

図3.2.1. 通常炭を用いたトリクロラミン分解速度実験

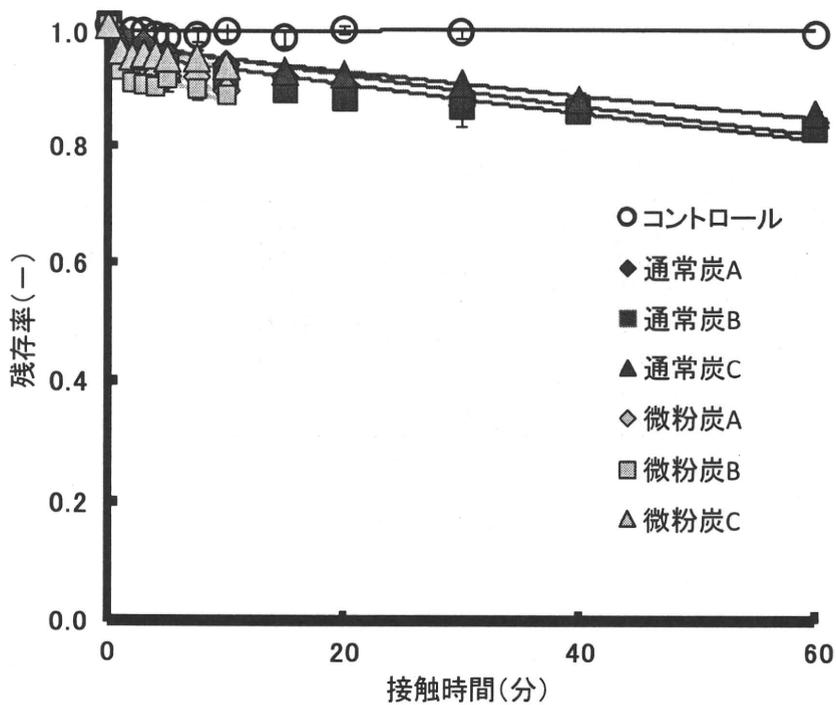


図3.2.2. 通常炭・微粉炭を添加したときの遊離塩素の残存率

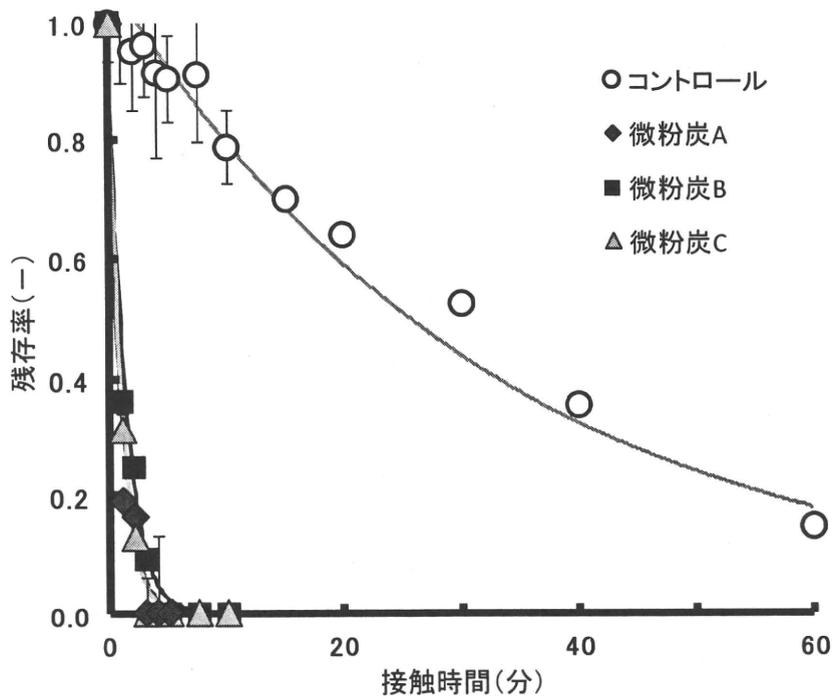


図3.2.3. 微粉炭を用いたトリクロラミン分解速度実験

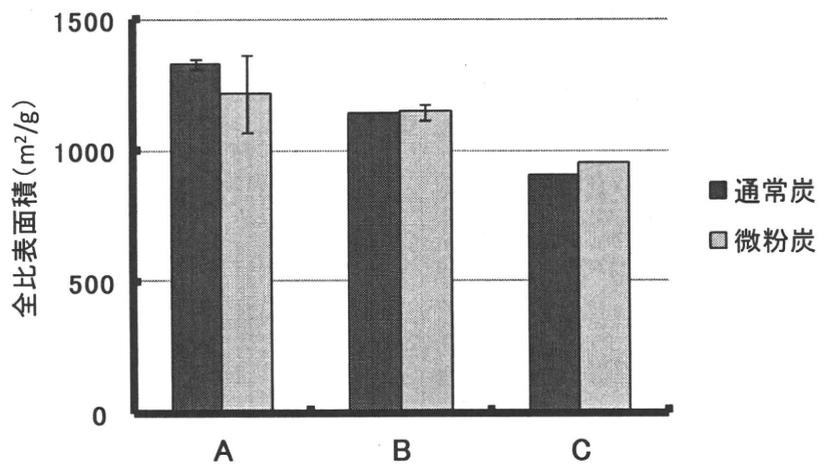


図3.3.1. 各活性炭の全比表面積

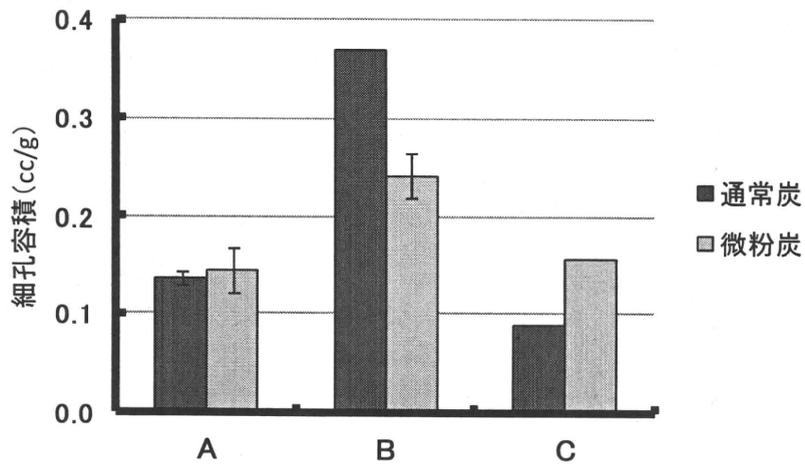


図3.3.2. 各活性炭のメソ孔容積

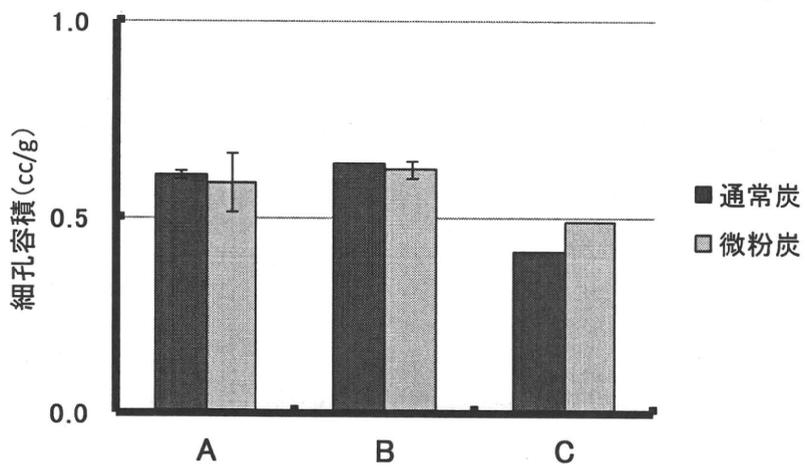


図3.3.3. 各活性炭のマイクロ孔容積

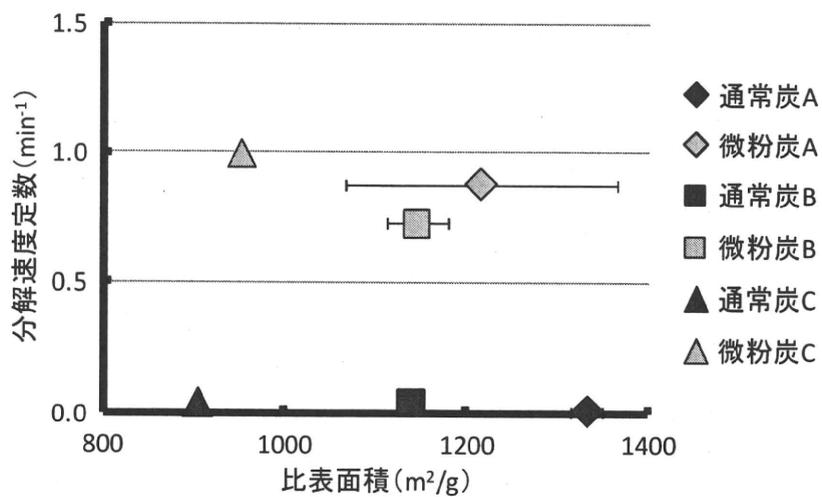


図3.3.4. 各活性炭の比表面積と分解速度定数の関係

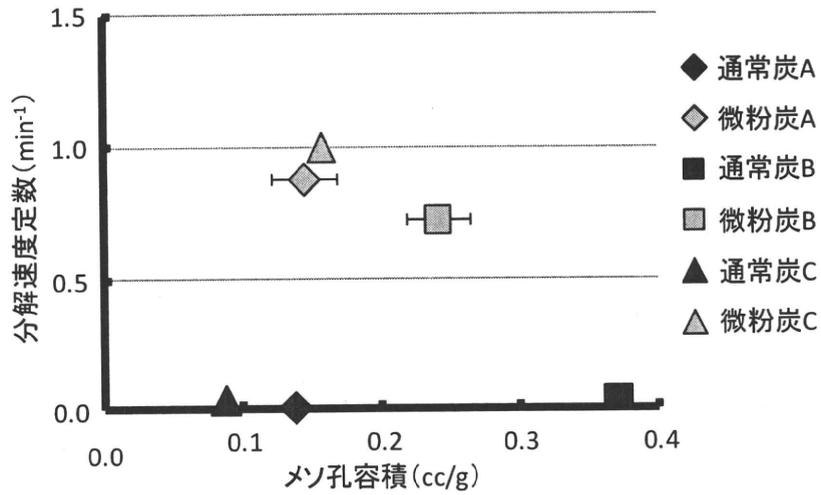


図3.3.5. 各活性炭のメソ孔容積と分解速度定数の関係

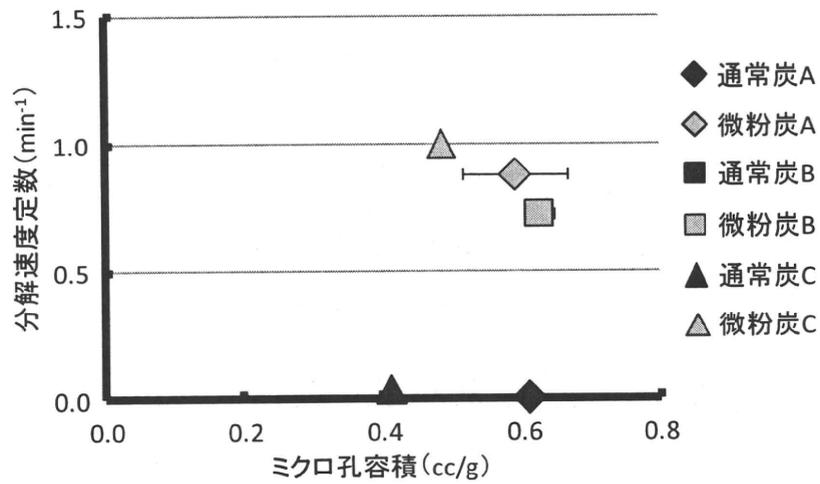


図3.3.6. 各活性炭のマイクロ孔容積と分解速度定数の関係

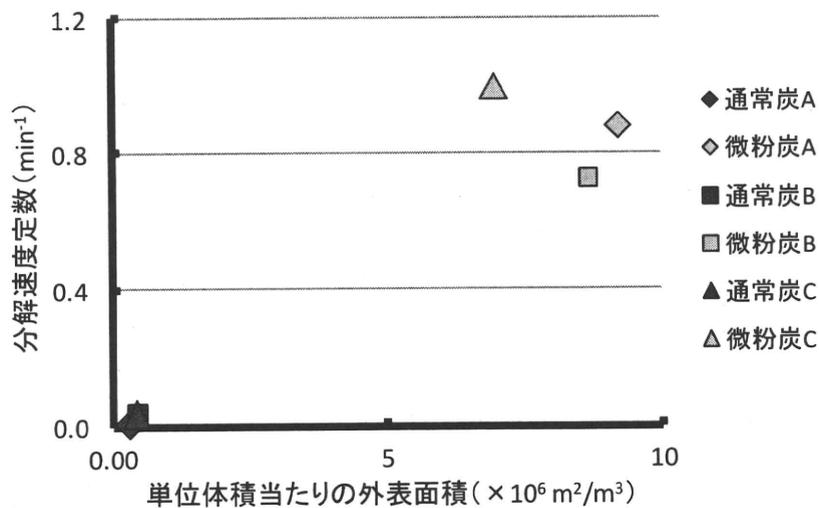


図3.3.7. 各活性炭の単位体積当たりの外表面積と分解速度定数の関係

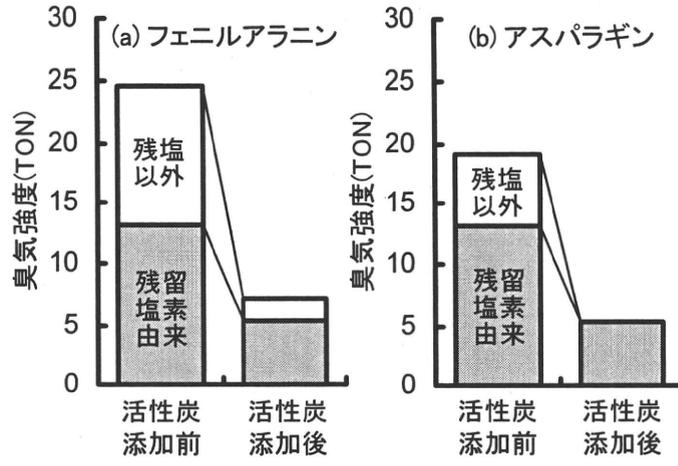


図 3.4.1. アミノ酸の塩素処理により生成したカルキ臭の活性炭による除去

Ⅲ. 研究成果の刊行に関する一覧表

研究成果の刊行に関する一覧表

雑誌

発表者氏名	論文タイトル名	発表誌名	巻号	ページ	出版年
小坂浩司, 鈴木恭子, 伊藤貴史, 越後信哉, 浅見真理, 秋葉道宏	アミノ酸の塩素処理によるトリクロラミン の生成特性	環境工学 研究論文集	47	93-98	2010
久本祐資, 越後信哉, 伊藤禎彦, 大河内 由美子, 小坂浩司	溶存有機物を構成する窒素化合物のカルキ 臭生成能	環境工学 研究論文集	47	99-108	2010

IV. 研究成果の刊行物・別刷

(12) アミノ酸の塩素処理によるトリクロラミンの生成特性

小坂 浩司^{1*}・鈴木 恭子²・伊藤 貴史³・越後 信哉⁴
浅見 真理¹・秋葉 道宏¹

¹国立保健医療科学院水道工学部 (〒351-0197 埼玉県和光市南2-3-6)

²横浜市水道局 (〒231-0017 神奈川県横浜市中区港町1-1)

³釧路市上下水道部 (〒085-0057 北海道釧路市愛国西4-9-25)

⁴京都大学大学院地球環境学堂 (〒615-8540 京都府京都市西京区京都大学桂C1)

