

図8. スプリット比を変化させたときのトリクロラミンのピーク面積値、 $m/z = 84$ (トリクロラミン濃度: 約 $30 \mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ 、Pulsed split、パルス圧: 27 psi、パルスド時間: 1.0分、流量: 1.0 mL/min 各系列の上の数字はスプリット比を表す)

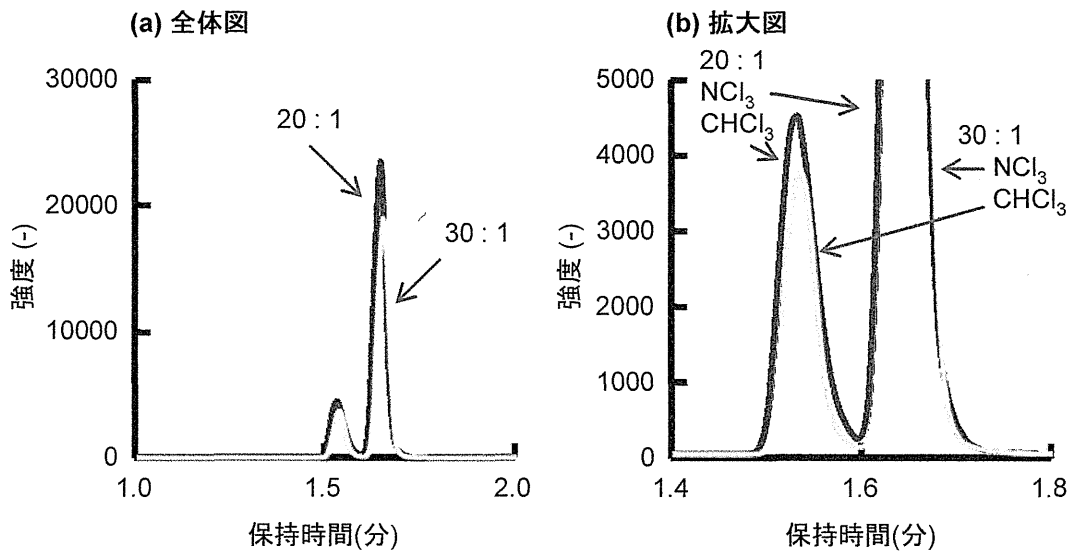


図9. スプリット比を変化させてトリクロラミンとクロロホルムの混合試料を分析した際のクロマトグラム (a) 全体図、(b) 拡大図、 $m/z = 84$ (NCl_3 :トリクロラミン、 CHCl_3 :クロロホルム Pulsed split、パルス圧: 27 psi、パルスド時間: 1.0分、流量: 1.0 mL/min トリクロラミン濃度: $450 \mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ 、クロロホルム濃度: $1480 \mu\text{g/L}$)

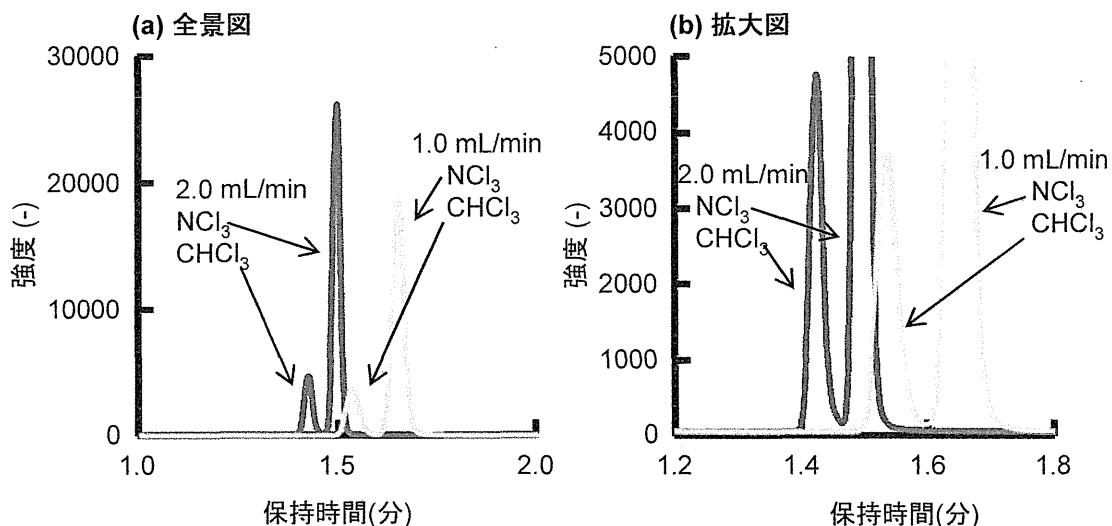


図10. 流量を変化させてトリクロラミンとクロロホルムの混合試料を分析した際のクロマトグラムの(a) 全景図、(b) 拡大図、 $m/z = 84$ (NCl_3 :トリクロラミン、 CHCl_3 :クロロホルム Pulsed split、パルス圧:27 psi、パルスド時間:1.0分、スプリット比:30 : 1、トリクロラミン濃度:450 $\mu\text{g}\text{-Cl}_2/\text{L}$ 、クロロホルム濃度:1480 $\mu\text{g}/\text{L}$)

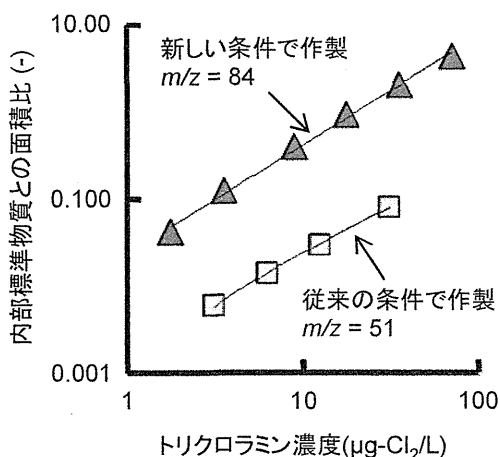


図11. 新しい条件と従来の条件で作製したトリクロラミン検量線の比較 (新しい条件; カラム長:30 m、パルス圧:27 psi、パルスド時間:1.0分、スプリット比:30 : 1、流量:2.0 mL/min、定量 m/z :84 従来の条件 ;カラム長:15 m、パルス圧:15 psi、パルスド時間:0.2分、スプリット比:2 : 1、流量:1.0 mL/min、定量 m/z :51)

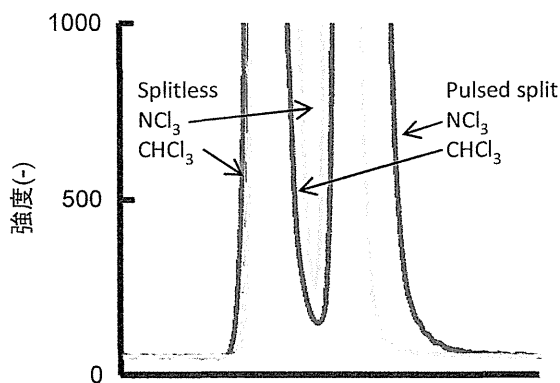


図12. Pulsed splitとSplitlessのトリクロラミンとクロロホルムのピーク分離の比較 (Pulsed split ; パルス圧:27 psi、パルスド時間:1.0分、スプリット比:30 : 1、流量:1.0 mL/min、注入量:1500 μL 、トリクロラミン濃度:450 $\mu\text{g}\text{-Cl}_2/\text{L}$ 、クロロホルム濃度:1480 $\mu\text{g}/\text{L}$ Splitless ; 流量:1.0 mL/min、注入量:500 μL 、トリクロラミン濃度:180 $\mu\text{g}\text{-Cl}_2/\text{L}$ 、クロロホルム濃度:1500 $\mu\text{g}/\text{L}$)

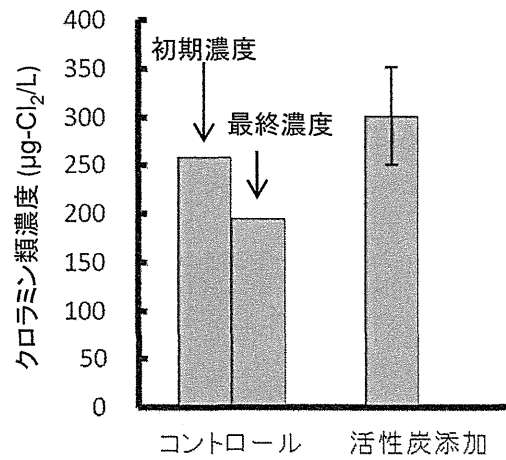


図13. トリクロラミンと活性炭を接触させたときのクロラミン類濃度の変化（活性炭添加濃度: 3 mg/L、モノクロラミン、ジクロラミンは検出されず）

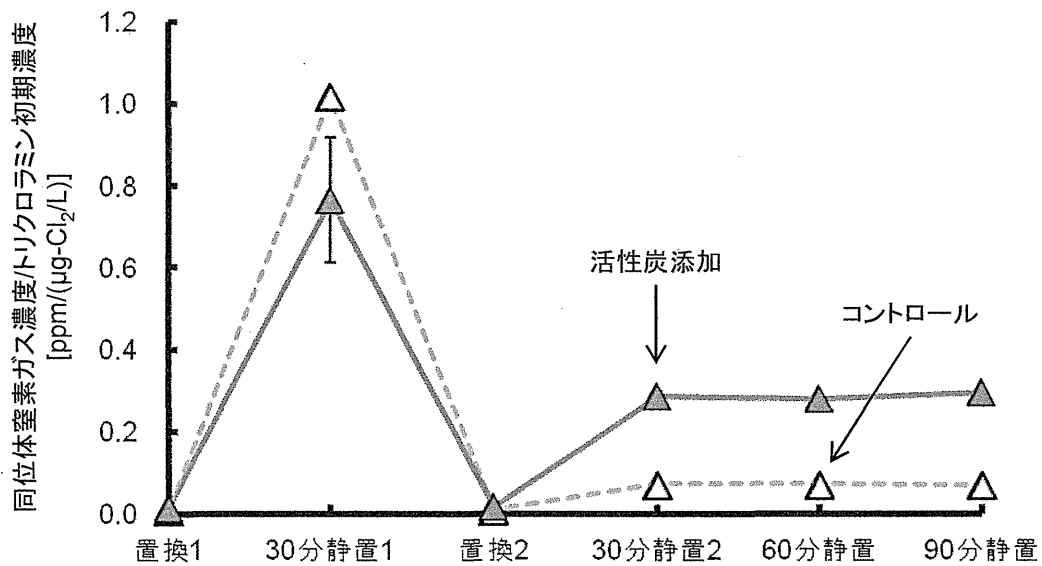


図14. トリクロラミンと活性炭を接触させたときの気相中同位体窒素ガス濃度とトリクロラミン初期濃度の比（活性炭添加濃度: 3 mg/L、セパブルフラスコ内、置換は気相をアルゴンガスで置換した後の気相、静置は気液混合後に表記の時間静置した後の気相を測定）

