

3 結果および考察

3.1 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、保存溶液や試薬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、本研究での検出範囲では、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 5.3%~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

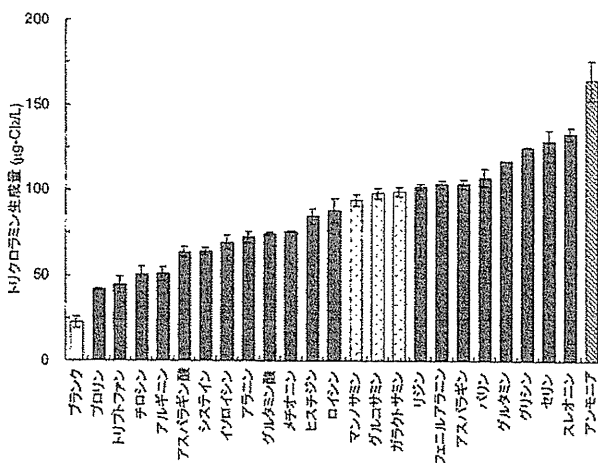


図-1 対象物質の塩素処理後のトリクロロアミン生成量 (対象物質濃度、5 μM ; 反応時間、24 時間; 24 時間後の遊離塩素濃度、 $1.0 \pm 0.2 \text{ mg-Cl}_2/\text{L}$; pH 7.0 (1 mM りん酸緩衝液); 20°C)

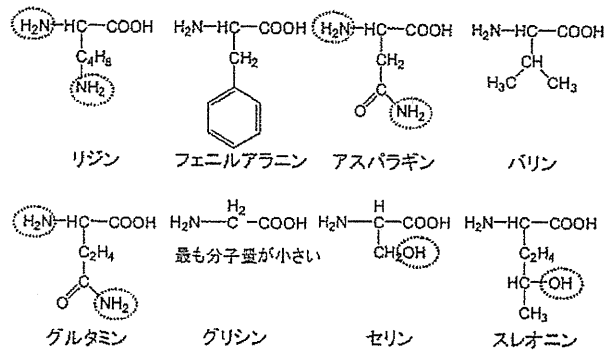


図-2 トリクロロアミンの生成量が大きかったアミノ酸

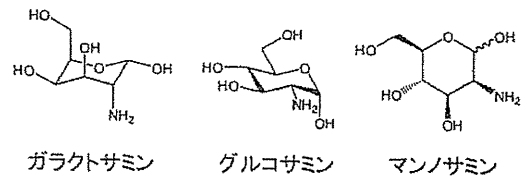


図-3 対象物質としたアミノ糖

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ですが、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ア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ア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ア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)。

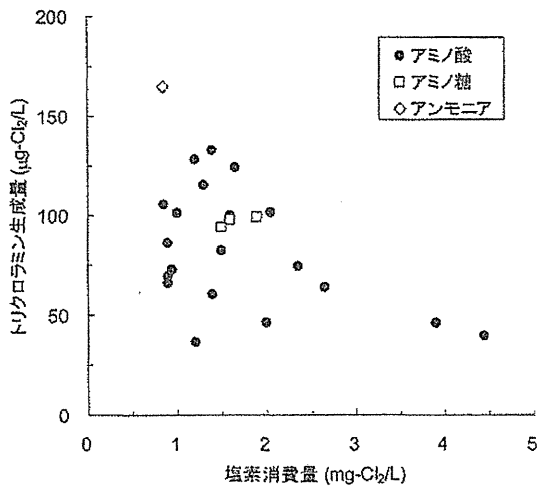


図4 対象物質の塩素消費量とトリクロロアミン生成量との関係(対象物質濃度, 5 μM ; 反応時間, 24時間; 24時間後の遊離塩素濃度, $1.0 \pm 0.2 \text{ mg-Cl}_2/\text{L}$; pH 7.0 (1 mM)りん酸緩衝液); 20°C)

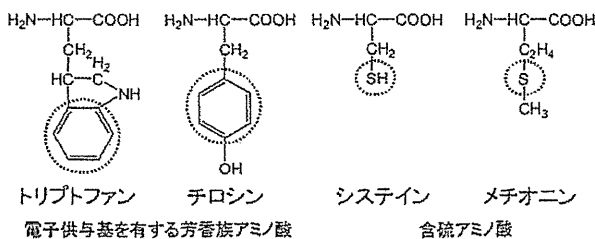


図5 塩素消費量が大きかったアミノ酸

(3) アミノ酸、アミノ糖のトリクロロア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、トリクロロア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アミン変換率を用い、それぞれのアミノ酸のトリクロロア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中の図から読み取った推定値である。また、トリクロロアミン変換率は、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%でトリクロロアミン前駆物質と

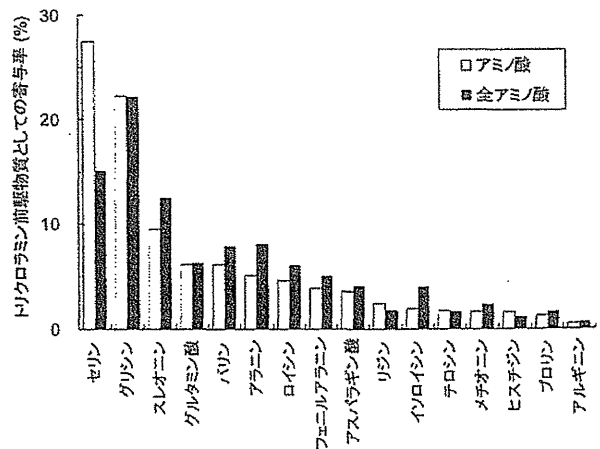


図-6 原水中のアミノ酸のトリクロロアミン前駆物質としてのアミノ酸全体に対する寄与率(原水中のアミノ酸、全アミノ酸濃度は文献値¹²⁾を使用)

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23 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。

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/lorikumi-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強度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つとしてトリクロラミンが提案されており、無機のア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、有機クロラミン、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⁶⁾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⁷⁾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アミン生成量(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⁹⁾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生化学用を用いた。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 $\text{mg-Cl}_2/\text{L}$ 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(Phc)、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-Phc-Phc-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-Phc-OH、H-Phc-Leu-OH、H-Ala-Phc-OH、H-Phc-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 Phc、0.2 μ M Ala、0.1 μ M Leu+0.1 μ M Phc、0.1 μ M Phc+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 Phc、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 $\text{mg-Cl}_2/\text{L}$ になるための注入塩素濃度(a) $\text{mg-Cl}_2/\text{L}$ を算出し、(a-1) $\text{mg-Cl}_2/\text{L}$ 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、LCMS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(Phc)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-Phc-Phc-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も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数回攪拌した。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も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/活性炭後の水を採取した。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, BYELA)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¹⁰⁾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Elk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¹²⁾。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(イソクフ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クエン酸リチウム(pH2.6) (7%メチルセロソルブを含む)
	B液	0.30 Nクエン酸リチウム 0.20 Mほう酸(pH10.0)
緩衝液	C液	0.20 M水酸化リチウム
		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 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 $\sigma = 0.153$)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と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、95%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給水で確認されている¹³⁾。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⁹⁾より α -アミノ酸の塩素処理によるトリクロロ

