

塩素処理におけるアルデヒド類の生成と前駆物質の抽出について

(浅見委員・伊藤委員提出資料)

塩素処理におけるアルデヒド類の生成と前駆物質の抽出について

1. 塩素消毒副生成物

浄水処理において、酸化・消毒の観点から不可避免的に用いられる塩素処理では、水道原水中に存在する前駆物質と塩素（ここでは、塩素ガスや次亜塩素酸ナトリウム溶液中の次亜塩素酸、次亜塩素酸イオン、それらから生じるラジカルの総称）の反応により、微量ながらトリハロメタン、ハロ酢酸、クロラミン類、塩化シアン、アルデヒド類、MX等多種の副生成物が生じることが知られている。例えば、不飽和結合を有する有機物は、比較的塩素消費量が大きく、トリハロメタンを生じやすい場合があることなどが知られている。

2. アルデヒド類の生成メカニズム

アルデヒド類は、これまで主として天然有機物等のオゾン処理の副生成物として知られており、塩素処理の副生成物としての知見は、それほど多くは無かった。3級アミンの塩素処理による反応機構については古くから報告があったが、2000年以降幾つかの化学物質毎の塩素との反応性及びアルデヒドの生成量（生成率）等に関する研究が行われ、窒素を含有する特定の構造を持つ化学物質やアミノ酸の一部のうち、アルキルアミノ基を有する物質では、塩素との反応性が高く、アルデヒド類が生成することが明らかとなってきた。

3. 塩素処理によりアルデヒド類を生成しやすい物質

上記のアルキルアミノ基を有する物質のうち、単純な構造の化学物質では、前駆物質の分子量に対しアルデヒド類の生成濃度が高く、すなわち、比較的高い生成率でアルデヒド類が生じる。我が国においても、今回の事故の原因物質であるヘキサメチレンテトラミンが比較的高いホルムアルデヒド生成能を有するとの知見がある。（別紙参照）

上記の知見を踏まえると、塩素処理によりアルデヒド類を生成する物質としては、アルキルアミノ基（特に、アルキルはメチル、エチル、n-プロピル、n-ブチル）を有する1級から3級アミンの中で、アルデヒド類生成率が高く、また、塩素処理によりアルデヒド類の生成が報告されている物質が挙げられる。そのほか、その構造から、ある程度の生成率でアルデヒドを生成すると推測される物質が挙げられる。

4. PRTR 物質に着目したアルデヒド類前駆物質の抽出方法について

化学物質のうち、有害性があり、製造、使用等の状況等からみて相当広範な地域の環境において継続して存在すると考えられるもの（自然作用的な分解生成物が有害性を有する場合を含む）については、「特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律」（平成11年法律第86号。以下「PRTR法」という。）第2条第2項の第一種指定化学物質（462物質。以下「PRTR物質」という。）として指定されている。PRTR物質については、PRTR法に基づき移動量が把握されており、工場毎の排出量等の情報を得るこ

とができる。これらの物質の中から、一般的に塩素処理でアルデヒドを生成する物質群を抽出することは、今後の対策を考える上で重要である。

PRTR 物質 462 物質のうち、アルキルアミノ基を有する物質は、40 物質以上あるが、ある程度の生成率でアルデヒドを生成する物質は少なくとも数種あると推測される。

5. 今後の作業予定

本資料でとりまとめたアルデヒド類の生成メカニズムに関する知見等は暫定的なものであり、引き続き消毒副生成物の生成メカニズムに係る文献情報の調査を行い、対策の検討にあたり対象とすべき消毒副生成物前駆物質を抽出する。

また、個々の物質については、水への溶解性、揮発性、加水分解性、生分解性などの取水に係る因子や、活性炭での除去性など浄水処理に係る因子も、水道への影響を評価するにあたり考慮することが望ましく、知見の集積に努める。

平成 24 年 7 月 20 日

アミン類と塩素の反応について

京都大学 越後信哉 伊藤禎彦

1. はじめに

アミン類の塩素との反応特性について、特にアルデヒド類の生成に関して文献調査を行った。なお、この文書は暫定版であり、オゾン処理における反応性を含め随時情報更新を行う予定である。

