二次処理水のオゾン処理による 反応生成物の同定と定量

Identification and Quantification of Products Resulting
from the Ozonation of Secondary Effluent

宗 宮 功*, 山 田 春 美*, 泉 美 子**, 小田垣 正 則***
Isao SOMIYA Harumi YAMADA Yoshiko IZUMI Masanori ODAGAKI

Abstract

Some batch ozonation experiments on the secondary effluents. The identification of intermediates and end products resulting from the ozonation was studied, setting the reaction time and the ozone concentrations applied as reaction parameters. The feed gas to the reactor had ozone concentration of 9.6-59.5 mg/l.

Trace amounts of formaldehyde, acetaldehyde, propionic aldehyde, methylglyoxal, glyoxylic acid and pyruvic acid were detected by gas chromatography and colorimetry for 2,4-dinitrophenylhydrazones. Formaldehyde was a common product resulting from the ozonation of many organic compounds in the early reaction time. But, this was finally oxidized to carbon dioxide by the prolonged reaction time at a faster rate. Methylglyoxal and pyruvic acid were also oxidized to pyruvic acid and acetic acid, respectively. But, the decomposition rate of pyruvic acid is not so fast as formaldehyde's.

Acetic acid, formic acid and propionic acid were also detected by gas chromatography for their benzyl esters. The latter two were present in trace amounts. The quantity of acetic acid increased with the reaction time increment.

During the course of the reaction, 1/6-1/5 of total COD can be accounted for by the summations of each TOD on formaldehyde, methylglyoxal, pyruvic acid and acetic acid produced by the ozonation of secondary effluents.

1. はじめに

化学処理による反応生成物についての研究は、浄水工程の塩素処理過程でクロロホルム等の有機ハロゲン化合物が生成される事実が発見されて以来関心が寄せられてきた。

オゾン処理は古くから塩素処理と並んで殺菌処理に使われており、オゾンは水中で分解して酸素に変るため塩素の様な過剰添加による二次汚染の心配がなく、また水中の溶存酸素が増大する好ましい二次効果が得られるな

どの利点がある。

有機塩素化合物の生成で塩素処理の再検討が必要である現在、オゾン処理による反応生成物についても十分な知見を得ることが急務であると思われる。

一般的にオゾンは有機物と反応してオゾンドをつくり、オゾンドは分解してアルデヒド、ケトンなどのカルボニル化合物やカルボン酸になる。Gould ら¹⁾はフェノールのオゾン酸化による生成物としてグリオキシル酸、

*京都大学工学部衛生工学教室 ☎604 京都市左京区吉田本町 Department of Sanitary Engineering, Faculty of Engineering, Kyoto University, Yoshida-Honmachi, Sakyo-ku, Kyoto 606

**京都市水道設計事務所 ☎604 京都市中京区烏丸通三条東入ル、京友三条ビル Kyoto Suido Sekkei Office, Karasuma-sanjo, Nakagyo-ku, Kyoto 604

***大阪府 ☎540 大阪府東区大手前之町 Osaka Prefecture, Otemaenochi, Higashi-ku, Osaka 540

グリオキサール、シュウ酸の挙動を報告した。Powell P.K.Kuo²⁾は2-プロパノール、酢酸、シュウ酸をオゾン処理、および紫外線照射を併用したオゾン処理を行なった結果、アセトン、酢酸、シュウ酸、グリオキシル酸の生成、酢酸、シュウ酸の分解を確認した。また筆者ら²⁾は各種の有機物のオゾン処理によりホルムアルデヒドの生成および分解がおこることを報告した。これらの報告をみてもオゾン処理生成物は主としてカルボニル化合物やカルボン酸であるが、まだまだ系統的な把握はなされていない。

ところで、オゾン処理生成物であるカルボニル化合物やカルボン酸を“有機塩素化合物—ECD 検出器によるガスクロマトグラフィー”のようにオールマイティな分解機器で分析機器で分析することは現在の分析技術では、まだ一般化されていない。

