHBrCl の定量を行っている。トリハロアミンについての記述は認められなかったがこの分野における MIMS の有効性を示す研究と解釈できる。

Kimura and Ortega-Hernandez (2019)は有機クロラミン等の N-Cl 結合をもつ化合物は重要な物質群であるが、安定性の問題から分析が困難であり、まだまだ情報が不足していると指摘している。トリハロアミンもこれらの物質に含まれると理解できる。なお、Trogolo and Arey (2017)は量子化学計算により、 NHBrCl と NBrCl_2 の平衡定数等を予測している。また、トリハロアミン類に関する速度定数も一部予測を行っている。上述のように各化学種を個別定量は困難な場合も多数あり、今後は計算化学的なアプローチがより重要になると考えられる。

以上、臭素と塩素が両方含まれているハロアミン、特にトリハロアミンの情報は限られているが、最大級光波長やモル吸光係数が求められているので、定量方法確立の可能性はあると考えられた。

D. 結論

1. カルキ臭原因物質の消去剤としては、アスコルビン酸ナトリウムが十分有

効であり、添加量も低濃度条件で効果があることを指摘した。また、チオ硫酸ナトリウムは硫黄臭が残存するため臭気評価の観点からは望ましくないことがわかった。

2. 4 事業体の給水栓水（全 17 地点、それぞれ 3~10 回調査）において、残留塩素あり／なしの場合で臭気試験を行った結果、残留塩素が存在する場合、臭気強度は常に検出された。同一の調査地点では、残留塩素がほぼ一定の場合が多く、臭気強度が変動した地点が比較的多く認められたが、残留塩素濃度の変動以外の要因であると推測された。また、ノンパラメトリック検定であるウィルコクソンの順位和検定により、複数の調査地点間で見えた場合、残留塩素濃度が高い場合には臭気強度が高い傾向にあった。
4. 誘導体化-GC/MS 法により、千葉県企業局の浄水中のアミン類を測定したところ、メチルアミン、ジエチルアミン・エチルアミンが、調べたすべての浄水から検出された。また、メチルアミンは塩素処理工程で生成している可能性が示唆された。
5. 全国 4 ヶ所の浄水場の浄水中に含まれるベンズアルデヒドの濃度は、その臭気閾値より低かった。すなわち、これらの浄水場浄水が有する臭気には、ベンズアルデヒドは寄与していないと判断された。一方、うち 3 ヶ所の浄水場浄水の臭気は、 NCl_3 と遊離塩素のみでは説明できなかつた。すなわち、これらの物質以外の臭気原因物質が存在する可能性が示唆された。
6. 臭素と塩素を両方含むトリハロアミン類の分析法や生成特性に関する文献調査をおこなった。その結果、海水の塩素処理のような臭化物イオンの

濃度が高い条件では、これらの物質の生成は確認できるものの、定量法が確立されていないことがわかった。これは、検出は MIMS で可能ではあるが、標準試料の調製が困難であるためであった。今後は、分光学的情報を利用して検量線の作成を試みる等種々の課題があることがわかった。

E. 参考文献

- Bousher, A., Brimblecombe, P. and Midgley, D. (1989) Kinetics of reactions in solutions containing monochloramine and bromide, *Water Research*, **23**(8), 1049–1058.
- Gazda, M. and Margerum, D. W. (1994) Reactions of monochloramine with bromine, tribromide, hypobromous acid and hypobromite: formation of bromochloramines, *Inorganic Chemistry*, **33**, 118–123.
- Gazda, M., Kumar, K. and Margerum, D. W. (1995) Non-metal redox kinetics: oxidation of bromide ion by nitrogen trichloride, *Inorganic Chemistry*, **34**(13), 3536–3542.
- Heeb, M. B., Criquet, J., Zimmermann-Steffens, S. G. and von Gunten, U. (2014) Oxidative treatment of bromide-containing waters: Formation of bromine and its reactions with inorganic and organic compounds—A critical review, *Water Research*, **48**, 15–42.
- Heeb, M. B., Kristiana, I., Trogolo, D., Arey, J. S. and von Gunten, U. (2017) Formation and reactivity of inorganic and organic chloramines and bromamines during oxidative water treatment, *Water Research*, **110**, 91–101.
- Hu, W., Lauritsen, F. R. and Allard, S. (2021) Identification and quantification of chloramines, bromamines and bromochloramine by membrane introduction mass spectrometry (MIMS), *Science of The Total Environment*, **751**, 142303.
- Kimura, S. Y. and Ortega-Hernandez, A. (2019) Formation mechanisms of disinfection byproducts: recent developments, *Current Opinion in Environmental Science & Health*, **7**, 61–68.
- 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.
- Ling, L., Deng, Z., Fang, J. and Shang, C. (2020). Bromate control during ozonation by ammonia-chlorine and chlorine-ammonia pretreatment: Roles of bromine-containing haloamines, *Chemical Engineering Journal*, **389**, 123447.
- Luh, J. and Mariñas, B. J. (2014) Kinetics of bromochloramine formation and decomposition, *Environmental Science & Technology*, **48**(5), 2843–2852.
- 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.
- Mensah, A. T., Allard, S., Berne, F., Soreau, S. and Gallard, H. (2022a) Brominated trihalamines in chlorinated seawaters: Quantification of tribromamine and identification of bromochloramines by Membrane Introduction Mass Spectrometry, *Science of The Total Environment*, **830**, 154667.

Mensah, A. T., Berne, F., Allard, S., Soreau, S. and Gallard, H. (2022b). Kinetic modelling of the bromine-ammonia system: Formation and decomposition of bromamines, *Water Research*, **224**, 119058.

Trogolo, D. and Arey, J. S. (2017) Equilibria and speciation of chloramines, bromamines, and bromochloramines in water, *Environmental Science & Technology*, **51**(1), 128–140.

Trofe, T. W., Inman, G. W. and Johnson, J. D. (1980) Kinetics of monochloramine decomposition in the presence of bromide, *Environmental Science & Technology*, **14**(5), 544–549.

Valentine, R. L. (1986) Bromochloramine oxidation of *N*, *N*-diethyl-*p*-phenylenediamine in the presence of monochloramine, *Environmental Science & Technology*, **20**(2), 166–170.

石井栄勇, 小林真希子, 浅川達志, 木下英二, 吉田岳己 (2022) 水道水の塩素臭を含む臭気強度に関する調査 (IV), 令和3年度日本水道協会全国会議 (水道研究発表会), 634–635.

小坂浩司 (2022) 水道における異臭による水質汚染事故と原因物質の特定, *水環境学会誌*, **45**(A), 395–399.

