

<特集論文>

浄水プロセスにおける NOM およびフェノール性化合物の臭素化反応の速度論

Bromination Kinetics of Phenolic Compounds and NOM by Hypobromous Acid in Drinking Water Treatment

越後 信哉^{*1}, ロジャー マイニーア²

¹京都大学大学院工学研究科都市社会工学専攻, ²イリノイ大学大学院土木環境工学科

Shinya Echigo^{*1} and Roger A. Minear²

¹Department of Urban Management, Kyoto University,

²Department of Civil and Environmental Engineering, University of Illinois

Abstract

Kinetic information on the reactions between hypobromous acid (HOBr) and phenols and the reactions between HOBr and natural organic matter (NOM) was collected by sequential stopped-flow technique. The observed second-order rate constants (k_2^{obsd}) of 15 phenols at pH 7.0 ranged from 3.3×10^2 to $6.0 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, indicating higher reactivity than other unsaturated organic compounds. The rate constants of the reactions between HOBr and 14 phenolates (k_2'), the major reaction pathway in the common pH range in drinking water treatment practice, were correlated to Hammett's σ values and k_2' for chlorination of phenols by HOCl. Multiple reaction phases were found during the reaction between HOBr and NOMs. The number of reaction sites for the fast reaction phase of NOM from three different sources ranged from 0.20 to $0.92 \mu\text{mole (mg C)}^{-1}$, and was linked to specific phenolic contents. Also, the apparent second-order rate constants for the initial reaction phase between HOBr and NOM were similar that of vanillin. A chemical quenching method using 2-chlorophenol confirmed that bromination is a dominant reaction pathway during the reaction between NOM and HOBr over oxidation.

KeyWords : NOM, bromide, hypobromous acid, disinfection byproducts, sequential stopped-flow analysis, bromination

1. はじめに

水道原水中の天然有機物 (Natural Organic Matter, NOM) は、浄水プロセスの各单位操作により一部は系外に取り除かれるが、溶存成分の多くは凝集沈殿・砂ろかプロセスでは除去されず、消毒剤または酸化剤などによって化学的変換作用を受ける。この化学反応により生成した化合物を一般に消毒副生成物 (Disinfection Byproducts, DBPs) という。DBPsの一部は、発がん性などの慢性毒性を示すとされ、この制御が水道工学上の大きな課題となっている。臭素系DBPsは、近年特に多くの注目を集めている。これは、最近の毒性学的研究により、有機臭素系DBPsはTOX基準で有機塩素系DBPs

に比べて毒性が高い可能性が示されたためである^{1,2)}。

有機臭素系DBPsは、(1)消毒剤等の酸化剤と水道原水中に数 $\mu\text{g/L}$ から数 $100 \mu\text{g/L}$ の濃度範囲で存在^{3,4)}している臭化物イオン (Br^-) の酸化による次亜臭素酸 (HOBr) の生成、(2) HOBr と NOM の反応、という 2 段階を経て生成する。後段の HOBr と NOM の反応速度論は有機臭素系DBPsの生成特性を理解する上で必要不可欠なものであるが、十分な速度論情報が集積されているとはいえない。

NOM と HOBr の反応速度論に関する情報が欠如している最大の理由は、この反応が極端に速いためである。これまでの多くの試みでは、特に中性付近において、通常の回分式の実験では、反応の初期段階の HOBr 濃度を追跡することが非常に困難であるということが示されてきたに過ぎない⁵⁾。

NOM の化学構造の様々な構成要素のうち、HOBr との反応を考える上でフェノール性化合物は特に注目値

*〒606-8501 京都市左京区吉田本町
TEL : 075-753-5153 FAX : 075-753-5153
E-mail : echigo@urban.env.kyoto-u.ac.jp

する。これは、フェノール性化合物が様々なハロゲン化剤に対して高い反応性を示し、特に水溶液中の臭素分子($\text{Br}_{2(\text{aq})}$)には拡散律速あるいはそれに近い速度で反応することが知られているためである⁶⁾。したがって、NOM分子中のフェノール性水酸基を持つ芳香環もHOBrに対して高い反応性を示し、有機臭素系DBPsの生成に大きく関与するものと推定される。また、HOBrとフェノール性化合物の反応生成物は毒性学的にも重要なものと考えられている。例えば、フェノール性化合物はハロ酢酸類(HAAs)の主な前駆体の一つであるとされている⁷⁾。以上のことから、フェノール性化合物を浄水プロセス(より具体的にはオゾンおよび塩素処理過程)におけるNOMとHOBrの高速反応に関与する主たる反応部位の一つと仮定することは妥当であり、またこの反応に関する速度論情報を整理することは工学的にも意義があるといえる。

HOBrと不飽和化合物の高速反応中でのHOBr濃度の測定に関しては、いくつかの技術的問題点がある。まず、HOBrと多くの不飽和化合物の紫外スペクトルが重なるため、通常の高速溶液反応の速度論実験で用いる吸光度の直接測定⁸⁾は困難である。また、有機化合物の紫外スペクトルが問題にならなかったとしてもHOBrの初期濃度に関して制約条件がある。すなわち、十分な感度を得ようとするためにHOBr初期濃度を高く設定することはできない。これは、化学平衡により、HOBr濃度に対する $\text{Br}_{2(\text{aq})}$ および Br_3^- 濃度が無視できなくなる、つまりフェノール性化合物と $\text{Br}_{2(\text{aq})}$ や Br_3^- の反応が無視できなくなるためである^{6,9)}。 $\text{Br}_{2(\text{aq})}$ と Br_3^- は反応性が高い化学種ではあるが、実際の浄水プロセスの条件下では系内に存在し得ないため、分析上の理由からHOBrの濃度を高く設定することは妥当性を欠く。

これらの問題を回避するためにGallardら¹⁰⁾は、フローチューブリアクターを用いてDPD法によりHOBr濃度の経時変化測定を行い、3種類のフェノール性化合物(フェノールについては塩素化体についても若干検討)とHOBrの反応速度定数を決定した。この結果から、構造が比較的単純なフェノール性化合物については、塩素処理過程においてはHOBrによる臭素化がHOClによる塩素化に優先することが示された。また、オゾン処理では、オゾンによる酸化の方が臭素化よりも速いことを速度論的に示した。

以上のGallardらによる研究成果は、浄水プロセスにおいて臭素化反応に注目する必要性を指摘した点で重要なものと評価できる。しかしながら、NOM分子中のフェノール性化合物は、この研究で検討されたものより複

