

参考資料2

アミン類の塩素処理によるホルムアルデヒド生成能

アミン類の塩素処理によるホルムアルデヒド生成能について

国立保健医療科学院生活環境研究部

浅見 真理、小坂 浩司

1. 目的

今年5月の利根川水系での断水は、ヘキサメチレンテトラミン（HMT）の塩素消毒によるホルムアルデヒドの生成が原因であった可能性が極めて高いことが報告されている。HMTを含む3級アミンは、アルデヒド類の前駆物質であることが知られているものの、他のアミン類についてはどの程度アルデヒド類が生成するか等についての知見は少ない。様々なアミン類を対象に、塩素処理によるホルムアルデヒドの生成特性を評価した。

2. 実験方法

(1) 対象物質

HMTを含む22種類のアミン類を対象として実験を行った。対象としたアミン類は、構造から生成特性を把握するため、表1のような9グループの構造を持つ物質の中から、ホルムアルデヒドを生成する可能性があるメチルアミノ基を有し、水溶性があり、入手可能であった物質を選択した。なお、9グループの選定は、アルキルアミノ基を有するPRTR物質の構造による分類を元に行っている。すなわち、アルキルアミノ基を有するPRTR物質を1、2、3級アミン、4級アンモニウムに分類し、3級アミンについては、アルキルアミノ基の周辺構造からさらに分類した。その結果、PRTR物質は、9グループの中で、I、II、III、VI、VII、VIIIに分類された。これらの結果が得られれば、PRTR物質からのアルデヒド生成の可能性のある程度推測可能、あるいは実測値が得られると考えられた。その他には、アミド構造を有する3級アミン、メチルイソチオシアネート、アミノオキシドがあるが、アミドは、塩素との反応性が低く、結果としてアルデヒドが生成し難いことが知られており、また、メチルイソチオシアネート、アミノオキシドは、塩素との反応性はそれぞれチオアミド(VI)、4級アンモニウム(VIII)に近いと推測したため除外した。また、PRTR物質や類似物質以外で、3級アミンに類するものとして、IV、Vの2グループおよび生物由来を含むアミノ酸(IX)が考えられた。アルキルアミノ基を有する物質の分類としてこれら以外もあると考えられるが、今回は、IV、V、IXグループについても検討を行った。グループごとの対象物質の構造式を表2に示す。

表1 対象としたアミン類の分類

I	HMT
II	アルキルアミノ基のNがCとのみ結合している3級アミン
III	アルキルアミノ基のNがCだけでなくNとも結合している3級アミン
IV	アルキルアミノ基のNがCだけでなくSとも結合している3級アミン
V	グアジニン構造を有する3級アミン
VI	チオアミド構造を有する3級アミン
VII	メチルピラゾール構造を有する3級アミン
VIII	1、2級アミン、4級アンモニウム
IX	アミノ酸

表 2 実験対象物質の構造と分類(1/2)

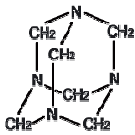
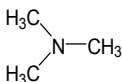
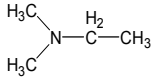
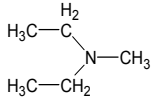
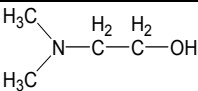
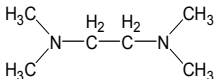
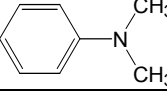
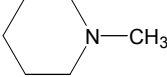
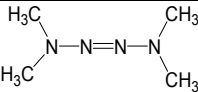
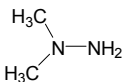
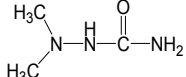
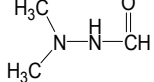
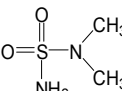
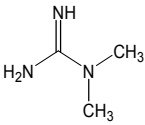
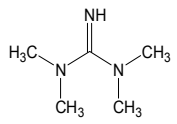
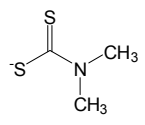
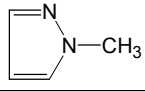
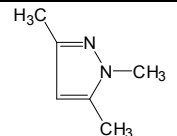
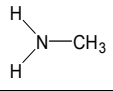