2. 塩素との反応性

一般にアミンと塩素の反応性は高く、1級アミン>2級アミン>>3級アミンの順である(Deborde and von Gunten, 2008)。最も反応性の低い3級アミンであっても、HOCl との pH 7 における見かけの反応速度定数は $100 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 程度であり、HOCl が $1 \text{ mg-Cl}_2/\text{L}$ で一定濃度だとすると半減期は 10 分程度となる(Deborde and von Gunten, 2008)。つまり、塩素とアミンの反応自体（消毒副生成物からみれば反応の第 1 ステップ。反応は多段階なのでホルムアルデヒド等注目している物質の生成とは必ずしも一致しないことに注意）はアミンのタイプによらず、浄水・配水過程のタイムスケール内で進行すると考えてよい。以下それぞれについて、反応機構と生成物について整理する。

表 1 アミンと塩素の反応性

(反応の第 1 ステップ。見かけの反応速度定数は Deborde and von Gunten(2008)より抜粋)

区分	物質名	pH 7における見かけ の反応速度定数 ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)	pH 7, 塩素濃度 1 mg/Lに対する半減 期(秒)
1級アミン	メチルアミン	3.2×10^4	1.5
	エチルアミン	2.4×10^4	2.0
2級アミン	ジメチルアミン	8.9×10^3	5.5
	ジエチルアミン	3.1×10^3	15.8
3級アミン	トリメチルアミン	6.9×10	710

2-1 3級アミンと塩素の反応

今回問題となったヘキサメチレンテトラミンも 3 級アミンに分類される。3 級アミンは 2 級の *N*-クロロ化合物に変換され、側鎖の開裂によりカルボニル化合物が生成する(Ellis, A. J.; Soper, F. G., 1954; Larson and Weber, 1994)。この反応は最終段階であるカルボニル化合物の生成ステップまで含めても速く、比較的低濃度でも高い変換率で進行すると考えられる(Mitch and Schreiber, 2008)。この文献によれば、30 分以内にトリメチルアミンがほぼ同量のホルムアルデヒドに変換されている。図 1 に推定される反応経路を示す(Larson and Weber, 1994)。ここではアルデヒドが生成する場合 (R_1 と窒素の間に $-\text{CH}_2-$ がある場合) を示した。

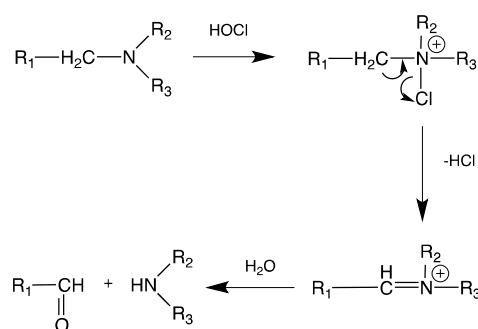


図 1 3 級アミンの塩素と塩素の反応の模式図 (Larson and Weber(1994) による推定)

以上から推測すると、3 級アミンであれば図 1 の経路にしたがって、アルデヒドが生成するものと考えられる。この反応でホルムアルデヒドが生成するかどうかは R_1 の構造によって決まる。 $\text{C}-\text{C}$ 結合が存在する場合には、それ以外のアルデヒドのままであり、 R_1 が H の場合や脱離しやすい構造の場合のみホルムアルデヒドの生成に至る。

2-2 1級アミンと塩素の反応

1級アミンも塩素と反応して、アルデヒドを生成することがある。Joo and Mitch(2007)はモノメチルアミン、*n*-プロピルアミンからのホルムアルデヒドおよびプロピオンアルデヒドへの変換率はそれぞれ1%程度、9-29%と報告している。これらの変換率を得るには数日の反応時間が必要であることに注意を要する（すなわちアルデヒドへの変換率は時間の関数である）。この報告では浄水処理条件より1桁程度高い塩素濃度で実験を行っており、より浄水処理に近い条件の場合、変換率はさらに低い可能性がある。3級アミンよりも生成反応が遅い理由は、中間体のイミン（図1右下と図2の右端を比較のこと）が正電荷を持たず、相対的に安定なためである(Shah and Mitch, 2012)。