小坂浩司, 越後信哉, 松下拓, 今井美江, 清宮佳幸, 庭山秀一 (2023) 水道水中のカルキ臭の生成と制御に関する最新の動向, *水道協会雑誌*, **92**(3), 19–32.

(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.

厚生労働省 (2003a) 水質基準に関する省

令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法 (平成15年7月22日厚生労働省告示第261号[最終改正令和4年3月31日厚生労働省告示第134号]).

厚生労働省 (2003b) 水質基準に関する省令の制定及び水道法施行規則の一部改正等並びに水道水質管理における留意事項について (平成15年10月10日健康水発第1010001号[最終改正令和4年3月31日薬生水発0331第1号]).

F. 健康危機情報

なし

G. 研究発表

1. 論文発表

1) 小坂浩司, 越後信哉, 松下拓, 今井美江, 清宮佳幸, 庭山秀一 (2023) 水道水中のカルキ臭の生成と制御に関する最新の動向, *水道協会雑誌*, **92**(3), 19–32.

2. 学会発表

なし

H. 知的財産権の出願・登録状況

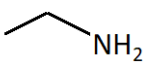
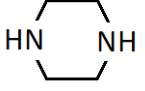
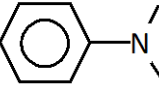
(予定を含む)

1. 特許取得
なし
2. 実用新案特許
なし
3. その他
なし

表 1. TPN 計測定条件

試料量 (mL)	N ₂ 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)
500	400	15	0.01	P250 (160-250 μm)	P40 (16-40 μm)	20

表 2. 各種塩素消去剤によるカルキ臭原因物質の消去特性の比較 (塩素注入率 1 mg に対してアスコルビン酸 Na 当量で 10 または 20 mg の場合 ; いずれの消去剤添加量でも同様の傾向)

	NH ₄ ⁺			
アスコルビン酸Na	消失	ほぼ消失*	ほぼ消失*	弱い溶媒臭
亜硫酸Na	消失	消失*	ほぼ消失*	弱い溶媒臭
チオ硫酸Na	硫黄臭残存	硫黄臭残存	硫黄臭残存	硫黄臭残存

*アンモニウムイオンの場合より反応が遅い

表 3. 脱塩素剤の添加が給水栓水の臭気強度に与える影響

	採水日 (2022 年度)	臭気強度	
		脱塩剤添加あり	脱塩素剤添加なし
給水栓 A 【荒川水系】	5/9	<1	6
	8/1	<1	2
	11/7	<1	24
	2/6	<1	6
給水栓 B 【江戸川水系】	5/7	<1	2
	9/6	<1	7
	11/8	<1	14
	2/6	<1	7
給水栓 C 【相模川水系】	8/1	<1	2
	10/3	<1	7
	3/2	<1	7

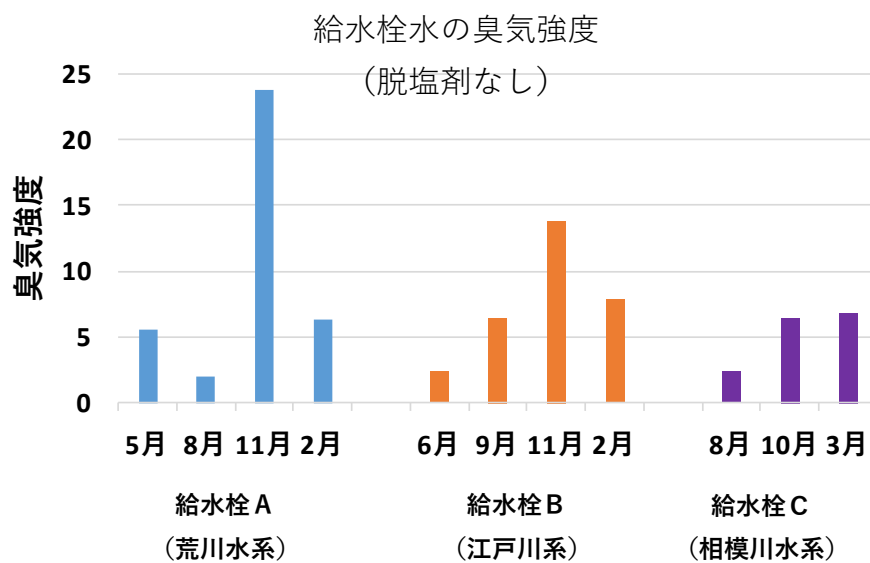
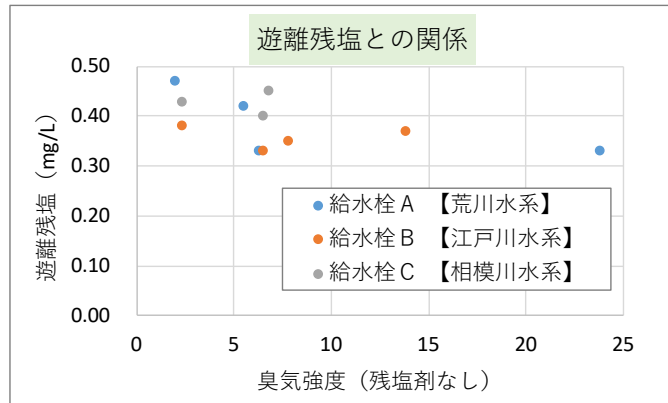


図 1. 給水栓水の臭気強度の季節変動 (脱塩剤添加なし)

(a)



(b)