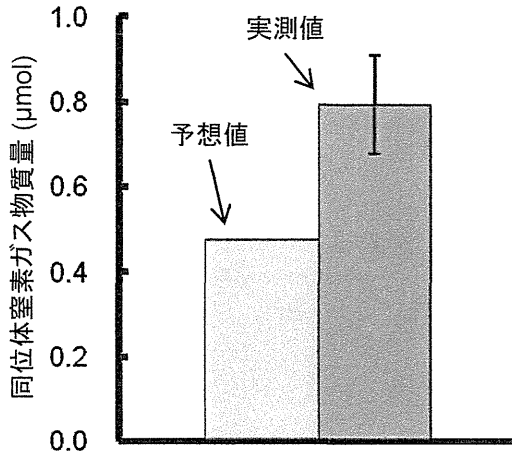


図15. トリクロロミンと活性炭を接触させたときに発生する同位体窒素ガスの予想値と実測値

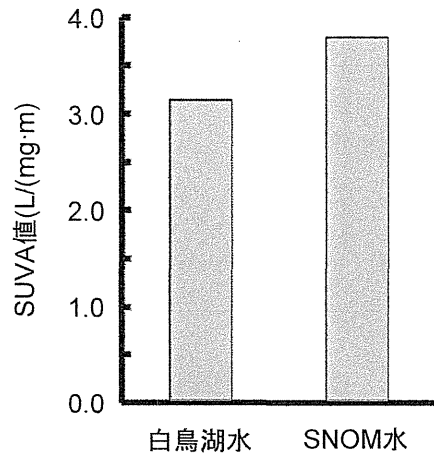


図18. 白鳥湖水とSNOM水のSUVA値の比較

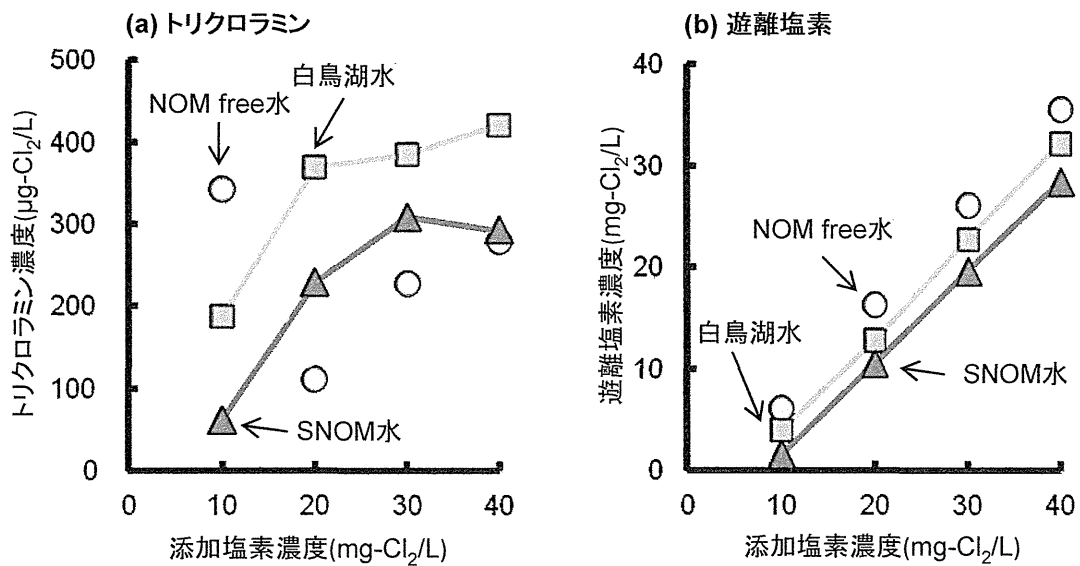


図16. アンモニア性窒素濃度一定、次亜塩素酸濃度を变化させた場合の24時間後の各実験水中 (a)トリクロロミン濃度、(b)遊離塩素濃度 (アンモニア性窒素濃度:0.3 mg-N/L)

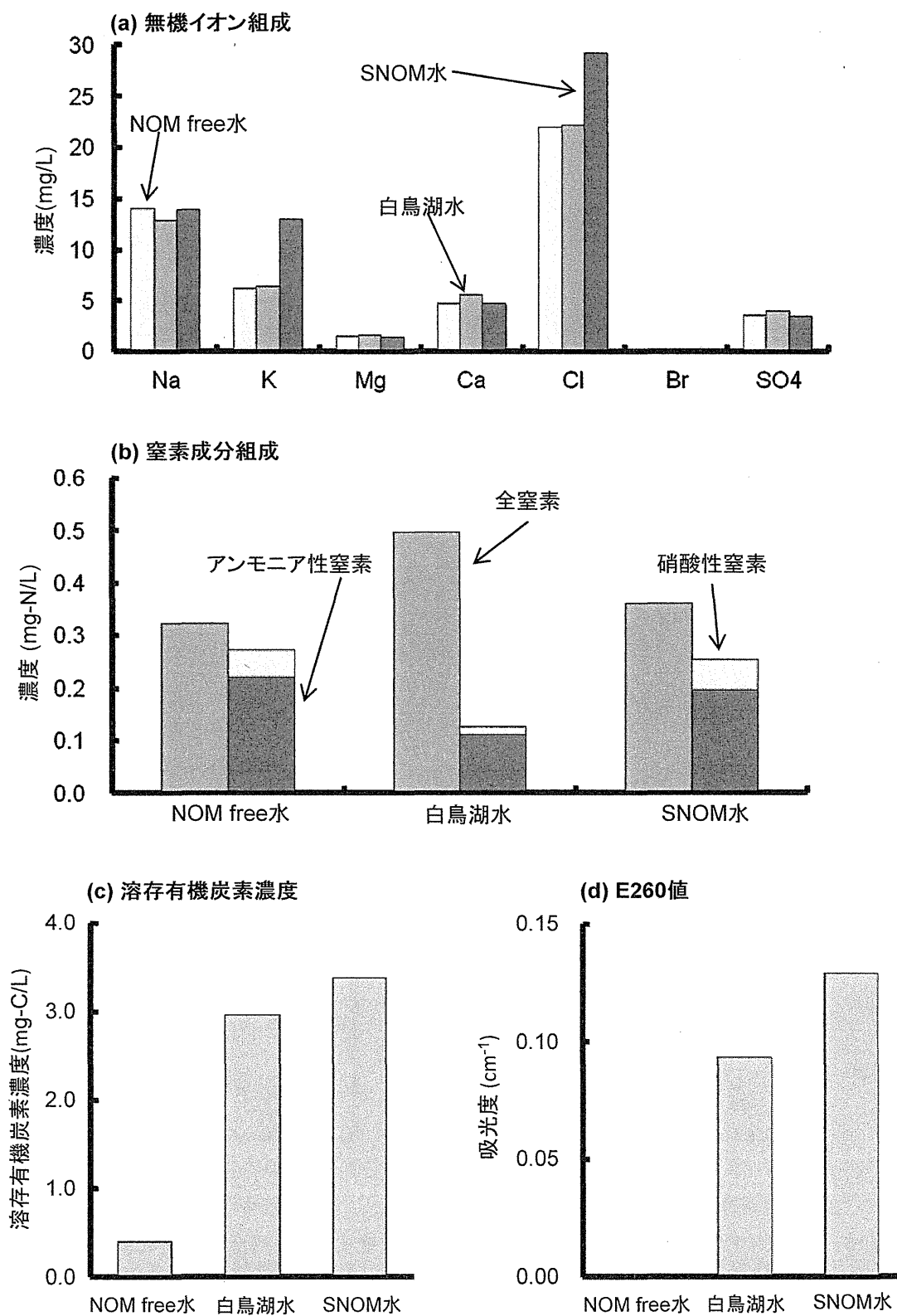


図17. 塩化アンモニウム添加とろ過を行った後の各実験原水の(a) 無機イオン組成、(b) 窒素成分濃度、(c) 溶存有機炭素濃度、(d) E260値 (塩化アンモニウム濃度; NOM free水:0.33 mg-N/L、白鳥湖水:0.20 mg-N/L、SNOM水:0.30 mg-N/L、0.45 μ mガラス繊維膜と0.2 μ m PTFE膜でろ過後)

