

促進酸化処理法による
内分泌攪乱化学物質の分解に関する基礎的研究

2002年

小坂浩司

目次

第 1 章 序論	1
1-1 はじめに	1
1-2 本論文の目的	1
1-3 本論文の構成	2
参考文献	3
第 2 章 オゾン処理およびオゾン/過酸化水素処理の特性	4
2-1 はじめに	4
2-2 オゾン処理およびオゾン/過酸化水素処理の反応機構	4
2-2-1 オゾン処理	4
2-2-2 オゾン/過酸化水素処理	5
2-2-2-1 促進酸化処理	5
2-2-2-2 オゾン/過酸化水素処理	6
2-3 環境ホルモンとして疑いのある物質と オゾンおよびヒドロキシルラジカルとの反応性	7
2-4 オゾン処理、促進酸化処理に及ぼす共存物質の影響	7
2-4-1 重炭酸イオンおよび炭酸イオン	9
2-4-2 溶存有機物質	9
参考文献	11
第 3 章 過酸化水素測定法の検討	13
3-1 はじめに	13
3-2 実験方法	13
3-2-1 実験器具	13
3-2-2 試薬および溶液	14
3-2-3 各測定法の原理と操作手順	14
3-3 実験結果および考察	17
3-3-1 各測定法の感度比較	17
3-3-2 共存物質の影響	19
3-4 まとめ	22
参考文献	22
第 4 章 17 β -エストラジオールおよびフタル酸ジ- <i>n</i> -ブチル のオゾン、ヒドロキシルラジカルとの反応速度定数の測定	24

4-1	はじめに	24
4-2	実験方法	24
4-2-1	対象物質の選定	24
4-2-2	反応速度定数の測定原理	25
4-2-2-1	オゾンとの反応速度定数	25
4-2-2-2	ヒドロキシルラジカルとの反応速度定数	29
4-2-3	試薬および保存溶液	30
4-2-4	操作手順	31
4-2-4-1	オゾンとの反応速度定数の測定	31
4-2-4-2	ヒドロキシルラジカルとの反応速度定数の測定	33
4-2-5	分析方法	34
4-3	実験結果および考察	36
4-3-1	反応速度定数の測定結果	36
4-3-1-1	オゾンとの反応速度定数	36
4-3-1-2	ヒドロキシルラジカルとの反応速度定数	40
4-3-2	オゾン処理中でのターゲット物質の挙動	41
4-4	まとめ	44
	参考文献	45

第5章 オゾン/過酸化水素処理による

	フタル酸ジ- <i>n</i> -ブチルの分解に対する共存有機物質の影響	47
5-1	はじめに	47
5-2	数理モデルの構築	47
5-3	実験方法	55
5-3-1	試薬および保存溶液	55
5-3-2	操作手順	56
5-3-3	分析方法	56
5-4	実験および解析結果	56
5-4-1	フタル酸ジ- <i>n</i> -ブチル初期濃度の影響	56
5-4-2	数理モデルの各係数の決定	58
5-5	考察	95
5-5-1	各係数の対象水間の比較	95
5-5-2	オゾン/過酸化水素処理の操作因子	98
5-5-2-1	オゾン消費量とターゲット物質分解率との関係	98
5-5-2-2	ターゲット物質の分解効率への過酸化水素の添加効果	100
5-6	まとめ	102

参考文献	104
第 6 章 結論	106
6-1 本研究のまとめ	106
6-2 今後の検討課題	109

第 1 章 序論

1-1 はじめに

近年、環境中に放出された合成化学物質が野生生物の生殖や発達に対して影響を及ぼしている可能性があることが指摘されている。英国の河川では雌雄同体の魚が観察され、この原因の主な物質は、河川に排出されている下水放流水中の天然・合成エストロゲンおよびアルキルフェノールである可能性が高いことが確認されている¹⁾。また、五大湖周辺ではハクトウワシの孵卵率が減少したが、これは dichloro diphenyl trichloroethane (DDT) およびその代謝物による曝露が原因であろうと考えられている²⁾。

このように、生物の内分泌系に影響を及ぼす化学物質は内分泌攪乱化学物質と呼ばれている。内分泌攪乱化学物質は環境ホルモンとも呼ばれ、経済協力開発機構 (Organization for Economic Co-operation and Development; OECD) の場合、1996 年のヨーロッパ共同体 (European Union; EU) / 世界保健機構 (World Health Organization; WHO) / OECD のワークショップでの合意に基づき「生物個体の内分泌系に変化を起こさせ、その固体またはその子孫に健康障害を誘発する外因性物質」と定義している¹⁾。環境ホルモン様物質には、上述した物質以外にダイオキシン、polychlorinated biphenyls (PCBs) 等の有機塩素化合物や農薬類が挙げられる。また、フタル酸エステル類、ビスフェノール A 等の工業用化学物質も環境ホルモンとしての疑いがあると言われている。我が国では、環境ホルモン問題への対策として 1998 年に環境庁 (現環境省) が「内分泌攪乱化学物質問題への環境庁の対応方針について - 環境ホルモン戦略計画 SPEED'98 - 」³⁾を公表した。この中で環境ホルモン作用を有するとの疑いがある物質として 67 物質を指定し、それに基づいて環境汚染状況の実態調査や野生生物への影響評価を行っている^{4,5)}。実態調査の結果から、環境ホルモンとして疑いのある物質が環境水中に $\text{ngL}^{-1} \sim \mu\text{gL}^{-1}$ の濃度範囲で存在していること⁴⁾がわかってきた。

ポリカーボネート製の食器やスチレン製のカップめん容器からの環境ホルモン様物質の溶出が幾度となく新聞記事に取り上げられるなど、環境ホルモンに関する問題は社会的に大きくクローズアップされている⁶⁾。しかし、環境ホルモン問題には現段階では科学的に解明されていない多くの疑問点が残っている。そのため、環境ホルモン問題に対して適切な対応を行うためには、環境ホルモン様物質の作用メカニズムについてより詳細に検討し、いち早くリスク評価を行う必要があると考えられる。一方で、工学的見地からは、環境ホルモン等の有害物質によるリスク低減のための技術の確立が求められている。

1-2 本論文の目的

促進酸化処理法 (Advanced Oxidation Processes; AOPs) はオゾン、過酸化水素 (H_2O_2)、紫外線等の組み合わせによってヒドロキシルラジカル ($\text{HO}\cdot$) を生成させ、 $\text{HO}\cdot$ を酸化剤として利用し、水中の有機物質を分解する処理法である⁷⁾。 $\text{HO}\cdot$ の酸化力は非常に

強力であるため、AOPs は難分解性物質の分解に対して期待されている。AOPs によるダイオキシンや PCBs 等の環境ホルモン様物質の分解も既に検討されており、その有効性が報告されている⁸⁻¹⁰⁾。

しかしながら、現在までのところ、AOPs による環境ホルモン様物質分解の有効性については明らかとなっていないもの、処理システムとして確立に不可欠な操作条件についての十分な知見は得られていない。この原因としては、一つは AOPs の反応系には多種のラジカルが関与しているため反応機構が非常に複雑であることが挙げられる⁷⁾。また、実被処理水において AOPs による環境ホルモン様物質の分解は常に存在する共存物質の影響を受けるが、影響の程度が被処理水の水質によって異なることも大きな原因として挙げられる。共存物質のうち、最も代表的な物質は天然の有機物を含む溶存有機物 (Dissolved Organic Matter; DOM) であり、DOM の化学構造や濃度は対象水によって大きく異なっている。このことは、DOM が AOPs の複雑な反応系に対してどのように関与しているかを理解することは、AOPs による環境ホルモン様物質を効率的に分解するために非常に重要であることを示している。

AOPs の一つであるオゾン/過酸化水素 (O_3/H_2O_2) 処理は、通常のおゾン処理システムに H_2O_2 を併用するだけである。このため O_3/H_2O_2 処理は、AOPs の中でも装置上の単純さ、運転のし易さの面から实际的であり⁷⁾、また、コスト的に有利であるとも言われている¹¹⁾。

そこで、本研究は O_3/H_2O_2 処理の環境ホルモン等の有害化学物質対策技術としての確立を最終目標として掲げ、本論文では目標達成のために考慮することが必要不可欠な DOM の影響を含め、 O_3/H_2O_2 処理の反応機構を体系的に理解するための基礎的研究を行った。具体的には、以下の点について検討した。

