阿賀野川で発生した異臭事案とその原因物質について

赤石 智美, 村山 等, 松谷 亮, 高橋 司, 庭野 健太, 旗本 尚樹

新潟県保健環境科学研究所 (〒950-2144 新潟県新潟市西区曾和314-1)

[平成28年12月1日受付, 平成29年4月3日受理]

Occurrence of an Odor Event in Agano River Basin and its Source Pollutant

Satomi AKAISHI, Hitoshi MURAYAMA, Ryo MATSUYA, Tsukasa TAKAHASHI,
Kenta NIWANO and Naoki HATAMOTONiigata Prefectural Institute of Public Health and Environmental Sciences
(314-1 Sowa, Nishi, Niigata, Niigata 950-2144)

[Received December 1, 2016; Accepted April 3, 2017]

Summary

In early February 2016, tap water originating from Agano River was reported to have an unusual odor. In order to elucidate the source of the compound and its cause, the Agano River Basin was investigated from downstream to upstream following the specific odor. As a result, we found that the odor was derived from the branches of the Aga River in Fukushima Prefecture, and the maximum odor concentration reached 240,000. By measuring a water sample with the maximum odor intensity, we identified the odor compound using: 1) a search system for unknown mass spectrum using gas chromatography mass spectrometry (GC/MS); 2) sensory gas chromatography with flame ionization detector and 3) chemical constitutions deducted from the precise mass using gas chromatography time-of-flight mass spectrometry. The results of these measurements suggested that the odor compound was 2-methoxy-3,5- dimethylpyrazine (2-MDMP), which was confirmed by measurement of a 2-MDMP standard using GC/MS. Purge and Trap GC/MS was adopted as an easy and rapid method to determine the 2-MDMP concentration at the odor threshold level in river water. Using this method, 2-MDMP concentrations ranged from <0.5 to 29,000 ng/L. High correlation was observed between concentrations of 2-MDMP and odor concentrations, which shows that 2-MDMP was the main pollutant producing the unusual odor in the Agano River Basin.

Key words: 2-methoxy-3,5-dimethylpyrazine, river water, sensory-GC, PT-GC/MS, odor events

1. はじめに

河川水から臭気を感じられる場合、周辺住民に不快感を与えるなど快適環境を損なう恐れがあり、その河川水を利用する水道事業者等にとって不利益をもたらす。これに対処するため、臭気の原因物質を明らかにし、生成原因や排出元を調べるとともに、水道水からの除去や原水への排出制限等の処置が必要である。

厚生労働省によると、2014年度において水道水のカビ臭等の異臭味による被害を受けた水道事業者の数は全国で82あり、その主な異臭味の種類は、カビ臭及び土臭が約50%、次いで、植物性臭気、魚臭がそれぞれ20%を占めたと報告している¹⁾。河川水については、東京都²⁾や大阪市³⁾などの大都市部では頻繁に臭気が認められており、カビ臭や腐敗臭といった、いわゆる都市型の臭気が主である。石油流出事故により河川や地下水が汚染される事故も頻繁にあり、福岡市では井戸水からの異臭原因がガソリンと推測されたケースも報告されている⁴⁾。しかし、新潟県の主要河川である信濃川や阿賀

野川では、臭気が大きな問題となる事例はこれまでほとんどなかった。

2016年2月初旬から、「水道水から異臭がする」との情報が新潟市の水道部に寄せられた⁵⁾。この異臭の種類はカビ臭に近かったが、従来から知られているカビ臭や土臭、溶剤臭などとは異なっており、臭気の種類から物質を推定することはできなかった。新潟市の水道施設では水道水への異臭物質の影響を除くため、活性炭を水処理工程で投入し、除去に努めたが、一過性のもではなかったため、早急な原因の解明が必要となった。異臭が報告された水道水の原水は、新潟県の阿賀野川から取水されていた。阿賀野川は福島県及び群馬県を源流とし、新潟県の平野部を経て日本海に注ぐ流域面積7,710 km²の一級河川であり、福島県内では阿賀川と呼ばれる。その水量は年平均で439 m³/s (横越観測所 2014年)⁶⁾であり、日本でも最大級である。水道事業者が阿賀野川を上流にたどって調査を行ったところ、異臭は福島県内の阿賀川に流入する濁川や田付川から来ていることが判明した。