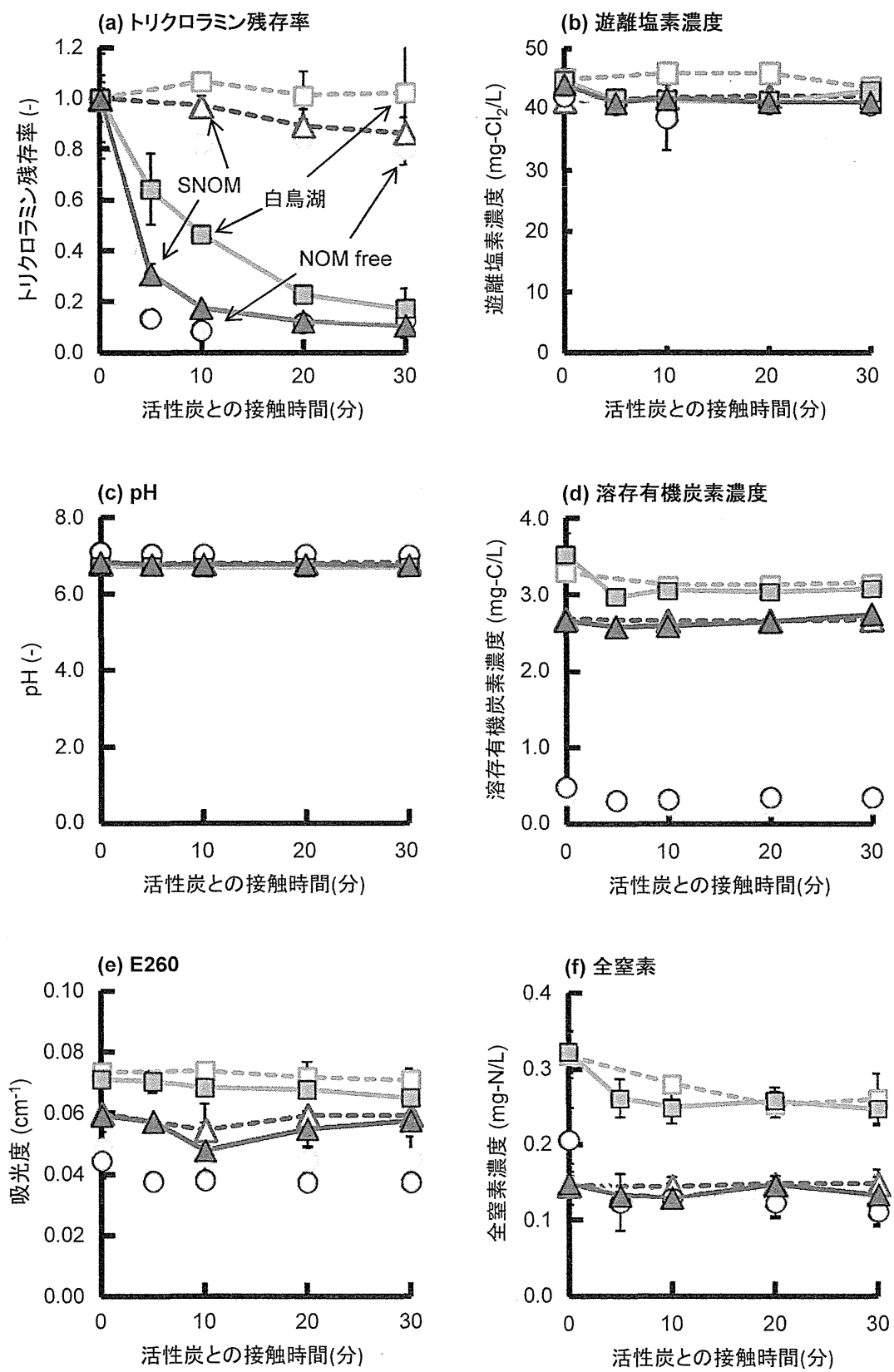


図19. 自然由来有機物共存下でトリクロロミンと活性炭を接触させたときの (a) トリクロロミン残存率、(b) 遊離塩素濃度、(c) pH、(d) 溶存有機炭素濃度、(e) E260値、(f) 全窒素濃度の経時変化 (実線: 活性炭添加系、破線: コントロール、トリクロロミン初期濃度: 300 ~ 500 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ 、活性炭添加濃度: 3 mg/L)

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
久本祐資, 越後信哉, 伊藤禎彦	浄水酸化処理過程におけるアミノ酸 の挙動: カルキ臭に及ぼす影響	環境工学 研究論文集G(環境)	49	III_673 - III_679	2012
中村怜奈, 小橋川直 哉, 小坂浩司, 久本祐 資, 越後信哉, 浅見 真理, 秋葉道宏	塩素処理によるトリクロラミン生成 能と一般水質項目との関係	土木学会 論文集G (環境)	68	II_641 - II_650	2012
久本祐資, 井尻智之, 越後信哉, 伊藤禎彦	促進酸化処理とイオン交換処理の組 み合わせによるカルキ臭と有機物の 制御	環境衛生 工学研究	26 (No. 3)	65-68	2012

IV. 研究成果の刊行物・別刷

浄水酸化処理過程におけるアミノ酸の挙動： カルキ臭に及ぼす影響

久本 祐資¹・越後 信哉^{2*}・伊藤 禎彦²

¹メタウォーター株式会社 (〒191-8502 東京都日野市富士町1番地)

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)

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

我が国の浄水処理過程では塩素処理が行われているが、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。遊離アミノ酸は塩素処理によりカルキ臭原因物質に変換される。しかし結合アミノ酸については塩素処理、酸化処理での挙動は明らかになっていない。そこで本研究では、ジペプチドの塩素処理後の臭気強度と臭気物質について調査し、酸化処理における遊離アミノ酸と結合アミノ酸の挙動を検討した。ジペプチドの塩素処理に由来する臭気はジペプチド濃度が高くなるにつれて臭気強度が高くなるが、カルキ臭原因物質のトリクロラミンはジペプチドから生成されないことを示した。さらに酸化処理により結合アミノ酸は減少するが、遊離アミノ酸が増加する場合があることを示した。

Key Words : chlorinous odor, free amino acids, combined amino acids, ozonation

1. はじめに

我が国の浄水処理過程では、水道水の微生物学的安全性確保のために、塩素消毒が広く用いられている。その一方で、塩素消毒に由来する消毒副生成物やカルキ臭が水道水の安全性や快適性に関する利用者の不安・不満の一因となっていることも事実である。

水道原水中の溶解有機物は複雑な混合物であるが、これらを構成する化合物のうち、重要と考えられる物質群の一つがアミノ酸である。アミノ酸は原水中に普遍的に存在し、浄水処理プロセス中でも残存する¹⁾。これまでの調査により遊離アミノ酸は塩素処理により、カルキ臭原因物質といわれているトリクロラミン(NCl₃)に変換される²⁾。また、特定の遊離アミノ酸の塩素処理により、臭気閾値の低いアルデヒドやクロロアルドイミンも生成されることが知られている³⁾。さらに、遊離アミノ酸のカルキ臭生成能は他の含窒素化合物に比べて高い⁴⁾。

このように遊離アミノ酸はカルキ臭原因物質前駆体として重要だと考えられる。しかし、結合アミノ酸については、最も構造が簡単な結合アミノ酸の一種であるジペプチドについて低濃度 (0.1 μM) では塩素処理により臭気を生成しないことが報告されているのみで⁵⁾、塩素処理後の臭気強度や生成物質について十分に明らかになっ

ていない。また、我が国では国外に比べて遊離・結合アミノ酸濃度が高い傾向にあること⁶⁾、および結合アミノ酸は遊離アミノ酸の20倍以上の濃度で存在することを考慮すると結合アミノ酸もカルキ臭原因物質として無視できない物質群である可能性がある。

また遊離アミノ酸はオゾンとの反応性が高く、塩素処理後の臭気も減少するが、ジペプチドはオゾン処理によりカルキ臭生成能が高くなる場合もある⁶⁾。

そこで本研究では、結合アミノ酸の例として比較的高濃度のジペプチドを取り上げ、そのカルキ臭生成能とカルキ臭原因物質であるトリクロラミンの生成特性について調査した (注: モノクロラミンやジクロラミンの臭気閾値はトリクロラミンの100倍程度あるいはそれ以上高いため遊離残留塩素存在下では、無視できると考え考察対象から除外した) ⁷⁾。加えて、オゾン処理によるジペプチドと遊離アミノ酸の挙動について比較を行った。さらに、実際の環境水や下水処理水に対してオゾン処理およびオゾン/真空紫外線処理(O₃/VUV処理)を行い、酸化処理がアミノ酸の形態や挙動に及ぼす影響について考察した。

2. 実験方法

本研究は(1)ジペプチドの塩素処理後の臭気強度、トリクロロミン生成量、(2) オゾン処理による遊離アミノ酸とジペプチドの変化、(3) 酸化処理による遊離アミノ酸と総アミノ酸の変化から構成される。以下それぞれについて実験方法を述べる。分析方法は(4)にまとめた。

(1)ジペプチドの塩素処理後の臭気強度(カルキ臭生成能)、トリクロロミン生成量

a) 対象物質と試薬

ジペプチドのカルキ臭生成能の評価では、遊離アミノ酸の中でカルキ臭生成能が高いロイシン(Leu)[®]の二量体(以下Leu-Leu, BACHEM)を対象物質に選定した。トリクロロミン生成量の評価では、ロイシンの二量体に加えてカルキ臭生成能が高いフェニルアラニン(Phen)[®]、水道原水中において存在量が多かったアラニン(Ala)[®]の二量体(以下それぞれPhen-PhenおよびAla-Ala, いずれもBACHEMより購入)についても検討した。また、比較のため、これらのジペプチドを構成する遊離アミノ酸(和光純薬試薬特級)についても調査した。pH調整用リン酸緩衝液の調製にはリン酸二水素カリウム(和光純薬試薬特級)とリン酸水素二ナトリウム(和光純薬試薬特級)を用いた。塩素処理には次亜塩素酸ナトリウム(和光純薬化学用)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) 塩素処理後の臭気強度