* E-mail: kosaka@niph.go.jp

トリクロラミンは、カルキ臭の主要な原因物質の一つであり、アンモニアの塩素処理によって生成する。一方、トリクロラミンは、一部の含窒素有機化合物の塩素処理によっても生成することが知られている。20種のアミノ酸、3種のアミノ糖およびアンモニアについて、塩素処理によるトリクロラミン生成能について評価した。塩素処理24時間後のトリクロラミン濃度は、アミノ酸では41~130 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ の範囲、アミノ糖では94~98 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ の範囲、アンモニアでは160 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ であった。アルコール性水酸基を有するアミノ酸であるスレオニン、セリンは、トリクロラミン生成能が高く、同様にアルコール性水酸基を有するアミノ糖はトリクロラミン生成能が比較的高かった。また、概して1級アミノ基の数はトリクロラミン生成能と関連があるが、必ずしもそれだけでは説明できない場合もあると考えられた。原水中のアミノ酸のトリクロラミン前駆物質としての寄与は、結合アミノ酸のトリクロラミンへの変換率が、構成するアミノ酸と同程度の場合、アンモニアよりは小さいが、無視できないと推測された。

Key Words : trichloramine, chlorinous odor, chlorination, amino acid, amino sugar, formation potential

1. はじめに

近年、日本では、おいしい水づくりへの取り組みから、水道水中の異臭味についての関心が高まっている。異臭味原因物質としては、水道利用者が特に不満を感じる臭気として、かび臭と塩素処理によるカルキ臭がある。かび臭の場合、ジェオスミンおよび2-メチルイソボルネオールが水質基準項目に指定されている¹⁾。一方、カルキ臭の場合、規制対象とはなっていない。しかし、水道事業者によっては、おいしい水の観点から、独自に水道水質の目標項目を設定しており、カルキ臭が項目に含まれていたり、今後目標とすべき項目にされている場合がある^{2,3)}。

トリクロラミンは、無機クロラミン類の一種であり、カルキ臭の主要な原因物質の一つであることが知られている^{4,5)}。無機クロラミン類のうち、ジクロラミンも臭

気原因物質であるが、トリクロラミンの方が揮散しやすく、臭気の閾値も小さいことが報告されている⁶⁾。上述した、水道事業者における独自の水質目標において、カルキ臭の指標として、トリクロラミンが用いられている場合もある^{2,3)}。

