水中有機物のオゾン処理による反応生成物について

宗宮 功,^a 山田春美^b

京都大学工学部衛生工学教室^a

京都大学工学部環境微量汚染制御実験施設^b

**Products Formed during Ozonation of Organic Compounds
in Aqueous Solutions**

ISAO SOMIYA^a and HARUMI YAMADA^b

Department of Environmental and Sanitary Engineering, Faculty of

Engineering, Kyoto University,^a Sakyo-ku, Kyoto 606, Japan and

Laboratory for Control of Environmental Micropollutants,

Faculty of Engineering, Kyoto University,^b

Yumihama, Otsu 520, Japan

Since halogenated organic compounds have been detected in drinking water, great interest has been directed toward the identification of products from chemical oxidation processes. To get water treatment processes which provide safe and delicious tap water, it is necessary to have knowledge of the intermediate and end products formed during ozonation. It is also of great interest whether the products are potential toxic or precursors of other toxic compounds which could be produced if the ozonated effluent is subsequently chlorinated to provide residuals for disinfection.

It is in general known that ozonation for a short or long time is effective for reducing mutagenicity, but uncomplete ozonation creates compounds which show more mutagenicity than the origin. Many researchers have found aromatic, phenolic, aliphatic mono and di-carboxylic acids, aldehydes and ketones to be present in the ozonation products. However, we do not know all the intermediate and end product formed during ozonation. This is due to the fact that ozone reaction is very complex because ozone itself is unstable, the concentration of product is too small for analysis and the number of products are too big.

This report consists of four parts :

- 1) the two types of ozonation reactions ; (a) direct reactions of ozone with the organic compound and (b) free radical reactions of ozone which involve a hydroxyl free radical intermediate.
- 2) the oxidability of ozone ; (a) removal characteristic of COD_{Cr} and TOC and (b) comparison with the combination of UV radiation or nuclear radiation.
- 3) the reaction mechanisms of ozone with organic compounds.
- 4) the reaction products formed during ozonation and their mutagenicity directly or indirectly.

Keywords—ozonation; product; intermediate; aldehyde; carboxylic acid; reaction mechanism; mutagenicity

1. はじめに

塩素は浄水処理においては疫病防止のための水中病原性細菌群の消毒に不可欠のものとされている。しかし、

その酸化力のため原水中にある種の有機物が存在すると、それと反応して発癌性のクロロホルム等有機塩素化合物が生成する。この事実が発見されて以来、化学酸化

処理による反応生成物に係わる研究は強い関心が寄せられている。

オゾンは古くから、ヨーロッパでは多くの浄水場で消毒剤として用いられていた。現在では水道原水の悪化及び異臭味対策等で水処理においても高次の処理が必要となったことから、消毒剤としてよりも酸化剤として注目されるようになった。

オゾンそれ自身は処理後の水中で無機塩を形成することではなく、かえって溶存酸素を増す利点がある。しかし、水中有機物を完全に炭酸ガスと水に分解することは工学上ほとんど困難であり、処理条件によって種々雑多な反応中間生成物を生ずる。したがって、オゾンの使用にあたっては生成物の安全性が問われることとなり、反応生成物に関する十分な知見を得る必要がある。

オゾンの有機化合物に対する酸化作用は既に1855年に Schonbein によって見出され、その後、1950年ごろから主としてシアン、フェノールを含む工場廃水処理やABSを含む廃水の処理へのオゾンの適用に関し研究が始まった。しかし、水中でのオゾン自身の不安定さ、有機物との反応経路の複雑さ及び微量でしかも種々の反応生成物に対する分析手法の問題等のため、現段階でも反応生成物に関する情報は不足している。

ここでは基礎的なオゾンの反応性及び有機物酸化分解特性を把握するとともに、オゾンの有機物との反応機構を概観し、オゾンによる反応生成物について情報を整理してみる。

2. オゾンの反応特性

2-1 水中での分解 気中のオゾンは常温では比較的安定であるが高温になるにしたがって迅速に分解する。水溶液中の溶存オゾンは酸性溶液中では幾分安定であるが、pHの上昇及び温度上昇に伴って急速に酸素へ分解する。その機構は複雑で、加水分解によりヒドロペルオキシラジカル ($\text{HO}_2\cdot$) を生成し、これが開始剤になり次のような連鎖反応により分解する。¹⁾

オゾン分子の酸化還元電位は Table I に示すように酸性下では 2.07 V, アルカリ性でも 1.24 V を示すが、上の反応で生じるヒドロキシルラジカル ($\text{HO}\cdot$) は酸性下で 2.85 V, アルカリ性下で 2.02 V とオゾン分子より高い酸化還元電位を有している。またヒドロペルオキシラジカルはオゾンより弱い酸化剤であるが、これは式(3)に示すようにオゾン分子と反応してヒドロキシルラジカルを生成する。したがってオゾンの強力な酸化力はオゾン分子による直接反応と、オゾンの分解によって生じるフリーラジカル $\text{HO}\cdot$ 及び $\text{HO}_2\cdot$ による反応からなることがわかる。

2-2 オゾン直接反応と OH ラジカル 間接反応

Hoigné ら²⁾ は水中での溶解性有機物とオゾンの反応にはオゾンによる直接反応とオゾンが分解して生成した OH ラジカルによる間接反応の2つがあるとしている (Fig. 1)。これら2つの反応経路は選択性が異なるし、また生成物も異なる。

2-2-1 直接 オゾン 酸化反応 (D型反応) ——(1) 反応速度³⁾：溶質Mと分子状オゾンの直接反応はオゾンに

Fig. 1. Scheme of Reactions

TABLE I. Oxidation-Reduction Potential of Oxidants²⁾

Acid solution, 25°C			Volt	Alkaline solution, 25°C			Volt
F_2	$+2\text{e}^-$	$\longrightarrow 2\text{F}^-$	2.87	OH	$+ \text{e}^-$	$\longrightarrow \text{OH}^-$	2.02
OH	$+ \text{H}^+ + \text{e}^-$	$\longrightarrow \text{H}_2\text{O}$	2.85	O_3	$+ \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$\longrightarrow \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	1.24
O_3	$+ 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\longrightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2.07	ClO^-	$+ \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$\longrightarrow \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0.89
H_2O_2	$+ 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.77	HO_2^-	$+ \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$\longrightarrow 3\text{OH}^-$	0.88
MnO_4^-	$+ 4\text{H}^+ + 3\text{e}^-$	$\longrightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.69	MnO_4^{2-}	$+ 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$\longrightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0.60
2HClO	$+ 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\longrightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.63	O_2	$+ 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$	$\longrightarrow 4\text{OH}^-$	0.40
HO_2	$+ \text{H}^+ + \text{e}^-$	$\longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	1.50				
O_2	$+ 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	$\longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.23				