雑な構造を有しており、さらに多様な置換基の影響について検討する必要がある。特にカルボキシル基はNOM分子中に普遍的に含まれていることが知られており、その影響は必須の検討課題といえる。また、実際のNOMとHOBrの反応速度についても測定し、フェノール性化合物とHOBrの反応速度と比較する必要がある。これまでに、Westerhoffら¹¹⁾が若干の検討を試みているが時間解像度が不十分であり、速度論的パラメーターが得られているとはいえない。

以上のことを踏まえ、本稿では中性付近でのフェノール性化合物とHOBrの高速溶液反応に関する速度論情報を整理し、さらにNOMとHOBrの反応速度パラメーターと比較を行う。本研究では、この分野での技術的問題点であった時間解像度と検出感度の問題を、ABTS法¹²⁾と多段ストップ・フロー分析を組み合わせることで解決する。本方法は時間解像度とデータ数確保の容易さの両面で、従来の方法よりも優れている^{10,11)}。ABTS法では2,2-azino-bis(3-ethylbenzthiazoline)-6-sulfonic acid-diammonium 塩(ABTS)が酸性条件下でHOBrに高い反応性を示し、なおかつ生成物が可視域で高い吸光度を示すことを応用している。多段ストップ・フロー分析システムはHOBr水溶液と反応対象となる水溶液さらにABTS試薬を正確にごく短時間のうちに混合することができる。

2. 実験方法

2.1 試薬

実験に用いた試薬は全てAnalytical Gradeかそれ以上の純度で、特に断りのない場合には全てAldrich (Milwaukee, WI) から購入したものをを用いた。水溶液の調製には脱イオン蒸留水(DDI)を用いた。

本実験でHOBrとの反応速度を測定したフェノール性化合物は、フェノール、2-ヒドロキシ安息香酸、3-ヒドロキシ安息香酸、4-ヒドロキシ安息香酸、2-ブロモフェノール、4-ブロモフェノール、2-クロロフェノール、4-クロロフェノール、2-ニトロフェノール、バニリン、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、バニリン酸、レゾルシノール、4-メトキシフェノールの16種類であった。また、比較のためにアニソール(メトキシベンゼン)についても同様の実験を行って反応速度定数を算出した。

また、HOBrのNOMに対する反応性に関する実験では、2種類の単離されたNOMと1種類の水道原水を用いた。これらの基本的な化学的性状をTable 1にまとめる。表中

Table 1. Characteristics of the water and NOM samples tested.

code	DOC (mg L ⁻¹)	NH ₄ ⁺ (μmole (mg C) ⁻¹)	SUVA ^a (L cm ⁻¹ mg ⁻¹)	phenolic content ^b (μmole(mg C) ⁻¹)
SRFA	-	0.2	0.042	1.93
LBJ	-	0.7	0.014	0.37
LKA ^e	12.8	0.3	0.011	0.43

^a Specific UV absorbance. ^b as phenol equivalent. ^c Suwannee River fulvic acid.

^d Lake Biwa NOM, ^e a lake water from the Midwest region, USA.

のLBJは琵琶湖南湖水から逆浸透膜により分離された NOMで、京都大学工学研究科附属環境質制御研究センターより提供を受けたものである。Suwannee河 フルボ酸 (SRFA) はInternational Humic Substance Societyより購入したものをそのまま用いた。LKAはアメリカ合衆国中西部の湖沼より採取した湖沼水である。LKAに関してはPellicon 0.22 μm PVDF膜 (Millipore) により粒子状物質を除去した後、実験に供した。また、これら3試料中に含まれるフェノール性化合物の総量は、Folin法¹³⁾により推定した。

HOBr保存液はPinkernellら¹²⁾による方法にしたがって、オゾンによりKBr水溶液を当量でpH4付近にて酸化することにより調製した。オゾン水はSongら¹⁴⁾と同様の方法で調整した。この方法によるHOBrの収率は常に90%以上であり、未反応のBr⁻は3%以下であった。このため、Br_{2(aq)}とBr₃⁻の濃度は、化学平衡から考えて⁹⁾HOBrおよびOBr⁻の濃度に対して無視でき、臭素化反応に関与する化学種はHOBrとOBr⁻のみであるとしてよい。残りの数%の一部は臭素酸イオン(BrO₃⁻)として検出されたが、予備実験によりBrO₃⁻の存在はフェノール性化合物とHOBrの反応に影響を及ぼさないことを確認した。また、残りの数%は脱気操作中に失われたものと考えられた。なお、HOBr保存液の濃度は直接波長266 nmの吸光度を測定することで確認した(HOBrのモル吸光係数は97 cm⁻¹ M⁻¹とした¹⁵⁾)。測定には、Beckman DU-500 紫外可視吸光度計を用いた。Br⁻とBrO₃⁻濃度は、フェノールでHOBrをプロモフェノールとして除去した後、イオンクロマトグラフィー (システム, Dionex DX-300; カラム, AS9-HC column)¹⁶⁾により分析した。

ABTSはSigma (St. Louis, MO)より購入した。ABTS酸性溶液は、2 mM ABTS保存液5 mLと1.8 M 硫酸1 mLをDDIで混合、希釈し100 mLとしたものを用いた。このABTS酸性溶液は3時間ごとに調製した。また、2 mM ABTS保存液は2日ごとに新しく調製した。

2.2 多段ストップ・フロー分析によるHOBr濃度の測定法

反応はすべてSX. 18MV-R連続ストップ・フロー分析システム (Applied Photophysics, UK)で行った (Fig. 1)。まずHOBrとフェノール性化合物 (50 mMリン酸緩衝液中に溶解) またはNOM水溶液 (以下簡単のためLKAも含めてTable 1に示したNOMを含む3種の試料をNOM水溶液と表記する) を第1ミキサーで混合し、このミキサーとセルの間のテフロンチューブ内に一定時間保持する (この保持時間が反応時間となる)。その後、セル内 (第2ミキサーは吸光度セルを兼ねる) でこの溶液とABTS酸性溶液¹²⁾を混合し直ちに417 nmまたは728 nmにてHOBr濃度に対応するABTS⁺ラジカルの吸光度を測定した。反応は20 °Cにて行った。なお、このシステムで実現可能な最短反応時間 (第1ミキサーで混合した後に第2ミキサーで混合するまでの最短時間) は10 msであった。第2ミキサー内の吸光度測定用セルの光路長は10 mmとした。なお、擬1次反応条件を実現するために、フェノール性化合物とHOBrの反応ではフェノール性化合物初期濃度はHOBr初期濃度の10倍以上に設定した。また、本システムによるHOBrの定量限界は0.2 μMであった。

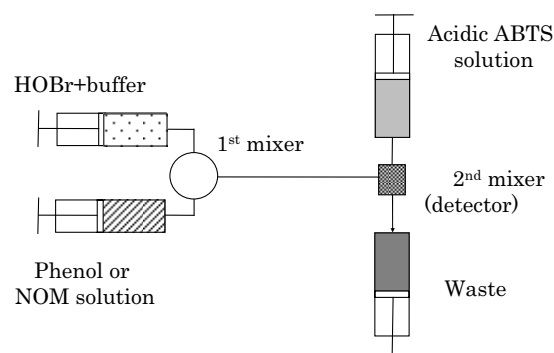


Fig. 1. Schematic of the sequential stopped-flow system.

