

(32) 溶存有機物を構成する化学構造からの ハロ酢酸生成特性

越後信哉^{1*}・矢野雄一²・徐育子¹・伊藤禎彦¹

¹ 京都大学大学院工学研究科都市社会工学専攻 (〒606-8540 京都市西京区京都大学桂)

² 住友金属工業株式会社 (〒640-8555 和歌山市湊 1850 番地)

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

水道原水中の溶存有機物 (Dissolved Organic Matter, DOM) に含まれる化学構造のうち、消毒副生成物であるハロ酢酸類 (Haloacetic Acids, HAAs) の生成に関与するものに関する情報を実験的検討に基づき整理した。脂肪族化合物のうち、HAAs の生成に重要な化学構造は、一部のアミノ酸、 β -ケト酸、および β -ヒドロキシ酸に限られる可能性を示した。また、芳香族化合物についても、置換基の種類や位置により HAAs 生成が大きく異なることを示した。

Key Words: haloacetic acids, disinfection by-products, chlorination,
dissolved organic matter, reaction mechanism

1. はじめに

ハロ酢酸 (Haloacetic Acids, HAAs) とは、酢酸のメチル基の水素原子がハロゲン (塩素, 臭素, ヨウ素, フッ素) で置換された化合物を指す。HAAs は、塩素処理副生成物のうち、検出頻度・濃度ともにトリハロメタン (Trihalomethane, THMs) に次いで高く、水道工学上その制御が特に重要な物質群である。現在我が国では塩素のみが置換した3種のクロロ酢酸類に水道水質基準値が設定されている¹⁾。また、塩素と臭素で置換されたプロモクロロ酢酸類および臭素で置換されたプロモ酢酸類に関しても要検討項目に挙げられている²⁾。さらに、ヨウ素化酢酸の一部は、クロロ酢酸類やプロモ酢酸類よりもは乳類細胞に対する毒性が高く、低濃度であっても十分な注意が必要であるとの報告もある³⁾。

上述のように HAAs に関する規制や毒性の評価に関する研究が進んでいる一方で、その生成機構については未知の部分が多い。HAAs の制御技術はある程度確立されているものの⁴⁾、原水水質からの HAAs 生成量の予測や最適な制御プロセスの選択には反応機構の理解が必要であることは当然のことである。

ある。HAAs とならび主要な塩素処理副生成物である THMs と比べても生成機構の解明は遅れており、THMs 生成反応のハロホルム反応に対応するような代表的な反応様式すら知られていない。

HAAs の反応機構の解明が遅れている主因は、前駆体である溶存有機物 (Dissolved Organic Matter, DOM) の構造の不確定さにある。DOM の疎水性・親水性等のマクロパラメータと消毒副生成物の生成量との関連性について検討がなされてきたが、これらのパラメータの化学的解像度は反応機構を推定するには不十分であるとの指摘がある⁵⁾。一方、近年の分析技術の発展にともない、DOM の構造がある程度の確度をもって推定されるようになってきた⁶⁾が、これらの最新の知見をもとに HAAs の生成反応に重要な DOM 中の化学構造を特定しようという試みはほとんどない。

そこで、本研究では、HAAs のより効率的な生成量予測と制御を最終目標とし、最新の DOM モデルの構造中に含まれる化学構造と消毒剤との反応に関する情報を収集・整備することとした。DOM モデルとしては Leenheer が提案するモデル構造⁷⁾ 中に含まれる化学構造に加えて、DOM 中に一般的である

と考えられるアミノ酸、さらにはこれまでに HAAs 生成量が高いとされたモノフェノール類のうち 17 種類を対象とした。なお、比較のため、我々の研究グループの研究で既に得られている比較的単純な化学構造からの HAAs 特性⁹⁾についても合わせて考察の対象とした。

2. 実験方法

(1) 試料

実験対象とした有機化合物を表 1 に示す。これらの化学構造は文献^{5,7)}から得られた DOM モデルに含まれる化合物のうち、HAAs の生成量に関する検討例が少ない物質群を選択した。具体的には、アミノ酸(塩基性分画)、ラクトン類・テトラヒドロフラン類(疎水性分画)、粘液酸および *N*-アセチルグリシンアミド(親水性分画)について実験を行った。これらは、トリプトファンとチロシンを除き全て脂肪族化合物である。芳香族化合物については、これまでの検討⁹⁾で欠けていたメトキシフェノール類や炭素の分岐構造を持つクレゾール類を検討対象とした。

(2) 試薬

実験で用いた試薬は特に断らない限り和光純薬製の特級または分析用のものを用いた。全ての塩素処理対象化合物は純度が 95% 以上であり、本研究で必要とされる純度を満足するものであった。また、水溶液の調製には全て超純水(Millipore Elix 10 に

よる)を用いた。

(3) 塩素処理

有機物濃度を TOC で 3 mg/L に、次亜塩素酸初期濃度はその 10 倍の 30 mg/L に設定した。反応は pH7.0、室温・暗所にて行い、24 時間後の試料を分析に供した。塩素を大過剰で添加したのは、現在の浄水処理過程では DOM 濃度と添加される塩素の濃度はほぼ同程度で、残留塩素が存在していることからわかるように、反応性に富む化学構造の量に比べれば、次亜塩素酸は大過剰で加えられていると考えられたためである。