- (1) 早急に対策が必要と考えられる環境ホルモン様物質のうち、オゾンおよび $HO\cdot$ との反応速度定数が明らかとなっていない物質について、その値を求める。
- (2) O_3/H_2O_2 処理による環境ホルモン様物質分解への DOM の影響として考慮すべき反応を文献考察によって整理し、各反応が実際にどの程度の大きさであるか、また、DOM 種によってどのように異なるかを明らかにする。
- (3) DOM 共存下における O_3/H_2O_2 処理による環境ホルモン様物質分解のための処理指標となる値を求める。

環境ホルモン様物質の中には、その化学構造から判断するとオゾンとの反応性が高いと考えられる物質も存在する。本論文では、 O_3/H_2O_2 処理と同時にオゾン処理についても取り扱うこととした。

1-3 本論文の構成

本論文では、まず、第 2 章でオゾン処理および O_3/H_2O_2 処理の反応機構について概観した。ここでは、環境ホルモンとして疑いのある物質や DOM のオゾンおよび $HO\cdot$ との反応速度定数についての既存の研究結果についても考察を行った。第 3 章では、4 種類の H_2O_2

測定法の比較検討を行い、オゾン処理および AOPs に用いるのに適した濃度範囲の H_2O_2 測定法を明らかにした。 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 処理は H_2O_2 の添加によって $\text{HO}\cdot$ の生成速度を速める処理法である。また、 H_2O_2 はラジカル連鎖反応に関わる活性酸素のうち唯一安定した物質である。すなわち、オゾン処理および $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 処理にとって処理過程での H_2O_2 濃度を把握することは、処理効率および反応系に関する理解を深める上において重要である。第 4 章では、環境ホルモンとして疑いのある物質のうち、本研究で処理対象物質に選定した物質のオゾンおよび $\text{HO}\cdot$ との反応速度定数を求めた。第 5 章では、 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 処理の数理モデルの構築を行い、実験結果および解析結果から環境ホルモン様物質分解に対する DOM の影響について検討を行った。このとき、6 種の実被処理水と Suwannee 河の天然 DOM を用い DOM 種の違いと環境ホルモン様物質分解への阻害影響との関係についても考察した。さらに、環境ホルモン様物質分解技術として $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 処理を用いた場合の、 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 処理の処理指標となる値を提示した。最後に第 6 章では、本研究で得られた知見をまとめ、さらに今後の検討課題について述べ、結論とした。

参考文献

- 1) IUPAC 編：エンドクリン白書，化学工業日報社，1999。
- 2) 環境庁環境保健部環境安全課監修：環境ホルモン科学白書'99 - 内分泌攪乱化学物質問題に関する国際シンポジウム'98 全内容 - ，公害対策技術同友会，1999。
- 3) 環境庁：内分泌攪乱化学物質問題への環境庁の対応方針について - 環境ホルモン戦略計画 SPEED'98 - ，1998。
- 4) 環境省環境管理局水環境部水環境管理課：平成 12 年度水環境中の内分泌攪乱化学物質（いわゆる環境ホルモン）実態調査結果，2001。
- 5) 環境省：平成 13 年度第 1 回内分泌攪乱化学物質問題検討会，2001。
- 6) 地球環境情報センター：新聞記事データベース ダイオキシンと環境ホルモン，株式会社メディア・インターフェイス，1998。
- 7) Glaze, W. H., Kang, J. W. and Chapin, D. H.: The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation, *Ozone Sci. Eng.*, **9**, pp.335-352, 1987.
- 8) 宍田健一：オゾン/過酸化水素処理法による廃水処理システムの開発に関する研究，京都大学大学院工学研究科博士論文，2002。
- 9) Wenzel, A., Gahr, A. and Niessner, R.: TOC-removal and degradation of pollutants in leachate using a thin-film photoreactor, *Water Res.*, **33**(4), pp.937-946, 1999.
- 10) Sedlak, D. L. and Andren, A. W.: Aqueous-phase oxidation of polychlorinated biphenyls by hydroxyl radicals, *Environ. Sci. Technol.*, **25**, pp.1419-1427, 1991.
- 11) Masten, S. J. and Davies, S. H. R.: The use of ozonation to degrade organic contaminants in wastewaters, *Environ. Sci. Technol.*, **28**, pp.181A-185A, 1994.

第 2 章 オゾン処理およびオゾン/過酸化水素処理の特性

2-1 はじめに

オゾン処理およびオゾン/過酸化水素 (O_3/H_2O_2) 処理の反応には数多くのラジカルや活性酸素が関与しているため、反応系は非常に複雑である。したがって、効果的に処理目的を達成するためには反応系に対する理解が必要となる。本章では、まず、2-2 においてオゾン処理および O_3/H_2O_2 処理の反応機構とその処理特性について概観した。これら 2 つの処理系では、処理対象物質 (以下、ターゲット物質) の分解はオゾンあるいはヒドロキシルラジカル ($HO\cdot$) によって行われている。環境水中ではターゲット物質に比べて高濃度の共存物質が常に存在し、ターゲット物質と共存物質は酸化剤 (オゾン、 $HO\cdot$) との反応に対して競合関係にある。そのため、ターゲット物質や共存物質がオゾン、 $HO\cdot$ とどの程度の反応速度定数を有しているか把握しておくことも重要である。2-3 では内分泌攪乱化学物質 (環境ホルモン) として疑われている物質のオゾンおよび $HO\cdot$ との反応速度定数について既存の研究を基に整理し、その大きさを明らかにした。続く 2-4 では共存物質のオゾンおよび $HO\cdot$ との反応速度定数について文献考察を行った。共存物質は比較的高濃度で存在しているため、酸化剤との反応以外にもラジカル連鎖反応に影響を与えていることが知られている。共存物質のラジカル連鎖反応との係わり合いについてもまとめた。

2-2 オゾン処理およびオゾン/過酸化水素処理の反応機構

2-2-1 オゾン処理

純水中でのオゾンの自己分解に伴うラジカル連鎖反応機構を図 2-1 に示す^{1,2)}。この反応モデルは提案者の名前 (Hoigné、Staelin および Bühler) の頭文字から HSB モデルと言われている³⁾。HSB モデルは数多くの素反応から成り立っており、その反応速度定数の多くは実測に基づいている。ラジカル連鎖反応はオゾンと水酸化物イオン (OH^-) との反応によって開始され (反応速度定数 ; $70 M^{-1}s^{-1}$)、両者の反応によりヒドロペルオキシラジカル ($HO_2\cdot$) とスーパーオキサイドアニオン (O_2^-) が一つずつ生成される。生成された $HO_2\cdot$ と O_2^- は酸塩基平衡の関係にある ($pK_a=4.8$)。 O_2^- はオゾンと反応し O_3^- が生成される。 O_3^- は $HO_3\cdot$ へと変わり、最終的に $HO_3\cdot$ が $HO\cdot$ へと変わる。一連の反応の結果、

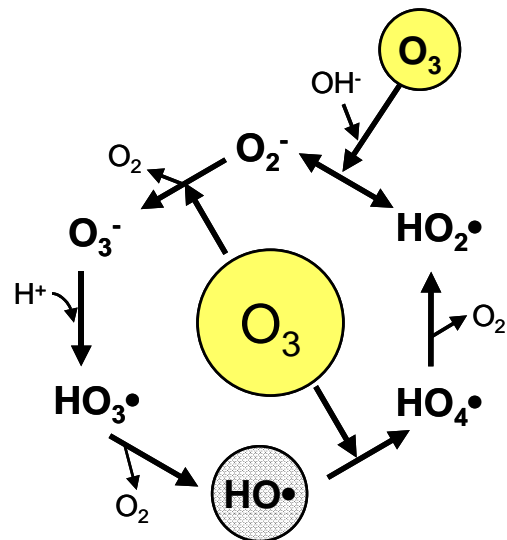


図 2-1 純水中でのオゾンの反応機構^{1,2)}

化学量論的には 3 モルのオゾンから 2 モルの HO \cdot が生成される (式 (2-1))。



生成された HO \cdot はさらに他のラジカル種と反応することでラジカル連鎖反応を繰り返していく。ところで、HO \cdot は O $_3$ とも反応する。HSB モデルでは両者の反応により HO $_4\cdot$ が生成され、HO $_4\cdot$ が HO $_2\cdot$ へと変わるとしている。しかし、HO $_4\cdot$ の生成反応および HO $_2\cdot$ への変換反応が HSB モデルに組み込まれた理由は、HO $_4\cdot$ が実測されたわけではなく、HO $_4\cdot$ の存在を仮定することでコンピューターシミュレーションが実験結果とより一致したためである。HO $_4\cdot$ の存在を仮定しない場合には、HO \cdot とオゾンとの反応の結果 HO $_2\cdot$ が直接生成するとされている。

