

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」
令和元～三年度 分担研究報告書

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	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
	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
	大瀬俊之	東京都水道局
	清宮佳幸	千葉県企業局
	庭山秀一	新潟市水道局

研究要旨

全揮発性窒素化合物（TPN）の測定法の最適化を試みたのち、その手法を用いて新潟市の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。全国 8 ヶ所の浄水場原水の塩素処理水が有するカルキ臭を GC/Olfactometry (GC/O)を用いて分析したところ、合計で 26 の異なる臭気が感知された。GC/MS ライブラリーサーチと標準品を用いた GC/O を組み合わせることにより、用いたほとんどの塩素処理水で感知された 2 つの臭気のうち、一方の原因物質はベンズアルデヒドであると推察され、この物質のカルキ臭への寄与が示唆された。珪藻類が多く含まれる原水が塩素処理を受けることにより生成される異臭原因物質の検出を GC/O により試みたところ、トリオキサンやベンズアルデヒドである可能性が示唆された。30 種の対象物質のカルキ臭生成能を調べたところ、第一級アミンが、第二、三級アミンより臭気（TON）生成能が高いことがわかった。また、多くの物質は、トリクロラミンが主なカルキ臭原因物質であるが、8 物質については、トリクロラミン以外の物質が主なカルキ臭原因物質であると考えられた。同様に、多くの物質では、TPN にはトリクロラミンが主に寄与していたが、一部の物質については、臭気強度の強い含窒素化合物、臭気強度の低い含窒素化合物が TPN に寄与していることが示された。一級アミンのほとんどはジクロロ体へと変化し、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が確認された。二段階塩素処理は、アンモニア由来のトリクロラミンと TON を低減したが、アミン類（シクロヘキシルアミン、アラニン、プロリン）由来のものに対しては低減しなかった。Br が共存すると、アンモニア、3 種のアミン類のいずれもトリクロラミンの生成が低下したが、TON がほとんど変わらなかったことから、カルキ臭を有する臭素化物の生成が推察された。Br 共存下にて二段階塩素処理を行うと、アンモニア由来のトリクロラミンと TON が低減された。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。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。

A. 研究目的

1. TPN（揮発性窒素化合物）測定条件についての検討と実態調査（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。カルキ臭原因物質として全揮発性窒素化合物（以下 TPN: Total Purgeable Nitrogen）があることから、カルキ臭原因物質としてトリクロラミンを作成し、それを用いて TPN を測定するための装置「TPN 計」の測定条件を検討した。その後、実際の試料（水道水）を用いて、TPN と臭気強度（残留塩素含む TON：以下 TON と略す）の関係について調査を行ったので報告する。

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

これまでの検討で、ヒト嗅覚をガスクロマトグラフの検出器とすることで（GC/olfactometry, 以降 GC/O）、標準物質がなくても、混合物に含まれる個々の物質の官能

試験と質量分析による物質同定を一斉かつ網羅的に行うことのできる官能試験法を構築し（Matsushita et al., 2017）、浄水カルキ臭に寄与する物質を探ってきた。これまでの検討では、GC/O で臭気が感知された GC 保持時間に臭い嗅ぎポートから排出された臭気成分を活性炭を封入したガス捕集管を用いて捕集し、有機溶媒による回収（+誘導体化）後に LC/MS/MS を用いて同定を試みていた。本研究では原点に立ち返り、GC クロマトグラムの詳細解析による臭気成分の同定を試みた。

3. 珪藻類増殖時の浄水異臭味物質の特定（東京都水道局）

水道水源における植物プランクトンによる異臭味障害として、フォルミジウムをはじめとする藍藻類に由来するかび臭が広く知られているが、その他に水源において珪藻類が増殖した際に、浄水で異臭（溶剤臭、ゴム臭）が発生することが報告されている。東京都水道局においても、高度浄水処理が導入されていない浄水場において、夏場、珪藻類が増加した時期に同様の現象が発生したことがある。珪藻類に由来

する臭気については、いくつかの報告があるが（伊藤,2016; 畠ら,2020）、臭気の原因となる物質や発生機構は十分に解明されていない。そこで、におい嗅ぎ-GC/MS を活用し、臭気物質の特定を試みた。

4. 含窒素化合物の塩素処理によるカルキ臭生成特性と生成物に関する検討（京都大学, 保健医療科学院）

アンモニア、一部の含窒素有機化合物は、カルキ臭原因物質の前駆体として知られている。これらの物質が塩素と反応して生成する物質のうち、トリクロラミンは、水道水中の存在実態とカルキ臭への寄与について評価が行われ、カルキ臭に寄与していることが示されたが、その他の原因物質のカルキ臭生成特性についての調査例は少ない。ところで、川口（2015）は、カルキ臭原因物質が還元されやすく、特に含窒素化合物で構成されるという特性を元に、サンプルより気相に揮発するカルキ臭原因物質を TPN として測定し、カルキ臭を客観的かつ定量的に評価できる可能性があることを報告したが、種々の窒素化合物に対する TPN の有効性については明らかとなっていない。本研究では、多種の窒素化合物を対象に、カルキ臭生成特性について、臭気強度（TON）、TPN、トリクロラミンの視点から評価した。また、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、未同定カルキ臭原因物質の構造推定を行った。

5. 二段階塩素処理によるカルキ臭の低減効果（京都大学, 保健医療科学院）

アンモニア由来のトリクロラミンの生成抑制方法の一つとして、二段階塩素処理が

提案され、一部浄水場では適用されている。しかし、カルキ臭への低減効果、他のカルキ臭原因物質生成への効果は不明である。また、臭化物（Br⁻）の共存下で塩素処理をすると、塩素化物に代わり臭素化物が生成するが、カルキ臭への影響は報告されていない。本研究では、アンモニアを含む種々の含窒素化合物を対象に、二段階塩素処理によるカルキ臭抑制効果、および Br⁻の共存影響について、臭気強度（TON）、TPN、トリクロラミンの視点から評価した。

6. 原水中に含まれるアミン類の GC/MS 法による測定（千葉県企業局）

アミン類は塩素と反応し有機クロラミンを生成して、それが異臭味の原因となる可能性がある。日本の場合、水道水には残留塩素が存在することが求められており、原水にアミン類が含まれる場合、浄水処理でアミン類を除去しないと浄水の異臭味の原因となる恐れがある。このため、原水中のアミン類の実態を明らかにすることが、異臭味対策の基礎的な情報として重要であると考えられる。本研究では低分子量のアミン類の誘導体化 GC/MS による分析を検討した。

7. 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。

8. 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）

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。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。

B. 研究方法

1. TPN 測定条件の検討と実態調査

1.1 TPN 測定条件の検討

実験室で調整したトリクロラミン標準液を用いて、N₂ガス流量、N₂ガスパージ時間および試料量が、TPNの測定精度に与える影響を調べた。

1.2 新潟市における TPN の実態調査

1.2.1 TPN と臭気強度の関係（調査 1）

中性トリクロラミンを作成し、TPN と臭気強度の関係を調べた。また、新潟市の A および M 配水を試料として TPN と臭気強度の関係について調査した。

1.2.2 TPN, 三点比較法による臭気強度, トリクロラミン濃度との関係（調査 2）

中性トリクロラミンを作成し、トリクロラミンと TPN、トリクロラミンと臭気強度（三点比較法）、TPN と臭気強度（三点比較法）の関係について確認を行った。また A

配水、M配水を試料として TPN と臭気強度（三点比較法）、トリクロラミンと臭気強度（三点比較法）、トリクロラミンと TPN の関係について調査を実施した。

1.2.3 TPN, 三点比較法による臭気強度, トリクロラミン濃度との関係（調査 3）

中性トリクロラミンを作成し、トリクロラミンと TPN、TPN と臭気強度（三点比較法）の関係について確認を行った。また、A および M 配水を試料として TPN と臭気強度（三点比較法）、トリクロラミンと TPN の関係について調査を実施した。

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

2.1 水道原水の濃縮と塩素処理

全国 8 か所の浄水場 (A~H 浄水場: 2020 年 7 月~8 月に採水) から採水された水道原水をリン酸緩衝液 (最終濃度 1 mM) にて pH 7 に調整した後、ロータリーエバポレータを用い、減圧下にて 35 °C で 50 倍まで濃縮を行った。このようにして得られた濃縮原水 5 mL を 20 mL バイアル瓶に入れ、12 分後に残留遊離塩素が 25 mg-Cl₂/L 程度となるように次亜塩素酸ナトリウムを添加した。マグネティックスターラーを用いて 2 分間攪拌した後、試料を 2 L のガラス製セパラブル容器に移し、シェイカーにて 10 分間激しく振盪した。振盪後、容器の中央部 (上下方向の中央) にセパレーターを挿入し、下部の液体試料 (と気相) と上部の気相に分割した。その後、上部の気相部分に SPME ファイバー (固相: ポリメチルシロキサン+ジビニルベンゼン) を挿入し、1 時間静置することにより、液体試料から揮発したカルキ臭成分を吸着させた。