そこで、新潟県では2016年2月下旬から3月上旬にかけて、異臭の状況を確認するため、水道事業者が調査した結果を参考に阿賀野川、福島県内の阿賀川及び阿賀川の支川の調査を実施した。そこで採取した臭気の強い河川水試料を用い、異臭の原因物質を特定するために、ジクロロメタンを用いた液液抽出を行い、作成した試験溶液をガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）で測定して原因物質の検索を行った。また、臭い嗅ぎ GC^{7,8)} (FID 検出器付き) を用いた試験により異臭の原因物質の特定を行った。加えて、ガスクロマトグラフ飛行時間型質量分析計（GC/TOFMS）を用いた精密質量測定を行い、組成式を推定した。更に、異臭物質を低濃度まで測定する方法としてパージトラップ（PT）-GC/MS法を用い、河川水試料中の臭気物質濃度を調べ、特定された臭気物質が河川の異臭原因物質であることを明らかにしたので報告する。

2. 方法

2. 1 試料採取

異臭は2016年1月末から阿賀野川下流の浄水場で観測されたが、2016年7月上旬には観測されなくなった。試料採取は異臭が観測されていた期間である、2月末から3月上旬に行った。試料採取地点は、異臭が感じられた阿賀野川、福島県内の阿賀川とその支川の濁川及び田付川、濁川と田付川の間位置し強い異臭が感じられた水路とした。また、それぞれの河川上流部で無臭となる地点を採取地点に加えた。試料採取地点を Table 1 及び Fig. 1 に示す。試料採取は、No. 6 から No. 13 は2016年2月29日に、No. 1 から No. 5 は3月2日に行った。これ以外に阿賀川の上流部についても調べたが、異臭が感じられなかったため試料採取対象としなかった。

採取試料の異臭の強さは、No. 1 ～ 5 では弱く、No. 6, 8, 10 の順に強くなり、No. 12 において最も強く感じられた。これらの地点での臭気はいずれの地点でも同じ種類であった。ただし、No. 7, 9, 11, 13 については、異臭は感じられなかった。

GC/MS 用試験溶液の調製に用いた試料は、3 L ガロン瓶に採取し、暗所で保冷しながら運搬した後、4℃の冷暗所で保管した。

PT-GC/MS 法による定量に用いた試料は250 mL ガラス製ねじ口瓶に満水に採取し、同様の方法で運搬、保管した。

2. 2 試薬

2-メトキシ-3,5-ジメチルピラジン（2-MDMP）は林純薬工業（株）製、3-メトキシ-2,5-ジメチルピラジン（3-MDMP）は LGC standards 社製を用いた。内標準物質として使用した1-プロモ-4-フルオロベンゼンは関東化学（株）製内部標準混合原液2（1 mg/mL）を希釈して用いた。抽出操作には、残留農薬分析用のジクロロメタン、アセトン及び無水硫酸ナトリウムを用いた。

2. 3 臭気濃度測定

水試料の臭気濃度を調べるため、悪臭防止法で定める三角フラスコ法⁹⁾に準じて官能試験を行った。嗅覚試験を行うパネル6名は、事前に当研究所職員の中からパネル選定試験を行い、合格したもの

Table 1 Sampling sites

No.	Name of the river	Sampling site
1	Agano River	Upstream of Toshuko
2	"	Ikajima bridge
3	"	Kirin bridge
4	"	Byoze bridge
5	"	Arato ohashi bridge
6	Aga River	Awanomaki bridge
7	"	Kaisei bridge
8	Nigori River	Yamazaki bridge
9	"	Nigorikawa bridge
10	Tazuki River	Shimokawara bridge
11	"	Takayoshi ohashi bridge
12	(small channel)	Downstream of the channel
13	"	Upstream of the channel

* Sampling sites are shown in Fig. 1.