なお、第2ミキサー内におけるフェノール性化合物およびNOMとHOBrの反応は、HOBrとABTSの反応よりもはるかに遅く、今回の実験条件ではセル内に到達したHOBrのうち少なくとも95%がABTSと反応した。このことは、ABTS溶液とフェノール性化合物(あるいはNOM)の混合液とHOBr水溶液を混合したときの吸光度と、ABTS溶液(フェノール類を含まない)と同じHOBr水溶液の混合液の吸光度に差がないことにより間接的に確認した。クレゾール類だけは例外的にこの予備実験におけるHOBr回収率が100%に満たず、95-98%の範囲であった。ただし、この場合もHOBrの未回収率がクレゾールの濃度に比例し、HOBr濃度には無関係であったので擬1次反応速度定数の決定に際しては補正計算を行う必要はなかった。

2.3 多段ストップ・フロー分析による反応タイプの決定

HOBr濃度に加えて、HOBrとNOMの反応の様式についても推定を試みた。すなわち、反応後のBr⁻濃度を測定することで臭素化反応以外の酸化還元反応に消費されたHOBrの量を算出した。

ストップ・フロー分析システムの設定条件は第3シリンジで注入する反応停止剤を除いて同様である。2.1では反応停止剤兼発色試薬としてABTS酸性試薬を注入したが、この実験ではpH7.0に調節した500 μM 2-クロロフェノールによりHOBrをブロモクロロフェノール類として捕捉した。残存しているBr⁻は臭素化反応以外の酸化還元反応により消費されたHOBrの量に対応すると見なすことができるので、このBr⁻をイオンクロマトグラフにより測定した(システム、Dionex DX-300; カラム、AS9-HC)。

3. 実験結果と考察

3.1 HOBrとフェノール性化合物の反応速度論

16種類のフェノール類とHOBr反応は見かけ上それぞれの濃度に対し1次で、2次反応と見なすことができた。その結果のうちpH7.0における見かけの2次反応速度定数(k_2^{obsd})をTable 2に示す。ただし、HOBrとレゾルシノールの反応はpH7.0においては速すぎて測定することができなかった(pH 4.0では k_2^{obsd} は $1.7 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であった)。

置換基をもつフェノール性化合物の多くが、フェノール自体よりも反応サイトの数(すなわち求電子置換反応

Table 2. k_2^{obsd} of the reaction of HOBr and phenols at pH 7.0 at 20 °C. Conditions: buffer, 25 mM phosphate buffer; initial HOBr concentration, 2.0-7.0 μM; phenol concentration, 20-45 μM. Each compound was tested at least at three different HOBr concentrations and three phenolic compound concentrations (i.e., at least nine runs) to determine k_2^{obsd} .

No.	compound	k_2^{obsd} ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$)
1	phenol	$(4.1 \pm 0.1) \times 10^4$
2	2-hydroxybenzoic acid	$(3.3 \pm 0.2) \times 10^2$
3	3-hydroxybenzoic acid	$(5.1 \pm 0.2) \times 10^4$
4	4-hydroxybenzoic acid	$(5.2 \pm 0.1) \times 10^4$
5	2-nitrophenol	$(2.0 \pm 0.3) \times 10^4$
6	2-bromophenol	$(2.3 \pm 0.1) \times 10^5$
7	4-bromophenol	$(2.1 \pm 0.1) \times 10^4$
8	2-chlorophenol	$(2.0 \pm 0.1) \times 10^5$
9	4-chlorophenol	$(2.5 \pm 0.1) \times 10^4$
10	vanillic acid	$(1.3 \pm 0.1) \times 10^5$
11	vanillin	$(6.0 \pm 0.4) \times 10^5$
12	4-methoxyphenol	$(3.1 \pm 0.1) \times 10^4$
13	<i>o</i> -cresol	$(4.5 \pm 0.2) \times 10^4$
14	<i>m</i> -cresol	$(2.7 \pm 0.2) \times 10^5$
15	<i>p</i> -cresol	$(7.4 \pm 0.2) \times 10^4$
16	resorcinol	$>(1.7 \pm 0.2) \times 10^6$

に関与するオルト位、パラ位のC-H結合)が少ないにもかかわらず、大きな k_2^{obsd} を示すことは注目に値する。NOM中のフェノール性化合物は様々な置換基を有するので、NOM分子中のフェノール性化合物についてもHOBrに対して高い反応性をもつ化学構造が存在するものと考えられる。

k_2^{obsd} のpH依存性については多くのフェノール性化合物についてはGallardらの報告¹⁰⁾と同様の傾向を示した。すなわち、2-ヒドロキシ安息香酸と2-ニトロフェノールの場合を除き、 k_2^{obsd} はpH5.0-8.0の範囲で単位pHあたり10倍に増加し(Fig. 2)、中性付近においてはフェノレートイオンとHOBrの反応がHOBrの減少速度を支配していると考えられた。また、この傾向は、HOCl^{17,18)}、Br_{2(aq)}⁹⁾およびHOI¹⁹⁾によるフェノール性化合物のハロゲン化の速度と共通のものであった。なお2-ヒドロキシ安息香酸はカルボキシル基とフェノール性水酸基の相互作用によりpKaが13.6と他のフェノールに比べて異常に高いため²⁰⁾、本実験のpH領域ではフェノレートの寄与は明確には認められなかった。また、2-ニトロフェノールについては非解離のものとHOBrの反応も無視できないものと考えられた。

以上の結果から、実際の反応の主体である各フェノール性化合物のフェノレートとHOBrの反応速度定数(k_2')を算定することとした。HOBrとフェノレートおよび

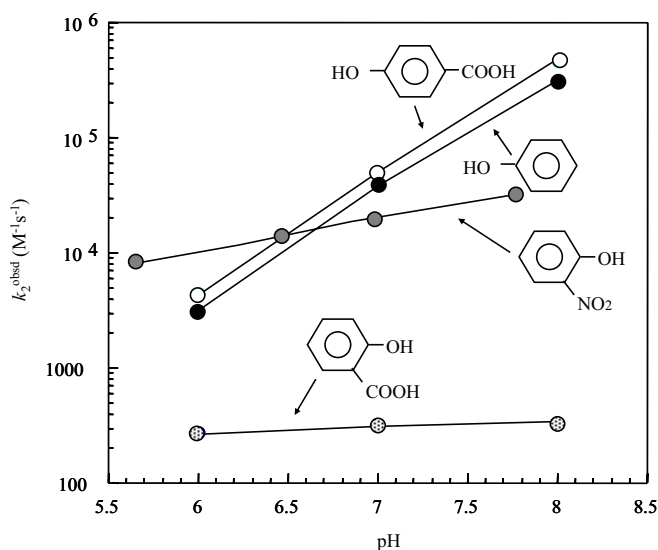


Fig. 2. Effect of pH on the observed second-order rate constant of the reaction between selected phenols and HOBr. 25 mM phosphate buffer was used to adjust pH. For other conditions see the caption of Table 1.

