

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5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	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	生野 愛	京都市上下水道局
	伊藤義隆	新潟市水道局
	古賀舞香	福岡市水道局
	清宮佳幸	千葉県企業局
	渡辺崇一	東京都水道局

研究要旨

臭気強度の統一した試験条件を設定し、2022～2023年度に実施した5事業者の26地点の227水道水について、残留塩素が存在する場合の臭気強度を評価した。残留塩素がありと無しの場合の臭気強度の差の残留塩素がある場合の臭気強度に対する割合は63～100%、中央値は87%であり、水道水の臭気強度に対するカルキ臭の割合が高いことが示された。全試料を用いて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行ったところ、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。しかし、一部の事業者の試料では、残留塩素濃度に対して臭気強度が高い場合、低い場合が認められたため、さらなる調査が必要であると考えられた。トリニトロベンゼンスルホン酸を用いた誘導体化LC/MS法により、アミン類を高感度に分別定量できる手法を構築した。本手法を、ちば野菊の里浄水場浄水に適用したところ、メチルアミンが最大で0.5 µg/L 検出されたが、この濃度のメチルアミンが塩素処理を受けることにより生成される臭気強度は1.3 TON程度であると計算され、浄水臭気への寄与は大きくないと判断された。国内A浄水場浄水を6回採水し、延べ45名の被験者にGC/olfactometryによる官能試験を行ったところ、高頻度で臭気が感知されたGC保持時間が2ヶ所あり、それぞれブロモジクロロメタン（BDCM）とジブロモクロロメタン（DBCM）が検出された。一方、標準品を用いた官能試験の結果、BDCMとDBCMの臭気閾値は、それぞれ3,600 µg/Lと140 µg/Lであったのに対し、A浄水場浄水におけるBDCMとDBCM濃度は、それぞれ5～28 µg/Lと4～16 µg/Lであり、いずれも臭気閾値を下回った。よって、これらの物質の浄水臭気への寄与は極めて限定的であると判断された。新規カルキ臭原因物質の候補物質として、臭素と塩素を両方含むトリハロアミン類のうち、ブロモジクロロアミン（NBrCl<sub>2</sub>）についてその分析法について検討を行った。その結果、HS-GC/MSにより、ブロモジクロロアミンのマスペクトルを初めて取得することに成功した。また、ガスクロマトグラム上での保持時間を得た。ただし、量論的にはブロモジクロロア

ミンの生成が優先すると期待された臭化物イオンの添加条件でもトリクロラミンが主な生成物であり、速度論や多種の中間体の存在の影響が示唆され、ブロモジクロロアミンの合成条件の最適化においてはより広い範囲での条件探索が必要と考えられた。さらに、ブロモジクロロアミンのマスペクトルにはこれまでのトリクロラミン分析に用いられていた  $m/z$  が含まれており、現在までに得られているデータを再解析することで、水道水中のブロモジクロロアミンの存在について調査できる可能性が示された。

## A. 研究目的

### 1. 日本の水道水に適した臭気評価手法の提案 (科学院, 京大, 千葉県企業局, 東京都水道局, 新潟市水道局, 京都市上下水道局, 福岡市水道局)

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。

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、2022 年度に続き、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. 原水・浄水に含まれるアミン類の定量法の確立と実態調査 (千葉県企業局)

これまでの研究により、千葉県企業局の

原水・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ていくことにしていた。しかしながら、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。これに対し、ジメチルアミンとエチルアミンの分別定量に向けて、蛍光誘導体化 HPLC 法による分析を試みたが、感度が低く、目的とする  $\mu\text{g/L}$  の定量が困難である状況にあった。

しかし、今年度実施した誘導体化 LC/MS 法でのちば野菊の里浄水場浄水・原水のアミン類測定結果から、誘導体化 GC/MS 法は誘導体化 LC/MS 法よりもアミン類の濃度が高く出る可能性があることが分かった。そこで今年度は 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。その際、同一試料を、誘導体化 GC/MS 法、誘導体化 LC/MS 法で測定し、結果を比較した。

### 3. 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 (北大)

昨年度までの検討にて、全国 8 ヶ所の浄水場原水を採取し、実験室にてロータリー

エバポレーターにより 50 倍濃縮したのちに塩素処理することによりカルキ臭を生成し、生成されたカルキ臭を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) により分析したところ、ベンズアルデヒドが臭気に寄与している可能性が示唆された (松井, 2022)。しかしながら、全国 4 ヶ所の浄水場浄水におけるベンズアルデヒドを定量したところ、いずれの浄水でも、ベンズアルデヒド標準品を用いて決定された臭気閾値を大きく下回る濃度で検出されたため、ベンズアルデヒドは浄水臭気に寄与していないと判断された (松井, 2023)。このように、濃縮した原水を塩素処理することにより生成した臭気にはベンズアルデヒドが寄与していると判断されたのに対し、浄水中のベンズアルデヒドは臭気に寄与しないという一見矛盾した結果が得られた。その理由として、濃縮原水を塩素処理する場合は、無処理の水道原水に直接塩素を添加したのに対し、通常、実浄水場では消毒のための塩素添加を行う前に、凝集-沈殿-砂ろ過処理や、その他の高度処理が原水に対して行われる。すなわち、ベンズアルデヒド (や、その他の臭気成分) の前駆物質が塩素と反応する前にこれらの浄水処理工程で除去され、その結果、ベンズアルデヒドが生成されない可能性が考えられた。

そこで本年度は、濃縮原水を塩素処理した試料のカルキ臭を対象とするのではなく、実浄水のカルキ臭を対象として評価を行うこととした。

#### 4. トリハロアミン, 特にブロモジクロロアミンに関する調査 (京大, 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トリクロロアミン ( $\text{NCl}_3$ ) が知られているが、トリクロロアミンが官能試験により測定されるカルキ臭を含む臭気強度に及ぼす影響 (寄与率) は 20%程度とそれほど高くない (佐藤ら,

2011)。カルキ臭にはトリクロロアミンの他にアルデヒドやアルドイミン、塩素自体の臭気が寄与するとされているが (佐藤ら, 2011)、それ以外の未知の物質が寄与している可能性も十分にある (注: 各物質の臭気強度の和が全体の臭気強度に一致するか、つまりカルキ臭は相加的であるかは議論のあるところではあるが、類似の臭気と考えれば近似的に相加的であることを仮定することに大きな無理はないと考える)。

未知のカルキ臭原因物質の探索には、臭気物質群をガスクロマトグラフィー等により分画し、臭気のある画分の化学組成を分析する手法等 (Matsushita et al., 2017) が取られるが、現在知られているカルキ臭原因物質と類似の化学構造を持つ物質について検討することも有効な手法である。

この調査では、この 2 つ目のアプローチを採用し、トリクロロアミン ( $\text{NCl}_3$ ) の塩素原子が、臭素原子に置換した物質、ブロモジクロロアミン ( $\text{NBrCl}_2$ ) に注目した。まずは、基礎的な検討として、比較的高濃度で、ブロモジクロロアミンの調製を試み、ヘッドスペース・ガスクロマトグラフィー質量分析法 (HS-GC/MS) により検出できるか検討を行った。なお、ブロモジクロロアミンについてはこれまで膜導入質量分析 (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り、生成することが定性的に確認されている (Mensch et al., 2022) が、水道水での検知や HS-GC/MS による検出例はない。

