

京都大学工学部 正員 山田 春美
 “ “ 宗 宮 功
 大 阪 府 小田垣 正 則

1. はじめに

浄水工程の塩素処理過程でクロロホルム等の有機塩素化合物が生成されることが発見され、塩素処理の再検討が必要である今日、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。

オゾンは有機物と反応して、一般的にはアルデヒド、ケトンなどのカルボニル化合物やカルボン酸を生じる。このうちカルボニル化合物は中間生成物で還元性を示し、その挙動はオゾン処理の有用性に大きく影響を及ぼすものと思われる。ところが水処理分野においてこのカルボニル化合物は2,4-dinitrophenylhydrazine (2,4-DNP) の消費量として示されており、個々の物質について同定した例は数少ない。本研究は2次処理水のオゾン処理で生成したカルボニル化合物を2,4-DNPと反応させ2,4-dinitrophenylhydrazone (2,4-DNPH) とし、ガスクロマトグラフィー、比色法により一部同定を行なったものでここに報告する。また低級脂肪酸についても報告する。

2. 実験方法

試料は京都市下水処理場の最終沈殿池沈後水を東洋ろ紙No.50でろ過したものを用いた。オゾン処理は半バッチ式処理装置を用い、酸素源として市販の酸素ポンプを用いた。

3. 測定方法

1) カルボニル化合物——試料100ml に対して、0.1% 2,4-DNP 2N HCl溶液40mlの割合で加え混合し、一昼夜放置して2,4-DNPHを調製した。これの抽出、分離、秤量、ガスクロマトグラフィー、比色による同定はFig. 1に示すフローに従って行なった。ガスクロマトグラフィー条件は10% Silicone SF96, キャリヤガスHe, 注入部温度310°C, カラム温度240°Cであった。

2) 低級脂肪酸——Bethge'sによって示された測定法にもとづいた。

4. 実験結果と考察

1) 2,4-DNPH——オゾン処理経時変化による2,4-DNPHの色の变化、および代表的カルボニル化合物の2,4-DNPHの色をTable 1, 2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→黄色と変化し、カルボニル化合物の組成が変化し

TABLE 1 THE COLOR OF 2,4-DNPH RESULTING FROM OZONATION IN SECONDARY EFFLUENT

Compounds	Color	0.25N Alcoholic Color	Reaction Time with Ozone	Color
formaldehyde	yellow	reddish brown	0 min	brown
acetaldehyde	yellow	reddish brown	1	orange red
propionic aldehyde	orange yellow	reddish brown	2	orange red
furfural	deep red	reddish brown	5	orange red
glyoxal	orange red	violet	10	orange red
methylglyoxal	orange red	purple	20	orange yellow
diacetyl	orange red	purple	40	orange yellow
glyoxylic acid	yellow		60	yellow
pyruvic acid	yellow		80	yellow

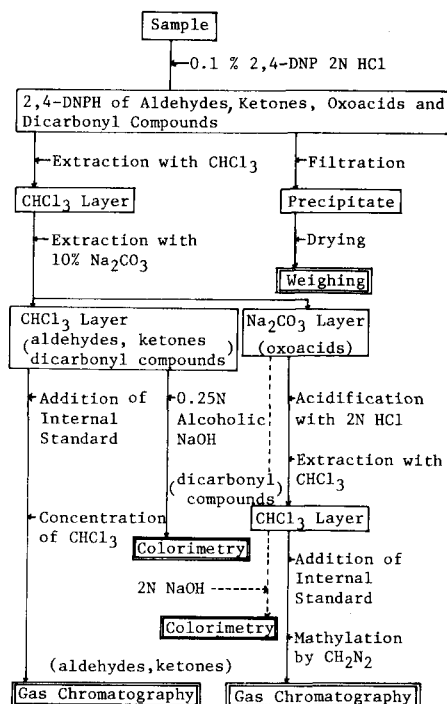


FIG. 1 Procedure for analysis of carbonyl compounds

ていることがわかる。

2) 反応生成物の同定——Table 3 の I に中性 2,4-DNPH のガスクロマトグラフィーより得られた結果を示す。4 個のピークが認められ、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、フルフラールが同定でき、そのモノアルデヒドの大部分をホルムアルデヒドが占めた。Table 3 の II はアルカリ性 2,4-DNPH のガスクロマトグラフィーより得られた結果を示す。グリオキシル酸、ピルビン酸が同定でき、定量化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。Table 3 の III は低級脂肪酸のガスクロマトグラフィーより得られた結果を示す。ギ酸、酢酸、プロピオン酸が同定でき、酢酸は定量可能な量存在した。I, II より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になった。しかしこれらの 2,4-DNPH の色は各々黄色である。ところがオゾン処理 10 分までの 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た。Fig. 2 は 0.25N アルコール性溶液の吸収スペクトルを示す。オゾン処理水とメチルグリオキサールの吸収スペクトルが同様の傾向を示すことより、ジカルボニル化合物としてメチルグリオキサールを推定した。Table 3 の IV はメチルグリオキサールの比色法による測定結果を示す。