トリクロラミンは、アンモニアと遊離塩素との反応によって生成する⁷⁾。しかし、一部の含窒素有機化合物と遊離塩素との反応によっても生成する^{7,8)}。例えば、グリシン、システイン、アスパラギンといった数種のアミノ酸を塩素処理した結果、トリクロラミンが生成したことが報告されている^{7,8)}。したがって、カルキ臭の低減化の観点から、水道水中のトリクロラミンの由来やその制御を考える上で、トリクロラミンの前駆物質として、含窒素有機化合物の評価も重要であると考えられる。しかし、これまで、含窒素有機化合物の塩素処理によるトリクロラミンの生成に関する報告は極めて限定的であ

り、例えば、どのような物質がトリクロロアミンを生成しやすいのか、アンモニアと比べ、どの程度、トリクロロアミンの生成に違いがあるのか、について明らかとなっていない。

この理由として、測定方法の問題が挙げられる。トリクロロアミンを含む無機クロロアミン類の測定方法として、*N,N*-ジエチル-*p*-フェニレンジアミン (DPD) と第一アンモニウム硫酸 (FAS) を用いた滴定法 (DPD/FAS 滴定法)⁹⁾、DPD を用いた吸光度法⁹⁾が知られている。しかし、これら DPD を用いる測定法では、一部の含窒素有機化合物の塩素処理副生成物である有機クロロアミンが存在する場合、有機クロロアミンを無機クロロアミン類として測定してしまう場合があるため、無機クロロアミン類の濃度を正確に測定できないことが知られている^{7,8)}。このため、含窒素有機化合物の塩素処理によるトリクロロアミンの生成について検討するには、質量分析法等、より精度の高い測定方法が必要となる。事実、上述した、数種のアミノ酸の塩素処理によるトリクロロアミンの生成についての結果は、膜導入質量分析法 (MIMS 法) によるものである^{7,8)}。しかし、MIMS 法は、その適用にあたり、専用の装置の作成が必要となる。このため、著者らは、汎用性が高く、精度も高いトリクロロアミンの測定方法として、ヘッドスペースガスクロマトグラフ質量分析法 (HS-GCMS 法) による測定方法を開発し、実際の水道水中濃度の評価を行ってきた¹⁰⁾。

本研究では、代表的な含窒素有機化合物として20種のアミノ酸および3種のアミノ糖を採り上げ、HS-GCMS 法を用いて、塩素処理によるトリクロロアミンの生成能について評価した。このとき、化学構造の観点から対象物質によるトリクロロアミン生成能の差異について検討した。また、アンモニアについても同様に検討を行い、比較を行った。

2. 実験方法

(1) 試薬および保存溶液

20種のアミノ酸は和光純薬から、3種のアミノ糖はナカライテスクから購入した。アミノ酸は全てL体を、アミノ糖は全てD体を使用した。塩化アンモニウム、次亜塩素酸ナトリウム溶液は、Aldrichから購入した。各溶液の調製には、Gradient A10 (Millipore) で精製した超純水を使用した。

トリクロロアミン標準原液は、30°Cのウォーターバスにおいて、褐色の三角フラスコ中で、スターラー攪拌されたpH 6の5 mMりん酸緩衝液に、塩化アンモニウム水溶液と次亜塩素酸ナトリウム水溶液を1 : 3.15 mol/molとな

るように加え (最終容量 : 1 L) 、30分間攪拌を行い、その後1時間程度静置させた後に実験に用いた。標準原液中のトリクロロアミン濃度はDPD/FAS滴定法で測定し、この濃度を標準原液中のトリクロロアミン濃度とした。トリクロロアミン標準原液は、実験日ごとに作成した。

各トリクロロアミン標準溶液は、複数の20 mL三角フラスコ内で、pH 6の5 mMりん酸緩衝液 (30°C) に、それぞれトリクロロアミン標準原液 (30°C) を異なる量加え、数秒攪拌することで調製した。各トリクロロアミン標準溶液中のトリクロロアミン濃度は、トリクロロアミン標準原液中のトリクロロアミン濃度に希釈倍率を乗じた値とした。

(2) トリクロロアミンの生成能評価

塩素処理によるトリクロロアミンの生成能の測定条件は、上水試験方法を参考にした¹¹⁾。すなわち、対象物質濃度 5 μM、pH 7.0 (1 mMりん酸緩衝液)、20°C、反応時間は24時間とし、24時間後の遊離塩素濃度が1.0±0.2 mg-Cl₂/Lとなるようにした。同様の手順でりん酸緩衝液について作成したものを、ブランクとした。24時間後の遊離塩素濃度は、DPD/FAS 滴定法で測定した⁹⁾。作成された試料水の一部は、アルミホイルされたガラス瓶に移し、30°Cに加温した後に、トリクロロアミンの測定を行った。

(3) トリクロロアミンの測定方法¹⁰⁾

トリクロロアミン標準溶液 (あるいは試料水) をヘッドスペース用 20 mLバイアルに10 mL分取し、内部標準としてヘキサフルオロベンゼン (Acros) 水溶液を添加した。内部標準は、塩素が存在する状態に添加するため、塩素との反応性が低い物質でなくてはならない。このため、構造から判断して、塩素との反応性が低いと考えられるヘキサフルオロベンゼンを内部標準に用いた。内部標準添加後、バイアルを約5秒激しく振り混ぜた後、35°Cに保持された加温器に3分間静置し、ガスタイトシリンジを用いて気体を1.5 mL採取し、GC/MS (6890N/5975C, Agilent Technologies) にマニュアル注入した。カラムは、HP-1MS (15 m×0.25 mm, 0.25 μm, Agilent Technologies) を用い、注入口温度は40°C、キャリアガスはヘリウム、流量は1.0 mL/min、昇温条件は30°C (1.5分) → 30°C/分 → 60°C (0.5分) とした。検出は、バルスドスプリットモード (スプリット比 2 : 1) で、SIM法により行った。トリクロロアミンの場合、定量イオンとして *m/z* 51 を、確認イオンとして *m/z* 119, 121, 123 を選定し、内部標準の場合、定量イオンとして *m/z* 186 を、確認イオンとして *m/z* 117 を選定した。トリクロロアミンの定量下限値は15 μg-Cl₂/Lであった。

3. 結果および考察

(1) 対象物質の塩素処理によるトリクロロアミンの生成

図-1 に、対象物質の 24 時間塩素処理後のトリクロロアミン生成量を示す。トリクロロアミン濃度は、アミノ酸では 41~130 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ の範囲、アミノ糖では 94~98 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ の範囲、アンモニアでは 160 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ であった。全てのアミノ酸、アミノ糖からトリクロロアミンが検出されたことから、これら物質がトリクロロアミン前駆物質となることが確認された。また、アミノ酸、アミノ糖、アンモニアの間で比較すると、初期モル濃度が同じ場合、トリクロロアミンの生成能は、アンモニアが最も大きかったが、アミノ酸の種類によっては、アンモニアと同程度の生成能を有する場合があった。なお、トリクロロアミンは、ブランクからも検出され、その濃度は約 20 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ であった。原因の一つとして、保存溶液や試液中の不純物が推測されたため、保存溶液を作成しなおしたり、試薬を変えたりしたが、本研究での検討範囲では、ブランクの値にほとんど影響は無かった。また、試料の準備を行う場所によって、ブランクの値が影響を受ける場合があったため、大気等の作業環境の汚染も考えられたが、本研究では原因について明らかにできなかった。また、塩素処理 24 時間後の対象物質のトリクロロアミン濃度とブランクのそれとの差から、モルあたりのトリクロロアミンへの変換率を算出したところ、アミノ酸では 53%~31% の範囲、アミノ糖では 20%~21% の範囲、アンモニアでは 40% であった。

アミノ酸、アミノ糖の塩素処理によるトリクロロアミンの生成経路については、明らかにされていない。しかし、アミノ酸の 1 種であるプロリンを除き、対象としたアミノ酸、アミノ糖は、1 級アミノ基 (R-NH_2 (R は側鎖)) を有していることから、1 級アミノ基が塩素化し、その後、脱離する生成経路が推測された。そして、脱離のし易さが、1 級アミノ基の周辺の化学構造によって影

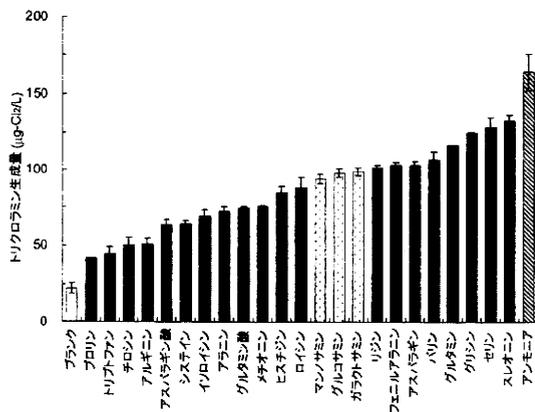


図-1 対象物質の塩素処理後のトリクロロアミン生成量 (対象物質濃度, 5 μM ; 反応時間, 24 時間; 24 時間後の遊離塩素濃度, $1.0 \pm 0.2 \text{ mg-Cl}_2/\text{L}$; pH 7.0 (1 mM りん酸緩衝液); 20°C)

