Jpn. J. Toxicol. Environ. Health
衛生 化学
42 (6) 507-518 (1996)

水中のケトカルボン酸類のオゾンと紫外線による分解について

香西重忠, 松本久男
徳島文理大学薬学部

On the Decomposition of Keto-carboxylic Acids in Water by Ozone Treatment and UV Irradiation

SHIGETADA KOZAI and HISAO MATSUMOTO

*Faculty of Pharmaceutical Sciences, Tokushima Bunri University, 180, Nishihama-boji,
Yamashiro-cho, Tokushima 770, Japan*

(Received May 16, 1996)

Keto-carboxylic acids will be important decomposition intermediates when ketones or fatty acids contained in water are treated with ozone. In this report 5 mM keto acids in the 0.05 M phosphate buffer (pH 7.0) were treated with UV irradiation alone, ozone alone or ozone + UV irradiation, and their decomposition products and the degradation pathway were investigated.

The degradation pathways of keto-dicarboxylic acids were considered to produce dicarboxylic acid by oxidative decarboxylation at 1-position carbonyl group, α -keto-dicarboxylic acid having one carbon atom decreased by oxidative decarboxylation at the other terminal carbonyl group, and glyoxylic acid and dicarboxylic acid by releasing an α -keto-carboxylic acid group. And the main degradation pathway of keto-monocarboxylic acids containing a carbonyl group at α -position was considered to produce a monocarboxylic acid having one carbon atom decreased by oxidative decarboxylation. Other pathways were involved in the production of glyoxylic acid and monocarboxylic acid by releasing α -keto-carboxylic acid group, and keto-dicarboxylic acids by oxidation at a terminal methyl group.

The degradation pathways of keto-monocarboxylic acids having a ketone group except α -position were considered to release a longer side-chain part prior to the other shorter chain. The released chains were considered to produce monocarboxylic acids or dicarboxylic acids. These intermediate products will be decomposed gradually to CO_2 and H_2O .

TOC (total organic carbon) removal (%) was very high by ozone + UV irradiation. By the way, keto acids themselves by UV irradiation alone were decomposed some, because they has UV absorption spectrum about 254 nm which is the main irradiation wavelength of low presser mercury lamp. But the TOC removal (%) by UV irradiation alone or O_3 alone was very low, because the decomposition products could not be decomposed by each treatment. These results will be utilized as important data when various ketones in the water are treated with O_3 and UV.

Key words — ozone treatment; UV irradiation; keto-carboxylic acid; oxalacetic acid; 2-ketovaleric acid; 4-ketovaleric acid

緒 言

近年のさまざまな有機化合物による水道原水の汚染に伴い、水道水基準もそれに対応して改正された。¹⁾しかし現在主に行われている浄水処理ではト

リハロメタンの生成²⁾などが問題となって残っており、より安全でおいしい水を供給するための処理法としてオゾン処理等の高度処理法の導入³⁾が研究されている。

ケト酸はオゾンと UV 処理によるケトン類⁴⁾その

他の脂肪族化合物の分解中間体として生成が予想される。Niki ら⁹⁾はカルボニル化合物について O_3 のみによる分解を検討し、ケト酸の生成を確認しているが、強アルカリ性以外ではほとんど分解せず、分解経路についても詳しい検討は行われていない。また新妻ら¹⁰⁾はシクロヘキサノールのオゾン・UV 分解によりケト 2 価酸を生成し分解することを報告しているが、ケト酸自身の詳しい検討は行われていない。

著者らは、先に低級脂肪酸について UV 単独処理では全く分解せず、オゾン単独処理でも非常に分解が遅く、UV 照射を併用することにより極めて急速に分解することを報告⁷⁾した。そこで今回はケト酸類について、オゾンと紫外線による分解性と経路について更に検討したので報告する。

