

B-39 浄水塩素処理過程におけるハロ酢酸生成に関わる化学構造のスクリーニング

京都大学大学院工学研究科 ○矢野雄一

京都大学大学院工学研究科 越後信哉

京都大学大学院工学研究科 伊藤禎彦

1. はじめに

浄水塩素処理過程で生成する消毒生成物のうち、ハロ酢酸(HAA)は、検出濃度・頻度が高い物質群の一つである。また、臭素を含む一部のものが非常に高い毒性を示すため、近年注目を集め始めており、その生成機構解明の重要性も高まってきている。しかしながら、現在までに生成機構がほぼ明らかにされている消毒副生成物はトリハロメタン(THM)のみであり、HAAの生成機構については不明な点が多い。

そこで、本研究では、HAA 生成機構解明の一環として、様々な化合物の塩素処理からの HAA 生成量を測定し、その生成量に大きな影響を与える化学構造の特定を試みた。さらに、共存する臭化物イオンの HAA 生成特性に及ぼす影響も調査した。

2. 実験方法

表 1 に調査対象とした 44 種の有機化合物を示す。その選定にあたっては、芳香族化合物では、THM 生成に大きな影響を与えるとされるフェノール性ヒドロキシル基と、天然溶存性物質中に多く含まれるカルボキシル基の、数および位置関係に着目した。脂肪族化合物の選択では、カルボキシル基とともに、 β -ジケトン構造形成に重要なカルボニル基に特に注意を向けた。

ハロ酢酸で分析の対象としたものは、 $\text{CH}_3\text{-m-n-Br}_n\text{Cl}_m\text{-COOH}$ (n, mは0,1,2,or3かつm+n $\geq$ 1)で表される9種である。塩素処理の条件は、化合物濃度が3 mg-C/L、塩素濃度が30 mg/L(次亜塩素酸を添加)、pH=7、反応時間=24時間とし、その結果生成するHAA生成量を測定した。これに加え、臭化物イオン(Br⁻)が4 mg/L存在する条件でも同様の塩素化実験を行い、その影響も調査した。

HAA濃度の測定は、HAAを酸性メタノール法¹⁾でメチル化、液液抽出した後、それをGC/MS(GC:Agilent 6890 series GC system, MS:JEOL JMS-AX505H型)で測定して行った。

表 1:測定対象化合物

芳香族化合物	脂肪族化合物
フェノール	クロトン酸
レゾシノール	マレイン酸
カデコール	コハク酸
ヒドロキノン	フマル酸
サリチル酸	クエン酸
m-ヒドロキシ安息香酸	3-ケトグルタル酸
p-ヒドロキシ安息香酸	グリオキシル酸
フロログルシン	樟酸
o-メトキシフェノール	ビルビン酸
o-クレゾール	アセトアルデヒド
バニリン酸	酢酸
安息香酸	アセトン
フタル酸	乳酸
没食子酸	アセチルアセトン
5-ヒドロキシイソフタル酸	プロピオン酸
2,4-ジヒドロキシ安息香酸	1-プロパノール
2,5-ジヒドロキシ安息香酸	エチレングリコール
3,5-ジヒドロキシ安息香酸	グルコース
2,3-ジヒドロキシ安息香酸	スクロース
2,6-ジヒドロキシ安息香酸	マルトース
3,4-ジヒドロキシ安息香酸	ラクトース
	アリルアルコール
	グルコサミン

3. 実験結果

測定した HAA 生成量をもとに化合物を分類したものが表 2 および 3 である。本研究と同条件で塩素処理した場合のクロロホルム(CHCl_3)生成量も、文献²⁾から値が得られる化合物については付記した。

4. 考察

4.1 HAA 生成量と CHCl_3 生成量の比較

HAA 生成量と CHCl_3 生成量の比較した結果を図 1 に示す。HAA 生成量が多い化合物は、 CHCl_3 生成量もおおむね大きく、化合物の次亜塩素酸へ反応性自体が、両物質の生成に重要であると考えられる。

表2:芳香族化合物の分類 (各生成量(μmol/mg-TOC, 右横に付記)によりⅠ～Ⅴに分類した)