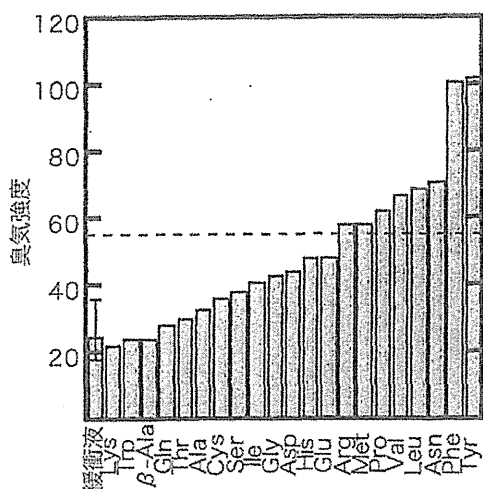


図-1 遊離アミノ酸の塩素処理後の臭気強度
(エラーバーは標準偏差, 点線はカルキ臭原因物質前駆体の判断基準である臭気強度55)

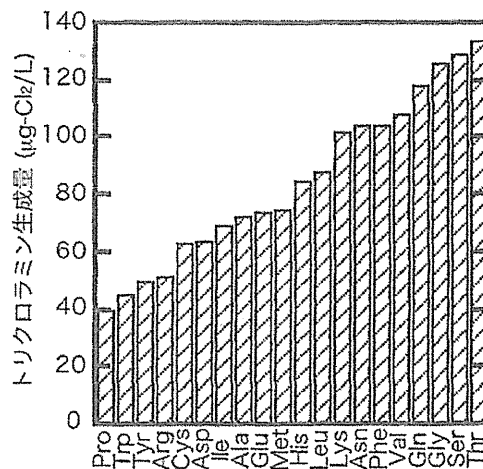


図-2 トリクロロアミン生成量

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 ± 0.2 mg-Cl₂/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ロアミンと考えられる。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で高くなく, 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。

c) 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

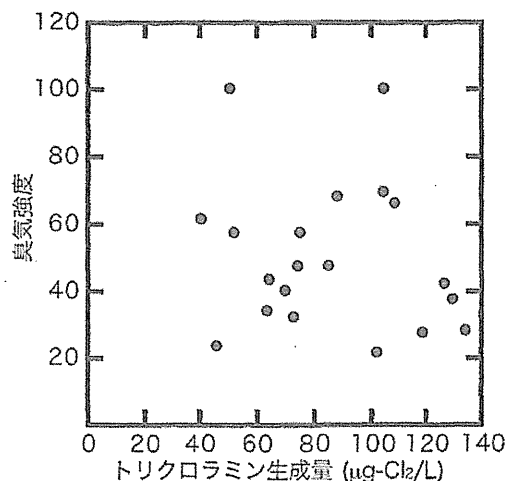


図-3 トリクロロアミン生成量と臭気強度

た。フェニルアラニンは塩素との反応により, ClN<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, ClN>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¹⁰⁾。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 μg/Lに比べて3 μg/Lと低い¹⁰⁾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

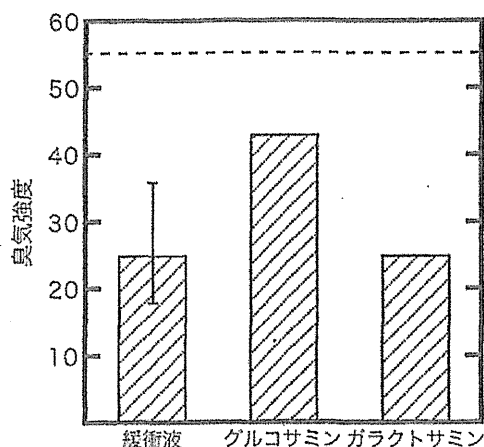


図4 アミノ糖類の塩素処理後の臭気強度
(エラーバーは標準偏差, 点線はカルキ臭原因物質前駆体の判断基準である臭気強度55)

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⁹⁾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。どのジペプチドを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

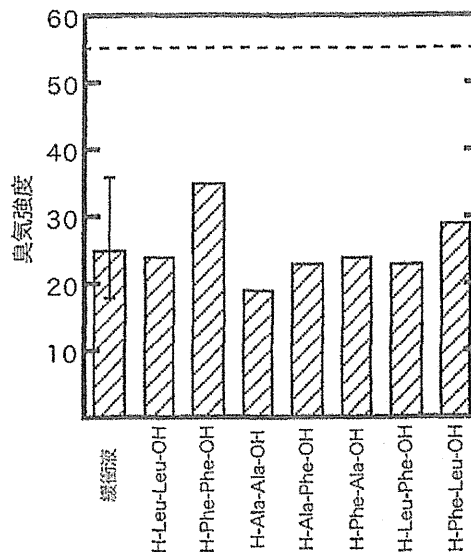


図5 ジペプチドの塩素処理後の臭気強度
(エラーバーは標準偏差, 点線はカルキ臭原因物質前駆体の判断基準である臭気強度55)

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

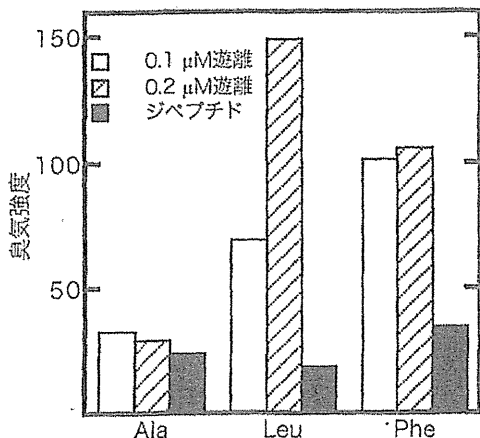


図-6 同じ遊離アミノ酸で構成されるジペプチドの塩素処理後の臭気強度

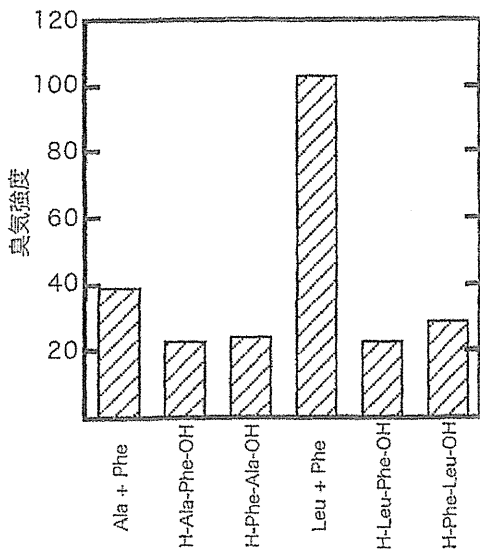


図-7 異なる遊離アミノ酸で構成されるジペプチドの塩素処理後の臭気強度

塩素処理副生成物のカルキ臭への寄与は小さいと考えられる。

c) 遊離アミノ酸との比較

同じ遊離アミノ酸で構成されるジペプチドとその遊離アミノ酸の塩素処理後の臭気強度を図-6 に示す。アラニンについては濃度を2倍しても臭気強度は低いままであり、カルキ臭への寄与は小さいと考えられる。また、ロイシンについては濃度が0.2 μMの場合、0.1 μMと比べて塩素処理後の臭気強度が2倍以上になり、臭気強度が非常に高いことから、カルキ臭原因物質前駆体として重要であると考えられる。フェニルアラニンについても、0.1 μM、0.2 μMのどちらの場合も、臭気強度が高いこと

から、カルキ臭原因物質前駆体として重要である。フェニルアラニンは0.1 μMと0.2 μMであまり差が見られなかったが、この原因として異臭味物質の濃度と臭気強度が一概に比例関係にあるとはいえないことやパネルの違いが考えられる。アラニンやロイシン同士で構成されるジペプチドについてはリン酸緩衝液の塩素処理後の臭気強度25よりも低く、カルキ臭への寄与がないと考えられる。