2.2 GC/Olfactometry による臭気成分の分析

カルキ臭成分を吸着させた SPME ファイ

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

2.3 ライブラリサーチによるカルキ臭へ寄与する候補物質の推定

GC/O にて臭気を感じた GC 保持時間におけるトータルイオンクロマトグラムを、解析ソフト (Unknowns Analysis, Agilent) を用いてデコンボリューションし、複数のコンポーネントに分離した。次に、マススペクトルライブラリ (NIST) を用い、各コンポーネントのマススペクトルが類似する候補物質を選定した。さらに、臭気成分に特化したライブラリ (AromaOffice 2D, Nishikawa Analytical Solution) を用い、GC 保持時間 (正確には retention index) から候補物質を絞り込んだ。

2.4 標準品による同定とカルキ臭への寄与の評価

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

次に、*n*-ヘキサン溶液を適宜希釈することにより、塩素処理試料における当該物質のピーク面積の 1/10 倍、1 倍、10 倍となるようなサンプル (標準品希釈列) を調整した。

このようにして調整した標準品希釈列と、塩素処理試料 (合計 4 サンプル) に対して GC/O を行い、臭気感知の有無と、臭気の傾向について比較した。なお、それぞれの被験者に対し、塩素処理試料と標準品希釈列のセットの GC/O を同一日に行うことにより、被験者の体調などがサンプル間の臭気感知へ与える影響をできる限り排除した。

3. 珪藻類増殖時の浄水異臭味物質の特定

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

4. 含窒素化合物の塩素処理によるカルキ臭生成特性と生成物に関する検討

4.1 カルキ臭生成特性

窒素化合物のうち、塩素との反応性が高いと考えられる部位を持つ物質について、さらに構造 (一〜三級アミン、無機物質、アミノ酸、アミノ糖) から分類し、30 物質を対象物質に選定した。

対象物質濃度は 5 μ M とし、塩素処理実験を行った。実験条件は、反応時間が 24 h、24 h 後の遊離残留塩素が 1.0 ± 0.2 mg Cl₂/L、pH が 7 (5 mM リン酸緩衝液)、水温が 20 $^{\circ}$ C とした。反応後、臭気強度、TPN、トリクロロアミン濃度を測定した。塩素処理後の臭気強度をカルキ臭生成能とした。

4.2 アミン類の塩素処理生成物に関する検討

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。

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 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。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 μ 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-Cl₂/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-Cl₂/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。

5. 二段階塩素処理によるカルキ臭の低減効果

5.1 含窒素化合物由来のカルキ臭に対する二段階塩素処理の低減効果

5.1.1 塩素処理実験

含窒素化合物のうち、アンモニアと 3 種のアミン類（シクロヘキシルアミン、アラニン、プロリン）を対象とした。

対象物質濃度は 5 μ M とし、二段階塩素処理を行った。図 1 に、二段階塩素処理実験の概念図を示す。まず、水温 20 °C、pH7（5 mM リン酸緩衝液）の条件で、一回目塩素として次亜塩素酸ナトリウムを添加してから 4 h 後の遊離塩素濃度が、おおよそ 0.1 mg Cl₂/L（「BP+0.1」）、0.5 mg Cl₂/L（「BP+0.5」）となるように次亜塩素酸ナトリウムを添加した。また、「BP+0.1」の添加量の半分の添加量の試料も準備した（「<BP」）。次に一回目塩素を加えてから 4 h に、二回目塩素として次亜塩素酸ナトリウムを再度加え、このときの添加量は、二回目塩素を加えてから 24 h 後に遊離塩素濃度が 1.0 ± 0.2 mg Cl₂/L となるように設定した。このような手順で行った塩素処理を二段階塩素処理とした。BP とは不連続点を意味し、「BP+0.1」は不連続点をおよそ 0.1 mg Cl₂/L 上回る塩素注入量、「BP+0.5」は不連続点を大きく超えた塩素注入量、「<BP」は不連続点を超えない注入量を表している。また、比較のため一段階塩素処理として、次亜塩素酸ナトリウムを添加し、24 h 後の遊離塩素濃度が 1.0 ± 0.2 mg Cl₂/L となるように調製した。これら試料について、TON、TPN、NCl₃ を測定し生成能とした。

5.2 二段階塩素処理によるアミン類の塩素処理生成物の制御

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 μ 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-Cl₂/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-Cl₂/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。

6. 原水中に含まれるアミン類の GC/MS 法による測定

試料水中に含まれるアミン類は Zhang et al. (2012) の方法を参考に、アミン類をベンゼンスルホンクロリドにより誘導体化して、GC/MS により分析した (表 1, 2)。

7. 臭気物質の浄水処理性に関する調査

7.1 調査対象物質

本調査では、塩素との接触により溶剤臭

を発生するフェノール類 (2-クロロフェノール, 4-クロロフェノール, 2-ブロモフェノール, 4-ブロモフェノール, 2,4-ジクロロフェノール, 2,6-ジクロロフェノール, 2,4-ジブロモフェノール, 2,6-ジブロモフェノール, 2,4,6-トリクロロフェノール, 2,4,6-トリブロモフェノール)、玉ねぎ様の臭気を発生するシクロヘキシルアミン (1 級アミン: *N,N*-ジクロロシクロヘキシルアミン)、カビ臭を発生するトリハロゲン化アニソール類 (2,4,6-トリクロロアニソール, 2,4,6-トリブロモアニソール) を対象とした。

7.2 調査方法

7.2.1 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添加した後、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、実験室で調製して用いた。

7.2.2 高度浄水処理

東京都水道局浄水場の沈殿水に各物質を添加し、小型高度浄水処理装置によりオゾン処理及び生物活性炭 (BAC) 処理を行った。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。

8. 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

8.1 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 水道事業体を対象に、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。

8.2 カルキ臭の対応集

カルキ臭への対応策として、カルキ臭原因物質とその前駆物質の、分析法と低減策について、文献調査等により整理した。

C. 研究結果と考察

1. TPN 測定条件の検討と実態調査

1.1 TPN 測定条件の検討

検討の結果、試料量を 500 mL、N₂ ガス流速を 200 mL/min、N₂ ガスパージ時間を 15 min と設定することで、TPN を精度良く測定できることが分かった。

1.2 新潟市における TPN の実態調査

1.2.1 TPN と臭気強度の関係（調査 1）

調整したトリクロラミン溶液（図中のトリクロラミン添加）では、TPN と臭気強度の間に高い相関があった（図 2）。また、TPN 値がトリクロラミン添加付近にある場合や、一方で TPN が低くても TON の値が高い場合や、逆に TPN が高くても TON が低い場合なども確認できた。

1.2.2 TPN, 三点比較法による臭気強度, トリクロラミン濃度の関係（調査 2, 3）

図 3 に新潟市の水道水における TPN と臭気強度の関係を、図 4 にトリクロラミン濃度と臭気強度の関係を、図 5 にトリクロラミン濃度と TPN の関係を示す。

TPN と臭気強度の相関図（図 3）より、多くのプロットが直線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 配水では TPN は低いながら TON が高いプロット、M 配水では TPN は高く TON 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 5）では、調査 2 では、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、調査 3 で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 生成量が低いが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. GC/olfactometry による塩素処理由来の臭気原因物質の推定

2.1 GC/O によるカルキ臭に大きく寄与する臭気の特定

表 3 に、A~H の全国 8 浄水場原水を塩素処理した試料について、6 名のパネラーがそれぞれ 2 回ずつ GC/O を行った結果を示す。塩素処理試料ごとに、感知された臭気成分の数は異なったものの、8 つの塩素処理試料から、合計 26 の臭気成分が感知された。いずれの塩素処理試料も、塩素処理試料そのものからは、バルクとしてカルキ臭が感知されたが、GC/O で感知された臭気成分は、いずれもカルキ臭の印象を持つものはなかった。様々な異なる臭気が合わせられることにより、カルキ臭として認識される可能性が示唆された。一方、一部の塩素処理試料（2 試料）でのみ感知される臭気（臭気#5, #11, #15）があるのに対し、ほとんどの塩素処理試料で共通して感知され、さらに全試料での感知頻度が 25% を越える臭気が 2 つ確認された（臭気#10, #17）。これら 2 つの臭気は、様々な浄水にて、カルキ臭に大きく寄与している可能性が示唆された。

2.2 カルキ臭に大きく寄与する臭気成分の同定

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

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

そこで、GC/O で感知された臭気#17 が、塩素処理試料中に存在するデカナール由来であるか否かを判断するため、デカナール標準品を GC/O に供した。図6に結果を示す。あるパネラー（パネラー#1）は、塩素処理試料にて臭気#17 を感知したものの（パネラー#1, ●）、塩素処理試料と同程度の濃度になるように調整したデカナール標準品でも、その10倍濃度でも臭気が感知されなかった（△）。他のパネラーについても、同様の傾向が観察された。すなわち、デカナールは確かに塩素処理試料中に存在するが、塩素処理中の濃度程度では臭気が感知されないことが分かった。よって、臭気#17 の原因物質は、デカナールではないと判断された。

次に、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知しなかったが、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知しており、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知できており、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. 珪藻類増殖時の浄水異臭味物質の特定