(4) HAAs の測定

HAAs の抽出とメチルエステル化は USEPA Method 552.3 にしたがった⁸⁾。誘導体化した HAAs のメチルエステルは、ガスクロマトグラフ質量分析計(GC-MS)の SIM(Selected Ion Monitoring)モードで内標準法により定量した。ガスクロマトグラフ(GC)は Agilent6890 series を用い、GC のカラムは J&W SCIENTIFIC 社製のキャピラリーカラム DB-5MS(内径 0.32 mm、長さ 30 m、膜厚 0.25 μ m)を用いた。質量分析計(MS)は日本電子 JMS-AX505H 型を、ワークステーションは HEWLETT PACKARD 社のシステムを用いた。

(5) クロロホルムの測定

一部の化合物については比較のためクロロホルムの生成量も測定した。分析は pH2 以下、ヘキサンで液液抽出の後、GC-ECD (Shimadzu GC-14B)で行っ

表 1 実験対象の化合物

分類	No.	化合物名	備考	分類	No.	化合物名
アミノ酸	1	L-トリプトファン		フェノール性化合物	23	フェノール
	2	L-チロシン	東京化成工業製		24	<i>o</i> -クレゾール
	3	L-ヒドロキシプロリン			25	<i>m</i> -クレゾール
	4	L-アラニン			26	<i>p</i> -クレゾール
	5	β -アラニン			27	2,3-キシレノール
	6	L-トレオニン	東京化成工業製	メチルフェノール類	28	2,4-キシレノール
	7	L-セリン			29	2,5-キシレノール
	8	L-アスパラギン			30	2,6-キシレノール
	9	L-アスパラギン酸			31	3,4-キシレノール
	10	L-グルタミン酸			32	3,5-キシレノール
ラクトン類	11	δ -バレロラクトン	東京化成工業製		33	<i>o</i> -メトキシフェノール
	12	5,6-ジヒドロ-2H-ピラン-2-オン	東京化成工業製	メトキシフェノール類	34	<i>m</i> -メトキシフェノール
	13	γ -ブチロラクトン	東京化成工業製		35	<i>p</i> -メトキシフェノール
	14	α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン	Aldrich 製		36	2,3-ジメトキシフェノール
	15	S-(+)- β -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン	Aldrich 製		37	2,6-ジメトキシフェノール
テトラヒドロフラン類	16	テトラヒドロフラン	Aldrich 製		38	3,4-ジメトキシフェノール
	17	3-ヒドロキシテトラヒドロフラン			39	3,5-ジメトキシフェノール
	18	1,4-アンドロ-エリトリール	Aldrich 製			
	19	テトラヒドロ-3-フロラン	Aldrich 製			
<i>N</i> -アセチルヒドロキシ酸	20	<i>N</i> -アセチルグリシンアミド	Avocado Orgnics 製			
	21	粘液酸	Aldrich 製			
その他	22	DL-リノゴ酸	東京化成工業製			

た。カラムはパックドカラム Silicone GE SE-30 (内径 2.6 mm, 長さ 2 m, Chromosorb W AW-DMCS 80/100mesh) を用いた。

3. 実験結果および考察

(1) 測定結果

測定結果を表 2 に示す。測定対象物質はモノクロロ酢酸 (MCA), ジクロロ酢酸 (DCA), トリクロロ酢酸 (TCA) の 3 種類とした。また, Yano et al.⁹⁾ は, 本研究と同条件 (化合物濃度 3 mg-C/L, 塩素濃度 30 mg/L, pH7, 反応時間 24 時間) で脂肪族化合物 23 種, 芳香族化合物 21 種について塩素処理を行い, 生成した HAA 量を測定している。これらの結果と本研究の結果と合わせて整理したものを図 1, 2 に示す。

一般的傾向としては芳香環を含まない化合物は TCA/DCA 値が小さく, DCA を主に生成することが分かる。一方で, 芳香環を含む化合物は TCA/DCA 値が 2-3 以上と大きく, TCA を多く生成した。また, MCA については, フェノール以外の化合物での生成は認められなかった。

さらに, 後に詳述するが, 一概に芳香族化合物と脂肪族化合物を比較してどちらが HAA 生成量が高いということはできない。それぞれのグループの中でも HAA 生成量には大きな違いが認められた (図 1, 2)。

なお, 一般的に次亜塩素酸共存下における DCA と TCA の相互変化は起こらないとされていることから⁹⁾, 脂肪族化合物からの HAA 生成過程において反応時間を延長しても TCA が生成する可能性は低い。

