

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 23 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K12250

研究課題名(和文) ヒト嗅覚を検出器としたGC/MS法の確立とそれを用いた浄水異臭味の全体像の把握

研究課題名(英文) Use of gas chromatography-mass spectrometry-olfactometry to identify and characterize compounds responsible for off-flavor of drinking water

研究代表者

松下 拓 (Matsushita, Taku)

北海道大学・工学研究院・准教授

研究者番号：30283401

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：塩素処理工程にて様々な物質が生成され、そのうちのいくつかは臭気を有するとの報告がある。しかしながら、どのような物質が、どの程度水道水の臭気に寄与しているのかは分かっていない。本研究では、ヒト嗅覚を検出器としたGC/MS法(GC-MS-O)を確立し、標準品が入手できないような生成物についても、水道水の臭気全体への寄与率が評価できることを示した。本研究では、モデル物質としてフェニルアラニンを用い、塩素処理後に生成される、標準品が入手できないN-クロロフェニルアセトアルドイミンと2-クロロ-2-フェニルアセトアルデヒドが臭気を有することを示した。また、これらのカルキ臭全体への寄与率を定量的に示した。

研究成果の概要(英文)：The off-flavor of drinking water is caused by transformation products (TPs) generated from organic compounds such as amino acids during the chlorination process. However, the contributions of many of these TPs to the off-flavor have not been quantitatively investigated, mainly because sensory evaluations using conventional flask tests could not be conducted due to the lack of appropriate chemical standards. In the present study, we used gas chromatography GC-MS-O analysis to identify the cause of the off-flavor, and proposed a sensory evaluation procedure for quantitatively determining the contributions of TPs to this off-flavor, regardless of the availability of the TPs. As a case study, we used a solution containing phenylalanine that had been chlorinated for our evaluations. The GC-MS-O analysis revealed that two TPs, N-chlorophenylacetaldimine and 2-chloro-2-phenylacetaldehyde, for which chemical standards are not commercially available, were responsible for the off-flavor.

研究分野：環境保全学

キーワード：環境保全学 環境リスク制御・評価 カルキ臭

1. 研究開始当初の背景

1.1 水道水のカルキ臭

ペットボトルに入れられて販売されている水、いわゆるボトルウォーターと飲み比べてみると、適切に処理されている水道水にも独特の臭気・味があることが分かる。これは、浄水処理にて消毒のために添加が義務付けられている塩素由来の異臭味であり、一般にカルキ臭として認識されている。このカルキ臭は不快と感じられる傾向にあり、消費者の水道水離れを促す大きな要因となっている。

1.2 浄水カルキ臭の原因

塩素処理後の浄水にはカルキ臭がつくが、この原因物質は実はよく分かっていない。蒸留水に塩素を加えただけではカルキ臭は発生しないとも言われており、塩素自体は異臭味を発生しない可能性も考えられる。ところが、ここにアンモニア性窒素が共存すると、塩素処理によりトリクロロアミンが生成され、この物質がカルキ臭を発生することが知られている。しかしながら、トリクロロアミンのみでは浄水カルキ臭が説明できず、それ以外に大きなカルキ臭発生源があることが指摘されている。実際、様々な含窒素有機物も塩素と反応することにより、臭気を発する物質を生成するとの報告があり、現段階では、水道水のカルキ臭についての全体像は全く分かっていないのが現状である。

1.3 なぜ全体像が不明なのか？

応募者のこれまでの研究で、水道原水中にて検出されるアミノ酸であるフェニルアラニンが塩素処理を受けると、カルキ臭が生成され、その際に生成物としてフェニルアセトニトリル (PAN)、フェニルアセトアルデヒド (PAA)、N-クロロフェニルアセトアルドイミン (NCPAAI) が生成されることが分かった。このうち PAN と PAA は標準品が入手可能であり、個別の官能試験により、これらの2物質は臭気を持つことが分かったが、それを合わせても全体臭気の35%程度しか説明できなかった。一方、NCPAAI は標準品が市販されていないため官能試験ができず、カルキ臭への寄与が判断できない。

すなわち、塩素処理後の水道水のような混合物中に含まれるカルキ臭物質を探すためには、(1) 個々の物質を同定するとともに、(2) それらの標準品を入手して官能試験を行う必要がある。しかしながら、全ての物質が同定できるわけではなく、全ての物質の標準品が市販されているわけでもない。よって、浄水異臭味の全体像は全く分かっていないのが現状である。