このように、オゾン分解に始まるラジカル連鎖反応には HO \cdot 以外にも多くのラジカルが関与している。これらのラジカルのうち HO \cdot の酸化力が最も強く、有機物の分解に対する酸化剤として反応に直接関与しているラジカルは HO \cdot であると言われている。ただし、有機物質によってはオゾン分子そのものとも反応することから、結局のところ、オゾン処理過程における有機物分解はオゾン分子によるものと HO \cdot によるものの 2 経路によって行われている。

オゾン分子と有機物との反応は選択性が高く、芳香環にフェノール系水酸基等の求電子性の官能基が置換した物質、多環式芳香族炭化水素類 (polycyclic aromatic hydrocarbons; PAHs)、その他不飽和結合を有する物質と速やかに反応する⁴⁾。一方、HO \cdot と有機物との反応の場合、HO \cdot の高い酸化力のため (オゾン、HO \cdot の酸化還元電位はそれぞれ 2.07 および 2.85 eV)⁵⁾、不飽和結合を有する物質だけでなく飽和結合のみを有している物質とも反応する。このとき、不飽和結合を有する物質との反応では HO \cdot の付加反応が、不飽和結合を有する物質との反応では C-H 結合に対する水素引き抜き反応が主に行われている⁴⁾。有機物とオゾンとの反応速度定数は非常に幅が広く、反応性が高い物質については $10^3 \sim 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ の範囲にあり、反応性が低い物質については $10^{-1} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 以下の場合もある⁴⁾。一方、有機物と HO \cdot との反応速度定数の範囲は $10^6 \sim 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ と 4 桁ほどの幅があるが、シュウ酸や酢酸等の一部の低分子化合物を除く多くの物質の場合 $10^9 \sim 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ の範囲であることから、HO \cdot の反応は比較的反応の選択性が低く、有機物の多くは HO \cdot と拡散律速に近い速度で反応していると言える^{4,6)}。

2-2-2 オゾン/過酸化水素処理

2-2-2-1 促進酸化処理

促進酸化処理 (Advanced Oxidation Processes; AOPs) とはオゾン、紫外線 (Ultraviolet; UV)、H $_2$ O $_2$ 、電子ビーム等の組み合わせにより HO \cdot を生成させ、その酸化力により水中の有機物質を酸化分解する物理化学的水処理法の総称である⁷⁾。2-2-1 で述べたようにオゾンの反応経路には、オゾン分子による直接反応とオゾンの分解後に開始されるラジカル連鎖反応の過程で生成する HO \cdot による反応の 2 経路がある。したがって、

AOPs 中でもオゾンを用いた AOPs とは、オゾンの直接反応よりもラジカル連鎖反応を高める条件を作り出すことで HO・の生成を増加させ、ターゲット物質の分解速度を高める処理法であると言える。オゾンの分解を促進させる方法として、高 pH におけるオゾン処理、H₂O₂ の添加 (O₃/H₂O₂ 処理)、UV の照射 (O₃/UV 処理) などがある。

2-2-2-2 オゾン/過酸化水素処理

O₃/H₂O₂ 処理とは、H₂O₂ の添加によりオゾンの HO・ への変換を促進させる処理法である。O₃/H₂O₂ 処理におけるラジカル連鎖反応はオゾンと OH⁻ との反応ではなくオゾンと H₂O₂ の共役塩基である HO₂⁻ との反応によって開始され⁸⁾、その後の連鎖反応の過程で HO・ が生成される。図 2-2 に O₃/H₂O₂ 処理におけるラジカル連鎖反応機構を示す。ラジカル連鎖反応において、化学量論的には 2 モルのオゾンと 1 モルの H₂O₂ から 2 モルの HO・ が生成される(式(2-2))。

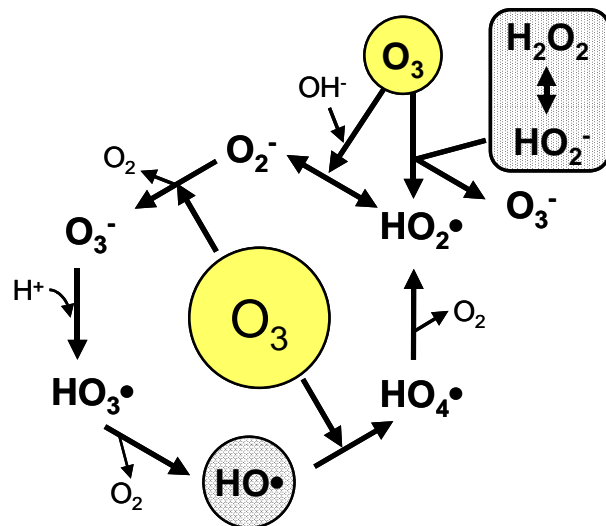


図 2-2 O₃/H₂O₂ 処理の反応機構



H₂O₂ は弱酸であるため (pKa=11.6)、実環境水の pH 範囲における H₂O₂ の解離率は低い、オゾンと HO₂⁻ との反応速度定数は 2.8x10⁶ M⁻¹s⁻¹ と非常に速い⁸⁾。このため、H₂O₂/HO₂⁻ は 0.1 μM 存在することですでにラジカル連鎖反応の開始剤として OH⁻ と同程度の役割を担う⁸⁾。

次に、O₃/H₂O₂ 処理の持つ 2 つの特徴について説明する。

(1) pH 依存性

O₃/H₂O₂ 処理の反応は H₂O₂ の共役塩基である HO₂⁻ によって開始される。つまり、H₂O₂ の解離が進む高 pH の方が H₂O₂ のラジカル連鎖反応の開始剤としての効果は高い。ところで、ラジカル捕捉剤として重炭酸イオン (HCO₃⁻) や炭酸イオン (CO₃²⁻) が知られている。HCO₃⁻/CO₃²⁻ のラジカル捕捉剤としての影響はイオンの状態によって異なり、HCO₃⁻ より CO₃²⁻ の方が 100 倍程度大きい⁶⁾。このため、pH が高すぎると CO₃²⁻ が卓越し、処理効率は低下する。Paillard ら⁹⁾ は、O₃/H₂O₂ 処理の有効な pH 領域は 6.5 ~ 8.0 であると報告している。

(2) 最適過酸化水素添加量

H₂O₂ はオゾンと反応してラジカル連鎖反応を開始させるが、式(2-3)および式(2-4)⁶⁾に示すように H₂O₂/HO₂⁻は HO[•]とも反応するため、過剰に添加された H₂O₂ はラジカル開始剤としてよりもラジカル捕捉剤として作用する。すなわち、H₂O₂ 添加量には処理効率を最大にする最適値が存在すると言われている⁹⁻¹¹⁾。浄水処理において H₂O₂ 注入率とオゾン注入率との比は 0.3 ~ 0.4 wt/wt が望ましいと言われているが⁴⁾、最適 H₂O₂ 添加量は対象水質および処理目的によって大きく異なる。



2-3 環境ホルモンとして疑いのある物質とオゾンおよびヒドロキシルラジカルとの反応性

オゾンおよび HO[•]との反応速度定数はそれぞれ 250 および 1,500 もの物質について求められている。そのため、表 2-1 に示すとおり環境ホルモンとして疑われている物質¹²⁾のうちの幾つかの物質については、オゾンや HO[•]との反応速度定数が既に報告されている^{6,13-20)}。

表中、フェノール系水酸基を有するクロロフェノール類や PAHs の一種であるベンゾ(a)ピレンは、オゾンとの反応速度定数が高いためオゾンによって速やかに分解できる。また、オゾンとの反応性が低い物質についても、リンデンや 1,2-ジブromo-3-クロロプロパン等幾つかの物質を除いて HO[•]との反応速度定数は 10⁹ M⁻¹s⁻¹ 以上である。したがって、環境ホルモン作用を有すると疑われている物質のうち反応速度定数が測定されている物質についてはオゾンあるいは HO[•]によって充分分解可能であると考えられる。一方、反応速度定数についての報告が無い物質についても、幾つかの物質については表 2-1 に示しているように構造が類似した物質や同じ官能基を有する物質の反応速度定数から推測するとオゾンあるいは HO[•]によって分解できると推測される。

以上、反応速度定数に関する考察からオゾン処理や AOPs は環境ホルモン様物質の対策として有効であることが確認された。しかし、表 2-1 を観ると有機塩素化合物や農薬類に関しては比較的多くの測定結果があるが、工業用化学物質については少ない。さらに、17β-エストラジオールやエストロン等の天然エストロジェン、17α-エチニルエストラジオール等の合成エストロジェンについての情報はほとんど存在していない。環境水へのこれらの負荷の大きさ・多さを考慮すると、特に工業用化学物質や天然・合成エストロジェンについて早急に検討する必要があると考えられる。