Fig. 1 Sampling sites in the Agano River Basin

から選定した。内訳は20代から50代の男性5名女性1名である。官能試験では、段階的に希釈した試料を調製し、パネル6名によってそれぞれ臭気の感じられなくなる希釈倍率を求めたが、3点比較方式ではなく、1点の希釈試料について臭気の有無をパネルが判定することとした。具体的には、各パネルに希釈試料1つと無臭試料1つを用意し、臭気を比べてもらい、希釈試料に臭気があると感じられたら次の希釈倍率の試料を同様に試験した。これを無臭試料と区別がつかなくなるまで行った。それ以外の判定結果の上下カット方法や平均値の算出方法などについては三角フラスコ法⁹⁾と同じ方法を採用した。なお、希釈倍率の試験を3.3倍から開始したため、臭気濃度の下限値は3.3未満とした。

2. 4 臭気物質の同定と定量

GC/MSによる同定：臭気が最も強かったNo. 12の試料1 Lをジクロロメタン50 mLで2回抽出し、得られた抽出液を無水硫酸ナトリウムで脱水、濃縮後、アセトンに転溶、1 mLに定容して試験溶液を作成した。得られた試験溶液をGC/MSによりスキャン測定した。測定にはQP-2010Ultra（島津製作所製）を使用した。GCのキャピラリーカラムと温度条件及びMSの操作条件をTable 2に示す。

臭い嗅ぎGCを用いた試験：GC/MS測定と同様のカラム及び昇温条件で、試験溶液をGC-FIDで測定した。測定にはHewlett Packard 5890 SERIES II（Hewlett Packard製）を使用した。得られたクロマトグラムからピーク位置を確認後、FID検出器を切り、同じ条件で試験溶液をGCに注入し、検出器出口の臭気を実験者の嗅覚により測定した。嗅覚の測定にあたっては、臭気試験で使用するプラスチック製の鼻当てにガラス管（外径12 mm、長さ60 mm）を接続し、シリコンチューブで検出器を取り外したカラム出口に連結した。測定時間は、溶媒流出後の5分から17分までとし、6秒間隔で臭気の有無を判定した。この試験を、実験者による嗅覚の違いも考慮して、3名で各1回ずつ行った。そして、未知物質によるクロマトグラムでのピークの保持時間と、異臭が感じられる時間との関係を調べた。

GC/TOFMSによる精密質量測定：JMS-T100GCV（日本電子製）を用い、質量分解能6000（FWHM）、EI+法、スペクトル記録間隔0.40秒、質量範囲30.00-500.00で、GC/MSによる同定に用いた試験溶液を測定した。質量校正物質はペルフルオロクロセンを用いた。得られた未知物質のマススペクトルのベースピークの精密質量から組成式を推定した。

PT-GC/MSによる高感度定量：異臭物質の高感度分析を行うため、カビ臭の測定条件¹⁰⁾を参考に、Table 3の条件でPT-GC/MSによる測定を行った。測定にはAqua PT 6000（GLサイエンス製）とQP-2010Ultra（島津製作所製）を使用した。河川水試料44 mLに内標準物質として1-ブロモ-4-フルオロベンゼンを一定量（25 ng）

Table 2 GC/MS conditions

Instrument	QP-2010 Ultra (Shimadzu)
Column	DB-5ms (30 m, 0.25 mmφ, 0.25 μm)
Oven temp.	40 °C (1 min) → 10 °C/min → 170 °C → 30 °C/min → 300 °C (3 min)
Injection vol.	1 μL
Carrier gas	He 1.0 mL/min
Injection temp.	200 °C
Ion source temp.	230 °C
Injection mode	Splitless