2. 研究の目的

そこで本研究では、ヒトの嗅覚を検出器とする GC/MS システム (GC-MS-O) を用い、標準物質が入手できなくても混合物に含まれる個々の物質の物質同定と官能試験を一

斉かつ網羅的に行うことのできる新しい官能試験法を構築することを試みた。その際、フェニルアラニンをケーススタディとし、GC-MS-O と臭気三点比較法を組み合わせることにより、塩素処理によりフェニルアラニンより生成される個々の生成物が、フェニルアラニン塩素処理溶液の有する臭気にそれぞれどの程度寄与するのかを定量的に評価することを目的とした。

3. 研究の方法

3.1 フェニルアラニン塩素処理溶液の調整

リン酸緩衝液 (pH 7.0, 0.1 mM) に 1 μ M になるようにフェニルアラニンを添加し、溶解させた。ここに、24 時間後の残留遊離塩素濃度が 1 mg-Cl₂/L となるように次亜塩素酸ナトリウムを添加し、マグネティックスターラーにより 30 分間攪拌した。これをヘッドスペースのない容器に密封し、暗所 20 °C にて 24 時間静置することにより、フェニルアラニン塩素処理溶液を調整した。得られたフェニルアラニン塩素処理溶液を 3 分し、1 つめを臭気三点比較法に供し、臭気強度を求めた。また、フェニルアラニン、遊離塩素、クロロミン類濃度を定量するとともに、塩素処理によりフェニルアラニンから生成された分解生成物の同定と定量をページ & トラップ - GC/MS (P&T-GC/MS) 法により行った。2 つめは、溶媒抽出後に GC-MS-O 分析に供した。3 つめは、固相マイクロ抽出 (SPME; solid phase micro extraction) 後に GC-MS-O 分析に供した。

3.2 高濃度 NCPAAI 溶液と TP 探索用溶液の調整

予備実験にて、上記のフェニルアラニン塩素処理溶液を溶媒抽出あるいは SPME 後に GC-MS-O 分析したところ、GC-MS-O の感度不足のため、臭気が感知されなかった。そこで、以下の通り、初期フェニルアラニン濃度を 100 倍と 200 倍にした 2 つの溶液を調整し (詳細は以下)、GC-MS-O 分析に供することとした。

1 つめの溶液は、NCPAAI を高濃度で含む溶液である (以降、高濃度 NCPAAI 溶液と記述する)。前述の通り、NCPAAI はフェニルアラニンを塩素処理することにより生成される物質の 1 つであるが、標準品が市販されていない。高濃度 NCPAAI 溶液は、以下の通り調整した。リン酸緩衝液 (pH 7.0, 100 mM) を水中にて冷却し、17.0 mg-Cl₂/L になるように次亜塩素酸ナトリウムを添加した。ここにフェニルアラニンを粉末のまま 100 μ M になるように添加し、10 分間水中にて攪拌することにより塩素と反応させた。予備実験の結果、このように調整した高濃度 NCPAAI 溶液には NCPAAI の他に、PAA と PAN が生成されることが分かった。この溶液 (50 mL) をクロロホルム (5 mL) にて溶媒抽出し、得られ

たクロロホルム相をクロロホルムにて段階的に(2倍ずつ)希釈した希釈列を作製した。得られた希釈列サンプルにベンズアルデヒド(BA, 5 mg/L)を内部標準物質として添加した後、GC-MS-O分析に供した。

2つめの溶液は、NCPAAI以外の未報告の生成物の探索を目的として調整した(以降、TP探索用溶液と記述する; TP, transformation product)。リン酸緩衝液(pH 7.0, 200 mM)を水中にて冷却し、68.2 mg-Cl₂/Lになるように次亜塩素酸ナトリウムを添加した。ここにフェニルアラニン粉末のまま200 μMになるように添加し、10分間水中にて攪拌することにより塩素と反応させ、TP探索用溶液とした。このように調整したTP探索用溶液をSPME(詳細は以下)により抽出し、2倍ずつの疑似希釈列を作製した。得られた疑似希釈列をGC-MS-O分析に供した。