官能試験による臭気の検出状況を表3に示す。1回目、2回目のどちらの培養液においても、次亜塩素酸ナトリウムを添加した

検水から臭気が感じられた。臭気の種類は人によって異なっており、プラスチック臭、ゴム臭、消毒臭等、色々な感じ方がなされていたが、感知された臭気はいずれも不快なものであった。

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

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

4. 含窒素化合物の塩素処理によるカルキ臭生成特性と生成物に関する検討

4.1 カルキ臭生成特性

4.1.1 カルキ臭生成能

図 9 に、各対象物質のカルキ臭生成能を示す。カルキ臭生成能の範囲は 20～400 TON であり、物質によって大きく異なった。アンモニアは主なカルキ臭前駆物質として知られているが、その臭気強度は 170 TON であった。アンモニアより臭気強度が高い物質として、8 物質（メチルアミン、エチルアミン、シクロヘキシルアミン、 Guanidine、ピペラジン、3,5-ジメチルピラゾール、*N*-メチルピペリジン、*N,N*-ジメチルア

ニリン）が認められた。これらは第一～三級アミンであった。すなわち、グループによらず高い臭気を持つ物質があることが示された。

化学構造的に近い基本的な第一級、第二級、第三級アミンであるメチルアミン、エチルアミン、ジメチルアミノ、ジエチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミンについてカルキ臭生成能を比較した（図 10）。第一級アミンであるメチルアミン、エチルアミンはカルキ臭生成能（TON）が最も高く、第二級アミンであるジメチルアミン、ジエチルアミン及び第三級アミンであるトリメチルアミン、トリエチルアミンは臭気強度（TON）が 100 未満と比較的低かった。トリクロラミン生成能は 30 $\mu\text{g Cl}_2/\text{L}$ 程度でほぼ変わらなかった。TPN は、15～25 $\mu\text{g N/L}$ と違いが認められたが、カルキ臭生成能との相関は無かった。以上の結果から、構造が比較的簡単かつ分子量が小さい第一級アルキルアミンの方が、第二級と第三級アミンよりも塩素との置換反応が容易に進み、カルキ臭に大きく寄与すると推測された。

4.1.2 カルキ臭生成能、トリクロラミン生成能、TPN 生成能の関係

図 11 に対象物質のトリクロラミン生成能とカルキ臭生成能の関係を示す。図中、アンモニアと原点を結ぶ直線を赤線で引いた。これは、アンモニアに由来する主なカルキ臭原因物質がトリクロラミンで、このとき水道水を用いた実態調査で、TPN は臭気強度（TON）の指標として有効であったためである。

図より、直線付近と直線の大きく上にある 2 つのグループに分かれていることがわかる。直線付近にある物質は、トリクロラミンが主なカルキ臭原因物質であり、また、直線より上部にある物質については、トリ

クロラミン生成能が低くても臭気強度が高いことから、トリクロラミン以外の物質が主なカルキ臭原因物であると考えられた。直線の上部にプロットされる物質のうち、特に臭気強度 (TON) が高かった物質はメチルアミン、エチルアミン、シクロヘキシルアミン、グアニジン、ピペラジン、3,5-ジメチルピラゾール、*N*-メチルピペリジン、*N,N*-ジメチルアニリンの計 8 物質であった。また、直線より大きく下にはプロット点が存在していなかった。この結果よりトリクロラミン生成能が高いがカルキ臭生成能が低い物質が存在する可能性が低いと考えられた。

図 12 に対象物質の TPN とカルキ臭生成能の関係を示す。図 11 と同様に、アンモニアと原点を結ぶ直線を赤線で引いた。図より、対象物質は、直線付近、直線より上部、直線より下部に分類されることがわかる。図 11 の結果も考慮すると、直線付近の物質の場合、TPN の多くはトリクロラミンによるものと考えられた。直線の上部、および下部の物質については、TPN の値はそれぞれトリクロラミン以外の臭気を持つ揮発性窒素化合物による寄与、および臭気強度が低い揮発性窒素化合物による寄与が考えられた。TPN を臭気強度 (TON) の監視指標として用いる場合、直線の上にある物質が突発的に原水に混入した場合には、トリクロラミンから想定される TPN の増加以上に臭気強度 (TON) が増加するため、注意を要すると推察された。

4.2 アミン類の塩素処理生成物に関する検討

4.2.1 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 (すなわちトリクロラミン)

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 13 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 14 にまとめる。マススペクトル解析から、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 °C から 200 °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ロア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。

4.2.2 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 4 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-Cl₂/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 (NHCl₂) 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 のジクロロア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。

5. 二段階塩素処理によるカルキ臭の低減効果

5.1 含窒素化合物由来のカルキ臭に対する二段階塩素処理の低減効果

5.1.1 二段階塩素処理によるカルキ臭低減効果

図 15 に、二段階塩素処理によるアンモニア由来の TON、TPN、トリクロロアミンの低減効果を示す。「BP+0.1」では、一段階塩素処理よりトリクロロアミン生成能は低下し、二段階塩素処理による低減効果が認められた。これは、トリクロロアミンの中間体となるジクロロアミン (NHCl_2) が加水分解されたためと考えられる。カルキ臭についても、同様に低減が認められ、アンモニア由来の主なカルキ臭原因物質はトリクロロアミンであったためと考えられる。TPN については、「BP+0.1」で明確な低減が認められなかった。「BP+0.5」で低減効果が認められなかったのは、塩素濃度が高かったため、ジクロロアミンの加水分解よりも、トリクロロアミンへの生成反応が進んだためと考えられた。

図 16 に、二段階塩素処理による 3 種のアミン類由来の TON、TPN、トリクロロアミンの低減効果を示す。図 15 の結果を踏まえて、「BP+0.1」と一段階塩素処理を比較した。トリクロロアミンは、アラニンでは、「BP+0.1」

において若干低下したものの、ほとんど違いは認められなかった。アミン類からトリクロロアミンが生成する場合、*N*-クロロアミノ基が脱離する必要がある。対象としたアミン類では、4h ではトリクロロアミンの生成が低かったためではないかと推察された。カルキ臭についても、「BP+0.1」と一段階塩素処理で違いは認められなかった。アラニン、プロリンはトリクロロアミンが主なカルキ臭原因物質であったことが報告されており、トリクロロアミンの低減効果が認められなかったためと考えられた (施ら, 2019)。また、シクロヘキシルアミンは、トリクロロアミン以外の物質が主なカルキ臭原因物質であったことが報告されている (施ら, 2019)。この原因物質の生成抑制に対しても、二段階塩素処理による低減効果が認められなかったと推察された。

5.1.2 臭化物共存下での二段階塩素処理によるカルキ臭低減効果

図 17 にアンモニアの一段階塩素処理による TON、TPN、トリクロロアミンへの Br^- の共存影響を示す。 Br^- 濃度の増加にともなって、トリクロロアミン濃度は低下した。一方、TON は Br^- が 100 $\mu\text{g/L}$ までは大きくは変わらず、200 $\mu\text{g/L}$ では低下した。また、TPN はあまり変わらなかった。これらの結果から、100 $\mu\text{g/L}$ までの Br^- の共存では臭素化物 (ブロマミン類) が生成し、ブロマミン類がカルキ臭原因物質であったと考えられた。一方、 Br^- 濃度がさらに増えると、カルキ臭が低い、別のブロマミン類へと変換したと推察された。

図 18 にアミン類の一段階塩素処理による TON、TPN、トリクロロアミンへの Br^- の共存影響を示す。 Br^- 濃度は 100 $\mu\text{g/L}$ とした。いずれの物質の場合も、 Br^- の共存により、トリクロロアミン濃度は低下した。これは、アンモニアの場合と同様であった。一

方、TONについては、ほとんど変化しなかった。アラニン、プロリンについては、トリクロラミンが主なカルキ臭原因物質であったと報告されており、アンモニア同様にカルキ臭を有するブロマミン類が生成したためと推察された。シクロヘキシルアミンについては、ブロマミン類以外のカルキ臭を有する臭素化物が生成したと推察された。

図 19 に Br 共存下での二段階塩素処理によるアンモニア由来の TON、TPN、トリクロラミンの低減効果を示す。Br 濃度が、100、200 µg/L のいずれの場合も、一段階塩素処理より「BP+0.1」において、NCl₃、TON は低下した。また、TPN についても低減効果が認められた。TON の低減の程度から、カルキ臭を有するブロマミン類についても二段階塩素処理による低減効果があると推察された。

5.2 二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、通常の塩素処理をした場合と、二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 5 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、二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、4.2.1 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。

6. 原水中に含まれるアミン類の GC/MS 法による測定

6.1 分析条件の確認

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

t-ブチルアミンとジエチルアミン以外の各アミン類について、濃度範囲 0.2 µg/L ~ 1 µg/L で検量線を作成したところ、いずれも決定係数 (R^2) が 0.998 以上と良好であった。図 20 にメチルアミンのクロマトグラム（標準液）と検量線を示す。

6.2 原水・浄水に含まれるアミン類の GC/MS 法による測定

6.2.1 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 6 に示す。

いずれの浄水からも、メチルアミンと、ジメチルアミン・エチルアミンが定量下限値以上の濃度にて検出された。しかしながら、アミン類は塩素との反応性が高いことから、塩素処理後の浄水にこれらのアミン類が存在するとは考えにくい。これらのアミン類が浄水中で検出された理由として、以下の 2 つの可能性を想像している。(1) こ