添加し、得られたクロマトグラムでの対象物質と内標準のピーク面積比を算出した。この測定操作は、試料採取後すみやかに行った。ここで得られたピーク面積比から、標準物質を入手した後に作成した検量線を用いて内標準検量線法により試料中濃度を算出した。

3. 結果と考察

3. 1 阿賀野川流域の臭気濃度

Fig. 1に示す調査地点において河川水を採取し、2.3に示す三角フラスコ法に従って臭気濃度を調べた結果をTable 4の左欄に示す。

Table 3 PT-GC/MS conditions

PT	
Instrument	Aqua PT 6000 (GL Science)
Trap	AQUA-TRAP1
Purge sample volume	20 mL
Sample temp.	60 °C
Purge time	15 min
Desorb temp.	220 °C
Desorb time	1 min
Cryofocus	Off
MCS	Off
GC/MS	
Instrument	QP-2010 Ultra (Shimadzu)
Column	DB-WAX (60 m, 0.25 mmφ, 0.25 μm)
Oven temp.	40 °C (1 min) → 10 °C/min → 190 °C → 30 °C/min → 230 °C (20 min)
Carrier gas	He 1.0 mL/min
Injection mode	Split
Split ratio	3.0
Ion source temp.	230 °C
emission current	150 μA
Detection mode	SIM
Monitor ion	2-MDMP : $m/z = 138, 120$ 1-Bromo-4-Fluorobenzene: $m/z = 174, 176$

Table 4 Odor and 2-MDMP concentrations in the Agano River Basin

Site	Odor concentration	Concentration of 2-MDMP (ng/L)
1	18	4.2
2	-	3.1
3	-	2.9
4	-	6.2
5	18	3.6
6	43	25
7	<3.3	<0.5
8	180	160
9	<3.3	<0.5
10	1,400	250
11	<3.3	<0.5
12	240,000	29,000
13	<3.3	<0.5

-: not measured

臭気濃度は、阿賀野川の最下流部 No. 1において18であり、何の臭いかわかる程度の弱い臭いであったが、上流部に行くにしたがって臭気が強くなり、阿賀川泡ノ巻橋 (No. 6) では43、阿賀川の支川である濁川山崎橋 (No. 8) 及び田付川下川原橋 (No. 10) ではそれぞれ180及び1,400となり、さらにその上流での水路 (No. 12) では240,000と最高濃度を示した。臭気を感じられた地点での試料の臭気は、パネルによる臭気質の判定によると、強弱の違いはあるもののいずれの試料も臭気の種類に違いはなかった。

3. 2 異臭物質の同定

2.4で調製した試験溶液を Table 2の条件で測定した。得られたクロマトグラムとマススペクトルをそれぞれ Fig. 2及び Fig. 3に示す。得られたピークのマススペクトルを、NIST11データベースを用いて検索したところ、図中のピーク B、保持時間8.53分のピークから3-MDMPが候補として挙げた。しかし、マススペクトルの一部が異なったため、文献を調査したところ、その異性体である2-MDMP¹¹⁾の方が3-MDMPより更に未知物質とのマススペクトルでの類似性が高く、かつ、非常に強い臭気を持つ物質である¹²⁾こと

Fig. 2 Total ion chromatogram of the extract obtained from river water with highest odor concentration

Fig. 3 Mass spectra of peak B in Fig. 2 and 2- and 3-MDMP standards

が判明した。そこで、この物質を異臭原因物質と仮定して次の臭い嗅ぎ GC を用いた試験を進めた。

臭い嗅ぎ GC (FID 検出器付き) を用いた試験を行ったところ、GC/MS による測定では保持時間8.53分の位置に観測された Fig. 2 のピーク B が、GC-FID では RT 8.93分の位置に観測された。このほか、GC-FID では5.65分に明確なピークが見られたが、それ以外に目立ったピークはなかった。8.93分のピークが検出された RT において、試料と同じ種類の臭気を感じられたが、それ以外の時間ではほとんど臭いを感じられなかった。このことから、Fig. 2のピーク B が異臭の原因物質であると推定された。