Leu-Leuを0.1, 1, 5 μM の3段階の濃度に調製した。この後、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 $\text{mg-Cl}_2/\text{L}$ になるように次亜塩素酸ナトリウムを添加し、100 mLメスフラスコにヘッドスペースが出来るだけ小さくなるように注入し、密栓し、常温暗所で保存した。1日後、官能試験を行い、臭気強度を測定した。

c) 塩素処理後のトリクロロミン生成量

まず、対象物質10 μM の水溶液を調製した。これにリン酸緩衝液を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 $\text{mg-Cl}_2/\text{L}$ になるように次亜塩素酸ナトリウムを添加し、100 mLメスフラスコにヘッドスペースが出来るだけ小さくなるように注入し、密栓の上、常温暗所で保存した。1日後、HS-GCMS法によりトリクロロミン濃度を測定した。塩素消費量は(注入塩素濃度 - 遊離残留塩素濃度) $\text{mg-Cl}_2/\text{L}$ として求めた。またロイシンとフェニルアラニンについてはLC-MS/MSを用いて塩素処理による対象物質の濃度変化を追跡した。

(2) オゾン処理による遊離アミノ酸とジペプチドの変化

a) 対象物質と試薬

遊離アミノ酸の中でカルキ臭生成能が高いロイシン(Leu)[®]とフェニルアラニン(Phen)[®]の二量体(Leu-Leu, Phen-Phen, BACHEM)および遊離アミノ酸を対象物質に選定した。リン酸緩衝液に用いた試薬、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) 実験手順

まず対象物質10 μM の水溶液を調製し、リン酸緩衝液を1 mMになるように添加し、pHを7.0に調整した。調製した溶液にオゾンガスを半回分式で注入率10 $\text{mg-O}_3/\text{L}$ になるように送入し、10分間静置した(オゾン処理の詳細はc)を参照)。スクリュウキャップ付きガラス瓶にヘッドスペースが出来るだけ小さくなるように密栓し、分析時まで試水の質的变化を避けるために冷蔵保存した。オゾン処理した試料をLC-MS/MSを用いてジペプチドと遊離アミノ酸の濃度を測定した。

c) オゾン処理

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, 0.4 L/minに調整した。

(3) 酸化処理による遊離アミノ酸と総アミノ酸の変化

a) 対象物質と試薬

対象としたアミノ酸は、タンパク質を構成する20種類の α -アミノ酸のうちアスパラギン、グルタミン、トリプトファン、システインを除く α -アミノ酸16種類と β -アラニンである。4つのアミノ酸を除外した理由は、塩酸による加水分解によりアスパラギン、グルタミン、システインはそれぞれアスパラギン酸、グルタミン酸、システインに変換され、トリプトファンは酸化されてしまうためである。アミノ酸標準液には、アミノ酸混合標準液B型(和光純薬)およびAN-II型(和光純薬)を用いた。標準液希釈液には0.25 mol-Li/Lクエン酸リチウム緩衝液(和光純薬、アミノ酸自動分析用)を用いた。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) 実験手順

2010年11月15日に枚方大橋左岸の淀川表流水、琵琶湖南湖水、下水処理場放流水(A下水処理場放流口直下にて)を採水し、回分式の処理方式でオゾン処理を行った後、処理前後の遊離アミノ酸、総アミノ酸を測定し、それぞれのアミノ酸の増減を調査した。さらに、2011年9月19日に淀川表流水を採水し、半回分式の処理方式で O_3/VUV 処理を行い、同様にアミノ酸を測定した。各処理については以下に個別に示す。

c) オゾン処理

酸素ガスおよび発生器は(2)と同様である。超純水にオゾンガスを数時間氷冷しながら送入し、高濃度のオゾン水(15.6 mg-O₃/L)を調製した上で、それぞれの試料にオゾン濃度1mg-O₃/Lになるようオゾン水を注入した。試料は100 mLメスフラスコにヘッドスペースができるだけ小さくなるように密栓した。

d) O₃/MUV処理

酸素ガスおよび発生器は(2)と同様である。これにテフロンチューブで紫外線照射装置(NPU-1/2SP, 日本フォトサイエンス)に接続した。用いた紫外線ランプは185, 254 nmを主波長にもつもの(AY-11, 日本フォトサイエンス)である。紫外線ランプは254 nmの波長が185 nmの波長より大きく、光路長は37.5 mm, ランプ電力は16 W, ランプ電流は0.4 Aのものを用いた。またマグネットポンプ(IWAKI)を用いて4.5 L/minで試料を散気管と照射装置の間で循環させて処理を行った。オゾン注入率は3.0 mg-O₃/Lとした。

表-1 トリクロロアミン分析条件

GC部	GC-2010(島津製作所)
カラム	DB-1MS(0.25 mm i.d. x 30 m, 0.25 μm, Agilent)
キャリアガス	He(全流量5.2 mL/min)
圧力	119.2 kPa
試料導入方式	スプリットレス(0.3 min, スプリット比2.0)
試料注入量	1 mL(マニュアルインジェクション)
試料導入部温度	40 °C
オープン温度	32 °C(3 min)→30 °C/min→80 °C(0.5 min)
MS部	GCMS-QP2010 Plus(島津製作所)
イオン化法	EI+
測定モード	SIM
トリクロロアミン m/z	84(定値イオン), 119, 86(確認イオン)
内標準物質 m/z	100(定値イオン), 84(確認イオン)
イオン源温度	200 °C
インターフェース温度	150 °C

表-2 LC-MS/MSによるアミノ酸分析条件

機種	Prominence 20A(島津製作所)
カラム	Kinetex C-18 (2.6 μm 2.1x50 mm)
カラム温度	40 °C
LC部	サンプルクーラー温度 15 °C
注入量	1 μL
移動相	0.1% ギ酸/アセトニトリル
流速	0.4 mL/min
測定時間	6 min
機種	API-4000 Q TRAP(AB SCIEX)
イオン化法	ESI+
カーテンガス	50 psi
MS/MS部	イオンスプレー電圧 5500 V
ターボイオンスプレー温度	700 °C
ネブライザーガス圧	50 psi
ターボガス圧	70 psi
コリジョンガス	5

表-3 LC-MS/MSによるアミノ酸分析のMRM条件

	Leu	LeuLeu	Phe	PhePhe
Q1 / Q3	132.199 /86.00	166.147 /119.900	245.215 /86.100	313.168 /120.200
DP (V)	31	46	61	66
CE (V)	17	19	25	29
CXP (V)	14	20	6	18
EP (V)	10	10	10	10

(4) 分析方法

塩素処理後の臭気強度は三点比較法による官能試験を用いて行った⁶⁹⁾。また、トリクロロアミン濃度はHS-GCMS法により測定を行った。測定条件は小坂らの方法¹⁰⁾を参考に最適化を行った(表-1)。

ロイシンとフェニルアラニンのジペプチドおよび遊離アミノ酸の測定にはLC-MS/MSを用いた。分析条件、MRM条件(第1MSと第2MSで選択するm/zの組み合わせのこと。MRMとはMultiple Reaction Monitoringの略)を表-2, 表-3にそれぞれ示す。HPLCによる分離はアイソクラティック分析で行い、0.1%ギ酸とアセトニトリルをそれぞれ90%と10%として測定した。

環境水及び下水処理放流水やその酸化処理後の遊離アミノ酸濃度はHPLC-ポストカラム誘導体化法(Prominence アミノ酸分析システム, 島津製作所)によって測定した⁷⁾。遊離アミノ酸については、前処理として試験管エバポレータ(TVE-1000, EYELA)で40 °Cにて5倍濃縮した。総アミノ酸については6 N塩酸中で20時間、110 °Cにて加水分解の後、遊離アミノ酸として測定した。

TOCはTOC-VCSN(島津製作所)を用いて、NPOC法により測定した。遊離残留塩素濃度はDPD/FAS滴定法、気相、液相オゾン濃度はそれぞれヨウ素滴定法、インディゴ法によって測定した。アンモニウムイオン濃度はIC-ポストカラム誘導体化法により測定した¹¹⁾。

3. 実験結果と考察

(1) ジペプチドの塩素処理後の臭気強度

ジペプチドの塩素処理後の臭気強度を図-1に示す(各2回の幾何平均値)。0.1 μMのLeu-Leuでは既存の研究⁹⁾と同様に、塩素処理後の臭気強度は高くならず、リン酸緩衝液を塩素処理した場合の臭気と同等であった。

一方、0.1 μMのLeu(遊離)では塩素処理後の臭気強度は高く(臭気強度69)⁹⁾、遊離アミノ酸と比較してジペプチドのカルキ臭生成能は低かった。しかし、より高濃度のLeu-Leuでは塩素処理後に臭気が強くなり、濃度が高くなるにつれて臭気強度が高い値を示した。つまり、0.1 μM Leu-Leuの塩素処理後の臭気強度が低かった原因

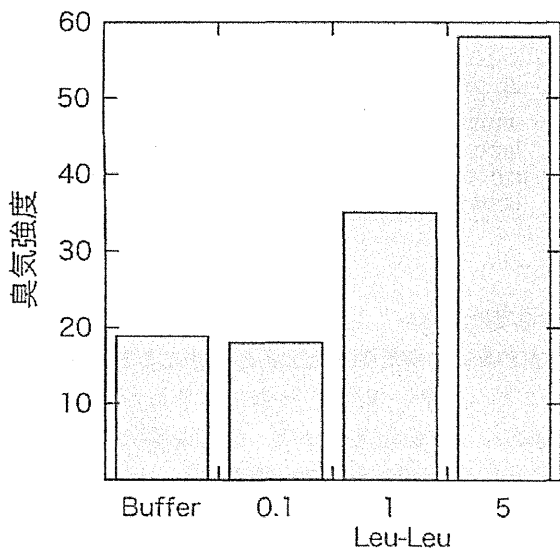


図-1 ジペプチドの塩素処理後の臭気強度 (X軸は濃度 (μM), Bufferはリン酸緩衝液を塩素処理したもの)