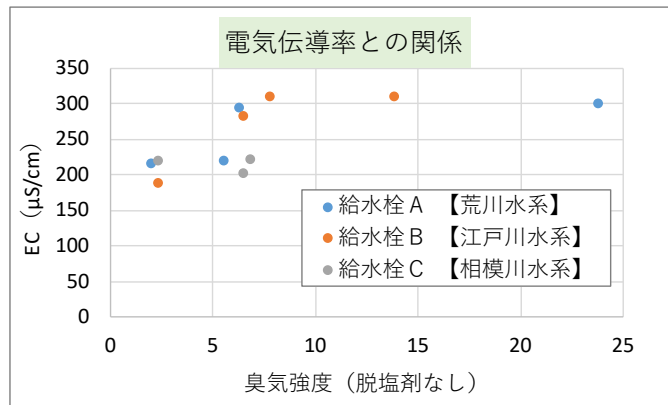


図 2. 臭気強度（脱塩素剤なし）と水質項目の関係

表 4. 残留塩素の有無が臭気強度に与える影響

諏上浄水場系		給水										前日の原水		前日の沈殿水			
採取地点	採取日	TOC (mg C/L)	水温 (°C)	残留塩素 (mg Cl ₂ /L)	ジエオキシ (ng/L)	2-MIB (ng/L)	臭気強度 (残塩有り)	臭気強度 (残塩無し)	臭気強度 (有無)	残塩なし時 臭気種類	粉末注入率 (ppm)	NH ₄ -N (mg/L)	2E,4Z-heptadienal	2E,4Z-decadienal	2-MIB	Geosmin	
地点A	9月27日	0.6	25.5	0.5	-	-	14	1	13	カルキ臭	28	0.01	<50	<20	<2	3	
地点C	10月4日	0.6	26.4	0.4	3	<1	9	1	8	芳香臭	18	0.01	<50	<20	<2	3	
地点B	10月12日	0.6	21.8	0.4	-	-	15	<1	15	-	14	0.02	<50	<20	<2	3	
地点A	10月18日	0.7	22.8	0.4	-	-	15	1	14	カルキ臭	10	0.01	<50	<20	<2	5	
地点B	10月25日	0.6	21.9	0.4	-	-	7	<1	7	-	12	0.01	<50	<20	<2	3	
地点A	11月1日	0.8	18.4	0.5	-	-	12	<1	12	-	8	0.01	<50	<20	<2	4	
地点C	11月8日	0.8	21.1	0.4	2	<1	12	<1	12	-	6	0.01	<50	<20	<2	3	
地点A	11月21日	0.9	18.2	0.5	-	-	10	2	8	生ぐさ	0	0.03	260	25	<2	2	
地点B	11月29日	0.9	16.9	0.4	-	-	7	1	6	樹脂臭	0	0.03	390	34	<2	2	
地点C	12月7日	0.8	15.2	0.4	1	<1	5	<1	5	-	0	0.01	<50	<20	<2	2	
地点A	12月13日	0.8	12.6	0.5	-	-	4	1	3	樹脂臭	0	0.01	<50	<20	<2	<2	
地点B	12月20日	0.9	12.5	0.4	-	-	13	2	11	樹脂臭	0	0.05	<50	<20	<2	<2	
地点A	12月26日	0.9	8.0	0.5	-	-	10	2	8	樹脂臭	0	0.01	<50	<20	<2	<2	
地点B	1月4日	0.8	9.8	0.4	-	-	12	1	11	樹脂臭	0	0.07	<50	<20	<2	<2	
地点C	1月10日	0.8	12.6	0.4	<1	<1	10	<1	10	-	0	0.01	<50	<20	<2	<2	