本研究は、2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン化によるカルボニル化合物およびベンジルエステル化によるカルボン酸の定量法の検討を行ない、2次処理水のオゾン処理において、送入オゾン濃度、処理時間等により、どのような反応生成物が、どの程度生成してくるかを実験的に検討したものである。

2. 実験方法

2.1 試料

京都市T下水処理の最終沈殿池沈後水(2次処理水)を東洋紙No.5 Cでろ過したものを試料とした。その試料の性状は COD_(Cr)39.7~45.2mg/l, TOC9.0~16.8 mg/l, pH7.45~8.09, フミン酸1.3~7.2mg/l であった。

2.2 オゾン処理方法

Fig. 1 A flow sheet of ozone oxidation apparatus
A; Oxygen bomb, B; Pressure gauge, C; Flow meter, D; Ozone generator, E; Reaction vessel, F; Ozone concentration measurement apparatus, G; Trap (2% KI Solution)

オゾン処理はFig. 1に示す半バッチ式処理装置を用いた。オゾン発生装置は日本オゾン社製0-10-4型で、酸素源として市販の酸素ポンプを用いた。処理条件は水温20℃、流量2 l/min、送入オゾン濃度9.6~59.5mg/lであった。処理に供するサンプル量は1 lとして、処理時間1, 2, 5, 10, 20, 60, 80分ごととバッチ式で行なった。処理後ただちに空気ばつ気を行ない、残留オゾンを除去した。

2.3 測定項目と分析法

オゾン処理水を0.45 μmメンブランフィルターでろ過したろ液について、COD_(Cr)(Standard Methods)、カルボニル化合物、低級脂肪酸を分析した。ガスクロマトグラフ分析には柳本 G-80型-FID を、吸光度測定には島津製 SP 50型を用いた。

2.4 カルボニル化合物の同定

2.4.1 原理

カルボニル化合物は2,4-dinitrophenylhydrazine (以下2,4-DNRと略す)と反応して2,4-dinitrophenylhydrazone (以下2,4-DNPHと略す)を生成する。その反応を以下に示す。

(1) アルデヒド, ケトン

(R₂=H, アルデヒド)

(2) オキソ酸

(3) ジガルボル化合物

ここで(1)のアルデヒド, ケトン は直接ガスクロマトグラフィーで検出できる。(2)のオキソ酸は酸基をメチルエステル化すればガスクロマトグラフィーで検出できる。(3)のジカルボニル化合物はアルカリ溶液で紫色を呈する。

2.4.2 2,4-DNPH 調製法

試料100mlに対して, 0.1%2,4-DNP 2NHCl 溶液40mlの割合で加え混合し, 一昼夜放置して 2,4-DNPH にする。

2.4.3 溶 媒

カルボニル化合物の2,4-DNPHを抽出する溶媒として酢酸エチル, キシレン, クロロホルムが考えられる。この中で2,4-DNPHの溶解度は酢酸エチル媒体中ですぐれていたが, 酢酸エチルは2,4-DNPと反応して N-acetyl-2,4-DNPを生じグリオキシル酸の2,4-DNPHのメチルエステルと同じ保持時間を示すため適当でない⁴⁾。キシレンとクロロホルムを用いて1~5 mg/lの既知の濃度(ヨウ化水銀カリウム滴定法による⁵⁾)のホルムアルデヒド溶液から調製した2,4-DNPHを抽出し, 後述の条件でガスクロマトグラフィーに注意した。別に作った検量線によって求めた抽出溶媒中の濃度(Y mg/l)と原サンプルのホルムアルデヒド濃度(X mg/l)の間に次式の回帰式が得られた。

Table 1 Recovery of formaldehyde
(The concentration of formaldehyde: 1.07 mg/l)