GC/TOFMS 法による測定では、得られたクロマトグラムから2-MDMPのマススペクトルと一致するピークを選定し解析したところ、マススペクトル中のベースピークの精密質量は m/z 138.0806 であった。この精密質量と、検索により得られた推定組成式候補の精密質量を比較したところ、最も精密質量の誤差が少ない組成式は $C_7H_{10}N_2O$ (精密質量138.0793)、質量誤差9 ppm であり、GC/MS のマススペクトルにより推定された2-又は3-MDMPの組成式と一致した。

以上の結果から未知物質は2-又は3-MDMPであると推定し、確認のため標準品を入手し GC/MS で測定した。その結果、河川水の試験溶液と同じ保持時間である8.53分に2-MDMPのピークが現れた。一方で、3-MDMPのピークは保持時間8.60分に現れ、2-MDMPと3-MDMPのピークが十分分離していることが確認された。2-MDMP及び3-MDMPのマススペクトルを Fig. 3に示す。2-MDMPのマススペクトルは未知物質のそれと一致したが、3-MDMPのマススペクトルは Fig. 3に示すように、 m/z 82及び123の相対イオン強度に明らかな違いが見られた。また、2-MDMPの臭気が河川水の異臭と同じであったことから、河川水中の未知臭気物質は2-MDMPと同定された。

この物質は、金属切削油^{13,14)}での検出例があるほかワインのコルク^{15,16)}やコーヒー¹²⁾、ヘーゼルナッツ¹⁷⁾からも検出される臭気物質である。この物質の生成にあたっては、細菌または菌類が関与しており、単離されたコロニーを培地で培養することによって臭気物質が生成することが確認されている^{15,18,19)}。また、この物質がスペイン北西部の污水处理場から発生し、下流の河川水を水源とする水道水から異臭が発生した事例²⁰⁾や、飛行機の緊急脱出用シート製造工場において、金属加工油から微生物の作用により2-MDMPが生成し、工場内で臭気問題が発生した事例²¹⁾が報告されている。なお、3-MDMPは TENTU 虫が放出する臭気物質に含まれるとの報告²²⁾もあったが、TENTU 虫からの臭気物質には2-MDMPしか見当たらなかったとの報告¹¹⁾もある。2-MDMPの毒性情報は見当たらなかったが、日本では食品添加物として登録されている物質である²³⁾。

3. 3 2-MDMP の水中嗅覚閾値の測定

2-MDMP 標準品の水中での嗅覚閾値を、2.3に示す三角フラスコ法を用いて測定した。まず、アセトンで希釈した2-MDMP 1,000 mg/L 標準溶液 (factor = 1.10) を用い、純水で20 ng/L 水溶液を調製した。これを段階的に希釈し、嗅覚試験に供した。その結果、20 ng/L 水溶液の臭気濃度 (= 無臭となる希釈倍数) は77、嗅覚閾値は0.29 ng/L となり、文献値 (0.4 ng/L)¹²⁾ とほぼ一致する結果となった。

3. 4 河川水中2-MDMP 濃度

PT-GC/MS による河川水中2-MDMPの定量を行う際のカラムの選択にあたり、5%フェニルメチルシリコン系カラムを用いる

とピークがテーリングした。そこで、極性が高いカラム DB-WAX を使用したところ、ピーク形状が改善されたため、定量には DB-WAX を使用することにした。PT-GC/MS による下限値を求めるため、2-MDMP を精製水に 1 ng/L となるように添加し、Table 3 の条件で 5 回繰り返し測定を行った。3 σ を検出下限値、10 σ を定量下限値としたところ、検出下限値及び定量下限値はそれぞれ 0.2 及び 0.5 ng/L となり、サブ ppt レベルにある嗅覚閾値付近での定量が可能であった。検量線は 1 ~ 30,000 ng/L の広範囲で直線性が確認された。また、河川水に 5 ng/L になるように 2-MDMP を添加し、添加回収試験 (n = 7) を行ったところ、回収率は 86 ~ 98%、変動係数は 4.9% であった。

