

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4～5年度 総合研究報告書

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
	今井美江	東京都水道局
	伊藤義隆	新潟市水道局
	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
	渡辺崇一	東京都水道局

研究要旨

臭気強度の試験条件統一を目的とし、有機アミン類などを由来とするカルキ臭の消去法について検討したところ、アスコルビン酸ナトリウムによる消去が有効であることが分かった。このように統一された消去法を用いて、消去あり／なしの両条件下における臭気強度実態調査を、5事業体の26地点における227水道水について2022～2023年度に実施した。その結果、消去なし場合の臭気強度（全臭気）に対する、消去に伴う臭気強度の減少分（カルキ臭）の割合が63～100%（中央値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。これらの全試料を用いて、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ほどカルキ臭の臭気強度（＝消去に伴う臭気強度の減少分）が高い傾向にあることが分かった。しかしながら、一部の事業体の試料では、残留塩素濃度に対してカルキ臭の臭気強度が高い場合や、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。

カルキ臭前駆物質実態調査のため、低分子アミン類の定量法の構築を試みた。ベンゼンスルホニルクロリドを用いた誘導体化-GC/MS法では、ジメチルアミンとエチルアミンの分別定量が困難であったが、トリニトロベンゼンスルホン酸を用いた誘導体化-LC/MS法を用いることにより、これらを含めたアミン類を高感度に分別定量できることが分かった。本手法を、浄水場浄水に適用したところ、最大でメチルアミンが0.5 µg/L検出されたが、その臭気生成能は1.3 TON程度であり、浄水臭気への寄与は大きくないと判断された。

GC/olfactometryを、国内浄水場原水を実験室で塩素処理した試料に対して、あるいは国内浄水場浄水に対して行ったところ、それぞれベンズアルデヒドと、ブロモジクロロメタン

とジブロモクロロメタンが、臭気に寄与している可能性が示唆された。しかしながら、標準品を用いた官能試験の結果、いずれの物質の臭気閾値も試料中の濃度を下回っており、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。

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 (NBrCl₂) 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するとともに、ガスクロマトグラム上での保持時間を得た。このマスペクトルには、これまでのトリクロロア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。一方で、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と考えられた。

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)

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

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 残留塩素存在下での水道水中の臭気強

度の評価

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、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)

アミン類は塩素との反応により有機クロロアミン類へと変換され、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いるため、原水にアミン類が含まれていれば、浄水処理工程でアミン類が除去されないと塩素と反応し、浄水の異臭味の原因となる恐れがある。従って、原水中のアミン類の実態を明らかにすることが、異臭味対策の基礎的な情報として重要であると考えられる。本研究では、誘導体化-GC/MS法あるいは誘導体化-LC/MS法により、水中に含まれる低分子アミン類を分別定量可能な手法を構築するとともに、浄水場原水と浄水における低分子アミン類の実態調査を行った。

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)

これまでの検討にて、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)。そこで、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するとともに、ベンズアルデヒド標準品を用いた臭気三点比較法により調べた臭気閾値との比較により、浄水臭気へのベンズアルデヒドの寄与を評価した。

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 (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 (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 (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(Mensah 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 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

(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) 実験方法

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 μ 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 ± 0.2 mg-Cl₂/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 mg-Cl₂/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°C)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 残留塩素存在下での水道水中の臭気強度の評価

(1) 臭気強度の調査対象地点

臭気強度は、5事業体(A~E事業体)の給水栓水とし、一部は浄水であった(表1)。調査は2022~2023年度に行い、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であった。

(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°C(実際は、一部、40, 40~50°C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-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(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ン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、ジエチルアミンとした。

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-d₃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 ベンズアルデヒドの寄与の評価

2022 年に、全国 4 ヶ所の浄水場 (F~I) 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、ベンズアルデヒドの臭気閾値を求めた。

3.2 浄水への GC/O の適用によるカルキ臭原因物質の探索

国内 J 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。

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 °C 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 μ m, 層厚 0.25 μ m, 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

pH 2.0 と pH 6.5 でブロモジクロロアミンを含む水溶液の調製を試みた。pH 2.0 の場合、200 mL フラスコに超純水と所定濃度の硫酸を加え、 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。pH 6.5 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。