2-4 オゾン処理、促進酸化処理に及ぼす共存物質の影響

環境水中には、微量に存在するターゲット物質以外に無機物質および有機物質が常に共存する。これら共存物質自身もオゾンや HO[•]等の酸化剤と反応するため、実処理過程においては酸化剤に対してターゲット物質と共存物質とは競合関係にある。本節では共存

表 2-1 環境ホルモンとしての疑いのある物質のオゾン、HO・との反応速度定数^{6,13-20)}

化合物名	分子式	k_{O_3} ($M^{-1}s^{-1}$) ^a	文献	k_{HO} ($M^{-1}s^{-1}$) ^b	文献
非意図的生成物・難燃剤・絶縁材					
ポリ塩化ビフェニル(PCBs)	$C_{12}H_xCl_{(10-x)}$	<0.05(2,3,3',5,6-) <0.9(2,2',4,4',5,5'-)	13) 13)	4.3 ~ 8.0x10 ^{9c}	16)
ポリ塩化ジベンゾダイオキシン(PCDDs)	$C_{12}H_xCl_{(8-x)}O_2$	-		4x10 ⁹ (2,3,7,8-) ^d	17)
ベンゾ(a)ピレン	$C_{20}H_{12}$	5.3x10 ⁴ 6x10 ³	14) 15)	1x10 ^{10d}	17)
農薬(殺虫剤、除草剤等)					
(A)有機塩素系殺虫剤					
エンドリン	$C_{12}H_8Cl_6O$	<0.02	13)	9.2x10 ⁸ 1.1x10 ⁹	17) 17)
クロルデン ^e	$C_{10}H_6Cl_8$	<0.04 ~ >300	13)	(6 ~ 170)x10 ⁸	17)
トキサフェン	$C_{10}H_8Cl_x$	<1.3	13)	1.2x10 ⁸	17)
メキシクロル	$C_{16}H_{15}Cl_3O_2$	2.7x10	13)	2x10 ^{10d}	17)
リンデン	$C_6H_6Cl_6$	<0.04	13)	5.8x10 ⁸ 9.2x10 ⁸	17) 17)
(B)カーバメイト系殺虫剤					
アルディカーブ	$C_7H_{14}N_2O_2S$	4.4x10 ⁴ (pH2.1) 4.3x10 ⁵ (pH7.0)	13) 13)	8.1x10 ⁹	17)
カルバリル	$C_{12}H_{11}NO_2$	-		3.4x10 ⁹	18)
(C)トリアジン系農薬					
アトラジン	$C_8H_{14}ClN_5$	6	13)	2.6x10 ⁹	17)
シマジン	$C_7H_{12}ClN_5$	4.8	13)	2.8x10 ⁹	17)
(D)フェノキシ系除草剤					
2,4-ジクロロフェノキシ酢酸(2,4-D)	$C_8H_6Cl_2O_3$	1.0 ~ 2.3	13)	4x10 ^{9d} 2.3x10 ⁹	17) 19)
2,4,5-トリクロロフェノキシ酢酸(2,4,5-T) (2,4,5-TPの値)	$C_8H_5Cl_3O_3$	8.9	13)	5x10 ^{9d}	17)
(E)その他					
アラクロール	$C_{14}H_{20}ClNO_2$	3.8	13)	7x10 ^{9d}	17)
1,2-ジブロモ-3-クロロプロパン	$C_3H_5Br_2Cl$	0.025	13)	3.2x10 ⁸ 4.2x10 ⁸	17) 17)
2,4-ジクロロフェノール	$C_6H_4Cl_2O$	<1.5x10 ³ (非解離型) ~ 8x10 ⁹ (解離型) 1.1x10 ⁹ (pH7.0) ^f	15) 15)	7.2x10 ⁹ (4-クロロフェノールの値)	6)
ペンタクロロフェノール	C_6HCl_5O	>3x10 ⁵ (非解離型)	15)	4x10 ^{9d}	17)
工業用化学物質					
(A)プラスチック可塑剤					
フタル酸ジエチル	$C_{12}H_{14}O_4$	0.2	13)	4x10 ^{9d}	17)
アジピン酸ジエチルヘキシル (アジピン酸モノエチルエステルの値)	$C_{22}H_{42}O_4$	0.003 (非解離、解離型で同じ値)	13)	3.0x10 ⁹	17)
(B)その他					
スチレンダイマー、スチレントリマー ^g (スチレンの値)	$C_{16}H_{14}$ (2量体) $C_{24}H_{20}$ (3量体)	~ 3x10 ⁵	15)	6.0x10 ⁹	6)
ベンゾフェノン	$C_{13}H_{10}O$	-		9.0x10 ⁹	6)
アルキルフェノール類 (フェノールの値)		<1.3x10 ³ (非解離型) 1.4x10 ⁹ (解離型) 1.8x10 ⁶ (pH7.0) ^f	15) 15)	6.6x10 ⁹ (非解離型) 1.4x10 ¹⁰ (非解離型)	6) 6)

a: オゾンとの反応速度定数、b: HO・との反応速度定数、c: 塩素数2~5、d: 構造活性相関からの推定値、

e: クロルデンは混合物、f: pH7.0における見かけの反応速度定数(2,4-ジクロロフェノールのpKa=7.8、フェノールのpKa=9.9)²⁰⁾、

g: スチレンダイマー、トリマーは技術的に評価が現実的でないという理由で、その後リストから除外

物質として代表的な $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ と溶存有機物 (Dissolved Organic Matter; DOM) の影響について文献考察を行う。

2-4-1 重炭酸イオンおよび炭酸イオン

$\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ は他の物質に比べて $\text{HO}\cdot$ との反応速度定数は低いが (HCO_3^- および CO_3^{2-} の $\text{HO}\cdot$ との反応速度定数はそれぞれ 8.5×10^6 および $3.9 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$)⁶⁾、実環境水中で $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ は比較的高濃度 (数 mM) で存在しているため、 $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ の $\text{HO}\cdot$ 捕捉剤としての影響は無視できない。 $\text{HO}\cdot$ との反応速度定数は HCO_3^- より CO_3^{2-} の方が大きいため、 $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ の $\text{HO}\cdot$ 捕捉剤としての影響は高 pH においてより大きくなる。また、 $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ はオゾンとの反応性は非常に低いため、オゾンとの直接反応への影響はほとんどないと考えられる (HCO_3^- および CO_3^{2-} のオゾンとの反応速度定数はそれぞれ $\ll 1 \times 10^{-2}$ 、 $< 1 \times 10^{-1} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$)¹⁵⁾。

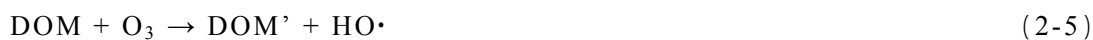
$\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ と $\text{HO}\cdot$ との反応の結果、炭酸ラジカル ($\text{HCO}_3\cdot/\text{CO}_3\cdot^-$ 、 $\text{p}K_a=9.6$)³⁾ が生成される。 $\text{HCO}_3\cdot/\text{CO}_3\cdot^-$ は $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HO}_2^-$ と反応するため、 $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ が主要な $\text{HO}\cdot$ 捕捉剤である場合には $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HO}_2^-$ の減少速度が速くなることが知られている¹⁰⁾。また、有機物によっては $\text{HCO}_3\cdot/\text{CO}_3\cdot^-$ との反応性が比較的高い物質もあり⁴⁾、 $\text{HCO}_3\cdot/\text{CO}_3\cdot^-$ 濃度が高い場合には $\text{HCO}_3\cdot/\text{CO}_3\cdot^-$ は酸化剤としても種々の反応に関与すると推測される。

2-4-2 溶存有機物質

DOM の共存はターゲット物質分解に対して阻害影響を及ぼすだけでなく、ラジカル連鎖反応に対しても影響を及ぼしていると言われている¹⁾。DOM が酸化剤とどの程度の反応性を有しているのか、また、ラジカル連鎖反応にどのように関係しているのかについて、オゾンとの反応と $\text{HO}\cdot$ との反応に分けて整理した。

(1) オゾンとの反応

DOM とオゾンとの反応には、 $\text{HO}\cdot$ を生成する反応 (あるいは、 $\text{HO}\cdot$ の生成に関与するラジカル種を生成する反応) と $\text{HO}\cdot$ を生成しない反応の 2 つがあると言われている (式 (2-5) および式 (2-6))¹⁾。今のところは、DOM とオゾンとの反応において $\text{HO}\cdot$ が生成される割合がどの程度であるかは明らかとなっていない。