関して1次で、溶質濃度に関しても1次に近く、(8)式で表わされる。

$$-\ln([M]_t/[M]_0) = \eta \cdot k_{O_3} [O_3] \cdot \Delta t \quad (8)$$

ここで、 η ；消費されたオゾンあたりのMの除去係数
(モル/モル)

$[M]_0$ ；溶質の初濃度

$[M]_t$ ； Δt 時での溶質の最終濃度

$[O_3]$ ；反応時間内 (Δt) の平均オゾン濃度

k_{O_3} ；反応速度定数

このD型反応の寄与は平均オゾン濃度 $[O_3]$ ，オゾン化時間 (Δt)，速度定数 k_{O_3} にのみ依存する。

2種の溶質 (M_1, M_2) を同時にオゾン処理する場合は

Preliminary results

Fig. 2a. Direct Ozone Reactions with Various C/H/O/Cl Compounds

k : 2nd order reaction rate constants for O_3 and $M_3 \rightarrow$

τ_A : $1/(k_{O_3} \cdot [O_3])$ for $[O_3] = 10^{-4}$ mol/l—5 gm/m³

$\tau_A \cdot \eta$: reaction time necessary to eliminate the solute M to 37% of its initial concentration. ($\eta = 1-3$).

Preliminary results

Fig. 2b. Direct Ozone Reactions with Various Amino Compounds

k : 2nd order reaction rate constants for $O_3 + M \rightarrow$

τ_A : $1/(k_{O_3} \cdot [O_3])$ for $[O_3] = 10^{-4}$ mol/l—5 gm/m³

$\tau_A \cdot \eta$: reaction time necessary to eliminate the solute M to 37% of its initial concentration.

(9) 式なる関係が成立する。

$$\ln([M_1]_t/[M_1]_0)/\ln([M_2]_t/[M_2]_0) = k_2/k_1 \quad (9)$$

Fig. 2a, 2b はこれらの式をもとに水中での種々の有機化合物のオゾン反応にたいして得られた速度定数を表わしている。これらの図から次のことがわかる。フリーの C=C 二重結合は $k=10^5$ l/mol·s で 1 秒以内に反応するが、二重結合が塩素で置換されるとその数が増すに

したがって反応性が低下する。ベンゼンとの反応は遅いが、環の電子密度を上げる置換体があると速くなり、フェノールやクロロフェノールは数分内で酸化される。脂肪族のアルコール、アルデヒド (C_7-C_9CHO)、カルボン酸は反応が遅い。オゾン処理の生成物として蓄積するシュウ酸は実際的なオゾン処理時間内では反応しない。ホルマートイオンは数分内で酸化される。メチルアミン

Fig. 3. K_{O_3} Values for Selected Solutes vs. Temperature

は NH_3 の約1000倍速く反応する。アミン類やアミノ化合物は遊離のアミン基のみ反応性を示している。

(2) 温度の影響⁴⁾: Fig. 3 は数種の溶質とオゾンの直接反応における速度定数と温度の関係を示す。フェノール、メシチレン、1,1,2-トリクロロエチレン、トルエン、ベンゼン、2-プロパノールの速度定数は温度が高くなるにつれ上昇している。これらの化合物の活性化エネルギーは 35–50 kJ/mol である。

温度は、速度定数と同じくオゾンの分解速度定数にも影響するが、溶質と反応する量と比較するとオゾンの分解量は温度が変わってもほとんど変わらないと見なすことができる。

(3) pH の影響⁵⁾: オゾンと反応する多くの有機性塩基や酸の反応速度はそれらのプロトン化した種への解離度合でかなり変化する。溶液の pH が溶質の pK 値以下なら、広い pH 範囲にわたって pH 1 上がると 2 次速度定数は10倍の割合で増加する。ギ酸では 1→100/mol·s, グリオキシル酸では 0.2→2/mol·s, フェノール化合物では 10^8 → 10^9 /mol·s になる。

2-2-2 OH ラジカル反応 (R型反応)——(1) 反応速度⁶⁾: オゾンは水中で分解し、OH ラジカルを生じる。この OH ラジカルは溶質Mを酸化したり、又は水中に存在する CO_3^{2-} , HCO_3^- やフミン酸などのラジカル消費物質 (スカベンジャー) と反応する。

ここで、

ΔO_3 ; 処理過程で分解した O_3

η' ; ΔO_3 からの OH ラジカル生成率

$[M]$; 溶質Mの濃度

k'_M ; OH $\cdot$ とMとの 2 次反応速度定数

$\Sigma(k'_i[S_i])$; O_3 を含む各種溶質による OH $\cdot$ スカベンジャーの反応速度

$[S_i]$; i 成分の濃度

したがって OH ラジカルによる溶質の酸化はスカベンジャーとの競合反応となり、

$k'_M < \Sigma(k'_i[S_i])$ なら(10)式で表わされる。

$$\ln([M]_t/[M]_0) = -\eta' \cdot \Delta O_3 \cdot k'_M / \Sigma(k'_i[S_i]) \quad (10)$$

Fig. 4 は OH ラジカル反応における反応速度定数を示す。既に 2-1 で述べたが、OH ラジカルは O_3 より酸化還元電位が高く、したがって反応性は高い。反応速度定数からみてもベンゼンのオゾンによる直接酸化は非常にゆっくりと進むのに、OH ラジカルによる反応は急速に進むことがわかる。また、除去するために必要なオゾン処理の時間は同一時間帯に多種の化合物が属し、OH ラジカル反応の選択性は低いことがわかる。しかし、オゾン処理によって生成する酢酸やシュウ酸はギ酸イオンと比較すると非常に分解しにくい生成物であるという例外はある。

このような OH ラジカルの反応速度は当然 OH ラジカルの生成機構よりオゾンが水中で分解される速度に依存する。したがって、オゾンの注入がなされる限り、pH を上げることによってこの反応は促進される。しかし炭酸塩を含んだ系では pH 9 以上で HCO_3^- は解離して CO_3^{2-} になる。 CO_3^{2-} は Fig. 4 よりわかるように、 HCO_3^- より強いオゾンスカベンジャーであるので気をつけなければならない。

(2) 水中における酸化競合値⁶⁾: OH ラジカル反応は選択性がなく、 CO_3^{2-} , HCO_3^- , NH_3 及びフミン酸などのスカベンジャーとも反応する。したがって、処理を目的とする有機物と他の共存物質との競合反応についても検討されている。

今、酸化競合値を次のように表わす。

$$\Omega_M = \Sigma(k'_i[S_i]) / \eta' k'_M \quad (11)$$

(11) 式を (12) 式に代入すると

Fig. 4. OH Radical Reactions with Various Compounds

k : 2nd order reaction rate constants for $\text{OH}\cdot + \text{M} \rightarrow$ (selection of solutes on slowly reacting compounds).

a) $\tau_{\text{rel.}}$ or rel. O_3/Δ is the relative time an ozonation has to last (or the relative amount of ozone to become decomposed to $\text{OH}\cdot$).

$$\ln([M]_t/[M]_0) = -\Delta\text{O}_3/\Omega_M \quad (12)$$

Ω_M はMがその初期値の37% (1/e) の濃度にまで低下するに要する ΔO_3 の量であり, Mの濃度に依存しない.