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

まず、アンモニウムイオンの塩素処理生成物、すなわちトリクロラミンについて述べる (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。トリクロラミンの場合、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は、最終的に臭気は消失するものの、トリクロラ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、塩素消去剤添加後も、弱い溶媒臭が残存した。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た。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。

以上をまとめると、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積極的な理由はないと指摘された。また添加量も、存在しうる塩素量に合わせて添加すれば、十分であると判断された。

1.2 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-Cl₂/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（ $p < 0.01$ ）。したがって、残留塩素濃度が高い場合にはカルキ臭の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-Cl₂/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-Cl₂/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

(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) 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。
- 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。
- 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. 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

測定対象とした9種の低分子アミン類の

うち、メチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、*sec*-ブチルアミン、*t*-ブチルアミン、ジエチルアミンの7種は分別定量でき、定量下限はいずれも0.1 µg/Lであった(図なし)。また、0.1 µg/Lの標準試料について5回繰り返し測定したところ、いずれのアミンも変動係数は20%以下であった(図なし)。

一方、ジメチルアミンとエチルアミンは、定量イオンの *m/z* が同一であり、かつ GC 保持時間もほぼ一致していたため(図なし)、分別定量が困難であることが分かった。

2.2 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(図4)。しかしながら、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(図なし)。一方、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。

2.3 アミン類の実態調査

誘導体化—LC/MS 法による、野菊の里浄水場の原水、工程水、浄水の測定結果を表4に示す。浄水を8回調査したところ、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(0.5 µg/L)未満であった。一方、メチルアミンは2回検出され、最大濃度は0.5 µg/Lであった。この濃度のメチルアミン由来のカルキ臭生成能は、1.3 TON 程度であると計算され、浄水臭気に対する有機アミン類の寄与は大きくないと判断された。

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

3.1 ベンズアルデヒドの寄与の評価

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ところ、84 µg/L であった。この値と、F～I 浄水場の浄水中のベンズアルデヒド濃度（定量下限値未満、< 15 µg/L）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。すなわち、これらの浄水の臭気へのベンズアルデヒドの寄与は、極めて限定的であると判断された。

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。

3.2 浄水への GC/O の適用によるカルキ臭

原因物質の探索

そこで 2023 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。J 浄水場浄水に対して GC/O による官能試験を行ったところ、51 種の臭気が感知された（表 5）。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知し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 J 浄水場浄水中の BDCM 濃度は 5~28 µg/L であり、DBCМ 濃度は 4~16 µg であった (図 5)。これより、J 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、DBCМ が 0.026~0.11 TON (= 4/140~16/140) であると算定された。さらに、J 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%、DBCМ 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、J 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 DBCМ 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

酸性条件で反応させた試料の HS-GC/MS クロマトグラム上には、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った。最大のピークである 0.44 min のものは、マススペクトル (図なし) の解析よりトリクロロアミンのピークであると判断された。今回の実験では、単純に水中での Cl(I) と Br(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生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 Br₂ や BrCl 等様々な化学種が存在し、Cl(I) と Br(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) Cl(I) と Br(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 Br(I) に酸化されておらず Cl(I) と Br(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 Cl/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された。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) ³⁵Cl¹⁴N⁷⁹Br, ³⁵Cl¹⁴N⁸¹Br, ¹⁴N⁷⁹Br(³⁵Cl)₂, ¹⁴N⁸¹Br(³⁵Cl)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 6)、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。

保持時間 0.36 min のピークは非常に単純な m/z から構成されており（図なし）、ライブラリーとの比較から、 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 Br(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

pH 6.5 にて反応させた場合も、保持時間 1.2 min にピークが検出された（図なし）。シグナルが弱く、 m/z が完全には図 6 とは対応していないものの、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と判断された。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、トリクロロア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. 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分かった。
2. 全国 5 事業者の給水栓水と浄水を対象

とした実態調査の結果、消去なし場合の臭気強度（全臭気）に対する、消去に伴う臭気強度の減少分（カルキ臭）の割合が 63~100%（中央値 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。

3. 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 $\mu\text{g/L}$ 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。
4. 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へのベンズアルデヒドの寄与は極めて限定的であると判断された。一方、J 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 DBCM 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。

5. 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ラ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、トリクロラ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.
- (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.
- 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.
- 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.
- 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

- 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

る最新の動向, *水道協会雑誌*, **92(3)**, 19-32.

