

## (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<sup>1\*</sup>・鈴木 恭子<sup>2</sup>・伊藤 貴史<sup>3</sup>・越後 信哉<sup>4</sup>  
浅見 真理<sup>1</sup>・秋葉 道宏<sup>1</sup>

<sup>1</sup>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)

<sup>2</sup>横浜市水道局 (〒231-0017 神奈川県横浜市中区港町1-1)

<sup>3</sup>釧路市上下水道部 (〒085-0057 北海道釧路市愛国西4-9-25)

<sup>4</sup>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等程度の場合、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<sup>1)</sup>。一方、カルキ臭の場合、規制対象とはなっていない。しかし、水道事業体によっては、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<sup>2)</sup>。

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<sup>3)</sup>。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<sup>4)</sup>。上述した、水道事業体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<sup>2)</sup>。

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<sup>5)</sup>。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<sup>6)</sup>。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<sup>7)</sup>。したがって、カルキ臭の低減の観点から、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。トリクロロミンを含む無機クロロ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)<sup>9)</sup>、DPD を用いた吸光度法<sup>9)</sup>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ミンが存在する場合、有機クロロミンを無機クロロ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<sup>7,9)</sup>。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<sup>7,9)</sup>。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<sup>10)</sup>。

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。

トリクロロミン標準原液は、30℃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ミン濃度とした。トリクロロミン標準原液は、実験日ごとに作成した。

各トリクロロミン標準溶液は、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℃) に、それぞれトリクロロミン標準原液 (30℃) を異なる量加え、数秒攪拌することで調製した。各トリクロロミン標準溶液中のトリクロロミン濃度は、トリクロロミン標準原液中のトリクロロミン濃度に希釈倍率を乗じた値とした。

### (2) トリクロロミンの生成能評価

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<sup>11)</sup>。すなわち、対象物質濃度 5 μM、pH 7.0 (1 mMりん酸緩衝液)、20℃、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<sub>2</sub>/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<sup>9)</sup>。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℃に加熱した後に、トリクロロミンの測定を行った。

### (3) トリクロロミンの測定方法<sup>10)</sup>

トリクロロミン標準溶液 (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℃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、GCMS (6890N/5975C, Agilent Technologies) にマニュアル注入した。カラムは、HP-IMS (15 m×0.25 mm, 0.25 μm, Agilent Technologies) を使い、注入口温度は 40℃、キャリアガスはヘリウム、流量は 1.0 mL/min、昇温条件は 30℃ (1.5分) → 30℃/分 → 60℃ (0.5分) とした。検出は、パ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。トリクロロミンの定量下限値は 15 μg-Cl<sub>2</sub>/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( $\text{R-NH}_2$  (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

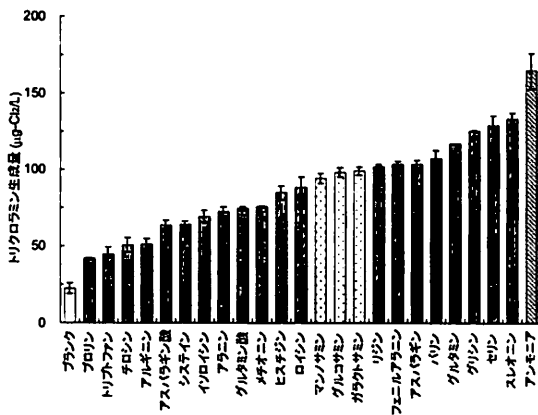


図-1 対象物質の塩素処理後のトリクロロアミン生成量 (対象物質濃度, 5  $\mu\text{M}$ ; 反応時間, 24 時間; 24 時間後の遊離塩素濃度, 1.0 $\pm$ 0.2  $\text{mg-Cl}_2/\text{L}$ ; pH 7.0 (1 mM りん酸緩衝液); 20°C)

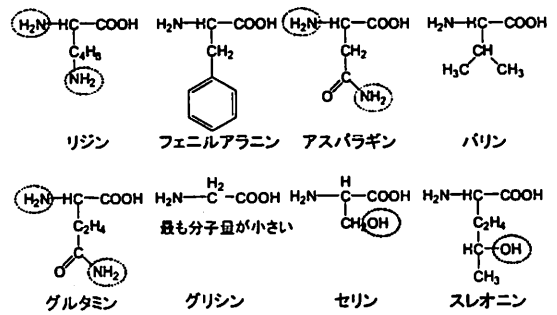


図-2 トリクロロアミンの生成量が大きかったアミノ酸

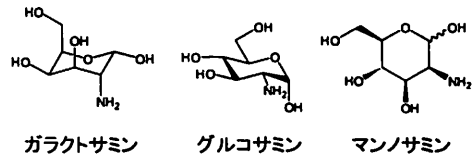


図-3 対象物質としたアミノ糖

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( $\text{R}_1\text{-NH-R}_2$  ( $\text{R}_1, \text{R}_2$ 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場合があると推測された。