3.3 GC-MS-O分析

本研究では、GC/MS(GC, 7890A; MS, 5975C; アジレントテクノロジー)に臭い嗅ぎポート(ODP 2, ゲステル)を増設することにより構築したシステムを用い、GC-MS-O分析に用いた。また、分離カラムとしてHP-1MS(長さ15 m; 内径0.25 mm; 相厚0.25 μm; アジレントテクノロジー)を用いた。

まず、前述の溶媒抽出により調整した無希釈クロロホルムサンプル(4 μL)あるいは、SPMEにより得られた吸着時間の最も長い(25分)SPMEファイバーを、GC-MS-Oシステムに供した。試料中のNCPAAIやPAAなどの生成物は、GCカラムにて時間的に分離される。カラム出口にて、ガスは2分され、一方はMSへと導入され、質量分析により同定あるいは定量される。他方は臭い嗅ぎポートへと導入され、パネラーにより臭いの有無が判断される。パネラーが臭いを検知できた場合には、次の(疑似)希釈サンプルへと進み、これを臭いが検知できなくなるまで繰り返した。また、それぞれのサンプルにおける、NCPAAI, PAN, それ以外の生成物、内部標準物質のGC/MSクロマトグラムにおける面積値を記録した。本研究では、6人のパネラーによりGC-MS-O分析を行い、最大感度と最小感度の値を除いた4つの値の幾何平均を取った。

4. 研究成果

4.1 P&T-GC/MSによる分解物の同定と定量

塩素添加前に存在していた1 μMのフェニルアラニンは、フェニルアラニン塩素処理溶液中には残存していなかった。すなわち、塩素処理により、フェニルアラニンは完全に分解生成物へと変換されたと判断された。フェニルアラニン塩素処理溶液をP&T-GC/MS分析したところ、トータルイオンクロマトグラム(TIC)に塩素処理前試料には観察されな

かった6つのピークが検出された。これらのピークのマススペクトルを、NISTライブラリーに含まれるマススペクトルと比較したところ、Peak #1-1~1-6は、それぞれクロロベンゼン(BC), BA, ベンゾニトリル(BN), BC, PAA, PANであることが示唆された。これらの物質はいずれも標準品が市販されていたため、購入して同様の手法で分析したところ、いずれの物質も、フェニルアラニン塩素処理溶液と標準品の間で、マススペクトルもGC保持時間も一致し、同定結果の妥当性が示された。PAA, PAN, BCは、フェニルアラニンの塩素処理過程で生成されるとの報告があるが、CB, BA, BNはこれまで生成の報告はない。おそらく、これらの3物質の濃度が非常に低かったためではないかと考えられた。また、モノクロラミンとジクロラミンは検出されなかったが、トリクロラミンが検出された。小坂らも塩素処理によるフェニルアラニンからのトリクロラミンの生成を報告しており、本研究の結果と一致する。

塩素処理におけるフェニルアラニンからの主要な生成物は、PAA, PAN, トリクロラミンであった。PAAとPANは、初期添加フェニルアラニンのベンゼン環のうち、それぞれ31%と57%に相当したのに対し、CB, BA, BN, BCは検出されたものの、その生成濃度は極めて低かった。これらの生成物を合計すると大部分(93%)のベンゼン環を説明できたが、残りの7%が説明できなかった。このことから、P&T-GC/MS法では検出されなかった生成物の存在が示唆された。あるいは、一部のベンゼン環が、塩素処理により開裂したのかもかもしれない。

これに対し、初期添加フェニルアラニンに含まれる窒素原子は、定量された生成物のみでは57%しか説明できなかった。このことも、P&T-GC/MS法では検出されなかった生成物の存在を示唆した。一方、アンモニア態窒素と遊離塩素の間の反応、あるいはモノクロラミンとジクロラミンの間の反応により、窒素ガスが生成されることが知られている。同様に、塩素処理によりフェニルアラニンからトリクロラミンが生成され、それが遊離塩素と反応して、窒素ガスとして大気中へと放出された可能性も考えられた。

4.2 臭気三点比較法による入手可能な生成物の臭気への寄与の推定

臭気三点比較法により、フェニルアラニン塩素処理溶液の臭気強度が142であることが分かった。

前節にて定量された、標準品が入手可能な生成物の臭気全体への寄与を推定するため、まず、臭気三点比較法により、それぞれの生成物の臭気閾値を調べた。その結果、いずれの生成物も臭気を有することが分かった。本研究で得られた臭気閾値は、既存文献で報告