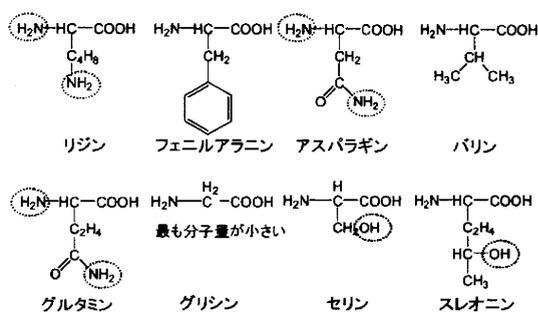


図-2 トリクロロアミンの生成量が大きかったアミノ酸

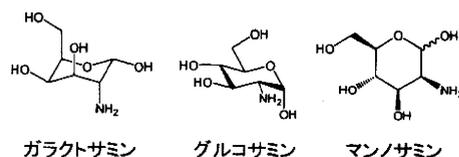


図-3 対象物質としたアミノ糖

響を受けると考えられた。ただし、プロリンにおいても、最も生成能は低かったが、塩素処理後にトリクロロアミンは検出された。このことから、プロリンが有している 2 級アミノ基 ($\text{R}_1\text{-NH-R}_2$ (R_1, R_2 は側鎖)) も、1 級アミノ基に比較して変換率は低いが、トリクロロアミンの生成に寄与する可能性があると考えられた。

トリクロロアミンを生成しやすい化学構造について考察する。まず、アミノ酸の場合、スレオニン、セリン、グリシン、グルタミン、バリン、アスパラギン、フェニルアラニン、リジンの 8 種は、塩素処理後のトリクロロアミン濃度が 100 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ を超えており、生成能が高いアミノ酸であった。このうち、生成能がいずれも 130 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ と最も大きかったスレオニン、セリンは、側鎖にアルコール性水酸基を有していた (図-2)。このことから、アルコール性水酸基が塩素化したアミノ基の脱離に有利である可能性が考えられた。

また、リジン、アスパラギン、グルタミンは、いずれも 1 級アミノ基を 2 つ有するアミノ酸である。したがって、上述したように、トリクロロアミンの生成には、1 級アミノ基が塩素化後、脱離する反応が関与していると考えられた。しかし、同様に 1 級アミノ基を 2 つ有するアルギニンの場合、トリクロロアミン生成能は約 50 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ と低い値であった。このことから、塩素化したアミノ基の脱離のし易さも関係するため、概して 1 級アミノ基の数が多の方がトリクロロアミンは生成するが、必ずしもそれだけでは説明できない場合もあると考えられた。図-2 において、それ以外の物質については構造的な特徴は明確にはされなかったが、最も簡単なアミノ酸であるグリシンも生成能の高い物質であった。

次に、アミノ糖について考える。アミノ糖からのトリクロロアミンの生成は、物質によって違いはほとんど認められなかった。また、塩素処理後のトリクロロアミン濃度

は、約100 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ と比較的大きかった。この理由の一つとして、スレオニンやセリンのように、アルコール性水酸基を有していることが考えられた(図-3)。

(2) 対象物質の塩素消費量とトリクロロミン生成量との関係

図-4に、対象物質の24時間後の塩素消費量とトリクロロミン生成量との関係を示す。塩素消費量は、塩素注入率と24時間後の遊離塩素濃度との差とした。

アミノ酸の塩素消費量は0.85~4.5 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ の範囲、アミノ糖の塩素消費量は1.5~1.9 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ の範囲、アンモニアの塩素消費量は0.85 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ であった。図から、対象物質の塩素消費量とトリクロロミンの生成量との間には相関がないことが示された。また、アミノ酸の塩素消費量は対象物質によって異なったが、塩素消費量が大きいアミノ酸の構造的特徴としては、トリプトファン、チロシンといった電子供与基を有する芳香族アミノ酸、システイン、メチオニンといった含硫アミノ酸が挙げられ、それぞれ4.5、3.9、2.7および2.4 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ であった(図-5)。

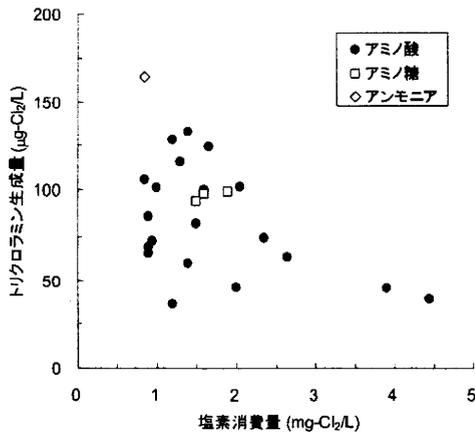


図-4 対象物質の塩素消費量とトリクロロミン生成量との関係
(対象物質濃度, 5 μM ; 反応時間, 24時間; 24時間後の遊離塩素濃度, $1.0 \pm 0.2 \text{ mg-Cl}_2/\text{L}$; pH 7.0 (1 mM リン酸緩衝液); 20°C)

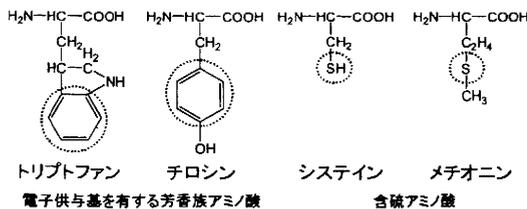


図-5 塩素消費量が大きかったアミノ酸

(3) アミノ酸、アミノ糖のトリクロロミン前駆物質としての寄与の推定

実際の環境水中では、各アミノ酸、アミノ糖の濃度は異なる。この点を考慮して、トリクロロミン生成の寄与が高いアミノ酸、アミノ糖について推測するとともに、アンモニアとの比較を検討した。

全国的な国内水道における、アミノ酸、アミノ糖濃度の報告はないことから、米国16浄水場の原水中濃度を用いた¹²⁾。この報告では、各アミノ酸、アミノ糖濃度とペプチド等の結合アミノ酸を含む全アミノ酸、全アミノ糖濃度を示している(結合アミノ酸、アミノ糖は、酸加水分解後、構成しているアミノ酸、アミノ糖として表記)。

アミノ酸の場合、加水分解時に分解あるいは別の物質に変換されるアスパラギン、グルタミン、システイン、トリプトファンを除く16種について測定している(ただし、アスパラギン、グルタミンは、それぞれアスパラギン酸、グルタミン酸へと変換)¹²⁾。アミノ酸、全アミノ酸で、モル濃度で存在率の平均値が高かったのは、それぞれセリン(17.3%)、グリシン(14.5%)、グルタミン酸(8.0%)およびグリシン(13.5%)、アラニン(10.2%)、セリン(8.9%)であったと報告している。これらの値と図-1で求めた各アミノ酸のトリクロロミン変換率を用い、それぞれのアミノ酸のトリクロロミン前駆物質としてのアミノ酸全体に対する寄与率を算出した(図-6)。ただし、原水中のアミノ酸の存在率は、上述した物質以外は論文の図から読み取った推定値である。また、トリクロロミン変換率は、対象物質濃度に影響を受け、結合アミノ酸の変換率は構成するアミノ酸の変換率とは異なると推測されるが、今回は考慮しなかった。

アミノ酸の場合、セリン、グリシン、スレオニンが、それぞれ27%、22%、9.6%でトリクロロミン前駆物質と

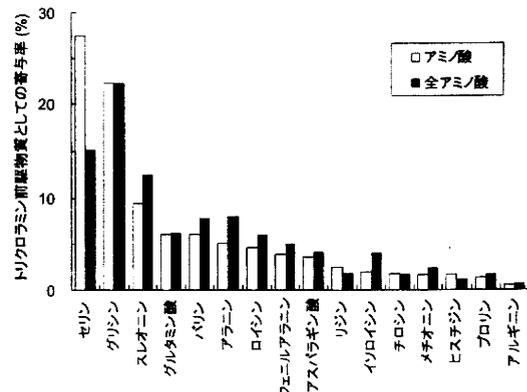


図-6 原水中のアミノ酸のトリクロロミン前駆物質としてのアミノ酸全体に対する寄与率(原水中のアミノ酸、全アミノ酸濃度は文献値¹²⁾を使用)

して寄与率が高いアミノ酸と推測された。全アミノ酸の場合も同様のアミノ酸の寄与率が高く、寄与率はグリシン、セリン、スレオニンで、それぞれ22%、15%、13%と推測された。また、原水中のアミノ酸濃度の平均値は37.7 nM (0.69 $\mu\text{g-N/L}$)、全アミノ酸濃度の平均値は2.3 μM (41 $\mu\text{g-N/L}$)であった¹²⁾。この結果と上述の結果から、トリクロロアミンの生成量は、アミノ酸では0.50 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ 、全アミノ酸では29 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ と算出された。

次に、アミノ糖の場合、ガラクトサミン、グルコサミンの2種について測定が行われており、平均値は、それぞれ0.00063および0.018 $\mu\text{g-N/L}$ (0.82および1.75 $\mu\text{g-N/L}$)であった(括弧内の数値は、全ガラクトサミン、全グルコサミン)¹²⁾。これらの値とトリクロロアミン変換率から、ガラクトサミン、グルコサミンのトリクロロアミンの生成量は、それぞれ0.00067および0.019 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ (0.87および1.9 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$)であった(括弧内の数値は、全ガラクトサミン、全グルコサミン)。また、アミノ糖、全アミノ糖としてのトリクロロアミンの生成量は、それぞれ0.020および2.7 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ と算出された。したがって、トリクロロアミン前駆物質としてのアミノ糖の寄与は、アミノ酸の10%以下と推測された。