2. 総説・解説

- 1) 松下拓, 松井佳彦 (2022) 水道水の臭気に関する問題と対策, *水環境学会誌*, **45(A)**, 376-381.
- 2) 越後信哉 (2022) 水道水のカルキ臭の評価と制御の試み, *水環境学会誌*, **45(A)**, 382-386.
- 3) 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.

3. 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 μ m, 2.1 mm \times 100 mm)		
試料注入量	30 μ 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
	n-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		

表 3. 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^+	<chem>CCN</chem>	<chem>C1CCNCC1</chem>	<chem>C1=CC=C(C=C1)N</chem>
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

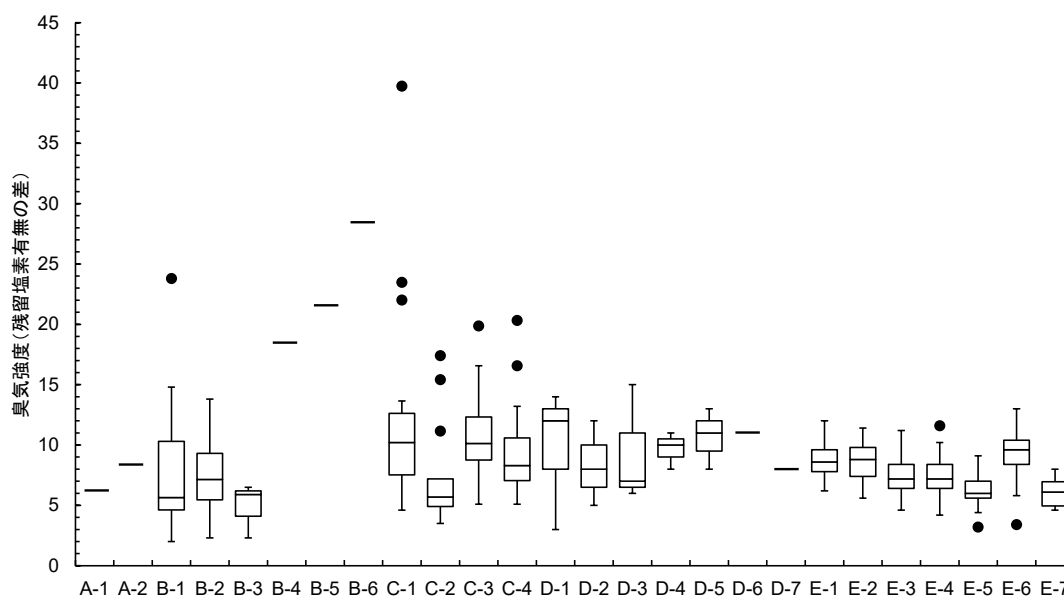


図 1. 各調査地点におけるカルキ臭の臭気強度の分布 (残留塩素が存在する場合としない場合の差)