実験方法

1. 試薬 Pyruvic acid は和光純薬製試薬特級を、4-ketovaleric acid (98%) は和光純薬製試薬を、2-ketoglutaric acid 及び *O*-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)hydroxylamine hydrochloride (PFBOA) は東京化成製試薬特級を、2-ketovaleric acid 及び *N*-methyl-*N*-(*tert*-butyldimethylsilyl)-trifluoroacetamide (MTBSTFA) は東京化成製試薬一級を、ketomalononic acid 及び 2-ketosuccinic acid (oxalacetic acid) はナカライテスク製試薬特級を、また、その他の試薬は市販特級試薬を使用した。

2. 装置 オゾン発生装置、光化学反応装置、高速液体クロマトグラフ及びガスクロマトグラフは前報⁷⁾と同じものを用いた。

3. 分解操作 前報⁷⁾に従って、試料液は各ケトン 0.05 M リン酸緩衝液 (pH 7.0) を用いて 5 mM, 250 ml 調製し、オゾン又は UV 単独及び併用処理を行い、経時的に試料を採取した。また、微量生成物の確認は 10 mM に濃度を上げて処理を行なった。オゾンの発生速度は 4 mg/200 ml/min とし、反応溶液は溶存オゾンを窒素ガスにより置換後、各分析を行った。

4. ケト酸、脂肪酸などの分解中間体の HPLC による分析 A セットによる分析条件は前報⁷⁾に示したように、カラムは、島津製作所製 Shim-Pack SCR-101 H (8 mm i.d.×300 mm) と昭和電工製 Shodex Ionpack KC-811 (8 mm i.d.×300 mm) を直列に接続した。UV 検出器(東ソー社製 UV-8000)の測定波長は、210 nm とし、移動相は、0.1%リン酸

溶液、カラム温度は、60°C とした。反応液を 20 μ l 注入し、データ処理装置によりピーク面積を基にした絶対検量線法により濃度を算出した。

また、B セットとしてポンプ、カラム等は同じであるが、島津 SPD-M 10 A 型フォトダイオードアレイ検出器によりピークのスペクトル等を測定し、ピーク物質の確認を行った。

5. ケト酸、脂肪酸などの分解中間体の GC による分析 前報⁷⁾に示したように、反応液の一定量を小型自動抽出装置を用いてエーテルで 5 時間抽出し、エーテル層を蒸留乾固又は直接濃縮乾固し、アセトニトリル 0.1 ml を加えて溶解させた後、MTBSTFA 試薬 0.1 ml を加えて 1 時間 40°C にて反応させ *tert*-butyldimethylsilyl (*tert*-BDMS) 誘導体化し GC 装置で測定した。カラムは、Hewlett Packard 社製 HP-1 (100%dimethylpolysiloxane (Gum)) 0.53 mm i.d.×10 m, 膜厚 2.65 μ m を用いた。注入はスプリットレス法で、キャリアガスはヘリウムを 15 ml/min で流した。昇温条件は、初期温度 70°C, 初期保持時間 1 min, 昇温速度 15°C/min, 昇温最終温度 245°C, 昇温最終温度保持時間 10 min とした。

また、GC-MS 測定は次の通り行った。カラムは、Hewlett Packard 社製 HP-1 (100%Gum) 0.53 mm i.d.×5 m, 膜厚 2.65 μ m を用いた。他の条件は前述と同様に設定した。

6. アルデヒド類の GC による分析 各アルデヒド類の分析は前報⁷⁾に従い PFBOA 溶液を用いて誘導体化し、GC による測定と GC-MS により確認を行った。

実験結果及び考察

1. Ketomalononic Acid の分解及び分解経路

まずケト 2 価脂肪酸について調べた。最も単純な場合として ketomalononic acid をオゾンで処理すると、Fig. 1A に示すようにほとんど分解せず非常に安定であった。UV 単独処理では緩やかに減少したが 180 分後も多く残存した。分解生成物としては glyoxylic acid と oxalic acid が少量検出された。Ketomalononic acid は Fig. 3 に示したように低圧水銀ランプの主波長である 254 nm 付近に弱いながらも吸収があるため励起され分解したものと考えられる。その波長に UV 吸収のほとんど無い glyoxylic acid, oxalic acid は残存して増加している。

