

# リグニンモデル化合物のベラトロールとグアイアコールのオゾン分解の速度表示

著者	中村 嘉利, 沢田 達郎, 堅田 勉
雑誌名	水環境学会誌 = Journal of Japan Society on Water Environment
巻	17
号	1
ページ	40-49
発行年	1994-01-01
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2297/36641">http://hdl.handle.net/2297/36641</a>

doi: 10.2965/jswe.17.40

〈論 文〉

## リグニンモデル化合物のベラトロールとグアイアコールの オゾン分解の速度表示

中 村 嘉 利\*      沢 田 達 郎\*      堅 田 勉\*\*

### Expression of Degradation Rate in Veratrole and Guaiacol of Lignin Model Compounds by Ozonolysis

Yoshitoshi NAKAMURA\*, Tatsuro SAWADA\* and Tsutomu KATADA\*\*

\* Dept. of Chemistry and Chem. Eng., Kanazawa University, 2-40-20 Kodatsuno, Kanazawa 920 Japan

\*\* Environmental Department, Ishikawa Prefectural Government, 2-1-1 Hirosaka, Kanazawa 920 Japan

#### Abstract

The equations of reaction rate were proposed in the ozonolysis of veratrole and guaiacol which were chosen as the lignin model compounds. The reaction rate constants and reaction orders were estimated. The reaction was first order with respect to organic compound concentration and dissolved ozone concentration, respectively. The calculated values by the model equations were in satisfactory agreement with the experimental data in the ozonolysis of lignin model compounds which were adjusted at the same amounts of lignin aromatic moieties in the pulp wastewater. The main course of the reaction of lignin model compounds was predicted from the reaction rate constants of several organic compounds in the degradation processes of lignin model compounds. The values of reaction rate constants in the structural types of organic compounds could be arranged according to their ease of ozonation in the following order: the values of phenolic structures > the values of muconic acid type intermediates > the values of non-phenolic structures and they were in agreement with the results of Eriksson et al. who reported about the ozonolysis of lignin model compounds.

**Key words:** lignin, ozonolysis, reaction rate equation, model compound

#### 1. はじめに

パルプ廃液中にはリグニンなどの有機物質が多量に含まれるので、河川などの水質汚濁を防止するためにこのような廃液は完全に処理されてから河川などに放流されなければならない<sup>1,2)</sup>。パルプ廃液の処理方法として活性汚泥法などが従来から用いられてきたが、リグニンは複雑な化学構造と性状を持つ難分解性の高分子物質のため処理時間が非常に長いなどの問題がある。大量のパルプ廃液を迅速かつ低濃度まで処理する

ためには、微生物処理の前に何らかの分解操作が必要である。

オゾンはフッ素について強力な酸化剤であり、有機化合物に対しては普通の酸化剤のように作用するばかりでなく、不飽和結合の物質にはオゾニドなどの生成物を形成する。オゾニドは分解してもオゾンと元の化合物に戻ることなく、その不飽和結合の部分で開裂し、低分子有機酸を生成する<sup>3,4)</sup>。また、自動化や省力化が比較的容易であるオゾン処理はパルプ廃液の微生物分解の前処理操作として有効な操作といえる。

\* 金沢大学工学部物質化学工学科 〒920 金沢市小立野 2-40-20

\*\* 石川県環境部 〒920 金沢市広坂 2-1-1

著者らは、パルプ廃液中のリグニンをオゾンで分解した後に生成した有機酸を微生物的に分解する工業操作の実用化を目指している。オゾン分解の合理的な装置の設計と操作のためには、リグニンの分解機構にもとづく反応速度式が必要になる。リグニンをオゾンで分解すると複雑な構造を持つ多数の誘導体が形成されるので、オゾン分解の実験値からリグニンの分解機構を直接推算することは難しい。リグニンのモデル化合物を用いたリグニンの分解機構の推算は有効な方法の一つである。リグニンモデル化合物として種々の有機物が報告されている<sup>5)~7)</sup>。著者らは前報でリグニンモデル化合物であるグアイアコールとペラトロールの分解機構を提案し、比較的容易に検出できる280nm吸光度、メトキシル基量、フェノール性水酸基量、シュウ酸量などの示標によってリグニンモデル化合物のオゾン分解機構が廃液リグニンのオゾン分解機構に適用できることを明らかにした<sup>8),9)</sup>。

本研究では、ペラトロールとグアイアコールから成るリグニンモデル化合物のオゾン分解を速度式で表示し、反応速度定数の値を推算した。次に、リグニンモデル化合物のオゾン分解の経時変化に関する計算値を実験的に検証し、分解経路などについて考察した。

## 2. 実験

実験に用いられた試料はすべて市販特級あるいは一級の試薬である。オゾン分解実験装置としてガス導入管、Dimrcth冷却器(36φ×120mm)、アルカリ溶液滴

下装置、pH電極、温度計を備えたガラス製円筒形反応槽(内容積1.5l)が用いられた。反応槽に試料溶液1lを入れ、オゾン発生機(東芝製、WOR-5-3型)によって発生させたオゾンガスを塔底部より3本のスパージャーを通して槽内に吹き込んだ。

溶存オゾン濃度および供給オゾン濃度はヨウ化カリウム法<sup>10)</sup>により測定された。溶液中の有機物の同定と定量には高速液体クロマトグラフ(日本分光製、TRIR-OTAR III型、カラムにはShodex Ionpack C-811を使用)およびガスクロマトグラフ(島津製、GC-6A型、カラム充填剤には30%AP-MとReoplex 400を使用)を用いた。

亜硫酸パルプ廃液中のリグニンは酸性条件下で存在するので<sup>9)</sup>、リグニンモデル化合物のオゾン分解の実験条件は、温度30°C、pH=4、供給オゾン濃度20.4g・m<sup>-3</sup>、供給ガス流量250l・h<sup>-1</sup>とした。pHはpHスタット(東亜電波製HSM-10A)を用いて水酸化ナトリウムを添加して一定に制御した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 反応速度式の提案

