

B-5 *N*-クロロアセトアルドイミン分析法の開発とその応用

○越後 信哉^{1*}・中山 恵裕²・伊藤 禎彦¹

¹京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻（〒615-8540 京都市西京区京都大学桂）

²三菱電機株式会社 先端技術総合研究所（〒661-8661 尼崎市塚口本町8-1-1）

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

1. はじめに

分子内に窒素を含む消毒副生成物は、類似の化合物よりも単位濃度あたりの毒性が高いと考えられている。一般に窒素を含む消毒副生成物はクロラミン処理で主に生成するとされるが、ハロアセトニトリルなど塩素処理で生成する物質も多数存在する。このような含窒素化合物にはハロアセトニトリルのように比較的安定な物質もあるが、配水過程で一部が他の物質に変換される中間体のような物質も存在する。本研究では、このうち *N*-クロロアルドイミンを取り上げる。*N*-クロロアルドイミンは分子中に=N-Clの構造を持つ化合物で、アスパラギン酸の塩素処理においては、ハロアセトニトリルやハロ酢酸への反応中間体として生成する¹⁾。一方で、一部のアミノ酸を塩素処理した場合には、*N*-クロロアルドイミンとして残存すると考えられ、それが水道水のカルキ臭に寄与しているとの指摘もある²⁾。

このように *N*-クロロアルドイミンは、水道水中に普遍的に存在する化合物と考えられるが、その実態は定かではない。その大きな理由は、標準品が存在しないためである。そこで、本研究では、アミノ酸としてアラニンを取りあげ、塩素処理時に生成するアルドイミン（*N*-クロロアセトアルドイミン（chloroimino)ethane, CH₃CH=N-Cl, CAAI）を合成し、その定量を試みた。さらに、この分析法の応用例として、表流水、下水処理水、下水処理水を土壌浸透処理した水を塩素処理し、生成する CAAI の定量を行った。あわせて、その他の臭気原因物質（トリクロラミン、2,4,6-トリクロロアニソール(2,4,6-TCA)）と濃度や臭気強度への寄与率の比較を行った。

2. 実験方法

(1) CAAI合成と定量の考え方

できるだけ単純な反応系でCAAIを生成させ、物質収支からCAAI濃度を算出し、その際のGC/MSによるシグナル強度（ピーク面積）との関係を得ることで、未知試料中のCAAI濃度を推定することを試みた。具体的にはアセトアルデヒド(図1のA)とモノクロラミンを反応させ

る(図1中の点線内部)ことで1-クロロアミノエタノール(B)、CAAI(C)、アセトニトリル(D)、*N*-クロロアセトアミド(E)を生成させ、この系における反応時間後のCAAI以外の化合物濃度の和を初期アセトアルデヒド濃度から差し引くことでその反応時間でのCAAI濃度を算出し、この濃度とGC/MSによるCAAIピーク面積（内部標準で補正したもの）の比から未知試料中のCAAI濃度を算出することとした。

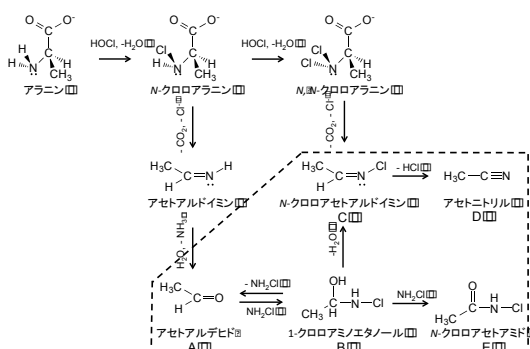


図1 アラニンを塩素処理した際の *N*-クロロアセトアルドイミンの生成経路³⁾

(2) CAAI生成条件の検討

上記(1)の比率の推定にあたって、反応時間、モノクロラミンとアセトアルデヒドの反応比率および濃度、図1点線内以外の副反応の可能性について検討した。なお、バックグラウンド濃度の影響を最小限に抑えるために、最終的な物質収支の検討においては、アセトアルデヒドの重水素化体（アセトアルデヒド-*d*₄）を用いた。すべての反応で、反応pH、初期アセトアルデヒド濃度はそれぞれ7、50 μMとした。

(3) 塩素処理水への適用

下水処理水としてA2O(嫌気無酸素好気法: Anaerobic-Anoxic-Oxic process treatment)処理水(A2O)、土壌浸透処理

理水としてA2Oを砂を充填した大型カラム(滞留時間30日)で処理した水、表流水として琵琶湖および淀川水を対象試料とし、CAAI、トリクロラミン、2,4,6-TCAの生成能、カルキ臭生成能、カルキ臭へのCAAI、トリクロラミン、2,4,6-TCAの寄与率を評価した(対象試料をpH 6.8~7.2に1 M NaOHで調整後、1日後遊離残留塩素が $1.0 \pm 0.2 \text{ mg-Cl}_2/\text{L}$ になるよう塩素処理した後の生成濃度および臭気強度を生成能とした)。