以下, 各物質群について HAA の生成特性を個別に検討した後に, HAA の前駆体として重要な化学構造の抽出を試みる。

(2) 各対象化合物からの HAA 生成特性

a) アミノ酸

アミノ酸では, L-アスパラギン酸, β -アラニン, L-アスパラギン, L-チロシン, L-トリプトファン の HAA 生成量が 0.2 $\mu\text{mol}/\text{mg-C}$ (100 $\mu\text{g}/\text{L}$) 以上と, 本研究の対象物質の中でも特に高い。特に, アスパラギン酸の HAA 生成量は 4 $\mu\text{mol}/\text{mg-C}$ 以上で, HAA の主要な前駆体と考えられてきた多くのフェノール性化合物を上回っている。アスパラギン酸は, グルタミン酸, グリシン, セリンと並んで天然水中に最も多く存在するアミノ酸である⁷⁾。例えば Wershaw et al. による Neversink Reservoir における水中アミノ酸濃度に関する調査¹⁰⁾ では, アスパラギン酸が 6.1 $\mu\text{g-C}/\text{L}$, グルタミン酸が 4.0 $\mu\text{g-C}/\text{L}$, チロシンが 1.0 $\mu\text{g-C}/\text{L}$ と報告されている。この値と表 2 の結果を用いて各アミノ酸からの HAA 生成量を推定すると, アスパラギン酸が 3.3 $\mu\text{g}/\text{L}$, グルタミン酸が 0.008 $\mu\text{g}/\text{L}$, チロシンが 0.2 $\mu\text{g}/\text{L}$ となり, 東

表 2 測定結果

No.	化合物名	DCA ($\mu\text{mol}/\text{mgC}$)	TCA ($\mu\text{mol}/\text{mgC}$)	TCA/DCA	No.	化合物名	DCA ($\mu\text{mol}/\text{mgC}$)	TCA ($\mu\text{mol}/\text{mgC}$)	TCA/DCA
1	L-トリプトファン	0.291	0.633	2.176	23	フェノール ^a	0.196	2.913	14.862
2	L-チロシン	0.222	0.779	3.516	24	<i>o</i> -クレゾール	0.034	0.017	0.500
3	L-ヒドロキシプロリン	0.018	0.010	0.556	25	<i>m</i> -クレゾール	0.009	0.072	8.000
4	L-アラニン	0.003	ND ^b	-	26	<i>p</i> -クレゾール	0.004	0.009	2.250
5	β -アラニン	0.284	ND	-	27	2,3-キシレノール	0.122	0.237	1.943
6	L-トレオニン	0.016	ND	-	28	2,4-キシレノール	0.004	0.007	1.750
7	L-セリン	0.004	ND	-	29	2,5-キシレノール	0.243	0.118	0.486
8	L-アスパラギン	0.322	ND	-	30	2,6-キシレノール	0.139	0.013	0.094
9	L-アスパラギン酸	4.226	0.008	0.002	31	3,4-キシレノール	0.013	0.013	1.000
10	L-グルタミン酸	0.015	ND	-	32	3,5-キシレノール	0.015	0.014	0.933
11	δ -バレロラクトン	0.021	0.006	-	33	<i>o</i> -メトキシフェノール	0.152	3.585	23.586
12	5,6-ジヒドロ-2H-ピラン-2-オン	0.019	ND	-	34	<i>m</i> -メトキシフェノール	0.138	1.155	8.370
13	γ -ピチロラクトン	0.019	0.014	0.750	35	<i>p</i> -メトキシフェノール	0.008	0.027	3.375
14	α -ヒドロキシ- γ -ピチロラクトン	0.004	0.002	0.554	36	2,3-ジメトキシフェノール	0.045	0.365	8.107
15	S-(+)- β -ヒドロキシ- γ -ピチロラクトン	0.009	0.005	0.523	37	2,6-ジメトキシフェノール	0.249	2.848	11.430
16	テトラヒドロフラン	0.011	0.004	0.394	38	3,4-ジメトキシフェノール	0.147	0.847	5.778
17	3-ヒドロキシテトラヒドロフラン	0.016	0.005	0.292	39	3,5-ジメトキシフェノール	0.937	7.392	7.887
18	1,4-アンドロ-エリトリール	0.007	ND	-					
19	テトラヒドロ-3-フロ酸	0.013	0.005	0.345					
20	N-アセチルグリシンアミド	0.020	0.005	0.226					
21	粘液酸	0.006	0.007	1.164					
22	DL-リンゴ酸	0.150	0.012	0.080					

a フェノールのみモノクロロ酢酸を検出(0.035 $\mu\text{mol}/\text{mgC}$).

b 検出限界以下.

