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ロア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。

水道原水中の溶存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^{1,2}。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ロアミン(NCl_3)に変換される³。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^{3,5}。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⁶。

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 ($0.1 \mu\text{M}$) 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⁶、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⁷、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⁸。

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ロアミンの生成特性について調査した(注: モノクロロアミンやジクロロアミンの臭気閾値はトリクロロアミンの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)⁹。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(O_3/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(Phe)[®]、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Phe-Phe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(Phe)[®]の二量体(Leu-Leu, Phe-Phe, 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)。スクリー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-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/VUV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(定量イオン), 119, 86(確認イオン)
内標準物質 m/z	100(定量イオン), 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

LC部	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
	サンプルクーラー温度	15 °C
	注入量	1 µL
	移動相	0.1% 硝酸/アセトニトリル
	流速	0.4 mL/min
	測定時間	6 min
MS/MS部	機種	API-4000 Q TRAP(AB SCIEX)
	イオン化法	ESI+
	カーテンガス	50 psi
	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%硝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(IVE-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-V_{CSN}(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り、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⁷⁾。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ミン生成量

ジペプチドの塩素処理後のトリクロロミン生成量を図-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¹²⁾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^{8,13)}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 オゾン単独		琵琶湖水 オゾン単独		下水処理水 オゾン単独		淀川表流水 オゾン/紫外線	
		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	1.25	<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
Lys	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	0.095	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).