Solvent	Chloroform (n=9)	Xylene (n=7)
mean concentration(mg/l)	1.01	0.92
standard deviation	0.106	0.143
standard error	0.035	0.054
recovery (%)	94.4	85.8

$$\text{キシレン} : Y = 0.817X + 0.163$$

$$\text{クロロホルム} : Y = 0.572X + 0.448$$

$$(X: 1 \sim 5)$$

これよりホルムアルデヒドの濃度が1~5 mg/lの間ではキシレンの方が高い回収率を示した。しかし次の3点によりクロロホルムを使用することにした。

(1)キシレンはガスクロマトグラフィーの燃焼部でスを多く発生し, 機器の汚染が激しい。

(2)本実験の測定範囲は濃縮操作を行なってもホルムアルデヒド濃度1 mg/l程度である。**Table 1**はホルムアルデヒド濃度1 mg/lにおけるクロロホルムとキシレンの回収率を表わしている。この濃度ではクロロホルムの方が回収率が高い。

(3)後述のジアゾメタンによるメチルエステル化の際

Fig. 2 Procedure for analysis of carbonyl compounds

に、クロロホルムは溶媒として使用可能であった⁶⁾。

2.4.4 分析法

2,4-DNPH の抽出、分離、秤量、ガスクロマトグラフィーおよび比色による同定はFig. 2 に示すフローに従って行なった。ここで用いた抽出法は主に清水ら⁶⁾の方法を参考にしたものである。

(1) 秤量法

生成した 2,4-DNPH の結晶をろ過し、2NHCl、蒸留水の順で十分に洗浄、真空デシケーターで乾燥後秤量を行なった。誤差はサンプル 200ml で $\pm 1.5\text{mg/l}$ であった。標準物質の 2,4-DNPH も同様に調製した。

(2) ガスクロマトグラフィー

2,4-DNPH 化したサンプルをクロロホルムで抽出し、水洗後10%炭酸ナトリウム溶液を加え、アルデヒド、ケトンの2,4-DNPHを含む中性クロロホルム層と、オキシ酸の2,4-DNPHを含むアルカリ層に分離した。とりだしたクロロホルム層に内部標準物質としてアンスラセンを適量加え、ロータリーエバポレーターにより2~3mlに濃縮した。この濃縮操作はクロロホルムがガスクロマトグラフィーの燃焼部の電極を腐蝕するため注入量を2 μ 以下におさえるためである。この操作で0.05mg/lまでのホルムアルデヒドが検出できた。さらに検出限界をあげるにはサンプル量の増加、濃縮倍率を高めることが必要であると考えられる。なお、一度蒸発乾固してから一定量のクロロホルムで再溶解する方法は難溶性物質が多く不適当であった。

炭酸ナトリウム層は希塩酸で酸性にし、クロロホルムで抽出した。内部標準物質としてレブリン酸2,4-DNPHを添加し、ジアゾメタンによりメチルエステル化し、ガスクロマトグラフィーに注入した。ガスクロマトグラフィー条件は10% Silicone SF-96 (担体 Chromosorb W) を用い、キャリアーガス He, 注入部温度 310°C, カラム温度 240°C であった。

(3) 比色法

i) オキシ酸

ガスクロマトグラフィーによるオキシ酸の定量化は操作手順が煩雑である。またガスクロマトグラフィーによって本実験ではオキシ酸の大部分をピルビン酸が占めることがわかった (グリオキシル酸の濃度は高い場合でも (0.06mg/l) ので、比色による方法も併用した。