Fig. 5, 6 はベンゼンを処理目的の基準物質として一定量添加して求めた OH ラジカル型反応での Ω 値を表わす. 後者は自然水及び処理水等種々の水道原水の Ω 値を示し, OH ラジカルを消費するすべての不純物濃度の総計値を表わしている. 溶解性有機炭素 (DOC) が含まれない場合でも約 0.25 mg のオゾン消費し, 存在する DOC 1 mg あたり 0.25 mg の割合でオゾンを消費する. また湖沼水の Ω' 値は 0.5 mg/l (中栄養湖)—2.2 mg/l (富栄養湖), 地下水では, 0.3 mg/l (軟水の山岳地下水)—2 mg/l (普通の地下水) である.

3. 有機物酸化分解反応の特性

3-1 水処理指標 COD_{Cr} , TOC からみた特性

オゾンは強い酸化剤であることがわかったが実際的な水処理においてはどのような効力があるのか, ここでは水処理指標の COD_{Cr} や TOC での評価をまとめた.

オゾンはそれだけでは完全に有機物を水と炭酸ガスに分解することはできず, 実際的なオゾン処理条件では酸生成の段階にとどまる場合が多い. Fig. 7 は *p*-トルエンスルホン酸 (陰イオン界面活性剤のモデル化合物) 1 mmol 水溶液を pH 3, 25°C, オゾン投入量 24 mg/min でオゾン処理を行った時の *p*-トルエンスルホン酸の濃度, TOC 及び COD_{Cr} の経時変化を, また Fig. 8 はその時の酸化生成物の生成状況を示す.⁷⁾ これらよ

TABLE II. Removal of COD_{Cr} and TOC in Ozonation of the Organic Compounds

Organic compound	COD removal	TOC removal	Ref.
Carbonhydrate			
Glucose	75%	34%	8)
Lactose	77	33	8)
Raffinose	69	45	8)
Cellulose	52	59	8)
Starch	59	55	8)
Amino acid			
Glycine	71	83	9)
Alanine	69	42	8)
Arginine	73	25	8)
	80	36	9)
Sodium glutamate	73	51	8)
Glutamic acid	70	60	9)
Aspartic acid	89	33	8)
Tryptophane	91	64	9)
L-Isoleucine	74	66	9)
L-Leucine	76	65	9)
L-Phenylalanine	80	40	9)
Tyrosine	74	37	9)
Aromatic compound			
Benzoic acid	80	63	8)
<i>o</i> -Chlorophenol	65	39	10)
4-Aminobenzene sulfonic acid	78	33	11)
4-Aminobenzoic acid	79	41	11)
4-Chloroaniline	65	33	11)
Aniline	85	34	11)
Aromatic compound			
4-Amino-2-nitrophenol	83	39	11)
4-Aminophenol	72	32	11)
4-Amino-5-hydroxynaphthalene-2,7-sulfonic acid	66	32	11)
Benzidine	83	60	12)
<i>p</i> -Toluenesulfonic acid	74	28	7)
Protein			
Albumin	62	41	8)
Polypeptone	78	46	8)
Urease	92	67	8)
Casein	68	31	8)
Organic acid			
Sodium oleate	69	9	8)
Sodium palmitate	90	86	8)
Citric acid	66	64	8)
Acetic acid	0	0	8)
Fumaric acid	74	62	8)
Others			
Ethylamine		55	9)
Triethanolamine	88		12)
Diethylene glycol	71	60	12)
Lignin	55	38	10)
Humic acid	66	65	10)
Tannic acid	68	36	10)
Azo dye (Acid Red 265)	65	34	10)

Conditions of the ozone treatment

7) pH 3, initial concentration of the organic compound 1 mmol/l, 24 mg O₃/min, ozonation time 180 min.8) Neutral (phosphate buffer), 20°C, initial concentration of the organic compound 150 mg/l, 73 mg O₃/l, ozonation time 40 min.9) Neutral, 20°C, initial concentration of the organic compound 0.5 mmol/l, 30 mg O₃/l, ozonation time 40 min.10) Initial concentration of the organic compound as TOC 100 ppm, 51 mg O₃/l, TOC (ozonation time 120 min), COD (ozonation time 60 min).11) Initial concentration of the organic compound 1 mmol/l, 10 mg O₃/min, ozonation time 100 min.12) Neutral, initial concentration of the organic compound 50 mg/l, 30 mg O₃/min, ozonation time 100 min.

Fig. 7. Ozonation of PTA, Initial pH 3 Change in TOC and COD as Function of the Ozonation

Fig. 8. Ozonation of PTA, Initial pH 3, Variations of the Organic Oxidation Products as a Function of Ozonation Time

●=PTA; △=methylglyoxal; ▲=pyruvic acid; ◆=acetic acid; ▽=formic acid; ○=oxalic acid.

Fig. 9. Ozonation of Acetic Acid

□—□ TOC; ○—○ acetate.

Fig. 10. UV-Ozonation of Acetic Acid

□—□ TOC; ○—○ acetate; △—△ oxalate.

用した場合は TOC は92%も除去され、酢酸はシュウ酸を経て分解している。なおこの時中間生成物としてグリオキシル酸が認められている。

Fig. 11 はフルボ酸の初濃度が TOC で 5.5 mg/l の水溶液をオゾン酸化した場合の TOC の経時変化と、 r 線とオゾン (濃度: 3.3 wt% O_2) を併用して酸化した場合の吸収線量 (酸化時間) と TOC の関係を示している。¹⁴⁾ これからも酸化方法によって TOC の減少速度は異なりオゾン酸化では酸化の初期においては TOC は急速に減少するが、酸化時間が10分以上になると非常に遅くなっていることがわかる。しかもその除去率は 1/3 と低く、限界を示している。フルボ酸は分子量が 100—1000 と一定していないし化学構造も不明な部分が多いが、オ

Fig. 11. TOC Reduction by Radiation, Ozonation and Ozonation with Radiation of Fulvic Acid in Aqueous Solution (initial pH : 4.8).