は、Leuに比べて塩素処理による生成物の臭気閾値が高かったためと考えられる。なお、Bufferについても一定の臭気強度を示したが、これは遊離残留塩素自体と、緩衝液中に存在する微量のアンモニアと塩素の反応により生成したトリクロロアミンによるものと考えられる。また、我が国の水道原水中の総アミノ酸濃度と比較すると1 μMは一般的な濃度であり、5 μMを超える場合もある。水道原水中に結合アミノ酸がジペプチドのような低分子で多く存在している場合、結合アミノ酸もカルキ臭原因物質として重要な物質群となりうる事が指摘できる。

(2) ジペプチドの塩素処理後のトリクロロアミン生成量

ジペプチドの塩素処理後のトリクロロアミン生成量を図-2に示す(2回の算術平均)。また、塩素消費量を表-4、塩素処理による遊離アミノ酸とジペプチドの変化を表-5に示す。塩素処理によって遊離アミノ酸が消失したのに対し、ジペプチドは半減程度であった。また、塩素消費量が遊離アミノ酸に比べてジペプチドは若干低いことから、ペプチド結合の開裂反応は緩慢であると考えられた。遊離アミノ酸は塩素処理により数10 μg/Lのトリクロロアミンを生成したのに対し、ジペプチドから生成量はプランクと同程度であった。

10 μMと高濃度のジペプチドからトリクロロアミンが生成されなかったことを考慮すると、主要なカルキ臭原因物質とされる水道水中のトリクロロアミンはアンモニア由来、または遊離アミノ酸のようなアミノ基をもつ低分子化合物にのみ由来すると推定された。

その一方で、(1)で述べたようにジペプチドについても一定濃度存在する場合、カルキ臭の生成に至る。このことから、ジペプチドの塩素処理によるカルキ臭原因物

表-4 ジペプチドの塩素消費量

溶液	塩素消費量 (mg-Cl ₂ /L)	塩素添加量 (mg-Cl ₂ /L)	遊離残留塩素 (mg-Cl ₂ /L)
Ala	1.78	2.76	0.98
Leu	1.62	2.62	1
Phe	1.92	2.97	1.05
Ala-Ala	1.49	2.5	1.01
Leu-Leu	1.41	2.41	1
Phe-Phe	1.13	2.12	0.99

表-5 塩素処理による遊離アミノ酸とジペプチドの変化

溶液	処理前濃度 (μM)	処理後濃度 (μM)
Leu	10	0.47
Leu-Leu	10	5.00
Phe	10	<0.1
Phe-Phe	10	4.85

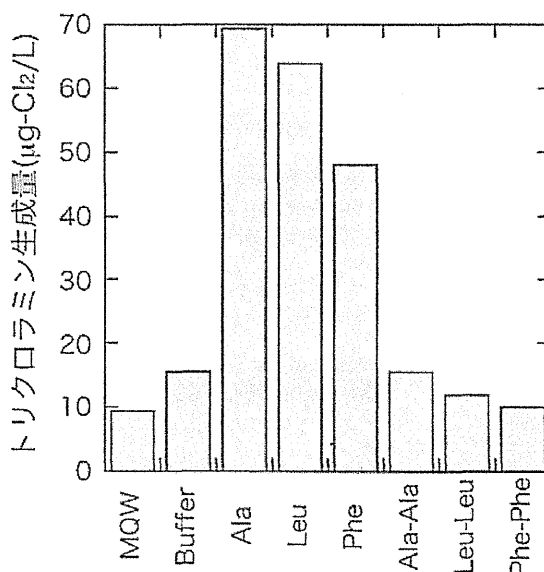


図-2 ジペプチド、遊離アミノ酸の塩素処理後のトリクロロアミン生成量(アミノ酸、ジペプチドの初期濃度は10 μM, MQW, Bufferはそれぞれ超純水, 1 mMリン酸緩衝液を塩素処理したときの生成量, NCl₃基準の濃度 (μg/L) への変換には1.7を乗ずればよい)

表-6 オゾン処理による遊離アミノ酸とジペプチドの変化

溶液	処理前濃度 (μM)	処理後濃度 (μM)	生成物 (μM)
Leu	10	0.47	
Leu-Leu	10	0.13	Leu: 0.06
Phe	10	<0.1	
Phe-Phe	10	<0.1	

質はトリクロロミン以外の化合物であると推定できる。つまり、結合アミノ酸濃度が高い場合のカルキ臭原因物質を考える際には、トリクロロミン以外の物質の寄与にも十分注意を払う必要がある。

(3) オゾン処理によるジペプチドの分解特性

オゾン処理によるロイシンとフェニルアラニンの遊離アミノ酸およびジペプチドの変化を表-6に示す。遊離アミノ酸とジペプチドのどちらもオゾン処理によって大幅に減少した。この結果はアミノ基とオゾンの反応性が非常に高いことを反映したものと考えられる。またフェニルアラニンおよびそのジペプチドの方がロイシンの減少率よりも大きかったが、これはフェニルアラニンの場合、芳香環とも反応したためと考えられる。

注目すべき点は、ロイシンについては、オゾン処理によりジペプチドからわずかながら遊離アミノ酸のロイシンが生成したことである。これはオゾン処理によってペプチド結合が開裂し、遊離アミノ酸を生成する可能性を示すものである。つまり、オゾン処理によってカルキ臭生成能が完全には消失しない理由の一つとして、遊離アミノ酸のようなカルキ臭生成能が高い低分子物質が生成されたことがあげられる。

(4) 酸化処理による遊離アミノ酸と総アミノ酸の変化

前項で酸化処理により結合アミノ酸から遊離アミノ酸が生成し、それがカルキ臭に寄与する可能性を指摘した。そこで、淀川表流水、琵琶湖南湖水、下水処理場放流水のオゾン処理(回分式)による遊離アミノ酸と総アミノ酸の変化、淀川表流水のO₃/VUV処理による遊離アミノ酸と総アミノ酸の変化を調査した(表-7、図-3)。

オゾン処理を行うことで、遊離アミノ酸は増加し、総アミノ酸は減少した。遊離アミノ酸とオゾンとの反応性が高く、遊離アミノ酸はオゾンと反応することで減少するが、それ以上に遊離アミノ酸への分解が行われていると考えられた。オゾン処理後に増加した遊離アミノ酸はグリシン(Gly)、セリン(Ser)、アラニン(Ala)、アスパラギン酸(Asp)、トレオニン(Thr)であった。特にグリシン、セリン、アラニンは遊離アミノ酸の中でも国内の実態調査で検出濃度の高い遊離アミノ酸⁷⁾であった。(3)でロイシンのジペプチドとオゾンが反応することで遊離アミノ酸のロイシンが生成されたが、フェニルアラニンのジペプチドからは遊離アミノ酸のフェニルアラニンは生成されなかった。つまり、アミノ酸の種類によって、オゾン処理による結合アミノ酸から遊離アミノ酸の生成量が異なることを示している。

また、強い酸化処理の例としてO₃/VUV処理を行ったが、この場合にも遊離アミノ酸が増加し、総アミノ酸が

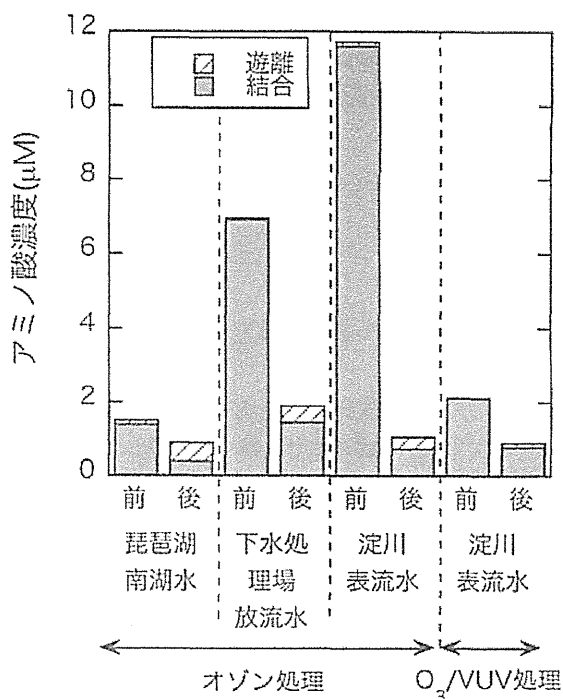


図-3 酸化処理によるアミノ酸の変化

(図中の結合は、結合アミノ酸のことで、総アミノ酸濃度から遊離アミノ酸濃度を引いたもの)

表-7 酸化処理による遊離アミノ酸とジペプチドの変化 (単位:μM)