異なる遊離アミノ酸で構成されるジペプチドとその遊離アミノ酸の塩素処理後の臭気強度を図-7 に示す。ジペプチドの塩素処理後の臭気強度は、異なる遊離アミノ酸で混和された溶液よりも低い値となった。このことからジペプチドは遊離アミノ酸よりカルキ臭生成能が低いと考えられる。また、アラニンとフェニルアラニンが混和された溶液の塩素処理後の臭気強度が、フェニルアラニンが混和されているのにも関わらず高い値にならなかった。パネルから刺激臭の後に、フェニルアラニンに塩素を加えたときに発する臭いがすと報告されたことから、臭いのマスキング効果があったと考えられる。

環境水中ではペプチドなどの結合アミノ酸が遊離アミノ酸に比べて圧倒的に多いが、浄水処理において除去されるのが結合アミノ酸である³⁾ことを考慮すると、遊離アミノ酸のほうがカルキ臭原因物質前駆体として重要であると示唆された。

(5) 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

a) オゾン処理にともなうカルキ臭生成能の変化

対象とした遊離アミノ酸とジペプチドに、塩素処理をする前にオゾン処理を行っていない場合とオゾン処理を行った場合の臭気強度を図-8 に示す。遊離アミノ酸については、ロイシンとフェニルアラニンのどちらもオゾ

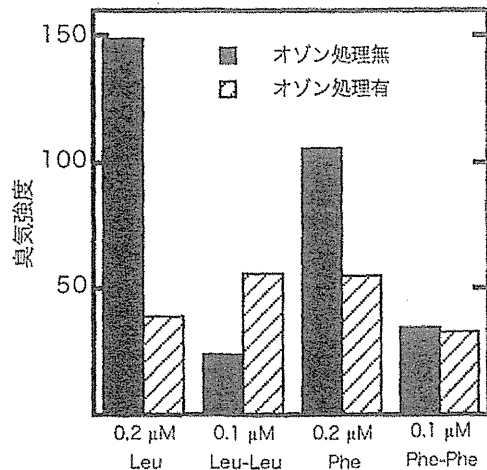


図-8 オゾン処理による臭気強度の変化

表-5 オゾン処理による変化

溶液	処理前濃度 (μM)	処理後濃度 (μM)
Leu	10	4.08
Leu-Leu	10	1.87
Phe	10	0.06
Phe-Phe	10	0.51

ン処理を行うことで塩素処理後の臭気強度に大幅な減少が見られた。また、フェニルアラニン同士で構成されるジペプチドはオゾン処理を行っても塩素処理後の臭気強度に変化が見られず低い値のままであった。しかし、ロイシンで構成されるジペプチドはオゾン処理を行うことで、塩素処理後の臭気強度が増加した。このことからオゾン処理を行うことで、物質によっては臭気強度が増加する可能性が示された。

b) オゾン処理にともなう遊離アミノ酸とジペプチドの変化

遊離アミノ酸とジペプチドのオゾン処理による残存量を表-5 に示す。遊離アミノ酸とジペプチドのどちらも大幅な減少が確認された。アミノ基とオゾンの反応性が高い¹⁸⁾ため減少したと考えられる。ロイシンよりもフェニルアラニンの減少量が多いことをふまえると、アミノ基だけでなく芳香環とも反応したと考えられる。ロイシンについては、遊離アミノ酸よりもジペプチドのほうが大きく減少しており、アミノ基が反応しただけでなくペプチド結合が開裂した可能性がある。

遊離アミノ酸については、オゾン処理によりアミノ基が反応し、塩素処理による異臭味物質の生成が減少したと考えられる。ジペプチドについては、ロイシンはオゾン処理により大きく減少し臭気強度が増加したことから、オゾン処理により異臭味物質を生成する前駆体に変化したことを示している。

(6) 遊離アミノ酸がカルキ臭に及ぼす影響の推定

遊離アミノ酸のカルキ臭への寄与を試算するために、高度浄水処理を行っているA浄水場の塩素処理前つまりオゾン/活性炭後の水を採取し、遊離アミノ酸を測定した。また、その結果と合わせて、米国の16カ所の浄水場の流入水の遊離アミノ酸濃度の平均⁹⁾ (以下Dotson)、コロラド川から取水している浄水場の流入水の遊離アミノ酸濃度¹⁰⁾ (以下Chin)、A浄水場の塩素処理前の水の遊離アミノ酸濃度¹⁹⁾ (以下石川)を表-6 に示す。

臭気強度と表-6 の結果を用いて遊離アミノ酸とペプチド由来の臭気強度を試算した。結合アミノ酸は、臭気強度の高い遊離アミノ酸で構成されたジペプチドでさえ塩素処理後の臭気強度が低い値であったため、カルキ臭

表-6 遊離アミノ酸検出濃度

遊離アミノ酸	実験値	Dotson	Chin	石川
	O ₃ /GAC	流入水	流入水	O ₃ /GAC
グリシン	0.007	0.0070	0.031	-
アラニン	0.003	0.0035	0.049	0.03
バリン	-	0.0025	0.007	-
ロイシン	-	0.0025	0.006	0.04
イソロイシン	-	0.0015	0.005	-
メチオニン	-	0.0010	0.012	0.05
セリン	0.012	0.0085	0.049	-
トレオニン	-	0.0025	0.019	-
アスパラギン酸	-	0.0025	0.010	0.07
グルタミン酸	-	0.0035	-	-
プロリン	0.007	0.0025	0.074	-
フェニルアラニン	-	0.0020	0.004	0.08
チロシン	-	0.0025	0.010	-
リシン	-	0.0025	0.002	-
ヒスチジン	0.004	0.0030	0.005	-
アルギニン	-	0.0025	0.048	-
合計	0.033	0.0500	0.332	0.27

単位 (μM)

への寄与は無視できると仮定した。また、混合物の臭気強度については異なる物質間の相乗効果やマスキング効果も考えられるが、定量的な評価の見解がないため、ここでは相加的であると仮定した。すなわち複数の異なる物質が共存する場合の臭気強度は、(各遊離アミノ酸の塩素処理後の臭気強度・リン酸緩衝液の塩素処理後の臭気強度25) × (各遊離アミノ酸の検出濃度 (μM) / 0.1 (μM)) + (リン酸緩衝液の塩素処理後の臭気強度25)により求めた。それぞれ試算値は、今回測定したアミノ酸濃度(表-6 中の実験値)からの推定値で32, Dotsonで38, Chinで109, 石川で136であった。

遊離アミノ酸の検出濃度は採水日や場所、浄水処理過程において異なり、その結果カルキ臭の試算値にも幅があった。これらの試算値のうち、リン酸緩衝液の塩素処理後の臭気強度25を引いた遊離アミノ酸由来のカルキ臭の強度だけでも十分大きい値となる場合があり、遊離アミノ酸がカルキ臭に与える影響は大きいと推定された。また異なる物質の臭気強度は相加的であると仮定したが、マスキング効果も考えられ、複数物質が共存するときの臭気については今後の課題である。また、遊離アミノ酸の濃度が低い場合もあり、今後アンモニアなどの遊離アミノ酸以外のカルキ臭の寄与も検討する必要がある。