Fig. 3 は秤量法による 2,4-DNPH 量の経時変化を示す。また測定されたピルビン酸、メチルグリオキサールを 2,4-DNPH 量に換算して共に表わしている。2,4-DNPH 量は反応時間 2~10 分でピークとなり、20 分以降の減少期にはピルビン酸とメチルグリオキサールで 80~90% を占めている。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。送入オゾン濃度が低い場合カルボニル化合物は比較的中、くりに生成し、処理水中に長時間存在する等がうかがわれる。

Fig. 4 はホルムアルデヒド、メチルグリオキサール、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 COD₀ に対する比率を表わした 1 例である。80 分処理すると残存する COD₀ 中の 20% 近くを酢酸が占め、酢酸がオゾン酸化過程の最終生成物の一つであろう。

5. お わ り に

2 次処理水のオゾン処理の反応生成物について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、メチルグリオキサール、酢酸であった。

TABLE 3 IDENTIFIED PRODUCTS

Part	Compound	Time*	Run (mg/l)						
			a	b	c	d	e	f	g
I	formaldehyde	2.6 min	0.44	0.42	0.49	0.50	0.35	0.47	0.53
	acetaldehyde	3.7	0.16	0.19	0.07	0.07	0.14	0.07	0.09
	propionic aldehyde	4.8	0.11	0.08	0.06	0.06	0.04	0.04	0.05
	furfural	14.1	+	+	+	+	+	+	+
	glyoxylic acid	7.1	0.06	+	0.06	0.05	-	+	+
II	pyruvic acid	9.1	3.39	1.02	1.09	0.99	0.57	1.45	1.33
	formic acid	5.5	+	+	+	+	-	-	+
III	acetic acid	7.1	2.00	1.62	1.64	1.34	1.08	0.64	0.92
	propionic acid	8.8	+	+	+	+	+	+	+
IV	methylglyoxal		0.88	1.21	0.82	0.66	0.22	0.94	1.24

values; maximum concentration, +; peak was recognized, -; no peak
*: GC retention time

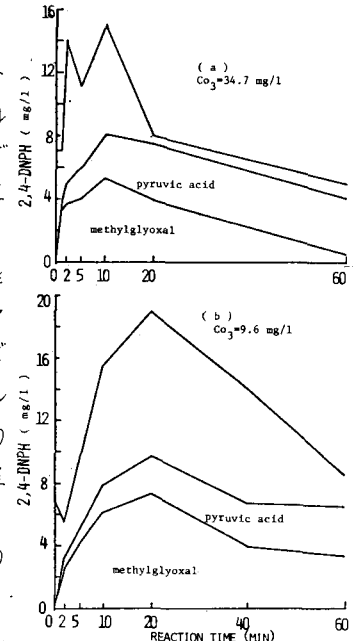


FIG. 3 2,4-DNPH PRODUCTS FROM OZONATION OF SECONDARY EFFLUENT

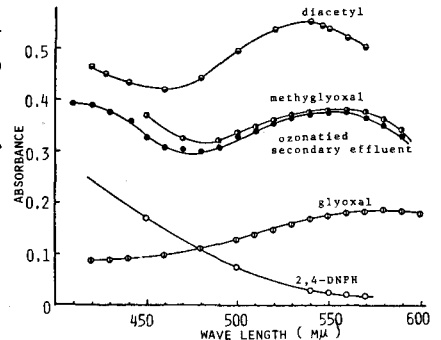


FIG. 2 SPECTRAL ABSORPTION OF 2,4-DNPH

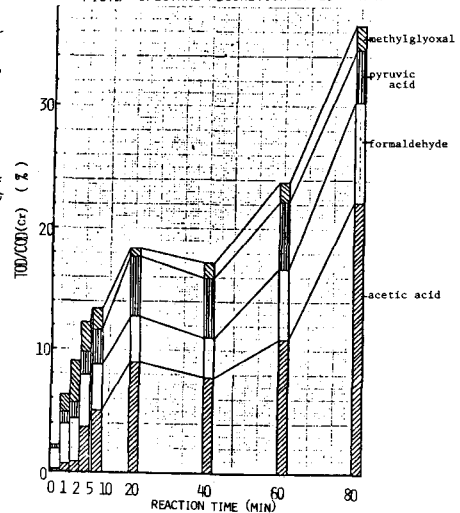


FIG. 4 THE RATIO OF TOD SUMMATION ON DETERMINED ORGANIC COMPOUNDS TO TOTAL COD

1) Bethge, P.O., Lindström, K. (1974) Determination of organic acids of low relative molecular mass (C to C) in dilute Aqueous Solution. Analyst, 99, 137-142