炭酸ナトリウム層抽出液の一定量を取り、蒸留水で全容を5mlに一、4N水酸化ナトリウム溶液2mlを加えて発色させた。吸光度を波長440nmで測定し、同じ操作でもとめた検量線からピルビン酸量をもとめた。

ii) ジカルボニル化合物

2,4-DNPH中性クロロホルム抽出液0.5mlに0.25Nア

Fig. 3 Procedure for analysis of volatile fatty acids

ルコール性 NaOH 溶液 5 ml を添加した。共存する2,4-DNP の退色が激しいので、一定時間に所定波長で吸光度を測定した。

2.5 低級脂肪酸

Bethges⁵⁾ によって示された低級脂肪酸の測定法にもとづいた。Fig. 3 にそのフローを示す。

サンプル50mlを H⁺型イオン交換樹脂 Dowex 50W-X8を通したのち、0.04M水酸化テトラ-*n*-ブチルアンモニウムで中和し、内標準物質としてカプロン酸を添加し、40°Cで減圧濃縮し水分を完全に取り除いた。残留物であるテトラ-*n*-ブチルアンモニウム塩をアセトン溶かし、ベンジルブロミドを加え、ベンジルエステル化してガスクロマトグラフィーに注入した。この方法の検出限界は0.1mg/lである。本法は中和してできた塩やベンジルエステル (b.p. 200°C) は安定であるので、蒸発や分解によって試料を失うことにほとんどなく、回収率を100%近くあげることができる。しかし、サンプル量50mlでも溶媒のピークが検量線のそれと比べて幅が広く、またテーリングを起しているのでサンプル量を増すことによって検出限界を上げることは困難である。

ガスクロマトグラフィー条件はカラム充填剤3% Butane-1,4-diol succinate (担体 Chromosorb WAW DM (S), キャリヤーガス He, 注入口湿度 160°C, 初期カラム湿度120°C15分, 昇温 2°C/min, 最終温度 150°C であった。

3. 反応生成物の同定

3.1 2,4-DNPH

Table 2 The color of 2,4-DNPH resulting from ozonation in secondary effluent

Reaction Time with Ozone	Color
0 min	brown
1	orange red
2	orange red
5	orange red
10	orange red
20	orange yellow
40	orange yellow
60	yellow
80	yellow

Table 3 The color of 2,4-DNPH

Compounds	Color	0.25 N Alcoholic Color
formaldehyde	yellow	reddish brown
acetaldehyde	yellow	reddish brown
propionic aldehyde	orange yellow	reddish brown
furfural	deep red	reddish brown
glyoxal	orange red	violet
methylglyoxal	orange red	purple
diacetyl	orange red	purple
glyoxylic acid	yellow	
pyruvic acid	yellow

Fig. 4 Gas chromatogram of 2,4-DNPH of ozonated secondary effluent (ozone reaction time: 10 min)

2,4-DNPHは個々の物質で特有の色を呈する。オゾン処理経時変化による2,4-DNPHの色の変化、および代表的カルボニル化合物の2,4-DNPHの色をTable 2, 3は表わしている。オゾン処理時間の経過とともに2,4-DNPHの色は茶色→赤橙色→黄橙色→黄色と変化し、オゾン処理によってカルボニル化合物の組成が変化していることがわかる。

Fig. 5 Gas chromatogram of methylated compounds of 2,4-DNPH of oxo-acids from ozonated secondary effluent (ozone reaction time: 20 min)

3.2 2,4-DNPH のガスクロマトグラフィー

オゾン処理10分の中性2,4-DNPHのガスクロマトグラムをFig. 4に示す。4個のピークが認められ、標準物質と保持時間の関係より、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、フルフラールを同定した。このうち定量可能であったのはホルムアルデヒドで、同定できたモノアルデヒドの大部分をホルムアルデヒドが占めた。

Fig. 6 Spectral Absorption of 2,4-DNPH

オゾン処理20分のアルカリ性2,4-DNPHのガスクロマトグラムをFig. 5に示す。グリオキシル酸、ピルビン酸が同定でき、定量できるだけの高いピークを示したのはピルビン酸だけであった。

3.2 ジカルボニル化合物の存在の検討

3.2 オゾン処理で主にホルムアルデヒド、ピルビン酸が生成することがわかった。しかしこれらの2,4-DNPHの色はTable 3に示されるようにおのおの黄色である。ところがTable 2で示されるようにオゾン処理10分までは2,4-DNPHは赤橙色を呈する。そこでジカルボニル化合物の存在が推測され、オゾン処理水の中性2,4-DNPHを0.25N アルコール性 NaOH 溶液としたところ、深色移動し、Fig. 6に示すように波長約560nmで極大値を示したジカルボニル化合物としてはグリオキザール、ピアセチル、メチルグリオキザールが考えられ、おのおの