ペラトロールとグアイアコールの分解機構は、オゾン分解実験の結果からFig. 1のように表される<sup>9)</sup>。ペラトロールとグアイアコールは、脱メチル化反応、2,3と4,5位炭素間の同時開裂反応、3,4位炭素間の開裂反応によって、それぞれフェノール性化合物、シュウ酸エステル、ムコン酸エステルへ分解される。Young

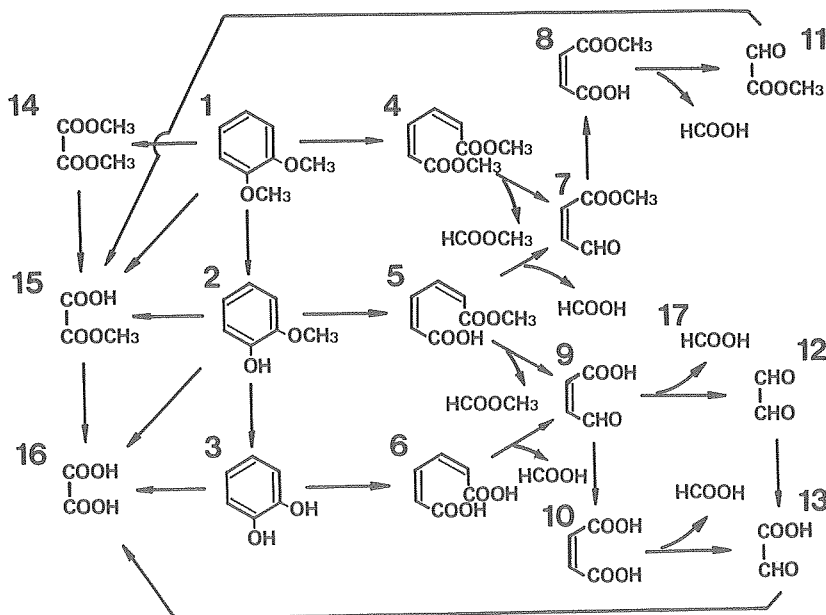


Fig. 1 Possible mechanism for degradation of lignin model compound with ozone.

ら<sup>11)</sup>によるとムコン酸類はオゾニドの異常分解によって最終的にシュウ酸になる。シュウ酸がCO<sub>2</sub>と水に分解する速度は非常に遅いので、シュウ酸は分解されないままかなり長い時間槽内に残る。

Fig. 1 に示した1から16番までの各有機物をオゾンで分解したときの速度式は一般に次式で表される<sup>12),13)</sup>。

$$\frac{dC_i}{dt} = -\phi_i C_i^a C_z^b \quad (1)$$

ここで、 $C_i$  は有機物  $i$  ( $i=1\sim 16$ ) の濃度 ( $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ )、 $C_z$  は溶存オゾン濃度 ( $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ )、 $\phi_i$  は分解速度定数 ( $1^{-1+a+b}\cdot\text{mol}^{1-a-b}\cdot\text{s}^{-1}$ ) である。溶存オゾン濃度が一定の場合、式(1)で  $\Phi_i = \phi_i C_z^b$  とおくと、

$$\frac{dC_i}{dt} = -\Phi_i C_i^a \quad (2)$$

両辺の対数をとると、

$$\log\left(-\frac{dC_i}{dt}\right) = \log \Phi_i + a \log C_i \quad (3)$$

各有機物について溶存オゾン濃度が一定の場合の  $-dC_i/dt$  と  $C_z$  の値の両対数紙にプロットを Fig. 2 に示す。Fig. 2 で有機物にかかわらず直線の傾きがほぼ1.0であったことから、

$$a = 1.0 \quad (4)$$

式(1)に式(4)を代入すると、

$$\frac{dC_i}{dt} = -\phi_i C_i C_z^b \quad (5)$$

$$\log\left(-\frac{1}{C_i} \frac{dC_i}{dt}\right) = \log \phi_i + b \log C_z^b \quad (6)$$

$-1/C_i \cdot dC_i/dt$  と  $C_z$  の値を両対数紙にプロットした直線の傾きより、 $b$  の値を推算することができる。Fig. 3 で有機物にかかわらず直線の傾きがほぼ1.0であったことから、

$$b = 1.0 \quad (7)$$

Hoigne ら<sup>14)</sup>、Gurol ら<sup>15)</sup>、Teramoto ら<sup>16)</sup> はオゾンと種々の有機物との反応速度について報告しているが、有機物濃度とオゾン濃度に関してそれぞれ1次反応で表している。

分解生成物  $j$  が前駆物質  $i$  ( $i=1\sim j-1$ ) のオゾン分解によって生成されると仮定すると、分解生成物  $j$  の反応速度式は次式で表される。

$$\frac{dC_j}{dt} = \sum \psi_{i,j} C_i C_z - \phi_j C_j C_z \quad (8)$$

ここで、 $\psi_{i,j}$  は有機物  $i$  から有機物  $j$  の生成速度定数 ( $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )、 $\phi_j$  は有機物  $j$  の分解速度定数 ( $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ) を表す。Fig. 1 に示したリグニンモデル化合物のオゾン分解速度式は次式のようなベクトルで書かれる。

$$\frac{dC}{dt} = ACC_z \quad (9)$$

ここで、 $C$  は有機物濃度のベクトル、 $A$  は反応速度定数のマトリックス表示であり、 $A$  は(10)で与えられる。

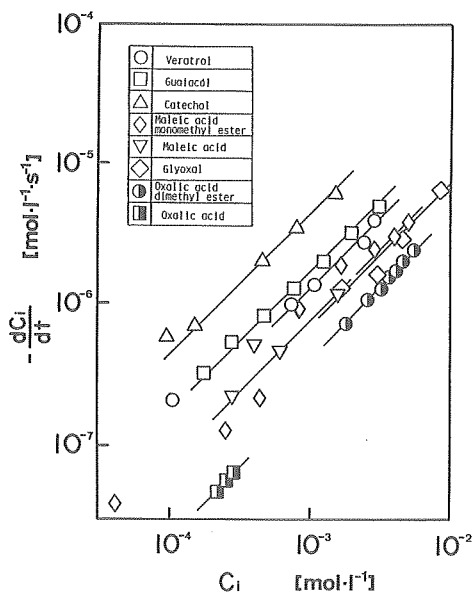


Fig. 2 Effects of organic compound concentration on degradation rate.