HOBrと非解離のフェノール性化合物の反応以外は無視できる、すなわち $\text{Br}_{2(\text{aq})}$ や Br_3^- の濃度は無視でき OBr^- はHOBrよりも反応性が低く無視できると仮定すると、HOBrの濃度を支配する微分方程式は式(1)のようになる。

$$-\frac{d[\text{Br(I)}]}{dt} = k_2[\text{HOBr}][\text{phenol}] + k_2'[\text{HOBr}][\text{phenolate}] \quad (1)$$

ここで、Br(I)は酸化数+Iの臭素を表す。また、 k_2 はHOBrと非解離のフェノール性化合物の2次反応速度定数である。ここで、酸塩基平衡²¹⁻²³の関係式から右辺を整理すると、 k_2^{obsd} と k_2 および k_2' の関係式が得られる。

$$k_2^{\text{obsd}} = \frac{[\text{H}^+](k_2[\text{H}^+] + k_2'K_{a2})}{([\text{H}^+] + K_{a1})([\text{H}^+] + K_{a2})} \quad (2)$$

ここで K_{a1} と K_{a2} はそれぞれHOBrと各フェノール性化合物の酸解離定数である。pH5.0-8.0の範囲で単位pHあたり10倍に増加するものについては、 $k_2[\text{H}^+]$ は無視でき、

$$k_2^{\text{obsd}} = \frac{[\text{H}^+]k_2'K_{a2}}{([\text{H}^+] + K_{a1})([\text{H}^+] + K_{a2})} \quad (2')$$

と簡略化できる。この関係式に基づき算出した k_2' をTable 3に示す。なお2-ニトロフェノールとHOBrの反応では前述の通り中性付近であっても非解離の分子の反応も無視できなく、 k_2 も $7.8 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と他のフェノールよりも高い値を示した(例えばフェノールの k_2 は $480 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)。

フェノール、4-クロロフェノールおよび p -クレゾールについては、DPD法とフローチューブ分析による既報と

Table 3. k_2' of the reactions between HOBr and phenols at 20 °C.

No.	compound	k_2' ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)	source
1	phenol	$(4.1 \pm 0.1) \times 10^7$	this study
3	3-hydroxybenzoic acid	$(4.4 \pm 0.2) \times 10^7$	this study
4	4-hydroxybenzoic acid	$(1.3 \pm 0.1) \times 10^7$	this study
5	2-nitrophenol	$(4.0 \pm 0.6) \times 10^4$	this study
6	2-bromophenol	$(6.7 \pm 0.3) \times 10^6$	this study
7	4-bromophenol	$(4.9 \pm 0.2) \times 10^6$	this study
8	2-chlorophenol	$(7.5 \pm 0.4) \times 10^6$	this study
9	4-chlorophenol	$(6.5 \pm 0.3) \times 10^6$	this study
10	vanillic acid	$(3.3 \pm 0.3) \times 10^7$	this study
11	vanillin	$(2.1 \pm 0.1) \times 10^6$	this study
12	4-methoxyphenol	$(5.0 \pm 0.2) \times 10^7$	this study
13	<i>o</i> -cresol	$(8.8 \pm 0.4) \times 10^7$	this study
14	<i>m</i> -cresol	$(3.3 \pm 0.3) \times 10^8$	this study
15	<i>p</i> -cresol	$(1.3 \pm 0.1) \times 10^8$	this study
17	phenol	$(1.8 \pm 0.2) \times 10^8$	ref. 10 ^a
18	4-chlorophenol	$(7.0 \pm 0.8) \times 10^6$	ref. 10 ^a
19	4-acetylphenol	$(4.1 \pm 0.5) \times 10^6$	ref. 10 ^a
20	2,4-dichlorophenol	$(8.8 \pm 0.9) \times 10^5$	ref. 10 ^a
21	<i>p</i> -cresol	$(2.1 \pm 0.5) \times 10^8$	ref. 10 ^a
22	2,4,6-trichlorophenol	$(3.0 \pm 1.0) \times 10^3$	ref. 10 ^a

の比較が可能である(Table 3)。3物質と限られたデータ数ではあるが、DPD法による k_2' の方が本実験の結果よりも最大で4.4倍大きかった(フェノールの場合)。これらの速度定数の違いは、高速反応の実験においてはよく見受けられる程度のものであり、またこの違いが浄水プロセスにおける臭素化反応の重要性を考察する上で大きな違いを引き起こすとは考えにくい。ただし、DPD法とフローチューブ分析による速度定数の決定¹⁰)については、DPD添加後のHOBrの回収率に関する考察が不十分であることが指摘できる。また、多段ストップ・フロー分析システムの方が、反応時間の設定の容易さと必要試料量の観点からも優れているといえる。

次に様々な有機物とHOBrの2次反応速度定数をTable 4に示す。フェノール性化合物は2-ヒドロキシ安息香酸を除けば、他の不飽和化合物よりもHOBrに対してはるかに高い反応性を示す物質群であることがわかる。

Fig. 3に k_2' と σ 定数との線型自由エネルギー関係(LFER)を示す。 k_2' は置換基の電子吸引効果(σ 定数)の増大とともに減少する傾向が認められた。図中の回帰式より σ 定数からフェノール性化合物とHOBrの反応性のある程度推定できると考えられる。また、 $\text{p}K_a$ と k_2' の間にもある程度の相関が認められた(Fig. 4)。 $\sum \sigma_{o,m,p}$ と k_2' との関係は以下の式(3)の用に表現される。

Table 4. Comparison of k_2^{obsd} for HOBr among various types of organic compounds.