一方、オゾン・UV 併用処理では、Fig. 1B のように ketomalononic acid は 120 分にほぼ消失し、分解速

Fig. 1. Decomposition of 5 mM Ketomalonic Acid by UV Irradiation Alone, Ozone Alone or Ozone + UV Irradiation

A: —, UV irradiation alone; ●, ketomalonic acid; ▲, oxalic acid; ■, glyoxylic acid; ----, ozone alone; ○, ketomalonic acid. B: —, ozone + UV irradiation; ●, ketomalonic acid; ▲, oxalic acid.

Fig. 2. Degradation Pathway of Ketomalonic Acid in Water by UV Irradiation Alone and Ozone + UV Irradiation

→, simultaneously CO_2 produced; →, CO_2 not produced.

度はオゾン又はUV単独処理に比べ非常に速かった。分解生成物としてoxalic acidのみ生成し、これも180分後にはほぼ消失した。オゾンは紫外線照射により急速にヒドロキシラジカルを生成する⁹⁾ので、オゾン又はUV単独処理ではほとんど分解しない化合物でも併用処理により分解されと考えられる。したがってketomalonic acidの分解経路はFig. 2に示すように、UV単独処理では脱炭酸によりglyoxylic acidを経てoxalic acidまで分解し、併用処理ではoxalic acidを経て CO_2 へと分解すると考えられる。

2. 2-Ketosuccinic Acidの分解及び分解経路

2-Ketosuccinic acidの水溶液(pH 7.0)を分解処

Fig. 3. Absorption Spectra of Ketodicarboxylic Acids

Solvent: 0.05 M phosphate buffer (pH 7.0). —, 0.5 mM ketomalonic acid; ----, 0.5 mM 2-ketosuccinic acid; ·····, 0.5 mM 2-ketoglutaric acid.

理しないでHPLCに注入すると、主ピークの他にもう1つピークが認められた。これはフォトダイオードアレイ検出器により吸収曲線を検討したところ2-ketosuccinic acidの互変異性によるエノール型であることが分かった。⁹⁾これは2-ketosuccinic acidの約14%存在したが分解処理開始の直後に消失したことから、オゾンによる二重結合部の酸化分解¹⁰⁾と同様にエノール部分が非常に分解しやすいと考えられる。

2-Ketosuccinic acid を併用処理すると Fig. 4 のように先の ketomalononic acid より分解が速く 15 分後には約 1/3 まで急速に分解した。分解生成物は ketomalononic acid が初期から多く生成し, oxalic acid, formic acid もかなり多く生成している。これ

Fig. 4. Decomposition of 2-Ketosuccinic Acid by Ozone + UV Irradiation

○, 2-ketosuccinic acid; ▲, ketomalononic acid; △, malonic acid and glyoxylic acid; □, oxalic acid; □, formic acid.

から分解経路を考えると, Fig. 5 に示すように 2-ketosuccinic acid はまず Ikemizu ら^{8a)} の報告にもあるように, ヒドロキシラジカルが 3 位の水素を引き抜き活性化し, 4 位カルボン酸が脱炭酸して ketomalononic acid を生成する経路が主と考えられる。また malonic acid や 2-hydroxymalonic acid (GC-MS による) が極少量生成したことより, 一部は 1 位のカルボン酸が脱炭酸し, malonic acid を生成する経路が考えられる。Malonic acid の分解経路の 1 つは既報^{7b,11)} で述べたように 2-hydroxymalonic acid を経て ketomalononic acid を生成し, 上に述べた経路により更に分解して消失すると考えられる。また, oxalic acid や極少量の glyoxylic acid が生成することから α -ケトカルボン酸部分が脱離して分解する経路も考えられる。