		淀川表流水		琵琶湖水		下水処理水		淀川表流水	
		オゾン単独	オゾン単独	オゾン単独	オゾン単独	オゾン単独	オゾン単独	オゾン単独	オゾン単独
		処理前	処理後	処理前	処理後	処理前	処理後	処理前	処理後
Asp	遊離	<0.006	0.028	<0.006	0.036	<0.006	0.028	<0.006	<0.006
	総	1.23	<0.03	0.20	<0.03	0.30	<0.03	0.18	0.06
Thr	遊離	0.01	0.021	<0.006	0.03	<0.006	0.029	<0.006	<0.006
	総	0.51	<0.03	0.16	<0.03	0.28	<0.03	0.07	<0.03
Ser	遊離	0.041	0.112	0.038	0.171	0.011	0.156	<0.004	0.026
	総	1.36	0.13	0.2	0.24	0.49	<0.02	0.17	0.16
Glu	遊離	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006
	総	1.55	0.12	0.16	<0.03	0.75	0.17	0.17	0.07
Pro	遊離	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	総	0.13	<0.05	<0.05	<0.05	0.28	<0.05	0.12	0.13
Gly	遊離	0.028	0.076	0.03	0.111	0.022	0.099	0.007	0.058
	総	2.52	0.51	0.39	0.46	2.08	0.67	0.47	0.197
Ala	遊離	0.016	0.039	0.023	0.06	<0.006	0.057	<0.006	0.023
	総	0.94	0.23	0.25	0.19	0.94	0.40	0.38	0.19
Val	遊離	<0.006	<0.006	<0.006	0.018	<0.006	0.019	<0.006	<0.006
	総	0.48	<0.03	<0.03	<0.03	0.34	0.16	0.10	<0.03
Ile	遊離	<0.006	0.015	<0.006	0.017	<0.006	0.015	<0.006	<0.006
	総	0.70	<0.03	<0.03	<0.03	0.48	0.14	0.15	<0.03
Leu	遊離	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006
	総	0.81	<0.03	0.13	<0.03	0.54	<0.03	0.18	0.08
Tyr	遊離	<0.006	0.01	0.01	0.016	<0.006	0.013	<0.006	<0.006
	総	0.40	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03
Phe	遊離	<0.004	0.006	<0.004	0.009	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004
	総	0.31	<0.02	<0.02	<0.02	0.08	<0.02	0.07	<0.02
β-Ala	遊離	<0.004	0.006	<0.004	<0.004	0.015	<0.004	<0.004	0.013
	総	0.17	<0.02	<0.02	<0.02	0.24	0.20	0.05	<0.02
His	遊離	<0.004	0.021	<0.004	0.028	0.01	0.032	<0.004	<0.004
	総	0.14	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.15	<0.02	<0.02
Iys	遊離	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006
	総	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	0.16	<0.03	<0.03	<0.03
合計	遊離	0.093	0.334	0.101	0.496	0.138	0.448	0.007	0.119
	総	11.65	0.99	1.49	0.88	6.86	1.88	2.11	0.89

減少する傾向は同様であった。

以上の結果は、実際の水道原水中に酸化処理により遊離アミノ酸に変換される化合物群が存在することを示すものである。

4. まとめ

以下に本研究で得られた知見をまとめる。

(1) ジペプチドの塩素処理に由来する臭気は濃度が高くなるにつれて (1 μM 以上で) 強くなった。結合アミノ酸が、ジペプチドのように比較的小さな分子で存在している場合、カルキ臭への寄与が無視できないことが示唆された。

(2) カルキ臭原因物質であるトリクロロアミンは、10 μM ジペプチドの塩素処理によって生成されることはなかった。水道水中のトリクロロアミンはアンモニア由来もしくは遊離アミノ酸のようなアミノ基をもつ低分子化合物由来と推定された。

(3) 遊離アミノ酸、ジペプチドはオゾン処理により大幅に減少した。ロイシンについては、ジペプチドのオゾン処理により遊離アミノ酸がわずかながら生成した。

(4) 環境水に酸化処理することにより、結合アミノ酸は大きく減少し、遊離アミノ酸は増加した。つまり、酸化処理によりカルキ臭生成能が高い遊離アミノ酸が生成され、完全にカルキ臭が消失しない原因と考えられた。

謝辞：本研究は、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)「異臭被害原因物質の同定・評価及び浄水処理工程における挙動並びに低減化に関する研究」の一部として行った。

参考文献

1) Thurman, E. M. : Organic geochemistry of natural waters, Martinus Nijhoff/Dr W. Junk Publishers, 1985.

- 2) Dotson, A. and Westerhoff, P. : Occurrence of amino acids during drinking water treatment, *J. Am. Water Works Assoc.*, Vol. 101, No. 9, pp. 101-113, 2009.
- 3) Kajino, M., Morizane, K., Umetani, T. and Terashima, K. : Odors arising from ammonia and amino acids with chlorine during water treatment, *Water Sci. Technol.*, Vol. 40, No. 6, pp. 107-114, 1999.
- 4) Froese, K. L., Wolanski, A. and Hrudey, S. E. : Factors governing odorous aldehyde formation as disinfection by-products in drinking water, *Water Res.*, Vol. 33, No. 6, pp. 1355-1364, 1999.
- 5) Freuze, I., Brosillon, S., Laplanche, A., Tozza, D. and Cavard, J. : Effect of chlorination on the formation of odorous disinfection by-products, *Water Res.*, Vol. 39, No. 12, pp. 2636-2642, 2005.
- 6) 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, Vol. 47, pp. 99-108, 2010.
- 7) 久本祐資, 中村怜奈, 小坂浩司, 越後信哉, 大河内由美子, 浅見真理, 伊藤禎彦 : 水道原水中のアミノ酸の存在実態, 土木学会論文集G(環境), Vol. 67, No. 7, pp. III_23-III_30, 2011.
- 8) Phattarapattamawong, S. : Control of chlorinous odor in drinking water by oxidation processes and characterization of chlorinous odor precursors by fractionation technique, Ph. D. thesis, Kyoto University, 2009.
- 9) 柳橋泰生, 権大維, 伊藤禎彦, 越後信哉, 宮本太一, 大河内由美子 : 臭気強度(TON)の測定における三点比較法の適用, 水道協会雑誌, Vol. 78, No. 1, pp. 2-12, 2009.
- 10) 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ロアミン生成特性, 環境工学研究論文集, Vol. 47, pp. 93-98, 2010.
- 11) 佐藤尚行, 越後信哉, 伊藤禎彦, 権大維, Phattarapattamawong, S., 村田道拓, 小坂浩司 : 極低濃度域カルキ臭原因物質のイオン交換法による制御, 環境工学研究論文集, Vol. 46, pp. 225-232, 2009.
- 12) 日本オゾン協会 : オゾンハンドブック, サンユー書房, 1993.
- 13) 青木佑輔, 越後信哉, 大河内由美子, 伊藤禎彦 : 酸化処理とイオン交換処理を利用した水道水のカルキ臭制御, 日本水環境学会学会年会講演集, Vol. 44, p. 191, 2010.

(2012.5.25受付)

Amino Acids in Drinking Water Oxidation Processes: Effects to Chlorinous Odor

Yusuke HISAMOTO¹, Shinya ECHIGO² and Sadahiko ITOH²

¹METAWATER Co., Ltd.

²Graduate School of Global Environmental Studies, Kyoto University

Chlorinous odor produced during drinking water chlorination is one of the major factors governing the customer satisfaction on drinking water quality. While free amino acids are known to produce chlorinous odor compounds, little information is available on the importance of combined amino acid. It was found that dipeptide can be a major source of chlorinous odor at high concentration, but, unlike free amino acids, the major odor compound produced was not trichloramine. Also, it was shown that some combined amino acids are transformed to free amino acids in oxidation processes (ozonation and advanced oxidation processes).

塩素処理によるトリクロロミン生成能と 一般水質項目との関係

中村 怜奈^{1,2}・小橋川 直哉^{1,3}・小坂 浩司^{1,*}・久本 祐資⁴・
越後 信哉⁵・浅見 真理¹・秋葉 道宏⁶

¹国立保健医療科学院生活環境研究部水管理研究分野 (〒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厚生労働省健康局水道課 (〒100-8916 東京都千代田区霞ヶ関1-2-2)

⁴京都大学大学院工学研究科 (〒615-8540 京都府京都市西京区京都大学桂C1)

⁵京都大学大学院地球環境学室 (〒615-8540 京都府京都市西京区京都大学桂C1)

⁶国立保健医療科学院 (〒351-0197 埼玉県和光市南2-3-6)

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

カルキ臭の主要な原因物質の一つであるトリクロロミンについて、原水中での生成能を評価するとともに、トリクロロミン生成への共存物質の影響について評価した。15原水のトリクロロミン生成能は6~140 $\mu\text{g Cl}_2/\text{L}$ の範囲であった。一般水質項目との関係について検討したところ、アンモニア態窒素濃度と関連性が認められた。また、アンモニア態窒素濃度が同じ場合、アンモニウム水溶液中のトリクロロミン生成能の方が原水中よりも大きい値であった。アンモニウム水溶液、グリシン水溶液に天然有機物 (NOM) が共存した場合、トリクロロミン生成能は低下したことから、NOMにはトリクロロミンの生成を低下させる影響があることがわかった。対象としたNOMのうち、ボニー湖フルボ酸はトリクロロミン前駆物質でもあった。アンモニウム水溶液、グリシン水溶液に臭化物イオンが共存した場合、トリクロロミン生成能は低下した。一方、NOM共存下で臭化物イオンを添加した場合、アンモニウム水溶液ではその影響は認められなかった。グリシン水溶液の場合、50 $\mu\text{g/L}$ までは影響しなかったが、200 $\mu\text{g/L}$ ではトリクロロミン生成能が若干低下した。原水に臭化物イオンを添加した場合、トリクロロミン生成能は影響を受けなかった。

Key Words : trichloramine, chlorinous odor, ammonia, glycine, natural organic matter, bromide ion

1. はじめに

トリクロロミンは、無機クロロミン類の一種であり、塩素とアンモニア¹⁾²⁾あるいは一部の含窒素有機化合物 (アミノ酸、尿素等)³⁾⁴⁾との反応によって生成する。トリクロロミンは、水道水中に存在し、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⁵⁾⁶⁾。このため、トリクロロミンは、水質基準項目や水質基準関連項目ではないものの、おいしい水づくりの観点から注目されている⁷⁾⁸⁾。無機クロロミン類のうちジクロロミンもカルキ臭の原因物質ではあるが、トリクロロミンの方が臭気の閾値が小さいことが報告されている⁹⁾。また、トリクロロミンは、プールでの目や上気道への刺激の原