ゾンが反応の初期にはフルボ酸の不飽和結合に付加して酸化し、脱炭素が容易な部分において脱炭素が速やかに起こり、酸化時間が長くなるに従って飽和結合や酸化生成物が増加し、これらはオゾンによって更に酸化される速度が著しく遅くなるからである。

放射線併用処理では TOC は 0.5 mg/l 以下に低下している。これは水の放射線分解で生成した OH ラジカルによる反応や生成した有機ラジカルの連鎖反応による。

これらのことからオゾン処理水中には更に強力な酸化がなされれば分解されるであろう反応生成物が含まれることがわかる。

4. 有機物との反応

4-1 オゾン分子 オゾンの分子は反磁性で、その結合は単結合と二重結合の間であると考えられ、Fig. 12 に示す 4 つの共鳴構成体として表わされる。この構造のうち、I—IV は相手分子の電子密度の低い部分と反応する求核的作用、III と IV は相手分子の電子密度の高い部分と反応する求電子的作用又は 1,3-双極子付加を行い、特に後 2 者の機能は重要である。

オゾンによって酸化される有機物としては、a) 不飽和結合をもつオレフィン系やアセチレン系化合物、b) 芳香族単環・縮合環化合物、c) 炭素-窒素二重結合をもつ化合物、d) アミン、硫化物などの求核類、e) アルコール、エーテル、アルデヒドなどの酸素を含む化合

Fig. 12. Resonance Structures Ozone Molecular

Chart 1. Normal Ozonolysis of Double Bonds in Water

Chart 2. Anomalous Ozonolysis of Double Bonds in Water

物, f) 様々な型の炭素-金属結合等があげられている。

これらの中で通常, 炭素の二重結合は先にあげた系の中では最も反応性が高いが, 時には炭素-窒素二重結合や, 求核類の中にはこれと同程度あるいはより反応性が高いものもある。このような反応性の高い化合物が存在しなくなると炭素-水素結合も酸化される。次にその反応機構を概観してみる。

4-2 反応機構 二重結合とオゾンの反応は古くから Criegee が提案した両性イオンと呼ばれる活性の中間体を仮定することにより, より多くオゾン化反応の機構を説明しうるといわれている。水中では Chart 1 に示すように反応が進行すると考えられている。¹⁵⁾

まずオゾンが二重結合に 1,3-双極子付加して初期オゾニド V を生成する。このオゾニドは不安定であり, 容易に分解してカルボニル化合物と両性イオン VI を与える。このイオンは水などの活性溶媒と速やかに反応し, 過酸化物となるが, これは不安定で分解しやすく, そのルートには (13), (14) の反応経路が考えられている。反応 (13) では過酸化水素とアルデヒドが, 反応 (14) では水とカルボン酸が生成する。以上が正常なオゾン分解で

あるが, このような二重結合の開裂だけでなく, Chart 2 に示すように隣接する炭素-炭素シグマ結合までもが開裂する異常分解もある。¹⁶⁾ 特に二重結合の α 位にカルボニル基をもつ化合物についてよく認められている。例えばマレイン酸は正常オゾン分解では 2 モルのグリオキシル酸と過酸化水素を生成する。一方異常オゾン分解ではグリオキシル酸, ギ酸, 炭酸ガスをそれぞれ 1 モルずつ生成するはずである (Chart 3)。しかし水中での反応では異常分解が優勢であると報告されている。¹⁷⁻¹⁹⁾

フェノールのオゾンによる分解過程は, 水に溶解する有機化合物の中では最も広く研究されており, その反応経路は複雑で多数の反応生成物が生じることがわかっている。Fig. 13 はフェノール水溶液のオゾン化における生成物の経時変化を, Chart 4 はその反応を示す。¹⁸⁾ 先ず核のヒドロキシル化によるカテコールあるいはヒドロキノンの生成反応と, 環の開裂が競合的に起こる。ジヒドロキシル化合物は更にヒドロキシル化され, キノンに酸化されるか, あるいは開環する。いずれにしろかなり容易に開環し, ムコンアルデヒド, ムコン酸などを生成する。そのあとはオゾノリンス反応を起こし, グリオキ

Chart 3. Ozonolysis of Maleic acid in Water

Fig. 13. Ozonation of Phenol in Water at 30°C

1) Hydroxylation(...) and cleavage(-) of aromatic ring

2) Normal(...) and anomalous(-) ozonolysis of α, β -unsaturated aldehyde and acids

3) Oxidation of aldehyde and decarboxylation of formic acid

4) Baeyer-Villiger's oxidation of glyoxal and glyoxylic acid with hydrogen peroxide

Chart 4. Proposed Major Reaction Pathways in the Ozonation of Phenol in Water

ザール, グリオキシル酸, シュウ酸が生成する。これらの正常のオゾン分解生成物に加えて, 異常オゾン分解生成物としてギ酸, 炭酸ガスが生成する。この異常分解がどのようにして起こるのか, その詳細は未だ明確にされていない。ギ酸と炭酸ガスは上に述べたオゾン異常分解のほかに, いずれもフェノールのオゾン酸化生成物である過酸化水素とグリオキザール, グリオキシル酸との Baeyer-Villiger 反応によっても生成する。また, シュ

ウ酸, 炭酸ガス, 水はグリオキザールやギ酸の過剰オゾン酸化によっても生成するといわれている。¹⁸⁾

5. 反応生成物とそれのおよぼす影響

5-1 反応生成物 Table III, IV は各種有機化合物やフルボ酸, フミン酸の水溶液及び下水や2次処理水のオゾン処理における反応生成物について既往の文献からまとめたものである。オゾン処理水にはほとんどの分子より低分子量でしかもより多くの酸素を含んだ化合物が増加

TABLE III. Reaction Products from Ozone Treatment of Water (A)