3. 2-Ketoglutaric Acid の分解及び分解経路

2-Ketoglutaric acid の水溶液 (pH 7.0) の HPLC クロマトグラムにはエノール型は検出されなかった。2-Ketoglutaric acid を併用処理した場合それ自身は緩やかに分解し, 120 分後にはほとんど消失した (Fig. 6)。分解生成物は分解初期から succinic acid が多く, また glyoxylic acid, malonic acid 及び formic acid も生成し, 2-ketoglutaric acid とほぼ同時に消失した。Oxalic acid, ketomalononic acid

Fig. 5. Degradation Pathway of 2-Ketosuccinic Acid in Water by Ozone + UV Irradiation

→, simultaneously CO_2 produced; →, CO_2 not produced; M, degradation pathway of malonic acid.

Fig. 6. Decomposition of 2-Ketoglutaric Acid by Ozone + UV Irradiation

●, 2-ketoglutaric acid; ○, succinic acid; ▲, 2-ketosuccinic acid; ●, malonic acid; ▼, ketomalonic acid; △, glyoxylic acid; □, oxalic acid; □, formic acid.

Fig. 7. Degradation Pathway of 2-Ketoglutaric Acid in Water by Ozone + UV Irradiation

→, simultaneously CO_2 produced; →, CO_2 not produced; [M], degradation pathway of malonic acid; [O], degradation pathway of 2-ketosuccinic acid; [S], degradation pathway of succinic acid.

は少し遅れて多く生成している。

したがって 2-ketoglutaric acid の分解経路は Fig. 7 に示すようにまず succinic acid が生成す

る経路であり、新妻ら⁶⁾の cyclohexanone に関する報告と同様に 2-ketoglutaric acid の 1 位のカルボン酸が脱炭酸し、succinic acid を生成後 2-hydroxysuccinic acid (GC-MS による)、2-ketosuccinic acid を経て分解する経路が考えられる。また、 α -ケトカルボン酸の部分から glyoxylic acid を生成し、残基から malonic acid を生成し、それらが更に分解する経路も考えられる。極少量であるが 5 位カルボン酸から α 位の水素引き抜き反応により脱炭酸して 2-ketosuccinic acid を生成する経路も考えられる。

このようにケト 2 価酸は 1 位のカルボン酸が脱炭酸して 2 価脂肪酸を生成する経路、 α -ケトカルボン酸部分が脱離して残基より 2 価脂肪酸を生じ分解していく経路及び末端のカルボン酸が脱炭酸してより炭素数の少ないケト 2 価酸を生成する経路が考えられる。

4. Pyruvic Acid の分解及び分解経路

ケト 1 価脂肪酸として最も単純な pyruvic acid をオゾン・UV 併用処理した。Pyruvic acid の水溶液 (pH 7.0) を分解処理しないで HPLC に注入すると、この場合も主ピークの他にもう 1 つピークが認められた。これもフォトダイオードアレイ検出器により吸収曲線を検討したところ互変異性によるエノール型と考えられ、約 2 % 存在したが分解処理開始の直後に急速に消失した。Pyruvic acid は分解に伴ない acetic acid が多く生成し、oxalic acid は 180 分後も増加傾向を示している。Ketomalonic acid も比較的多く生成し、少量の glyoxylic acid, formic acid が生成した (Fig. 8)。

分解経路は Fig. 9 に示すように主経路として pyruvic acid の 1 位のカルボン酸が脱炭酸して残基から acetic acid を生成する経路が考えられる。副経路としては ketomalonic acid の生成より pyruvic acid の末端メチル基が酸化した ketomalonic acid を経て oxalic acid へと分解する経路が考えられる。また、この場合も α -ケトカルボン酸の部分から glyoxylic acid が遊離し、残基から formic acid を生成する経路も考えられる。また生成した acetic acid の分解は著者らが^{7b)}報告している末端メチル基が酸化された glyoxylic acid を経て oxalic acid を生成して分解する経路と、脱炭酸して formic acid になる経路があると考えられる。

5. 2-Ketovaleric Acid の分解及び分解経路

α 位にカルボニル基を有する 2-ketovaleric acid について検討した。2-Ketovaleric acid 水溶液

Fig. 8. Decomposition of Pyruvic Acid by Ozone + UV Irradiation

—○—, pyruvic acid; —▼—, ketomalonic acid; —■—, acetic acid; —○—, glyoxylic acid; —□—, oxalic acid; —△—, formic acid; ---△---, formaldehyde.