された臭気閾値よりも小さい傾向にあった。これは、おそらく、用いた官能試験法の違いによるものであろう。フェニルアラニン塩素処理溶液中での PAA, PAN, トリクロラミン、遊離塩素の濃度は、それらの臭気閾値より大きかった。これに対し、BA, CB, BN, BC の濃度は、それらの臭気閾値より小さかった。すなわち、PAA, PAN, トリクロラミン、遊離塩素はフェニルアラニン塩素処理溶液の有する臭気に寄与するが、BA, CB, BN, BC は寄与しないと考えられた。

次に、これらの3つの生成物と遊離塩素の、臭気全体に対する寄与を定量的に議論するため、フェニルアラニン塩素処理溶液中のそれぞれの物質の検出濃度を臭気閾値で除することにより、それぞれの物質の臭気強度を算出した。このようにして算出した4物質の臭気強度を合計しても、フェニルアラニン塩素処理溶液の臭気強度の45%程度であり、臭気全体を説明することはできなかった。このことには、以下の2つの可能性が考えられた。すなわち、(1) 生成物間における臭気の相乗効果、あるいは(2) P&T-GC/MS 法により検出できない生成物の臭気への寄与である。

そこで、生成物間における臭気の相乗効果について検討するため、フェニルアラニン塩素処理溶液と同濃度の PAN + PAA + 遊離塩素を含む溶液と、同濃度の PAN + PAA + 遊離塩素 + トリクロラミンを含む溶液を標準品を用いて調整し、臭気三点比較法によりそれぞれの溶液の臭気強度を調べた。その結果、これらの溶液の臭気強度は、計算により求められた個々の物質の臭気強度の合計とほぼ同じであることが分かった。すなわち、これらの物質の臭気強度への寄与は相加的であり、物質間に臭気の相乗効果はないことが分かった。混合物における物質間の臭気の相互作用については未だ議論が続いている段階ではあるが、相互作用には以下3つのタイプがあることは受け入れられているようである。すなわち、1 つめが、混合物の臭気強度が個々の物質の臭気の積み上げより小さくなる "hypoadditivity" であり、2 つめが、混合物の臭気強度が個々の物質の臭気の積み上げに等しくなる "complete additivity" であり、3 つめが、混合物の臭気強度が個々の物質の臭気の積み上げより大きくなる "hyperadditivity" である。本研究で調べたフェニルアラニン塩素処理溶液では、PAN, PAA, 遊離塩素、トリクロラミンの間で complete additivity が確認された。分子レベルでは、嗅覚上皮組織上に存在する嗅覚受容体の組み合わせにより、物質の臭気が感知される。嗅覚受容体は、物質の化学構造の微細な差を区別可能であるが、その一方で類似した構造を有する他の物質も許容すると報告されている。PAN と PAA はいずれもフェニルアラニンから生成された物質であり、構造も類似し

てあるため、これらの物質間では complete additivity となつたのではないかと推察される。しかしながら、これらの物質とは全く構造の異なるトリクロラミンや遊離塩素との間でも complete additivity が確認された理由は、現段階では不明である。いずれにせよ、本研究で確認された4物質間での complete additivity より、臭気強度の実験値と計算値の間の差は、生成物間の臭気の相乗効果ではなく、おそらく未検出の生成物によるものであると判断された。

4.3 高濃度 NCPAAI と GC-MS-O による臭気を有する生成物の探索

NCPAAI がフェニルアラニンの塩素処理により生成されるとの報告があるにも関わらず、ここまで行ってきた P&T-GC/MS 法ではこの物質が検出されなかった。そこで、GC/MS の前処理を、P&T 法から溶媒抽出法に変え、フェニルアラニン塩素処理溶液の分析を行った。その結果、GC/MS トータルイオンクロマトグラム上に、3つのピークが検出された。標準品とのマススペクトルおよび GC 保持時間の比較から、Peak #5-1 と #5-2 は、それぞれ PAA と PAN であることが分かった。また、マススペクトル解析と、既存文献とのフラグメントの比較から、Peak #5-3 は NCPAAI であると推察された。Freuze et al. は、NCPAAI は臭気を有し、その臭気閾値は 3 $\mu\text{g/L}$ であると報告している。しかしながら、彼らは高濃度 NCPAAI 溶液中の NCPAAI 濃度を、初期添加のフェニルアラニン濃度の 35% であると仮定し、高濃度 NCPAAI 溶液に対して行った官能試験結果から、この臭気閾値を算出している。しかしながら、この過程の妥当性についての議論はなく、この物質の臭気閾値のみならず、本当にこの物質が臭気を有するかについても疑問が残る。