Fig. 7 Gas chromatogram of benzyl compounds of volatile fatty acids from ozonated secondary effluent (ozone reaction time: 80 min)

Fig. 9 Ozonation of Secondary effluent

○: Acetic acid ◐: Methylglyoxal
◑: Pyruvic acid ●: Formaldehyde

2,4-DNPHの0.25Nのアルコール性溶液はそれぞれ波長575nm, 540nm, 560nmで極大値を示した。オゾン処理水の吸収スペクトルとメチルグリオキザールの吸収スペクトルが同様な傾向を示すこと、グリオキザールの発色はスミレ色でオゾン処理水、ピアセチル、メチルグリオキザールのそれは紫色であること、ピアセチルについてはWesterfeld®による方法で同定を行ないオゾン処理水のジカルボニル化合物がピアセチルでないことを確認したこと、等から、ジカルボニル化合物2,4-DNPHのほとんどがメチルグリオキザールであることを推定した。

8.4 低級脂肪酸のガスクロマトグラフィー

オゾン処理80分の低級脂肪酸のガスクロマトグラムをFig. 7に示す。ギ酸、酢酸、プロピオン酸が同定できたが、定量できるだけの量が存在したのは酢酸だけであった。

4. 反応生成物の挙動

定量化できた4物質、ホルムアルデヒド、メチルグリオキザール、ピルビン酸、酢酸についてその挙動を考察する。

4.1 経時変化

これら4物質の濃度の経時変化を送入オゾン濃度38.6 mg/lの場合を例にとってFig. 8 (a)に示す。ただしオゾンによる各物質の生成と分解は同時に起っていると考えるので、これらの図が示す各物質の濃度の増減は真の生成と分解を表わすのではなく、みかけの生成と分解を表わしている。

反応生成物の増減パターンは各物質で特徴的である。ホルムアルデヒドは反応初期1～2分でピークを生じ、以後ゆるやかに減少する。ホルムアルデヒドがオゾンにより酸化されるとすれば酸が生成されるのに、ギ酸がほとんど存在しないことから、ホルムアルデヒドは見かけ上、二酸化炭素と水になる³⁾と思われる。ホルムアルデヒドのピーク値は0.48mg/lであった。

メチルグリオキザールはホルムアルデヒドと似た傾向を示すが、増加する期間がやや長い。10分で1.2mg/lのピーク値を示し、以後減少している。オゾンにより生成もするが比較分解もされやすい。

ピルビン酸はゆるやかに増加し、20分から40分程度でピークを迎え、60分、80分とはほとんど変化しないか、あるいは場合によって徐々に減少するピーク値は0.90 mg/l程度である。

酢酸は20分で増加し、40分、60分では変化がないか、減少かを示し、その後80分では再び増加している。20分で1.56mg/l、80分で1.80mg/lとなっている。

メチルグリオキザール、ピルビン酸、酢酸の間には深い関連があり、次にあげる(1)式のような反応が考えられる。

10～20分のメチルグリオキザールの減少期にはピルビン酸量が増加、またはプラトー状であることから反応Iが起っていることが推察できる。反応IIは60～80分のピルビン酸の減少に伴って酢酸の再度の増加があることから理解できる。処理開始から20分間では酢酸の増加がピルビン酸の増加に比べて大きいのは、早い速度で反応I、IIが起っているか、高分子の開裂など別の経路から酢酸の生成が起っていると考えられる。