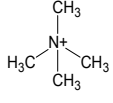
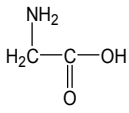
名称	構造式	級	備考
I HMT			
ヘキサメチレンテトラミン (HMT)		3	PRTR
II アルキルアミノ基のNがCとのみ結合している3級アミン			
トリメチルアミン (TMA)		3	
ジメチルエチルアミン (DMEA)		3	
ジエチルメチルアミン (DEMA)		3	
ジメチルアミノエタノール (DMAE)		3	
テトラメチルエチレンジアミン (TMED)		3	
N,N-ジメチルアニリン (DMAN)		3	PRTR
1-メチルピペリジン(MPIP)		3	
III アルキルアミノ基のNがCだけでなくNとも結合している3級アミン			
1,1,4,4-テトラメチル-2-テトラゼン (TMT)		3	特殊合成
1,1-ジメチルヒドラジン (DMH)		3	PRTR 毒物・劇物
1,1-ジメチルセミカルバジド (DMSC)		3	特殊合成
2-ホルミル-1,1-ジメチルヒドラジン (FDMH)		3	特殊合成
IV アルキルアミノ基のNがCだけでなくSとも結合している3級アミン			
ジメチルスルファミド (DMS)		3	

表 2 実験対象物質の構造と分類 (2/2)

名称	構造式	級	備考
V グアジニン構造を有する 3 級アミン			
1,1-ジメチルグアニジン (DMGu)		3	
1,1,3,3-テトラメチルグアニジン (TMGu)		3	
VI チオアミド構造を有する 3 級アミン			
ジメチルジチオカルバミン酸 (DMDC)		3	PRTR
VII メチルピラゾール構造を有する 3 級アミン			
1-メチルピラゾール (MPY)		3	
1,3,5-トリメチルピラゾール (TMPY)		3	
VIII 1、2 アミン、4 級アンモニウム			
メチルアミン (MA)		1	PRTR
ジメチルアミン (DMA)		2	PRTR
テトラメチルアンモニウム (TeMA)		4	
IX アミノ酸			
グリシン (Gly)		—	

(3) ホルムアルデヒド生成能評価条件

対象物質濃度が 2 μM 、塩素濃度が 2 mg/L、反応時間が 24 時間、反応温度が 20°C、pH が 7 (2 mM リン酸緩衝液) の条件で実験を行った。試験操作手順は次のとおりである。まず、アルミホイルで遮光したガラス製容器 (あるいは PFA 製容器) を複数準備し、それぞれに試料水を 20 mL 加え、攪拌子で攪拌した状態で少量の次亜塩素酸ナトリウム溶液を添加することで反応を開始させた。次亜塩素酸ナトリウム溶液を添加後、速やかに蓋をし、そのまま 20 秒間攪拌を行った後に、20°C の暗所に静置した。なお、蓋をした後のヘッドスペースはほとんどない状態である。24 時間後に、次亜塩素酸ナトリウム溶液が添加された対象水のうちのひとつについて残留塩素濃度を確認した。別のものについては、チオ硫酸ナトリウムを添加して反応を止め、ホルムアルデヒド濃度の測定を行った。また、同様の手順で対象水を作成し、ガラス製容器に加え、次亜塩素酸ナトリウム溶液を添加していない試料を反応開始前の試料として、ホルムアルデヒド濃度の測定を行った。

(4) ホルムアルデヒド測定方法

・溶媒抽出-誘導体化-GC/MS 法

(上水試験方法を参考とし、試料量 20 mL で実験を行った。また、誘導体化前に (1+10) HCl で試料の pH を 4~5 に設定した後に、誘導体化を行った。)

・定量下限値 : 2 $\mu\text{g/L}$

3. 実験結果と考察

(1) HMT 存在下におけるホルムアルデヒドの測定方法の検討

HMT は、酸性条件下でホルムアルデヒドとアンモニアに分解することが知られている。ホルムアルデヒドの測定方法の操作手順には、酸を添加する工程が含まれているため、原水中に HMT が存在している場合、上水試験方法にそった方法では、ホルムアルデヒド濃度を正しく評価できないことが分かった。既報等の値のばらつきも、ブランクや対照試料の値との差の取り方による可能性があると考えられた。しかしながら、十分に塩素との反応が進んだ場合にはその影響は無いことがわかったため、本検討においては、以下のように値を評価することとした。

(2) ホルムアルデヒド生成能の評価

表 3 に、ホルムアルデヒドの生成能の結果を示す。(1) で示したように、HMT 及び 1,1,4,4-テトラメチル-2-テトラゼン (TMT) の場合、塩素添加前においてもホルムアルデヒドが 2 $\mu\text{g/L}$ (定量下限値) 以上確認された。そのため、これら 2 物質については、塩素添加前の試料との差で表した。それ以外については、定量下限値未満であったため、塩素添加前の試料中のホルムアルデヒド濃度は 0 として評価した。24 時間後の塩素濃度は 0.6~1.9 mg/L で、ほとんどが 1 mg/L 以上であった。