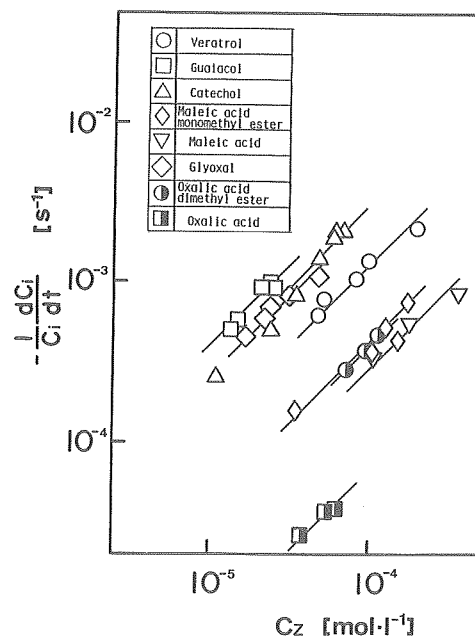


Fig. 3 Effects of dissolved ozone concentration on degradation rate.

$$A = \begin{pmatrix} -\phi_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \psi_{1,2} & -\phi_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \psi_{2,3} & -\phi_3 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \psi_{1,4} & 0 & 0 & -\phi_4 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \psi_{2,5} & 0 & 0 & -\phi_5 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \psi_{3,6} & 0 & 0 & -\phi_6 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \psi_{4,7} & \psi_{5,7} & 0 & -\phi_7 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \psi_{7,8} & -\phi_8 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \psi_{5,9} & \psi_{6,9} & 0 & 0 & -\phi_9 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \psi_{9,10} & -\phi_{10} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\phi_{11} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \psi_{9,12} & 0 & 0 & -\phi_{12} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \psi_{9,13} & 0 & \psi_{10,13} & 0 & \psi_{12,13} & -\phi_{13} & 0 & 0 & 0 \\ \psi_{1,14} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\phi_{14} & 0 & 0 \\ \psi_{1,15} & \psi_{2,15} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \psi_{11,15} & 0 & 0 & \psi_{14,15} & -\phi_{15} & 0 \\ 0 & \psi_{2,16} & \psi_{3,16} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \psi_{13,16} & 0 & \psi_{15,16} & -\phi_{16} \end{pmatrix} \quad (10)$$

3.2 分解速度定数の推算

各分解生成物を初期物質としてオゾン分解を行った時、式(8)は次式のように表される。

$$\frac{dC_i}{dt} = -\phi_i C_i C_z \quad (11)$$

式(11)は式(12)となるので、 $C_i$  と  $t$  の片対数プロットの傾きから  $\phi_i C_z$  が求められ、 $C_z$  で除することによって分解速度定数  $\phi_i$  が推算される。

$$\log C_i = -\phi_i C_z t + \log C_{i0} \quad (12)$$

Fig. 4 はオゾンでベラトロールを分解した時のベラトロールの経時変化を示す。溶存オゾン濃度が一定値に達する10min 以後では  $C_i$  と  $t$  の片対数プロットは  $1.84 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  の傾きの直線になり、溶存オゾン濃度  $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  より分解速度定数は  $9.22 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  となった。他の有機物の分解速度定数  $\phi_1 \sim \phi_6$ ,  $\phi_8$ ,  $\phi_{10}$ ,  $\phi_{12} \sim \phi_{16}$  の値も同様な方法で求めた。

3.3 生成速度定数の推算

有機物  $i$  から有機物  $j$  への生成速度定数は以下の方法で求めた。有機物  $i$  を分解した時の有機物  $i$ ,  $j$  の反応速度式はそれぞれ次式で表される。

$$\frac{dC_i}{dt} = -\phi_i C_i C_z \quad (13)$$

$$\frac{dC_j}{dt} = \psi_{i,j} C_i C_z - \phi_j C_j C_z \quad (14)$$

式(13)と式(14)から  $t$  を消去すると、

$$\frac{dC_j}{dC_i} = -\frac{\psi_{i,j}}{\phi_i} + \frac{\phi_j}{\phi_i} \frac{C_j}{C_i} \quad (15)$$

式(15)を積分すると、

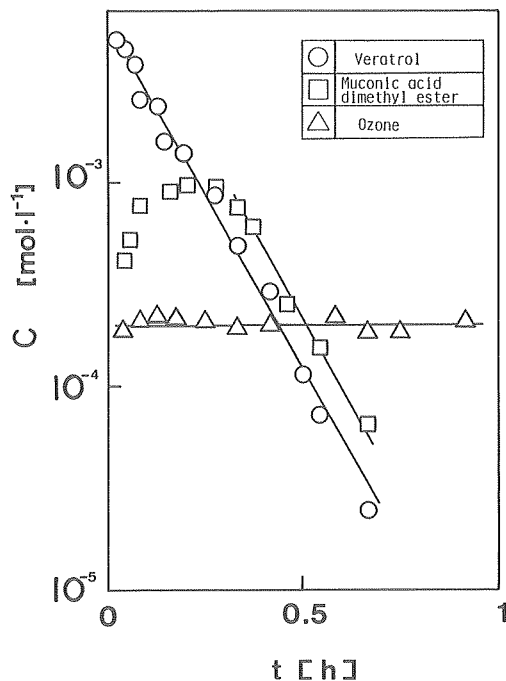


Fig. 4 Determination of degradation rate constant.