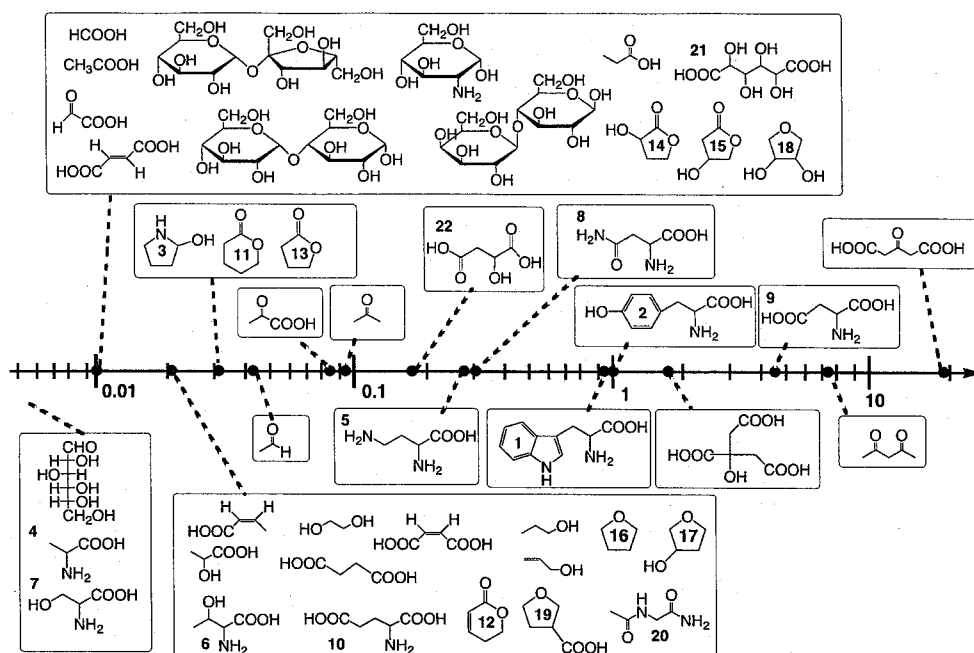


図1 脂肪酸化合物およびアミノ酸からの HAAs 生成量の比較. 単位は $\mu\text{mol/mg-C}$. また図中の化学構造に付した番号は表 1.2 の化合物の番号に対応する. 番号のない化合物は文献値⁶⁾.

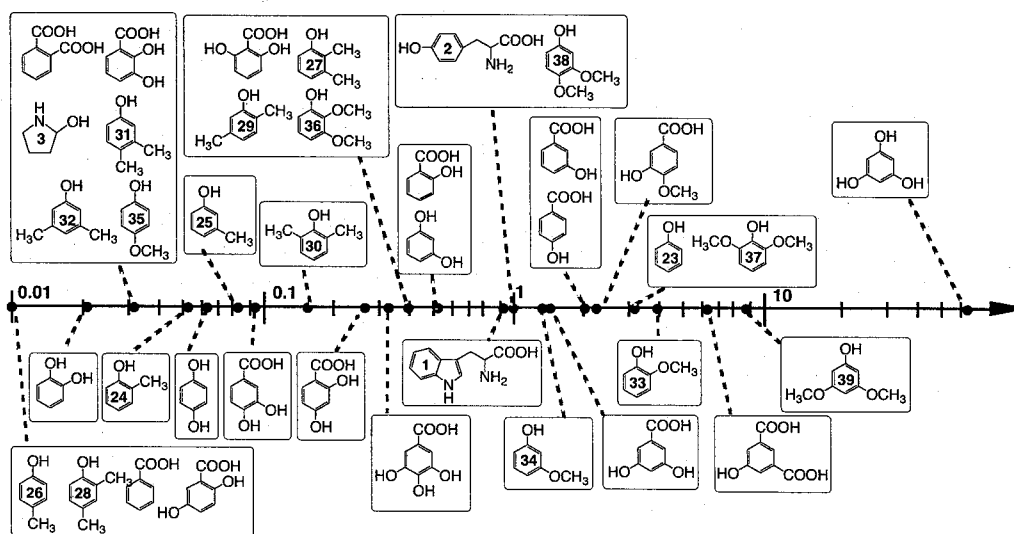


図2 芳香族化合物からの HAAs 生成量の比較. 単位は $\mu\text{mol/mg-C}$. また図中の化学構造に付した番号は表 1.2 の化合物の番号に対応する. 番号のない化合物は文献値⁶⁾.

京都内の水道水中 HAAs 濃度が $10 \mu\text{g/L}$ であること¹¹⁾を考慮すると, アスパラギン酸が水道水中の HAAs, とりわけ DCA 生成に寄与している可能性は高い. 今後その水道水中での挙動について注意

する必要がある物質といえる. 一方, β -アラニン, アスパラギン, チロシン, トリプトファンは検出頻度が低く, 現在入手可能な情報の範囲ではその寄与は小さいものと考えられた^{7, 12)}.

これらのアミノ酸に対し、他のアミノ酸のHAA生成量は $0.03 \mu\text{mol}/\text{mg-C}$ 以下と小さかった。この結果は、HAAの生成にはアミノ酸の側鎖が酸化によって脱離しやすいことが重要であることを示している¹³⁾。すなわち、アミノ酸にとってシアノ基の生成、側鎖の脱離から、ジクロロアセトニトリルの生成を経る経路がDCA生成の主反応経路ということが出来る。一方、側鎖の脱離の必要がないアラニンについては、HAAが $0.003 \mu\text{mol}/\text{mg-C}$ というごく微量しか生成しなかった。