ホルムアルデヒド生成能は HMT が最も高く約 250 $\mu\text{g/L}$ であった。ホルムアルデヒド生成能は約 12~110 $\mu\text{g/L}$ であり、アミン類の種類により大きく異なった。重量生成率に換算した値を表 2 に示す。ジメチルジチオカルバミン酸 (DMDC)、1-メチルピラゾール (MPY)、1,3,5-トリメチルピラゾール (TMPY)、メチルアミン (MA)、ジメチルアミン (DMA)、テトラメチルアンモニウ

ム (TeMA)、グリシン (Gly) では、塩素添加後 24 時間後の試料水からも定量下限値以上でホルムアルデヒドは検出されなかった。

表 3 アミン類のホルムアルデヒド生成能 (対象物質のうち平均重量生成率が高い順)

	略称	分子量	平均重量生成率(%)**	標準偏差
I	ヘキサメチレンテトラミン*	HMT*	93.5	4.4
II	トリメチルアミン	TMA	57.8	3.0
II	テトラメチルエチレンジアミン	TMED	47.1	2.6
III	1,1-ジメチルヒドラジン*	DMH*	45.4	4.5
III	1,1,4,4-テトラメチル-2-テトラゼン	TMT	41.2	4.4
II	ジメチルエチルアミン	DMEA	26.9	4.7
III	1,1-ジメチルセミカルバジド	DMSC	25.8	3.1
III	2-ホルミル-1,1-ジメチルヒドラジン	FDMH	24.0	3.3
II	ジメチルアミノエタノール	DMAE	21.9	1.8
V	1,1-ジメチルグアニジン	DMGu	20.6	0.8
II	N,N-ジメチルアニリン*	DMAN*	19.6	1.3
V	1,1,3,3-テトラメチルグアニジン	TMGu	15.8	1.2
II	ジエチルメチルアミン	DEMA	14.7	2.2
IV	ジメチルスルファミド	DMS	8.0	0.4
II'	1-メチルピペリジン	MPIP	7.5	0.9

ジメチルジチオカルバミン酸 (DMDC)、1-メチルピラゾール (MPY)、1,3,5-トリメチルピラゾール (TMPY)、メチルアミン (MA)、ジメチルアミン (DMA)、テトラメチルアンモニウム (TeMA)、グリシン (Gly) の場合、塩素添加後 24 時間後の試料水中のホルムアルデヒド濃度は定量下限値未満であった。

*: PRTR 物質、**: 対象物質重量当たりのホルムアルデヒド重量生成率(%)

図 1 に、アミン類のホルムアルデヒドへの重量生成率を示す。

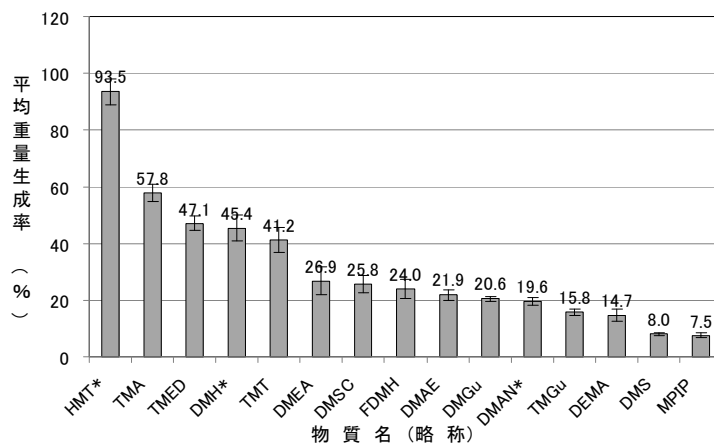


図 1 アミン類のホルムアルデヒド重量生成率

物質名は表 2 に示す。*は PRTR 物質。

4. まとめ

以上の結果から、グループ I に属する HMT が最もホルムアルデヒドを生成しやすく、重量生成率で 90%程度であった。次に、グループ II に属する 3 級アミン類による生成が多いことが分かった。(構造により 20%~60%程度、PRTR 物質としては *N,N*-ジメチルアニリンが約 20%) ただし、*N*-メチルピペリジンのような、メチルアミノ基の数が少ない物質は、生成が少なかった。また、グループ III に属する 1,1-ジメチルヒドラジン (PRTR 物質) やその類縁物質については、20%~40%程度の生成が見られた。以上のことから、メチルアミノ基を有する単純構造の 3 級アミン、1,1-ジメチルヒドラジンとその類縁物質からの生成率が比較的高く、生成率は構造からある程度の推測が可能であることが明らかとなった。