本研究では、フェニルアラニン塩素処理溶液に対して GC-MS-O 分析を行うことにより、NCPAAI が臭気を有するか否かを直接的に調べようとしたが、いずれのピークからも、臭気は感知されなかった。そこで、同様の手法を、高濃度 NCPAAI 溶液へ適用することを試みた。その結果、3つのピークと同じ保持時間にピークが検出され、そのマススペクトルは、PAA, PAN, NCPAAI と一致した。一方、GC-MS-O 分析では3回の臭気が感知され、そのタイミングは、上記の3つのピークの保持時間と同じであった。すなわち、PAA と PAN のみならず、NCPAAI も臭気を有することが明らかとなった。

4.4 TP 探索用溶液と GC-MS-O による臭気を有する生成物の探索

NCPAAI 以外の臭気に寄与する生成物を探索するため、前処理を SPME に変更し、TP 探索溶液に対して GC-MS-O 分析を行ったところ、いくつかのピークが GC/MS トータル

イオンクロマトグラム上にて観察された。Peak #7-1 は内部標準物質として添加した BC であり、Peak #7-2 と #7-3 はそれぞれ PAA と PAN であった。一方、GC-MS-O 分析の結果、臭気が 2 回検知された。一方は保持時間 3.6 分付近であり、PAA のピークと一致した。他方は保持時間 6.2 分付近であり、Peak #7-4 と一致した。この結果より、Peak #7-4 として検出された生成物が臭気を有する可能性が示唆された。

Peak #7-4 のマススペクトルより、この生成物のモノアイソトピック分子量は 154 であることが分かった。モノアイソトピック分子量が偶数であるため、窒素ルールと親物質であるフェニルアラニンの構造よりこの生成物は窒素原子を持たないと推察された。また、 m/z 156 の相対強度が、 m/z 154 の相対強度の 1/3 であることより、この生成物は塩素原子を 1 つ有することが分かった。これらの情報と、親物質であるフェニルアラニンの構造より、この生成物の構造として表 2 の 4 種が候補として挙げられた。このうち、2-(2-クロロフェニル)アセトアルデヒドと 2-クロロ-2-フェニルアセトアルデヒド (2C2PAA) の標準品は市販されおらず入手できなかったが、2-(3-クロロフェニル)アセトアルデヒドと 2-(4-クロロフェニルアセトアルデヒド)の標準品は市販されており入手できた。そこで、これら 2 つの物質を Milli-Q 水に溶解し、SPME 処理後に GC-MS-O 分析に供した。得られたピークのマススペクトルを調べたところ、いずれの物質のピークからも Peak #7-4 と同じようなフラグメントイオンは得られたが、マススペクトルはいずれも Peak #7-4 とは異なるものであった。さらに、これらの 2 物質の GC 保持時間は (6.7~6.8 分) Peak #7-4 (6.2 分) とは大きく異なった。これらの結果より、Peak #7-4 として検出された生成物は、2-(3-クロロフェニル)アセトアルデヒドや 2-(4-クロロフェニルアセトアルデヒド)ではないことが分かった。

既存文献や、メーカー資料によると、本研究で GC-MS-O 分析に用いた分離カラムである HP-1MS では、物質の沸点が保持時間に影響を与え、同じような構造の物質間では、沸点が高い物質ほど保持時間が長くなる。分子計算ソフトによると、2-(2-クロロフェニル)アセトアルデヒドの沸点は、2-(3-クロロフェニル)アセトアルデヒドや 2-(4-クロロフェニルアセトアルデヒド)の沸点と同じであると予測されたのに対し、2C2PAA の沸点は、これらの物質より低いと予測された。Peak #7-4 の保持時間が、2-(3-クロロフェニル)アセトアルデヒドや 2-(4-クロロフェニルアセトアルデヒド)の保持時間より短かったことより、Peak #7-4 として検出された生成物は、おそらく 2C2PAA であろうと推察された。すなわち、フェニルアラニンを塩素処理することによ