これらのアミン類は、塩素処理により塩素が付加された塩素化アミン類へと変換されたが、誘導体化の工程で塩素化アミン類が元のアミン類へと変換され、その変換されたアミン類が誘導体化され、GC/MS 測定にて検出された。(2) 誘導体化の工程で、塩素化アミン類も、元アミン類と同様に誘導体化され、GC/MS 測定にて検出された。いずれにしても、これらのアミン類が浄水中に存在するのではなく、塩素化アミン類へと変換された形で存在していると考えている。

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、浄水中に塩素化アミン類が普遍的に存在していると考えられ、その前駆体であるアミン類が原水中に存在していると想像された。小坂ら(2021)の報告に基づき、これらのアミン類由来の臭気強度(塩素処理後の臭気生成ポテンシャル)を算定すると、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。すなわち、これらのアミン類は存在するものの、浄水臭気への寄与は限定的であると判断された。

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。

7. 臭気物質の浄水処理性に関する調査

7.1 フェノール類

粉末活性炭処理の結果を図21に、高度浄水処理の結果を図22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。

7.2.1 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23、高度浄水処理の結果を図24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。

7.3 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-トリブ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 25 及び図 26 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。

8. 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

8.1 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

8.1.1 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。

8.1.2 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場合があった。

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。

8.2 カルキ臭の対応集

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。

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。

D. 結論

1. TPN を精度良く定量する手法を構築した。その手法を用いて、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. 全国 8 浄水場原水を用いた塩素処理実験と GC/O により、カルキ臭に大きく寄与する可能性が示唆される臭気を 2 つ特定することができた。GC/MS 解析と標準品を用いた GC/O により、一方の臭気の原因物質がベンズアルデヒドである可能性が高いと推察された。
3. 珪藻類に由来する浄水の異臭原因物質の検出を試みた。珪藻類（キクロテラ）を培養し、次亜塩素酸ナトリウムを接触させた検水をにおい嗅ぎ-GC/MS で測定したところ、不快な臭気の強い時間帯が存在し、トリオキサシキサンやベンズアルデヒドが確認された。
4. 30 種の対象物質のカルキ臭生成能は 20~400 TON で物質によって異なった。対象とした窒素化合物全体のカルキ臭生成特性は、分類したグループ以外に支配する因子があると考えられたが、アルキルアミンについては、第一級アミンが第二、三級アミンより臭気 (TON) 生成能が高いことがわかった。トリクロラミン生成能とカルキ臭生成能の関係を見たところ、対象物質の多くは、トリクロラミンが主なカルキ臭原因物質であるが、8 物質については、トリクロラミン以外の物質が主なカルキ臭原因物質であると考えられた。TPN とカルキ臭生成能の関係から、多くの物質の場合、TPN に寄与する主な物質はトリクロラミンであるが、一部の物質については、臭気強度の強い含窒素化合物、臭気強度の低い含窒素化合物が TPN に寄与していることが

示された。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。

5. アンモニアを対象とした場合、二段階塩素処理により、トリクロラミン、TON の低減効果は認められた。一方、3 種のアミン類（シクロヘキシルアミン、アラニン、プロリン）については、二段階塩素処理によるトリクロラミン、TON の低減効果は認められなかった。Br⁻が共存する場合、アンモニア、3 種のアミン類のいずれもトリクロラミンの生成は低下した。Br⁻濃度が 100 µg/L の場合、TON は Br⁻が共存しない場合とほとんど変わらなかったことから、カルキ臭を有する臭素化合物が生成したと推察された。アンモニアについて、共存する Br⁻濃度が 200 µg/L とさらに増加すると、TON は低下した。アンモニアを対象とした場合、Br⁻濃度が 100、200 µg/L のいずれでも、Br⁻共存下における二段階塩素処理による TON、トリクロラミンの低減効果は示された。また、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二段階塩素処理が

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、二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體化 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。これらのアミン類由来の臭気強度を推定したところ、メチルアミンは 1.5 程度であり、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 であると見積もられ、浄水臭気への寄与は限定的であると判断された。
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。

8. 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。また、文献調査により、カルキ臭原因物質の分析法やその低減策について整理できた。

E. 参考文献

- Matsushita, T., Sakuma, M., Tazawa, S., Hatase, T., Shirasaki, N. and Matsui, Y. (2017) Use of gas chromatography-mass spectrometry-olfactometry and a conventional flask test to identify off-flavor compounds generated from phenylalanine during chlorination of drinking water, *Water Research*, **125**, 332–340.
- Zhang, H., Ren, S., Yu, J. and Yang, M. (2012) Occurrence of selected aliphatic amines in source water of major cities in China, *Journal of Environmental Science*, **24**(11), 1885–1890.
- 伊藤禎基 (2016) 藻類の塩素処理による臭気, 平成 28 年度水道研究発表会講演集, 762–763.
- 川口佳彦 (2015) 水道水中の極低濃度遊離

塩素測定法とカルキ臭に由来する臭気強度推定法の開発, 京都大学博士論文.
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.
施昊, 松本創, 川口佳彦, 小坂浩司, 越後信哉, 伊藤禎彦 (2019) 窒素化合物のカルキ臭生成特性および臭化物イオンの共存影響の調査, 令和元年度全国会議 (水道研究発表会) 講演集, 842–843.
畠孝欣, 阿部晃文, 柏木勉, 古口健太郎 (2020) 長沢浄水場におけるニオイ嗅ぎ装置付き P&T-GC/MS を用いた臭気異常調査, 令和 2 年度水道研究発表会講演集, 638–639.

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

- 1) 施昊, 松本創, 川口佳彦, 小坂浩司, 越後信哉, 伊藤禎彦 (2019) 窒素化合物のカルキ臭生成特性および臭化物イオンの共存影響の調査, 令和元年度全国会議 (水道研究発表会) 講演集, 842–843.
- 2) 小坂浩司, 施昊, 松本創, 川口佳彦, 越後信哉, 伊藤禎彦 (2019) 窒素化合物由来のカルキ臭原因物質の生成特性, *環境衛生工学研究*, **33**(3), 97–99.
- 3) 林寛之, 池永健太郎, 松下拓, 松井佳彦, 白崎伸隆 (2020) GC-O を用いたカルキ臭原因物質の分離・回収と Orbitrap 質量分析計を用いた構造推定, 第 54 回日本水環境学会年会, 年会優秀発表特別賞 (クリタ特別賞) .
- 4) 池永健太郎, 松下拓, 松井佳彦, 白崎伸隆 (2021) GC-MS-O を用いた浄水カルキ臭原因物質の推定, 第 55 回日本水環境学会年会.

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

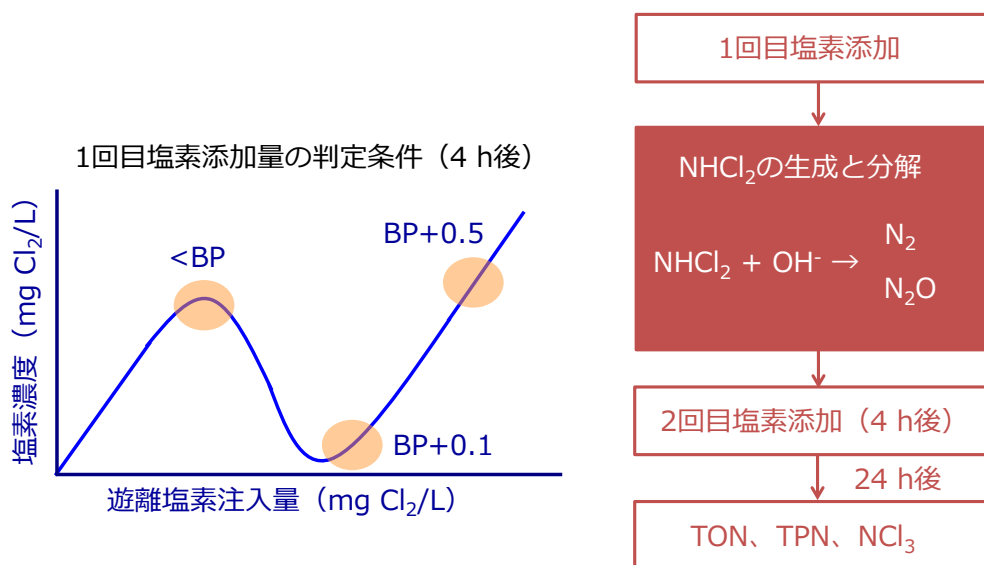


図 1. 二段階塩素処理の概念図

表 1. 本研究で用いたアミン類定量における 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 2. 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。