4. まとめ

以下に得られた知見をまとめる。

- (1) 遊離アミノ酸や遊離アミノ糖類についてカルキ臭生成能の検討を行った結果、個々物質で大きく異なり、チロシン、フェニルアラニン、アスパラギン、ロイシン、バリン、プロリン、メチオニン、アルギニンのカルキ臭生成能が高いことが示された。
- (2) ジペプチドは遊離アミノ酸に比べて臭気強度が大きく減少した。また、原水では結合アミノ酸の方が高濃度で検出されるが、浄水プロセス中での存在濃度比を考慮すると、結合アミノ酸よりも遊離アミノ酸のほうがカルキ臭原因物質前駆体として重要であると示唆された。
- (3) オゾン処理を行うことで遊離アミノ酸については塩素処理後に大幅に臭気強度が減少することが確認された。ジペプチドについては、ロイシンの塩素処理後の臭気強度が増加した。LCMSによるアミノ酸分析により、オゾン処理を行うことで遊離アミノ酸とジペプチドのどちらも減少したことから、遊離アミノ酸はカルキ臭原因物質前駆体から変化することが、ジペプチドについてはカルキ臭原因物質前駆体へと変化しうることが示された。
- (4) それぞれの遊離アミノ酸由来の臭気強度と検出濃度から、遊離アミノ酸由来のカルキ臭の試算値を求めると、非常に大きくなる場合もあることがわかった。

謝辞：本研究は、厚生労働科学研究費補助金地域健康管理研究事業「水道水異臭被害に及ぼす原因物質の同定・評価および低減化技術に関する研究」の一部として行った。

参考文献

- 1) 厚生労働省：水道法施行規則第十七条、厚生労働省令第一七五号、2008。
- 2) 伊藤慎彦、城征司、平山修久、越後信哉、大河内由美子：水道水に対する満足感の因果モデル構築と満足感向上策に関する考察、水道協会雑誌、Vol. 76, No. 4, pp.25-37, 2007。
- 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) Focese, K. L., Wolanski, A. and Huxley, 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., Brossillon, 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) 伊藤慎彦、越後信哉：水の消毒副生成物、技報堂出版、2008。
- 7) 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。
- 8) 日本オゾン協会：オゾンハンドブック、サンヨー書房、2004。
- 9) 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ミン生成特性、環境工学研究論文集、2010. (in press)
- 10) 柳橋泰生、権大維、伊藤慎彦、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。
- 11) Andrew, D. E., Lenore, S. C., Eugene, W. R. and Arnold, E. G.: Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 21st ed., *APHA, AWWA, and WEF*, 2005。
- 12) 豊田文一、北村武、高木貞敬：嗅覚障害-その測定と治療、株式会社医学書院、1978。
- 13) Brossillon, S., Lemasle, M., Renault, E., Tozza, D., Helm, V. and Laplanche, A.: Analysis and occurrence of odorous disinfection by-products from chlorination of amino acids in three different drinking water treatment plants and corresponding distribution networks, *Chemosphere*, Vol. 77, No. 8, pp. 1035-1042, 2009。
- 14) Conyers, B. and Scully, F. E. Jr.: *N*-Chloroaldehydes. 3. Chlorination of phenylalanine in Model Solutions and in a Wastewater, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 27, pp. 261-266, 1993。
- 15) Suffet, I. H., Khiani, D. and Bruchet, A.: The drinking water taste and odor wheel for the millennium: beyond geosmin and 2-methylisoborneol, *Water Sci. Technol.*, Vol. 40, No. 6, pp. 1-13, 1999。
- 16) Young, F. W., Horth, H., Crane, R., Ogden, T. and Amott, M.: Taste and odour threshold concentrations of potential potable water contaminants, *Water Res.*, Vol. 30, No. 2, pp. 331-340, 1996。
- 17) Ganasi, C., Degens, E. T. and Mopper, K.: The free amino acid composition of seawater obtained without desalting and preconcentration: *Mar. Chem.*, Vol. 8, pp. 71-83, 1979。
- 18) Russell Chinn and Sylvia E. Barrett: Occurrence of amino acids in two drinking water sources, *American Chemical Society*, pp. 97-108, 1999。
- 19) 石川卓：浄水中に同化可能有機炭素を基質とする微生物再増殖に対して残留塩素濃度低減が与える影響、京都大学大学院工学研究科修士論文、2009。

(2010. 5. 21 受付)

Chlorinous Odor Formation Potential from Dissolved Organic Nitrogen Compounds

Yusuke HISAMOTO¹, Shinya ECHIGO^{1,2}, Sadahiko ITOH^{1,2}, Yumiko OHKOUCHI^{1,2}
and Koji KOSAKA³

¹Dept. of Environmental Engineering, Graduate School of Engineering, Kyoto University

²Graduate School of Global Environmental Studies, Kyoto University

³Dept. of Water Supply Engineering, National Institute of Public Health

Chlorination is widely used for water disinfection in Japan, but people complain about chlorinous odor of drinking water. Also, substances responsible for chlorinous odor, their precursors and their formation mechanism are still unknown. In this study, individual organic nitrogen compounds were chlorinated and their odor strengths were evaluated. In addition, the effect of ozonation on chlorinous odor was investigated. Chlorinous odor formation potentials of several amino acids were high and those of dipeptides were low. Ozonation could reduce chlorinous odor from free amino acids, but could increase chlorinous odor from dipeptides. Estimation of the contribution of free amino acids to chlorinous odor based on their actual concentration and their odor strengths obtained in this study showed that free amino acids were important precursors of chlorinous odor.

(3) 水道原水中のアミノ酸の存在実態

久本 祐資^{1*}・中村 怜奈²・小坂 浩司³・越後 信哉⁴・大河内 由美子⁴・
浅見 真理³・伊藤 禎彦⁴

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横浜市水道局 (〒240-0045 横浜市保土ヶ谷区川島町522)

³国立保健医療科学院生活環境研究部 (〒351-0197 埼玉県和光市南2丁目3-6)

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

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

アミノ酸は塩素処理によりトリハロメタンやハロ酢酸, トリクロロミン等を生成する。またアミノ酸は残留塩素濃度の維持や微生物再増殖の抑制等の観点からも, 水質管理上重要とされている。そこで本研究では, 全国15カ所の浄水場原水について, 2010年秋季(9,10月)と2011年冬季(1月)に遊離アミノ酸と総アミノ酸の濃度に関する実態調査を行った。その結果, 遊離アミノ酸と総アミノ酸の平均濃度は, 秋季がそれぞれ0.106 μM , 4.01 μM であり, 冬季がそれぞれ0.056 μM , 1.36 μM であった。検出された主な遊離アミノ酸はグリシン, セリン, アラニンであり, 総アミノ酸ではこれらに加えて, アスパラギン酸, グルタミン酸が高頻度で検出された。

Key Words : free amino acids, total amino acids, total organic carbon, total organic nitrogen

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。しかし, 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化学的安全性や快適性を低下させているのも事実である。

溶存有機物を構成する化合物のうち, 重要と考えられる物質群がアミノ酸である。アミノ酸は原水中に広く存在し, 浄水処理プロセス中にも残存する¹²⁾。アミノ酸は塩素処理により, 水道水質基準で規制されているトリハロメタンやハロ酢酸など, 毒性のある消毒副生成物に変換される³⁾。またアミノ酸と塩素の反応により, カルキ臭原因物質といわれているトリクロロミンが生成される⁴⁾。さらに, 特定の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⁴⁾。あわせて, 遊離アミノ酸のカルキ臭生成能が他の含窒素化合物に比べて高いと報告されている⁷⁾。