※「残塩有り」時の臭気種類は全て「カルキ臭」

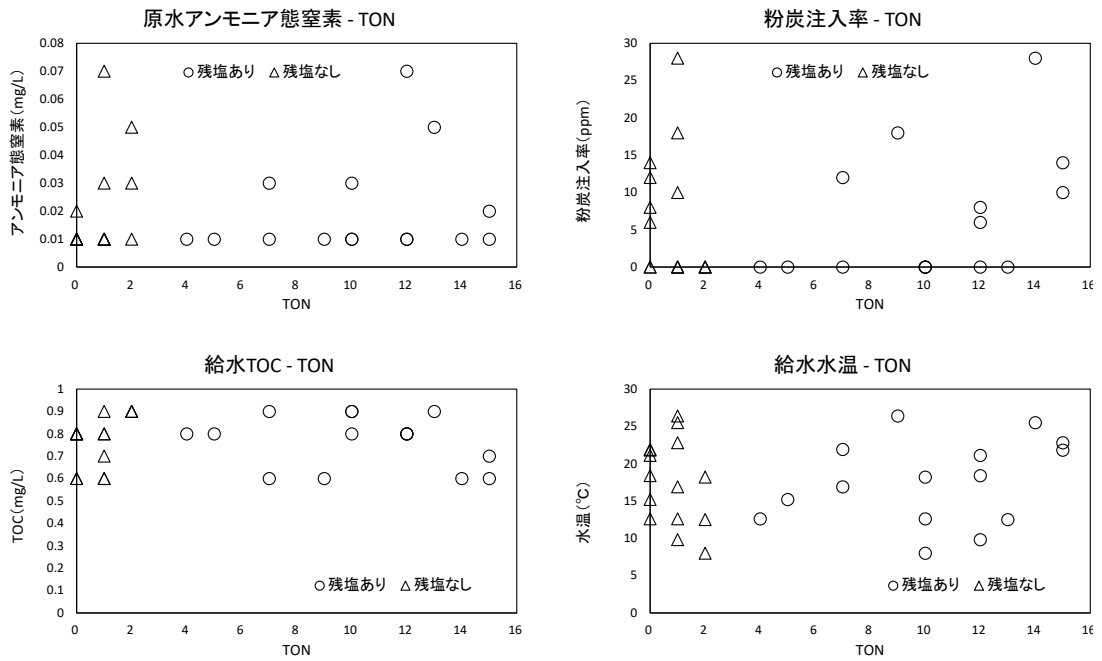


図 3. 臭気強度（脱塩素剤なし）と水質項目の関係

表 5. 残留塩素なしのときの臭気強度及び各項目の関係性

検査日	臭気	臭気強度	不快	全塩素	遊離塩素	結合塩素	水温	pH	EC	TOC	ジヨロミン	2MB
最大値		4.2		0.71	0.63	0.14	31.2	7.7	298	0.7	0.002	0.002
最小値		0.2		0.41	0.37	0.01	8.7	7.4	76	0.4	0.001	0.001
平均値		1.25		0.53	0.47	0.06	19.38	7.55	152.88	0.51	0.000175	0.00015
相関係数 r				0.123556	-0.00066	0.27829	0.501639	0.246645	0.159999	0.488879	-0.2019	0.286679
サンプル数 n				48	48	48	48	48	48	48	40	40
検定統計量 t				0.844471	0.004456	1.965084	3.932923	1.726157	1.099327	3.800923	1.27078	1.844632
p値				0.40278	0.99646	0.05546	0.00028	0.09103	0.27735	0.00042	0.21153	0.07290
A	8月1日	土・不明	1.8-	0.51	0.45	0.06	29.3	7.6	270	0.6	0	0
	9月5日	蒸・不明	1.8-	0.49	0.43	0.06	29.2	7.7	220	0.5	0	0
	10月4日	パラフィン・不明	0.6-	0.55	0.47	0.08	27.2	7.7	250	0.5	0	0
	11月7日	パラフィン・藻・金気・不明	2.2-	0.47	0.37	0.10	22.3	7.7	296	0.6	0	0
	12月5日	パラフィン・土	4.2-	0.54	0.42	0.12	19.3	7.6	272	0.6	0	0
	1月11日	パラフィン・金気・不明	0.3-	0.56	0.48	0.08	13.9	7.6	257	0.6	0	0
	2月6日	パラフィン・金気	1.4-	0.56	0.46	0.10	12.5	7.6	298	0.5	0	0
	3月6日	パラフィン・金気	1.6-	0.62	0.48	0.14	13.3	7.4	225	0.5	0	0
	8月1日	パラフィン・不明	1.4-	0.44	0.40	0.04	30.7	7.5	178	0.5	0	0
	9月7日	パラフィン・土・不明	2.4-	0.41	0.37	0.04	28.4	7.6	157	0.6	0	0.001
B	10月4日	藻・不明	1.6-	0.45	0.42	0.03	26.9	7.6	150	0.4	0	0
	11月8日	土・不明	1.2-	0.45	0.43	0.02	20.1	7.5	138	0.4	0	0
	12月6日	パラフィン	0.2-	0.44	0.40	0.04	17.0	7.5	258	0.6	0	0
	1月11日	土	0.2-	0.49	0.47	0.02	11.8	7.4	129	0.4	0	0
	2月7日	パラフィン・金気	1.0-	0.48	0.45	0.03	11.0	7.4	131	0.4	0	0
	3月7日	金気・藻・不明	1.0	0.43	0.42	0.01	13.1	7.5	137	0.5	0	0
	8月1日	金気・土藻・藻	1.8-	0.59	0.49	0.10	26.9	7.4	106	0.6	0	0.002
C	9月7日	土・藻・不明	1.4-	0.60	0.54	0.06	25.0	7.6	97	0.6	0.001	0
	10月4日	土・パラフィン	1.0-	0.56	0.50	0.06	23.5	7.5	126	0.5	0.002	0
	11月8日	土・金気	1.0-	0.52	0.48	0.04	17.4	7.5	125	0.5	0	0
	12月6日	藻・パラフィン	1.0-	0.48	0.41	0.07	14.4	7.5	76	0.5	0	0
	1月10日	土	1.0-	0.49	0.43	0.06	9.5	7.6	116	0.5	0	0
	2月7日	藻・金気	1.2-	0.53	0.46	0.07	8.7	7.4	133	0.5	0	0
	3月7日	土・不明	0.4	0.52	0.45	0.08	11.8	7.5	168	0.6	0.001	0
D	8月1日	土・金気	2.2-	0.52	0.48	0.04	27.4	7.6	106	0.6	0	0.001
	9月5日	土・不明	1.4-	0.50	0.45	0.05	26.9	7.6	109	0.6	0	0.001
	10月3日	土・パラフィン	0.8-	0.58	0.53	0.05	23.5	7.6	97	0.5	0	0
	11月8日	金気	0.8-	0.59	0.50	0.09	18.2	7.6	120	0.5	0	0
	12月5日	金気・パラフィン	1.2-	0.51	0.49	0.02	15.7	7.5	108	0.5	0	0
	1月11日	藻・不明	0.6-	0.46	0.41	0.05	10.4	7.5	112	0.4	0.002	0
	2月6日	パラフィン	0.2-	0.46	0.4	0.06	9.4	7.6	117	0.4	0.001	0
E	3月7日	土・パラフィン	1.0	0.53	0.48	0.05	13.3	7.5	114	0.4	0	0
	8月1日	金気・不明	2.8-	0.50	0.42	0.08	31.2	7.7	124	0.6	0	0
	9月5日	金気・不明	1.4-	0.50	0.47	0.03	28.6	7.7	129	0.5	0	0.001
	10月3日	不明	0.4-	0.52	0.50	0.02	26.0	7.6	109	0.5	0	0
	11月7日	土・不明	0.8-	0.57	0.53	0.04	20.9	7.7	127	0.4	0	0
	12月5日	土・パラフィン	1.2-	0.49	0.46	0.03	17.4	7.5	127	0.4	0	0
	1月10日	金気・パラフィン	0.3-	0.54	0.50	0.04	13.1	7.5	130	0.4	0	0
F	2月6日	パラフィン・土	0.8-	0.56	0.50	0.06	11.8	7.5	129	0.4	0	0
	3月6日	パラフィン	0.2	0.57	0.5	0.07	13.8	7.6	131	0.5	0	0
	7月20日	金気・薬品・パラフィン	3.4-	0.66	0.58	0.08	26.9	7.5	118	0.6		
	8月23日	藻・パラフィン	0.8-	0.71	0.63	0.08	28.3	7.5	117	0.5		
	9月20日	藻・パラフィン・土	3.0-	0.66	0.61	0.05	26.4	7.6	113	0.7		
	10月18日	不明	1.4-	0.60	0.57	0.03	22.3	7.6	158	0.5		
	11月15日	パラフィン	1.0-	0.56	0.50	0.06	19.4	7.5	165	0.5		
12月20日	パラフィン・土	1.8-	0.57	0.48	0.09	13.6	7.5	140	0.4			
1月24日	パラフィン・土	0.4-	0.59	0.52	0.07	11.1	7.4	163	0.4			
2月21日	パラフィン・土	0.4-	0.54	0.44	0.10	11.5	7.5	162	0.6			