DOM とオゾンとの反応は非常に速やかな反応と、その後続く比較的緩やかな反応の 2 段階がある²¹⁾。表 2-2 に緩やかな反応段階におけるオゾンの減少速度から求めた DOM とオゾンとの見かけの反応速度定数 (溶存有機炭素 (Dissolved Organic Carbon; DOC) 1 mgCL^{-1} 当たりで表記 ($k_{\text{O}_3, \text{DOM}} \text{ LmgC}^{-1}\text{s}^{-1}$)) をまとめた^{22,23)}。 $k_{\text{O}_3, \text{DOM}}$ は DOM の種類だけでなく反応条件 (pH、温度等) による影響を受けるが、表 2-2 から $k_{\text{O}_3, \text{DOM}}$ は $10^{-4} \sim 10^{-1}$

$\text{LmgC}^{-1}\text{s}^{-1}$ の範囲にあると考えられる。また、 $k_{O_3,DOM}$ は初期オゾン濃度にも依存すると考えられるが、これまでの研究ではオゾン濃度の影響についてはほとんど検討されていない。

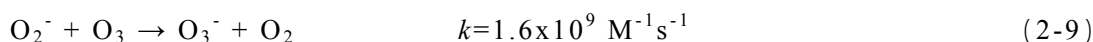
表 2-2 DOM とオゾンとの反応速度定数^{22,23)}

対象水	pH	温度 (°C)	オゾン濃度 (mgL^{-1})	DOC (mgCL^{-1})	$\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ (mM)	$k_{O_3,DOM}$ ($\text{LmgC}^{-1}\text{s}^{-1}$)	文献
11種のDOM ^a	7	20	2	2	2.5	$2.1 \times 10^{-4} \sim 4.1 \times 10^{-2}$	22)
12種のDOM	8	15	1	1~3.2	1.6~6.7	$3.0 \times 10^{-4} \sim 4.7 \times 10^{-3}$	23)

a:DOMのうちの疎水性酸あるいは親水性酸画分(Suwannee河のフミン酸とフルボ酸を含む)

(2) ヒドロキシルラジカルとの反応

DOMと $\text{HO}\cdot$ との反応には、ラジカル連鎖反応を促進する O_2^- を生成する反応と生成しない反応の2経路があると報告されている(式(2-7)および式(2-8))^{1,22)}。式(2-9)に示すように O_2^- とオゾンとの反応速度定数は非常に速く、しかも両者の反応により $\text{HO}\cdot$ の前駆物質である $\text{HO}_3\cdot/\text{O}_3^-$ が生成されるため、DOMと $\text{HO}\cdot$ との反応において O_2^- を生成する反応の割合が高い場合にはオゾンの $\text{HO}\cdot$ への変換は促進される⁶⁾。Elovitzら²²⁾はDOMの一成分である疎水性酸およびDOMの全成分を用いた実験から、DOMと $\text{HO}\cdot$ との反応においてラジカル反応を促進する経路は全体の20~40%であったと報告している。



$\text{HO}\cdot$ とDOMとの反応速度定数は、DOMとオゾンとの反応速度定数の場合と同様にDOC 1 mgCL^{-1} 当たりで表現されることが多い。 $\text{HO}\cdot$ の生成方法には γ 線照射、オゾン処理、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 等様々な方法が用いられている。表 2-3 にDOMと $\text{HO}\cdot$ との反応速度定数($k_{HO,DOM}$ $\text{LmgC}^{-1}\text{s}^{-1}$)についての既存の研究結果を示す^{22,24-28)}。これより、 $k_{HO,DOM}$ のオーダーは 10^4 $\text{LmgC}^{-1}\text{s}^{-1}$ であり、 $k_{O_3,DOM}$ より狭い範囲にあると考えられる。

文献考察から、環境ホルモン作用を有すると疑われている物質のうち、工業用化学物質や天然・合成エストロゲンについて、それらのオゾンおよび $\text{HO}\cdot$ との反応速度定数を求めていく必要があることがわかった。また、DOMについてはDOMのオゾンおよび $\text{HO}\cdot$ に対する反応速度定数の測定は幾つか行われてはいるが、これらの研究は国外の天然のDOMを対象にしているため、国内における天然のDOMや下水二次処理水等の排水中のDOMについても注目すべきである。このとき、DOMのオゾンとの反応速度定数の場合、現在までのところ初期の速やかな反応についてはほとんど報告がないため、初期反応におけるDOMとオゾンとの反応速度定数についても求めていくことが望ましい。また、DOMのオゾン処理

および AOPs の反応系への影響を理解するためには、DOM の酸化剤との反応だけでなく、その際の HO \cdot や O $_2^-$ が生成される割合についても考慮する必要がある。

表 2-3 DOM と HO \cdot との反応速度定数^{22,24-29)}

対象水	HO \cdot の生成方法	DOC (mgCL $^{-1}$)	$k_{HO,DOM} \times 10^4$ (LmgC $^{-1}$ s $^{-1}$)	文献
11種のDOM ^a	γ 線照射	2	1.3 \pm 0.07	22)
2種のDOM	γ 線照射	2	1.9, 2.6	22)
SRHA ^b , SRFA ^c	γ 線照射	5	1.9, 2.7	24)
15種のHOA ^a とSRFA ^c	オゾン処理	3	3.0 \pm 0.4	25)
SRHA ^b , SRFA ^c	オゾン処理	3	6.8, 3.1	25)
10種のDOM	オゾン処理	1.4 ~ 14.1	3.8 \pm 2.1	26)
DOM	オゾン処理	6	2.5 ^d	27)
フミン酸(Fluka製)	H $_2$ O $_2$ /UV	1.8	1.6	28)
5種のDOM	UV/NO $_3^-$ ^e	2.4 ~ 7.5	2.3 \pm 0.77	29)

a:DOMのうちの疎水性酸あるいは親水性酸画分(Suwannee河のフミン酸とフルボ酸を含む)

b:Suwannee河のフミン酸、c:Suwannee河のフルボ酸、d:28種のDOMの平均値

e:硝酸イオン共存下でのUV照射(UVの波長は280 nm以上)

参考文献

- 12) Staehelin, J. and Hoigné, J.: Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions, *Environ. Sci. Technol.*, **19**, pp.1206-1213, 1985.
- 13) Staehelin, J., Bühler, R. E. and Hoigné, J.: Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis 2. OH and HO $_4$ as chain intermediates, *J. Phys. Chem.*, **88**, pp.5999-6004, 1984.
- 14) Westerhoff, P., Song, R., Amy, G. and Minear, R.: Application of ozone decomposition models, *Ozone Sci. Eng.*, **19**, pp.57-73, 1997.
- 15) Hoigné, J.: Chemistry of aqueous ozone and transformation of pollutants by ozonation and advanced oxidation processes, *The Hand Book of Environmental Chemistry Vol. 5 Part C Quality and Treatment of Drinking Water II* (ed. by Hrubec, J.), 1998.
- 16) 宗宮功編著:オゾン利用水処理技術, 公害対策技術同友会, p.8, 1989.
- 17) Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Helman, W. P. and Ross, A. B.: Critical review of rate constants for reactions hydrated electrons, hydrogen atoms, and hydroxyl radicals (HO/O \cdot) in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17**, pp.513-886, 1988.
- 18) Glaze, W. H., Kang, J. W. and Chapin, D. H.: The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation, *Ozone Sci. Eng.*, **9**, pp.335-352, 1987.
- 19) Staehelin, J. and Hoigné, J.: Decomposition of ozone in water: Rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide, *Environ. Sci. Technol.*, **16**, pp.676-681, 1982.
- 20) Paillard, H., Brunt, R. and Doré, M.: Conditions optimales d'application du système oxydant ozone-peroxyde d'hydrogene, *Water Res.*, **22**(1), pp.91-103, 1998.
- 21) 越後信哉, 小坂浩司, 山田春美, 松井三郎, 宍田健一: オゾン/過酸化水素処理に