compound	rate constant ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)	source
phenols ^a	$3.1 \times 10^4 \sim 6.0 \times 10^5$	this study ^b
2-hydroxybenzoic acid	3.3×10^2	this study ^b
benzene	<0.01	ref. 24
anisole	52	this study
ethanol	5×10^{-6}	ref. 15
acetaldehyde	2.1×10^{-3}	ref. 25
<i>p</i> -xylene	0.2	ref. 24
propene	7×10^2	ref. 26
1-butene	9×10^2	ref. 26

$$\log k_2' = 7.79 - 3.29 \sum \sigma_{o,m,p} \quad (r^2=0.88, n=18) \quad (3)$$

これらの切片および傾きは5種類のフェノールについての関係式の値¹⁰⁾とよく一致している。

Fig. 5に置換基を一つ持つベンゼンのLFER (Hammettの関係)を示す。 ρ 値(直線の傾き)は-4.8であり、過塩素酸/ジオキサン中の ρ 値と比較的近い値を示した(-5.8, 25 °C)²⁸⁾。一方、一置換基ベンゼンと $\text{Br}_{2(\text{aq})}$ の水溶液中の反応に関する ρ 値は-12.2と低かった⁶⁾。 $\text{Br}_{2(\text{aq})}$ は芳香族化合物に対してHOBrよりも選択的であるということが出来る。一方HOBrと $\text{Br}_{2(\text{aq})}$ のフェノール性化合物に対する反応性の間には明確な関係を見いだすことはできなかった。これは、HOBrと $\text{Br}_{2(\text{aq})}$ とでは反応の様式が異なるためだと考えられる。すなわち $\text{Br}_{2(\text{aq})}$ とフェノール性

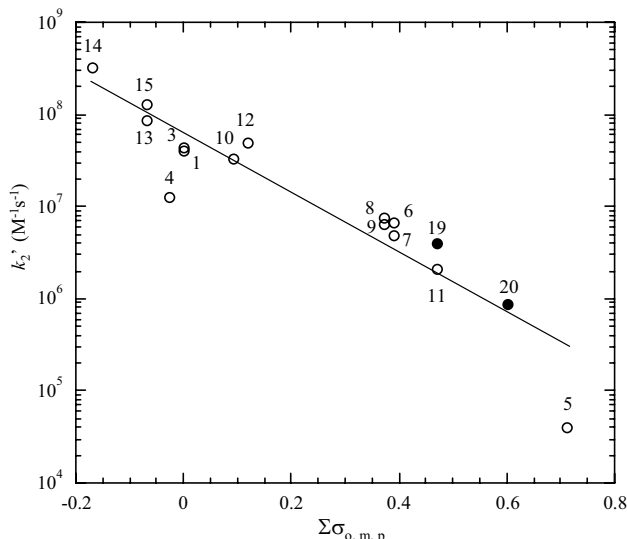


Fig. 3. Hammett plot for the bromination of phenols by HOBr. For $-\text{COO}^-$, 0.1 was assigned instead of commonly cited value, -0.028²⁰⁾. Other σ values were obtained from ref. 27. Open circles are the values obtained in this study. Closed circles are obtained from ref. 10. Numbers indicated correspond to those in Tables 2 and 3.

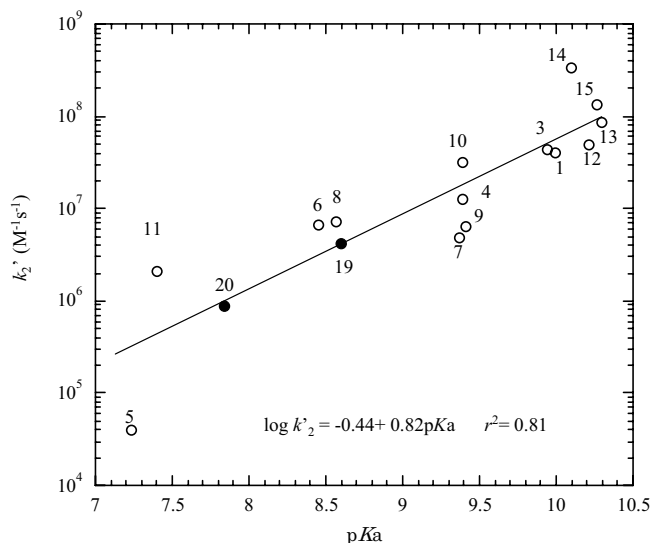


Fig. 4. Relationship between pK_a of phenols and k_2' of the reactions between HOBr and phenolic compounds at 20 °C. pK_a 's of phenol, cresols, halophenols, and 4-methoxy phenol were obtained from ref 21. For vanillin and vanillic acid, pK_a values were obtained from ref. 22. For other phenols, pK_a values were obtained from the thermodynamic values²³⁾. Open circles are the values obtained in this study. Closed circles are obtained from ref. 9. Numbers indicated correspond to those in Tables 2 and 3.

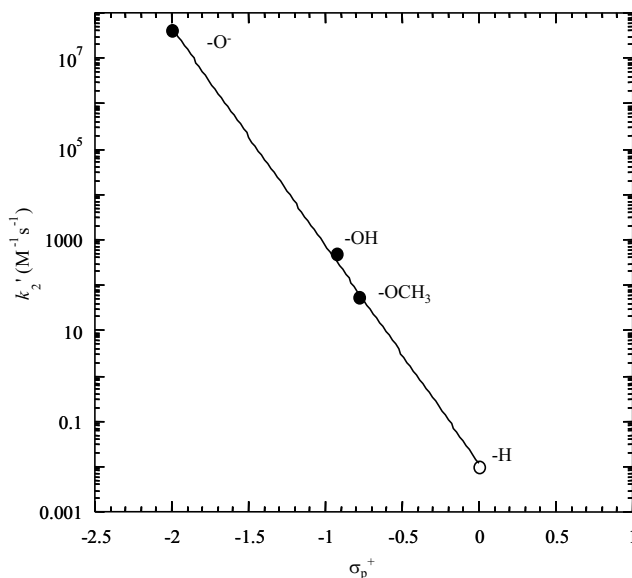


Fig. 5. Hammett plot for the bromination of mono-substituted benzenes by HOBr in aqueous phase at 20 °C. The rate constant for benzene (open circles) is the largest possible value from ref. 24. The σ_{p^+} values were obtained from ref. 6.