表 6. 残留塩素ありのときの臭気強度及び各項目の関係性

検査日	臭気	臭気強度	不快	臭気 (塩素)	臭気強度	全塩素	遊離塩素	結合塩素	水温	pH	EC	TOC	シロキシン	2MB
最大値		13.6				0.71	0.63	0.14	31.2	7.7	298	0.7	0.002	0.002
最小値		4.6				0.41	0.37	0.01	8.7	7.4	76	0.4	0.001	0.001
平均値		9.18				0.53	0.47	0.06	19.38	7.55	153.04	0.51	0.00175	0.00015
相関係数 r						0.246234	0.132614	0.357501	-0.04958	-0.07098	0.285153	0.170413	0.028947	-0.20026
サンプル数 n						48	48	48	48	48	48	48	40	40
検定統計量 t						1.723094	0.90745	2.596272	0.336656	0.482629	2.017772	1.172954	0.178515	1.260015
p値						0.09159	0.36890	0.01261	0.73791	0.63165	0.04947	0.24685	0.85927	0.21535
A	8月1日	塩素	11.2	-	-	0.51	0.45	0.06	29.3	7.6	270	0.6	0	0
	9月5日	塩素	9.2	-	-	0.49	0.43	0.06	29.2	7.7	220	0.5	0	0
	10月3日	塩素	10.2	-	-	0.55	0.47	0.08	27.2	7.7	250	0.5	0	0
	11月7日	塩素	11.0	-	-	0.47	0.37	0.10	22.3	7.7	296	0.6	0	0
	12月5日	塩素	12.6	-	-	0.54	0.42	0.12	19.3	7.6	272	0.6	0	0
	1月10日	塩素	12	-	-	0.56	0.48	0.08	13.9	7.6	257	0.6	0	0
	2月6日	塩素	10	-	-	0.56	0.46	0.10	12.5	7.6	298	0.5	0	0
	3月6日	塩素	10.2	-	-	0.62	0.48	0.14	13.3	7.4	225	0.5	0	0
	8月1日	塩素	7.6	-	-	0.44	0.40	0.04	30.7	7.5	178	0.5	0	0
	9月7日	塩素	8.8	-	-	0.41	0.37	0.04	28.4	7.6	157	0.6	0	0.001
B	10月4日	塩素	8.2	-	-	0.45	0.42	0.03	26.9	7.6	150	0.4	0	0
	11月8日	塩素	6.8	-	-	0.45	0.43	0.02	20.1	7.5	138	0.4	0	0
	12月6日	塩素	8.6	-	-	0.44	0.40	0.04	17.0	7.5	258	0.6	0	0
	1月11日	塩素	10	-	-	0.49	0.47	0.02	11.8	7.4	129	0.4	0	0
	2月7日	塩素	9	-	-	0.48	0.45	0.03	11.0	7.4	131	0.4	0	0
	3月7日	塩素	10.8	-	-	0.43	0.42	0.01	13.1	7.5	137	0.5	0	0
	8月1日	塩素	9.0	-	薬品	1	0.59	0.49	0.10	26.9	7.4	106	0.6	0
C	9月7日	塩素	7.0	-	-	0.60	0.54	0.06	25.0	7.6	97	0.6	0.001	0
	10月4日	塩素	8.6	-	-	0.56	0.50	0.06	23.5	7.5	126	0.5	0.002	0
	11月8日	塩素	5.6	-	-	0.52	0.48	0.04	17.4	7.5	125	0.5	0	0
	12月6日	塩素	12.2	-	-	0.48	0.41	0.07	14.4	7.5	76	0.5	0	0
	1月10日	塩素	9.4	-	-	0.49	0.43	0.06	9.5	7.6	116	0.5	0	0
	2月7日	塩素	7.6	-	-	0.53	0.46	0.07	8.7	7.4	133	0.5	0	0
	3月7日	塩素	11.2	-	-	0.53	0.45	0.08	11.8	7.5	168	0.6	0.001	0
D	8月1日	塩素	7.0	-	-	0.52	0.48	0.04	27.4	7.6	106	0.6	0	0.001
	9月5日	塩素	7.8	-	-	0.50	0.45	0.05	26.9	7.6	109	0.6	0	0.001
	10月3日	塩素	12.4	-	-	0.58	0.53	0.05	23.5	7.6	97	0.5	0	0
	11月8日	塩素	5.0	-	-	0.59	0.50	0.09	18.2	7.6	120	0.5	0	0
	12月5日	塩素	10.4	-	-	0.51	0.49	0.02	15.7	7.5	108	0.5	0	0
	1月11日	塩素	9	-	-	0.46	0.41	0.05	10.4	7.5	112	0.4	0.002	0
	2月6日	塩素	9.6	-	-	0.46	0.40	0.06	9.4	7.6	117	0.4	0.001	0
	3月6日	塩素	8.2	-	-	0.53	0.48	0.05	13.3	7.5	114	0.4	0	0
	8月1日	塩素	9.0	-	-	0.50	0.42	0.08	31.2	7.7	124	0.6	0	0
	9月5日	塩素	4.6	-	-	0.50	0.47	0.03	28.6	7.7	129	0.5	0	0.001
E	10月3日	塩素	6.4	-	-	0.52	0.50	0.02	26.0	7.6	109	0.5	0	0
	11月7日	塩素	8.8	-	-	0.57	0.53	0.04	20.9	7.7	127	0.4	0	0
	12月5日	塩素	6.8	-	-	0.49	0.46	0.03	17.4	7.5	127	0.4	0	0
	1月10日	塩素	9.4	-	-	0.54	0.50	0.04	13.1	7.5	130	0.4	0	0
	2月6日	塩素	6.6	-	-	0.56	0.50	0.06	11.8	7.5	129	0.4	0	0
	3月6日	塩素	5.6	-	-	0.57	0.5	0.07	13.8	7.6	131	0.5	0	0
	7月20日	塩素	13.4	-	パラフィン	1	0.66	0.58	0.08	26.9	7.5	118	0.6	
F	8月23日	塩素	13.6	-	-	0.71	0.63	0.08	28.3	7.5	117	0.5		
	9月20日	塩素	8.8	-	-	0.66	0.61	0.05	26.4	7.6	113	0.7		
	10月18日	塩素	11.0	-	-	0.60	0.57	0.03	22.3	7.6	158	0.5		
	11月15日	塩素	9.4	-	-	0.56	0.50	0.06	19.4	7.5	165	0.5		
	12月20日	塩素	13.4	-	-	0.57	0.53	0.09	13.6	7.5	148	0.4		
	1月24日	塩素	8.0	-	-	0.59	0.52	0.07	11.1	7.4	163	0.4		
	2月21日	塩素	9.4	-	-	0.54	0.44	0.10	11.5	7.5	162	0.6		

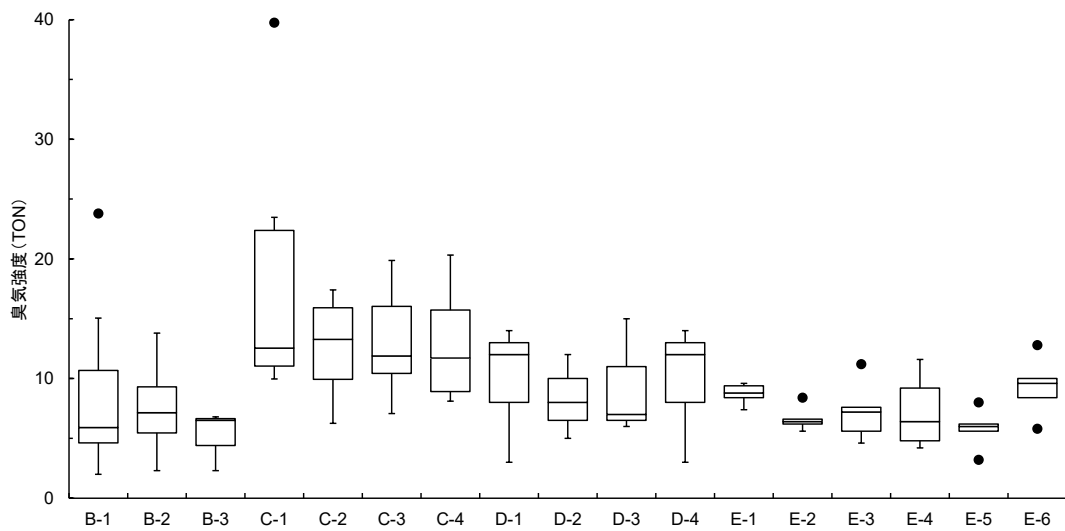


図 4. 各調査地点の臭気強度の分布 (残留塩素が存在する場合としない場合の差)