	Ⅰ (0-0.18)					
	I a(0.0-0.04)	I b(0.04-0.18)	II (0.18-0.4)	III (0.4-1.5)	IV (1.5-5)	V (5-)
HAA (Brなし)	カテコール 安息香酸 フタル酸 2,5-DHB 2,3-DHB	ヒドロキノン 3,4-DHB	o-クレゾール 没食子酸 2,4-DHB 2,6-DHB	レゾシノール サリチル酸	フェノール m-HBA p-HBA o-メトキシフェノール p-ニリン酸 3,5-DHB	フロログルシン 5-ヒドロキシイソフタル酸
HAA (Br)	カテコール 安息香酸 フタル酸	ヒドロキノン 2,5-DHB 2,3-DHB 3,4-DHB		レゾシノール o-クレゾール 没食子酸 2,4-DHB	サリチル酸 m-HBA p-HBA o-メトキシフェノール p-ニリン酸 3,5-DHB 2,6-DHB	フロログルシン 5-ヒドロキシイソフタル酸
CHCl ₃ (参照: 文献 2)) (Brなし)		ヒドロキノン サリチル酸 没食子酸	p-HBA p-ニリン酸	フェノール o-メトキシフェノール	フェノール	レゾシノール フロログルシン 3,5-DHB

注)DHBはジヒドロキノン安息香酸, HBAはヒドロキノン安息香酸のそれぞれ略称である

表 3:脂肪酸化合物の分類 (分類法は表 2 の場合と同様)

	Ⅰ (0-0.18)					
	I a(0.0-0.04)	I b(0.04-0.18)	II (0.18-0.4)	III (0.4-1.5)	IV (1.5-5)	V (5-)
HAA (Brなし)	クロトン酸 マレイン酸 コハク酸 フマル酸 グリオキシリル酸 糖酸 酢酸 乳酸	プロピオン酸 1-プロパノール エチレングリコール グルコース スクロース マルトース ラクトース アリアルアルコール グルコサミン	ビルビン酸 アセトアルデヒド アセトン		クエン酸	3-ケトグルタル酸 アセチルアセトン
HAA (Br)	クロトン酸 マレイン酸 コハク酸 フマル酸 グリオキシリル酸 糖酸 酢酸 乳酸	プロピオン酸 1-プロパノール エチレングリコール グルコース スクロース マルトース ラクトース アリアルアルコール	ビルビン酸 アセトアルデヒド アセトン		クエン酸	3-ケトグルタル酸 アセチルアセトン
CHCl ₃ (参照: 文献 2)) (Brなし)	コハク酸 フマル酸 グリオキシリル酸 糖酸	酢酸 乳酸 エチレングリコール グルコース	ビルビン酸		クエン酸	3-ケトグルタル酸

特に脂肪酸化合物については、両生成量間の相関は高い。一方、芳香族化合物では脂肪酸に比べてばらつきが大きく、化学構造に対する依存性が高いと推察される。

4.2 芳香族および脂肪酸化合物からの HAA 生成特性の比較

芳香族化合物からの HAA 生成量はトリハロ酢酸>ジハロ酢酸>モノハロ酢酸の順であった。特にモノハロ酢酸の生成量は非常に小さく、検出されない場合が多かった。

一方、脂肪酸化合物の場合、芳香族化合物に比べて、いずれの生成量も小さいものが多かった。また、その生成特性も異なり、ジハロ酢酸の生成量が圧倒的に大きかった。

4.3 化学構造と生成量の関係の考察

(1)芳香族化合物: 芳香環に置換した官能基のうち、特に活性化効果が強いフェノール性ヒドロキシル基(-OH 基)に着目して各化合物を再分類し、表2における分布状態、および一般的傾向をまとめたものを表4に示す。

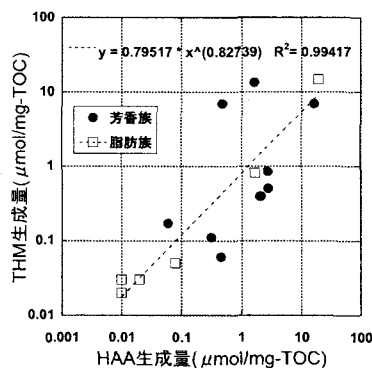


図 1:THM(CHCl₃)と HAA 生成量の比較

●ジフェノール類では、-OH基が互いにメタ位の関係にあるレゾシノール類からの生成量が圧倒的に高い。この理由としては、-OH基がメタ位の関係にある場合には、β-ジケトン構造を形成可能で、-OH基に挟まれた炭素