カルキ臭や消毒副生成物といった, 化学的な観点に加え, アミノ酸は塩素消費量が高く, 生物分解性有機炭素の中でも生物分解性が特に高いことから, 残留塩素濃度の維持や微生物再増殖の抑制の観点からも重要とされて

いる⁹⁾。

このように, 水道水質管理上アミノ酸に対する関心は高まっており^{23,9)}, 海外では水道における存在実態について調査が行われている^{12,10,11)}。世界各地の川や湖でのアミノ酸濃度については調査事例があり, 特にDotson²⁾は米国16浄水場原水のアミノ酸濃度や処理プロセスにおける挙動について詳細に調査している。しかし, 国内の水道におけるアミノ酸の実態についての報告は極めて限定的であり, また国内の河川は国外と比べて親水性化合物の比率が高いなど水質が異なり, 国外の報告とは異なる可能性がある。そこで本研究では, 水道原水中のアミノ酸の存在量の把握を目的に全国規模の実態調査を行った。具体的には, 全国15カ所の浄水場原水について, 2010年秋季と2011年冬季に, 17種の遊離アミノ酸と総アミノ酸の濃度に関する実態調査を行った。

2. 実験方法

(1) 対象物質と試薬

調査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(表-1)。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、シスチンに変換され、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/L/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はすべてMILLIPORE社製のMilli-Q Academic A10で精製した超純水を用いた。

(2) 調査方法と分析方法

全国15カ所の浄水場原水について2010年秋季(9,10月)、2011年冬季(1月)に1回ずつサンプリングを行い、遊離アミノ酸と総アミノ酸を測定した。浄水場原水は塩素等の浄水薬品添加前の流入水であり、着水井前後でサンプリングを行った。また浄水場の水源、水源の特徴を表-2に示す。遊離アミノ酸とは他の化合物と結合していないアミノ酸を指し、総アミノ酸とは遊離アミノ酸に加えてペプチド結合やタンパク質等のアミノ酸同士で結合したものや腐食物質等の他の物質と結合したものを構成しているアミノ酸の合計を指す。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℃にて、5倍に濃縮した。総アミノ酸については、前処理として6N塩酸で20時間、110℃で加水分解を行い、構成する遊離アミノ酸として測定を行った¹²⁾。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、 α -フタルアルデヒドによるポストカラム誘導体化後、蛍光検出器(Prominence RF-10A_{XL}, 島津製作所)によって行った(表-3)。また、試料とアミノ酸標準液のアミノ酸を同条件で測定

表-1 対象としたアミノ酸

対象物質	略号	分子量	特徴
グリシン	Gly	75.1	最も単純な構造
アラニン	Ala	89.1	側鎖にアルキル基
バリン	Val	117.2	側鎖にアルキル基
ロイシン	Leu	131.2	側鎖にアルキル基
イソロイシン	Ile	131.2	側鎖にアルキル基
メチオニン	Met	149.2	硫黄原子をもつ
セリン	Ser	105.1	側鎖にヒドロキシ基
トレオニン	Thr	119.1	側鎖にヒドロキシ基
アスパラギン酸	Asp	133.1	酸性アミノ酸
グルタミン酸	Glu	147.1	酸性アミノ酸
プロリン	Pro	115.1	環状第2級アミノ酸
フェニルアラニン	Phe	165.2	芳香族アミノ酸
チロシン	Tyr	181.2	芳香族アミノ酸
リシン	Lys	146.2	塩基性アミノ酸
ヒスチジン	His	155.2	塩基性アミノ酸
アルギニン	Arg	174.2	塩基性アミノ酸
β -アラニン	β -Ala	89.1	β -アミノ酸

できるように、つまり試料をアミノ酸標準液と同じpH 2.2で分析するため、25 mol/L/Lクエン酸リチウム緩衝液(pH 2.1)を調製し、試料0.9 mLに対して0.1 mL添加した。遊離アミノ酸の定量下限値は、秋季の調査ではグリシン、セリン、フェニルアラニン、 β -アラニンが0.03 μ M、それ以外の遊離アミノ酸が0.05 μ Mであった。冬季の調査

表-2 浄水場原水の特徴

コード	水源	水源の特徴
A	ダム	河川上流のダムから用水
B	河川	流域が水田及び住宅地帯、富栄養化湖沼からの流入
C	河川、ダム	地質特性(石灰岩)に由来して総硬度が高い
D	湖	富栄養化、人口増加に伴う水質汚濁
E	河川	河口部の停滞流や上流のダムによる藻類の発生
F	河川	集水域が大きく上流の影響を受けやすい
G	ダム	流域が国有林地帯
H	河川	上流にあり比較的澄浄で水量に恵まれている
I	河川	富栄養化、農業、生活排水の流入
J	河川	流域が日本有数の穀倉地帯、取水地点が最下流
K	ダム	多目的ダム、富栄養化
L	河川	流域が都市圏
M	河川	流域の水質保全により比較的良好的な水質
N	河川	流域に工場地帯が数カ所あり
O	河川	住宅や工場地帯が少なく人為的要因は少ない

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クエン酸リチウム(pH2.6) (7%メチルセロソルブを含む)
	B液	0.30 Nクエン酸リチウム 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	0.08% α -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% N-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		
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℃	
測定時間	163 min	

ではサンプル注入量を10 μ Lから20 μ Lに変更したところ、グリシン、セリン、フェニルアラニン、 β -アラニン、ヒスチジンが0.02 μ M、プロリンが0.05 μ M、それ以外の遊離アミノ酸が0.03 μ Mとなった。定量下限値はノイズに対するシグナル比を3-4として求めた。全有機炭素(TOC)の測定にはTOC計(TOC-V CPH, 島津製作所)を用いた。全有機窒素(TON)については全窒素(TN)と硝酸イオン、亜硝酸イオンおよびアンモニアの合計との差により求めた。全窒素にはTN計(TNM-1, 島津製作所)、硝酸イオンと亜硝酸イオンはイオンクロマトグラフィー(DX500, ダイオネクス)、アンモニアはインドフェノール法により測定した。

(3) 塩素消費量、カルキ臭生成能への寄与率の推定方法

本調査に基づき、原水中のアミノ酸に由来する塩素消費量やカルキ臭生成能を推定した。さらに原水の塩素消費量については実際に測定した値を、原水のカルキ臭生成能については文献値を、それぞれのアミノ酸に由来する推定値と比較した。推定方法は、(各アミノ酸の単位濃度あたりの塩素消費量またはカルキ臭生成能) \times (各アミノ酸濃度)の合計である。各アミノ酸の単位濃度あたりの塩素消費量については小坂ら¹³⁾、カルキ臭生成能については久本ら⁷⁾の値を用いた。塩素消費量とは、反応時間24時間、24時間後の遊離残留塩素濃度1 mg-Cl₂/Lでの塩素注入率と遊離残留塩素濃度の差であり¹³⁾、カルキ臭生成能とは、反応時間24時間、24時間後の遊離残留塩素濃度1 mg-Cl₂/L、pH 7.0でのカルキ臭生成量(臭気強度)である⁷⁾。

3. 実験結果と考察

(1) 遊離アミノ酸と総アミノ酸の濃度

秋季調査時の各浄水場原水の遊離アミノ酸、総アミノ酸の濃度をそれぞれ図-1、図-2に示す。遊離アミノ酸、総アミノ酸の濃度はそれぞれ0.006-0.240 μ M、1.17-13.55 μ Mの範囲であり、平均濃度はそれぞれ0.106 μ M、4.01 μ Mであった。また遊離アミノ酸と総アミノ酸の濃度に関係はなかった(相関係数: 0.02, $n=15$ のとき $r_{0.05}=0.514$)。