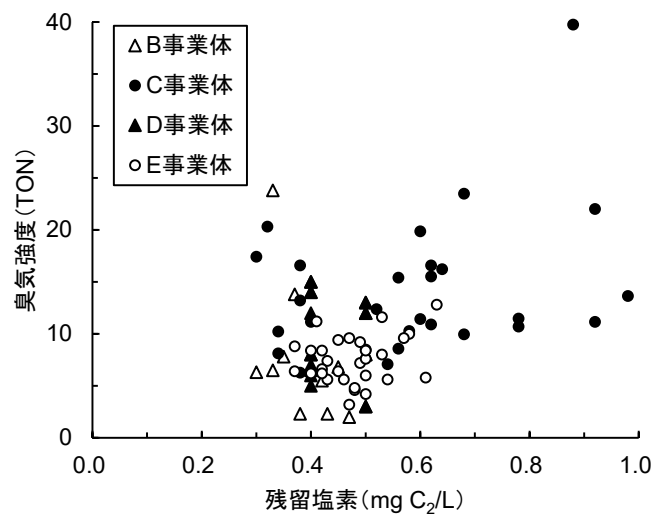


図 5. 残留塩素濃度と臭気強度(残留塩素が存在する場合としない場合の差)の関係

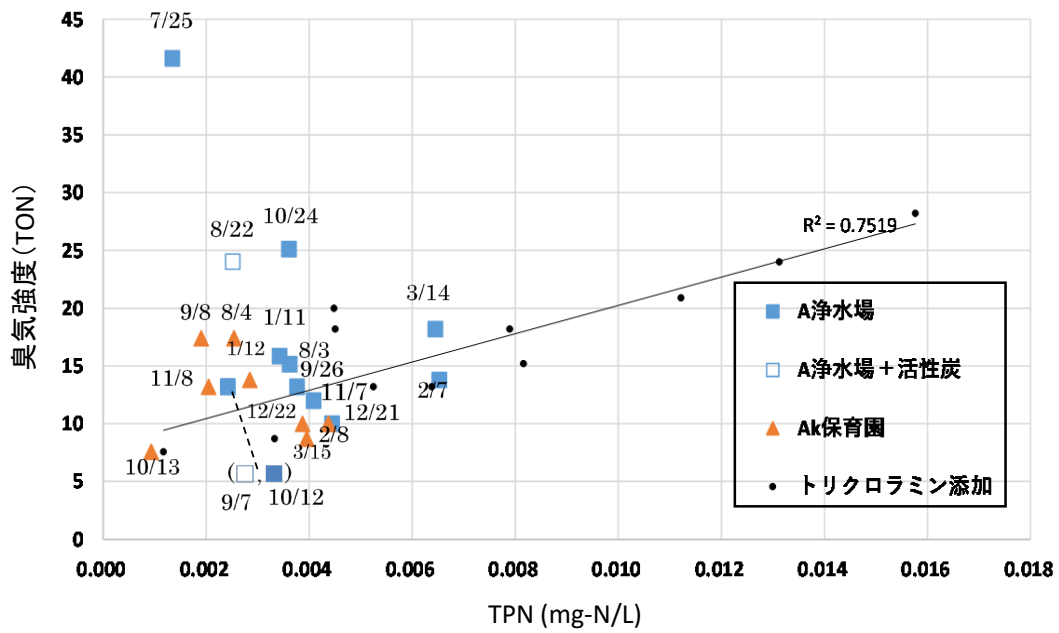


図 6. TPN (3 測定の平均値) と TON の間の関係 (A 浄水場系)

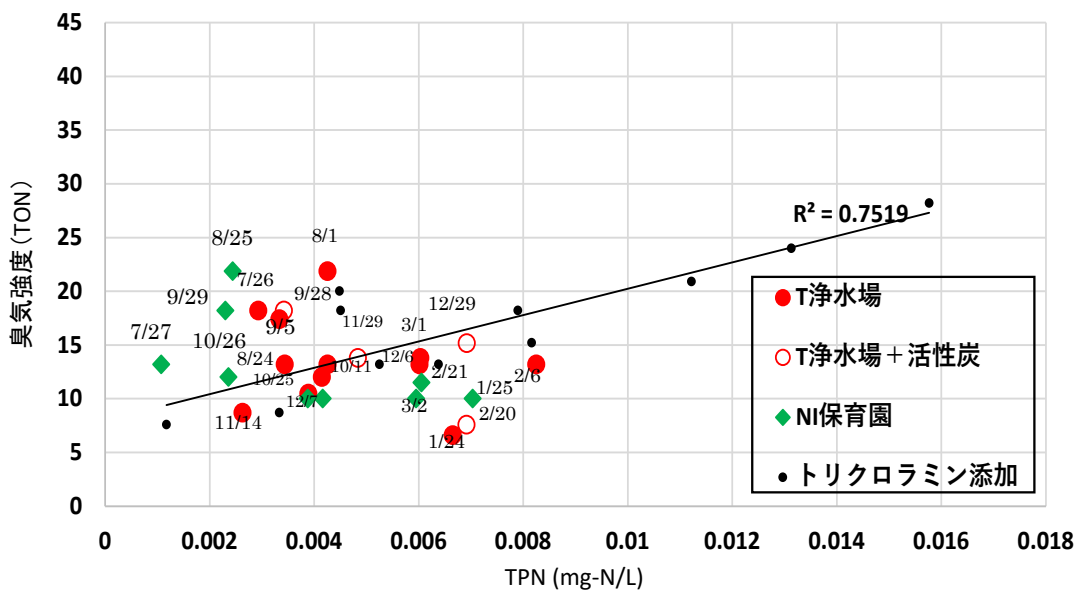


図 7. TPN (3 測定の平均値) と TON の間の関係 (T 浄水場系)