芳香族アミノ酸であるチロシンおよびトリプトファンについては、DCAよりもTCAを多く生成しており、特殊なアミノ酸といえる。これは、チロシンおよびトリプトファンが芳香環を持っており、これが次亜塩素酸と主に反応したためTCAを多く生成したと考えられる。

b) リンゴ酸

リンゴ酸はヒドロキシ酸であり、 $0.162 \mu\text{mol}/\text{mg-C}$ と比較的高いハロ酢酸生成量を示した。HAAが生成しやすい β -ケト酸であるオキサロ酢酸に次亜塩素酸により容易に酸化されるためと考えられた。

c) N-アセチルグリシンアミドおよび粘液酸

親水性分画のモデル構造であるN-アセチルグリシンアミドと粘液酸はそれぞれアミド結合、糖酸構造をもつが、共にそのHAA生成量は $0.025 \mu\text{mol}/\text{mg-C}$ と小さかった。

これらの2物質は、親水性物質のモデル物質であるN-アセチルヒドロキシ酸に含まれる化合物である。Leenheer et al.⁹⁾は、このN-アセチルヒドロキシ酸モデルは親水性酸を構成する化合物の中でも特に高いHAA生成量を示す可能性があるとして報告している。しかしながら、N-アセチルグリシンアミドおよび粘液酸のHAA生成量から考えた限り、今回対象としたN-アセチルヒドロキシ酸モデルのHAA生成量は低いと推定される。

d) ラクトン類

対象とした5つのラクトン類全てが、 $0.027 \mu\text{mol}/\text{mg-C}$ 以下の低いHAA生成量しか示さなかった。5員環のラクトンのうち、S-(-)- β -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトンは、そのエステル結合が加水分解反応によって開裂すれば、リンゴ酸と同様の β -ヒドロキシ酸構造を有する。しかも、ヒドロキシル基の酸化によって生成する3-ケトグルタル酸は、 $18 \mu\text{mol}/\text{mg-C}$ 以上の非常に高いHAA量を示すこと⁹⁾から、そのHAA生成量はリンゴ酸を上回ると考えられたが、測定結果はリンゴ酸の10分の1以下であった。以上より、5員環の γ -ラクトンは、 β -ヒドロキシ酸および β -ケト酸を通したHAA生成は考えられず、

HAA前駆体としての重要性は低いと考えられる。

e) テトラヒドロフラン類

HAA生成量は $0.021 \mu\text{mol}/\text{mg-C}$ 以下と小さく、ヒドロキシル基およびカルボキシル基の置換数・置換位置による変化は見られなかった。テトラヒドロフランから炭素の含有数が2つのHAAを生成するには、開環反応が必要であると考えられるが、エーテル類は酸・塩基その他の反応試薬に対して不活性とされている¹⁴⁾。したがって、次亜塩素酸存在下においては開環反応を起こさない、あるいは開環反応を起こしてもHAA生成に重要な化学構造を作らないことが考えられる。

f) 芳香族化合物

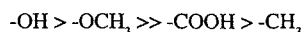
モノフェノール類はこれまでHAA生成量が高いとされていた⁹⁾が、*p*-クレゾールや2,4-キシレノールなど、ほとんどHAAを生成しない化合物もあることがわかった(図2)。そこで、HAA生成量を決定する構造上の因子を特定するため、本研究で取り上げたモノフェノール類17種類について官能基の置換位置と置換数による生成量の違いを調べた。図3にメチルフェノール類、図4にメトキシフェノール類からのHAA生成量を示す。

官能基の置換数による変化は見られなかった。置換位置については、パラ位(4位)が置換されている化合物は生成量が低くなる傾向が見られた。芳香族化合物が塩素処理された場合、まず芳香環に塩素が置換、芳香環の開環、炭素鎖の開裂を経てHAAおよびTHMsが生成される。このとき、パラ位が官能基によってブロックされていると、芳香環の開環が阻止され、ゆえにHAA生成に至らない可能性が考えられる。

官能基の種類について比べると、メトキシ基のほうが圧倒的にHAA生成量が高くなっていることがわかる。さらに詳しく比較するため、THMs生成量を測定した。HAA生成量とTHMs生成量との関係を図5に示す。メトキシフェノール類はHAA生成量がTHMs生成量を上回り、メチルフェノール類はTHMs生成量がHAA生成量を上回るかほぼ同じくらいであった。したがって、メトキシフェノール類はHAAに、メチルフェノール類はTHMsに指向した化合物であることがわかる。

このように、官能基の種類によって生成傾向が変化する理由について検討する。塩素消毒に利用される次亜塩素酸は求電子性が強いので、芳香環に置換している官能基の電子供与性が強いほど、化合物との反応性は高くなる。すなわち、官能基の電子供与性の強さが芳香環の塩素化の反応性を決定する因子の一つとなる。主な電子供与性の官能基およびその

強さは、



である¹⁵⁾。しかし、HAAs 生成量を決定する主な因子が官能基の電子供与性であるとする、官能基の数と HAAs 生成量が関係するはずである。ところがすでに述べたように、そのような関係は認められなかった。また、メチルフェノール類もメトキシフェノール類もヒドロキシル基を持っており、その時点で電子供与性は十分に高い。実際に、*o*-クレゾールは次亜塩素酸に対して高い反応性を示すことが知られている¹⁶⁾。したがって、HAAs 生成量を決定する因子は芳香環の開環および炭素鎖の開裂反応にあると考えられる。両官能基の構造に着目すると、メチルフェノール類は炭素分岐構造であり、炭素-炭素結合の反応性の低さを考慮すると、開環や低分子化が起こりにくいと考えられる。一方、メトキシフェノール類はメトキシ基がヒドロキシル基に変化する可能性がある¹⁷⁾ため、メチルフェノール類に比べ開環や低分子化が起こりやすい。ゆえに、高い HAAs 生成量を示すものといえる。