この手法を用いて 2 月 29 日及び 3 月 2 日に採取した試料中の 2-MDMP の面積値と内標準物質の面積値の比から、2-MDMP 濃度を算出した。2-MDMP 濃度の測定結果を Table 4 の右欄に示す。2-MDMP 濃度は新潟県内の No. 1 ~ 5 の地点では 2.9 ~ 6.2 ng/L であったが、福島県に入った No. 6 では 25 ng/L に上昇した。阿賀川の支川である濁川や田付川の下流部 (No. 8 及び No. 10) では 160 ng/L 及び 250 ng/L となり、これらの河川の上流部では検出されなかった。さらに、濁川と田付川の間中部に流れる水路 (No. 12) では最高値 29,000 ng/L が観測され、水路上流 (No. 13) では検出されなかった。このことから、この水路付近に 2-MDMP の発生源があると推測された。

スペイン北西部で 2-MDMP が水道水から検出された事例²⁰⁾では、発生源の排水処理施設から 2,010 ng/L が検出され、下流の浄水場施設での処理水でも 3 ng/L 検出された。この排水処理施設では、2-MDMP の生成原因である活性汚泥を除去し、新たな汚泥に入れ替えることにより生成がなくなった。

臭気濃度と 2-MDMP 濃度を比較すると、2-MDMP が定量下限値未満であった地点ではいずれも臭気濃度も下限値未満であった。また、2-MDMP 濃度が高くなるにつれて臭気濃度も高くなる傾向が見られた。そこで、2-MDMP の濃度と臭気との関連性を明らかにするために、Table 4 の 2-MDMP 濃度を嗅覚閾値で割り、物質濃度から推計した臭気濃度 (推計臭気濃度と呼ぶ) を算出し、実測の臭気濃度と比較した結果を Fig. 4 に示す。比較にあたり、臭気の強さは臭気濃度に対数比例するため、式 (1) を用いてそれぞれの臭気濃度を臭気指数に変換して比較を行った。

$$(\text{臭気指数}) = 10 \times \log_{10} (\text{臭気濃度}) \quad (1)$$

実測の臭気指数と推計臭気濃度から求めた臭気指数は高い相関を示しており、また、直線近似した際の傾きも 0.899 と 1 に近い値

Fig. 4 Comparison of the odor indexes measured by olfactory test and calculated from 2-MDMP concentrations

となった。このことは、この阿賀野川流域での異臭の原因物質が 2-MDMP であることを支持している。

その後の調査で、2-MDMP を排出している事業場が福島県喜多方市内にあることが明らかになった。福島県がその事業場について操業状態等の調査を行ったが、この物質を原材料として使用しておらず、その生成原因は現状では明らかになっていない²¹⁾。なお、新潟市水道局および東港企業団の調査によると、阿賀野川下流の水道原水において、6 月中旬以降、2-MDMP は検出されなくなった。

今回の事案では、水道利用者である住民に影響が及んだため、迅速な対応が要求された。そのため、水道事業者だけでなく阿賀野川の利水、監視、管理等に関わる関係機関が連携・協力して調査を進めた。その結果、1 月下旬に異臭問題が発生してからおよそ 2 か月で原因物質を特定することができた。これは、関係機関がそれぞれの調査結果を速やかに情報共有したこと、関係機関に属する分析者が原因物質の特定に様々な角度から取り組んだことが解決を早めた大きな要因と考えられる。また、日頃のルーチン分析とは異なる分析手法を柔軟に組み合わせ、駆使することが原因究明に重要であることも付記しておく。

4. 結論

GC/MS による未知物質のマススペクトル、GC-FID を用いた臭い嗅ぎ試験及び GC/TOFMS による精密質量測定により、水道原水の異臭で問題となった未知物質が 2-MDMP と同定された。また、PT-GC/MS 法により、河川水中における 2-MDMP の嗅覚閾値レベルでの簡便な定量が可能となった。