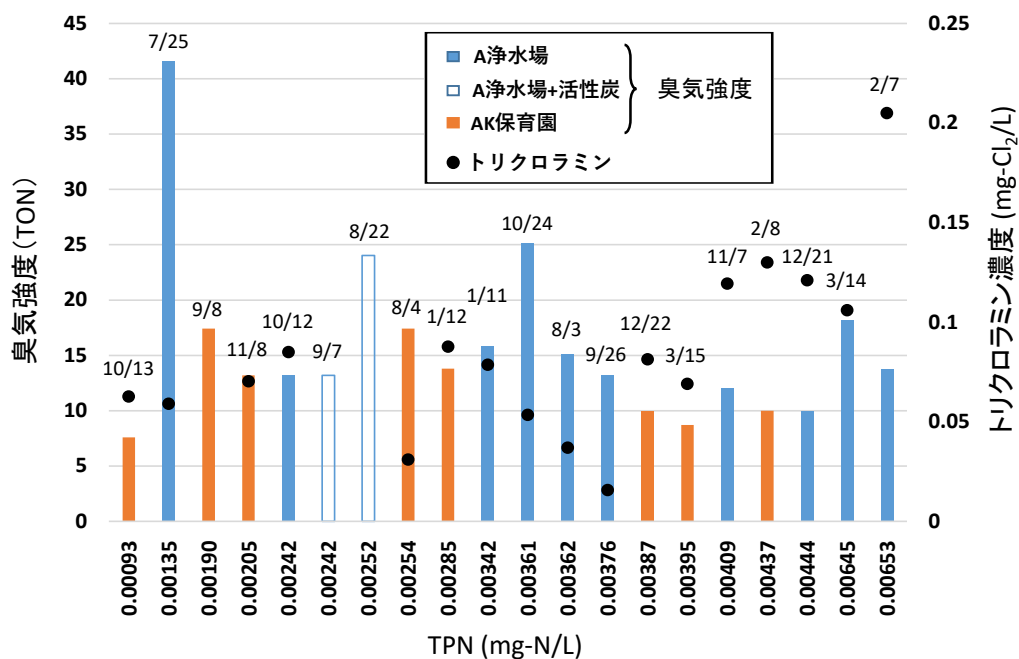


図 8. TPN (3 測定の前平均値) に対する TON とトリクロロミンの関係 (A 浄水場系)

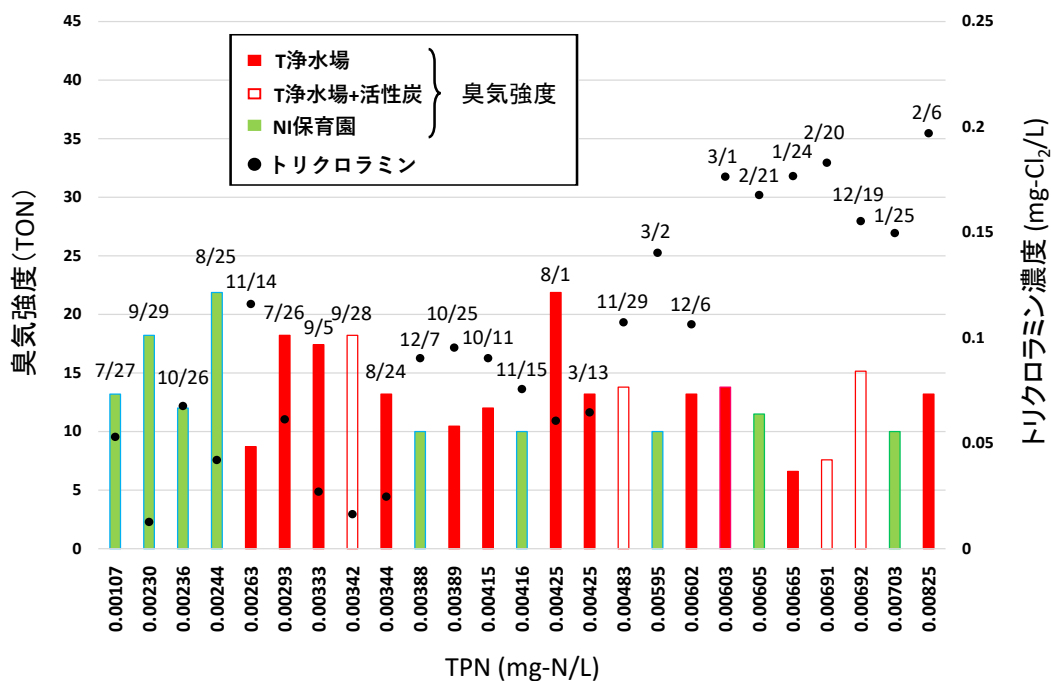


図 9. TPN (3 測定の前平均値) に対する TON とトリクロロミンの関係 (T 浄水場系)

表 7. 浄水場浄水中のアミン類濃度 (µg/L)

浄水場		ちば 野菊の里	栗山	北総	柏井西側	柏井東側 (単独)	福増 (単独)
水源		江戸川		利根川		印旛沼	高滝ダム
	定量 下限値	高度 処理	通常 処理	通常 処理	通常 処理	高度 処理	高度 処理
メチルアミン	0.1	0.5	0.8	1.0	1.0	0.7	0.4
		0.3~1.1	0.5~1.1	0.8~1.2	0.6~1.3	0.5~1.1	0.2~0.7
ジメチルアミン ・エチルアミン	0.5	2.0	2.2	2.2	2.5	2.9	2.2
		0.8~3.8	1.0~4.0	1.8~2.6	1.7~3.7	1.3~5.8	0.9~5.6
n-プロピルアミン	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
イソプロピル アミン	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
n-ブチルアミン	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
sec-ブチルアミン	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
t-ブチルアミン	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	<0.1
		<0.1~0.3	<0.1~0.4	<0.1~0.3	<0.1~0.3	<0.1~0.2	
ジエチルアミン	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	<0.1	<0.1
		<0.1~0.3	<0.1~0.5	<0.1~0.3	<0.1~0.4		<0.1~0.1

※検出されたアミン類については、上段に平均値を、下段に濃度範囲を示した。

表 8. 原水と浄水におけるメチルアミン濃度の比較 (µg/L)