以上の情報をまとめると、1級アミンからもアルデヒドは生成するが、変換率、反応速度ともに3級アミンよりは低いと推定される。

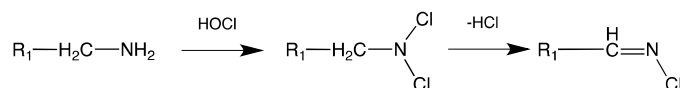


図2 1級アミンの塩素と塩素の反応の推定図

2-3 2級アミンと塩素の反応

2級アミンも塩素と反応してアルデヒドを生成する。ただし、反応機構は1級アミンの場合と類似しており、アルデヒドの生成反応としても1級アミンの反応に近いと推定される。反応が3級アミンに比較して遅い理由も2-2で述べたことと同様である(Shah and Mitch, 2012)。

2-4 その他の窒素化合物と塩素の反応

アミドと塩素の反応も、様式としてはアミンと塩素の反応と同様である。ただし、隣接するカルボニル基により電子密度が低下し、塩素の攻撃を受けにくいため、反応性は低い(Deborde and von Gunten, 2008)。アミノ酸とペプチドについては、末端のアミノ基のみとの反応と考えてよい(Deborde and von Gunten, 2008)。なお、遊離アミノ酸は塩素条件によっては高い変換率でアルデヒドに変換されることが知られている(Freuze et al., 2005)。ただし、構造的にはホルムアルデヒドの生成を考える場合はグリシンが前駆体の候補となるが、グリシンの塩素処理によるホルムアルデヒドの生成効率は低いことが知られている(Mehrsheikn et al., 2006)。これら以外の窒素化合物として、アミノ糖類や複素環式化合物があるが、ここまでの調査では特異的にアルデヒドを生成する物質群に関する報告は発見できなかった。逆に、Dennis et al. (1978)はウラシルの塩素処理ではホルムアルデヒドは生成しなかったと報告している。

2-5 窒素を含まない化合物と塩素の反応

塩素や次亜塩素酸はハロゲン化剤であると同時に、酸化剤（ハロゲン化を含まない酸化反応に関与する）でもある。実際、塩素と有機物の反応のうちハロゲン化反応はマイナーな反応であり(Larson and Weber, 1994)、塩素消費にともなって、様々な有機物がカルボン酸、ケトン、アルデヒドなどに変換される。

塩素との反応で、酸化的にホルムアルデヒドが生成する可能性がある反応には、1級アルコールの酸化、グリコール類の酸化的開裂、オレフィンの酸化、1級ハライドの酸化、1級アルコールのエステル酸化がある(March, 1992)。これらは、有機合成で用いられるような収率の高いもので、触媒が必要であったり、速度論的には遅かったり、他の酸化剤によるものも含まれるが、塩素と反応して比較的高収率でアルデヒドを生成するもののスクリーニングの参考にはなると考える。