$$\log \frac{C_i}{C_{i0}} = \frac{\phi_i}{\phi_j - \phi_i} \log \frac{\frac{C_j}{C_i} + \frac{\psi_{i,j}}{\phi_i - \phi_j}}{\frac{C_{j0}}{C_{i0}} + \frac{\psi_{i,j}}{\phi_i - \phi_j}} \quad (16)$$

$C_{j0} = 0$  の場合には、

$$\frac{C_j}{C_{i0}} = \frac{\psi_{i,j}}{\phi_i - \phi_j} \left\{ \left( \frac{C_i}{C_{i0}} \right)^{\frac{\phi_i}{\phi_i - \phi_j}} - \left( \frac{C_i}{C_{i0}} \right) \right\} \quad (17)$$

$\phi_i$  と  $\phi_j$  は既値なので、 $C_j/C_{i0}$  と  $1/(\phi_i - \phi_j) \cdot \left\{ \left( \frac{C_i}{C_{i0}} \right)^{\frac{\phi_j}{\phi_i}} - \left( \frac{C_i}{C_{i0}} \right) \right\}$  のプロットの傾きより、 $i$  番目の有機物質から生成される  $j$  番目の有機物質の速度定数  $\psi_{i,j}$  が求められる。Fig. 5 は一例としてベラトールをオゾン分解した時の  $C_j/C_{i0}$  と  $1/(\phi_i - \phi_j) \cdot \left\{ \left( \frac{C_i}{C_{i0}} \right)^{\frac{\phi_j}{\phi_i}} - \left( \frac{C_i}{C_{i0}} \right) \right\}$  の値のプロットを示す。その結果、直線関係になることがわかったので、ベラトールからムコン酸ジメチルエステル、シュウ酸ジメチルエステル、シュウ酸モノメチルエステルの生成速度定数は直線の傾きよりそれぞれ 5.57, 3.80,  $0.74 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  となった。また、他の有機物の生成速度定数  $\psi_{1,j}$ ,  $\psi_{2,j}$ ,  $\psi_{3,j}$ ,  $\psi_{4,5}$ ,  $\psi_{3,6}$ ,  $\psi_{7,8}$ ,  $\psi_{8,11}$ ,  $\psi_{10,13}$ ,  $\psi_{12-13}$ ,  $\psi_{13,16}$ ,  $\psi_{14,15}$ ,  $\psi_{15,16}$  の値についても同様な方法で求めた。

3.4 未知定量物質の反応速度定数の推算

マレイン酸アルデヒド,  $M_9$ , マレイン酸アルデヒドモノメチルエステル,  $M_7$ , グリオキシル酸モノメチルエステル,  $M_{11}$  などの濃度の測定は非常に難しいので、これらの物質の反応速度定数を実験値のプロットから直接求めることはできない。そこで、測定可能な濃度について、速度式からの計算値が実験値に最もよく一

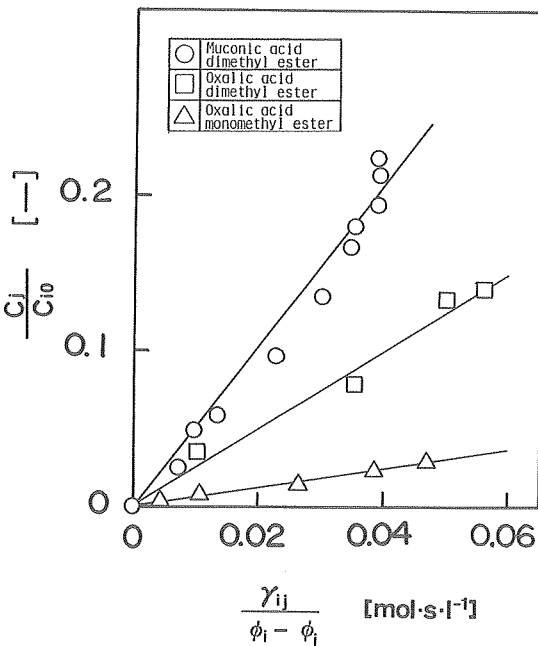


Fig. 5 Determination of formation rate constant.

$$\left( \gamma_{ij} = \left( \frac{C_i}{C_{i0}} \right)^{\frac{\phi_j}{\phi_i}} - \left( \frac{C_i}{C_{i0}} \right) \right)$$

致するように反応速度定数の値を種々変えたり返し計算から未知の反応速度定数の値を推算した。一例としてマレイン酸アルデヒドの反応速度定数  $\phi_9$ ,  $\psi_{6,9}$ ,  $\psi_{9,10}$ ,  $\psi_{9,12}$  の推算方法を述べる。Fig. 6 に示すようなグリオキサール,  $M_{12}$  あるいはグリオキシル酸,  $M_{13}$  がカテコール,  $M_3$  から生成する分解反応において、カテコール, ムコン酸, マレイン酸アルデヒド, マレイン酸の濃度をそれぞれ  $C_3$ ,  $C_6$ ,  $C_9$ ,  $C_{10}$ , カテコール, ムコン酸, マレイン酸アルデヒド, マレイン酸の分解速度定数を  $\phi_3$ ,  $\phi_6$ ,  $\phi_9$ ,  $\phi_{10}$ , ムコン酸, マレイン酸アルデヒド, マレイン酸の生成速度定数を  $\psi_{3,6}$ ,  $\psi_{6,9}$ ,  $\psi_{9,10}$ , 溶存オゾン濃度を  $C_2$  とおくと、それらの反応速度は式(18)~(21)と表される。