Ozonated Organic compounds	Products								Ref.	
	Formic acid	Formaldehyde	Oxalic acid	Glyoxalic acid	Glyoxal	Acetic acid	Pyruvic acid	Methylglyoxal		The others
	☆		☆	☆	☆				Hydroquinone, Catechol, Maleicaldehyde. Muconic acid Muconicaldehyde, CO ₂ ,H ₂ O ₂	18)
Phenol			☆	☆	☆				Hydroquinone, Catechol	20)
	☆	☆	☆		☆				Hydroquinone, Catechol Maleic acid, Fumaric acid, CO ₂	21)
4-Chloro- <i>o</i> -cresol	☆		☆			☆	☆	☆		
4-Aminobenzoic acid	☆		☆							17)
<i>p</i> -Toluenesulfonic acid										7)
(pH 3)	☆		☆			☆	☆	☆	H ₂ O ₂	
(pH 12)	☆		☆			☆	☆			
Isobarbituric acid									Formyloxaluric acid	
(pH 7 10 ⁻³ mol/l)	☆								Oxaluric acid, H ₂ O ₂	
(pH 7 10 ⁻⁵ mol/l)	☆		☆						Alloxaric acid, Oxaluric acid, H ₂ O ₂	
(pH 12 10 ⁻³ mol/l)	☆		☆						Alloxaric acid, H ₂ O ₂ ,NO ₃ ⁻	22)
Citraconic acid										
(pH 3, 7 10 ⁻³ mol/l)	☆		☆	☆		☆	☆		Hydroxypyruvic acid	
(pH 7 10 ⁻⁵ mol/l)			☆	☆		☆	☆			
Naphthoresorcinol		☆	☆	☆	☆				<i>o</i> -Phthalic acid, Muconic acid Acetoaldehyde	23)
									Maleic acid, Mesoxalic acid	
Styrene									Benzaldehyde, H ₂ O ₂	
Benzaldehyde	☆		☆						Oxmalonic acid, Maleic acid Benzonic acid, H ₂ O ₂	24)
Naphthalene	☆		☆						<i>o</i> -Carboxy benzaldehyde, Phthalic acid, H ₂ O ₂	
Hydroquinone	☆								Muconicaldehyde Maleicaldehyde	18)
<i>t,t</i> -Muconic acid	☆			☆					Fumaricaldehyde	
Maleic acid	☆		☆	☆					CO ₂ ^{23,25)}	17--19)
Fumaric acid	☆		☆	☆						19)
Croton acid	☆		☆	☆		☆			Acetoaldehyde, H ₂ O ₂	18), 19)
Acrylic acid	☆	☆	☆	☆					H ₂ O ₂	19)
Mesityl oxide	☆					☆		☆	Acetone, H ₂ O ₂	
Glyoxalic acid			☆							18)
Formic acid									CO ₂	
Secondary effluent	☆	☆		☆		☆	☆	☆	Acetoaldehyde, Propionic acid Propionicaldehyde, Furfural	25)

☆ : detected product.

TABLE IV. Reaction Products from Ozone Treatment of Water (B)

Sample	Products	Ref.
Sewage	<i>n</i> -Butyraldehyde — <i>n</i> -Octylaldéhyde <i>n</i> -Heptane, <i>n</i> -Octane	26)
Fulvic acid	Methylation Methyl caproate, Methyl heptanoate Dimethyl malonate, Dimethyl pimelate—Dimethyl sebacate Toluene, Methyl benzoate Methyl phenyl acetate Methyl-4-oxo-pentanoate Methyl-2-ethyl-hexanenate Tetrachlorobenzenes, Methyl phenol, Pentachlorobenzene. Diethyl- <i>o</i> -phthalate, Dibutyl phthalate, Di- <i>n</i> -hexyl phthalate, Dioctyl phthalate, Di-isobutyl phthalate, Several unidentified phthalates 4-Methyl-3-oxotene-2-one 2,6-Dimethyl-2,5-heptadiene-4-one 1,5,5-Trimethylcyclohexane-3-one 3,3,6-Trimethylbicyclohexane-2-one 4-Ethyl resorcinol	27)
Humic acid	Methylation Methyl myristate $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOCH}_3$ —Methyl triacontanate $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{28}\text{COOCH}_3$	28)

しており、最終生成物として炭酸ガス、過酸化水素、水も検出されているが他に、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、カプロン酸、ヘプタン酸及び炭素数14のミリスチン酸から炭素数30のトリアコンタン酸等の脂肪族飽和モノカルボン酸や、脂肪族飽和ジカルボン酸であるシュウ酸、ムコン酸、マロン酸、ピペリン酸からセバシン酸も検出されている。これらの、より酸化の進んだ化合物であるモノ・ジ脂肪族カルボン酸は例えば、60分程度の長時間のオゾン処理水中で多く検出されている。また、芳香族飽和モノカルボン酸である安息香酸やフェニル酢酸、芳香族ジカルボン酸である種々のフタル酸及び飽和炭化水素である *n*-ヘプタン、*n*-オクタン、トルエンも検出されている。

一方、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドからオキチルアルデヒド等の飽和アルデヒドやグリオキザール、マレインアルデヒド、ムコンアルデヒド等のジアルデヒド類及びメチルグリオキザール、アセトン及び不飽和結合をもつケトン類、グリオキシル酸やピルビン酸のようなオキソカルボン酸が生成していることがわかる。

ところで先に述べたように、Lawrence²⁷⁾ らはオゾン処理中に種々のフタル酸を見出しているが、これはフルボ酸等にあらかじめ取り込まれていたものがオゾン酸化で遊離したのか、真のオゾン処理生成物であるのか確かでないとしている。小瀬ら²⁹⁾ がフミン質は変異原性物質 (Benz[*a*]pyren) を吸着することなどによってその作

用が発現しなくなる抗変異原性をもち、しかもこの抗変異原性はオゾン処理によって失われることを報告している事実やナフトレゾルシン水溶液²³⁾ やナフタレン水溶液²⁴⁾ のオゾン処理水中にフタル酸が同定されていることから、どちらの起因説も無視できない。なお Fig. 14 に Legube²⁴⁾ らの実験結果を示す。

Fig. 14. Evolution of Degradation Products of Ozonation of Naphthalene

ともあれ、従来、一般的に言われていたように、またここで再度明示されたように、オゾン処理による中間生成物、最終生成物はアルデヒド、ケトン、カルボン酸である。

さて、Table III でほとんどの有機化合物から、ギ酸、シュウ酸、酢酸及びピルビン酸が検出されている。ギ酸に酸化される前段階の物質はホルムアルデヒドであり、著者らは既にグリシン、ロイシン、グルコース、フェノール、フミン酸の各水溶液及び下水の2次処理水や1次処理水のpH7におけるオゾン処理において、初期TOCあたり、炭素量で1%前後のホルムアルデヒド（反応初期）と3-8%程度（ただし、グリシンのみ0.3%程度）のオキソ酸（ピルビン酸として換算）を検出してい

る。³⁰⁾ またグリオキザール、メチルグリオキザールもギ酸の前駆物質となり得る。³¹⁾ 酢酸の前駆物質はアセトアルデヒド又はピルビン酸が、シュウ酸の前駆物質はグリオキシル酸が、グリオキシル酸の前駆物質は各々グリオキザール、メチルグリオキザールが考えられる。そこで著者らはホルムアルデヒド、グリオキザール、メチルグリオキザールの挙動を把握することの重要性を感じ、藻類培養液を含む琵琶湖湖水をオゾン処理した時の臭気物質の経時変化とこれらの生成状況について実験したところ、Fig. 15 を得た。³²⁾ 例えばi) のケースでは16分後に2-MIBは88 ng/lにまで減少し、52 µg/lのホルムアルデヒド、0.3 µg/lのグリオキザール、0.1 µg/lのメチルグリオキザールが認められた。これらの各処理水

Fig. 15. Ozonation of Surface Water Added with Odorous Compounds

○ formaldehyde, ● methylglyoxal, ▲ glyoxal, ■ odorous compounds.