以上より、官能基の種類や置換位置のわずかな違いにより HAAs 生成量は大きな影響を受けることがわかった。

(3)HAAs の前駆体として重要な化学構造の抽出

以下では(2)で整理した各化学構造からの HAAs 生成量に基づいて HAAs の前駆体として重要な化学構造の抽出を試みる。

a) 脂肪族化合物およびアミノ酸

まず図1に基づいて、脂肪族化合物およびアミノ酸のうち重要な化学構造について考える。この作業にあたっては TOC が 2 mg/L の仮想的な水道原水を考え、重要な化学構造を、「この水の浄水処理で 10 $\mu\text{g/L}$ 以上の HAAs を生成する化学構造」であると便宜上定義する。この 10 $\mu\text{g/L}$ は、東京都内の給水栓濃度を参考に設定した¹¹⁾。

さて、ここで問題となるのは、このモデル原水中にどのような比率で図1の化合物が含まれているかという点である。この点に関しては十分な情報が無い物質も多い。そこで、まず、図1中のある物質1つが TOC 2 mg/L であると仮定した場合に、その物質からの HAAs 生成量を表2の結果から算出し、これが 10 $\mu\text{g/L}$ 未満である場合、この化学構造は前駆体として無視できるとして除外することとした。例えば、粘液酸(表2、図1の No.21)の HAAs 生成量は 0.013 $\mu\text{mol/mgC}$ なので、TOC 2 mg/L に対しては、0.026 $\mu\text{mol/L}$ である。これを換算すると 3.8

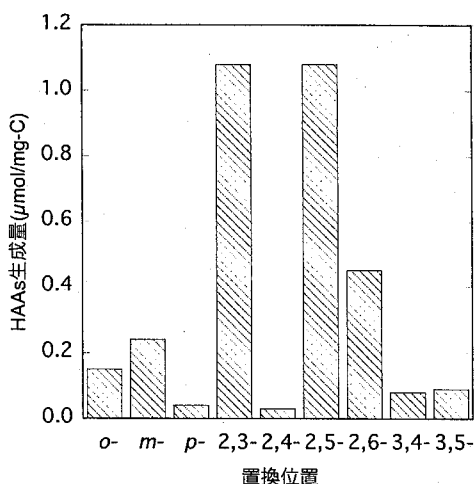


図3 メチルフェノール類からの HAAs 生成量

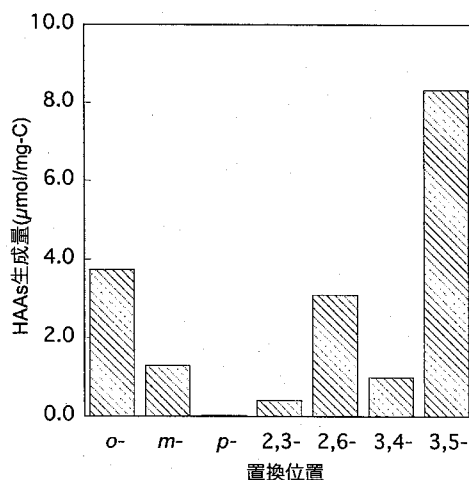


図4 メトキシフェノール類からの HAAs 生成量

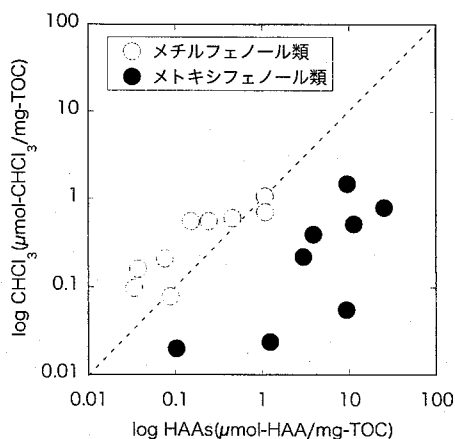


図5 HAAs 生成量と THMs 生成量の関係

μg/L となる。今考えるモデル水道原水にはこれ以外にも有機物が存在しているから、TOC 2 mg/L 中に占める粘液酸の濃度によらず、このモデル原水から生成する HAA_s における粘液酸の寄与は 3.8 μg/L 以下ということになる。すなわち、「重要な化学構造」から除外できる。

上記のような計算を図 1 中の他の物質についても行うと、アセトアルデヒドとピルビン酸の間が境界線となる。つまり「重要な化学構造」の候補はピルビン酸から右側の化合物に限られるということになる。したがって、DOM の構成要素のうち一般的な化学構造とされているラクトン類、テトラヒドロフラン類、粘液酸および N-アセチルグリシンアミドについてはその寄与は小さいと考えてよい。