## 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 臭気強度の調査対象地点

臭気強度は、5 事業体 (B~D 事業体) の給水栓水とし、一部は浄水であった (表 1)。2022~2023 年度の調査で、各事業体の調査地点は 2~6 で合計 26 地点、各地点では 1~28 回調査した。試料の合計は 227 であつ

た。

## 1.2 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℃（実際は、一部、40, 40～50℃であった）
- ③ アスコルビン酸ナトリウムの添加量：5.6 mg/mg-Cl<sub>2</sub>
- 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（実際は一部3～4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. 原水・浄水に含まれるアミン類の定量法の確立と実態調査

### 2.1 誘導体化 GC/MS 法

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固相カラムにて抽出後、GC/MSにより分析した。

分析項目は1級アミンのメチルアミンとした。試料は柏井浄水場東側施設（水源は印旛沼）の原水、浄水、浄水処理工程水を対象とし、浄水など塩素が添加された試料水についてはアスコルビン酸により還元した後に分析した。このため、定量される浄水中のアミン類濃度は、アミンそのものに加え、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添加した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。

### 2.2 誘導体化 LC/MS 法

試料水中に含まれるアミン類をトリニトロベンゼンスルホン酸により誘導体化して、LC/MSにより分析した（表2）。本分析法の誘導体化は水道用資機材のアミン類分析法（JWWA Z 110）と同じであるが、試料水を誘導体化後に抽出操作は行わず LC/MS に直接導入した。

分析項目はメチルアミン、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、ヒドロキシルアミンの4項目とし、内標としてメチルアミン-d<sub>3</sub>体を使用した。

## 3. 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

### 3.1 対象とした浄水

本年度は、国内 A 浄水場浄水を 2023 年 5 月～11 月の間、基本的に月 1 回のペースにて 6 回採水し、実験に用いた。

### 3.2 官能試験

浄水が有する臭気に寄与する物質を調べるため、GC/O による官能試験を以下の手法により行った。浄水 10 mL を 20 mL バイアル瓶に入れて密封し、40℃の温浴槽に浸漬した。液相部分をマグネティックスターラーで攪拌しつつ、SPME（SPME Arrow C-WR/PDMS 1.1 mm, Agilent）のニードルをバイアル栓越しに気相部分へと挿入し、気相中の揮発性有機物を 90 分間吸着させた。吸着後の SPME を、GC（7890A, Agilent）に導入し、キャピラリーカラム（DB-5ms, 長さ 30 m, 内径 250 μm, 層厚 0.25 μm, Agilent）にて分離を行った。GC 分離後に試料を含むキャリアガスを二分し、一方を質量分析計（5975C, Agilent）に、他方を臭い嗅ぎポート（ODP2, Gerstel）に導入した。臭い嗅ぎポートから出る、試料を含むキャリアガスを被験者が連続的に嗅ぐことにより、臭気の有無を判断し、臭気が感知された GC 保持時間を記録した。本年度は、各サンプルに対し、基本的に 6 名

を被験者とし、それぞれ2回ずつ官能試験を行った。

一方、臭気三点比較法により、浄水の臭気強度を定量するとともに、臭気に寄与していることが疑われた物質の臭気閾値を求めた。

#### 4. トリハロアミン, 特にブロモジクロロアミンに関する調査

##### 4.1 ブロモジクロロアミンの調製とその検知に関する調査

###### (1) 実験の構成

pH2.0とpH6.5でブロモジクロロアミンを含む水溶液の調製を試みた。pH2.0の場合、200 mL フラスコに超純水と所定濃度の硫酸を加え、 $\text{NH}_4^+$ の最終濃度が1.42 mMとなるように塩化アンモニウム保存水溶液を加え、モル比で3.15倍となるように次亜塩素酸ナトリウムを加えた(ただし、塩素添加前に次亜塩素酸ナトリウムの1/3量の臭化カリウムを加えた)。その後、ヘッドスペースのないように超純水を加え、暗所・室温で1時間程度反応させた。pH6.5の場合もほぼ同様の手順であるが、硫酸のかわりにリン酸緩衝液保存液を加えた(最終濃度5 mM, pH 約6.5)。

生成した物質をHS-GC/MSにより分析した。条件は基本的にはKosaka et al. (2010)の方法を踏襲したが、今回は生成した未知物質の同定が目的のため、分析モードはスキャンモードとした。具体的なGCの条件は、GC システム, 7890A (Agilent Technologies); カラム, HP-1MS UI (15 m × 0.25 mm i.d., 膜厚 0.25 μm, Agilent Technologies); キャリアガス, He; カラム流量, 1 mL/min; 注入口温度, 40 °C; 試料導入方式, パルスドスプリッド; 注入パルス圧, 15 psi; パージ流量, 3.0 mL/min; オープン温度, 30 °C (1.5 min) → 30 °C/min → 80 °C (3 min)とした。また、MS部の条件は、システム, 5975C (Agilent Technologies); イオン化法, EI+; 測定モード, SCAN (範囲:  $m/z = 50\text{--}260$ ); インターフェース温度 150

°C; イオン源温度, 150 °C; 分析部温度, 110 °Cとした。

### 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 給水栓水中の臭気強度

図1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で中央値は8であった。残留塩素がありと無しの場合の臭気強度の差の、残留塩素がある場合の臭気強度に対する割合は、63~100%で中央値は87%であり、水道水の臭気強度に対するカルキ臭の割合が高いことが示された(図2)。

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5.7~28.4であった。ただし、中央値が最も大きかった地点は、測定回数は2回であった。残留塩素濃度は0.3~1.0 mg- $\text{Cl}_2$ /Lで、各地点の変動は小さかった。したがって、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、残留塩素濃度の変動以外の要因であると考えられ、これは昨年度の傾向と同様であった。

図3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。全ての測定結果の臭気強度の25%値、中央値、75%値は、それぞれ6.4、8.4、10.7であった。

全試料に対して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( $p < 0.01$ )。これは、2022年度の傾向と同様の傾向であった。したがって、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。

しかし、試料によっては傾向が異なる場合があった。例えば、試料の多くは残留塩素0.3~0.6 mg- $\text{Cl}_2$ /Lの範囲で、この範囲に入る試料のうち、B事業体の一部の試料は

臭気強度が高かった。

また、残留塩素濃度が 0.8 mg-Cl<sub>2</sub>/L 以上の試料の場合、1 試料を除いて C 事業体の試料であった。このとき、臭気強度が残留塩素濃度に対して低いものも認められた。これらの結果について、さらなる調査が必要であると考えられた。

## 1.2 調査を行って気づいた点

2022 年度に引き続き、気づいた点について整理した。2022 年度は、検査方法と臭気の質の両方についてコメントがあったが、今年度は臭気の質についてのコメントのみであった。

### (1) 検査方法

コメントなし

### (2) 臭気の質

- ・ 残塩を消すと、それまで感じられなかったかび臭が感じられることがあった。
- ・ 塩素を消しても、カルキ臭のような薬品臭を感じたことが 1 度だけあった。土臭が一番多く検知された。
- ・ 塩素存在下では、塩素臭以外が検知されることはまれであったが、5 人のうち 1 人が検知することが数回あった。