今回の阿賀野川流域での異臭事案では、河川水試料から異臭が臭気濃度 < 3.3 ~ 240,000 で観測され、これに対応して 2-MDMP が < 0.5 ~ 29,000 ng/L 検出された。河川水中臭気濃度と 2-MDMP 濃度とは高い相関が認められ、阿賀野川流域での異臭の原因が 2-MDMP によるものと確認された。

謝 辞

本研究を行うにあたり、試料採取等の現地調査を新潟県県民生活・環境部環境対策課職員及び新発田地域振興局健康福祉環境部環境センター環境課職員からご尽力いただきました。また、現地の状況等について、福島県生活環境部水・大気環境課、福島県環境創造センター調査・分析部環境調査課及び新潟市水道局水質管理課から情報提供していただき、感謝申し上げます。

要 約

2016 年 2 月初旬、新潟県の阿賀野川を水源とする水道水から通常とは異なる臭気がするとの報告がなされた。この異臭の発生原因と原因物質を解明するために、阿賀野川をさかのぼり、河川水中臭気の調査を実施したところ、異臭は福島県内の阿賀川に流入する支川から流入していることがわかり、その臭気濃度は 240,000 にまで達していた。そこで、異臭物質を同定するために、臭気の最も強い河川水を用い、GC/MS による未知物質検索、GC-FID を用いた臭い嗅ぎ試験、及び GC/TOFMS による精密質量測定を行った。その結果、異臭原因物質が 2-メトキシ 3,5-ジメチルピラジン (2-MDMP) であると推測された。その後、2-MDMP 標準品を用いて試験し、同定結果が正しいことを確認した。次に、河川水の 2-MDMP 濃度を調べるために、簡便で迅速な分析が可能なバージアンドトラップ

(PT) -GC/MS 法を用いた定量を検討したところ、2-MDMP の嗅覚閾値レベルでの定量が可能となった。この方法を用いて河川水の 2-MDMP 濃度を測定したところ、 $<0.5 \sim 29,000$ ng/L が検出された。また、臭気濃度と 2-MDMP 濃度に高い相関が見られ、阿賀野川流域での異臭の原因が 2-MDMP であることが確認された。