- おける水質の最適過酸化水素添加量への影響, *水環境学会誌*, **21(7)**, pp.444-449, 1998.
- 22) 穴田健一: オゾン/過酸化水素処理法による廃水処理システムの開発に関する研究, *京都大学大学院工学研究科博士論文*, 2002.
 - 23) 環境庁リスク対策検討会監修: 環境ホルモン外因性内分泌攪乱化学物質問題に関する中間報告書, *株式会社環境新聞社*, 1997.
 - 24) Yao, C. C. D. and Haag, W. R.: Rate constants for direct reactions of ozone with several drinking water contaminants, *Water Res.*, **25(7)**, pp.761-773, 1991.
 - 25) Camel, V. and Bermond, A.: The use of ozone and associated oxidation processes in drinking water treatment, *Water Res.*, **32(11)**, pp.3208-3222, 1998.
 - 26) Neta, P., Huie, R. E. and Ross, A. B.: Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17**, pp.1027-1284, 1998.
 - 27) Sedlak, D. L. and Andren, A. W.: Aqueous-phase oxidation of polychlorinated biphenyls by hydroxyl radicals, *Environ. Sci. Technol.*, **25**, pp.1419-1427, 1991.
 - 28) Haag, W. R. and Yao, C. C. D.: Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants, *Environ. Sci. Technol.*, **26**, pp.1005-1013, 1992.
 - 29) Mabury, S. A. and Crosby, D. G.: Pesticide reactivity and its relationship to field persistence, *J. Agric. Food Chem.*, **44**, pp.1920-1924, 1996.
 - 30) Armbrust, K. L.: Pesticide hydroxyl radical rate constants: Measurements and estimates of their importance in aquatic environments, *Environ. Toxicol. Chem.*, **19(9)**, pp.2175-2180, 2000.
 - 31) Hoigné, J. and Bader, H.: Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-II dissociating organic compounds, *Water Res.*, **17**, pp.185-194, 1983.
 - 32) Hoigné, J. and Bader, H.: Characterization of water quality criteria for ozonation processes. Part II: Lifetime of ozone added ozone, *Ozone Sci. Eng.*, **16**, pp.121-134, 1994.
 - 33) Elovitz, M. S. and von Gunten, U.: The effect of DNOM properties on the kinetics of ozone decomposition and hydroxyl radical scavenging, *Proc. 14th Ozone World Congress*, MI, pp.95-104, 1999.
 - 34) Elovitz, M. S., von Gunten, U. and Kaiser, H. P.: Hydroxyl radical/ozone ratios during ozonation processes II. The effect of temperature, pH, alkalinity, and DOM properties, *Ozone Sci. Eng.*, **22**, pp.123-150, 2000.
 - 35) Goldstone, J. V., Pullin, M. J., Bertilsson, S. and Voelker, B. M.: Reaction of hydroxyl radical with humic substances: Bleaching, mineralization, and production of bioavailable carbon substances, *Environ. Sci. Technol.*, **36**, pp.364-372, 2002.
 - 36) Westerhoff, P., Aiken, G., Amy, G. and Debroux, J.: Relationships between the structure of natural organic matter and its reactivity towards molecular ozone and hydroxyl radicals, *Water Res.*, **33**, pp.2265-2276, 1999.
 - 37) Haag, W. and Yao, C. C. D.: Ozonation of U.S. drinking water sources: HO• concentration and oxidation-competition values, *Proc. 11th Ozone World Congress*, San Francisco, CA, pp.S-17-119-S-17-126, 1993.
 - 38) Hoigné, J. and Bader, H.: Ozonation of water: "Oxidation-competition values" of different types of waters used in Switzerland, *Ozone Sci. Eng.*, **1**, pp.357-372, 1979.
 - 39) Liao, C. H. and Gurol, M. D.: Chemical oxidation by photolytic decomposition of hydrogen peroxide, *Environ. Sci. Technol.*, **29**, pp.3007-3014, 1995.
 - 40) Brezonik, P. L. and Fulkerson-Brekken, J.: Nitrate-induced photolysis in natural waters: Control on concentrations of hydroxyl radical photo-intermediates by natural scavenging agents, *Environ. Sci. Technol.*, **32**, pp.3004-3010, 1998.

第3章 過酸化水素濃度測定法の比較検討

3-1 はじめに

オゾン/過酸化水素処理 (O_3/H_2O_2 処理) は、 H_2O_2 を添加することでオゾンのヒドロキシルラジカル ($HO\cdot$) への変換速度を速め、 $HO\cdot$ による水中の有機物質分解を促進させる処理法である。オゾン処理および O_3/H_2O_2 処理では多種多様な活性酸素種が反応に参与している。活性酸素種のうち過酸化水素 (H_2O_2) は唯一安定した物質であるため、反応過程における H_2O_2 濃度を測定することによって反応系のラジカル連鎖反応に関する情報を得ることができる。したがって、オゾン処理や促進酸化処理 (Advanced Oxidation Processes; AOPs) に関する研究において H_2O_2 濃度を測定することは不可欠であると言える。

H_2O_2 測定法には幾つもの方法が存在する。代表的な方法としては 2 つに大別できる。一つは、チタン化合物 (シュウ酸チタン、テトラ塩化物チタン等)¹⁻⁴⁾ やコバルトイオン⁵⁾ 等の金属 (あるいは金属化合物) と H_2O_2 とを反応させ、両者の反応の結果生成された錯体の濃度を吸光度により測定することで H_2O_2 濃度を求める方法である。もう一つは、peroxidase を用いる方法である。 H_2O_2 は peroxidase との反応でラジカルを生成する。このラジカルと試薬とを反応させ、新たに生成した物質の濃度を蛍光度あるいは吸光度を用いて測定することで H_2O_2 濃度を求めることができる。Le Lacheur ら⁶⁾ や Benitez ら⁷⁾ は生成したラジカルと反応させる試薬として *N,N*-dimethyl-*p*-phenylenediamine (DPD) を用い、吸光度により H_2O_2 濃度の測定を行った。Schik ら⁸⁾ は試薬として *p*-hydroxyphenylacetic acid (POHPAA) を用い、蛍光度により H_2O_2 濃度を測定した⁸⁻¹¹⁾。peroxidase を用いる測定法は感度が高いため、環境中の H_2O_2 濃度の測定にも適用されている⁸⁻¹³⁾。

本章では、オゾン処理および O_3/H_2O_2 処理を行う前段階として、処理過程で測定することが重要である H_2O_2 の測定方法の比較検討を行い、オゾン処理および AOPs に用いるのに適した H_2O_2 濃度測定方法はどの方法であるかを明確にすることとした。具体的には各測定法の感度および共存物質の影響について検討した。比較した測定方法は銅とネオクプロイン (2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline; DMP) を用いる吸光度法 (DMP 法)¹⁴⁾、シュウ酸チタンを用いる吸光度法、DPD を用いる吸光度法 (DPD 法) および POHPAA を用いる蛍光度法の 4 種である。

3-2 実験方法

3-2-1 実験器具

蛍光度および吸光度はそれぞれ蛍光光度計 (RF-5000、島津製作所製) および分光光度計 (UV-2500、島津製作所製) を用いて測定した。石英セルは、光路長 1 cm のものを使用した。溶存有機炭素 (Dissolved Organic Carbon; DOC) は高感度触媒を用いた TOC 計 (TOC5000-A、島津製作所製) により測定を行った。

3-2-2 試薬および溶液

各測定法に用いた溶液については3-2-3で述べるため、ここでは共通の試薬および溶液についてのみ述べる。本実験に用いた水は全て、水道水を超純水製造装置 (CPW-200、Advantec Toyo製) により精製した水をさらに小型超純水製造装置 (Easypure RF、Barnstead製) で精製した水を用いた。H₂O₂水溶液は、市販の水溶液 (約30wt%、和光純薬製) を所定の濃度となるように超純水を用いて希釈して使用した。この市販の溶液のH₂O₂濃度は波長240 nmにおける吸光度¹³⁾に基づいて決定した。peroxidase (P8375、typeIV) はSigma製を用いた。フミン酸 (Aldrich製) は1.0 gL⁻¹となるように超純水に溶かし、懸濁成分を除去する目的で遠心分離 (1,000 xgで30分間、AvantiTM J-25、Beckman製) を行った後、その上澄み水を用いた。琵琶湖水は孔径0.45 μmのろ紙 (Millipore製) でろ過した後のろ液を使用した。フミン酸と琵琶湖水とで懸濁成分の除去法は異なるが、本章ではいずれの場合も懸濁成分の除去後の溶液中の有機炭素をDOCと表記した。なお、保存溶液は作成後、全て冷暗所 (4°C) に保存した。その他、試薬は特級以上のものを使用した。