(4) 分析方法

CAAIおよびその他系内に存在しうる化合物の分析にはGC/MSを用いた。予備検討や半定量的な評価には、TrapSampler HS-GC/MS法を用いたが、最終的な物質収支の評価においては、アセトアルデヒド- d_4 はペンタフルオロベンジルヒドロキシルアミンによる誘導体化GC/MS法⁹⁾により、アセトニトリル- d_3 (注:アセトアルデヒドが重水素化体なので生成物も重水素化体)のみTrapSampler HS-GC/MS法により分析を行った。また、CAAIのシグナル強度はPulsed-split モードにてマニュアル注入GC/MSにより得た(表1)。

表1 CAAI分析条件

GC部	装置	7890A (Agilent Technologies)		
	カラム	J&W Scientific HP-1MS UI (30 m × 0.25 mm i.d., 膜厚0.25 μm)		
	キャリアガス	He		
	カラム流量	1 mL/min		
	注入口温度	40 °C		
	試料導入方式	バルスドスプリット		
	注入バルス圧	12.5 psi		
	バージ流量	3 mL/min		
	オープン温度	35 °C(1 min)→10 °C/min→45 °C(0 min) →40 °C/min→200 °C(2 min)		
MS部	装置	5975C (Agilent Technologies)		
	イオン化法	EI+		
	測定モード	SIM		
	インタフェース温度	200 °C		
	イオン源温度	200 °C		
	CAAI- d_4 m/z	81(定量イオン), 63,46(確認イオン)		
	内部標準物質 m/z	100(定量イオン), 84(確認イオン)		

3. 結果と考察

(1) CAAI合成と定量法の確立

CAAIピーク面積/内標準ピーク面積)は反応開始後24~96時間後で変化が少なく一定の安定がみられたことから、以後の実験では反応時間は24~96時間とした。アセトアルデヒドとモノクロラミンの反応比率についてはCAAIの生成はモル比1:10で最大であったが、この条件ではCAAIとアセトニトリル以外にクロロアセトアルデヒド、*N*-クロロアセトアミドが生成した。このため、以後の検討では、生成物の構成が単純で定量およびその後の演算が容易な反応比率1:2を中心に検討を進めた(比率1:0.5についても検討したが十分なシグナル強度が得られなかった)。

以上の予備的検討に基づき、比率1:2で初期アセトア

ルデヒド- d_4 濃度から反応後のアセトアルデヒド- d_4 、アセトニトリル- d_3 濃度を差し引き、CAAI- d_4 濃度を算出し、(CAAI- d_4 ピーク面積/内標準ピーク面積)で除して単位(CAAI- d_4 ピーク面積/内標準ピーク面積)あたりのCAAI- d_4 濃度を算出した。なお、クロロアミノエタノールはアセトアルデヒド- d_4 の分析時に還元されアセトアルデヒド- d_4 として測定されると仮定した⁹⁾。この測定例を図2に示す。この結果より単位(CAAI- d_4 ピーク面積/内標準ピーク面積)あたりのCAAI- d_4 濃度(3.12~4.22 μM)を得た。さらに同じ反応時間後における(CAAI- d_4 ピーク面積/内標準ピーク面積)と(CAAIピーク面積/内標準ピーク面積)を比較することで単位(CAAIピーク面積/内標準ピーク面積)あたりのCAAI濃度(1.43~1.94 μM)を得た。すなわち、未知試料についてもこの比率と比較することによりCAAI濃度を定量できる方法を確認した。また例としてアラニンに塩素添加した際のCAAIの生成濃度(1.4~3.3 μM)、収率(28~66%)であることもわかった。

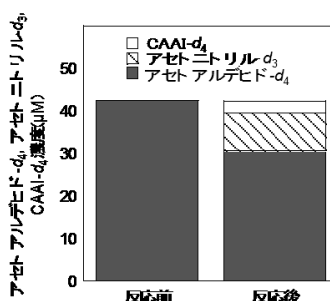


図2 初期アセトアルデヒド- d_4 濃度と反応後のアセトニトリル- d_3 、アセトアルデヒド- d_4 濃度と初期アセトアルデヒド- d_4 濃度を差し引いて算出したCAAI- d_4 濃度の計算例

(2) 塩素処理水への適用

CAAI生成能を測定した結果、A2O水 > 土壌浸透処理水 > 表流水(琵琶湖南湖および淀川)となった(図3)。また、その濃度は最大で10 nM程度(A2O水)であった。今回の測定結果は、代表的なカルキ臭原因物質であるトリクロラミンの濃度範囲(今回の測定では最小0.1 μM, 最大1 μM程度)よりも低かったが、2,4,6-TCAとは同等かそれ以上の濃度であった。