化合物の反応は拡散律速であるのに対し、HOBrとフェノール性化合物の反応は反応律速であるといえる。このため、 $\text{Br}_{2(\text{aq})}$ と様々な有機化合物の反応速度定数に関してはTeeら⁶⁾による詳細な速度論パラメーターの整理が

行われているが、これらの値をHOBrとフェノール性化合物の反応性を予測するために用いることはできない。本研究で用いたフェノール性化合物とHOBrの反応に関する活性化エネルギーは30から60 kJ mol⁻¹の範囲であり、反応律速と拡散律速の境界値である20 kJ mol⁻¹よりも大きいことからこれらの反応が反応律速であることが確認できる²⁹⁾。また、反応が最も速かった*m*-クレゾールのフェノレートでも k_2' は $3.5 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であり、Smoluchowski/Stokes-Einstein の方法で予測される⁶⁾ 拡散律速時の反応速度定数 ($\approx 5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (20 °C)) の1/10以下であることから反応律速としてよい。

Br_{2(aq)}とは異なり、HOClのフェノールに対する反応性はHOBrの反応性に類似していた(Fig. 6)。すなわち、反応速度の絶対値は異なるものの、pKaの大きいもの、あるいは $\sum \sigma_{o, m, p}$ が小さいものは k_2' が大きいという共通の傾向が認められた^{18,30)}。定量的にも、HOBrとフェノレートの2次反応速度定数($k_2'_{\text{HOBr}}$)とHOClと各フェノレートの2次反応速度定数($k_2'_{\text{HOCl}}$)の間には以下のような関係式が成り立つ。

$$\log k_2'_{\text{HOBr}} = 1.07 \log k_2'_{\text{HOCl}} + 3.33 \quad (r^2=0.92, n=7) \quad (4)$$

この関係は $k_2'_{\text{HOCl}}$ の方が小さく測定が容易なため、非常に高速で測定が困難な $k_2'_{\text{HOBr}}$ を予測するために有用である。例えばpH7.0で測定不能であったレゾルシノールの $k_2'_{\text{HOBr}}$ は式(4)に文献値 ($1.36 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)¹⁸⁾ を当てはめ外挿すると $7.7 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ となり拡散律速の領域にあることを指摘できる。また式(4)から $k_2'_{\text{HOCl}}$ が 10^1 から $10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の範囲ではHOBrによる臭素化はHOClによる塩素化よりも2000-5000倍程度速いことがわかる。この関係を実際の塩素処理における濃度比、例えばHOCl初期濃度が20-50 μM、Br⁻濃度が1.0 μMという条件に適用すると、HOClとBr⁻によるHOBrの生成反応の速度定数は $2.95 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ で³¹⁾ pH7.0におけるフェノールの見かけの反応速度定数³⁰⁾ $22 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ よりも十分速いので、反応開始時に既にHOBrが系内に存在しているとしてよい。このときHOBrとHOClの競合の程度はおおの濃度と反応速度定数の積の比で表される。

$$\frac{k_2'_{\text{HOBr}} [\text{HOBr}] [\text{phenolate}]}{k_2'_{\text{HOCl}} [\text{HOCl}] [\text{phenolate}]} > 40 \quad (5)$$

これより反応初期段階においては臭素化反応が塩素化反応に卓越しBr⁻がHOClに比べて低濃度であっても臭素化反応は速度論的に無視できないことが示されたことになる。

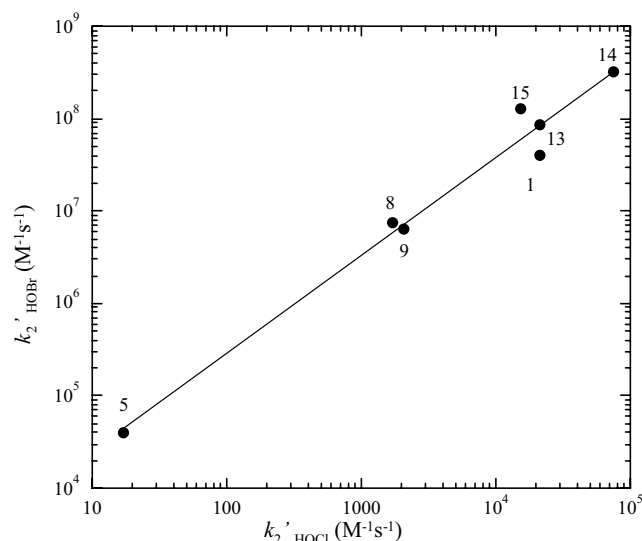


Fig. 6. Comparison of k_2' of HOBr and HOCl for phenolic compounds. $k_2'_{\text{HOCl}}$ of cresols, and 2-nitrophenol were obtained from ref. 17 (at 25 °C). $k_2'_{\text{HOCl}}$ of chlorophenols (at 25 °C) and unsubstituted phenol (at 22 °C) were obtained from ref. 18. Numbers indicated correspond to those in Table 2.

3.2 オゾン処理過程におけるフェノールの臭素化

オゾン処理過程におけるフェノール性化合物の臭素化反応はマイナーな反応経路であると考えられている¹⁰⁾。しかし、塩化物イオン濃度が低く塩素化反応が無視できるような条件下でもオゾン処理により全有機ハロゲンが検出されるように、有機臭素化合物は生成するという事実を考えれば、本実験で得られた速度論データを用いてこの反応経路で有機臭素の生成が説明できるか評価することは意義があるといえる。HOBrによるフェノールの臭素化の $k_2^{\text{obsd}}_{\text{HOBr}}$ のオゾンとフェノールの見かけの反応速度定数 ($k_2^{\text{obsd}}_{\text{O}_3}$) に対する比はpH7.0において24 ($k_2^{\text{obsd}}_{\text{O}_3}$ は文献値より $10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と推定した³²⁾) である。オゾン処理中でのHOBr濃度は最大でも溶存オゾン濃度の1/10程度であること¹⁴⁾ を考えると臭素化されるフェノールのオゾンにより酸化されるフェノールに対する割合は $k_2^{\text{obsd}}_{\text{HOBr}} [\text{HOBr}] / k_2^{\text{obsd}}_{\text{O}_3} [\text{O}_3]$ で表され0.41%にすぎない。フェノール性化合物の環境水中濃度が典型的には1-3 μM³³⁾ であり、1つの反応サイトに2つのHOBrが反応すると仮定するとTOBrの生成量は以下のように推定される。

$$\begin{aligned} \text{TOBr from phenols} &= 2 \times 1-3 (\mu\text{M}) \times 0.42 (\%) \times 79.9 (\mu\text{g } \mu\text{M}^{-1}) \\ &= 0.7-2.0 \mu\text{g L}^{-1} \text{ as TOBr} \end{aligned} \quad (6)$$

