

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

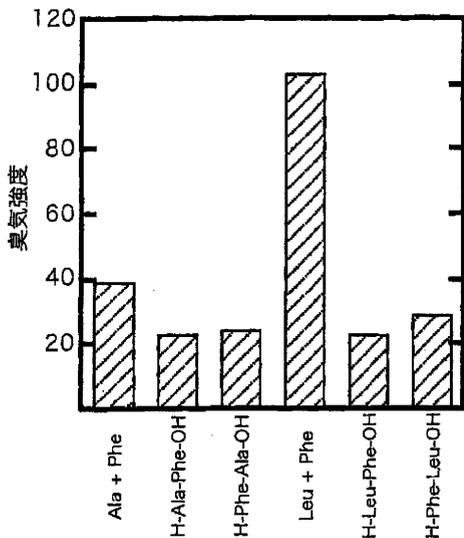


図-7 異なる遊離アミノ酸で構成されるジペプチドの塩素処理後の臭気強度

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であり差が見られなかったが、この原因として異臭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る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⁷⁾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

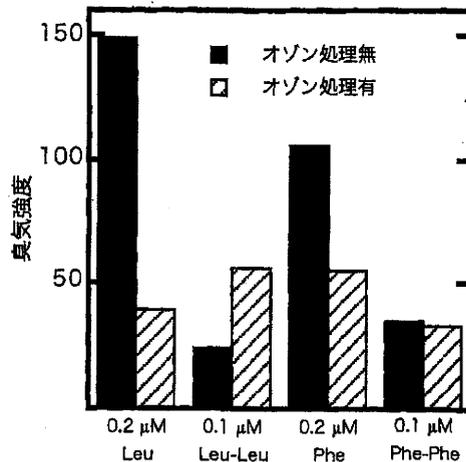


図-8 オゾン処理による臭気強度の変化

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⁹⁾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をするために、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¹⁰⁾ (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するが示された。
- (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安全管理研究事業「水道水臭気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) 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) 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，サンユー書房，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アミン生成特性，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) Brosillon, S., Lemasle, M., Renault, E., Tozza, D., Heim, 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*-Chloroaldimines. 3. Chlorination of phenylalanine in Model Solutions and in a Wastewater, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 27, pp. 261-266, 1993。
- 15) Suffet, I. H., Khari, 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) Garasi, C., Degens, E. T. and Mopper, K.: The free amino acid composition of seawater obtained without desalting and preconcentration: *Mar. Chem.*, Vol. 8, pp. 71-85, 1979。
- 18) Russell Chinn and Sylvia B. 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.