の反応性が大きく増加することが挙げられる。また、その他の化合物については、塩素化を含まない酸化反応が主体となっていると考えられる。

●ジフェノール類は、次亜塩素酸に対する反応性は、モノフェノール類と同等以上と考えられるが、HAA生成量では相対的に小さかった。これは、次亜塩素酸の大部分がCHCl₃生成に使われるためと推察される。

●-OH基を3つ持つ化合物である、フロログルシンと没食子酸の間のHAA生成量の相違は大きい。前者には3つの-OH基が互いにメタ位に置換していることがその理由と考えられる。後者の場合では、-OH基に挟まれた炭素が更なる-OH基で置換されるため、レゾシノールより低い生成量を示したと推定できる。

表 4:-OH 基による芳香族化合物の分類

分類	分布	一般的な傾向
-OH基を持たない化合物	I a	生成量は非常に低い
モノフェノール類	II ~ V	-OH基を持たない化合物よりHAA生成量は大きい
ジフェノール類	I a ~ IV	CHCl ₃ 生成量>HAA生成量 レゾシノール類の生成量が大きい
レゾシノール類	II ~ IV	HAA生成量はモノフェノール類より小 CHCl ₃ 生成量はモノフェノール類より大
トリフェノール類	II, V	7クロロシ>>没食子酸

(2)脂肪族化合物：脂肪族化合物で生成量が多いのは、アセチルアセトン、3-ケトグルタル酸、クエン酸の3つのみであり、その他の化合物はすべて表3のIに属する。上記の3つの化合物に共通する特徴としては、β-ジケトン構造を持つため、典型的なケト-エノール互変異性を示し、ハロホルム反応を通してのHAAおよびCHCl₃生成が可能なことである。ここで、クエン酸については、塩素存在下で脱カルボキシル基反応を起こした後に、3-ケトグルタル酸になって初めて、ケト-エノール互変異性を示すことに注意を有する。さらにこのことは、HAA生成量が3-ケトグルタル酸>クエン酸である理由の一つであるとも考えられる。

4.4 臭化物イオンの影響

臭化物イオン(Br⁻)が存在すると、芳香族化合物からのHAA生成量は一般的に1.5倍程度に増加することが明らかとなった(図2)。このことは、Br⁻が次亜塩素酸に酸化されて生成する次亜臭素酸が、芳香環に対して次亜塩素酸よりも高い反応性を持つことを反映しているといえる。

一方、脂肪族化合物からのHAA生成量はBr⁻が存在してもあまり変化しなかった。しかし、アセチルアセトン等からは毒性の非常に強いモノプロモ酢酸の生成が確認された。

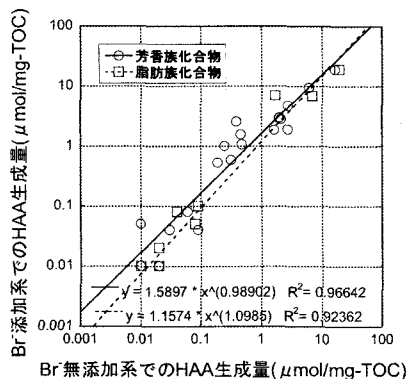


図2:Br⁻のHAA生成に与える影響

5. まとめ

以下、本研究で得られた知見のうち、主なものを列挙する。

- 一般的に、モノフェノール類はジフェノール類よりHAAを多く生成する。
- THM(CHCl₃)生成量とHAA生成量の間に、特に脂肪族化合物において、良い相関が見られた。
- Br⁻が存在することで芳香族化合物ではHAA生成量が増加した。脂肪族ではこの傾向は小さかった。

参考文献

- 1) US EPA : Determination of haloacetic acids and dalapon in drinking water by liquid-liquid microextraction, derivatization, and gas chromatography with electron capture detection(Method 552.3), 2003.
- 2) 山田春美：オゾンおよび塩素による化学酸化処理に関する研究，京都大学博士論文，1987.