## 2. 原水・浄水に含まれるアミン類の定量法の確立と実態調査

### 2.1 誘導体化 LC/MS 法によるアミン類の定量

メチルアミン、エチルアミン、ヒドロキシルアミンについては、トリニトロベンゼンスルホン酸により誘導体化することにより、濃縮操作せずに LC/MS で 0.5 µg/L まで定量可能であった。一方、今回の分析条件では、*n*-プロピルアミンと 2-プロピルアミンの分離が不十分であり、分別定量できなかった。図 4 は 2023 年 12 月 19 日に測定した 0.5 µg/L 標準液と、野菊浄水のエチルアミンの LC/MS/MS クロマトグラムであるが、野菊浄水のピークは 0.5 µg/L 標準

液の 1/10 程度と非常に低かった。図 5 はメチルアミンとエチルアミンの検量線であるが、0.5~5 µg/L まで直線性があることが示された。ジメチルアミンの標準液を本分析法で分析するとエチルアミンのピークが出ないことから、誘導体化 GC/MS 法では分別定量できなかったエチルアミンとジメチルアミンが分別定量できることが確認された。

### 2.2 誘導体化 GC/MS 法と LC/MS 法の比較

柏井浄水場東側施設の原水から浄水までの 10 ヶ所の水を試料水として測定した結果を表 3 に示す。10 ヶ所の平均値で比較すると、誘導体化 GC/MS 法では 0.9 µg/L であり、誘導体化 LC/MS 法では 0.5 µg/L であった。誘導体化 GC/MS 法は誘導体化 LC/MS 法よりも濃度が高めに出る傾向があることが分かった。

### 2.3 アミン類の実態調査

2023 年度のちば野菊の里浄水場の原水から浄水の測定結果は表 4 に示す。浄水を 8 回調査したところ、メチルアミンは 2 回検出された。エチルアミン、プロピルアミン、ヒドロキシルアミンは、全て定量下限値未満であった。昨年度に GC/MS で測定した結果と異なり、分子量の小さいアミン類はちば野菊の里浄水場の原水・浄水にほとんど存在しないという結果になった。

ちば野菊の里浄水場周辺流入河川での測定結果を表 5 に示す。浄水場と同様にメチルアミンは検出されたが、エチルアミン、プロピルアミン、ヒドロキシルアミンは全て定量下限値未満であった。大場川と坂川の水質をアンモニア態窒素濃度で比較すると大場川の方が高いが、メチルアミンについても同様に大場川の方が高いことが分かったが、最大でも 0.9 µg/L とそれほど高い濃度ではなかった。

2023 年度の有機アミン類の結果から、ちば野菊の里浄水場浄水の場合、メチルアミンが最大で 0.5 µg/L 程度、エチルアミンは

0.5 µg/L 未満であり、メチルアミン由来の臭気強度は、最大 1.3 TON 程度であると推定された。この結果から、ちば野菊の里浄水場の浄水臭気に関しては、有機アミンの寄与はあまり大きくないと考えられた。

### 3. 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

本年度対象とした A 浄水場浄水の三点比較法による臭気強度は 23~152 TON であった (図 6)。これは、昨年度に対象とした 4 ヶ所の浄水の臭気強度 (10~16 TON) より大きく、GC/O による臭気の感知が期待された。

これらの浄水を GC/O による官能試験に供したところ、51 種の臭気が感知された (表 6)。臭気の感知を、春夏期 (5~8 月) と秋冬期 (9~11 月) に分けて解析すると、半数以上の被験者が感知した臭気が、春夏期には 3 種、秋冬期には 1 種あった。このうち、GC 保持時間 11.5~12.0 分と、12.0~12.3 分の臭気は、Milli-Q 水を GC/O により試験した対照実験の際にも臭気を感じた被験者がいたのに対し、GC 保持時間 4.7~5.0 分と、6.2~6.7 分の臭気は、対照実験では感知されなかった。すなわち、後者 2 つの臭気は、浄水由来である可能性が高いと判断された。

そこで、GC/MS スキャン分析におけるトータルイオンクロマトグラムを調べたところ、それぞれの保持時間に顕著なピークがひとつずつ観察された (図なし)。これらのピークで得られたマススペクトルを NIST ライブラリで検索したところ、GC 保持時間 4.7~5.0 分のピークにはブロモジクロロメタン (BDCM) が、6.2~6.7 分のピークにはジブロモクロロメタン (DBCM) がヒットした。それぞれの物質の標準品を用いて GC/MS 分析を行ったところ、浄水で観察されたピークのマススペクトルと GC 保持時間が、標準品のピークのマススペクトルと GC 保持時間に一致した (図なし)。よって、GC 保持時間 4.7~5.0 分と 6.2~6.7

分にて観察されたピークは、それぞれ浄水中に含まれる BDCM と DBCM 由来であることが示され、これらの物質の浄水臭気への寄与が疑われた。

そこで、BDCM と DBCM の標準品に対し、臭気三点比較法による官能試験を行ったところ、BDCM の臭気閾値は 3,600 µg/L であり、DBCM は 140 µg/L であった。これらの値は、オーストラリアにおける官能試験 (McDonald et al., 2009) で報告されている、それぞれ 70 µg/L と 60 µg/L より大きかった。

本研究で用いた A 浄水場浄水中の BDCM 濃度は 5~28 µg/L であり、DBCM 濃度は 4~16 µg/L であった (図 7)。これより、A 浄水場浄水中のこれらの物質由来の臭気強度は、BDCM が 0.0013~0.0077 TON (= 5/3600~28/3600) であり、DBCM が 0.026~0.11 TON (= 4/140~16/140) であると算定された。さらに、A 浄水場浄水の有する臭気への寄与率を算定したところ、最大でも BDCM で 0.01%、DBCM で 0.3% であると見積もられた。以上より、これらの物質の浄水臭気への寄与は極めて限定的であると判断された。

一方、このことは、A 浄水場浄水に対する GC/O 解析により浄水由来である可能性が高いと判断された 2 種の臭気 (GC 保持時間 4.7~5.0 分と、6.2~6.7 分のもの) は、BDCM や DBCM 以外の物質由来であることを意味する。今後、これらの GC 保持時間で感知された臭気の原因物質を調べる必要がある。

## 4. トリハロアミン、特にブロモジクロロアミンに関する調査

### 4.1 酸性条件のクロマトグラムの解析

図 8(a)に酸性条件で反応させた試料の HS-GC/MS クロマトグラムを示す。5 個のピークがみられた (0.22, 0.36, 0.44, 0.66, 1.21 min)。このうち、0.22 min のものは試料導入後保持されなかった混合物の可能性があるので解析対象から除外した。また、0.66