一方、アンモニアについては、国内水道の原水中の平均濃度の80%が50 $\mu\text{g-N/L}$ 以下に分布していたことから¹³⁾、アンモニア濃度を50 $\mu\text{g-N/L}$ とした。これにアンモニアのトリクロロアミン変換率を乗じると、トリクロロアミンの生成量として100 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ が算出された。

これらの結果から、アミノ酸、全アミノ酸とアンモニアのトリクロロアミン生成量の平均値の比較から、アミノ酸、全アミノ酸のトリクロロアミン前駆物質としての寄与は、それぞれアンモニアの0.5%、30%と算出された。同様に、アミノ糖、全アミノ糖のトリクロロアミン前駆物質としての寄与は、それぞれアンモニアの0.02%、2.7%と算出された。したがって、対象物質の平均濃度を用いて、塩素処理により生成するトリクロロアミン前駆物質としてのアミノ酸の寄与を評価すると、次のように考えられた。すなわち、結合アミノ酸のトリクロロアミンへの変換率が、構成するアミノ酸に比較して小さい場合、アミノ酸の寄与は、アンモニアに比較して無視できる。一方、結合アミノ酸のトリクロロアミンへの変換率が、構成するアミノ酸と同等程度の場合、アミノ酸の寄与は、アンモニアよりは小さいが、無視できないと推測された。ただし、本研究で用いたアンモニア濃度は、報告下限値の関係から50 $\mu\text{g-N/L}$ 以下の分布結果から、50 $\mu\text{g-N/L}$ としているため、アンモニア濃度を過大評価している可能性がある。また、用いたアミノ酸、全アミノ酸濃度は、米国の平均値であるため、幅広い国内水道における情報も必要となると考えられた。

さらに、原水中の溶存有機窒素に占めるアミノ酸、全アミノ酸の割合は、平均値で、それぞれ0.28%、15%であると報告されていた¹²⁾。溶存有機窒素のうち、1級アミノ基を有する化学物質は限られてはいるが、含窒素有機化合物全体の評価を行うには、今後、他の含窒素有機化合物についての検討も重要と考えられた。

4. まとめ

(1) 塩素処理により生成するトリクロロアミン濃度は、アミノ酸では41~130 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ の範囲、アミノ糖では94~98 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ の範囲、アンモニアでは160 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ であった。初期モル濃度が同じ場合、トリクロロアミンの生成能は、アンモニアが最も大きかったが、アミノ酸の種類によっては、アンモニアと同程度の生成能を有する場合があった。

(2) アルコール性水酸基を有するアミノ酸であるスレオニン、セリンは、トリクロロアミン生成能が高く、同様にアルコール性水酸基を有するアミノ糖はトリクロロアミン生成能が比較的高かった。また、概して1級アミノ基の数はトリクロロアミン生成能と関連があるが、必ずしもそれだけでは説明できない場合もあると考えられた。

(3) 原水中の対象物質濃度とトリクロロアミン変換率から、トリクロロアミン前駆物質として寄与が高いアミノ酸は、セリン、グリシン、スレオニンと推測された。また、アミノ糖のトリクロロアミン前駆物質としての寄与は、アミノ酸の10%以下と推測された。

(4) 塩素処理により生成するトリクロロアミン前駆物質としての寄与を、アミノ酸とアンモニアの間で比較したとき、結合アミノ酸のトリクロロアミンへの変換率が、構成するアミノ酸に比較して小さい場合、アミノ酸の寄与は、アンモニアに比較して無視できる。一方、結合アミノ酸のトリクロロアミンへの変換率が、構成するアミノ酸と同等程度の場合、アミノ酸の寄与は、アンモニアよりは小さいが、無視できないと推測された。

謝辞：本研究は、厚生労働科学研究費補助金「水道水異臭被害を及ぼす原因物質の同定・評価および低減技術に関する研究」(研究代表者：西村哲治)によって行われた。記して謝意を表する。

参考文献

- 1) 厚生労働省健康局水道課。 <http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/kijun/kijunchi.html>。

- 2) 東京都水道局. <http://www.waterworks.metro.tokyo.jp/tokyo-sui/pro/pro0.html>.
- 3) 千葉県水道局. <http://www.pref.chiba.lg.jp/suidou/oishii/tonikumi/a-p4.html>.
- 4) 大阪市水道局. http://www.city.osaka.lg.jp/contents/wdu030/oishii/secret/clarification_03.html.
- 5) White G.C.: Handbook of chlorination and alternative disinfectants, 4th edition, Wiley, 1998.
- 6) Krasner S.W. and Barrett S.E.: Aroma and flavor characteristics of free chlorine and chloramines, *Proc. AWWA Water Quality Technology Conference*, pp.381-398, 1984.
- 7) Shang C. and Blatchley III E.R.: Differentiation and quantification of free chlorine and inorganic chloramines in aqueous solution by MIMS, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.33, pp.2218-2223, 1999.
- 8) Shang C., Gong W.L. and Blatchley III E.R.: Breakpoint Chemistry and Volatile Byproduct Formation Resulting from Chlorination of Model Organic-N Compounds, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.34, pp.1721-1728, 2000.
- 9) APHA, AWWA, WEF: Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater 21th edition, 2005.
- 10) Kosaka K., Seki K., Kimura N., Kobayashi Y. and Asami M.: Determination of trichloramine in drinking water using head space gas chromatography/mass spectrometry, *Water Sci. Technol.: Water Supply*, Vol.10(1), pp.23-29, 2010.
- 11) 日本水道協会: 上水試験方法, 日本水道協会, 2001.
- 12) Dotson A. and Westerhoff P.: Occurrence and removal of amino acid during drinking water treatment, *J. AWWA*, Vol.101 (9), pp.101-115, 2009.
- 13) 日本水道協会. <http://www.jwwa.or.jp/mizu/pdf/2007-b-01gen-02avg.pdf>.

(2010.5.21 受付)

Characteristics of trichloramine formation by chlorination of amino acids

Koji KOSAKA¹, Kyoko SUZUKI², Takashi ITOH³,
Shinya ECHIGO⁴, Mari ASAMI¹ and Michihiro AKIBA¹

¹Dept. of Water Supply Engineering, National Institute of Public Health

²Water Supply Division, Yokohama Waterworks Bureau

³Dept. of Waterworks, City of Kushiro

⁴Graduate School of Global Environmental Studies, Kyoto University

Trichloramine is known to be one of the major chlorinous odor compounds in drinking water. Trichloramine is formed by the chlorination of ammonia, but also formed from the chlorination of some organic nitrogen compounds. We investigated trichloramine formation by chlorination of 20 amino acids and 3 amino sugars. Trichloramine concentrations after chlorination of 20 amino acids and 3 amino sugars were 41-130 and 94-98 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$, respectively, while that of ammonia was 160 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$. Trichloramine concentrations after chlorination of threonine, serine were high and those of amino sugars were relatively high. They have alcoholic hydroxyl groups. Also, those of lysine, asparagine and glutamine were relatively high. These three compounds have two primary amino groups. However, from the result of arginine, it was considered that the number of primary amino groups of amino acid was related to trichloramine concentration after chlorination, but other factors might be dominant in some cases. It was assumed that the contributions of amino acids to trichloramine formation potentials in raw waters were lower than that of ammonia, but were not negligible, if trichloramine conversion yields of combined amino acids by chlorination were similar to those of amino acids composing the combined amino acids.

(13) 溶存有機物を構成する窒素化合物の カルキ臭生成能

久本 祐資^{1*}・越後 信哉^{1,2}・伊藤 禎彦^{1,2}・大河内 由美子^{1,2}・小坂 浩司³

¹京都大学大学院 工学研究科 都市環境工学専攻 (〒615-8540 京都市西京区京都大学桂 C1棟)

²京都大学大学院 地球環境学堂 (〒615-8540 京都市西京区京都大学桂 C1棟)

³国立保健医療科学院水道工学部 (〒351-0197 埼玉県和光市南2丁目3-6)

* E-mail: hisamoto@urban.env.kyoto-u.ac.jp

我が国の浄水処理過程では塩素消毒が行われているが、塩素消毒により発生するカルキ臭が水道水離れを引き起こす原因となっている。また、カルキ臭原因物質やその前駆体、生成機構は明らかになっていない。本研究では、原水中に存在する有機窒素化合物に着目し、個々の化合物に塩素処理を行いカルキ臭の強度を測定した。さらにオゾン処理が塩素処理後のカルキ臭に及ぼす影響を分析した。数種の遊離アミノ酸のカルキ臭生成能が高く、ジペプチドはカルキ臭生成能が低いことを示した。また、オゾン処理により遊離アミノ酸由来の臭気が低減可能であるが、ジペプチドでは増加しうることを示した。さらに、原水中での濃度と臭気強度による試算値から遊離アミノ酸がカルキ臭に大きく関与する場合があると推定した。

Key Words : chlorinous odor, odor strength, organic nitrogen compounds, sensory test, ozonation