次に、冬季調査時の各浄水場原水の遊離アミノ酸、総アミノ酸の濃度を図-3、図-4に示す。遊離アミノ酸、総アミノ酸の濃度はそれぞれ0.004-0.180 μ M、0.10-6.54 μ Mの範囲であり、平均濃度はそれぞれ0.056 μ M、1.36 μ Mであった。また秋季と同様、遊離アミノ酸と総アミノ酸の濃度に関係は見られなかった(相関係数: 0.29)。理由として、タンパク質が分解するにしても滞留時間が水源により異なることや人為起源の差などが考えられる。

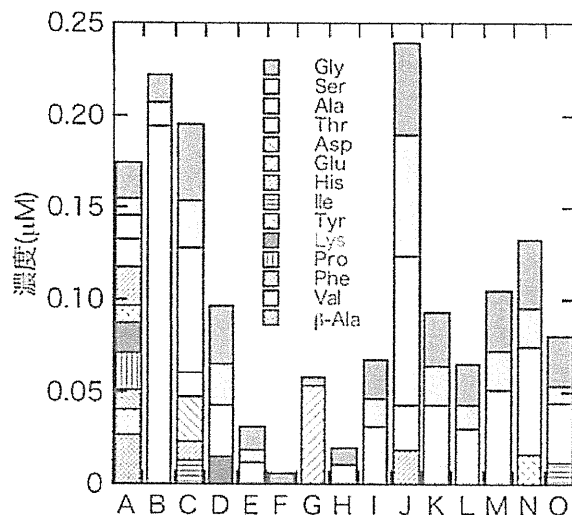


図-1 遊離アミノ酸濃度(秋季)

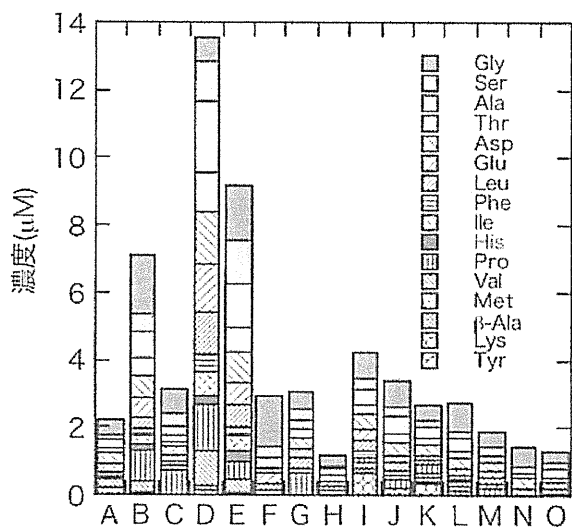


図-2 総アミノ酸濃度(秋季)

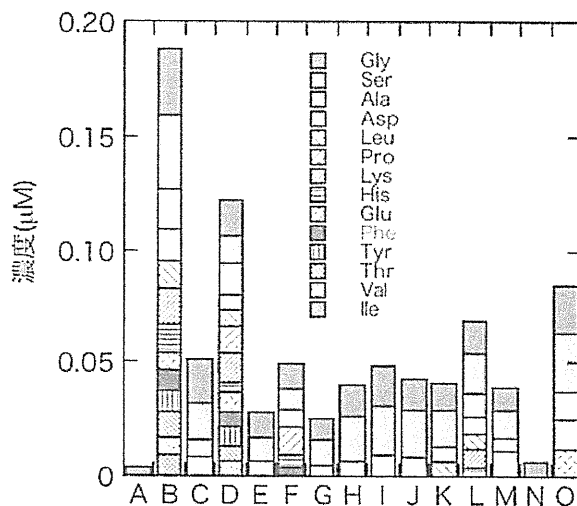


図-3 遊離アミノ酸濃度(冬季)

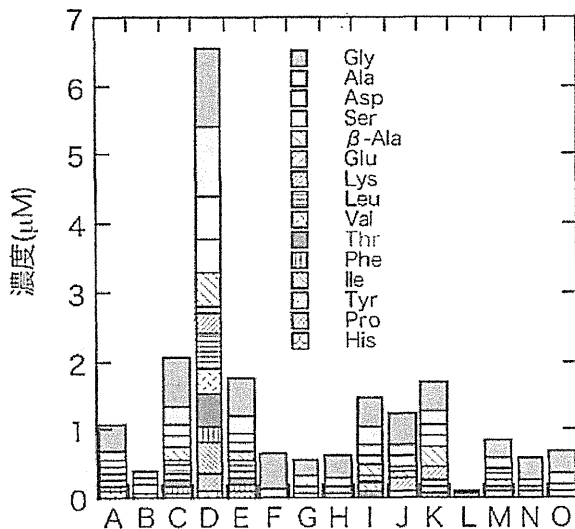


図4 総アミノ酸濃度(冬季)

米国16浄水場原水では遊離アミノ酸と総アミノ酸の平均濃度は0.0377 μM, 2.3 μM, レナ川ではそれぞれ0.06 μM, 3.5 μM と報告されており²¹⁾, 本研究の方が秋季では高い値となった. また冬季に比べて, 秋季の方が遊離アミノ酸, 総アミノ酸のどちらも高濃度で検出された. アミノ酸の一つの起源として藻類の活動があげられ¹⁾, 水温の影響を受けたと考えられる. 各浄水場の秋季と冬季で総アミノ酸濃度の相関を見たところ, ある程度の相関が見られた(相関係数: 0.79, スピアマン順位相関係数 r_s : 0.42, $n=15$ のとき $r_{0.05}=0.514$, $r_{0.005}=0.521$). D浄水場原水では秋季と冬季ともに非常に高濃度の総アミノ酸が検出され, 湖が水源であった. また上流のダムでの藻類の発生が原水に悪影響を及ぼしていると考えられるE浄水場原水では総アミノ酸濃度が高い傾向にあった. さらに秋季では, 富栄養化湖沼から流入している河川を原水としているB浄水場でも総アミノ酸濃度が高く, 藻類の活性が総アミノ酸濃度に影響を与えていると推定された.

(2) 各アミノ酸の割合

a) 遊離アミノ酸

グリシン, セリン, アラニンが遊離アミノ酸全体に占める割合を, 秋季については図-5, 冬季については図-6 に示す. 秋季については, グリシン, セリン, アラニン, が遊離アミノ酸濃度全体に占める割合はそれぞれ平均で 31.9%, 31.3%, 13.7%, また合計では76.9%となり, 非常に高い値を示した. この3つのアミノ酸は11浄水場以上で検出されたが, 他のアミノ酸は4浄水場以下でしか検出されなかった. 冬季についても同様の傾向で, グリシン, セリン, アラニンが遊離アミノ酸濃度全体に占める割合はそれぞれ平均で37.9%, 28.3%, 14.1%, また合計では80.3%となり非常に高い値を示した. またアスパラギン酸が6浄水場で検出され平均5.5%を示したが, 秋季