り生成された 2C2PAA は臭気を有していると推察された。なお、フェニルアラニンの塩素処理により 2C2PAA が生成されたという報告はこれまでにない。

4.5 NCPAAI と 2C2PAA の臭気への寄与

本研究のこれまでの検討で、NCPAAI と 2C2PAA は臭気を有することが分かった一方で、標準品が市販されていないため、それらの臭気閾値を臭気三点比較法にて調べることができない。そのため、フェニルアラニン塩素処理溶液の臭気に対する、これらの生成物の寄与を評価することができない。そこで、GC-MS-O 分析の結果と、臭気三点比較法の結果を組み合わせることにより、これらの生成物の臭気への寄与を評価することを試みた。

まず、GC-MS-O 分析により得られた、NCPAAI, 2C2PAA, PAA と、内部標準物質の面積値より、各 (疑似) 希釈段階における NCPAAI, 2C2PAA, PAA の内部標準物質に対する面積比を算出した。この面積比の常用対数値に対し、(疑似) 希釈率から算出したサンプルの相対濃度 (無希釈サンプルを 1 としたときの相対濃度) の常用対数値をプロットした。まず、パネラー #1 に対する GC-MS-O ベースの PAA の臭気閾値に相当する相対濃度 ($RC_{OT,PAA,1}$) を、パネラー #1 が臭気を感じてきた試料のうち最も低濃度の試料の PAA の面積比より、近似直線を用いて求めた。また、同様に、フェニルアラニン塩素処理溶液を GC-MS-O に供し、溶液に含まれる PAA の GC-MS-O ベースの相対濃度 ($RC_{CPS,PAA,1}$) を決定した。これらの値を用い、パネラー #1 に対する、フェニルアラニン塩素処理溶液に含まれる PAA の GC-MS-O ベースの臭気強度 ($OFI_{GCMSO,PAA,1}$) を以下の式より算定した。

$$OFI_{GCMSO,PAA,1} = \frac{RC_{CPS,PAA,1}}{RC_{OT,PAA,1}} \quad (1)$$

同様に、パネラー #1 に対する、フェニルアラニン塩素処理溶液に含まれる NCPAAI の GC-MS-O ベースの臭気強度 ($OFI_{GCMSO,NCPAAI,1}$) を算定した。溶媒抽出での PAA と NCPAAI の抽出率 (それぞれ RR_{PAA} , RR_{NCPAAI}) を考慮し、PAA に対する NCPAAI の臭気強度の比 ($ROFI_{NCPAAI,1}$) を以下の通り算定した。

$$ROFI_{NCPAAI,1} = \frac{OFI_{GCMSO,NCPAAI,1}/RR_{NCPAAI}}{OFI_{GCMSO,PAA,1}/RR_{PAA}} \quad (2)$$

但し、本研究では PAA と NCPAAI の溶媒抽出における抽出率はそれぞれ 0.83 と 0.93 であった。前述の通り、本研究では GC-MS-O 分析を 6 人のパネラーに対して行い、得られた臭気強度の比のうち最大と最小を除いた 4 人のパネラーの値を採用し、PAA に対する NCPAAI の GC-MS-O ベースの臭気強度の比 ($ROFI_{NCPAAI}$) とした。

$$ROFI_{NCPAAI} = \left(\prod_{i=1}^4 ROFI_{NCPAAI,i} \right)^{1/4} \quad (3)$$

最後に、臭気三点比較法により既に得られていた、フェニルアラニン塩素処理溶液中に含まれるPAAの臭気強度($OFI_{FT,PAA}$)に、ここで求めたPAAに対するNCPAAIのGC-MS-Oベースの臭気強度の比を乗ずることにより、フェニルアラニン塩素処理溶液中のNCPAAIの臭気三点比較法換算の臭気強度($OFI_{FT,NCPAAI}$)を算出した。

$$OFI_{FT,NCPAAI} = OFI_{FT,PAA} \times ROFI_{NCPAAI} \quad (4)$$

このようにして算出された、フェニルアラニン塩素処理溶液中に含まれるNCPAAIの臭気三点比較法換算の臭気強度は、3となり、フェニルアラニン塩素処理溶液の有する臭気の2%に相当した。同様に、フェニルアラニン塩素処理溶液中に含まれる2C2PAAの臭気三点比較法換算の臭気強度は18と算出され、これはフェニルアラニン塩素処理溶液の有する臭気の13%に相当した。