水源	処理法	浄水場名	原水	栗山着水※	浄水
江戸川	高度	ちば野菊の里	0.2	—	0.3
	通常	栗山		0.2	0.5

※栗山着水は粉末活性炭注入後の水。

表 9. 手賀沼の水を用いた塩素処理によるメチルアミン生成試験結果

	メチルアミン (µg/L)		塩素添加量 (mg-Cl ₂ /L)	遊離塩素 (mg-Cl ₂ /L)	結合塩素 (mg-Cl ₂ /L)
	塩素添加前	塩素添加後			
1回目 (8/23)	0.3	1.4	2.0	0.74	0.14
2回目 (9/6)	0.5	1.6	2.0	1.05	0.15

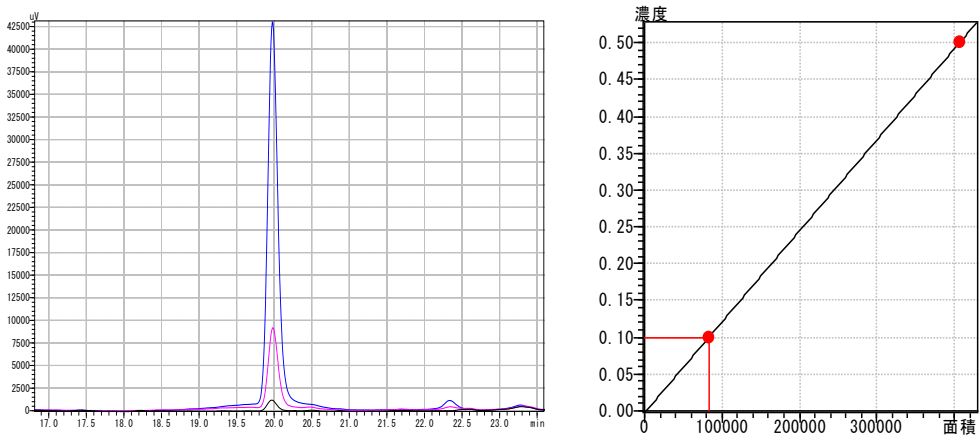


図 10. オルトフタルアルデヒド誘導体化メチルアミンの HPLC クロマトグラム（左）と検量線（右） 黒色はブランク、赤色は 0.1 mg/L、青色は 0.5 mg/L の結果を示す。

表 10. 臭気三点比較法により求めた臭気閾値

ベンズアルデヒド	84	μg/L
トリクロロミン	1.8	μg-Cl ₂ /L
遊離塩素	100	μg-Cl ₂ /L

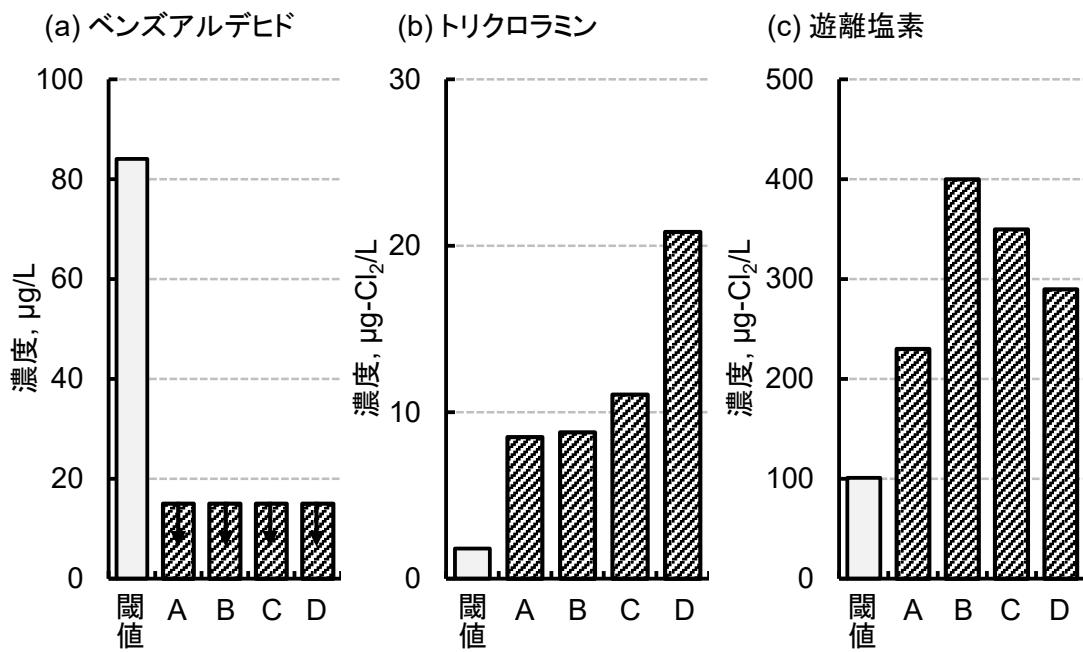


図 11. 各物質の臭気閾値と浄水中濃度の比較（下矢印は定量下限以下）

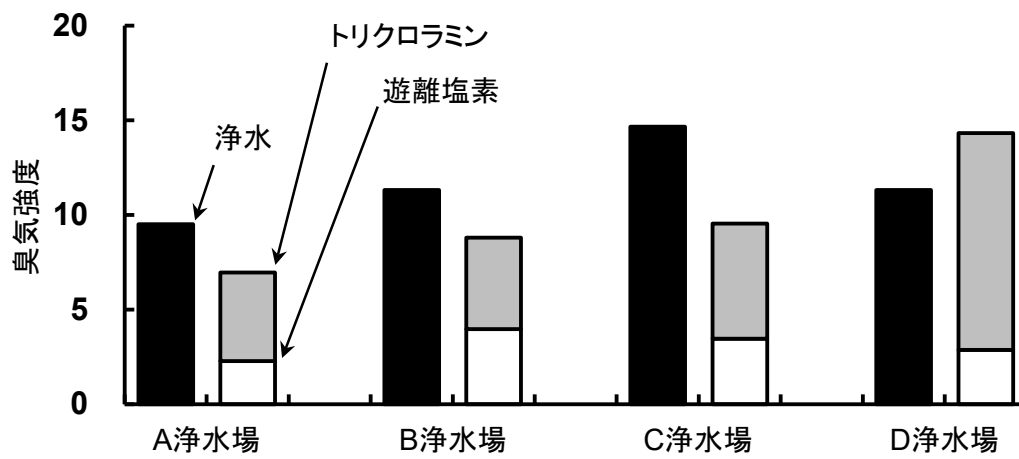


図 12. 各浄水場浄水の臭気強度とそれらに含まれる遊離塩素とトリクロラミン由来の臭気強度の和の比較