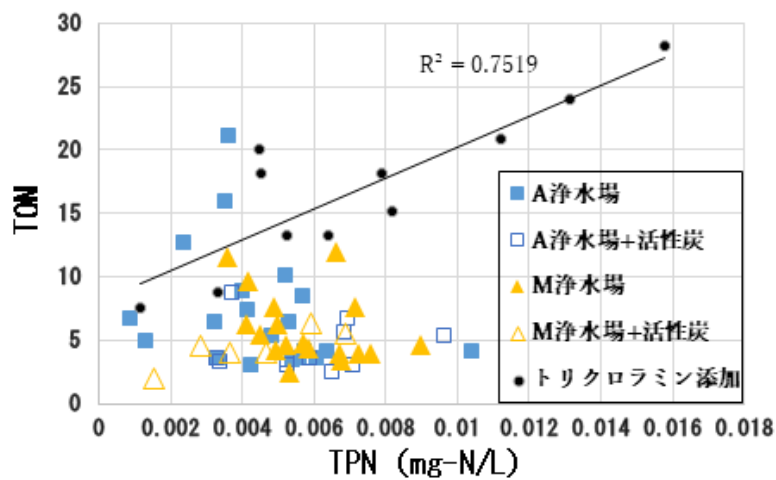


図 2.A 配水における TPN と臭気強度 (TON) の関係 (調査 1)

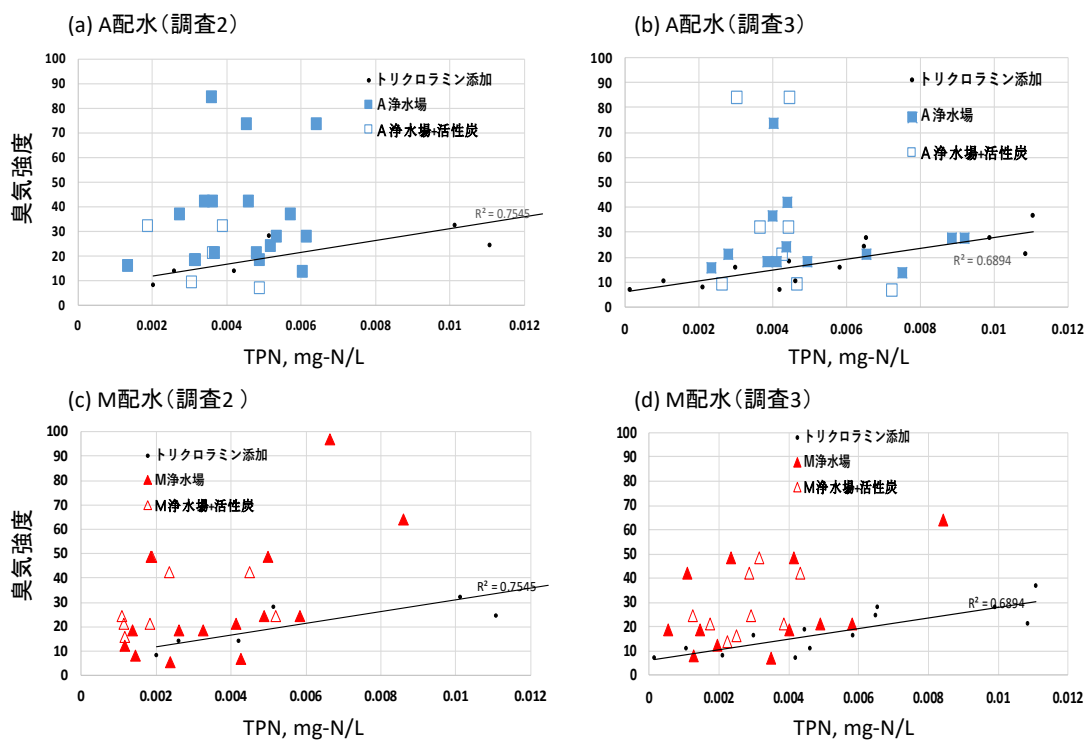


図 3. TPN と臭気強度の関係

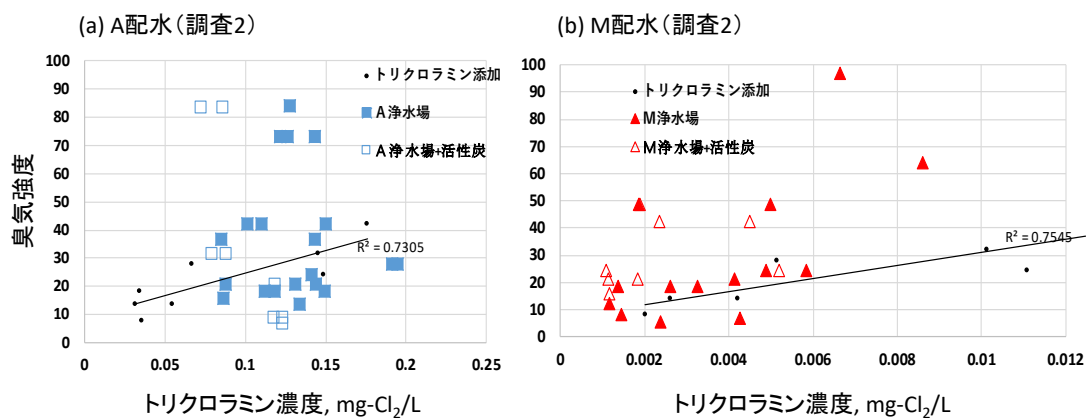


図 4. トリクロロミン濃度と臭気強度の関係

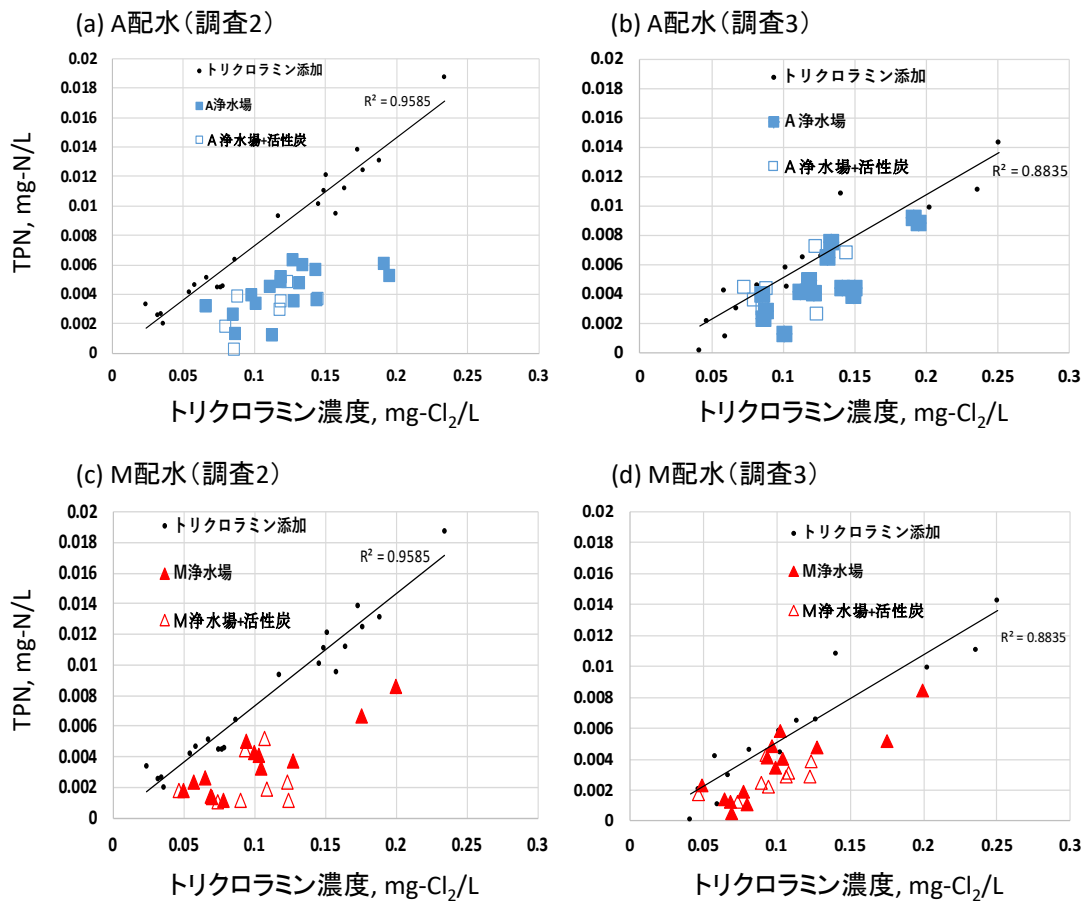


図5. トリクロロミン濃度と臭気強度の関係

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

	GC保持時間, min		臭気的印象	A	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

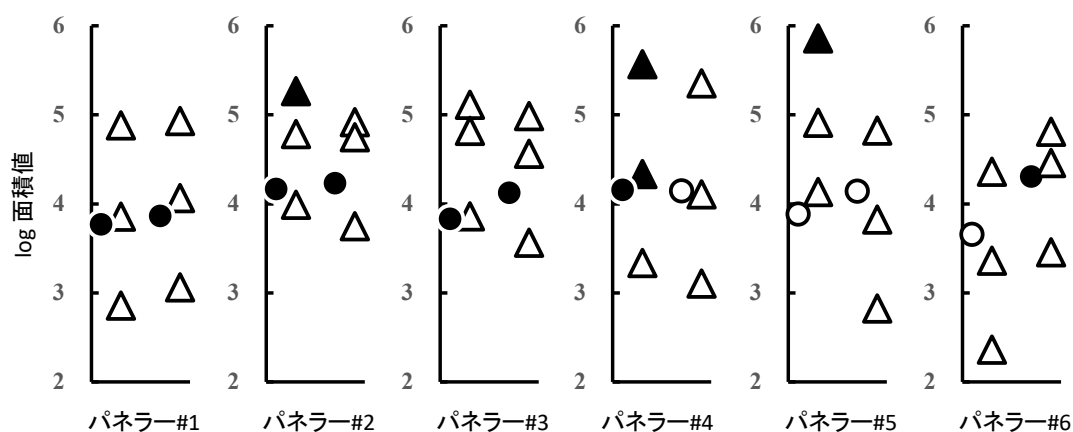


図 6. 臭気#17 (GC 保持時間 13.2~13.3 min) とデカナール標準品との臭気感知の比較 塩素処理試料 臭気感知あり● なし○, 標準品 臭気感知あり▲ なし△