Fig. 9. Degradation Pathway of Pyruvic Acid in Water by Ozone + UV Irradiation

→, simultaneously CO₂ produced; →, CO₂ not produced; [A], degradation pathway of acetic acid.

Fig. 10. Decomposition of 2-Ketovaleric Acid by Ozone + UV Irradiation

A: —○—, 2-ketovaleric acid; —○—, *n*-butyric acid; —△—, propionic acid; —●—, glyoxylic acid and malonic acid; —■—, acetic acid; —□—, oxalic acid; —□—, formic acid; ---△---, methylglyoxal. B: —■—, glutaric acid; —□—, 2-ketoglutaric acid; —●—, succinic acid; —△—, 2-hydroxybutyric acid; —×—, 2-ketosuccinic acid; —○—, pyruvic acid; —▲—, hydroxyacetic acid; ---△---, formaldehyde.

(pH 7.0) の HPLC クロマトグラムにも大きなエノール型のピークが認められ 2-ketovaleric acid の約 10% 存在したが、これも分解処理開始の直後に急速に消失した。2-Ketovaleric acid を併用処理した

場合、2-ketovaleric acid 自身の分解はやや速く約 30 分で半減した。分解初期に *n*-butyric acid が比較的多く生成し、少量であるが propionic acid, 2-ketoglutaric acid, 2-ketosuccinic acid, 2-hydroxy-

Fig. 11. GC-MS (TIC) of Decomposition Products of 10 mM 2-Ketovaleric Acid by Ozone + UV Irradiation for 90 min

GC conditions: model, HP-5890 SERISE II; column, HP-1(dimethyl polysiloxane). MS conditions: model, AX-500. 1, 2-ketobutyric acid; 2, reagent; 3, lactic acid; 4, glycolic acid; 5, oxalic acid; 6, 2-hydroxybutyric acid; 7, malonic acid; 8, 2-ketovaleric acid; 9, succinic acid; 10, 2-ketoglutaric acid; 11, glyoxylic acid; 12, malic acid; 13, 2-ketosuccinic acid; 14, ketomalonic acid.

Fig. 12. Mass Spectrometry (MS) of Decomposition Products of 10 mM 2-Ketovaleric Acid by Ozone + UV Irradiation for 90 min

A: mass spectrum of peak 6. B: mass spectrum of peak 10.

butyric acid, pyruvic acidなども生成している (Fig. 10).

微量生成物を確認するため 10 mM に濃度を上げ 90 分併用処理し, *tert*-BDMS 誘導体化した後 GC-MS 測定にて得られた TIC (total ion current) クロマトグラムを Fig. 11 に示した. ピーク 1 の 2-

ketobutyric acid, ピーク 6 の 2-hydroxybutyric acid など 1 価のケト酸又はヒドロキシ酸だけでなく, ピーク 10 の 2-ketoglutaric acid, ピーク 12 の malic acid 及びピーク 14 の ketomalonic acid のように 2 価のケト酸又はヒドロキシ酸も検出された. Fig. 12 はピーク 6 及びピーク 10 のマススペクトル

を示した。Aは *tert*-BDMS 誘導体化に特徴的である *tert*-ブチル基が脱離した $M-57=275$ m/z のフラグメント及びメチル基が脱離した $M-15=317$ m/z のフラグメントなどより 2-hydroxybutyric acid であり、Bは *tert*-BDMS 基が2つ反応した 2-ketoglutaric acid である。