因物質であると考えられている⁷⁾。

これまで、トリクロロミンの生成特性は、塩素とアンモニアとの反応については、様々な検討が行われてきた。JafvertおよびValentine²⁾は、トリクロロミンを含む無機クロロミン類の生成特性について検討し、アンモニア、塩素、無機クロロミン類の反応機構について提案している。また、田中ら³⁾は、塩素処理条件や水質 (水温、pH等)のトリクロロミン生成への影響について報告している。

塩素と含窒素有機化合物との反応によるトリクロロミンの生成については、塩素とアンモニアとの場合のような詳細な反応機構については報告は行われていないものの、塩素添加量とトリクロロミン生成量の関係⁴⁾⁹⁾や、

トリクロロミン変換率⁶⁾等について報告が行われている。環境水の塩素処理によるトリクロロミン生成¹²⁾、浄水や水道水中のトリクロロミン濃度^{13)~15)}についても、幾つか報告がある。環境水の塩素処理水中のトリクロロミン濃度と臭気強度との関係について評価したところ、両者に関連性は認められなかったものの、臭気強度に対するトリクロロミンの寄与は、*N*-クロロアルドイミン類に比較して大きく、平均で約19%であったとの報告もある¹²⁾。しかし、環境水中の塩素処理によるトリクロロミンの生成については、一部の地域の水¹²⁾についての報告はあるが、全国的な状況については明らかとなっていない。また、一般水質項目との関係についての検討も限定的である¹²⁾。これらの点について、より詳細な知見が得られれば、トリクロロミンの生成特性を理解し、その制御を考える上で有用な情報となると考えられる。このとき、トリクロロミン生成に対する共存物質の影響についての知見も重要であると考えられるが、同様に情報は限定的である。

本研究では、全国15浄水場の原水を対象に塩素処理によるトリクロロミンの生成について、その濃度範囲について検討するとともに、一般水質項目との関係について評価を行った。また、トリクロロミンの生成におよぼす天然有機物(NOM)の共存影響について検討した。臭化物イオンが存在すると、その濃度に応じて次亜塩素酸は次亜臭素酸へと変換することが知られている。トリクロロミン生成への臭化物イオンの共存影響についても検討した。なお、トリクロロミンの生成は、その生成能によって評価した。

2. 実験方法

(1) 試薬および保存溶液

塩化アンモニウムはSigma-Aldrichから、17種のアミノ酸は和光純薬から購入した。17種のアミノ酸は、タンパク質を構成する20種の α -アミノ酸のうち、酸処理によって分解することが知られているアスパラギン、グルタミン、トリプトファン、システインを除く16種と β -アラニンである。次亜塩素酸ナトリウム溶液(ツルクロンTW)は、鶴見曹達から入手した。スワニー川NOM(SRNOM)、ノルディック貯水池NOM(NRNOM)、スワニー川フルボ酸(SRFA)、ノルディック水中フルボ酸(NRFA)およびポニー湖フルボ酸(PLFA)は、国際腐植物質学会(IHSS)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用いた。

トリクロロミン標準原液の作成方法は既報のとおりで

ある⁴⁾。すなわち、30°Cのウォーターバス中でpH 6.0の5 mMりん酸緩衝液に、攪拌しながら塩化アンモニウムにより作成したアンモニウム水溶液と次亜塩素酸ナトリウム溶液を1:3.15 mol/molとなるように加えることで作成した。標準原液中のトリクロロミン濃度は*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)¹⁶⁾で測定した。トリクロロミン標準原液は実験日ごとに作成した。

(2) 原水中のトリクロロミン生成能

2010年9月および2011年1月に、表流水を水源とする全国15浄水場(A~O浄水場)の原水を採取し、原水中の塩素処理によるトリクロロミン生成能について評価を行った。また、0.02~0.3 mg N/Lのアンモニウム水溶液中のトリクロロミン生成能についても検討した。

塩素処理によるトリクロロミンの生成能の測定条件は、上水試験方法を参考にした¹⁷⁾。塩素との反応時間は24時間とし、24時間後の遊離塩素濃度が 1.0 ± 0.2 mg Cl_2/L となるように設定した。対象試料のpHはpH 7.0(6 mMりん酸緩衝液)、水温は20°Cとした。また、同様の手順でpH 7.0の6 mMりん酸緩衝液について作成したものをブランクとし、対象試料とブランク中のトリクロロミン濃度の差をトリクロロミン生成能とした。ブランク中のトリクロロミン濃度は平均20 $\mu\text{g Cl}_2/\text{L}$ 程度であったが、実験日によっては定量下限値(15 $\mu\text{g Cl}_2/\text{L}$)未満の場合もあった。ただし、トリクロロミン濃度が定量下限値未満であった場合でも、常にトリクロロミンのピークが認められた。このため、このような場合には、トリクロロミン生成能を評価する際、ブランク中の濃度を0とするよりも、何らかの値を減ずるのが妥当であると考えられ、検量線を外挿してブランク中のトリクロロミン濃度を求めることとした(このときのブランク中の濃度:11~14 $\mu\text{g Cl}_2/\text{L}$)。この理由は、一定値(定量下限値やその半分の濃度等)を差し引くよりも、外挿であっても検出された値をブランク濃度として評価する方が適切であると判断したためである。なお、トリクロロミン生成能を対象水とブランクとの差で評価しているため、本研究では、トリクロロミン生成能としては、定量下限値である15 $\mu\text{g Cl}_2/\text{L}$ より小さい値の場合もあった。

(3) トリクロロミン生成能におよぼす共存物質の影響

アンモニアおよび含窒素有機化合物のうちトリクロロミン前駆物質として知られているグリシン⁹⁾をモデル前駆物質として採り上げ、塩素処理によるトリクロロミン生成能におよぼす有機物と臭化物イオンの共存影響について検討した。また、2012年2月に採取した、DおよびG浄水場の原水を用いて、臭化物イオンの共存影響につ

いて検討した。このとき、原水はガラス繊維ろ紙 (GF/F; Whatman) でろ過後に、実験に使用した。検討条件は、次の①～⑤のとおりである。①では5種のNOMを共存物質としたが、②、④では、そのうちの1種 (SRNOM) のみを用いて検討を行った。SRNOMを選定した理由は、SRの試料は、NRやPLに比べてこれまで様々な研究で使用されていること、FAはNOMの一部であるため、SRFAよりSRNOMの方が共存有機物の影響を評価する上で適切であると考えたためである。

- ①0.1 mg N/Lのアンモニウム水溶液、0.1 mg N/Lのグリシン水溶液に5種の1.0 mg C/LのNOM (SRNOM, NRNOM, SRFA, NRFA, PLFA) を添加
- ②0.1 mg N/Lのアンモニウム水溶液に0.5~2.0 mg C/LのSRNOMを添加
- ③0.05 mg N/Lのアンモニウム水溶液、0.1 mg N/Lのグリシン水溶液に20~200 µg/Lの臭化物イオンを添加
- ④0.1 mg N/Lアンモニウム水溶液、0.1 mg N/Lグリシン水溶液に1.0 mg C/LのSRNOMと20~200 µg/Lの臭化物イオンを添加
- ⑤D, G浄水場の原水に50, 200 µg/Lの臭化物イオンを添加

トリクロロアミンの生成能の評価条件は、前述した原水を対象とした場合と同様である。ただし、りん酸緩衝液の濃度は1 mMとした。

(4) トリクロロアミンの測定方法

含窒素有機化合物や環境水の塩素処理によるトリクロロアミンの生成を評価する場合、従来法 (DPD/FAS 滴定法, DPDを用いた吸光度法) では、有機クロロアミン類等による影響を受ける場合があるため、質量分析法等により精度が高い方法が必要であることが知られている¹⁵⁾。本研究では、トリクロロアミン濃度は、ヘッドスペースガスクロマトグラフ質量分析法 (HS-GC/MS法) により測定した¹⁵⁾。内部標準として1,1,2-トリクロロエタン-d₃ (Cambridge Isotope Laboratories) を添加した。GC/MSは6890N/5975C (Agilent Technologies) を、カラムはHP-IMS (0.25 mm×15 m, 膜厚0.25 µm; Agilent Technologies) を用い、SIM法により測定した。トリクロロアミンと内部標準の定量イオンは、それぞれ m/z 51, 100 であった。トリクロロアミンの定量下限値は15 µg Cl₂/Lであった。

(5) その他の項目の測定方法

遊離塩素濃度は、DPD/FAS 滴定法で測定した¹⁶⁾。全有機炭素濃度、溶存有機炭素濃度はTOC計 (TOC-V CPH; 島津製作所) により測定した。全窒素濃度、溶存窒素濃度はTN計 (TNM-1; 島津製作所) により測定した。硝酸態窒素および亜硝酸態窒素濃度はイオンクロマ

トグラフ (DX-500; ダイオネクス) により測定した。アンモニウム態窒素濃度はインドフェノール法¹⁷⁾により測定した。原水中の全有機態窒素濃度 (あるいは溶存有機態窒素濃度) は、全窒素濃度 (あるいは溶存窒素濃度) と硝酸態窒素、亜硝酸態窒素、アンモニウム態窒素濃度との差から算出した。臭化物イオン濃度は、イオンクロマトグラフタンデム質量分析計 (ICS-2000; ダイオネクス, API 3200 Q Trap; Applied Biosystems) によって測定した¹⁸⁾。