1. はじめに

水道水の微生物学的安全性確保のために、我が国の浄水処理過程では塩素消毒が行われている。水道法第22条に基づく水道法施行規則第17条の規定¹⁾では、給水栓において遊離残留塩素濃度0.1 mg-Cl₂/L以上または結合残留塩素濃度0.4 mg-Cl₂/L以上を保持しなければならないとされている。しかし、塩素消毒により発生するカルキ臭が水道水の快適性を損ない、水道水離れを引き起こす一因となっている²⁾。

カルキ臭原因物質の1つとしてトリクロロミンが提案されており、無機のアンモニウムイオンや有機窒素化合物、特にアミノ酸がその前駆体として重要であると考えられている³⁾。また、塩素とアミノ酸の反応において、有機クロロミン、アルデヒド、およびN-クロロアルドイミンが生成し、それらが異臭味物質である可能性が指摘されている⁴⁾。しかし、カルキ臭原因物質やその前駆体構造、生成機構は依然として不明であり、どのような物質が塩素処理によってカルキ臭の生成に至っているのか十分に明らかになっていない。

カルキ臭の問題に対応するための方策の一つは、塩素

消毒の前段で、塩素消毒を行ったとしても、カルキ臭を発生させないような浄水処理を行っておくことである。そのためには、カルキ臭原因物質の生成機構・特性を明らかにし、その前駆体の除去を可能にする合理的な浄水処理プロセスの構築が必要となる⁵⁾。また、原水や浄水処理プロセス中に存在する有機窒素化合物から異臭物質が生成されるとの指摘がある⁷⁾が、カルキ臭の寄与について定量的な評価がない。そこで、本研究では、カルキ臭原因物質前駆体の候補である有機窒素化合物由来のカルキ臭を測定した。また、アミノ化合物はオゾンと高い反応性を示す⁸⁾ため、塩素処理前にオゾン処理を行うことで、遊離アミノ酸やジペプチドのカルキ臭生成能がどのように変化するのか検討した。さらに、本研究で得られた個別物質由来の臭気強度とこれらの物質の浄水中の存在濃度からカルキ臭原因物質前駆体としての寄与について考察した。

2. 実験方法

本研究は4種類の実験的検討から構成される。まず(1)遊離窒素化合物のカルキ臭生成能を評価、次に(2)ジペプチドのカルキ臭生成能を評価、さらに(3)遊離アミノ酸とジペプチド由来のカルキ臭に及ぼすオゾン処理の影響について評価した後、最後に本研究で得られた個別物質由来の臭気強度とこれらの物質の検出濃度から(4)有機窒素化合物の由来の臭気のカルキ臭への寄与について考察した。以下この順で実験ごとに方法を述べる。ただし、分析方法については共通部分が多いため、(5)にまとめて記述した。

(1) 遊離窒素化合物の塩素処理に由来するカルキ臭生成特性

遊離窒素化合物に塩素処理を行い、臭気強度を測定し、カルキ臭原因物質前駆体の探索を行った。また、カルキ臭原因物質の1つと考えられているトリクロロミン生成量(文献値)⁹⁾との比較を行った。

a) 対象物質と試薬

有機窒素化合物の中で環境水中に存在が確認されている遊離アミノ酸と遊離アミノ糖類⁷⁾について、カルキ臭生成能の評価を行った。遊離アミノ酸については α -アミノ酸20種類(全てL-アミノ酸)と環境水中に存在する β -アラニン、アミノ糖類については環境水中に存在するグルコサミンとガラクトサミンを対象物質とした。イソロイシンとプロリンはペプチド研究所製、トレオニンとチロシンは東京化成工業製、それ以外は和光純薬製試薬特級を用いた。遊離アミノ糖類についてはD-アミノ糖類でありグルコサミンは和光純薬製、ガラクトサミンは和光純薬製生化学用を用いた。また、リン酸緩衝液を調製するためのリン酸二水素カリウムとリン酸水素二ナトリウムは和光純薬製試薬特級、次亜塩素酸ナトリウムは和光純薬製化学用を用いた。なお、水溶液の調製や希釈はMILLIPORE社製のMilli-Q Academic A10で精製した超純水を用いた。

b) 臭気強度測定

まず、対象物質0.1 μ Mの溶液を調製し、リン酸緩衝液を0.1 mMになるように添加し、pHを7.0に調整した。次に、1日後の遊離残留塩素濃度が1 mg-Cl₂/Lになるように次亜塩素酸ナトリウム水溶液を添加し数回ガラス棒で攪拌後、100 mLメスフラスコにヘッドスペースをできるだけ小さくするように注入、密栓し、常温暗所で保存した。1日後、三点比較法¹⁰⁾を用いて官能試験を行い、臭気強度を測定した。

(2) ジペプチドの塩素処理に由来するカルキ臭生成特性

ジペプチドに塩素処理を行い、臭気強度を測定し、ジペプチドのカルキ臭生成能を評価した。また、塩素消費量も測定し、塩素との反応性について検討した。臭気強度の測定方法は(1)と同様であり、ジペプチドの濃度は0.1 μ Mとした。

a) 対象物質と試薬

遊離アミノ酸の中で塩素処理後に高い臭気強度を示したロイシン(Leu)とフェニルアラニン(Phen)，低い臭気強度を示したアラニン(Ala)を含むものを使用した。具体的には、同じ遊離アミノ酸で構成されるH-Leu-Leu-OH、H-Phen-Phen-OH、H-Ala-Ala-OHの3種類のジペプチドと、異なる遊離アミノ酸で構成されるH-Leu-Phen-OH、H-Phen-Leu-OH、H-Ala-Phen-OH、H-Phen-Ala-OHの4種類のジペプチドである。合わせて、そのジペプチドを構成する遊離アミノ酸についても臭気強度の測定を行った。具体的には、0.2 μ M Leu、0.2 μ M Phen、0.2 μ M Ala、0.1 μ M Leu+0.1 μ M Phen、0.1 μ M Phen+0.1 μ M Alaである。また、塩素消費量の測定は、10 μ M Leu、10 μ M Phen、10 μ M Alaについて行った。ジペプチドは全てBACHEM製、遊離アミノ酸は全て和光純薬製試薬特級を用いた。リン酸緩衝液に用いた試薬、次亜塩素酸ナトリウム、水溶液の調製や希釈に用いた超純水は(1)と同様である。

b) 塩素消費量測定

まず、対象物質10 μ Mの溶液を調製し、リン酸緩衝液を1 mMになるように添加してpHを7.0に調整した。次に、次亜塩素酸ナトリウム水溶液を3段階の濃度で添加し数回ガラス棒で攪拌後、100 mLメスフラスコにヘッドスペースをできるだけ小さくするように注入、密栓し、常温暗所で保存した。1日後、遊離残留塩素濃度を測定した。測定結果から1 mg-Cl₂/Lになるための注入塩素濃度(a) mg-Cl₂/Lを算出し、(a-1) mg-Cl₂/Lを塩素消費量とした。

(3) 遊離アミノ酸およびジペプチド由来のカルキ臭に及ぼすオゾン処理の影響

遊離アミノ酸とジペプチドについてオゾン処理を行った後、塩素処理を行い臭気強度を測定することで、遊離アミノ酸とジペプチド由来のカルキ臭の変化について調査した。また、オゾン処理を行った後、LC/MSにより残存量を測定することで、遊離アミノ酸とジペプチドの変化を調査した。

a) 対象物質と試薬

遊離アミノ酸の中で塩素処理後に高い臭気強度を示したロイシン(Leu)とフェニルアラニン(Phen)を対象とした。また、ジペプチドについては同じ遊離アミノ酸で構成されるH-Leu-Leu-OH、H-Phen-Phen-OHを使用した。遊離アミノ酸は全て和光純薬製試薬特級、ジペプチドは全て

BACHEM製を用いた。リン酸緩衝液に用いた試薬、次亜塩素酸ナトリウム、水溶液の調製や希釈に用いた超純水は(1)と同様である。

b) オゾン処理

オゾン処理は半回分式で行った。オゾンガスは高純度酸素(JAPAN AIR GASES)を原料に、オゾン発生器(AZH-3S, 浜松ベジタブル)を用いて生成させた。オゾン発生器に流入する酸素ガス圧および流量は定流量弁付き流量計(RK2503F, KOFLOC)を用いて、それぞれ0.2 MPa, 0.3 L/minに調整した。

c) 臭気強度測定

まず、0.2 μM遊離アミノ酸と0.1 μMジペプチドの水溶液を調製した。調製した溶液(pH 6.35±0.20, リン酸緩衝液は無添加)それぞれにオゾンを1 mg/L溶存するように注入し10分間静置した。その後500 mLメスフラスコにヘッドスペースをできるだけ小さくするように注入、密栓した。後段の塩素処理までの試水の質的变化を避けるために、冷蔵保存にした。12時間後、リン酸緩衝液を0.1 mMになるように添加した後、1日後の遊離残留塩素濃度が1 mg-Cl₂/Lになるように次亜塩素酸ナトリウム水溶液を添加しガラス棒で回数攪拌した。さらに100 mLメスフラスコにヘッドスペースをできるだけ小さくするように注入、密栓し、常温暗所で保存した。1日後、三点比較法を用いて官能試験を行い、臭気強度を測定した。

d) 遊離アミノ酸とジペプチドの変化

まず、10 μM遊離アミノ酸、10 μMジペプチドを調製した。調製した溶液(pH 6.30±0.20, リン酸緩衝液は無添加)それぞれにオゾンを10 mg/L溶存するように注入し10分間静置した。その後200 mLメスフラスコにヘッドスペースをできるだけ小さくするように注入、密栓した。後段のLCMSによる測定までの試水の質的变化を避けるために、冷蔵保存にした。1日後、LCMSにより残存量を測定した。また、遊離アミノ酸濃度とジペプチド濃度はLCMSの感度上の制約のため、10 μMで測定を行った。このため、オゾン注入率も臭気強度測定よりも高い10 mg/Lとした。