3-2-3 各測定法の原理と操作手順

各測定法はできるだけ同一条件下で行うこととしたため、反応容器は常に10 mLのメスフラスコを用いた。10 mLのメスフラスコに加えるサンプル量をV mLとすると、サンプル中のH₂O₂濃度と吸光度との関係は式 (3-1) で表現できる。本実験では超純水にH₂O₂を添加したものをサンプルとして用いているため、超純水のみの場合をブランクとした。

$$[H_2O_2] = \frac{\Delta A}{\epsilon b} \left(\frac{10}{V} \right) \quad (3-1)$$

[H₂O₂] M; サンプル中のH₂O₂濃度

ΔA; 試料とブランクとの吸光度差 (あるいは蛍光度差)

ε (吸光度の場合はM⁻¹cm⁻¹); 検量線の傾き

b cm; 光路長 (本実験では1 cm)

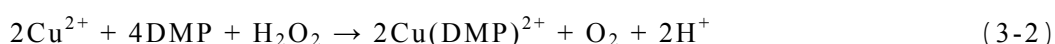
V mL; 試料容量 (通常1~5 mL)

10 mLのメスフラスコ中での各試薬の濃度は参考にした論文のそれと同等になるように調整した。また、実験は室温25±2°Cの蛍光灯下で行った。以下に、各測定法の原理、保存溶液の作成法および操作手順について述べる。

(1) DMP法

測定原理 DMP法はH₂O₂を利用して錯体を形成させる方法の一つである。DMP法の測定原理は銅(II)-DMPの錯体 (Cu(DMP)₂²⁺、Cu(DMP)₂OH⁺、Cu(DMP)²⁺等) をH₂O₂

により還元させることで $\text{Cu}(\text{DMP})_2^+$ を形成させ、反応前後の吸光度の差から H_2O_2 濃度を測定するものである^{14,15)}。測定波長 (454 nm) において $\text{Cu}(\text{DMP})_2^+$ だけでなく銅 (II)-DMP の錯体も吸光を持つが、銅 ()-DMP の錯体が過剰かつ H_2O_2 濃度が比較的低濃度の範囲の場合、両者の吸光度の差と H_2O_2 濃度との間には直線関係が成り立つ。この反応における各物質の化学量論は式 (3-2) のとおりである^{14,15)}。

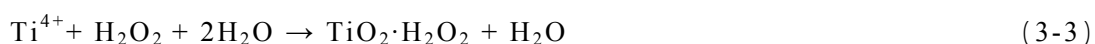


保存溶液 DMPの保存溶液はDMP (Sigma製) 1.0 gを100 mLのエタノールに溶解させることで作成し、保存容器には褐色瓶を用いた。硫酸銅水溶液 (0.01 M) は、硫酸銅五水和物 (和光純薬製) を超純水に溶解させて作成した。リン酸緩衝液 (0.1 M) はリン酸水素二カリウム (K_2HPO_4) およびリン酸二水素ナトリウム (NaH_2PO_4) を用いてpHが7.0となるように作成した。このとき、硫酸 (H_2SO_4) 水溶液 (1.0 N) および水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液 (1.0 N) を用いてpHの微調整を行った。

操作手順 本実験における操作手順はBagaら¹⁴⁾の手順を基にして行った。1.0 gL^{-1} のDMP エタノール溶液および0.01 Mの硫酸銅水溶液をそれぞれ1 mLずつ10 mLのメスフラスコに加え混合させた。次に、0.1 Mリン酸緩衝液 (pH7.0) を1 mL、サンプルをV mL加え、超純水を用いてメスアップし、再び混合させた後、454 nmにおける吸光度を測定した。

(2) シュウ酸チタンを用いる吸光度法

測定原理 チタン化合物を用いる方法は4価のチタン (Ti^{4+}) と H_2O_2 との反応に基づいている。すなわち、 Ti^{4+} と H_2O_2 との反応により生成される錯体を吸光度で測定することで H_2O_2 を定量する方法である。式 (3-3) に Ti^{4+} と H_2O_2 との反応式を示す¹⁶⁾。



保存溶液 本実験では、チタン化合物としてシュウ酸チタンカリウム二水和物 ($\text{K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 和光純薬製) を用いた。シュウ酸チタンの保存溶液は、35.4 gL^{-1} となるように $\text{K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を硫酸水溶液 (5 M) に溶かすことで作成した。

操作手順 操作手順はWagnerらの方法¹⁷⁾にしたがった。シュウ酸チタン硫酸水溶液2 mLとサンプルV mLを10 mLのメスフラスコに加え、超純水を用いてメスアップした後に混合させた。その後、混合溶液の波長385 nmにおける吸光度を測定した。

(3) DPD法

測定原理 DPD法はperoxidaseにより H_2O_2 をラジカルへと変換させ、ラジカルとDPDとの反応の結果生成された新たなラジカル ($\text{DPD}^{\cdot+}$) を吸光度により定量することで H_2O_2 濃度を

測定する方法である(式(3-4))¹³⁾。生成されたDPD^{·+}は共鳴によって安定している。

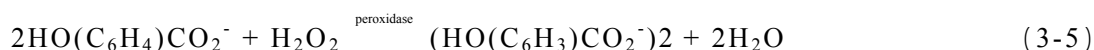


保存溶液 0.1 gの*N,N*-dimethyl-*p*-phenylenediammonium sulfate(和光純薬製)を硫酸水溶液10 mL(0.1 N)に溶かすことでDPD硫酸水溶液を作成した。peroxidase水溶液は1,000 unitを超純水10 mLに溶かした。0.5 Mリン酸緩衝液(pH6.0)は、K₂HPO₄およびNaH₂PO₄を用いて作成した。

操作手順 DPD法はBaderらの方法¹³⁾にしたがった。リン酸緩衝液およびサンプルそれぞれ1 mL、*V* mLを10 mLのメスフラスコに入れ混合させた。次に、DPD硫酸水溶液を100 μL、peroxidase水溶液を20 μL入れた後に超純水によりメスアップした。DPD硫酸水溶液の添加からメスアップまでの作業は速やかにを行い、メスアップ後、溶液を再び混合させた。混合後、常に約1 min経過後に波長551 nmにおける吸光度を測定した。Baderら¹³⁾はサンプル27 mL、リン酸緩衝液3 mLに対し、DPD硫酸水溶液50 μLおよびperoxidase水溶液50 μLを加えている¹³⁾(保存水溶液中のDPDおよびperoxidaseの濃度は本実験と同じ)。つまり、本実験における10 mLのメスフラスコ中のDPD、peroxidaseの濃度はBaderら¹³⁾のそれに比較して高い濃度である。

(4) POHPAAを用いる蛍光度法

測定原理 POHPAAを用いる蛍光度法は、DPD法と同様にperoxidaseを用いてH₂O₂を分解する方法である。H₂O₂の分解により生成されたラジカルとPOHPAAとが反応することで新たなラジカルが生成され、新たに生成されたラジカル同士が反応して二量体を作る(式(3-5))。この二量体は蛍光を発するため蛍光度を測定することでH₂O₂濃度が求められる。



保存溶液 0.06 gのPOHPAA(Sigma製)および3.6 gのフタル酸水素カリウム(Sigma製)を超純水に溶かした水溶液にNaOH水溶液(1.0 N)を加えてpHを5.5に調整し、さらに400 unitのperoxidaseを加え、超純水を用いて50 mLとしたものをPOHPAAの保存水溶液とした。緩衝液は3.6 gのフタル酸水素カリウム(Sigma製)を50 mLの超純水に溶かすことで作成した。緩衝液のpHはNaOH水溶液(1.0 N)を用いてpH5.5に調整した。Weinbergら¹¹⁾はサンプル中の金属の共存影響を防ぐために、緩衝液中にethylenediaminetetraacetic acid(EDTA)を加えたが、本実験ではサンプル作成に際し、実環境水を用いていないためEDTAの添加は行わなかった。

操作手順 操作手順はWeinbergらの方法¹¹⁾を基にした。まず、10 mLのメスフラスコにサンプル*V* mL、フタル酸緩衝液1 mLおよびPOHPAA水溶液1 mLを加えた後に混合させ5

min静置させた。混合溶液に0.4 NのNaOH水溶液を1 mL加え、超純水により10 mLにメスアップさせた後に再び混合させた。混合後、さらに1 min静置させた後に混合溶液の蛍光強度(励起波長;320 nm、蛍光波長;400 nm)を測定した。Weinbergら¹¹⁾はサンプル中に遊離塩素が共存する場合を想定し、サンプルとPOHPAA水溶液とを混合させる前に、サンプルにglycine水溶液を加えた。しかし、本実験は超純水中で行うためglycine水溶液は用いなかった。同様の理由で、有機過酸化物とH₂O₂を区別するためにWeinbergら¹¹⁾が使用したcatalaseも本実験では用いなかった。