を 25 ml の比色管に満し、テフロンシールでシールし、80℃で1時間加水分解させたところグリオキザールは減少したが、ホルムアルデヒド及びメチルグリオキザールは増加し、16分処理水で各々 174 $\mu\text{g/l}$, 5.5 $\mu\text{g/l}$ を示した。このことはオゾン処理水中にはホルムアルデヒド、グリオキザール、メチルグリオキザールの生成が認められるとともに、加水分解によってホルムアルデヒドやメチルグリオキザールを生成する物質も存在することを示している。

5-2 反応生成物のおよぼす影響 現在、オゾン処理に伴い二次的に生成されるかもしれない反応生成物について、それらの毒性を環境変異原性から調査する研究がなされている。またオゾン処理が前塩素処理の代替法として考えられつつあり、オゾン-塩素処理に起因する THM 低減についても検討がなされている。

5-2-1 変異原性—オゾン処理により生成される副産物の変異原性は、研究者に著しいとするものと、あっても少ないか、ほとんどないとするものに別れている。

変異原性が著しくなったとする典型的な研究は Grue-ner⁵³⁾ によるものであり、都市下水を生物処理し、化学処理したのち、砂州でろ過を通して地下へリチャージしている所で、池をなすその端から50メートル離れたところの井戸で、深さ50メートルにおいて採水したものを試料としている。その TCC は 15—20 mg/l と示されており、試水としては溶解性で難分解性の有機物をかなり含んでいたかもしれないことを意味している。この試水の Ames テストの結果は Table V に示すようにオゾン15分間処理水は TA 100 及び TA 98 のいずれにおいても変異原性が高まったことを示している。しかし、反応生成物に関する分析やオゾン処理に関する処理条件が明確に表わされていないため、他の研究者の結果と一概に比較することは難しい。しかし水質又は処理条件によってはこのような変異原性が増加することもあり得ることを示している。

Bourbigot ら⁵⁴⁾ は浄水場におけるオゾン処理と GAC 処理の変異原除去特性を明確にする目的で、実浄水場でオゾン処理前後並びに活性炭処理後の水を対象として変異原テストを実施している。その結果、十分なオゾン処理がなされていればこの工程で変異原物質を生成することなく、また初期に存在する変異原物質も除去し得るとしている。ただ、オゾン処理が十分でなければ、新たな変異原物質を生成することも考えられ、その後に活性炭処理を付ければ十分除去できるので、この2つの処理を重ねたものが、変異原物質の除去だけでなく後述の THM の先駆物質の除去にも効果的であり、最適な処理

TABLE V. Mutagenicity of Ozonated Recycled Water in Salmonella Strains

Treatment	Number of mutants Per plate		Microsomes
	TA100	TA98	
—	159	37	—
—	223	73	Methylcholanthrene
—	167	38	Phenobarbital
—	160	35	Aroclor 1254
15 min ozonation	595	120	—
“	700	352	Methylcholanthrene
“	610	170	Phenobarbital
“	660	380	Aroclor 1254
Control (distilled water)	147	30	—
“	172	86	Methylcholanthrene
“	204	40	Phenobarbital
“	163	66	Aroclor 1254

Fig. 16. Effect of a Chlorine Dioxide and Ozone Treatment on Mutagenic Activity in Water

The sampling : 7000 fold concentration of water on XAD-4/8, elution with DMSO and testing the DMSO concentrate in the Ames assay as described in methods.

- 1 stored Rhine water,
 - 1A 1 mg/l ClO_2
 - 1B 3 mg/l O_3
 - 1C 10 mg/l O_3
- number of spontaneous revertants,
 - neutral fraction,
 - acid fraction,
- ↓ concentrate toxic.
- 2 stored Meuse water
 - 2 A.B.C see Legenda Rhine water,
- 3 groundwater,
 - 3 A.B.C see Legenda Rhine water,
- 4 bankinfiltration water,
 - 4 A.B.C see Legenda Rhine water,
- 5 groundwater,
 - 5 A.B.C see Legenda Rhine water.

法であるとしている。オゾン処理水の砂ろ過水に関する、V 79/HGPRT による変異原性テストの結果のオゾン処理条件による相違をしめす結果から、変異率がコン

トロールの2倍以上であるケースを変異原性ありとする時、オゾン注入率が0.75 mg/lと1.5 mg/lの場合にはコントロールに比しそれぞれ3.5倍(0.5%)と2.3倍(0.1%)となり、変異原性が感知されているが、0.75 mg/lの場合には0.1%、1%の濃縮液注入で変化がみられず、また、1.5 mg/lの時には0.5 mg/l以上の注入で変化は出ていないこと、また、オゾン注入率が3 mg/lの時には変異原性は認められず、コントロールと比して、オゾン処理が十分であれば変異原性は問題はないことを示している。更に、SOSクロマトテスト法による変異原性を調べた結果、やはり、オゾン注入率が0.75 mg/lと低い場合を除き変異原性は検出されていないと報告している。またKool³⁵⁾らはFig. 16に示すようにAmesテスト法で飲料水源のオゾン処理で3 mg/l処理ではわずかに変異原性が増加するが、一方10 mg/l O₃処理では完全に変異原性がなくなると報告している。

5-2-2 THM 低減——水道原水等をオゾン処理した

あと塩素処理した場合のTHM生成抑制効果についての実験研究例は数多く検討されているが、それらによると効果を肯定するものと否定するものがあり、結果はまちまちである。Table VIにRice³⁶⁾がまとめた結果を示す。オゾン処理のトリハロメタン生成抑制効果にはかなりの差が見られる。その原因の1つは水源間の水質差も著しいと考えられるが、オゾン適用条件によりその効果にかなり差があることが分かる。

浄水工程におけるTHM前駆物質は、植物関連の腐植土に起因するフミン酸やフルボ酸、水系滞水域における藻類起因の有機物あるいは生活排水や工場排水及びこれらの処理水中の各種難分解性有機物などである。これらの前駆物質と塩素からTHMが生成する反応機構については、いくつかの研究が行われているが生成反応には次の2様式が考えられる。