$$\frac{dC_3}{dt} = -\phi_3 C_3 C_2 \tag{18}$$

$$\frac{dC_6}{dt} = -\phi_6 C_6 C_2 + \psi_{3,6} C_3 C_2 \tag{19}$$

$$\frac{dC_9}{dt} = -\phi_9 C_9 C_2 + \psi_{6,9} C_6 C_2 \tag{20}$$

$$\frac{dC_{10}}{dt} = -\phi_{10} C_{10} C_2 + \psi_{9,10} C_9 C_2 \tag{21}$$

なお、本実験の溶存オゾン濃度は  $C_2 = 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  である。 $C_9^* = C_9 / \psi_{6,9}$  とおくと、式(20), (21)は式(22), (23)と表される。

$$\frac{dC_9^*}{dt} = -\phi_9 C_9^* C_2 + C_6 C_2 \tag{22}$$

$$\frac{dC_{10}}{dt} = -\phi_{10} C_{10} C_2 + \psi_{6,9} \psi_{9,10} C_9^* C_2 \tag{23}$$

$\phi_3$ ,  $\phi_6$ ,  $\phi_{10}$ ,  $\psi_{3,6}$  の値は既知なので、 $C_{10}$  は任意に与えられた  $\phi_9$ ,  $\psi_{6,9}$ ,  $\psi_{9,10}$  の値と式(18)~(21)から計算される。しかしながら、 $C_{10}$  の計算値と実験値の誤差が最小になるように  $\phi_9$ ,  $\psi_{6,9}$ ,  $\psi_{9,10}$  の値を変えたり返し計算からこれらの定数を推算するには、非常に多数の計算が必要である。そこで、 $\phi_9$  と  $\psi_{6,9} \cdot \psi_{9,10}$  の値を種々変えながら式(18), (19), (22), (23)から計算した  $C_{10}$  の値と実験値の

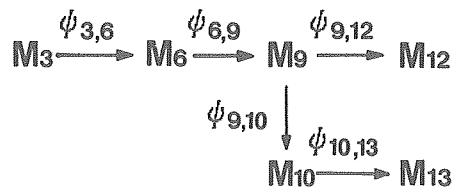


Fig. 6 Reaction scheme for ozonation of Catechol.

$M_3$ : Catechol,  $M_6$ : Muconic acid,  $M_9$ : Malealdehydic acid,  $M_{10}$ : Maleic acid,  $M_{12}$ : Glyoxal,  $M_{13}$ : Glyoxylic acid

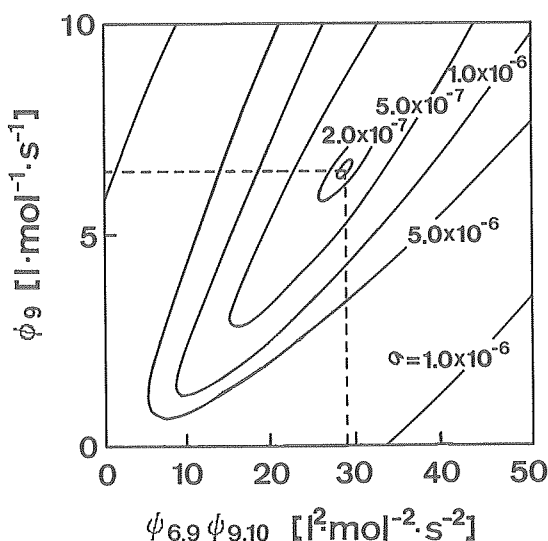


Fig. 7 Contour of  $\sigma$  for determination of  $\phi_9$  and  $\psi_{6,9} \cdot \psi_{9,10}$ .  $\phi_9$  is degradation rate constant of  $M_9$  and  $\psi_{6,9} \cdot \psi_{9,10}$  is (formation rate constant of  $M_9$  from  $M_6$ ) $\cdot$ (formation rate constant of  $M_{10}$  from  $M_9$ ).

誤差について考える。Fig. 7 は、式(24)のようなカテコールのオゾン分解から生成したマレイン酸の実験値、 $\gamma_E$  と、 $\phi_9$  と  $\psi_{6,9} \cdot \psi_{9,10}$  の値をそれぞれ変化させた時の計算値、 $\gamma_C$  の差の自乗和、 $\sigma$  の値を示す。

$$\sigma = \sum (\gamma_E - \gamma_C)^2 \quad (24)$$

図より、 $\phi_9 = 6.5$ 、 $\psi_{6,9} \cdot \psi_{9,10} = 29.0$  のとき  $\sigma$  の値が最小になった。

次に、 $\psi_{6,9}$  の値を求めることによって  $\psi_{6,9} \cdot \psi_{9,10} = 29.0$  の関係から  $\psi_{9,10}$  の値を推算した。ギ酸、 $M_{17}$  はカテコールのオゾン分解から  $M_6 \rightarrow M_9$ 、 $M_9 \rightarrow M_{12}$ 、 $M_{10} \rightarrow M_{13}$  の反応過程で生成され、その生成速度は次式で表される<sup>8)</sup>。

$$\frac{dC_{17}}{dt} = -\phi_{17} C_{17} C_z + \psi_{6,9} C_6 C_z + \psi_{9,12} C_9 C_z + \psi_{10,13} C_{10} C_z \quad (25)$$

$\psi_{6,9}$  と  $\psi_{9,12}$  の値は、前述と同様に  $\psi_{6,9}$  と  $\psi_{9,12}$  の値を変えながら  $C_{17}$  の計算値と実験値の誤差  $\sigma$  が最小になる時のそれぞれの値を求めることによって推算した。式(25)の  $\phi_{17}$  と  $\psi_{10,13}$  の値はギ酸とマレイン酸をそれぞれオゾン分解することによってすでに推算されている  $\phi_{17} = 1.81$ 、 $\psi_{10,13} = 9.07$  を用いた。Fig. 8 は、 $\psi_{6,9}$  と  $\psi_{9,12}$  の値を変化させた時のギ酸の生成に関する  $\sigma$  の値を示す。 $\sigma$  の値は  $\psi_{6,9} = 15.0$ 、 $\psi_{9,12} = 3.71$  の時最小になるので、Fig. 7 の  $\psi_{6,9} \cdot \psi_{9,10} = 29.0$  の結果から  $\psi_{9,10} =$