この推定値は、実測値の濃度範囲と比較すると一桁程度低く¹⁴⁾、反応開始時に存在しているフェノールとの反応だけではTOBrの生成量は説明できない。したがって、

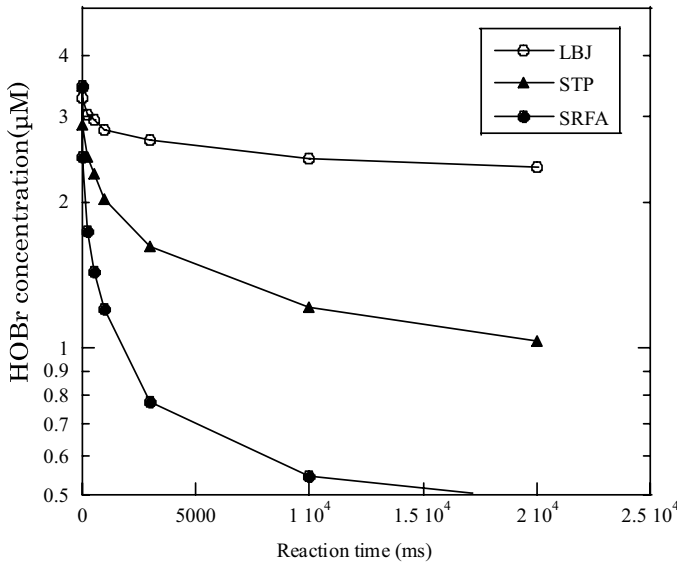


Fig. 7. HOBr concentration profiles in the presence of NOM. DOC, 3.0 mg L⁻¹; pH, 7.0; initial HOBr concentration, 3.6 µM.

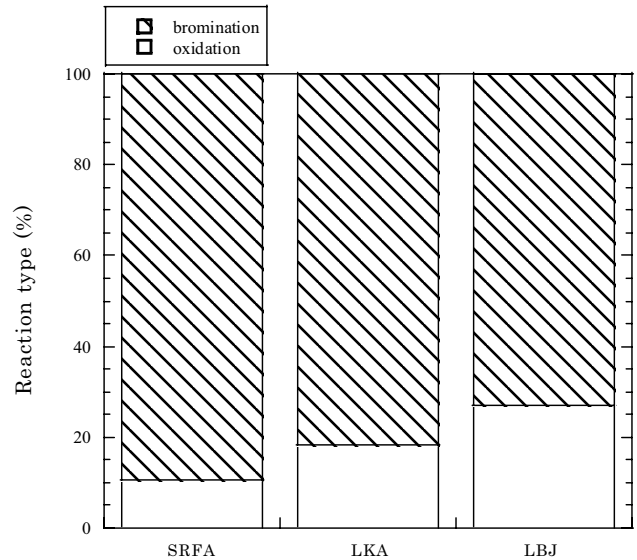


Fig. 8. Comparison of the reaction types during the reaction between HOBr and NOMs. The reaction with HOBr was conducted at pH 7.0 and at 20 °C. Reaction time was 1 s.

Table 5. Kinetic parameters on the reaction between NOM and HOBr.

code	Site ₁ /DOC (µmole mg ⁻¹)	k _{NOM1} x 10 ⁻⁵ (M ⁻¹ s ⁻¹)	k _{NOM2} [Site ₂]/DOC x10 ³ (s ⁻¹ mg ⁻¹)
SRFA	0.92	13.6	10.0
LBJ	0.20	5.4	2.4
LKA	0.60	6.0	8.4

他の化学構造の関与や副生成物として生成するフェノール性化合物の寄与についても今後評価する必要がある。ただし、今回の推定に用いた

$$\frac{k_2^{\text{obsd}}[\text{HOBr}][\text{HOBr}]}{k_2^{\text{obsd}}[\text{O}_3][\text{O}_3]} = \frac{k_2'[\text{HOBr}][\text{HOBr}]}{k_2'[\text{O}_3][\text{O}_3]} = 0.0041 \quad (7)$$

という評価は、フェノールについてのものであり、k_{2'}は拡散律速域であるので各フェノール性化合物により大きく変わらないとすると、m-クレゾールに関する式(7)による評価はフェノールの場合より高くなると考えられる。このため、原水中に含まれるフェノールの種類によっては充分TOBr生成量を説明できる可能性があるともいえる。この点を明確にするためには、今後、どのようなフェノール性化合物が水道原水や水道水中に含まれているのかさらに詳細な検討を行う必要がある。

3.3 NOMのHOBrに対する反応性

NOM水溶液中 (pH7.0に調節) でのHOBr濃度の経

時変化を Fig. 7に示す。どの場合についてもHOBrの経時変化は単純な1次反応や2次反応に従わず、HOClとフルボ酸の反応³⁴⁾と同様に、2つの反応段階があるものと考えられた。すなわち反応初期の非常に速いHOBrの消費段階と、それに続く緩やかな反応段階である。反応開始後1秒以内に消費されるHOBr濃度は、HOBrの初期濃度(1.5-3.6 µM)に依存せず同じNOM水溶液であればほぼ一定の値であった。この結果も、NOMの塩素処理における既報³⁴⁾と一致し、反応開始後約1秒程度で第一段階の反応が終了していることを示唆している。以上の結果と考察から、NOM共存下でのHOBrの減少速度は以下の微分方程式に従うものと仮定した。

$$-\frac{d[\text{HOBr}]}{dt} = k_{\text{NOM1}}[\text{HOBr}][\text{Site1}] + k_{\text{NOM2}}[\text{HOBr}][\text{Site2}] \quad (8)$$

ここでk_{NOM1}は初期反応に関する見かけの2次反応速度定数で、k_{NOM2}は後段の緩やかなHOBrの消費に関する見かけの2次反応速度定数である。また[Site1]、[Site2]はそれぞれの反応ステージでの反応サイト濃度を表す(便宜上初期反応を添字1で、後段の反応を2で現す)。
[Site1]とk_{NOM1}およびk_{NOM2}[Site2]は、非線形パラメータフィッティング(Mathematica ver.4)により推定した。この推定では、各試料についてNOM濃度2段階、初期HOBr濃度3段階の計6条件のHOBr濃度の経時変化を入力データとして用いた。また、[Site2]は初期HOBr濃度に比べて十分大きく一定であると仮定し、速度定数との積として、あわせて推定を行った。

この推定の結果をTable 5に示す。 k_{NOM1} は、フェノールとHOBrの反応の k_2^{obsd} の10倍から20倍であり、バニリンとHOBrの反応の k_2^{obsd} に類似した値となった。特にSRFAは高い反応性を示し、 k_{NOM1} はバニリンの k_2^{obsd} の約2倍の値であった。SRFAにはレゾルシノール構造などHOBrに対して極端に反応性が高い化学構造が含まれると考えられた。