また既報^{7b)}と同様に PFBOA 誘導体化後、GC-MS 測定した結果 $M=462$ m/z などのフラグメントより methylglyoxal が認められた。

以上のことより 2-ketovaleric acid の分解経路を Fig. 13 に示した。主経路は *n*-butyric acid の生成より pyruvic acid の場合と同様に 1 位のカルボン酸が脱炭酸し、*n*-butyric acid を生成する経路が考えられる。この *n*-butyric acid は既報^{7b)}のように更に α 炭素の酸化により 2-hydroxybutyric acid, 2-ketobutyric acid を経て分解する経路と、*n*-butyric acid の末端メチル基が酸化して succinic acid を経て分解する経路が考えられる。次に propionic acid が初期から生成していることより

α -ケトカルボン酸部分の脱離により oxalic acid と propionic acid を生成する経路とまた末端のメチル基が酸化して 2-ketoglutaric acid を経て分解する経路も考えられた。極少量 methylglyoxal が検出されていることより methylglyoxal を経て pyruvic acid を生成する経路も推定される。

このように α 位にカルボニル基を有するケト 1 価酸は脱炭酸により 1 価脂肪酸を生成する経路、 α -ケトカルボン酸部分の脱離により残基に炭素数 2 個少ない 1 価脂肪酸を生成する経路及び末端のメチル基の酸化によりケト 2 価酸を生成する経路が考えられる。

次に、2-ketovaleric acid をオゾン単独処理又は UV 単独処理したときの分解生成物含量の時間変化を検討した。Fig. 14 に示すようにオゾン単独処理では 2-ketovaleric acid 自身の分解は非常に遅く 180 分後に約 3 mM 残存した。また分解生成物は *n*-butyric acid, oxalic acid 等のオゾン難分解物質が生成し、徐々に増加している。一方、UV 単独処理

Fig. 13. Degradation Pathway of 2-Ketovaleric Acid in Water by Ozone + UV Irradiation

→, simultaneously CO_2 produced; →, CO_2 not produced; { }, not detected; [A], degradation pathway of acetic acid; [K], degradation pathway of 2-ketoglutaric acid; [M], degradation pathway of malonic acid; [O], degradation pathway of 2-ketosuccinic acid; [P], degradation pathway of propionic acid; [Y], degradation pathway of pyruvic acid.

Fig. 14. Decomposition of 2-Ketovaleric Acid by Ozone Alone or UV Irradiation Alone

A: ozone alone, B: UV irradiation alone. ○, 2-ketovaleric acid; □, 2-ketoglutaric acid; ○, *n*-butyric acid; ▲, 2-hydroxybutyric acid; ×, 2-ketosuccinic acid; △, propionic acid; ■, acetic acid; □, oxalic acid; □, formic acid; ●, formaldehyde. —, full-scale 5 mm; ----, full-scale 1 mm.

でも 2-ketovaleric acid 自身はオゾン単独と同じ程度に分解した。しかし分解生成物は *n*-butyric acid のみが増加し、それ以外は数種類が極少量検出されただけである。これは先の ketomalonic acid の場合と同様に Fig. 15 に示したように 2-ketovaleric acid は 254 nm 付近に弱いながらも吸収があるためと考えられ、また著者ら^{7a)}が述べたように、脂肪酸を主とする中間生成物が、UV のみでは非常に分解

しにくいため *n*-butyric acid が増加したと考えられる。

それぞれの分解方法について 2-ketovaleric acid の TOC 除去率を比較したところ Fig. 16 に示すようにオゾン・UV 併用処理では 180 分後にほぼ 70% 除去したが、オゾン単独処理及び UV 単独処理では約 8% であり、ケト酸の分解は併用処理が最も効率的に無機化できることが確かめられた。

Fig. 15. Absorption Spectra of Ketomonocarboxylic Acids

Solvent: 0.05 M phosphate buffer (pH 7.0). —, 0.5 mM pyruvic acid; ----, 0.5 mM 2-ketovaleric acid; ·····, 5 mM 4-ketovaleric acid; - · - · - , 5 mM 2-ketovaleric acid.