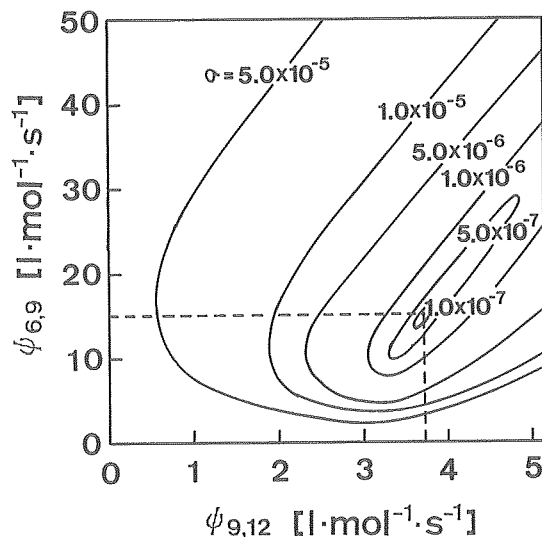


Fig. 8 Contour of  $\sigma$  for determination of  $\psi_{6,9}$  and  $\psi_{9,12}$ .  $\psi_{6,9}$  is formation rate constant of  $M_9$  from  $M_6$  and  $\psi_{9,12}$  is formation rate constant of  $M_{12}$  from  $M_9$ .

1.75 となった。なお、これらの反応速度定数の値は直接的グラジエント法<sup>17)~19)</sup>によって推算された値にほぼ一致した。また、マレイン酸アルデヒドモノメチルエステルやグリオキシル酸モノメチルエステルに関する反応速度定数  $\phi_7$ 、 $\phi_{11}$ 、 $\psi_{4,7}$ 、 $\psi_{5,7}$ 、 $\psi_{5,9}$ 、 $\psi_{11,15}$  の値についても同様な方法で求めた。Table 1 は以上の方法で推算した反応速度定数の値を示す。リグニンモデル化合物を用いてオゾン分解の機構を推算した研究は多数報告されているが、反応速度に関する研究は Eriksson ら<sup>5)</sup>の報告などわずかである。Table 1 の分解速度定数の値を比較すると、グアイアコール、カテコールなどのフェノール性化合物の値 > ムコン酸ジメチルエステル、ムコン酸モノメチル、ムコン酸などのムコン酸誘導体の値 > ベラトロールなどの非フェノール性化合物の値となり、Eriksson ら<sup>5)</sup>の結果と一致した。

### 3.5 反応速度式による実験値のシミュレーション

リグニンモデル化合物のオゾン分解に関する反応速度式による計算値を実験的に検証した。式(9)の計算にはルンゲクッタギル法、反応速度定数の値には Table 1 の値を用いた。Fig. 9 はベラトロールをオゾンで分解した時の計算値と実験値を示す。ベラトロールを分解すると、ムコン酸ジメチルエステルとシュウ酸ジメチルエステルが生成したが、グアイアコールは生成しなかった。その理由として、ベラトロールは3,4位間の炭素の開裂経路あるいは2,3位と4,5位の炭素の開裂経路を主なる反応経路として分解するためと考えられ

Table 1 Value of parameters

Substance	degradation rate constant [ $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ ]	Product	formation rate constant [ $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ ]
Veratrol	9.22	Guaiacol	0
		Muconic acid dimethyl ester	5.57
		Oxalic acid dimethyl ester	3.80
		Oxalic acid monomethyl ester	0.74
Guaiacol	40.8	Catechol	4.09
		Muconic acid monomethyl ester	7.98
		Oxalic acid monomethyl ester	8.16
		Oxalic acid	3.20
Catechol	31.8	Muconic acid	23.2
		Oxalic acid	3.41
Muconic acid dimethyl ester	10.0	Muconic acid monomethyl ester	0
		Malealdehydic acid methyl ester	7.52
Muconic acid monomethyl ester	19.0	Muconic acid	0
		Malealdehydic acid methyl ester	7.00
		Malealdehydic acid	10.8
Muconic acid	21.2	Malealdehydic acid	15.0
Malealdehydic acid methyl ester	27.0	Maleic acid monomethyl ester	27.0
Maleic acid monomethyl ester	4.30	Glyoxylic acid monomethyl ester	3.66
Malealdehydic acid	6.5	Maleic acid	1.95
		Glyoxal	3.71
Maleic acid	12.2	Glyoxylic acid	9.07
Glyoxylic acid monomethyl ester	0.83	Oxalic acid monomethyl ester	0.83
Glyoxal	20.0	Glyoxylic acid	16.0
Glyoxylic acid	12.0	Oxalic acid	9.66
Oxalic acid dimethyl ester	3.81	Oxalic acid monomethyl ester	3.23
Oxalic acid monomethyl ester	0.06	Oxalic acid	0.06
Oxalic acid	0.20		

る。また、反応開始と同様にシュウ酸モノメチルエステルも生成したが、これはベラトロールの開裂よりもシュウ酸ジメチルエステルの脱メチル化反応によって生成したといえる。なお、反応槽内の溶存オゾン濃度は常に約  $2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot l^{-1}$  に保たれていた。マレイン酸モノメチルエステルの生成の一部を除くと、計算値

は実験値をかなりよくシミュレーションした。Fig. 10 はグアイアコールをオゾン分解した時の計算値と実験値を示す。グアイアコールの分解の場合には、反応と同時にシュウ酸モノメチルエステル、シュウ酸、カテコール、ムコン酸モノメチルエステルが生成し、その後マレイン酸モノメチルエステルとマレイン酸が生成