環境水中の含窒素有機化合物の代表的なグループの1つであり^{19),20)}、トリクロロアミンの前駆物質として知られているアミノ酸⁴⁶⁾について、原水中濃度の測定を行った。アミノ酸は、*o*-フタルアルデヒドによるポストカラム誘導体化高速液体クロマトグラフ蛍光光度法 (Prominence アミノ酸分析システム; 島津製作所) により測定した¹⁹⁾。塩酸による加水分解を行わなかった場合の結果を遊離アミノ酸、行った後の遊離アミノ酸を全アミノ酸 (遊離アミノ酸と結合アミノ酸 (ペプチドやタンパク質) の和) とした。遊離アミノ酸の測定では、試験管エバポレータにより、5倍濃縮を行った。

3. 結果および考察

(1) 原水中のトリクロロアミン生成能と一般項目との関係

図-1に、塩素処理による15浄水場のトリクロロアミン生成能を示す。2010年9月、2011年1月の原水中のトリクロロアミン生成能は、それぞれ17~140, 6~130 µg Cl₂/Lであった。トリクロロアミン前駆物質は、時期によらず全ての原水中に存在していること、原水によって大きく異なることがわかった。ただし、本研究の調査範囲では地域による違いまでは明らかにならなかった。

各浄水場の原水で、2010年9月と2011年1月のトリクロロアミン生成能を比較すると、同程度の場合も多かったが、9月の方が顕著に大きい場合 (A, B 浄水場等) や、1月の方が顕著に大きい場合 (F, G, I 浄水場等)

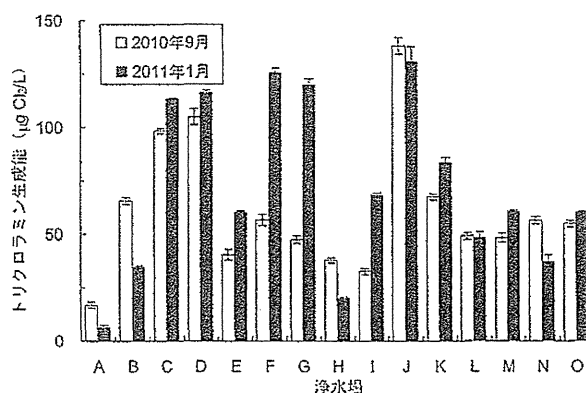


図-1 15浄水場の原水中のトリクロロアミン生成能 (反応時間, 24時間; 24時間後の遊離塩素濃度, 1.0±0.2 mg Cl₂/L; pH 7.0 (6 mMりん酸緩衝液); 20°C)

があった。トリクロラミン生成能の平均値はそれぞれ 61, 72 $\mu\text{g Cl}_2/\text{L}$, 中央値はそれぞれ 55, 61 $\mu\text{g Cl}_2/\text{L}$ であり, いずれも 1月の方が若干大きい値であった。しかし, ノンパラメトリック検定であるウィルコクソンの符号付順位和検定を行ったところ, 両者で有意な差は認められなかった ($P > 0.05$)。

図-2 に, 原水中の一般水質項目 (a) アンモニア態窒素濃度, (b) 全有機態窒素, (c) 遊離アミノ酸濃度, (d) 全アミノ酸濃度, (e) 全有機炭素濃度) とトリクロラミン生成能との関係を示す。定量下限値未満の場合は 0 とした。遊離アミノ酸濃度と全アミノ酸濃度は, 各アミノ酸の合計値である¹⁹⁾。このとき, 窒素濃度として示しているが, 窒素のうちアミノ基の窒素を対象とした。原水中のアンモニア態窒素とトリクロラミン生成能の間には, 関連性が認められた (図-2 (a), $R^2 = 0.69$)。このとき, 原水中のアンモニア態窒素濃度は, 9月調査では $< 0.02 \sim 0.27 \text{ mg N/L}$, 1月調査では $< 0.02 \sim 0.31 \text{ mg N/L}$ であった。ところで, 関西地域の表流水を対象とした場合に, 両者には関連性が認められなかったとの報告がある¹²⁾。これは, 本研究とは異なる傾向であったが, 試料数も異なること, 結果に関する情報にも限りがあったため, その理由については明確にはできなかった。ただし, 本研究でも, あるアンモニア態窒素濃度においては, トリクロラミン生成能にばらつきが認められ, その傾向は, アンモニア態窒素濃度が小さかった場合に顕著であった (例えば, 定量下限値未満 ($< 0.02 \text{ mg N/L}$) の場合)。これらの結果から, 原水中のアンモニア態窒素濃度が $< 0.02 \sim$ 約 0.3 mg N/L といった比較的広い範囲では, その濃度はトリクロラミン生成能と関連性があること, 特にアンモニア態窒素濃度が高い場合は, アンモニアはトリクロラミンの主要な前駆物質であることがわかった。一方, アンモニア態窒素濃度が低い場合, 他の前駆物質による寄与も無視できない可能性があると考えられた。

アンモニア態窒素濃度とトリクロラミン生成能には直線的な関連性は認められたが, 図-2 (a) からは, 上に凸の曲線でアンモニア態窒素濃度の増加にともなってトリクロラミン生成能の増加は緩やかになっている傾向が認められた。この傾向は, アンモニウム水溶液の場合でも同様であった (図-3)。また, 田中ら³⁾も, 同様の傾向を指摘をしている。この報告³⁾では, 塩素とアンモニアとの反応は, 式 (1) ~ 式 (3) の経路でトリクロラミンが生成するが, ジクロラミンは, 式 (4), 式 (5) の

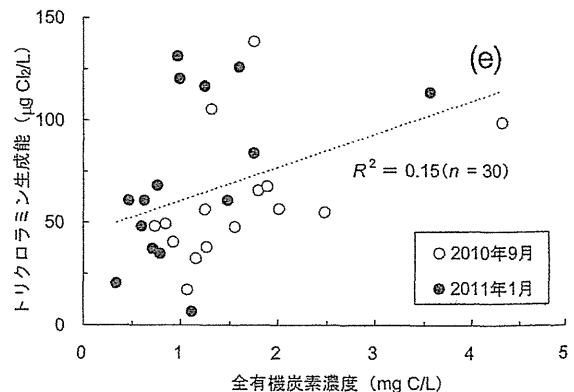
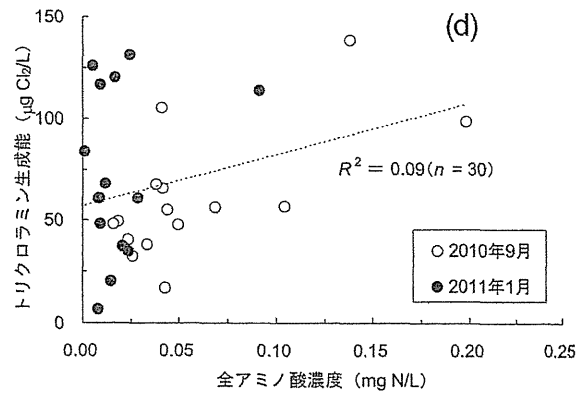
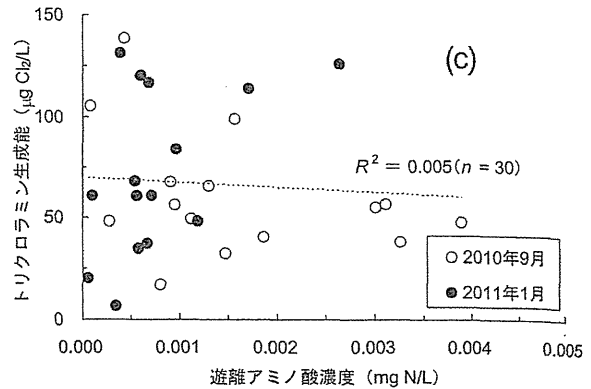
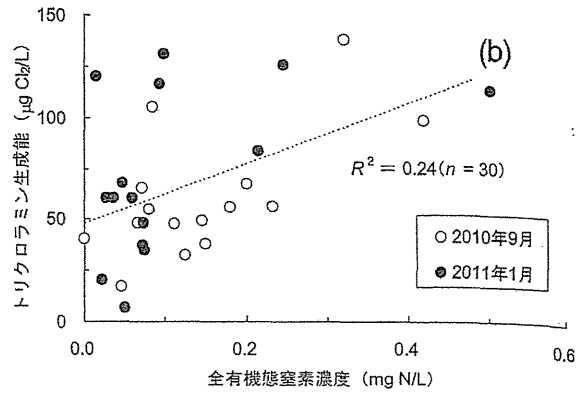
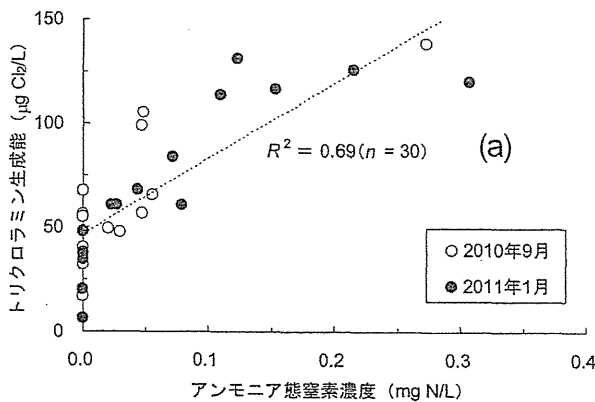


図-2 原水中の (a) アンモニア態窒素濃度, (b) 全有機態窒素, (c) 遊離アミノ酸濃度¹⁹⁾, (d) 全アミノ酸濃度¹⁹⁾, (e) 全有機炭素濃度とトリクロラミン生成能との関係 (反応時間, 24 時間; 24 時間後の遊離塩素濃度, $1.0 \pm 0.2 \text{ mg Cl}_2/\text{L}$; pH 7.0 (6mM リン酸緩衝液); 20°C)