Fig. 16. TOC Values of 5 mM 2-Ketovaleric Acid as a Function of Decomposition Time

▲, UV irradiation alone; ■, ozone alone; ●, ozone + UV irradiation; —, TOC (mg/l); ----, TOC removal (%).

6. 4-Ketovaleric Acid の分解及び分解経路

γ 位にカルボニル基を有する 4-ketovaleric acid について検討した。4-Ketovaleric acid 水溶液 (pH 7.0) の HPLC クロマトグラムには小さいエノール型のピークが認められ約 8% に相当したが、これも分解処理開始の直後に消失した。4-

Ketovaleric acid を併用処理した場合は分解がやや遅く 60 分で約半減した。これは 2-ketovaleric acid に比べ 254 nm の UV 吸収が 10 分の 1 であることが一因と考えられる。分解初期から formic acid, acetic acid が多く生成していることが特徴的であり、acetic acid は 4-ketovaleric acid がほぼ消失す

Fig. 17. Decomposition of 4-Ketovaleric Acid by Ozone + UV Irradiation

A: $\circ$ —, 4-ketovaleric acid; $\bullet$ —, succinic acid; $\square$ —, pyruvic acid; $\blacksquare$ —, acetic acid; $\triangle$ —, glyoxylic acid; $\square$ —, oxalic acid; $\square$ —, formic acid. B: $\blacksquare$ —, 2-ketoglutaric acid; $\bullet$ —, malonic acid; $\blacktriangle$ —, lactic acid; $\circ$ —, hydroxyacetic acid; $\times$ —, methylglyoxal; $\triangle$ —, formaldehyde.

Fig. 18. Degradation Pathway of 4-Ketovaleric Acid in Water by Ozone + UV Irradiation

→, simultaneously CO_2 produced; $\rightarrow$, CO_2 not produced; $\dashrightarrow$, side reaction; $[]$, not detected; [A], degradation pathway of acetic acid; [B], degradation pathway of 3-ketobutyric acid; [K], degradation pathway of 2-ketoglutaric acid; [M], degradation pathway of malonic acid; [O], degradation pathway of 2-ketosuccinic acid; [Y], degradation pathway of pyruvic acid.

る 120 分に極大を経て減少している。また, succinic acid, malonic acid, 2-ketoglutaric acid 及び formaldehyde も比較的早くから生成している (Fig. 17)。

したがって分解経路は Fig. 18 に示すように主にケトン側鎖の長い方の α 位が酸化的に脱離して malonic acid と acetic acid を生成する経路と, 短い方のメチル基が脱離し formic acid と succinic acid を生成する経路が考えられる。また, 末端のメチル基が酸化して生成した 2-ketoglutaric acid を経て分解する経路と, 1 位のカルボン酸が脱炭酸し恐らく 3-ketobutyric acid を経て分解する経路も考えられる。

このように脂肪鎖の中間にカルボニル基を有するケト 1 価酸は主経路としてケトン基から側鎖の長い側が脱離し残基と共に分解する経路と, 短い側が脱離し残基と共に分解する経路と, 末端のメチル基の酸化によりケト 2 価酸を生成する経路及び恐らく脱炭酸により炭素数の少ないケト 1 価酸を生成する経路が考えられる。

結 論

水中に含まれる脂肪酸やケトン類などをオゾンや UV で分解処理を行うと中間的に生成すると予想されるケト酸類について分解性と経路を検討した。

ケト酸類の 5 mM (0.05 M リン酸緩衝液 pH 7.0) 溶液をオゾン単独, UV 単独又はオゾン・UV 併用による分解処理を行い, 経時的に生成物を測定した。