min のものはシグナルが小さく十分な解析できなかつた。最大のピークである 0.44 min のものは、トリクロロアミンのピークであると考えられた。スペクトル (図 8(b)) を見ると  $^{14}\text{N}^{37}\text{C}$ ,  $^{35}\text{Cl}^{14}\text{N}^{35}\text{Cl}$ ,  $^{37}\text{Cl}^{14}\text{N}^{35}\text{Cl}$ ,  $^{14}\text{N}^{(35}\text{Cl})_3$  といったトリクロロアミンに特徴的なフラグメントに対応する  $m/z$  が得られていることと、保持時間が 1 分未満の短時間であることも、これまでのトリクロロアミン分析の結果と一致している。今回の実験では、単純に水中での  $\text{Cl}(\text{I})$  と  $\text{Br}(\text{I})$  が 2:1 で存在して、アンモニア/アンモニウムイオンにも概ね 2:1 の比率で反応すること (つまりブロモジクロロアミンの効率的生成) を仮定していたが、質量分析計でのイオン化効率の違い等も影響はする可能性はあるものの、ピークエリアが極端に異なるため、トリクロロアミンが主たる生成物であると判断できる。想定との齟齬の理由は、いくつか考えられる。具体的には、(1) 酸性側では  $\text{Br}_2$  や  $\text{BrCl}$  等様々な化学種が存在し、 $\text{Cl}(\text{I})$  と  $\text{Br}(\text{I})$  の比率が想定したほどに単純ではなく、ブロモジクロロアミンの生成に理想的な状態ではなかったこと、(2)  $\text{Cl}(\text{I})$  と  $\text{Br}(\text{I})$  がアンモニア/アンモニウムイオンと反応する速度が異なったこと、(3) 生成物の分解速度に違いがあったこと、(4) 反応初期に臭化物イオンが  $\text{Br}(\text{I})$  に酸化されておらず  $\text{Cl}(\text{I})$  と  $\text{Br}(\text{I})$  との比が想定と異なったこと、である。臭化物イオン存在下、特に酸性領域での塩素処理における化学反応については未知のことも多く、確定的なことはいえないが、ブロモジクロロアミンの生成に適した  $\text{Cl}/\text{Br}$  比の探索においては、当初の想定よりも広い範囲で条件検討が必要であることが指摘できる。なお、ヘンリー定数が異なり、そもそも水相と気相での濃度比が異なった可能性も現段階では否定できない点にも注意が必要である。

次に、1.2 min のピークであるが、これが、ブロモジクロロアミンに対応するものと考えられた。理由としては、(1)  $^{35}\text{Cl}^{14}\text{N}^{79}\text{Br}$ ,

$^{35}\text{Cl}^{14}\text{N}^{81}\text{Br}$ ,  $^{14}\text{N}^{79}\text{Br}^{(35}\text{Cl})_2$ ,  $^{14}\text{N}^{81}\text{Br}^{(35}\text{Cl})_2$  等ブロモジクロロアミンのフラグメントと矛盾しない  $m/z$  が得られていること (図 9)、特に  $m/z$  で 2 の差があるシグナルが多数得られており、臭素の存在を強く示唆すること、(2) トリクロロアミンよりも保持時間が長く、分子量の大小関係から矛盾がないこと、が挙げられる。以上のことから、HS-GC/MS によりブロモジクロロアミンが検出できたとして差し支えない。ただし、先に述べたようにトリクロロアミンが共存すること、また他の化学種が存在しうることから、DPD 法や吸光度からこのブロモジクロロアミンの濃度を推定し、GC/MS 分析用の検量線を作成するためには、ブロモジクロロアミンが優先的に生成する条件を探索する必要がある。

なお、この 1.2 min ピークには  $m/z = 84, 86$  といったトリクロロアミン分析の際に確認イオンとして使われていた  $m/z$  が含まれており、過去のトリクロロアミン分析の際に、ブロモジクロロアミンが存在した可能性を、遡って (つまりこれまでに得られているクロマトグラムをみて) 解析できる可能性がある。

図 10 に、保持時間 0.36 min のピークのスペクトルを示す。このピークは非常に単純な  $m/z$  から構成されており、ライブラリーとの比較から、 $\text{Br}_2$  に対応するものと考えられた。この結果はすでに述べた通り、酸性側では種々の  $\text{Br}(\text{I})$  化合物が存在することを裏付けるものである。

#### 4.2 pH 6.5 で調製した際のクロマトグラムの解析

図 11 に、pH 6.5 にて反応させた場合のクロマトグラムと保持時間 1.2 min のスペクトルを示す。シグナルが弱く、 $m/z$  が完全には図 9 とは対応していないが、同じ保持時間に類似のスペクトルが得られていることから、pH 6.5 においてもブロモジクロロアミンが生成したことが確認できる。酸性条件下において、シグナル強度が弱かった



理由は明らかではないが、トリクロロミンの場合と同様の傾向（化学平衡や速度論的条件および生成物の安定性から酸性側での生成濃度が高く安定）であり、類似の振る舞いをすると想定された。

#### D. 結論

1. 全国5事業体の給水栓水と浄水を対象とした実態調査の結果、浄水残留塩素がありと無しの場合の臭気強度の差の、残留塩素がありの場合の臭気強度に対する割合は、63～100%で中央値は87%であり、水道水の臭気強度に対するカルキ臭の割合が高いことが示された。全試料を対象とし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、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。しかし、一部の事業体の試料では、残留塩素濃度に対して臭気強度が高い場合、低い場合が認められたため、さらなる調査が必要であると考えられた。
2. トリニトロベンゼンスルホン酸を用いた誘導体化LC/MS法により、アミン類を高感度に分別定量できる手法を構築した。本手法を、ちば野菊の里浄水場浄水に適用したところ、メチルアミンが最大で0.5 µg/L 検出されたが、この濃度のメチルアミンが塩素処理を受けることにより生成される臭気強度は1.3 TON 程度であると計算され、浄水臭気への寄与は大きくないと判断された。
3. A 浄水場浄水をGC/Oにより解析したところ、51種の臭気が感知され、これらのうち、GC保持時間4.7～5.0分と、6.2～6.7分の臭気が、浄水由来である可能性が高いと判断された。これらのGC保持時間には、それぞれBDCMとDBCМが検出されたが、標準品を用いた官能試験の結果、これらの物質の浄水臭気への寄与率は、最大でも0.01%

と0.7%であると算定され、浄水臭気への寄与は極めて限定的であると判断された。

4. 新規カルキ臭原因物質の候補物質としてブロモジクロロアミンの調製を試み、そのマススペクトルをHS-GC/MSにより初めて取得することに成功するとともに、ガスクロマトグラム上での保持時間を確定した。このマススペクトルには、これまでのトリクロロミン分析に用いられていた  $m/z$  が含まれていたため、現在までに得られているデータを再解析することで、水道水中のブロモジクロロアミンの存在について調査できる可能性が示された。一方、量論的にはブロモジクロロアミンの生成が優先すると期待された臭化物イオンの添加条件でも、トリクロロミンが主な生成物であった。速度論あるいは多種の中間体の存在の影響が示唆されたため、ブロモジクロロアミンの合成条件を最適化するためには、今後より広い範囲での条件探索が必要であると考えられた。

#### E. 参考文献

- 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.
- 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, *環境工学研究論文集, 土木学会論文集G (環境)*, 67(7), III\_41-III\_49.
- (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]) .

松井佳彦 (2022) 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 3 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・分担研究報告書.

松井佳彦 (2023) 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) 研究報告書.

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 and Technology: Water Supply*, **10**(1), 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.

McDonald, S., Lethorn, A., Loi, C., Joll, C., Driessen, H. and Heitz, A. (2009) Determination of odour threshold

concentration ranges for some disinfectants and disinfection by-products for an Australian panel, *Water Science & Technology*, **60**, 2493–2506.

Mensah, A. T., Allard, S., Berne, F., Soreau, S., and Gallard, H. (2022) Brominated trihalamines in chlorinated seawaters: Quantification of tribromamine and identification of bromochloramines by Membrane Introduction Mass Spectrometry, *Science of The Total Environment*, **830**, 154667.