(4) 遊離アミノ酸とジペプチドのカルキ臭への寄与

本研究で得られた個別物質由来の臭気強度と浄水プロセス中の検出濃度からカルキ臭の試算値を算出した。浄水プロセス中の濃度を求めるために、琵琶湖・淀川水系から取水し、高度浄水処理を行っているA浄水場から塩素処理前の水つまりオゾン/活性炭後の水を探取した。A浄水場では凝集沈殿、中オゾン処理、砂ろ過、後オゾン処理、粒状活性炭処理を行っている。前処理として採取した水5000 mLを500 mLまでロータリーエバポレータ(RE71, Yamato)で50℃にて、10倍に濃縮した。なお、バ

キュームコントローラ(NVC-1100, EYELA)で20 mbarに調節を行った。10倍濃縮後、遊離アミノ酸の測定を行った。あわせて浄水処理プロセス中の遊離アミノ酸の濃度について文献調査を行った。

(5) 分析方法

a) 遊離残留塩素濃度

塩素消費量を求める時や臭気強度測定の際の確認の時に、遊離残留塩素濃度を測定した。まず1日間100 mLメスフラスコに保存した溶液をメスピペットを用いて100 mLに調整してから、その溶液100 mLの遊離残留塩素濃度をDPD/FAS滴定法¹⁾により測定した。

b) 臭気強度

従来の上水試験方法に比べてパネル間のばらつきが少なく再現性、客観性に優れた三点比較法¹⁰⁾による官能試験を用いて測定を行った。無臭水はMILLIPORE社製のMilli-Q Academic A10で精製した超純水を用いた。またウォーターバスで加熱する際の水はMILLIPORE社製のElit純水製造システムで精製した純水を用いた。サンプルの加温温度は40℃であり測定中も40℃を維持した。希釈列はあらかじめ8段階に設定し、希釈倍率の低い試料、つまり検水の濃度が高い試料から行う下降系列で測定を行った。1回目の希釈列は希釈倍率が20, 30, 50, 75, 100, 125, 150, 200の8段階になるように設定し、2回目の測定時は1回目の測定結果を考慮にして希釈列を作成した。パネルは6人とし、最高値と最低値を除き、残り4人の臭気強度の幾何平均値を算出し、その試料の臭気強度とした。幾何平均値をとった理由は正常な嗅覚をもつ者の嗅覚分布がほぼ対数正規分布に従うためとみなされるためである¹³⁾。各試料2回ずつ測定を行い、算術平均をとった。また、手の臭いがフラスコに付着することを防止するために、パネルおよびオペレータは官能試験中ポリエチレン製手袋を着用した。

c) 遊離アミノ酸とジペプチドのLC/MSによる測定

遊離アミノ酸とジペプチドのオゾン処理後の残存量についてLCMSで測定を行った。LC部はWaters 2695 Separations Moduleを、MS部はmicromass ZMDを使用した。

表-1 LCMSの分析条件

溶媒	0.05% ギ酸 アセトニトリル
分析カラム	Atlantis dC18(Waters)
カラム温度	30℃
流量	0.2 mL/min
コーン電圧	40 V
Source Temp.	120℃
Desolvation Temp.	400℃

分析条件を表-1 に示す。また、遊離アミノ酸とジペプチドそれぞれで疎水性・親水性が異なるため溶離液の最適な混合比を検討した。その結果を表-2 に示す(イソクラティック分析で測定を行った)。

d) 遊離アミノ酸のHPLCによる測定

遊離アミノ酸の濃度測定は、高速液体クロマトグラフ(Prominenceアミノ酸分析システム、島津製作所)を用いて、*o*-フタルアルデヒドによるポストカラム誘導体化法によって行った。測定条件を表-3 に示す。

表-2 溶離液の混合比

分析対象	溶離液(%)	
	ギ酸	アセトニトリル
Leu	92	8
Leu-Leu	80	20
Phe	85	15
Phe-Phe	75	25

表-3 アミノ酸分析条件

システム	SHIMADZU CBM-20A	
グラジエント	LC-20AB	
送液システム	LC-20AB	
溶離液	A液	0.15 Nくえん酸リチウム(pH2.6) (7%メチルセロソルブを含む)
	B液	0.30 Nくえん酸リチウム 0.20 Mほう酸(pH10.0)
	C液	0.20 M水酸化リチウム
	緩衝液	炭酸-ほう酸緩衝液(pH10.0)
OPA試薬液	0.0025%次亜塩素酸ナトリウム	
分析カラム	OPA試薬液	0.08%オルトフタルアルデヒド 1.40%メタノール 0.04%ポリオキシ エチレンウリルエーテル 0.10% <i>N</i> -アセチル-L-システイン 炭酸-ほう酸緩衝液(pH10.0)
	分析カラム	Shim-Pack AMINO LI
	アンモニア	Shim-Pack ISC-30
	トラップカラム	Shim-Pack ISC-30
検出器	蛍光検出器RF-10A	
測定波長	励起波長	350 nm
	蛍光波長	450 nm
流量	溶離液	0.6 mL/min
	反応試薬	0.2 mL/min
カラム恒温槽温度	39 °C	
測定時間	163 min	

3. 実験結果と考察

(1) リン酸緩衝液について

pHを7.0に調整するために、リン酸緩衝液を使用した。次亜塩素酸ナトリウム水溶液を添加したとき、一定のカルキ臭が感じられた。リン酸緩衝液の調製に用いたリン酸二水素カリウムやリン酸水素二ナトリウムにアンモニウム塩などの不純物が含まれていることなどが原因として考えられる。また、超純水に1日後の遊離残留塩素濃度が1 mg-Cl₂/Lになるように次亜塩素酸ナトリウムを添加し、臭気強度を測定した結果は20であった。すなわち塩素自体の臭気強度が20であった。同時に測定した0.1 mMリン酸緩衝液と1 mMリン酸緩衝液の塩素処理後の臭気強度が23と52であったことから、0.1 mMリン酸緩衝液では塩素自体の臭気との差はないと判断し、以後の実験では、0.1 mMの濃度に設定した。0.1 mMリン酸緩衝液の塩素処理後の臭気強度は25(12回の測定の幾何平均25.4)(常用対数値の算術平均1.404, 常用対数値の標準偏差σ=0.153)であり、以下この値よりも十分に大きい場合に、その試料がカルキ臭原因物質前駆体になりうると判断することとした。具体的には臭気強度が対数正規分布に従うと仮定した分布による母平均の区間推定を行った結果、99%信頼区間は12-55であり、塩素処理後の臭気強度が55以上になる試料をカルキ臭原因物質前駆体と判断した。また、塩素処理後の臭気強度が25よりも低い試料があったが、本研究における臭気強度の最低値19はリン酸緩衝液の塩素処理後の臭気強度の60%信頼区間に収まっており、測定誤差と判断した。

(2) 遊離アミノ酸の塩素処理後に由来するカルキ臭生成特性

a) 臭気強度

遊離アミノ酸の塩素処理後の臭気強度を図-1 に示す。対象とした21種類の遊離アミノ酸のうち、チロシン(Tyr)、フェニルアラニン(Phe)、アスパラギン(Asp)、ロイシン(Leu)、バリン(Val)、プロリン(Pro)、メチオニン(Met)、アルギニン(Arg)は塩素処理後に55以上と高い臭気強度を示した。フェニルアラニン、ロイシン、およびバリンは原水での検出濃度が高く、これらに由来するアルデヒドや*N*-クロロアルドイミンが給水栓水で確認されている¹⁹⁾。また、塩素処理後に最も高い臭気強度を示したチロシンについても、アメリカの浄水場では処理水中に存在する主な遊離アミノ酸の一つであった⁷⁾。したがって、これらの遊離アミノ酸はカルキ臭原因物質前駆体である可能性が高いといえる。

b) トリクロロミン生成量

文献値²⁰⁾よりα-アミノ酸の塩素処理によるトリクロロ

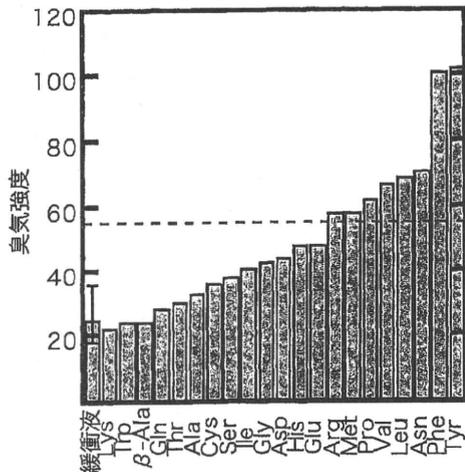


図-1 遊離アミノ酸の塩素処理後の臭気強度
(エラーバーは標準偏差, 点線はカルキ臭原因物質前駆体の判断基準である臭気強度55)

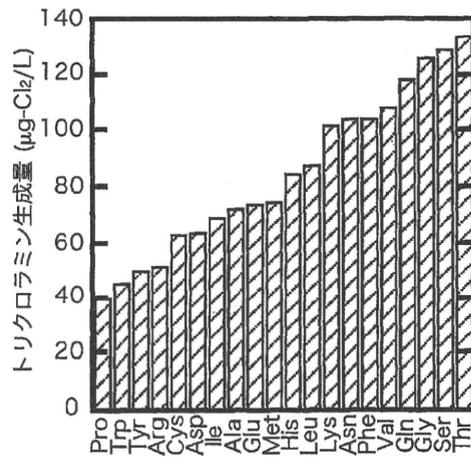


図-2 トリクロロアミン生成量

ミン生成量を図-2 に示し, 本実験で測定した臭気強度との比較を図-3 に示す. なお, トリクロロアミン生成量の反応条件は, 臭気強度の反応条件とは異なり, 対象物質 5 μM の溶液を調製しリン酸緩衝液を 1 mM になるように添加し1日後の遊離残留塩素濃度が $1 \pm 0.2 \text{ mg-Cl}_2/\text{L}$ になるようにしたものである. ただし, 臭気強度とトリクロロアミン生成量の反応条件は, 対象物質濃度と緩衝液濃度以外は同一であり, 大小関係を比較することには差し支えないと判断した.