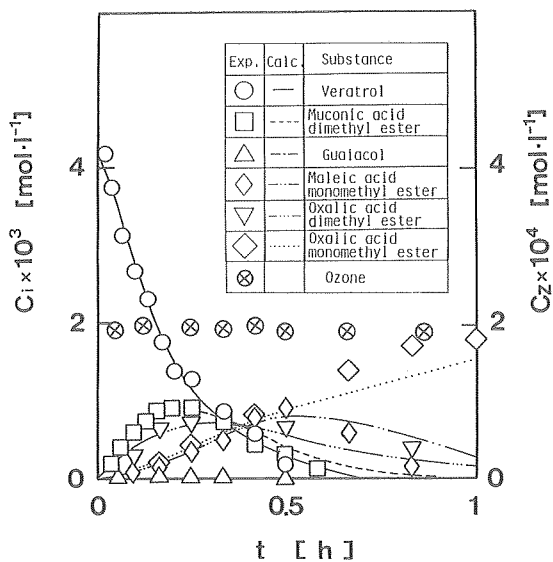


Fig. 9 Comparison of calculated value with experimental value in ozonation of veratorole.

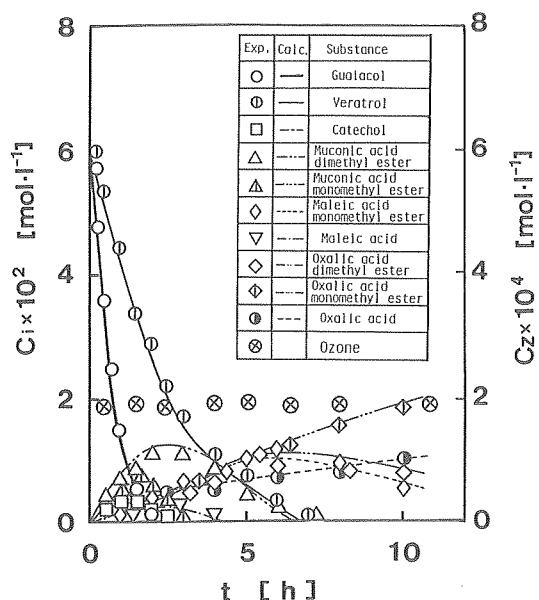


Fig. 10 Comparison of calculated value with experimental value in ozonation of guaiacol.

した。グアイアコールの分解および種々の物質の生成に関する計算値は実験値とよく一致した。

著者らはカラマツチップを原料とした亜硫酸パルプ廃液中にはリグニン芳香核としてベラトロール型が  $0.060 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 、グアイアコール型が  $0.057 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  存在

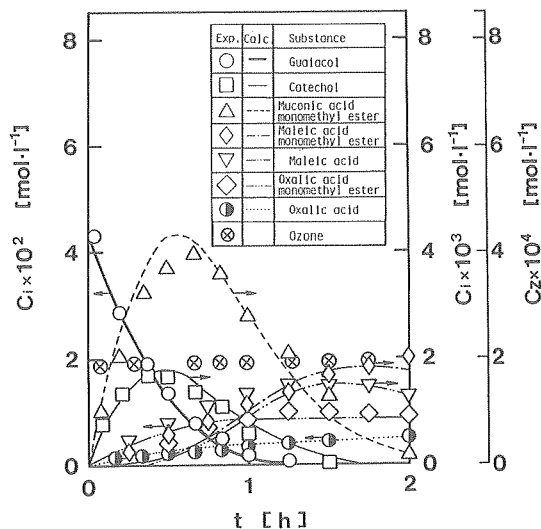


Fig. 11 Comparison of calculated value with experimental value in ozonation of veratorole and guaiacol.

することをすでに報告した<sup>9)</sup>。そこで、亜硫酸パルプ廃液に含まれるリグニン芳香核物質の量と等しくなるようにベラトロールとグアイアコールを混ぜたリグニンモデル溶液についてオゾン分解の実験を行った。Fig. 11 はベラトロールとグアイアコールの混合溶液のオゾン分解の計算値と実験値を示す。グアイアコールはベラトロールよりも早く分解し、約10時間後のシュウ酸生成量は約  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  に達した。また、反応速度式による計算値は実験値とよく一致した。既報<sup>9), 10)</sup>では亜硫酸パルプ廃液中のリグニンとリグニンモデル化合物のオゾン分解機構を280nm 吸光度、メトキシル基量などの示標によって比較検討した。その結果、廃液リグニンの場合側鎖の影響で反応速度はわずかに低い、廃液リグニンのオゾン分解生成物の反応速度はリグニンモデル化合物のオゾン分解生成物の反応速度とほぼ一致することがわかった。一方、亜硫酸パルプ廃液とクラフトパルプ廃液のリグニンを比べると、側鎖構造には多少の相違があるが、芳香族構造にはほとんど差異がないので、オゾンによるリグニンモデル化合物の芳香族部分の分解に関する結果は両者の廃液中のリグニンの分解に適用できる<sup>20)</sup>。以上のように提案されたリグニンモデル化合物のオゾン分解の速度式は、廃液リグニンをオゾンで分解するための反応器の設計や操作条件の推算などに応用できると考えられる。

#### 4. ま と め

本研究では、リグニンモデル化合物であるベラト

ロールとグアイアロールのオゾン分解の反応速度式の提案と反応速度定数を推算し、次の結論を得た。

1) 分解過程の生成物の反応速度は、それぞれの物質の濃度と溶存オゾン濃度の1次に比例した。

2) 亜硫酸パルプ廃液中のリグニン芳香核物質の含有量に等しくなるように調整したベラトロールとグアイアロールの混合溶液をオゾン分解し、分解に関する経時変化について速度式による計算値と実験値を比較した結果、計算値は実験値とよく一致した。