文 献

- 1) 厚生労働省 水質汚染事故等の発生状況 <http://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/topics/bukyoku/kenkou/suido/kikikanri/03.html>, (2016年11月10日現在)
- 2) 辰市祐久, 岩崎好陽, 茅島正資: 河川水における臭気の希釈倍数値と BOD の相関について, 大気汚染学会誌, **25**, 415-420 (1990)
- 3) 増田淳二, 北野雅昭, 福山丈二, 藤田忠雄: 大阪市内河川水の臭気指数について, 大阪市立環科研報告, **70**, 59-63 (2008)
- 4) 中牟田啓子, 福嶋かおる, 松原英隆, 神野健二: 鉱物油による環境汚染時の原因究明調査方法の検討 - GC/MS を用いた鉱物油のペンタン抽出成分及び水溶性揮発成分の分析 -, 環境化学, **11**, 815-826 (2001)
- 5) 阿賀野川の臭気について, 新潟市報道資料 https://www.city.niigata.lg.jp/shisei/koho/houdou/pressrelease2804.files/160422_3.pdf, (2016年10月14日現在)
- 6) 国土交通省水管理国土保全局: 水文水質データベース, http://www.maff.go.jp/kanto/to_jyo, (2016年10月3日現在)
- 7) Khiari, D., Suffet, I. H. and Barrett, S. E.: Determination of organic compounds causing decaying vegetation and septic odors in drinking water by sensory GC. *Proceedings of the AWWA Water Quality Technology Conference*, 1833-1858 (1993)
- 8) Ventura, F., Romero, J. and Parès, J.: Determination of dicyclopentadiene and its derivatives as compounds causing odor in groundwater supplies. *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 2368-2374 (1997)
- 9) 環境庁告示63号: 臭気指数及び臭気排出強度の算定の方法, 平成7年9月13日
- 10) 日本水道協会: 13-2-メチルイソボルネオール及びジェオスミン13.2 パージ・トラップーガスクロマトグラフー質量分析法, p486, 「上水試験方法2001」, 日本水道協会, 東京 (2001)
- 11) Slabizki, P., Legrum, C., Meusinger, R. and Schmarr, H.-G.: Characterization and analysis of structural isomers of dimethyl methoxypyrazines in cork stoppers and ladybugs (*Harmonia axyridis* and *Coccinella septempunctata*). *Anal. Bioanal. Chem.*, **406**, 6429-6439 (2014)
- 12) Czerny, M. and Grosch, W.: Potent odorants of raw Arabica coffee. Their changes during roasting. *J. Agric. Food Chem.*, **48**, 868-872 (2000)
- 13) Mottram, D.S. and Patterson, R.L.S.: 2,6-Dimethyl-3-methoxypyrazine: a microbiologically-produced compound with an obnoxious musty odour. *Chemistry and Industry*, **18**, 448-449 (1984)
- 14) Yasuhara, A., Yamanaka, Y. and Ogawa, T.: Volatile compounds in machine cutting-fluid emulsion. *Agric. Biol. Chem.*, **50**, 1765-1770 (1986)
- 15) Simpson, R.F., Capone, D.L. and Sefton, M.A.: Isolation and identification of 2-methoxy-3,5-dimethylpyrazine, a potent musty compound from wine corks. *J. Agric. Food Chem.*, **52**, 5425-5430 (2004)
- 16) Chatonnet, P., Fleury, A. and Boutou, S.: Origin and incidence of 2-methoxy-3,5-dimethylpyrazine, a compound with a "fungal" and "corky" aroma found in cork stoppers and oak chips in contact with wines. *J. Agric. Food Chem.*, **58**, 12481-12490 (2010)
- 17) Burdack-Freitag, A. and Schieberle, P.: Characterization of the key odorants in raw Italian hazelnuts (*Corylus avellana* L. var. Tonda Romana) and roasted hazelnut paste by means of molecular sensory science. *J. Agric. Food Chem.*, **60**, 5057-5064 (2012)
- 18) Dickschat, J.S., Reichenbach, H., Wagner-Döbler, I. and Schulz, S.: Novel pyrazines from the myxobacterium *Chondromyces crocatus* and marine bacteria. *Eur. J. Org. Chem.*, 4141-4153 (2005)
- 19) Prat, C., Trias, R., Culleré, L., Escudero, A., Anticó, E. and Bañeras, L.: Off-odor compounds produced in cork by isolated bacteria and fungi: A gas chromatography-mass spectrometry and gas chromatography-olfactometry study. *J. Agric. Food Chem.*, **57**, 7473-7479 (2009)
- 20) Ventura, F., Quintana J., Gómez, M. and Velo-Cid, M.: Identification of alkyl-methoxypyrazines as the malodorous compounds in water supplies from northwest Spain. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **85**, 160-164 (2010)
- 21) Broadwater, K., de Perio, M. A., Brueck, S. E., Burton, N. C., Lemons, A. R. and Green, B. J.: Evaluation of an unpleasant odor at an aircraft ejection seat manufacturer. NIOSH HHE Report, 2014-0050-3234 (2015)
- 22) Cai, L., Koziel, J.A. and O'Neal, M.E.: Determination of characteristic odorants from *Harmonia axyridis* beetles using *in vivo* solid-phase microextraction and multidimensional gas chromatography-mass spectrometry-olfactometry. *J. Chromatogr. A.*, **1147**, 66-78 (2007)
- 23) 厚生労働省 食品添加物 http://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/kenkou_iryuu/shokuhin/syokuten/, (2017年2月8日現在)