## 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

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. 採取試料の地点, 種類, 回数

浄水場	2022 年度			2023 年度		
	地点	種類	回数	地点	種類	回数
A	—	—	—	A-1, 2	浄水	1, 2
B	B-1~3	給水栓水	3, 4	B-4~6	浄水 給水栓水	2
C	C-1~4	浄水 給水栓水	4, 6 8, 10	C-1~4	浄水 給水栓水	9, 18
D	D-1~3	給水栓水	3, 5	D-4~7	給水栓水	1, 3
E	E-1~6	給水栓水	8, 9	E-1~7	給水栓水	6, 8, 9

表 2. 誘導体化 LC/MS によるアミン類の分析条件

装置	XEVO-TQ (Waters)		
カラム	ACQUITY UPLC BEH C18 (1.7 $\mu$ m, 2.1 mm $\times$ 100 mm)		
試料注入量	30 $\mu$ L		
移動相流量, グラジエント	A: 0.1%ギ酸水溶液, B: メタノール B 0% (0–1 min) – 95% (8–12 min) – 0% (12.5–15 min) 移動相流量: 0.3 mL/min		
MS 条件	ESI– 脱溶媒ガス流量: 1200 L/h, コーンガス流量: 50 L/h 脱溶媒温度: 450 $^{\circ}$ C, ソース温度: 150 $^{\circ}$ C キャピラリー電圧: 2.9 kV		
モニター イオン	メチルアミン :	240.7 > 195.7	コーン電圧 18 V
	エチルアミン :	254.7 > 195.7	コーン電圧 20 V
		254.7 > 219.7	コーン電圧 20 V
	<i>n</i> -プロピルアミン :	268.7 > 195.7	コーン電圧 20 V
		268.7 > 232.7	コーン電圧 20 V
	ヒドロキシルアミン :	242.7 > 166.8	コーン電圧 18 V
	メチルアミン- $d_3$ (内標) :	243.7 > 195.7	コーン電圧 18 V
	コリジョン電圧は全て 20 V		

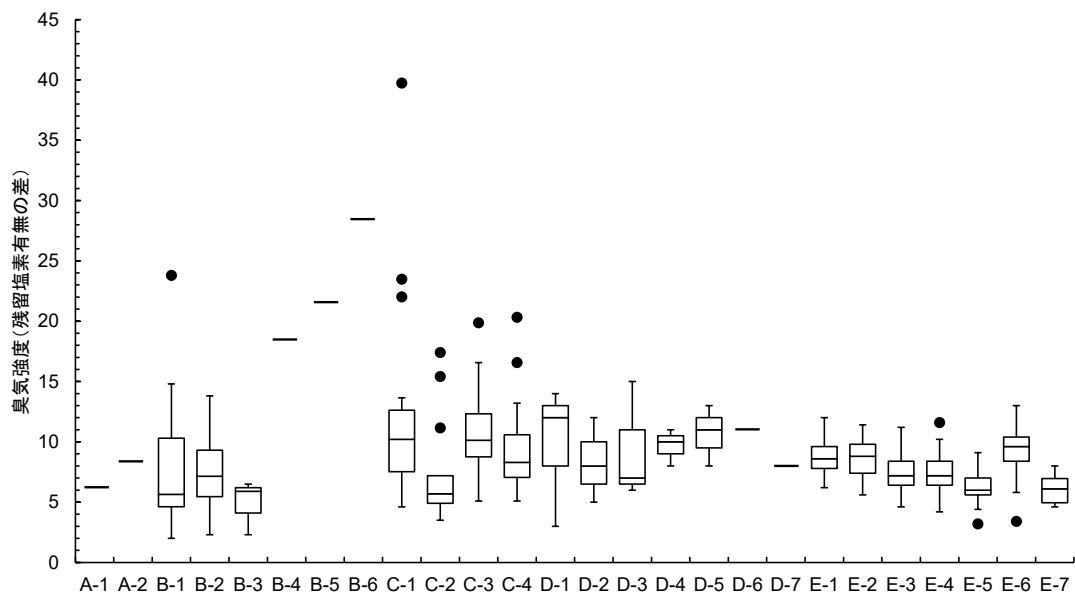


図 1. 各調査地点の臭気強度の分布 (残留塩素が存在する場合としない場合の差)