3) リグニンモデル化合物の分解過程における種々の有機物の反応速度定数の値からリグニンモデル化合物の分解の主要な経路が予測できた。また、反応速度定数の値を比較すると、フェノール性化合物の値 > ムコン酸誘導体の値 > 非フェノール性化合物の値となった。

(原稿受付 1992年12月22日)

(原稿受理 1993年10月12日)

#### 使用記号

$a$	=有機物質の反応次数	[-]
$b$	=溶存オゾンの反応次数	[-]
$C_i$	= $i$ 番目の有機物質濃度	[mol・ $l^{-1}$ ]
$C_j$	= $j$ 番目の有機物質濃度	[mol・ $l^{-1}$ ]
$C_z$	=溶存オゾン濃度	[mol・ $l^{-1}$ ]
$M$	=Fig. 1 の有機物質	[-]
$t$	=時間	[s], [h]
$\gamma_c$	=有機物質濃度の計算値	[mol・ $l^{-1}$ ]
$\gamma_e$	=有機物質濃度の実験値	[mol・ $l^{-1}$ ]
$\sigma$	=評価関数	[mol <sup>2</sup> ・ $l^{-2}$ ]
$\phi_i$	= $i$ 番目の有機物質の分解速度定数	[ $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ ]
$\phi_j$	= $j$ 番目の有機物質の分解速度定数	[ $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ ]
$\Phi_i$	=溶存オゾン濃度が一定の時の $i$ 番目の有機物質の分解速度定数	[ $s^{-1}$ ]
$\psi_{i,j}$	= $i$ 番目の有機物質から生成される $j$ 番目の有機物質の速度定数	[ $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ ]

#### 添字

0	=初期
1	=ベラトロール
2	=グアイアロール
3	=カテコール
4	=ムコン酸ジメチルエステル
5	=ムコン酸モノメチルエステル
6	=ムコン酸
7	=マレイン酸アルデヒドモノメチルエステル
8	=マレイン酸モノメチルエステル
9	=マレイン酸アルデヒド
10	=マレイン酸

11	=グリオキシル酸モノメチルエステル
12	=グリオキザール
13	=グリオキシル酸
14	=シュウ酸ジメチルエステル
15	=シュウ酸モノメチルエステル
16	=シュウ酸
17	=ギ酸

#### 引用文献

- Higuchi, T. (1980) Biochemistry of lignification, *Wood Research*, **66**, 1-16.
- 三川礼 (1957) サルファイト蒸解とクラフト蒸解の化学, 紙パ技協誌, **11**, 101-104.
- Kratzl, K., Claus, P. and Reichel, G. (1976) Reactions of lignin and lignin model compounds with ozone, *Tappi*, **59**, 86-87.
- Li, K.Y., Kuo, C.H. and Weeks, J.L. (1979) A Kinetic study of ozone-phenol reaction in aqueous solutions, *AIChE J.*, **25**, 583-591.
- Eriksson, T. and Gierer, J. (1985) Studies on the ozonation of structural elements in residual kraft lignins, *J. Wood Chem. Tech.*, **5**, 53-84.
- 畠山兵衛, 外岡豊穂, 中野準三, 右田伸彦 (1967) リグニンモデル化合物のオゾン分解, 工業化学雑誌, **70**, 2348-2352.
- Kaneko, H., Hosoya, S., Iiyama, K. and Nakano, J. (1983) Degradation of lignin with ozone, *J. Wood Chem. Tech.*, **3**, 399-411.
- 元井正敏, 沢田達郎, 中村嘉利, 隅田弘 (1986) ベラトロールおよびグアイアロールのオゾン分解機構, 日本化学会誌, 545-551.
- 中村嘉利, 沢田達郎 (1990) ベラトロールおよびグアイアロールのオゾン分解と廃液リグニンへの適用, 環境科学会誌, 99-109.
- 合田健, 山田春美, 河原長美, 枝雅克, 徳田正 (1975) オゾン処理 (I), 水処理技術, **16**, 3-17.
- Young, W.G., Mckinnis, A.C., Webb, I.D. and Roberts, J. D. (1946) Allylic rearrangements. XIX. Studies of the ozonation of allylic systems, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 293-296.
- Gurol, M.D. and Singer, P.C. (1983) Dynamics of the ozonation of phenol II, *Water Res.*, **17**, 1173-1181.
- Kuo, C.H. and Soong, H.S. (1984) Oxidation of Benzene by Ozone in Aqueous Solutions, *Chem. Eng. J.*, **28**, 163-171.
- Hoigne, J. and Bader, H. (1979) Ozonation of water: Selectivity and rate of oxidation of solutes, *Ozone Sci. Eng.*, **1**, 73-85.
- Gurol, M.D. and Nekoulaini, S. (1984) Kinetic behavior of ozone in aqueous solutions of substituted phenols, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **23**, 54-60.
- Teramoto, M., Ito, T. and Teranishi, H. (1977) Kinetics of ozonation of aldehydes in relation to their ozone-initiated autoxidation, *J. Chem. Eng.*, **3**, 218-223.
- Sawada, T., Kojima, Y. and Takamatsu, T. (1974) Growth model and control of biochemical Reaction, *J. Chem. Eng.*, **7**, 368-373.

- 18) Naito, M. Takamatsu, T., Fan, L.T. and Lee, E.S. (1969) Model identification of the biochemical oxidation process, *Biotechnol. Bioeng.*, **11**, 731-743.
- 19) Himmelblau et al. (1967) Determination of rate constants for complex kinetics models, *I & EC Fundamentals*, **6**, (4), Nov.
- 20) 中村嘉利, 沢田達郎, 元井正敏 (1989) モデル物質を用いたリグニン廃液のオゾン分解機構の考察, *日本化学会誌*, 722-727.