α -ケト 2 価脂肪酸は 1 位のカルボン酸が脱炭酸して 2 価脂肪酸を生成する経路, ケトカルボン酸部

分が脱離して残基と共に分解していく経路及び末端のカルボン酸が脱炭酸してより炭素数の少ない α -ケト 2 価酸を生成する経路が考えられた。

また, α 位にカルボニル基を有するケト 1 価脂肪酸は脱炭酸により 1 価脂肪酸を生成する経路, α -ケトカルボン酸部分の脱離により残基に炭素数 2 個少ない 1 価脂肪酸を生成する経路及び末端のメチル基の酸化により α -ケト 2 価酸を生成する経路が考えられた。

炭素鎖の中間にカルボニル基を有するケト 1 価酸の場合はケトン基から側鎖の長い側が脱離し残基と共に分解する経路と, 短い側が脱離し残基と共に分解する経路及びケト 2 価酸を生成する経路等が考えられた。

また, 各種処理条件による TOC (total organic carbon) 除去率はオゾン・UV 併用処理が最も高かった。一方, UV 単独処理ではケト酸類が低圧水銀ランプの波長である 254 nm に弱いながらも吸収があるためケト酸自身は幾分解した。しかし分解生成物の分解が進まないため TOC 除去率は低かった。

本研究によってケト酸類はオゾン・UV 併用処理により迅速に分解できることが確かめられ, 分解中間体の生成と消失についても解明することが出来た。

以上の結果は水試料中のケトン類の分解性の解明の根拠となり, 水処理に応用する際の重要な資料となるものと考えられる。

引 用 文 献

- 1) 眞柄泰基, 水環境学会誌, **16**, 244 (1993).
- 2) 梶野勝司, 衛生化学, **28**, P-16 (1982); 長谷川一夫, 相沢貴子, 内藤昭治, 眞柄泰基, 水質汚濁研究, **6**, 151 (1983).
- 3) K. Kusakabe, S. Aso, J. Hayashi, K. Isomura, S. Morooka, *Water Res.*, **24**, 781 (1990); W.H. Glaze, G.R. Peyton, S. Lin, R.Y. Huang, J.L. Burleson, *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 454 (1982); 宗宮 功, 山田春美, 森 正幸, 水処理技術, **21**, 897 (1980).
- 4) 山本勇麗, 熊丸尚宏, 鎌田俊彦, 田中俊行, 衛生化学, **21**, 71 (1975); 浅原照三, 戸倉仁一郎, 大河原信, 熊野谿徒, 妹尾 学, “溶剤ハンドブック,” 講談社, 東京, 1985, p.507.
- 5) E. Niki, Y. Yamamoto, T. Saito, K. Nagano, S. Yokoi, Y. Kamiya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 223 (1983).
- 6) 新妻卓逸, 鈴木幸喜, 蜂谷栄一, 大津秀穂, 品田 司, 衛生化学, **41**, 42 (1995).
- 7) a) 松本久男, 香西重忠, 衛生化学, **40**, 567 (1994); b) 松本久男, 香西重忠, 衛生化学, **41**, 342 (1995).
- 8) a) K. Ikemizu, M. Orita, M. Sagiike, S. Morooka, Y. Kato, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **20**, 369 (1987); 諸岡成治, 草壁克己, 池水喜義, 加藤康夫, 化学工学論文集, **14**, 427 (1988).
- 9) C.N.R. Rao, 中川正澄, “現代化学シリーズ 23, 紫外・可視スペクトル,” 第 2 版, 東京化学同人, 東京, 1970, p.134.

-
- 10) 宗宮 功, 山田春美, 衛生化学, **33**, 365 (1987).
 - 11) 香西重忠, 小崎泰宣, 松本久男, 第 21 回環境トキシコロジーシンポジウム, 大阪, 1995 年 10 月 ;
S. Kozai, Y. Kozaki, H. Matsumoto, *Jpn. J. Toxicol. Environ. Health*, **42**, P-3 (1996).