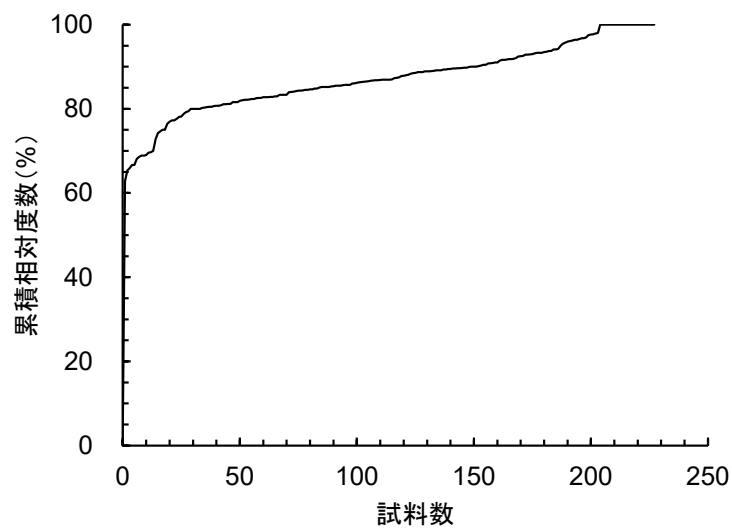


図 2. 臭気強度 (残留塩素が存在する場合としない場合の差) の臭気強度 (残留塩素が存在する場合) に対する割合の累積相対度数

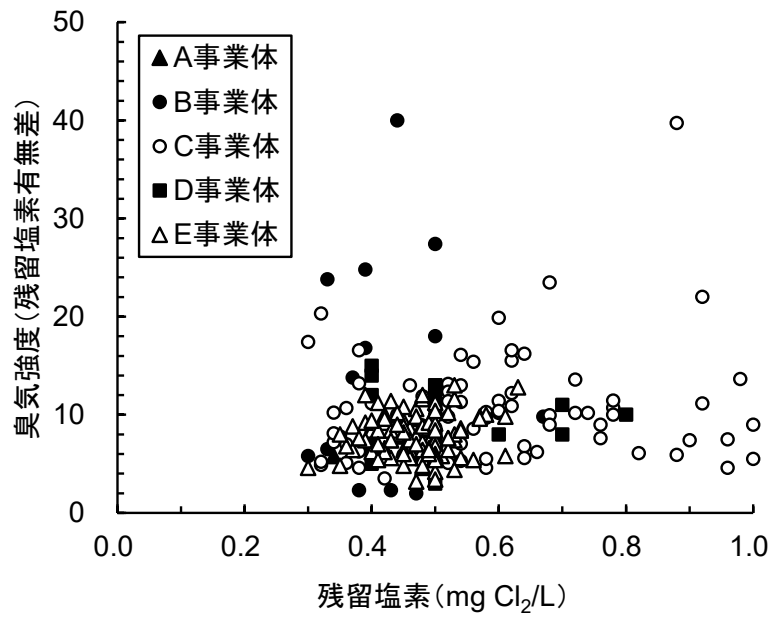


図 3. 残留塩素濃度と臭気強度（残留塩素が存在する場合としない場合の差）の関係

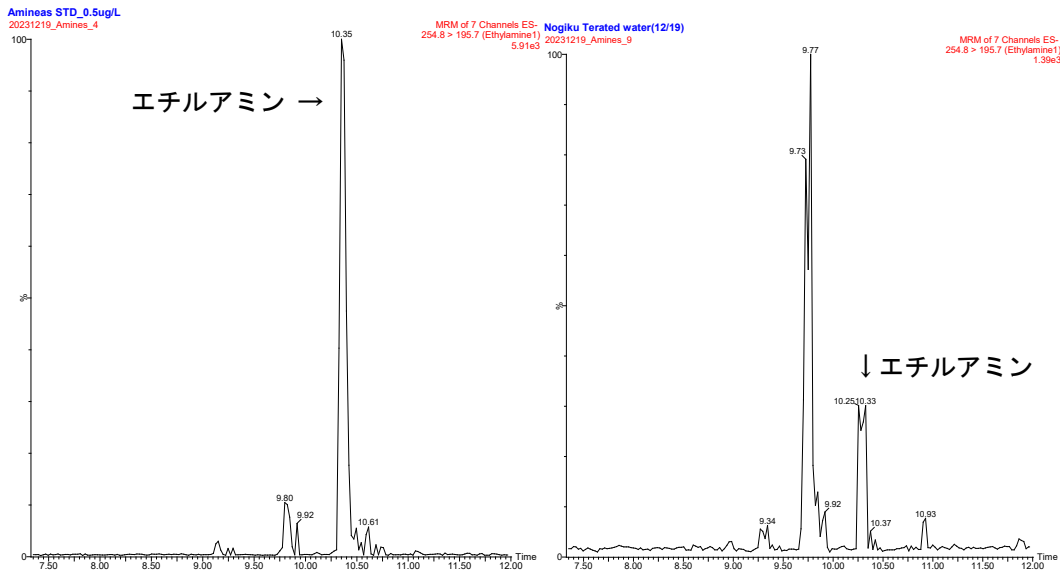


図 4. トリニトロベンゼンスルホン酸誘導体エチルアミンの LC/MS/MS クロマトグラム（左は 0.5 µg/L 標準液, 右は浄水, エチルアミンの LC 保持時間は 10.3 分）

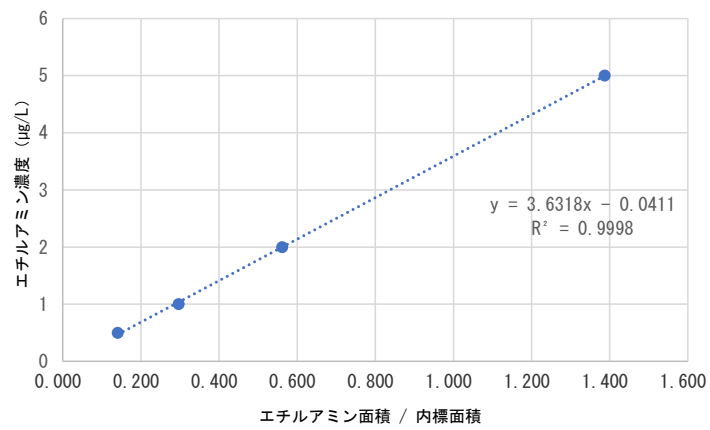
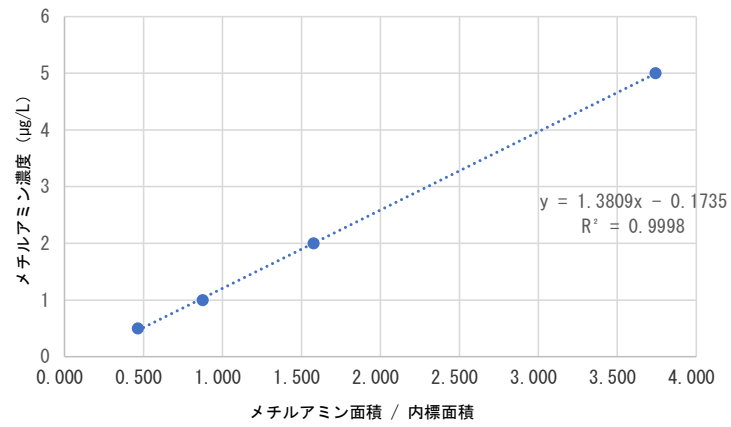


図5. 誘導体化 LC/MS 法によるメチルアミン（左）とエチルアミン（右）の検量線

表 3. 柏井浄水場における原水から浄水までのメチルアミン定量値の比較 (µg/L)

	最高	最低	平均
誘導体化 GC/MS 法	2.2	0.3	0.9
誘導体化 LC/MS 法	0.9	< 0.5	0.5

表 4. ちば野菊の里浄水場におけるアミン類の検出状況 (µg/L)

	原水	オゾン 接触池	活性炭 吸着池	浄水
メチルアミン	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5~0.6
エチルアミン	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
プロピルアミン*1	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
ヒドロキシルアミン	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
測定回数*2	6	4	6	8 (2)

\*1 プロピルアミンは *n*-プロピルアミンと 2-プロピルアミンの合計

\*2 測定回数の括弧はメチルアミンが定量下限値以上で検出された回数

表 5. ちば野菊の里浄水場流入河川におけるアミン類の検出状況 (μg/L)

	大場川		坂川	
	下流 排水機場	上流 排水機場	櫛通り橋	松戸 排水機場
メチルアミン	<0.5~0.9	0.5~0.7	<0.5	<0.5
エチルアミン	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
プロピルアミン*1	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
ヒドロキシルアミン	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
測定回数*2	3 (2)	2 (2)	2	1

\*1 プロピルアミンは *n*-プロピルアミンと 2-プロピルアミンの合計  
 \*2 測定回数の括弧はメチルアミンが定量下限値以上で検出された回数

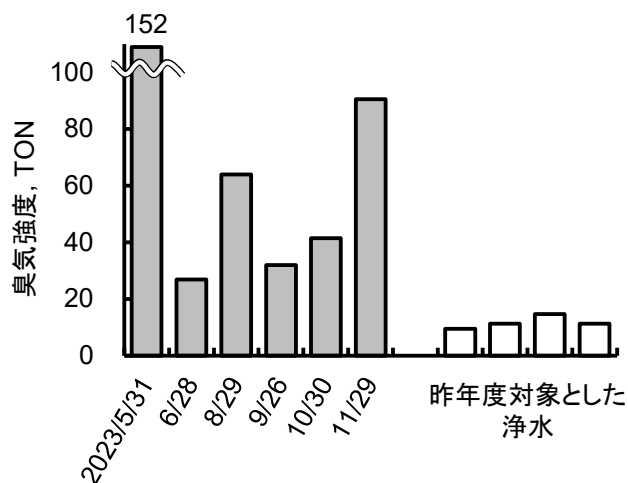


図 6. 本年度と昨年度に対象とした浄水の臭気強度の比較 (図中の日には浄水の採水日)



表 6. 浄水と Milli-Q 水に対する GC/O 解析にて感知された臭気の GC 保持時間と感知頻度(灰色：臭気感知頻度  $\geq 0.5$  の臭気, 人数は延べ被験者数)