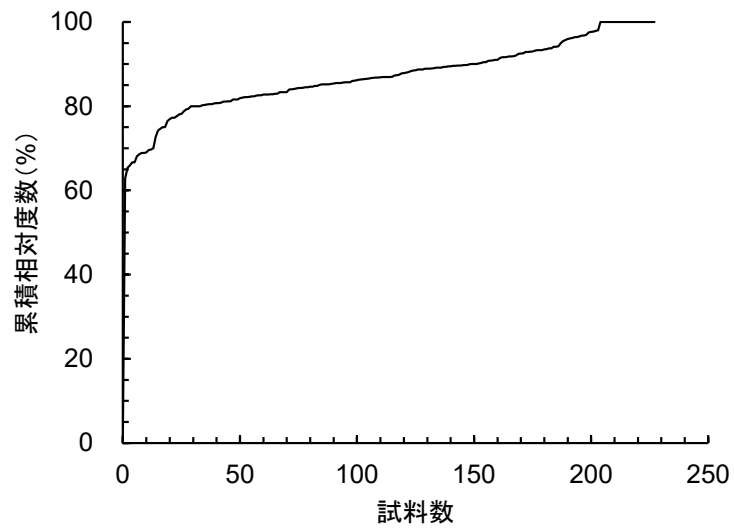


図 2. 全臭気（残留塩素が存在する場合）に対するカルキ臭の臭気強度（残留塩素が存在する場合としない場合の差）の割合の累積相対度数

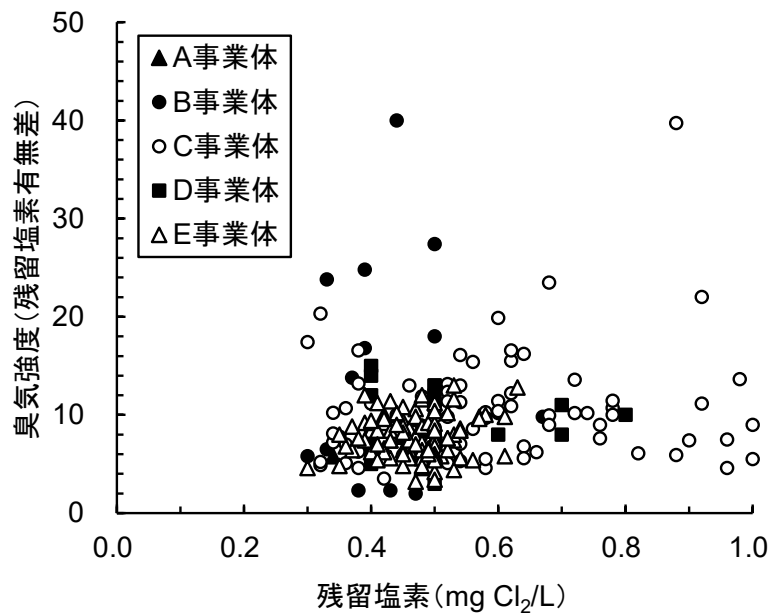


図 3. 残留塩素濃度とカルキ臭の臭気強度（残留塩素が存在する場合としない場合の差）の関係

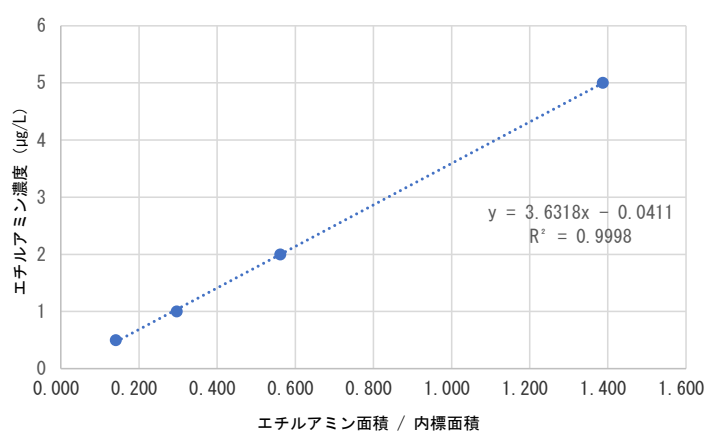
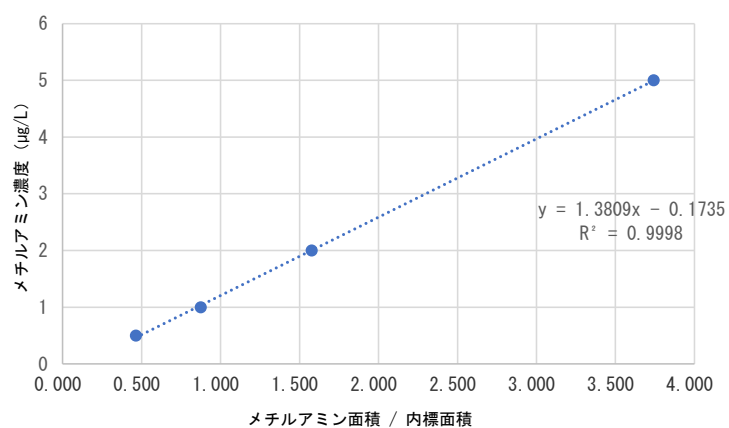


図 4. 誘導体化 LC/MS 法によるメチルアミン（上）とエチルアミン（下）の検量線

表 4. 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. J 浄水場浄水と 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 ≥ 0.5 の臭気，人数は延べ被験者数）

保持時間 min	浄水			保持時間 min	浄水		
	5~8月 10名	9~11月 35名	Milli-Q 6名		5~8月 10名	9~11月 35名	Milli-Q 6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