また、境界線上に近いピルビン酸やアセトンについては、上述の大まかな評価では候補となるが、実際には DOM 中のカルボニル炭素は 10% 程度であることが知られているので¹⁸⁾、仮にこのカルボニル炭素が全てアセトンのそれであるとするとアセトンは TOC で 0.6 mg/L 程度ということになる (2 mg/L · 0.1 · 3 (アセトン分子に含まれる炭素数) = 0.6 mg/L)。この場合、HAA_s 生成量は 7.9 μg/L となり除外できる。ピルビン酸も同様である。

以上のことから、脂肪族化合物およびアミノ酸のうち HAA_s の生成に重要な化学構造は、HAA_s 生成量が 0.1 μmol/mg-C 以上のもの、すなわち、アスパラギン酸、アスパラギン、β-アラニン、チロシン、トリプトファンといった一部のアミノ酸と、容易に、β-ジケトン構造に酸化される β-ケト酸、β-ヒドロキシ酸 (図 6) ということができる。特に、アスパラギン酸は、トリプトファン、アスパラギン、β-アラニンに比べて環境水中で検出される頻度・濃度が高い⁷⁾、¹²⁾ ので、これらのアミノ酸の中でも重要な構造であるということが出来る。また、クエン酸についても、比較的高濃度 (157.7 μg/mg-TOC)¹⁹⁾

の検出例があり、注目に値する。なお、水道水中の HAA_s 生成量が 10 μg/L よりも低い場合には、この解析で「重要でない」と判断された物質の寄与率が無視できなくなるという点には十分な注意を要する。

残念ながらこれまでの DOM の構造に関する研究では β-ケト酸、β-ヒドロキシ酸の量に注目した調査は行われてこなかったが、今後はこういった特定の化学構造に注目した構造解析も重要な課題といえることができる。

b) 芳香族化合物

芳香族化合物 (図 2) についても同様の評価が可能である。まず、フェノール性化合物以外のもの、すなわちフタル酸、安息香酸については生成量が低く、粘液酸の評価と同様の計算により「重要な化学構造」から除外される。次に、フェノール性化合物については、琵琶湖南湖中 DOM のフェノール類濃度は 0.37 μmol/mg-C 程度である²⁰⁾ ことが知られているので、この値を用いて評価することにする。すなわち、フェノール性化合物の濃度は 0.74 μmol/L であり、これが図 2 中のある一つの物質のみで構成されているとすると、HAA_s 生成量 10 μg/L を超えるものは図 2 の 3,4-ジメトキシフェノールより右側であることがわかる。さらにチロシン、トリプトファンについては、既に「重要な化学構造」であることが分かっている。従って、芳香族化合物のうち HAA_s の生成に重要な化学構造は、図 2 において HAA_s 生成量が約 1 μmol/mg-C 以上のものであるといえる。脂肪族化合物やアミノ酸の場合のように特定の化学構造を指摘することは難しいが、炭素-炭素の分岐がなく、なおかつカテコールやヒドロキノンの構造を取らないフェノール類であれば HAA_s の生成に重要な化学構造であることは指摘できる。

なお、この解析は比較的低フミンである琵琶湖水のフェノール性化合物の濃度に基づいた評価の一例である。フミン質の割合が高い場合には、単位濃度あたりの HAA_s 生成量が低い化合物ももちろん考慮の対象となる。

4. まとめ

本研究では、DOM を構成する様々な化学構造からの HAA_s 生成量について、実験的検討を行い、文献値と合わせて HAA_s の生成に重要な化学構造に関する情報の収集を試みた。本研究で得られた主な知見を以下に述べる。

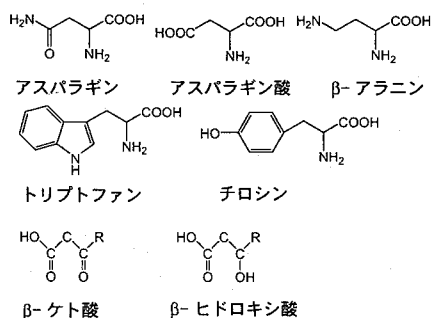


図 6 重要な化学構造 (脂肪族化合物)

(1) 脂肪族化合物のうち、HAAの生成に重要な化学構造は、一部のアミノ酸、 β -ケト酸、および β -ヒドロキシ酸に限られる可能性を示した。一方で、DOMの骨格構造と考えられているラクトン、テトラヒドロフラン類、N-アセチルヒドロキシ酸からのHAA生成量は少ないということを明らかにした。

(2) 芳香族化合物については、一部のフェノール性化合物が高い寄与率をもつ可能性を示した。また、フェノール性化合物であっても炭素-炭素結合の分岐がある化合物はHAAよりもTHMsの生成を指向することや、カテコールやヒドロキノン様の化学構造を持つ化合物は、HAAの主要な前駆体から除外できることを示した。

以上の結果より今後のDOMの構造に関する研究では、DOM中の窒素化合物のキャラクタリゼーションや β -ケト酸、および β -ヒドロキシ酸の定量とといったことも重要な課題となるといえる。