保持時間 min	浄水		Milli-Q	保持時間 min	浄水		Milli-Q
	5~8月 10名	9~11月 35名			5~8月 10名	9~11月 35名	
2.8 ~ 3.0	0.00	0.09	0.00	16.5	0.00	0.00	0.17
3.0 ~ 3.3	0.00	0.11	0.00	17.0 ~ 17.1	0.00	0.09	0.00
4.0 ~ 4.3	0.00	0.09	0.00	17.7	0.00	0.03	0.00
4.7 ~ 5.0	0.80	0.20	0.00	18.0 ~ 18.3	0.00	0.03	0.00
5.0 ~ 5.5	0.00	0.06	0.00	18.3 ~ 19.0	0.00	0.06	0.00
5.5 ~ 6.0	0.30	0.23	0.00	19.3 ~ 19.5	0.00	0.09	0.17
6.2 ~ 6.7	0.50	0.29	0.00	20.0	0.00	0.03	0.00
6.8 ~ 6.9	0.00	0.06	0.00	20.8 ~ 21.0	0.30	0.03	0.00
7.2 ~ 7.3	0.10	0.06	0.00	21.0 ~ 21.5	0.20	0.11	0.17
7.8 ~ 8.2	0.00	0.14	0.00	22.3 ~ 22.5	0.30	0.06	0.17
8.2 ~ 8.3	0.20	0.06	0.00	22.8 ~ 23.0	0.00	0.06	0.00
8.5 ~ 8.8	0.00	0.20	0.17	23.7	0.00	0.00	0.17
9.0 ~ 9.3	0.00	0.14	0.00	23.8 ~ 24.0	0.40	0.09	0.00
9.3 ~ 9.5	0.00	0.03	0.00	24.3 ~ 24.5	0.20	0.03	0.00
9.7 ~ 9.8	0.00	0.14	0.00	25.2 ~ 25.3	0.10	0.03	0.00
10.0 ~ 10.3	0.00	0.17	0.00	25.5 ~ 25.8	0.20	0.20	0.00
10.3 ~ 10.5	0.20	0.11	0.17	26.0 ~ 26.3	0.10	0.03	0.00
10.8 ~ 10.9	0.00	0.11	0.00	26.3 ~ 26.7	0.00	0.09	0.00
11.5 ~ 12.0	0.60	0.23	0.17	26.8 ~ 27.2	0.30	0.00	0.00
12.0 ~ 12.3	0.30	0.54	0.33	27.3 ~ 27.6	0.10	0.06	0.00
12.7 ~ 13.0	0.00	0.03	0.17	27.8 ~ 28.0	0.20	0.06	0.00
13.3 ~ 13.8	0.00	0.17	0.00	28.2 ~ 28.3	0.10	0.09	0.00
14.5 ~ 14.9	0.10	0.11	0.00	28.5 ~ 28.9	0.20	0.14	0.00
15.2 ~ 15.5	0.30	0.09	0.00	29.7 ~ 30.0	0.30	0.11	0.17
15.5 ~ 15.8	0.10	0.14	0.00	30.0 ~ 30.4	0.00	0.03	0.17
16.0 ~ 16.3	0.00	0.06	0.00	31.3 ~ 31.5	0.10	0.06	0.00