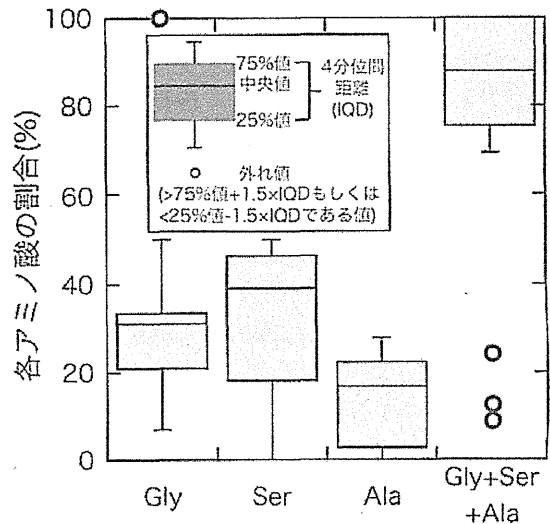


図5 遊離アミノ酸における各アミノ酸の割合(秋季)

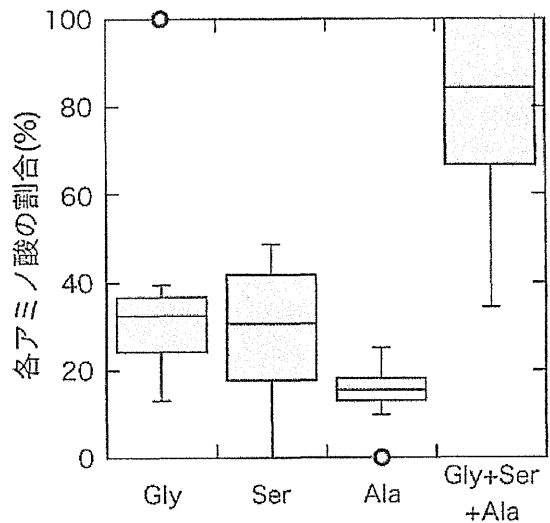


図6 遊離アミノ酸における各アミノ酸の割合(冬季)

と同様, 他のアミノ酸は4浄水場以下でしか検出されなかった. 秋季と冬季のどちらもグリシン, セリン, アラニンが主な遊離アミノ酸であり, 米国16浄水場原水のアミノ酸濃度を測定した結果²⁾と一致しているが, 本調査結果の方が3つのアミノ酸の合計の割合が非常に高い値を示した. コロラド川ではアルギニンやプロリンも多く検出される例もあり¹⁰⁾, 国外とは異なる傾向も認められた.

b) 総アミノ酸

各アミノ酸が総アミノ酸全体に占める割合を, 秋季については図-7, 冬季については図-8 に示す. 秋季については, グリシン, アラニン, アスパラギン酸, セリン, グルタミン酸, プロリン, ロイシン, トレオニン, バリン, フェニルアラニンが半分以上の浄水場で検出され, グリシン, アラニン, セリン, グルタミン酸は全浄水場で検出された. 割合の高いアミノ酸はグリシン(24.4%),

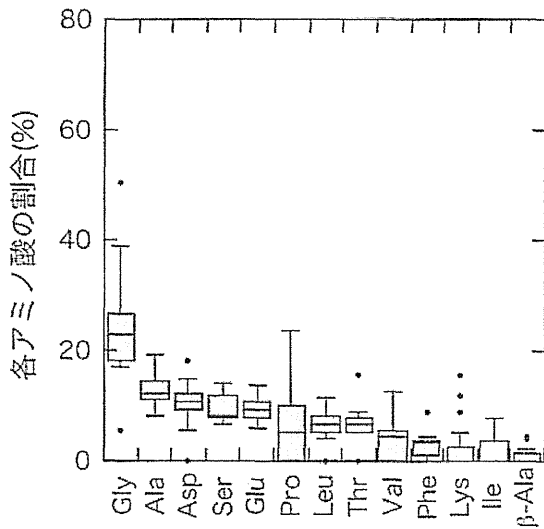


図7 総アミノ酸における各アミノ酸の割合(秋季)
(横軸には平均値の高い順序にアミノ酸が並んでいる)

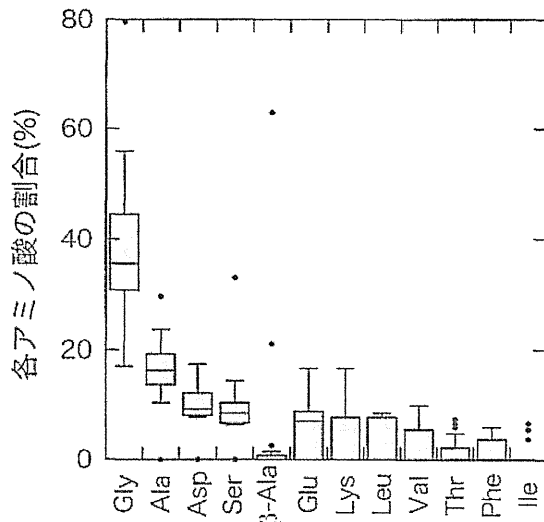


図8 総アミノ酸における各アミノ酸の割合(冬季)
(横軸には平均値の高い順序にアミノ酸が並んでいる)

アラニン(12.9%), アスパラギン酸(10.0%), セリン(9.6%), グルタミン酸(9.4%)であった(括弧の中の数値は15浄水場の平均値, 冬季も同様)。冬季については, グリシン, アラニン, アスパラギン酸, セリン, グルタミン酸の5つのアミノ酸しか半分以上の浄水場で検出されなかった。割合の高いアミノ酸は, グリシン(39.0%), アラニン(16.3%), アスパラギン酸(9.3%), セリン(9.1%)であり, 特にグリシンが高い値を示した。この4つのアミノ酸の合計は73.7%となり大きな割合を占めた。遊離アミノ酸に比べると, 多様なアミノ酸が検出されたが, 総じてグリシン, アラニン, アスパラギン酸, セリン, グルタミン酸の検出頻度が高く, 国外の報告¹⁰⁾と概ね一致する結果となった。これらのアミノ酸の具体的な由来は現段階

では不明であるが, いずれも非必須アミノ酸であり, グリシンは細胞内で最も多く含まれている¹⁰⁾ことから細胞内での比率をある程度反映していると推定される。

(3) 総アミノ酸と全有機炭素および全有機窒素の関係

総アミノ酸中炭素が全有機炭素に占める割合および総アミノ酸中窒素が全有機窒素に占める割合を図-9に示す。総アミノ酸中炭素が全有機炭素に占める割合は, 秋季では平均11%であり, 冬季では平均5.6%であった。総アミノ酸中窒素が全有機窒素に占める割合は, 秋季では平均39%, 冬季では平均30%であった。米国16浄水場原水では総アミノ酸中炭素が全有機炭素に占める割合は平均3.5%, 総アミノ酸中窒素が全有機窒素に占める割合は平均15%²⁾, レナ川では平均28%と報告されており¹⁰⁾, 今回の調査結果の方が高かった。さらに世界各地のアミノ酸濃度をまとめたThuman¹⁰⁾の報告では, 総アミノ酸中炭素が全有機炭素に占める割合は河川によって様々であるが, 平均2.6%であり, 今回の調査結果の方が高い値となった。つまり, 国外よりも相対的にアミノ酸が水道水質管理上重要な物質群だといえる。

総アミノ酸と全有機炭素の関係は秋季では相関が見られたものの(相関係数: 0.84, スピアマン順位相関係数 r_s : 0.70, $n=15$ のとき $r_{0.05}=0.514$, $r_{0.05}=0.521$), 冬季では相関があまり見られなかった(相関係数: 0.76, スピアマン順位相関係数: -0.04)。総アミノ酸と全有機窒素の関係も同様に, 秋季では相関が見られたものの(相関係数: 0.89, スピアマン順位相関係数: 0.60), 冬季では相関があまり見られなかった(相関係数: 0.72, スピアマン順位相関係数: 0.05)。総アミノ酸と全有機炭素に相関がある程度であると報告されている¹⁰⁾が, 冬季では相関が低かった。