以上より、GC-MS-O分析と臭気三点比較法を組み合わせることにより、フェニルアラニン塩素処理溶液の有する臭気のうち、60%を説明することができた。また、その内訳は、遊離塩素13%、2C2PAA13%、トリクロロミン12%、PAA11%、PAN8%、NCPAAI2%であった。

このように、混合物中に存在しているため、臭気の有無の判断ができなかった個々の物質に対し、GC-MS-O分析を行うことにより、臭気の有無の判断ができることが示された。また、本研究で用いたGC-MS-O分析と臭気三点比較法を組み合わせることにより、標準物質の有無に関わらず、個々の物質の臭気全体への寄与をそれぞれ評価することができることが示された。今後、本手法を浄水等に適用することにより、現段階でその詳細が分かっていない浄水カルキ臭の全体像を把握することができるかもしれない。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

1. **Matsushita, T.**, Matsui, Y., Ikekame, S., Sakuma M. and **Shirasaki, N.**, Trichloramine removal with activated carbon is governed by two reductive reactions: a theoretical approach with diffusion-reaction models, *Environmental Science & Technology*, **51**, 4541–4548, 2017.
2. Sakuma, M., **Matsushita, T.**, Matsui, Y., Aki, T., Isaka, M. and **Shirasaki, N.**, Mechanisms of trichloramine removal with activated carbon: Stoichiometric analysis with isotopically labelled trichloramine and theoretical analysis with a diffusion-reaction

model, *Water Research*, **68**, 839–848, 2015.

〔学会発表〕(計5件)

1. 畑瀬大樹, 佐久間美紀, **松下拓**, 田澤しおり, 松井佳彦, **白崎伸隆** (2017) 浄水カルキ臭の制御に向けたGC-Olfactometryによる臭気評価法の確立: フェニルアラニン塩素処理由来の臭気を用いた検討, 第51回日本水環境学会年会, 熊本, 2017/3/15–17.
2. Sakuma, M., **Matsushita, T.**, Matsui, Y., Aki, T., Isaka, M., Hatase, T. and **Shirasaki, N.** (2016) Investigating mechanism underlying removal of trichloramine with super-powdered activated carbon, IWA World Water Congress, Brisbane, Australia, 9–14 October 2016.
3. 池亀翔平, 松井佳彦, **松下拓**, **白崎伸隆** (2016) どのような活性炭がトリクロロミン分解に有効か?: 拡散-反応モデルによる分解の数値化と活性炭の物理化学的特性との間の相関分析, 第50回日本水環境学会年会, 徳島, 2016/3/16–18.
4. **松下拓**, 松井佳彦, **白崎伸隆**, 佐久間美紀, 安藝朋子, 井阪雅仁, 田澤しおり, 池亀翔平, 畑瀬大樹 (2015) 浄水カルキ臭の全体像の把握と制御, 第23回衛生工学シンポジウム, 札幌, 2015/11/12.
5. 佐久間美紀, **松下拓**, 松井佳彦, 井阪雅仁, 安藝朋子, **白崎伸隆** (2015) 活性炭によるトリクロロミン除去メカニズムの解明: 同位体ラベリングによる化学量論的解析と拡散反応モデルによる理論的解析, 第49回日本水環境学会年会, 金沢, 2015/3/16–18.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松下 拓 (MATSUSHITA, Taku)
北海道大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号: 30283401

(2) 研究分担者

白崎伸隆 (SHIRASAKI, Nobutaka)
北海道大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号: 60604692

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

佐久間美紀 (SAKUMA, Miki)
畑瀬大樹 (HATASE, Taiki)
池亀翔平 (IKEKAME, Shohei)
田澤しおり (TAZAWA, Shiori)
井阪雅仁 (ISAKA, Masahito)
安藝朋子 (AKI, Tomoko)
松井佳彦 (MATSUI, Yoshihiko)