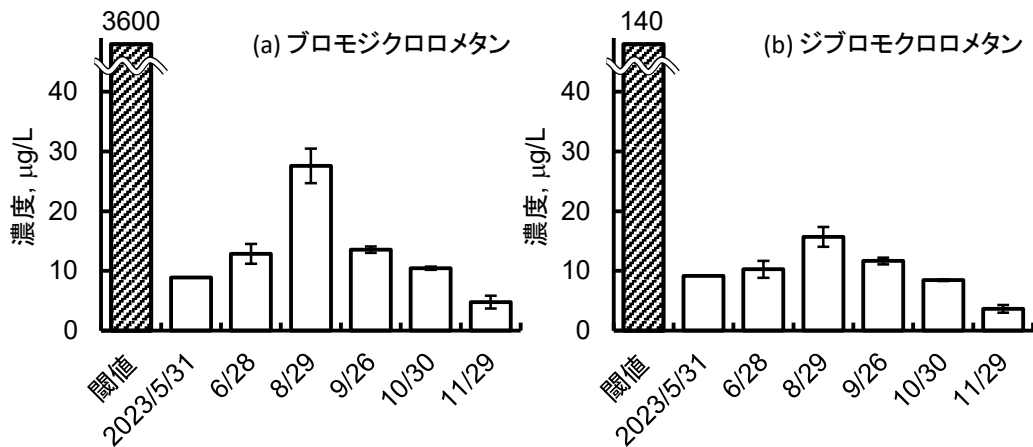


図 7. 浄水中濃度と臭気閾値の比較

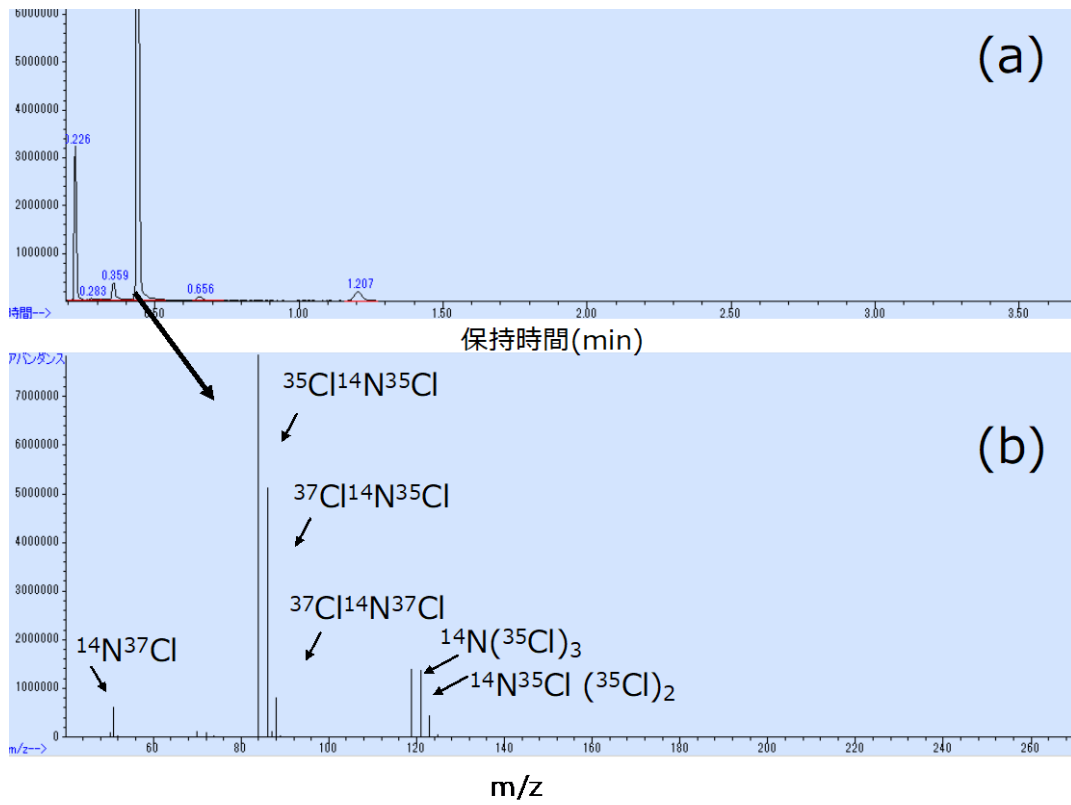


図 8. 酸性条件下での試料の (a) HS-GC/MS クロマトグラムと (b) 0.44 min のピークのマススペクトル

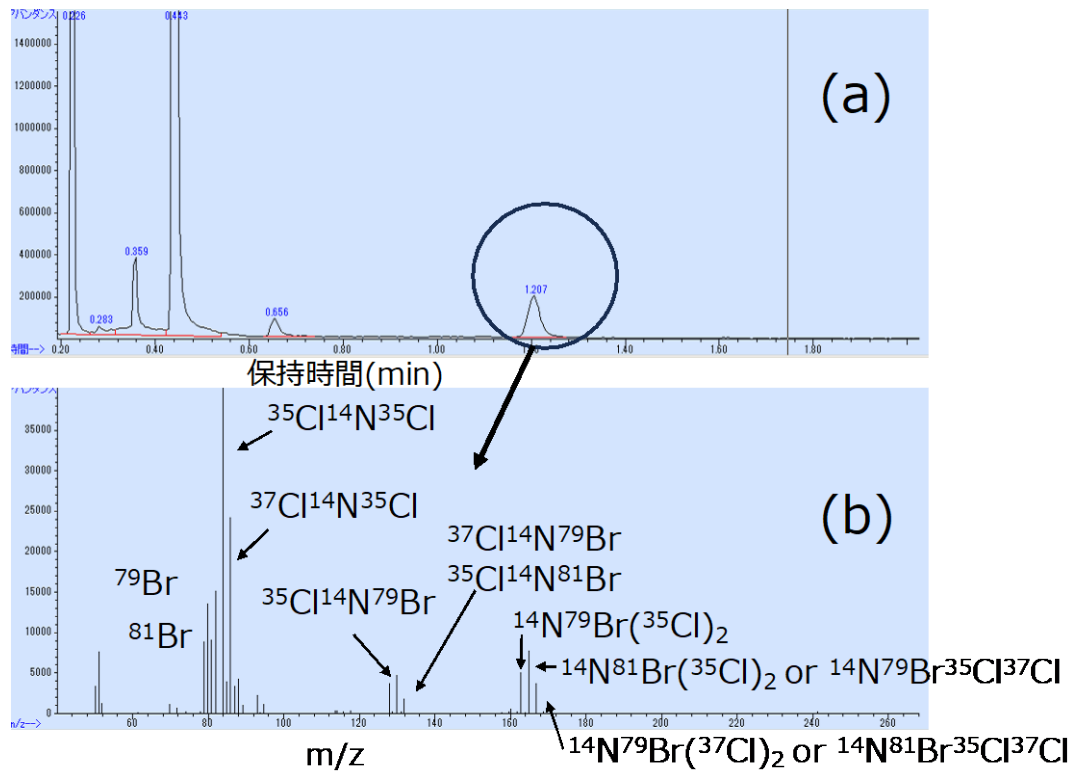


図 9. 酸性条件下での試料の (a) HS-GC/MS クロマトグラムと (b) 1.21 min のピークのマススペクトル

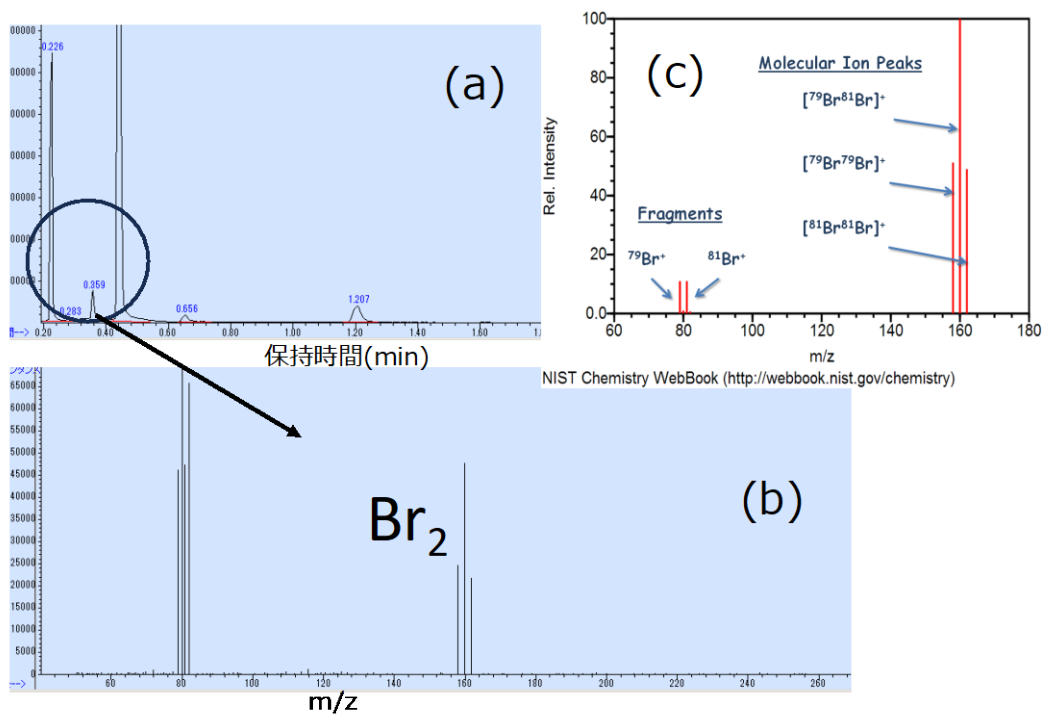


図 10. 酸性条件下での試料の (a) HS-GC/MS クロマトグラムと (b) 0.36 min のピークのマススペクトル, および (c)  $\text{Br}_2$  の標準ライブラリー上のスペクトル

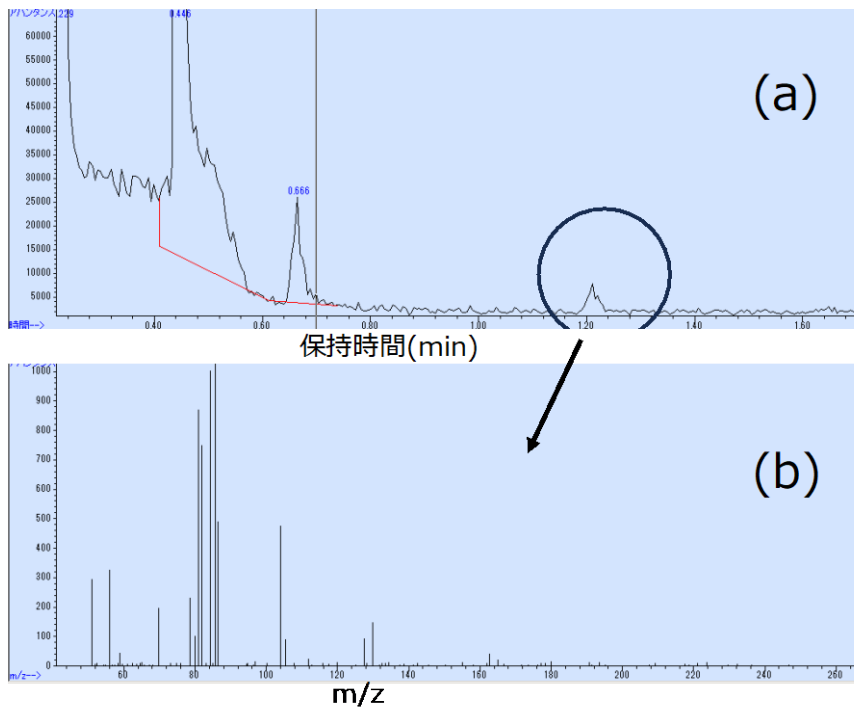


図 11. 弱酸性(pH 6.5)条件下での試料の (a) HS-GC/MS クロマトグラムと (b) 1.21 min のピークのマススペクトル