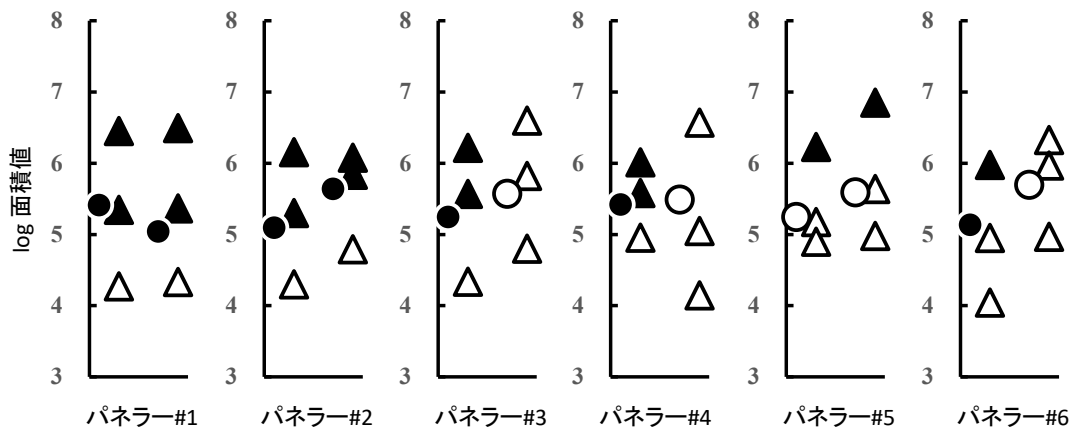


図 7. 臭気#10 (GC 保持時間 9.2~9.5 min) とベンズアルデヒド標準品との臭気感知の比較
 塩素処理試料 臭気感知あり● なし○, 標準品 臭気感知あり▲ なし△

表 3. 珪藻類 (キクロテラ) 培養液の官能試験結果 (次亜塩素酸ナトリウム添加した検体)

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

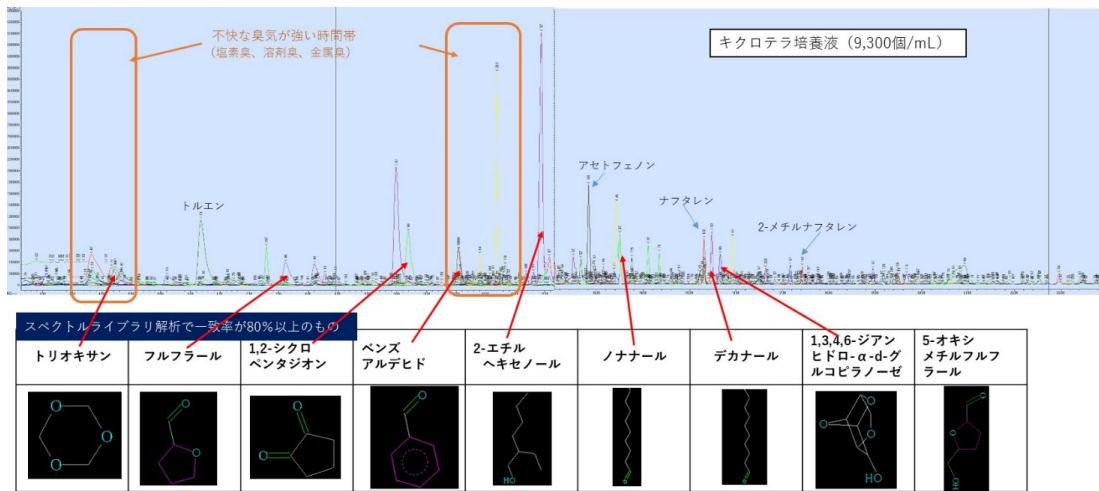


図 8. 珪藻類 (キクロテラ) 培養液のにおい-GC/MS による測定結果 (次亜塩素酸ナトリウム添加した検体)

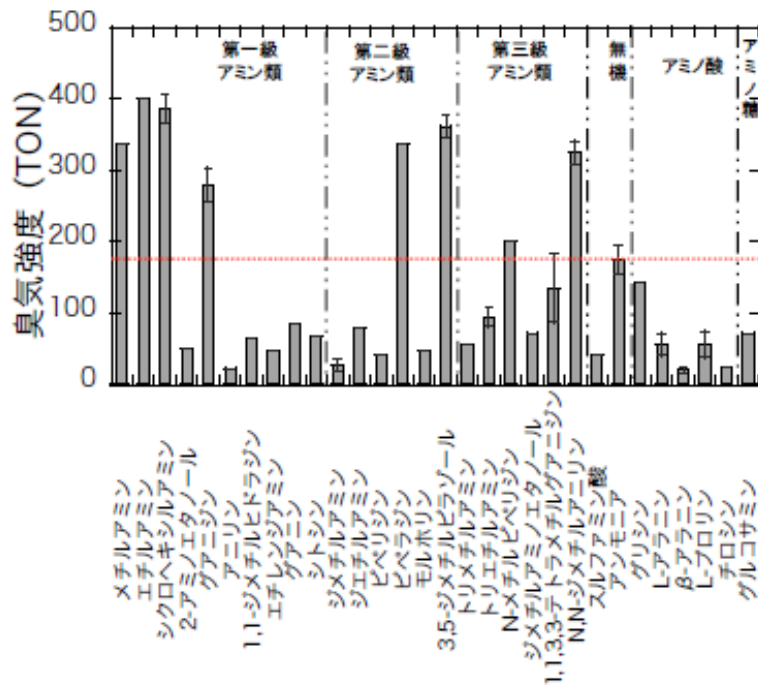


図 9. 対象物質のカルキ臭生成能 (赤線 : アンモニアのカルキ臭生成能)

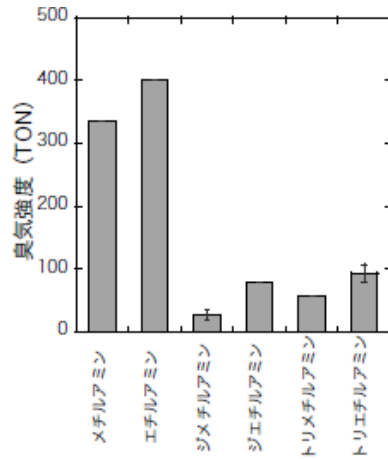


図 10. 第一級、第二級、第三級アルキルアミンのカルキ臭生成能の比較

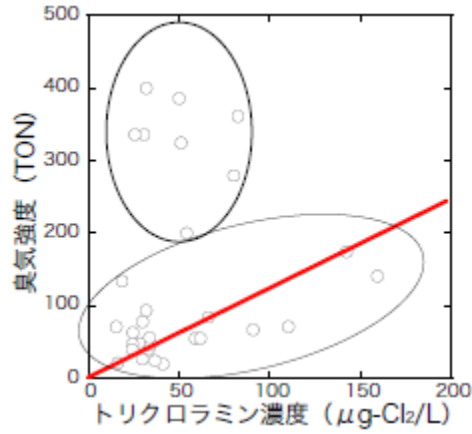


図 11. 対象物質のトリクロラミン生成能とカルキ臭生成能の関係 (赤線: アンモニアにおける関係式)

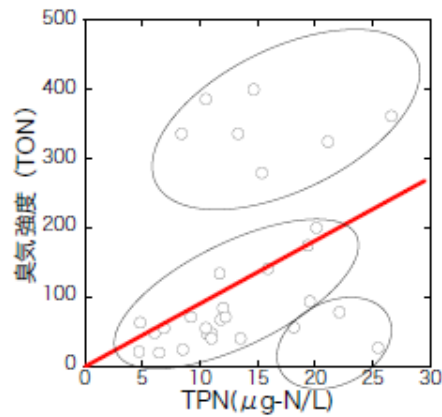


図 12. 対象物質の TPN とカルキ臭生成能の関係 (赤線: アンモニアにおける関係式)