4.2 送入オゾン濃度の影響

送入オゾン濃度9.6mg/lである実験の反応生成物の濃度の経時変化をFig. 8 (b)に示す。

ホルムアルデヒドは明確なピークを示さず20分まで増加し、以後徐々に減少している。ピルビン酸は80分まで増加を続け、メチルグリオキザールの減少はFig.(a)そ

Fig. 9 Effect of ozone concentration reaction time
○: 2min ○: 5min ○: 10min ●: 40min

れに比べて少ない。これらのことはオゾン濃度が低いので分解まで反応がすみやかに進まないためと思われる。送入オゾン濃度9.6～59.5mg/lの間で、送入オゾン濃度とホルムアルデヒド、メチルグリオキザール、ピルビン酸、酢酸それぞれの濃度との関係を示したのがFig. 9である。

ホルムアルデヒドのみかけ上の生成は送入オゾン濃度により関係なく0.4～0.5mg/lであった。これはオゾン高濃度でホルムアルデヒドが実際多量に生成されてもすみやかに分解され、結果として低濃度で存在し、またオゾン低濃度ではホルムアルデヒドが生成されても分解が遅いため比較的長時間処理中に存在することによる。

メチルグリオキザールに関しては、送入オゾン濃度低濃度の場合を除いて、接触時間10分まではオゾン濃度による差があまりなく、この期間内に0.6～0.9mg/lのピーク値を示し、接触時間40分になると送入オゾン濃度が高くなるにつれて、メチルグリオキザール濃度が低くな

っており、オゾン濃度が高いほどよく分解されることがわかる。

ピルビン酸は、その濃度が接触時間分までは送入オゾン濃度の増大とともに増加し、みかけの生成量が高まっており、送入オゾン濃度とみかけの生成量は比例関係にある。接触時間40分になると送入オゾン濃度が高い場合は減少がみられ、分解量の方が多くなっている。**Fig. 8**でみられるように、送入オゾン濃度約 40mg/l ではピルビン酸濃度は40分まで増加し、60, 80分でみかけの分解がみられる。

酢酸はピルビン酸の場合と同様、接触時間10分までは送入オゾン濃度の増大とともに酢酸濃度も増加している。接触時間40分では濃度値がばんつくが、これに送入オゾン濃度が高いものは酢酸濃度の経時変化パターンで減少の傾向を示す時期であるからであろうと思われる。**Fig. 8**の40, 60分での減少はこの時期に酢酸の分解速度が生成速度を上回ること示している。

4.3 2,4-DNPH 量の経時変化

秤量法による 2,4-DNPH 量の経時変化を **Fig.10** に示

Fig. 10 2,4-DNPH products from ozonation of secondary effluent

す。また比色法により測定されたピルビン酸量、メチルグリオキザール量を2,4-DNPH量に換算してともにあらわしている。ホルムアルデヒド2,4-DNPHは本実験のような低濃度ではろ紙を通過しろ液中に存在することをGC法で確認したのでここには表わしていない。**Fig.11(a)**より、2,4-DNPH量は反応時間2~10分ピークとなり、20分以降の減少期にはピルビン酸とメチルグリオキザールで80~90%を占めていること、特に60分ではピルビン酸が卓越していること、等がわかる。この事実は**Table 2**で示される2,4-DNPHの色が、反応初期の赤橙色は一部はメチルグリオキザールで、反応時間60分、80分の黄色はピルビン酸であることを裏付けている。反応初期10分については、本研究で同定されなかった物質が存在していることを示している。**Fig.(b)**は送入オゾン濃度が低い場合である。低濃度の場合カルボニル化合物は比較的ゆっくり生成し処理水中に長時間存在することがうかがわれる。しかも処理時間40分までピルビン酸、メチルグリオキザール以外のカルボニル化合物が比較的多いことがわかる。

4.4 COD(Cr) との関連について

ホルムアルデヒド、メチルグリオキザール（ピルビン酸、酢酸について理論的酸素要求量を求め、各反応時間ごとに COD(Cr) に対する比率をあらわした 1 例が**Fig.11**

Fig. 11 The ratio of TOD summation on determined organic compounds to total COD(Cr)