Site1のDOCあたりの数は0.20から0.92 μmole であった。オーダーとしては水系由来のNOM中に含まれるフェノール類の量と同等であった³³⁾。また、今回の実験に用いた3試料については、[Site1]の大小関係とフェノール総量の大小関係が一致していた。これらの結果は、NOMの臭素化の初期段階においてフェノール性化合物が関与することを強く示唆するものと考えられる。

最後にFig. 8に2-クロロフェノールを捕捉剤としてHOBrをトラップし、系内に残存するBr濃度から計算した臭素化反応とそれ以外の反応の比率を示す。反応初期1秒間においていずれの試料でも最低72%のHOBrが臭素化に消費され、確かに臭素化をとまなわぬ酸化反応に卓越していることがわかる。

4. まとめ

本研究ではストップ・フロー分析とABTS法を組み合わせて、中性付近でのフェノール性化合物とHOBrの反応速度を決定した。さらに σ 定数やフェノール性化合物とHOClとの反応性からHOBrとフェノール性化合物の反応性を予測できる可能性を示した。また、NOMとHOBrの初期反応についても速度論情報を効率よく収集する方法を確立した。本研究で示した速度論パラメーターの比較ではHOBrとNOMの高速反応にフェノール性化合物が関与する可能性が示された。今後は、より詳細なNOMの構造推定も含めて、DBPs生成に関与する化学構造の決定およびその反応論の整理を進めてゆく予定である。

[謝辞]

本研究はアメリカ合衆国環境保護庁 (USEPA) より研究資金の補助を受けた (Grant R825956-01)。また京都大学工学研究科附属環境質制御研究センター清水芳久助教授、池田和弘博士、日下部武敏氏より琵琶湖 NOM の提供を受けた。ここに記して謝意を表す。

[参考文献]

- 1) Plewa, M. J.; Kargalioglu, Y.; Vankerk, D.; Minear, R. A. *Environ. Mol. Mutagen.*, 40, 134-142, (2002).
- 2) 越後信哉; 伊藤禎彦; 荒木俊明; 安藤良: 臭化物イオン共存下での塩素処理水の安全性評価: 有機臭素化合物の寄与率, *環境工学研究論文集* 41, 279-289, (2004).
- 3) 島崎大; 相沢貴子; 西村哲治; 安藤正典; 国包章一; 真柄泰基: 第55回全国水道研究発表会講演集, 618-619, (2004).
- 4) Siddiqui, M.S.; Amy, G.L.; Rice, R.G.: *J. Am. Water Works Assoc.*, 87(10), 58-57, (1995).
- 5) Westerhoff, P.; Song, R.; Amy, G.; Minear, R. *J. Water Works Assoc.*, 90(2), 82-94, (1998).
- 6) Tee, O.; Paventi, M.; Bennett, M. *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 2233-2240, (1989).
- 7) Asami, M.; Aizawa, T.; Kunikane, S.; Magara, Y. *Proceedings of 1st World Water Congress of the IWA*; p. L127, (2000).
- 8) Beckwith, R. C.; Wang, T. X.; Margerum, D. W. *Inorg. Chem.*, 35, 995-1000, (1996).
- 9) Snoeyink, V. L.; Jenkins, D. *Water Chemistry*; John Wiley Sons: New York, (1980).
- 10) Gallard, H.; Pellizzari, F.; Croué, J. P.; Legube, B. *Water Res.*, 37, 2883-2892, (2003).
- 11) Westerhoff, P.; Chao, P.; Mash, H. *Water Res.*, 38, 1502-1513, (2003).
- 12) Pinkernell, U.; Nowack, B.; Gallard, H.; von Gunten, U. *Water Res.*, 34, 4343-4350, (2000).
- 13) Box J. D. *Water Res.*, 17, 511-525, (1983).
- 14) Song, R.; Westerhoff, P.; Minear, R.; Amy, G. *J. Am. Water Works Assoc.*, 89(6), 69-78, (1997).
- 15) Beckwith, R. C.; Wang, T. X.; Margerum, D. W. *Inorg. Chem.*, 35, 995-1000, (1996).
- 16) APHA, AWWA, and WEF Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th ed.; United Press Inc.: Hanover, MD, (1995).
- 17) Lee, F. C. In *Principles and Applications of Water Chemistry*; Faust, S. D.; Hunter, J. V., Eds.; Wiley-Interscience: New York, NY, (1967), pp.54-76.
- 18) Gallard, H.; von Gunten, U. *Environ. Sci. Technol.*, 36, 884-890, (2002).
- 19) Bichsel, Y.; von Gunten, U. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 2784-2791, (2000).
- 20) Tee, O. S.; Iyengar, R. N. *J. Org. Chem.*, 50, 4468-4473, (1985).
- 21) Albert, A.; Serjant, E. P. *The determination of Ionization Constants*; Chapman and Hall: New York, (1984), p. 145.
- 22) *Ionization constants of organic acids in aqueous solution*; Serjeant E. P., Dempsey, B., Eds.; IUPAC Chemical Data Series 23; Prentice-Hall: New York, NY, (1979).
- 23) Jencks, W. P.; Regenstein, J. In *Handbook of Biochemistry and Molecular Biology*, 3rd ed.; Fassman, G. D., Ed.; CRC Press: Cleveland, OH, (1976); Vol. 1, pp.305-314.
- 24) Pinkernell, U.; von Gunten, U. *Environ. Sci. Technol.* 35, 2525-2531, (2001).
- 25) Bienvenue-Goetz, E.; Dubois, J.-E. *Tetrahedron*, 34, 2021-2026, (1978).
- 26) Perlmutter-Hayman, B.; Weissmann, Y. *J. Chem. Soc.*, 2323-2326, (1962).
- 27) Hansch, C.; Leo, A.; Taft, R. W. *Chem. Rev.*, 91, 165-195, (1991).
- 28) Leffer, J. E.; Grunwald, E. *Rates and Equilibria of Organic Reactions*; John Wiley Sons: New York, NY, (1963).
- 29) Pilling, M. J.; Seakins, P. W. *Reaction Kinetics*; Oxford Press: New York, NY, (1995).
- 30) Soper, K.; Smith, G. F. *J. Chem. Soc.*, 1582-1591, (1926).
- 31) Voudrias, E.A.; Reinhard, M. *Environ. Sci. Technol.*, 22, 1056-1062, (1988).
- 32) Hoigné, J.; Bader, H. *Water Res.*, 17, 173-183, (1983).
- 33) Thurman, E. M. *Organic Geochemistry of Natural Waters*; Junk Publishers: Dordrecht, (1985).
- 34) Qualls, R. G.; Johnson, J. *Environ. Sci. Technol.*, 17, 692-698, (1983).

(受付 2005. 4.11)

(受理 2005. 6. 4)