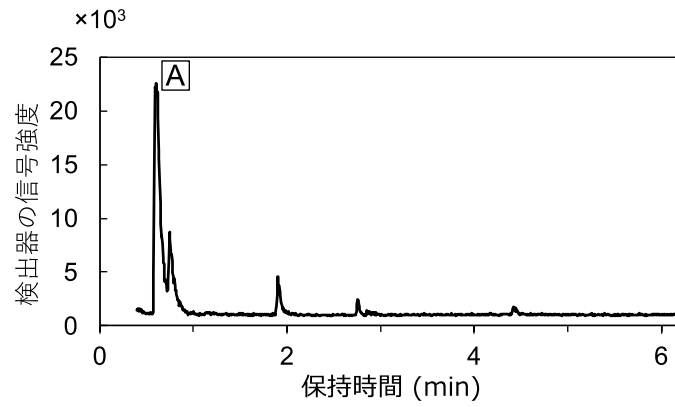


図 13. メチルアミンの塩素処理生成物トータルイオンクロマトグラム

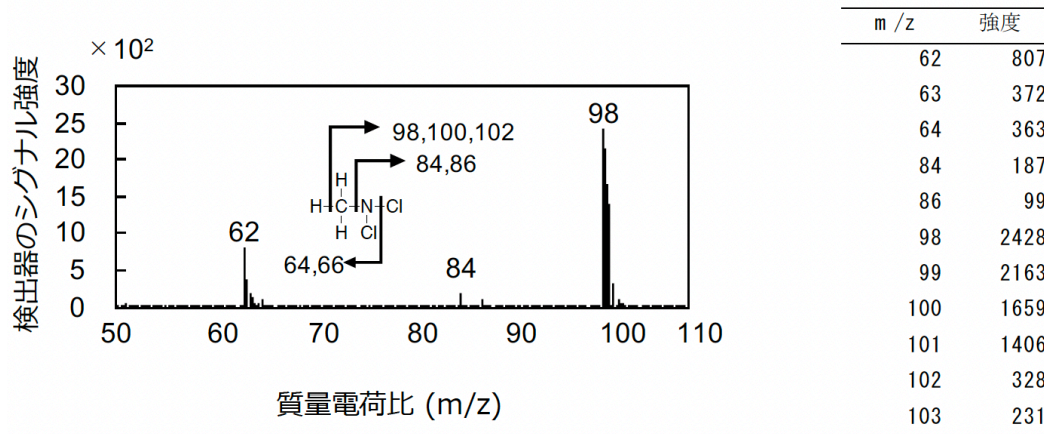


図 14. ピーク A のマススペクトルと主要な質量電荷比におけるシグナル強度

表 4. 反応後の結合塩素濃度

	遊離塩素	遊離塩素	モノクロラミン	ジクロラミン	
	吸光(mg-Cl ₂ /L)	滴定(mg-Cl ₂ /L)	滴定(mg-Cl ₂ /L)	滴定(mg-Cl ₂ /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

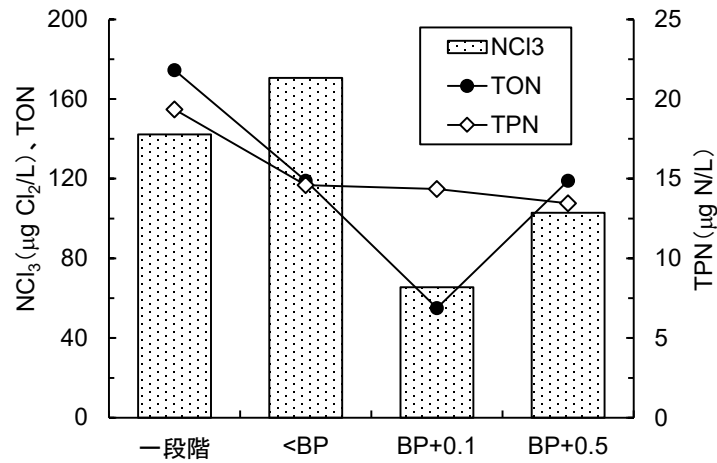


図 15. 段階塩素処理によるアンモニアの NCl₃ 生成能、カルキ臭生成能、TPN 生成能の抑制効果

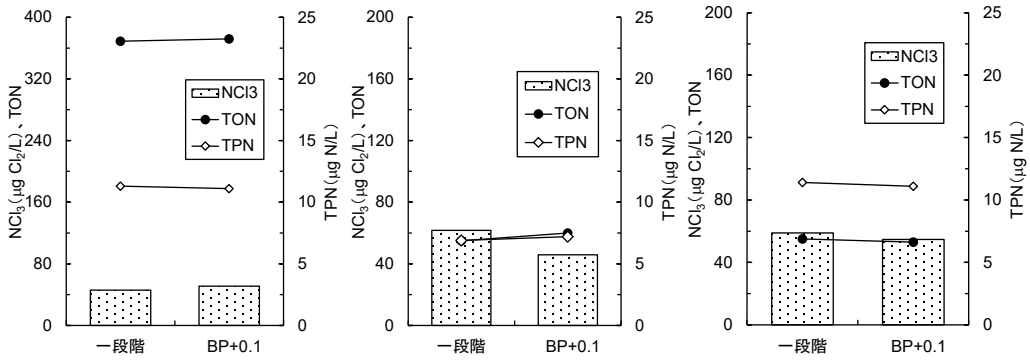


図 16. 二段階塩素処理による対象物質の NCl₃ 生成能、カルキ臭生成能、TPN 生成能の抑制効果 (左: シクロヘキシルアミン、中: アラニン、右: プロリン)

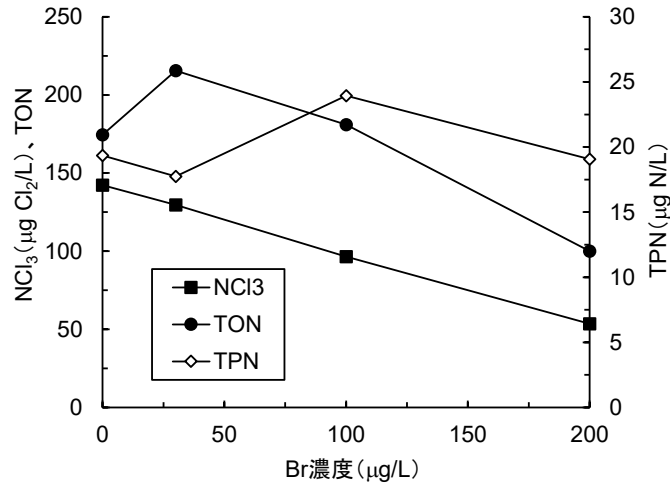


図 17. アンモニアのトリクロロアミン生成能、カルキ臭生成能、TPN 生成能への Br の共存 (100 μg/L) 影響

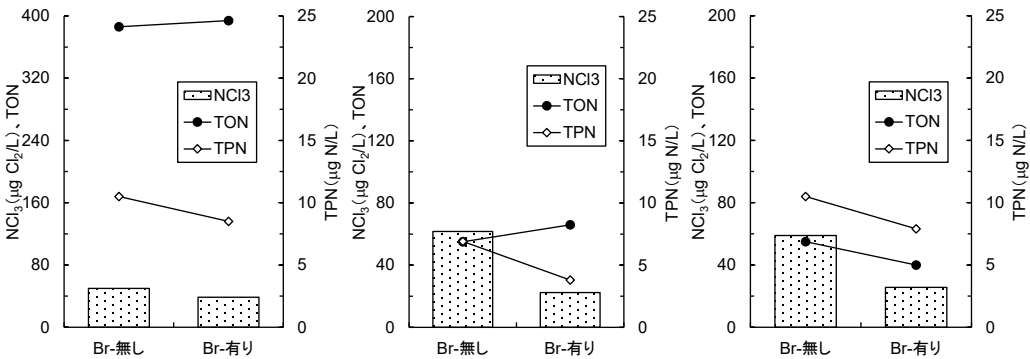


図 18. 対象物質のトリクロロアミン生成能、カルキ臭生成能、TPN 生成能への Br の共存 (100 μg/L) 影響 (左: シクロヘキシルアミン、中: アラニン、右: プロリン)

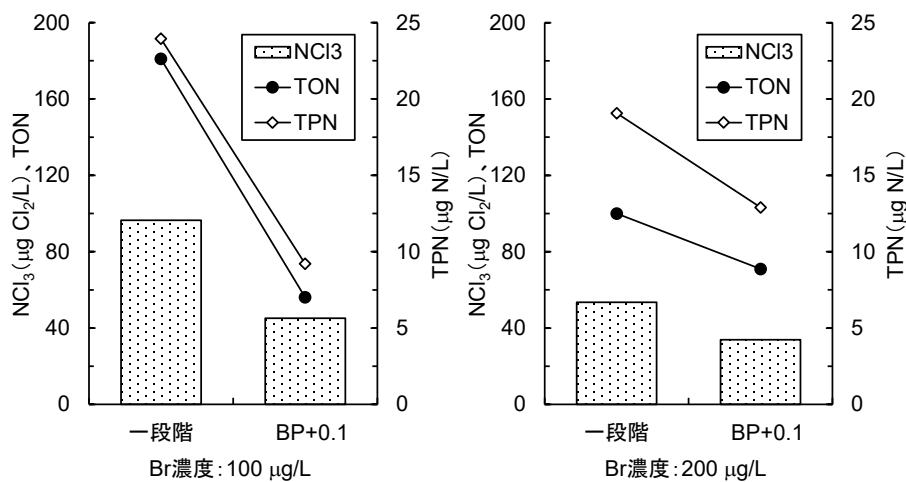


図 19. Br 共存下（左：100 µg/L、右：200 µg/L）での二段階塩素処理によるアンモニアのトリクロロアミン生成能、カルキ臭生成能、TPN 生成能の抑制効果