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、パリン、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い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)。

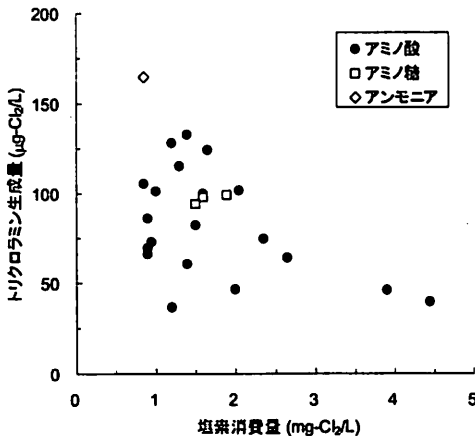


図4 対象物質の塩素消費量とトリクロロミン生成量との関係(対象物質濃度, 5  $\mu\text{M}$ ; 反応時間, 24時間; 24時間後の遊離塩素濃度,  $1.0 \pm 0.2 \text{ mg-Cl}_2/\text{L}$ ; pH 7.0 (1 mMりん酸緩衝液); 20°C)

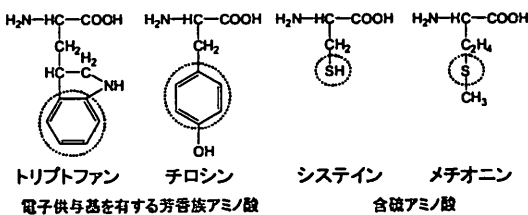


図5 塩素消費量が大きかったアミノ酸

## (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<sup>12)</sup>。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)<sup>12)</sup>。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

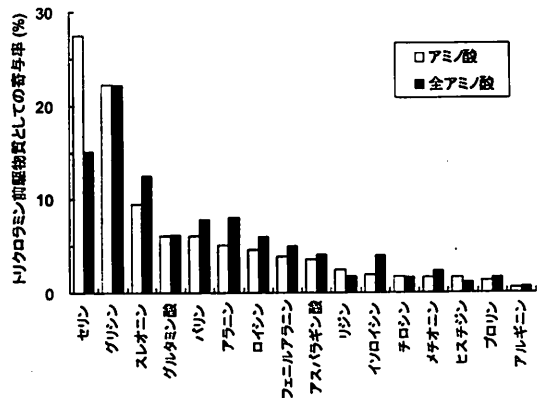


図6 原水中のアミノ酸のトリクロロミン前駆物質としてのアミノ酸全体に対する寄与率(原水中のアミノ酸、全アミノ酸濃度は文献値<sup>12)</sup>を使用)

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 µg-N/L)、全アミノ酸濃度の平均値は2.3 µM (41 µg-N/L)であった<sup>12)</sup>。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 µg-Cl<sub>2</sub>/L、全アミノ酸では29 µg-Cl<sub>2</sub>/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 µg-N/L (0.82および1.75 µg-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)<sup>12)</sup>。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 µg-Cl<sub>2</sub>/L (0.87および1.9 µg-Cl<sub>2</sub>/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 µg-Cl<sub>2</sub>/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 µg-N/L以下に分布していたことから<sup>13)</sup>、アンモニア濃度を50 µg-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 µg-Cl<sub>2</sub>/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 µg-N/L以下の分布結果から、50 µg-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<sup>12)</sup>。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 µg-Cl<sub>2</sub>/Lの範囲、アミノ糖では94~98 µg-Cl<sub>2</sub>/Lの範囲、アンモニアでは160 µg-Cl<sub>2</sub>/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/oshu/tonikumi/a-p4.html>.
- 4) 大阪市水道局. [http://www.city.osaka.lg.jp/contents/wdu030/oshu/secr/clarification\\_03.html](http://www.city.osaka.lg.jp/contents/wdu030/oshu/secr/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-01-gen-02avg.pdf>.

(2010.5.21 受付)

## Characteristics of trichloramine formation by chlorination of amino acids

Koji KOSAKA<sup>1</sup>, Kyoko SUZUKI<sup>2</sup>, Takashi ITOH<sup>3</sup>,  
Shinya ECHIGO<sup>4</sup>, Mari ASAMI<sup>1</sup> and Michihiro AKIBA<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Dept. of Water Supply Engineering, National Institute of Public Health

<sup>2</sup>Water Supply Division, Yokohama Waterworks Bureau

<sup>3</sup>Dept. of Waterworks, City of Kushiro

<sup>4</sup>Graduate 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.