謝辞

本研究は、厚生労働科学研究補助金健康科学総合研究事業「最新の科学的知見に基づく水質基準の見直し等に関する研究」の一部として行った。ここに記して謝意を表する。

参考文献

- 1) 厚生労働省：水質基準に関する省令（平成15年5月30日厚生労働省令第百一号）<http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/kijun/dl/syourei.pdf>, 2007年5月24日アクセス, 2003.
- 2) 厚生労働省：「水道水質管理計画の策定に当たっての留意事項について」の一部改正について（平成16年1月22日厚生労働省健康局水道課長通知健水発第0122002号）<http://www.hourei.mhlw.go.jp/hourei/html/tsuchi/search1.html>, 2007年5月24日アクセス, 2004.
- 3) Plewa M.J. and Wagner E.D.: Chemical and biological characterization of newly discovered haloacid drinking water disinfection byproducts, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 38, pp.4713-4722, 2004.
- 4) Chow A.T., Gao S., and Dahlgren R.A.: Physical and chemical fractionation of dissolved organic matter and trihalomethane precursors: A review, *J. Water Supply Res. Technol.-Aqua*, Vol.54, pp.475-507, 2005.
- 5) Leenheer J.A.: Comprehensive assessment of precursors, diagenesis, and reactivity to water treatment of dissolved and colloidal organic matter, *Water Sci. Technol.: Water Supply*, Vol.4, pp.1-9, 2004.
- 6) Yano Y., Echigo S., and Itoh S.: Screening of chemical structures related to haloacetic acid formation in drinking water chlorination process, *Proc. of IWA World Water Congress and Exhibition*, CD-ROM, 2006.
- 7) Thurman E.M.: *Organic Geochemistry of Natural Waters*, Junk Publishers, 1985.
- 8) US EPA Method 552.3: Determination of haloacetic acid and haloacetonitriles in drinking water by liquid-liquid microextraction, derivatization, and gas chromatography with electron capture detection, 2003.
- 9) Hettema H., Hore N.R., Renner L.D., and Russel D.K.: The thermal decomposition of haloacetic acids: A laser pyrolysis and semiempirical study, *Aus. J. Chem.*, Vol.50, pp.363-372, 1997.
- 10) Wershaw R.L., Leenheer J.A., and Cox L.: Characterization of dissolved organic and particulate natural organic matter (NOM) in Neversink Reservoir, New York, U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report, 5108, 2005.
- 11) WHO 飲料水水質ガイドライン改訂等に対応する水道における化学物質に関する研究, 厚生労働科学研究費補助金, がん予防等健康科学総合研究事業, 研究報告書, 2003.
- 12) Lara R.J., Rachold V., Kattner G., and Hubberten, H.W.: Dissolved organic matter and nutrients in the Lena River, Siberian Arctic: Characteristics of distribution. *Mar. Chem.*, Vol.59, pp.301-309, 1998.
- 13) Reckhow D.A. and Singer P.C.: Mechanisms of organic halide formation during fulvic acid chlorination and implications with respect to pre-ozonation, *Water Chlorination: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects*, Jolley R.L. et al., Eds, Lewis Publishers, Vol.5, pp. 1229-1257, 1985.
- 14) 久保亮五, 長倉三郎, 井口洋夫, 江沢洋: 理化学辞典, 岩波書店, 1987.
- 15) 山口良平, 山本行男, 田村類: ベーシック有機化学, 化学同人, 1998.
- 16) Soper F.G. and Smith G.F.: The halogenation of phenols, *J. Chem. Soc.*, pp.1582-1591, 1926.
- 17) March J.: *Advanced Organic Chemistry*, Wiley Interscience, 1992.
- 18) Leenheer J.A., Noyes T.I., Rostad C.E., Davisson L.M.: Characterization and origin of polar dissolved organic matter from the Great Salt Lake, *Biogeochem.*, Vol.69, pp.125-141, 2004.
- 19) Bjork R.G.: GLC determination of ppb levels of citrate by conversion to bromoform, *Anal. Biochem.*, Vol.63, pp.80-86, 1975.
- 20) Echigo S. and Minear R.A.: Kinetics of the reaction of hypobromous acid and organic matters in water treatment processes, *Water Sci. Technol.*, Vol.53, No.11, pp. 235-243 2006.

(2007. 5. 25 受付)

FORMATION CHARACTERISTICS OF HALOACETIC ACIDS FROM COMMON CHEMICAL STRUCTURES IN DISSOLVED ORGANIC MATTER DURING CHLORINATION

Shinya ECHIGO¹, Yuichi YANO², Ikuko JO¹, and Sadahiko ITOH¹

¹ Dept. of Urban Managment, Graduate School of Engineering, Kyoto University

² Sumitomo Metal Industries, Ltd.

Chemical identities of the precursors for haloacetic acids (HAAs) formation during drinking water chlorination were characterized by a series of chlorination experiments of common chemical structures in dissolved organic matter. It was indicated that amino acids, β -ketoacids, and β -hydroxy acids were responsible for HAAs formation among various aliphatic structures. Also, among aromatic compounds, phenolic compounds other than catecols, hydroquinones, and cresols were found to yield significant concentration of HAAs under a typical drinking water treatment condition.