トリクロロアミン生成量と臭気強度に相関は見られなかった(相関係数は0.163). 個々の物質に着目すると, 側鎖にヒドロキシ基をもつトレオニンやセリンのトリクロロアミン生成量が高く, モルあたりのトリクロロアミンへの変換率は30%とアンモニアの40%と比較しても高い値を示した⁹⁾. また, トレオニンやセリンは塩素との反応において, *N*-クロロアルドイミン, アルデヒド, およびニトリルをほとんど生成しない¹⁰⁾ことが知られていることから, 主要な反応生成物はトリクロロアミンや有機クロラミンと考えられる. これらの知見と, トレオニンやセリンの塩素処理後の臭気強度がそれぞれ30, 38で低いこと, トリクロロアミン生成量が少ないプロリンやチロシンの塩素処理後の臭気強度がそれぞれ62, 102と高いことを考慮すると, 有機窒素化合物由来のトリクロロアミンのカルキ臭への寄与は他の有機臭味物質に比べて小さいと考えられる.

o) 個別のアミノ酸のカルキ臭生成特性に関する反応論的考察

フェニルアラニンは塩素処理後に高い臭気強度を示し

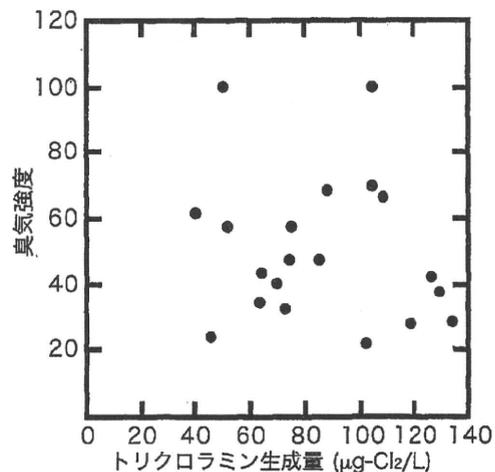


図-3 トリクロロアミン生成量と臭気強度

た. フェニルアラニンは塩素との反応により, $\text{Cl}/\text{N} < 1$ のときには *N*-クロロフェニルアラニンやフェニルアセトアルデヒドを, $\text{Cl}/\text{N} > 1$ のときには *N*-クロロフェニルアセトアルドイミンやフェニルアセトニトリルを生成する¹⁴⁾. 本実験では後者が主反応であり, *N*-クロロフェニルアセトアルドイミンは, 分解が非常に遅いことやフェニルアセトニトリルの臭気閾値である $1200 \mu\text{g/L}$ に比べて $3 \mu\text{g/L}$ と低い¹⁵⁾ことから *N*-クロロフェニルアセトアルドイミンが臭気強度が高くなった主要因であると考えられる.

チロシンは塩素処理後に最も高い臭気強度を示した. チロシンは塩素消費量もトリプトファンに次いで高く⁹⁾芳香環のヒドロキシ基が電子供与性であり置換反応を促進するためと考えられる. つまり, 塩素との反応でアミノ基との反応以外に置換反応が起こっており, クロロフ

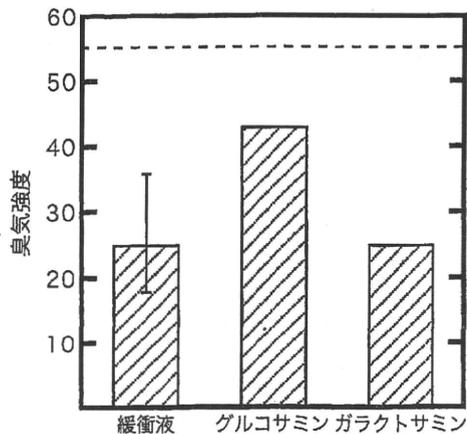


図4 アミノ糖類の塩素処理後の臭気強度
(エラーバーは標準偏差, 点線はカルキ臭原因物質前駆体の判断基準である臭気強度55)

エノール類が生成されると考えられる。また、クロロフェノール類は塩素の置換する位置により臭気閾値は異なるが、数 $\mu\text{g/L}$ の臭気閾値のクロロフェノール類も存在し¹⁶⁾、これらの物質が高い臭気強度に寄与したものと推察される。

(3) アミノ糖類の塩素処理に由来するカルキ臭生成特性

アミノ糖類の塩素処理後の臭気強度を図4に示す。アミノ糖類の塩素処理後の臭気強度はグルコサミンが43、ガラクトサミンが25であった。文献値⁷⁾より5 μM アミノ糖類の塩素処理によるトリクロロアミン生成量は、グルコサミンが98 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ 、ガラクトサミンが99 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ で差異がなかった。臭気強度には差異があるが、トリクロロアミン生成量には差異がないことから、トリクロロアミン以外の生成物による影響が考えられる。また、環境水中の存在量については総アミノ酸が100-300 $\mu\text{g/L}$ である⁷⁾ のに対して、総アミノ糖類は0.2-5 $\mu\text{g/L}$ であるとの報告がある¹⁷⁾。また、アメリカのある浄水場の処理水の検出濃度が遊離グルコサミンと遊離ガラクトサミンがそれぞれ0.018 $\mu\text{g-N/L}$ 、0.010 $\mu\text{g-N/L}$ であった⁷⁾。臭気強度と検出濃度を考慮すると、カルキ臭への寄与は小さいと考えられる。

(4) ジペプチドの塩素処理に由来するカルキ臭生成特性

a) 臭気強度

ジペプチドの塩素処理後の臭気強度を図5に示す。どのジペプチドも塩素処理しても極端に臭気強度が高くなることはなかった。最高値はH-Phe-Phe-OHの35であり遊離アミノ酸の中で高い臭気強度を示していたロイシンやフェニルアラニンを含んでいるにもかかわらず、最高

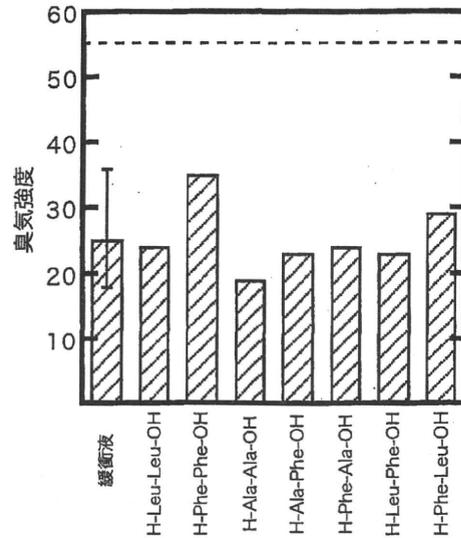


図5 ジペプチドの塩素処理後の臭気強度
(エラーバーは標準偏差, 点線はカルキ臭原因物質前駆体の判断基準である臭気強度55)

表4 ジペプチドの塩素消費量

溶液 (10 μM)	塩素消費量 (mg- Cl_2/L)
H-Ala-Ala-OH	1.71
H-Leu-Leu-OH	1.38
H-Phe-Phe-OH	1.51
H-Ala-Leu-OH	1.32
H-Leu-Ala-OH	1.11
H-Ala-Phe-OH	1.50
H-Phe-Ala-OH	1.67
H-Leu-Phe-OH	1.65
H-Phe-Leu-OH	1.38
Ala	1.61
Leu	1.72
Phe	2.06

値はH-Phe-Phe-OHの35と低い値となり、ジペプチドのカルキ臭生成能は低いと考えられた。

b) 塩素消費量

ジペプチドの塩素消費量を表4に示す。塩素消費量は同モル濃度の遊離アミノ酸と同程度、あるいは若干低い傾向が見られた。このため、反応に関与するのは末端のアミノ基のみで、ペプチド結合の反応性は低いと考えられた。ペプチド結合の反応性は低いことから結合アミノ酸の塩素処理による生成物は高分子であり、ジペプチドの塩素処理後の臭気強度が低いことや遊離アミノ酸の塩素処理後の臭気強度が高いことから、結合アミノ酸の