- 1) 前駆物質→ハロゲン化→加水分解→THM生成
- 2) 前駆物質→酸化→ハロゲン化→加水分解→THM

TABLE VI. Effect of Ozone on TTHM Formation—Literature Summary

Study	Location	Ozone dose, mg/l	TTHM, mg/l without ozone	% Lowering of TTHMs upon ozonation
1	Rotterdam, Nethlnds.	2 — 8	to 55%	43—50 (immediate) zero (after 1 day)
2	Cincinnati, OH	0.7—227	6—123	(—30)—(—43)*
3	Cincinnati, OH	1 —120	104 ^{a)} —269	24—78
4	Caddo Lake, TX	0.7—25	740	10—60
5	Lab Studies: humic acids	1 — 15	65 ^{a)}	75—87
	humic acids	3.8 ^{b)} — 12.2 ^{b)}	1.8—29	(—62)—(—70)*
6	Santa Clara, CA	0.5 ^{b)} — 2.6 ^{b)}	119—140	36—48
7	Atlanta, GA	1.2 ^{b)} — 3 ^{b)}	32—116	32—67
8	Lake Ontario, Can.	—	26	56
9	Various Sources	1.3 ^{b)} — 17.7 ^{b)}	8—128	42
10	Louisville, KY	0.5—8	32—65	(—10)—(—43)*
11	St. Johns, Nfld.	2 (pre-O ₃)	0	100
12	Kennewick, WA	0.5—4	80—84	16—98
13	Los Angeles, CA	1	10—19	70—79
14	Lake Casitas, CA	2	155	13
15	Mokelumne River, CA	2—6	52	60
		1 ^{b)} — 2.4 ^{b)}	9—30	12—47
16	Middle River, CA	2.6—11	180	6
17	Rhine River, FRG	5	85	—42*
18	Lake of Constance, FRG	1.4	3	—33*
19	Norfolk, VA	1.1 ^{b)} — 12.3 ^{b)}	166—285	28—54
20	Philadelphia, PA	1.9 ^{b)} — 11.7 ^{b)}	66—176	(—11)—(—45)*
21	Lake of Zürich, Switz.	1	low	67 ^{c)}
		5	low	53 ^{d)}
22	Orly, France	1—5	...	no effect
23	Morsang, France	2—3	28—35	85 ^{e)}

a): Extrapolated from available data; b): Reported absorbed ozone doses. All others are reported or assumed to be applied, meaning that absorbed doses would be lower; c): 850% increase in aldehydes content; d): 3,060% increase in aldehydes content; e): ozonation followed by GAC adsorption; *—increases in TTHMs after ozonation.

生成

ハロゲン化反応は一般に早く、1)の様式では加水分解反応が律速段階で pH, 温度によって異なる。2)の様式では酸化反応が非常に遅く、この反応が律速段階である。ところでハロゲン化反応も酸化反応であり、有機物と塩素との反応の最終物質としては、もとの化合物より炭素数が少ないカルボン酸（例えばクエン酸ではマロン酸）が生成され、このカルボン酸はそれ以上塩素と反応しない。したがって、一般に THM 等塩素化合物を生成しやすい有機物は酸化されやすい物質であり、容易にオゾンによって酸化され、また塩素との反応よりも強い酸化反応が進むような条件下の最終生成物はもはや塩素と反応しない。一方、THM 生成反応における酸化段階までをオゾンで進めれば当然その生成物は塩素とすみやかに反応を起こし、塩素のみとの反応より早い速度で THM を生成すると推測される。これらの抑制特性を代表的な物質をとりあげてみる。

1) 芳香族化合物に対するオゾンの抑制特性：フミン酸の構成要素と考えられる芳香族化合物を中心にして、安息香酸、フェノール、アニリン、サリチルアルデヒ

Fig. 17. Effect of Preozonation on THM Formation of Group I Aromatic Compounds

○ phenol, ● resorcinol, ○ *o*-aminophenol, ● aniline, ● salicylaldehyde, ○ *p*-hydroxybenzoic acid.

Fig. 18. Effect of Preozonation on THM Formation of Group II Aromatic Compounds

○ methoxybenzene, ● salicylic acid, ● benzaldehyde, ● hydroquinone, ● benzoic acid.

ド、レゾルシン、メトキシベンゼン、*o*-アミノフェノール、サリチル酸、*p*-ヒドロキシ安息香酸、ヒドロキノンの11種のオゾンによる THM 抑制効果の検討結果として Fig. 17 及び Fig. 18 が得られている。³⁷⁾ これらによるとフェノール、アニリン、レゾルシン、*o*-アミノフェノール、サリチルアルデヒド、*p*-ヒドロキシ安息香酸のように分子内に強力な活性化置換基である水酸基又はアミノ基の少なくともいずれかをもつ物質は、塩素との反応が高く、単位 TOC あたりの THM 生成量が高い。これらの物質はオゾンによっても酸化されやすく、TOC 1 mg 当り消費オゾン量 4 mg, いいかえると有機性炭素 1 mol 当りオゾン 1 mol の消費があった場合、クロロホルム生成量は単位 TOC 当り数 μg にまで低下する。

一方、Fig. 17 でみられるようにヒドロキノ、サリチル酸、安息香酸、ベンズアルデヒド、メトキシベンゼンなどは不活性置換基や弱い活性化置換基を有しているため塩素との反応は弱く、クロロホルム生成量も低い。ヒドロキノ、サリチル酸は活性化置換基をもつが、THM 生成反応が遅い物質である。これらの化合物についてオゾン処理を行うと、クロロホルム生成量の増加がみられ、その極大値は消費オゾン量が 1.5—3 mg/mg TOC の範囲内で単位 TOC 当り 46—61 μg を示す。サリチル酸、安息香酸では消費オゾン量 4 mg/mg TOC に達すればクロロホルム生成量は数 μg/mg TOC にま

Fig. 19. The Ozonation of Humic Acid

- TOX,
 ○ total chloroform potential ($\text{CHCl}_3 + \text{CHCl}_3$ intermediate),
 ○ chloroform formed from chlorination after ozonation,
 ● ratio of biodegradability.