である。この4物質の合計で、5分で12%、10分で14%、20分で18%、60分で24%、80分で36%程度を占めている。ホルムアルデヒドとメチルグリオキザールについては、3回の同様な実験によってそれぞれ COD_{or} に対する割合が異なっており、初期水質の影響かと思われる。ピルビン酸と酢酸は3実験とも近い値で、ピルビン酸は5分：2%、10分：3%、20分：4%、40分：5%、60分：6%、80：4.5分%であり、酢酸は5分：3%、10分：4%、20分：7%、40分：8%、60分：10%、80分：18%である。本研究では分析操作上酢酸を同定することができなかったが、80分処理すると残存する COD_{or} 8.5 ppm中の20%近くを酢酸が占めているわけで、酢酸は通常のオゾン酸化過程の最終生成物の一つであるといえる。

5. ま と め

2,4-DNHPによるカルボニル化合物、およびベンジルエステル化によるカルボン酸の定量法を用い、2次処理水のオゾン処理生成物について検討を行なったところ、次のようなことが明らかになった。

(1) カルボニル化合物、および低級脂肪酸のうち、次の物質を同定した。

ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、フルフラール、メチルグリオキザール、グリオキシル酸、ピルビン酸、ノギ酸、酢酸、プロピオン酸。

(2) 同定できた物質のうち卓越してくる種類は一定しており、ホルムアルデヒド、ピルビン酸、メチルグリオキザール、酢酸であり、0～2 mg/l のオーダーで存在した。この4物質の生成特性は以下のようであった。

(3) ホルムアルデヒド、メチルグリオキザールはオゾンにより生成されても分解も容易で、特にホルムアルデヒドは分解が速く、送入オゾン濃度によるその違いはあまりなかった。

(4) ピルビン酸、酢酸はオゾン処理により生成され、徐々に濃度の高まるオゾンによる分解の比較的遅い物質であった。酢酸はオゾン処理による最終生成物の一つとして考えられた。

以上、オゾン処理のオゾン濃度、処理時間による生成物の特性を一部明らかにできた。しかし、まだまだ不明な点は多い。今後、分析技術の発展により反応生成物についてのさらに詳細な研究がなされ、オゾン処理の安全性が確認されることが望まれる。

(原稿受理：昭和54年4月21日)

一 引 用 文 献

- 1) Joseph, P.G. and Walter J, W.Jr. (1976) Oxidation of phenols by ozone. *Journal WPCF*, **28**(1), 47-60
- 2) Powell, P.K. KuO, Edward, S.K. Chian and Bei.I. Chang (1977) Identification of end products resulting from ozonation and chlorination of organic compounds commonly found in water. *Environmental Science & Technology*, **11**(13), 1177-1181
- 3) 山田春美, 宗宮 功, (1978) オゾン処理におけるホルムアルデヒドの生成および分解, 土木学会第33回年次学術講演会講演概要集, 第Ⅱ部, 163-164
- 4) 清水康夫, 松任茂樹, 伊東保之, 岡田郁之助(1969) カルボニル化合物の 2,4-dinitrophenylhydrazone の直接ガスクロマトグラフィー, 農化, **43**(4), 211-216
- 5) 船久保英一 (1975) 有機化合物確認法 I, p.379, 養賢堂
- 6) 清水康夫, 松任茂樹, 水沼保之, 岡田郁之助(1970) でんぶんの焙焼香気に関する研究 (第1報) でんぶんの焙焼香気成分の捕集分画ならびにカルボニル化合物の単離同定, 日本食品工業学会誌, **17**(9), 385-390
- 7) Bethge, P.O., Lindström, K. (1974) Determination of organic acids of low relative molecular mass (C_1 to C_4) in dilute Aqueous Solution. *Analyst*, **99**, 137-142
- 8) Westerteld, W.W. (1945) A colorimetric determination of blood acetoin. *J. Biol. Chem.*, **161**, 495-502