一方、官能試験の結果と合わせて算出したCAAIのカルキ臭強度への寄与率は低かった(図4)。ただし、CAAI生成能と臭気への未知物質の寄与率には一定の相関があり(図5)、CAAI生成能は今回対象としていないアラニン以外のアミノ酸やタンパク質等の有機物に由来するカルキ臭原因物質の臭気への寄与率の評価指標として用いることができる可能性を示した。

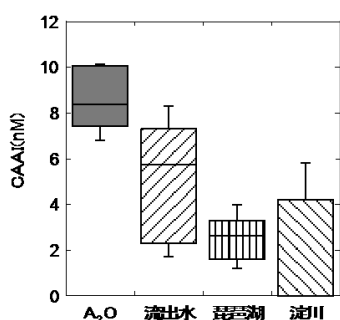


図3 A₂O, 土壌浸透流出水, 琵琶湖表流水, 淀川表流水のCAAI生成能

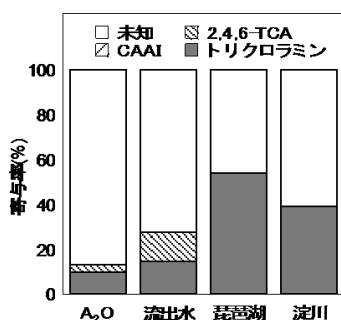


図4 臭気強度への寄与率（臭気閾値（の範囲）は官能試験により推定した（CAAI, 5-9 µg/L; トリクロロアミン, 1.67 µg/L; 2,4,6-TCA, 1 ng/L））

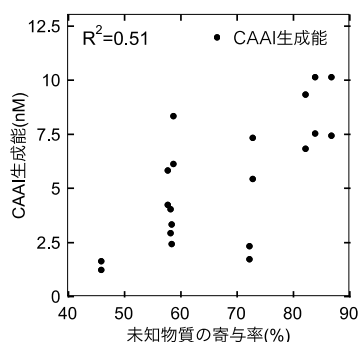


図5 土壌浸透流出水, 琵琶湖表流水, 淀川表流水のCAAI生成能とカルキ臭生成能への未知物質の寄与率の比較

4. まとめ

アセトアルデヒド-*d*₄とモノクロロアミンを反応させCAAI-*d*₄を合成し、物質収支とGC/MSのシグナル強度の関係からCAAI濃度を推定する方法を構築した。また、種々の塩素処理水についてCAAI濃度を測定した。その結果、CAAIのカルキ臭強度への寄与は小さいが、

CAAI濃度と未知のカルキ臭原因物質の寄与に関連が認められ、CAAI濃度はタンパク質等有機物に由来するカルキ臭原因物質の臭気への寄与率の評価指標となること示した。

謝辞

本研究の一部は厚生労働科学研究費補助金（H25-健康一般-007）およびJST CRESTから助成を受けた。また、採水に協力いただいた下水処理施設A関係各位に謝意を表す。

参考文献

- 1) Trehy, M.L., Yost, R.A., and Milles, C.J.: Chlorination of amino acids in natural waters, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.20, pp.1117-1222, 1986.
- 2) Freuze, I., Brosillon, S., Laplanche, A., Tozza, D., and Cavad, J.: Effect of chlorination on the formation of odorous disinfection by-products, *Water Res.*, Vol. 39, No.12, pp.2636-2642, 2005.
- 3) Froese, K.L., Wolanski, A., and Hruddy, S.E.: Factors governing odorous aldehyde formation as disinfection by-products in drinking water, *Water Res.*, Vol.33, No. 6, pp.1355-1364, 1998.
- 4) Keefe, D.J., Fox, T.C., Conyers, B., and Scully, F.E.Jr.: Chloramines VI: Chlorination of glycylphenylalanine in model solutions and in a wastewater, *Environ.Sci. Technol.*, Vol.31, pp.1973-1978, 1997.
- 5) Conyers, B. and Scully, F.E., Jr.: *N*-chloroaldehydes. 3. Chlorination of phenylalanine in model solutions and in a wastewater, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.27, pp.261-266, 1993.
- 6) Conyers, B. and Scully, F.E., Jr.: Chloramines V: Products and implications of the chlorination of lysine in municipal wastewaters, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.31, pp.1680-1685, 1997.
- 7) Nweke, A. and Scully, F.E., Jr.: Stable *N*-chloroaldehydes and other products of the chlorination of isoleucine in model solutions and in a wastewater, *Environ.Sci. Technol.*, Vol.23, pp.989-994, 1989.
- 8) Kimura, S.H.: Formation of (halo) acetamides and (halo) acetonitriles from the reaction of monochloramine and (halo) acetaldehydes in water, Ph.D. Thesis, University of Illinois at Urbana-Champaign, 2013.
- 9) 日本水道協会(編): 上水試験方法VI. 有機物編, 日本水道協会, 2011.