で減少する。メトキシベンゼン、ベンズアルデヒドでも消費オゾン 8 mg/mg TOC に達すれば、クロロホルム生成量は数 $\mu\text{g}/\text{mg}$ TOC にまで低下する。

2) フミン酸に対するオゾンの抑制特性: Fig. 19 はフミン酸のオゾン処理による有機塩素化合物生成の抑制特性を表わす。³⁷⁾ ここでは有機塩素化合物はクロロホルムの他、全クロロホルム (クロロホルム + クロロホルム中間体)、TOX (全有機ハロゲン化合物) で表わされている。初期のオゾン消費が小さい段階では有機塩素化合

物の低減は非常に少ないか又は逆に増加の傾向がみられる。特に全クロロホルムではその傾向が著しい。これを更にオゾン処理するとオゾンの消費にしたがって有機塩素化合物は減少するが、芳香族化合物のように単純ではない。このことはフミン酸の分子量がかなり大きく、途中の酸化分解生成物に由来するクロロホルム生成能が高いためである。

これらから分かるように長時間のオゾン処理では変異原性が認められていないが、その途中のオゾン処理では変異原性が認められることがある。同じことが THM の抑制効果についてもいえる。このことは、オゾン処理における中間生成物の挙動を把握することの必要性を明示している。

6. おわりに

以上、オゾンと有機化合物の反応は複雑であり、アルデヒド、ケトン、オキソ酸などの中間体の挙動は反応機構と係わりがあり、オゾン処理の操作因子の影響を大きく受け、しかも水利用の面から種々の問題を抱えているものと思われる。

ところでオゾンによる反応生成物から見ても、その他オゾンには水処理上有効な高分子の低分子化や生物分解性を向上させる利点があることも分かる。

オゾン処理では 5-1 で若干ふれたがフタル酸のように明らかに有害な生成物をもたらす可能性もあるが、3,4-ベンズピレンやアルドリンなどの有害物質を分解することもできる。³⁸⁾

現段階で通常のオゾン処理生成物の中で、安全性の面から注意すべき生成物は中間生成物であることは分かっているが、それ以上のことについては明確にはされていない。

今後、有機物とオゾンの反応機構を考慮した生成物に関する多くの研究がなされ、オゾンが有益に利用されるであろう。

引用文献

- 1) Yu, A. Alecsandrou, B.I. Tarunin, M.L. Perepletchikov, "Zh. Obshch. Khim" 46, 3 (1976).
- 2) 守永健一, "基礎化学選書 9 酸化と還元" 裳華房, 221 (1972).
- 3) J. Hoigné, H. Bader, *Ozone: Sci. & Eng.*, 1, 73 (1979).
- 4) J. Hoigné, H. Bader, *Water Res.*, 17, 173 (1983).
- 5) J. Hoigné, H. Bader, *Water Res.*, 17, 185 (1983).
- 6) J. Hoigné, H. Bader, *Ozone: Sci. & Eng.*, 1, 357 (1979).
- 7) P. Joy, E. Gilbert, S.H. Eberle, *Water Res.*, 14, 1509 (1980).
- 8) 河原長美, 京都大学学位論文, 1977年.
- 9) 山田春美, 未公表.
- 10) 宮田定次郎, 新井隆正, 鷲野正光, *水処理技術*, 21, 2, 29 (1980).

- 11) E. Gilbert, H. Zinecker, *Ozone : Sci. & Eng.* **2**, 65 (1980).
- 12) K. Ishizaki, A.D. Richard, "Ozonation of Hazardous and Toxic Organic Compounds in Aqueous Solution," *Ozone/Chlorine Dioxide Oxidation Products of Organic Materials*, edited by Rice and Cottrvo Ozone Press International (1978).
- 13) P.K. Kuo Powell, S.K. Chian Edward, J.C. Bei, *Environ. Sci. Technol.*, **11**, 1177 (1977).
- 14) 新井英彦, 宮田定次郎, 新井隆正, 作本彰久, 水道協会誌, **53**, 35 (1984).
- 15) P.S. Bailey, "Organic Grouping Reativetoward Ozone : Mechanisms in Aqueous Media," *Ozone in Water and Wastewater Treatment*, 29 (1972).
- 16) W.G. Young, A.C. Mckinnis, I.D. Webb, J.D., *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 293 (1946).
- 17) E. Gilbert, *Proceedings : Ozone/Chlorine Dioxide Oxidation Products of Organic Matter*, Cincinnati, Ohio, Nov. 1976, p.227.
- 18) E. Niki, Y. Yamamoto, H. Shiokawa, Y. Kamiya, Meeting of International Ozone Associations, in Los Angeles 1978.
- 19) 宮田定次郎, 新井隆正, 水処理技術, **22**, 145 (1981).
- 20) J.P. Gould, W.J. Weber, *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, **48**, 47 (1976).
- 21) A. Casalini, A. Leoni, G. Salvi, *Riv. Combust.*, **31**, 92 (1977).
- 22) Ch. Gauducheau, E. Gilbert, S.H. Eberle, *Ozone : Sci. & Eng.*, **8**, 199 (1986).
- 23) Yasuyoshi Sayato, Katuhiko Nakamuro, Hitosi Ueno, *Mutat. Res.*, **189**, 217 (1987).
- 24) B. Leqube, S. Guyon, H. Sugimitsu, M. Dire, *Ozone : Sci. & Eng.*, **5**, 151 (1983).
- 25) 宗宮 功, 山田春美, 泉 美子, 小田垣正則, 水質汚濁研究, **2**, 181 (1979).
- 26) R.E. Sievers, R.H. Shapiro, H.F. Walton, G.A. Eiceman, R.M. Barkley, National Meeting of American Chemical Society Chicago Ill., Sep. 1977.
- 27) J. Lawrence, H. Tosine, F.I. Onuska, M.E. Comba, *Ozone : Sci. & Eng.*, **2**, 55 (1980).
- 28) T. Itoh, I. Somiya, H. Yamada, *Abstrad of Papers, The 7th Ozone World Congress in Tokyo*, 1985, p.168.
- 29) T. Sato, Y. Ose, H. Nagase, K. Hayase, *Mutat. Res.*, **176**, 199 (1987).
- 30) H. Yamada, I. Somiya, *Ozone : Sci. & Eng.*, **2**, 251 (1980).
- 31) Friedmann, *J. Biol. Chem.*, **73**, 331 (1927).
- 32) 山田春美, 宗宮 功, 第38全国水道研究発表会講演集, 青森市, 1987, p.189.
- 33) N. Gruener, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **20**, 522 (1978).
- 34) M.M. Bourbigot, M.C. Hascoet, Y. Levi, F. Erb, private contact.
- 35) H.J. Kool, J. Hrubec, *Ozone : Sci. & Eng.*, **8**, 217 (1986).
- 36) R.G. Rice, *J. Am. Water Works Assoc.*, **73**, 44 (1981).
- 37) H. Yamada, I. Somiya, F. Inanami, *Ozone : Sci. & Eng.*, **8**, 129 (1986).
- 38) H.M. Rosen, *Water Wastes Eng.*, **15**, 106 (1978).