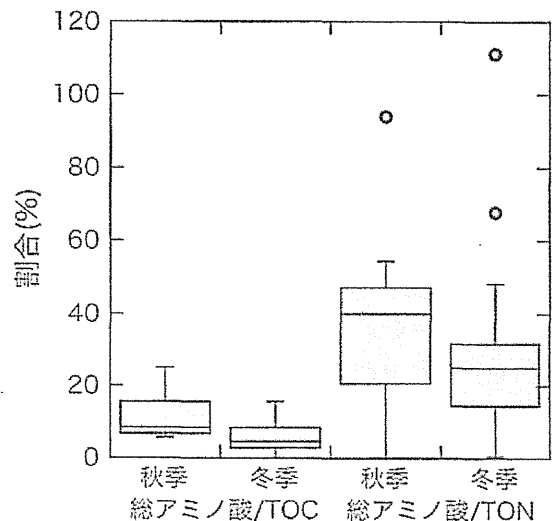


図9 総アミノ酸がTOCおよびTONに占める割合

(4) アミノ酸の塩素消費量、カルキ臭生成能への寄与率の推定

まず塩素消費量について述べる。遊離アミノ酸からの推定値、総アミノ酸からの推定値、実際の塩素消費量の測定値について、秋季の結果を図-10、冬季の結果を図-11に示す。遊離アミノ酸については、秋季が0.002-0.063 mg-Cl₂/L、冬季が0.001-0.052 mg-Cl₂/Lの範囲であり、平均はそれぞれ0.028 mg-Cl₂/L、0.015 mg-Cl₂/Lであった。総アミノ酸については、秋季が0.29-3.20 mg-Cl₂/L、冬季が0.023-1.60 mg-Cl₂/Lの範囲であり、平均はそれぞれ1.0 mg-Cl₂/L、0.35 mg-Cl₂/Lであった。測定値については、秋季が0.78-5.99 mg-Cl₂/L、冬季が0.40-4.99 mg-Cl₂/Lの範囲であり、平均はそれぞれ2.26 mg-Cl₂/L、1.96 mg-Cl₂/Lであった。総アミノ酸からの推定値は、ペプチド結合は塩素との反応性が低い⁷⁾ことを考慮すると過大評価であることに注意が必要である。逆に、海洋ではあるが、結合アミノ酸も大部分は低分子で存在していることも報告されており¹⁰⁾、遊離アミノ酸からの推定値は過小評価であるといえる。つまり、アミノ酸由来の塩素消費量について、総アミノ酸からの推定値は過大評価であり、遊離アミノ酸からの推定値は過小評価であることに留意する必要がある。実際の塩素消費量の測定値と総アミノ酸からの推定値を比較すると、秋季では強い相関が見られ(相関係数 $r: 0.96$, スピアマン順位相関係数 $r_s: 0.89$, $n=15$ のとき $r_{0.05}=0.514$, $r_{0.01}=0.521$)、総アミノ酸の塩素消費量の推定値が実際の塩素消費量に占める割合は28-64%の範囲であり、平均で44%であった。冬季では相関は見られず、総アミノ酸の塩素消費量の推定値が実際の塩素消費量に占める割合は0.9-85%の範囲であり、平均で18%であった。冬季にはアンモニアが増加する傾向があるなど塩素消費量の高い物質が秋季と冬季で異なっているためだと考えられる。遊離アミノ酸については相関が見られず、遊離アミノ酸の塩素消費量の推定値が実際の塩素消費量に占める割合は秋季が平均1.3%、冬季が平均0.8%であり、遊離アミノ酸の塩素消費量の寄与は小さかった。総アミノ酸からの推定値では塩素消費量は非常に高くなり、アミノ酸が塩素と反応しにくいペプチド結合を多く有したポリペプチドなどの高分子で多く存在している場合は寄与は大きくないが、ジペプチド等の低分子で多く存在している場合、つまり塩素と反応しやすい末端のアミノ基を多く有している場合は塩素消費量の観点においてアミノ酸に留意する必要がある。

次にカルキ臭生成能について述べる。ジペプチドのカルキ臭生成能が低い⁷⁾ことから、遊離アミノ酸からの推定値のみを図-12に示す。推定臭気強度は秋季が1-40、冬季が1-43の範囲であり、平均はそれぞれ15、11であった。石原とPhattarapattamawongは淀川原水のカルキ臭生成

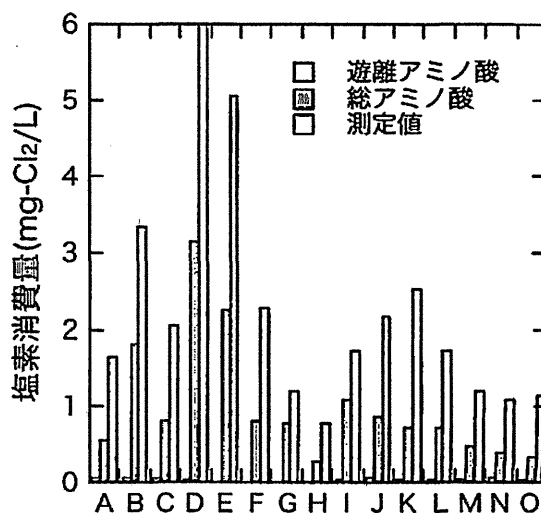


図-10 アミノ酸の塩素消費量推定値と測定値(秋季)

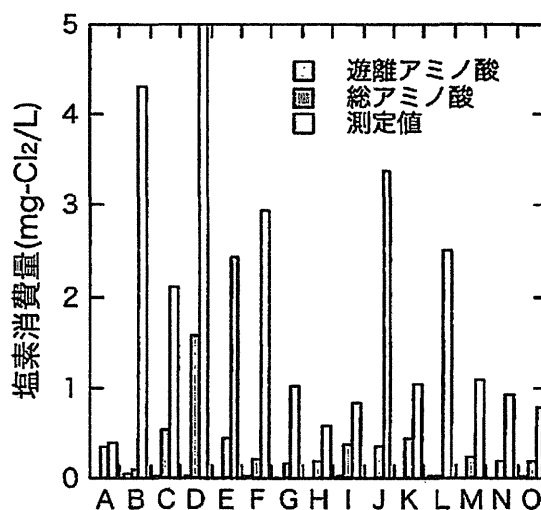


図-11 アミノ酸の塩素消費量推定値と測定値(冬季)

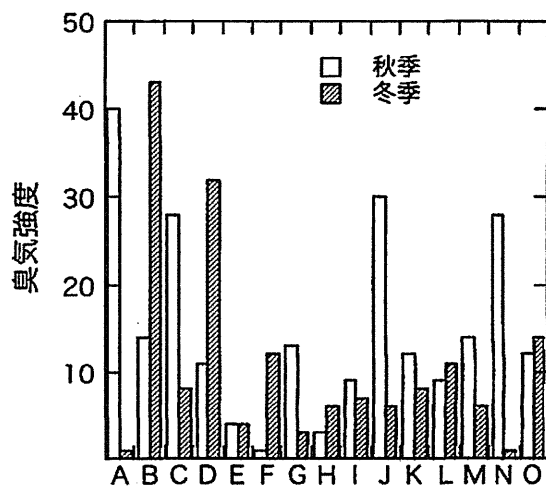


図-12 遊離アミノ酸のカルキ臭生成能推定値