表 5. 二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 ₃ 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

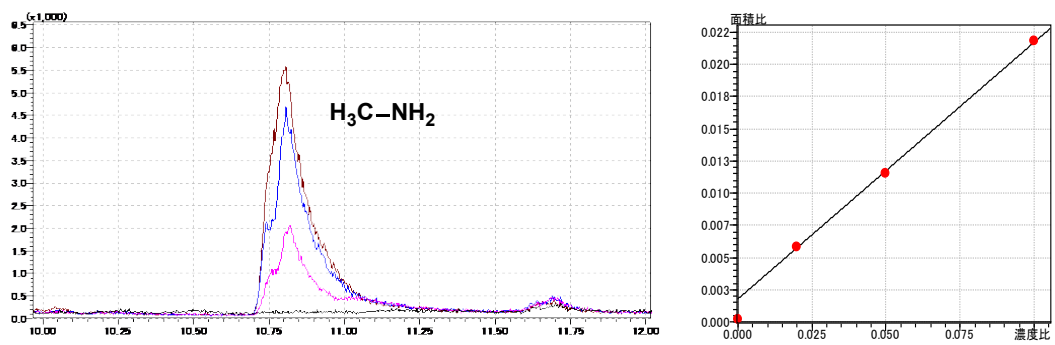


図 20. メチルアミン標準液のクロマトグラムと検量線 (0.0, 0.2, 0.5, 1.0 $\mu\text{g/L}$ のクロマトグラムを重ねた)

表 6. 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 $\mu\text{g/L}$

	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いずれも定量下限値 (0.2 $\mu\text{g/L}$) 未満

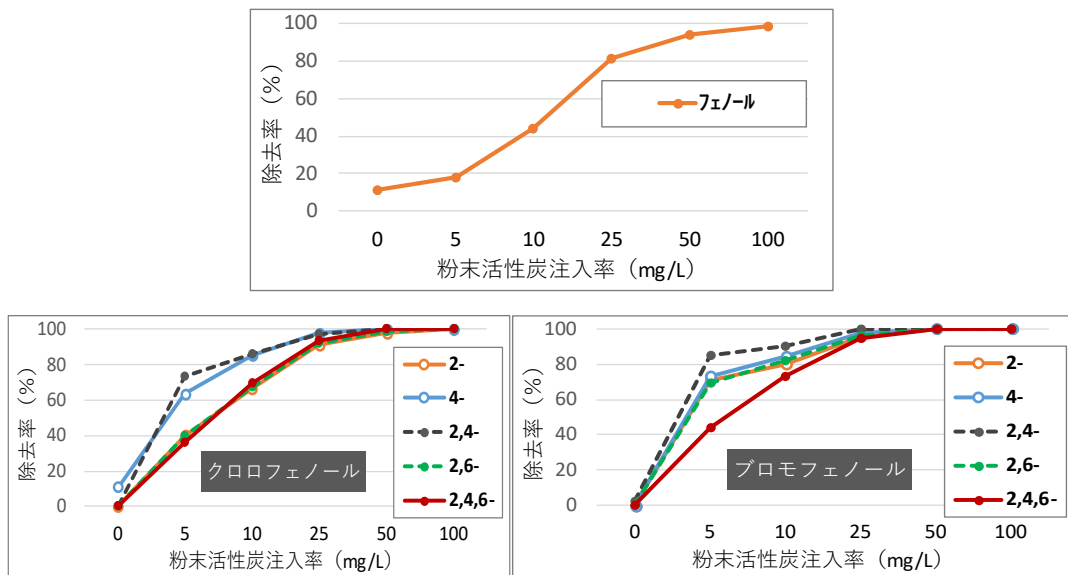


図 21. 粉末活性炭処理によるフェノール類の除去率

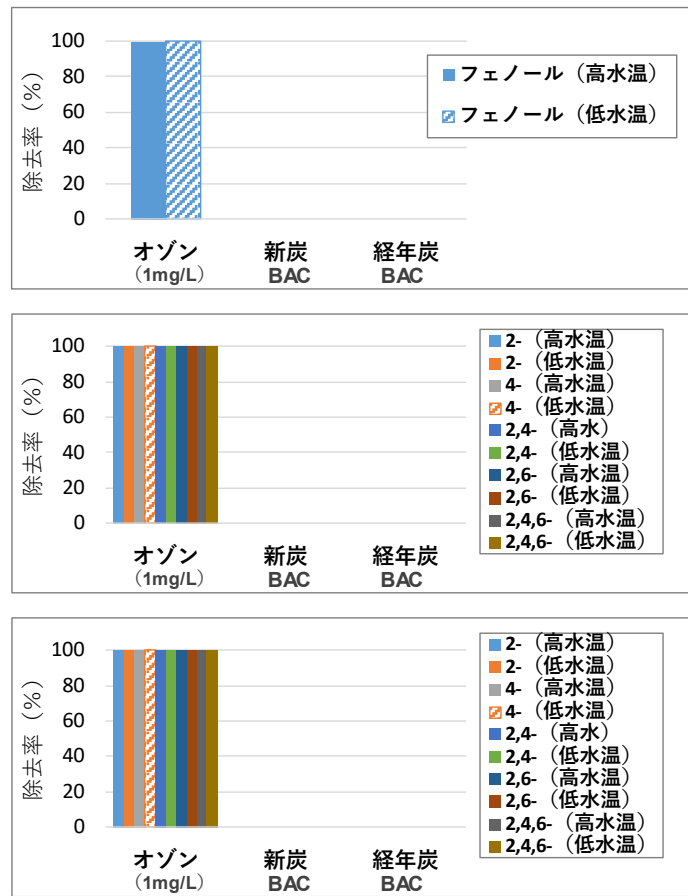


図 22. 高度浄水処理によるフェノール類の除去率（なお、いずれの物質もオゾン処理で完全に除去されたため、BAC 処理での除去率は評価できなかった）

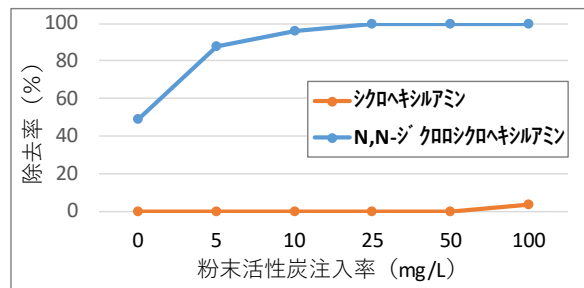


図 23. 粉末活性炭処理による 1 級アミン類の除去率

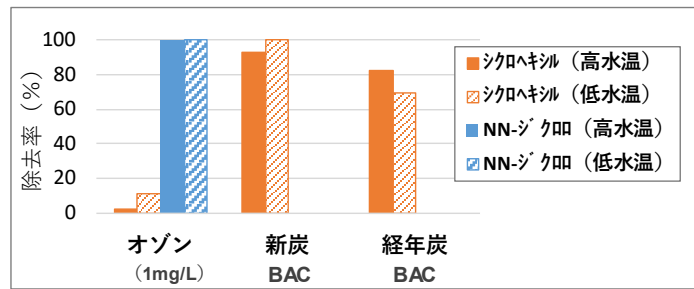


図 24. 高度浄水処理による 1 級アミン類の除去率

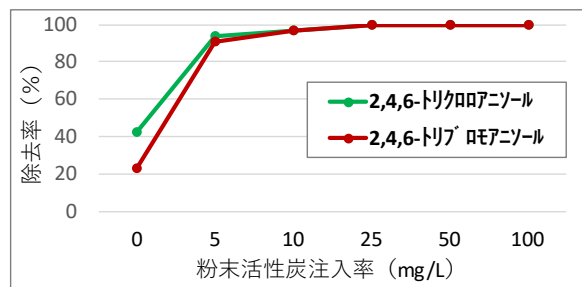


図 25. 粉末活性炭処理によるトリハロゲン化アニソール類の除去率

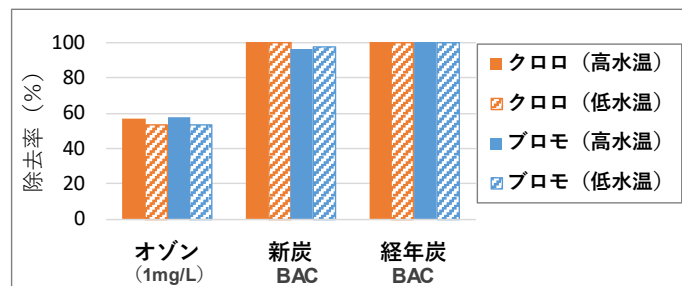


図 26. 高度浄水処理によるトリハロゲン化アニソール類の除去率

表 7. 臭気の検査で無臭味水として、何をusingしていますか

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

常に行っている	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