なお、塩素処理ではないが、いうまでもなく、オゾンとオレフィンの反応は、水質化学で最もよく知られたアルデヒド生成反応である。

3. まとめ

表 2 に、含窒素化合物と塩素の反応によるアルデヒドの生成量（変換効率）を整理する。

表 2 含窒素化合物と塩素の反応によるアルデヒドの生成量

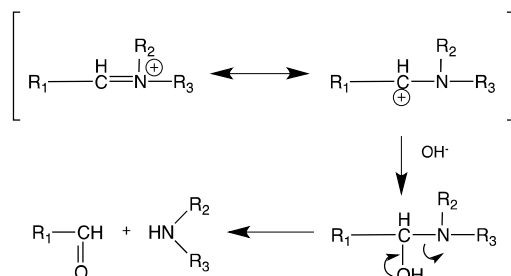
	処理対象	対象生成物	変換率(%)	反応条件	文献
1級アミン	メチルアミン	ホルムアルデヒド	1.1	pH 7, 初期濃度200 μM, 塩素濃度, 2 mM, 反応時間7日	Joo and Mitch, 2007
	プロピルアミン	プロピオンアルデヒド	29	pH 7, 初期濃度600 μM, 塩素濃度, 1.2 mM, 反応時間4日	Joo and Mitch, 2007
	ブチルアミン	ブチオンアルデヒド	10	pH 7, 初期濃度600 μM, 塩素濃度, 1.2 mM, 反応時間1日	Joo and Mitch, 2007
2級アミン	ジメチルアミン	ホルムアルデヒド	最大数10%	データがないが, 反応機構から1級アミンと類似と考えるべき	Shah and Mitch, 2012
3級アミン	トリメチルアミン	ホルムアルデヒド	100	pH 7, 初期濃度50 μM, 塩素濃度, 0.2 mM, 反応時間約30分	Mitch and Schreiber, 2008
	トリエチルアミン	アセトアルデヒド	100	pH 7, 初期濃度50 μM, 塩素濃度, 0.2 mM, 反応時間約1時間	Mitch and Schreiber, 2008
	ジエチルメチルアミン	アセトアルデヒド	75	pH 7, 初期濃度50 μM, 塩素濃度, 0.2 mM, 反応時間約45分	Mitch and Schreiber, 2008
	ジエチルメチルアミン	ホルムアルデヒド	30	pH 7, 初期濃度50 μM, 塩素濃度, 0.2 mM, 反応時間約45分	Mitch and Schreiber, 2008
	ヘキサメチレンテトラミン	ホルムアルデヒド	175	pH 7, 初期濃度70-700 μM, 塩素濃度, 4 mg/L, 反応時間1時間	三好, 2004
アミノ酸	バリン	イソブチルアルデヒド	95	初期濃度 1 mM, 塩素濃度, 1 mM	Freuze et al., 2005
	ロイシン	イソバレルアルデヒド	90	初期濃度 1 mM, 塩素濃度, 1 mM	Freuze et al., 2005
	グリシン	ホルムアルデヒド	低い	pH 7, 初期濃度 10 μM程度, 塩素濃度10 mM程度, 反応時間2, 24時間	Mehrsheikh et al., 2006

参考文献

- Deborde, M.; von Gunten, U., Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment - Kinetics and mechanisms: A critical review. *Water Res.* **2008**, *42* (1-2), 13-51.
- Dennis, W.H.; Olivieri, V. P.; Kruse, C. W., Reaction of Uracil with Hypochlorous Acid. *Biochemical and Biophysical Research Communications* **1978**, *83* (1), 168-171.
- Ellis, A. J.; Soper, F.G., Studies of N-Halogeno-Compounds .6. The Kinetics of Chlorination of Tertiary Amines. *Journal of the Chemical Society* **1954**, (Jun), 1750-1755.
- Freuze, I.; Brosillon, S.; Laplanche, A.; Tozza, D.; Cavard, J., Effect of chlorination on the formation of odorous disinfection by-products. *Water Res.* **2005**, *39* (12), 2636-2642.
- Joo, S.H.; Mitch, W. A., Nitrile, aldehyde, and halonitroalkane formation during chlorination/chloramination of primary amines. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41* (4), 1288-1296.
- Larson, R.A.; Weber, E. J., *Reaction Mechanisms in Environmental Organic Chemistry*. Lewis Publishers: Boca Raton, 1994; 433 p.
- Mehrsheikh, A.; Bleeke, M.; Brosillon, S.; Laplanche, A.; Roche, P., Investigation of the mechanism of chlorination of glyphosate and glycine in water. *Water Research* **2006**, *40* (16), 3003-3014.
- March, J., *Advanced Organic Chemistry : Reactions, Mechanisms, and Structure*. 4th ed.; Wiley: New York, 1992; 1495 p.
- Mitch, W.A.; Schreiber, I.M., Degradation of tertiary alkylamines during chlorination/chloramination: Implications for formation of aldehydes, nitriles, halonitroalkanes, and nitrosamines. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42* (13), 4811-4817.
- Shah, A.D.; Mitch, W.A., Halonitroalkanes, Halonitriles, Haloamides, and N-Nitrosamines: A Critical Review of Nitrogenous Disinfection Byproduct Formation Pathways. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46* (1), 119-131.
- 三好幸一郎, 給水栓におけるホルムアルデヒド濃度上昇の原因調査, 平成 16 年東京都水道研究発表論文集, 2004.

補足 1

3 級アミンと塩素の最終ステップの反応は以下のように説明できる。



付録図 1 3 級アミンの塩素の反応の最終ステップの推定図 (March, 1992)