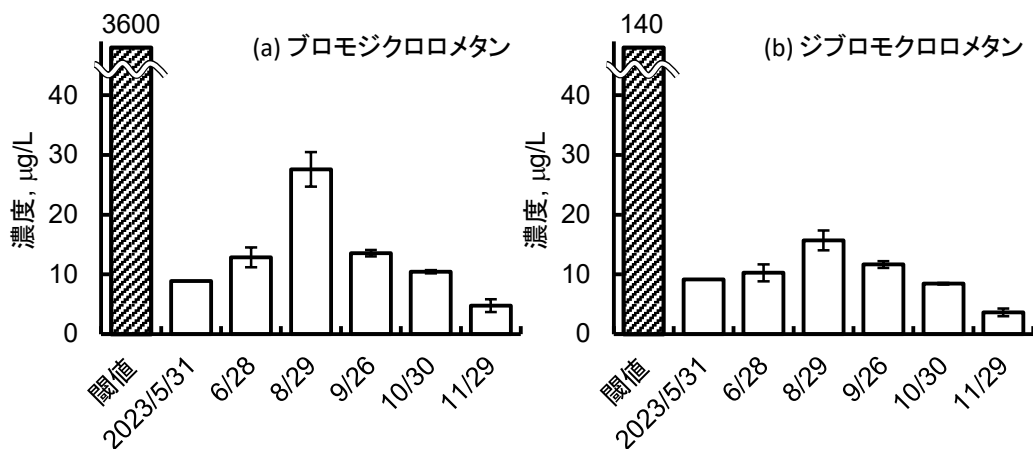


図 5. J 浄水場浄水中濃度と臭気閾値の比較

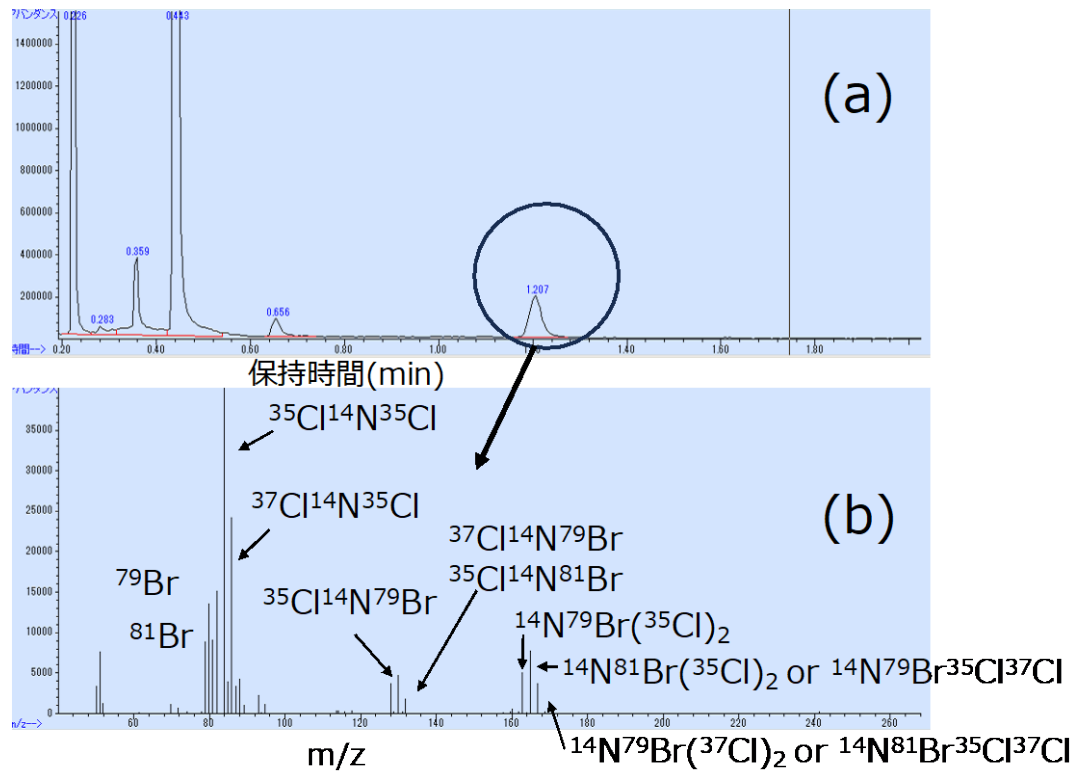


図 6. 酸性条件下での試料の (a) HS-GC/MS クロマトグラムと (b) 1.21 min のピークのマスペクトル