3-3 実験結果および考察

3-3-1 各測定法の感度比較

表4-1に超純水中における4種の測定法に対して得られた検出限界および検量線の傾き(モル吸光係数)を示す。表中、各方法がそれぞれ適用可能な試料水中のH₂O₂の濃度範囲は10 mLのメスフラスコ中で2~10倍希釈されると仮定して計算してある。なお、これ以降議論するH₂O₂濃度範囲は、10 mLのメスフラスコ中での値である。

表 3-1 4種のH₂O₂濃度測定法の感度比較

	10 mLメスフラスコ 中のH ₂ O ₂ 濃度(μM)	サンプル中の H ₂ O ₂ 濃度(μM) ^a	検出限界 (μM)	モル吸光係数 ε(M ⁻¹ cm ⁻¹)	吸光度 (1 cmセル) ^c
DMP法 n=8	1.0~50	2.0~500	0.8	14,300±200 ^b	0.01~0.7
シュウ酸チタンを用いる吸光度法 n=7	20~1,200	40~12,000	29	940±100 ^b	0.01~1
DPD法 n=5	0.2~25	0.4~250	0.77	20,900±900 ^b	0.01~0.5
蛍光度 n=7	0.1~6	0.2~60	0.16	-	-

a: サンプル中のH₂O₂は、10 mLのメスフラスコ中で2~5倍希釈されると仮定

b: 95%信頼区間

c: 吸光度はブランクに対して標準化

(1) DMP法

DMP法はH₂O₂濃度範囲1~50 μM(吸光度=0.01~0.07)で検討した結果、検量線の傾きは14,300±200 M⁻¹cm⁻¹であった。Bagaら¹⁴⁾は、H₂O₂濃度範囲1~120 μM(吸光度=0.01~1.8、光路長1 cmのセル使用)で検討した場合、検量線の傾きは15,000 M⁻¹cm⁻¹であったことを報告している。DMP法のブランクは黄緑色でブランクの吸光度は0.08であった。H₂O₂濃度がμM以下の場合にはブランクと試料の間の吸光度差は認められず、検出限界は0.80 μMであった。したがって、DMP法は試料中のH₂O₂濃度が十数 μM以上の場合に適していると考えられる。この濃度範囲は、AOPsに用いる場合、つまり、H₂O₂を添加し、その濃度を測定する場合には適切であるといえる。さらに、DMP法は蛍光灯下でもその吸

光度の退色に関する時間依存性は小さく(図3-1)、DMP試薬はエタノールに対して非常に溶解しやすいため試料の準備も容易である。本実験ではpH7.0のリン酸緩衝液を用いたがpH5~9の範囲で有効であると報告されている¹⁴⁾。

DMP法については、購入したDMP試薬の試薬会社の違いによる影響についても検討した。上述したとおり、通常、DMP試薬のブランクは黄緑色であり、H₂O₂が共在する場合に黄土色を呈する。しかし、市販のDMP試薬の中にはブランク自身も黄土色を呈し454 nmにおける吸光度も高い値を示したものもあった(例:0.40以上)。このため、高いバックグラウンドを避けるためには使用に先立ってDMP試薬はそのブランク値を確認する必要があることがわかった。

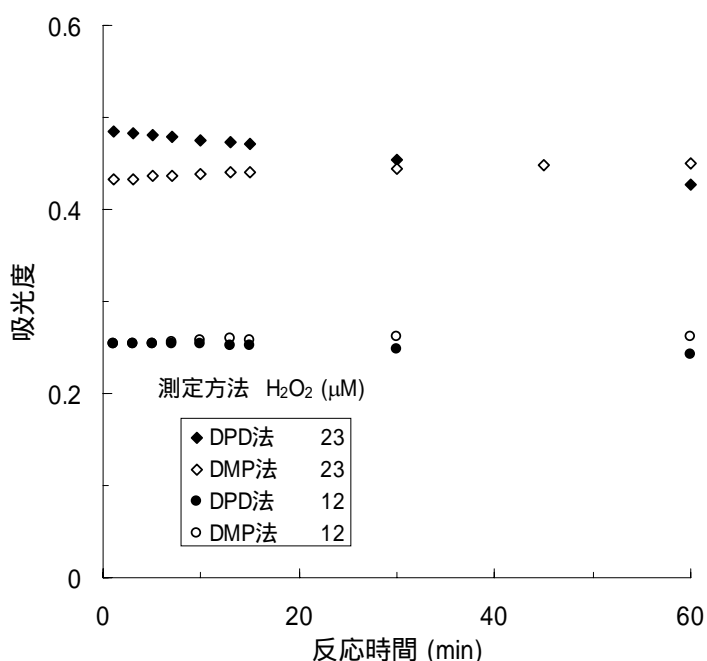


図 3-1 DMP 法および DPD 法における反応時間の影響

(2) シュウ酸チタンを用いる吸光度法

シュウ酸チタンによる方法の検出限界は29 μMで、検量線の傾きは $940 \pm 100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (95%信頼区間)であった。Wagnerらの報告¹⁷⁾における検量線の傾きは $1,005 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であったことから、本実験と非常に近い値であることが確認された。また、100 μMのH₂O₂における吸光度は約0.08であった。吸光度の値として0.1以上が望ましいと考えると、シュウ酸チタンを用いる方法の適切なH₂O₂濃度範囲は 10^2 μM オーダー以上であることが明らかとなった。

(3) DPD法

DPD法は、H₂O₂濃度が0.2~25 μM(吸光度; 0.01~0.5)の範囲で検討したところ、検

出限界は0.77 μM 、検量線の傾きは $20,900 \pm 900 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ であった。Baderら¹³⁾は、DPD法の検出限界は0.06 μM (光路長10 cmのセル使用)で検量線の傾きは $21,000 \pm 500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ であったと述べている。すなわち、本実験の結果とBaderらの実験結果とが一致することが確認された。ところで、DPD法については最初、 H_2O_2 濃度が0.2~50 μM の範囲について検討を行った。しかし、 H_2O_2 濃度が35 μM 以上になると検量線の直線性が徐々に失われた。さらに、 H_2O_2 濃度が高くなるのに伴い吸光度の退色速度が増加した(図3-1参照)。したがって、DPD法による H_2O_2 濃度の測定範囲は0.2~25 μM 程度が適切であると考えられた。

(4) POHPAAを用いる蛍光度法

蛍光度法は比較した4種の方法の内、最も感度が良好で検出限界は0.16 μM であった。しかし、高感度のため促進酸化処理に用いる濃度範囲では希釈度を大きくする必要がありと考えられる。つまり、蛍光度を用いる方法は、AOPsに用いる濃度より低濃度の H_2O_2 を測定する場合に適していると言える(例えば、数 μM 以下)。また、蛍光度法は5分間の反応時間を必要とし反応の前後にpHを調整する必要がある。そのため、手作業で行う場合には、他の方法に比較して若干の手間を必要とする。この方法はしばしば自動装置を用いて行われている^{8,9,12)}。

以上の結果より、感度、適用濃度範囲および測定の簡便さの面から判断すると、 $10 \sim 10^3 \mu\text{M}$ オーダーの H_2O_2 をあらかじめ添加するAOPsにおける H_2O_2 濃度測定方法としては、DMP法が優れていると考えられた。一方、検出限界や検量線の傾きから判断すると、オゾン処理過程における反応生成物として H_2O_2 を測定する場合には最も感度が高かった蛍光度法あるいはDPD法が適していると言える。

3-3-2 共存物質の影響

感度の低かったシュウ酸チタンを用いる吸光度法を除いて、 H_2O_2 測定に及ぼす共存物質の影響について検討を行った。

(1) 共存有機物質の影響

図3-2および3-3にそれぞれDMP法およびDPD法の H_2O_2 濃度測定への共存有機物(フミン酸、琵琶湖水)の影響を示す。DMP法の場合、超純水中、琵琶湖水(10 mLのメスフラスコ中の琵琶湖水(3.2 mgCL^{-1})の割合は45%(最終濃度1.4 mgCL^{-1})、2.0および10 mgCL^{-1} のフミン酸共存下での検量線の傾きはそれぞれ $14,300 \pm 200$ 、 $14,200 \pm 100$ 、 $14,600 \pm 500$ および $13,900 \pm 500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ であった。一方、DPD法における、超純水中、2.0および10 mgCL^{-1} のフミン酸共存下での検量線の傾きは、それぞれ $20,900 \pm 900$ 、 $20,600 \pm 600$ および $19,000 \pm 400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ であった。これらの結果より、DMP法については10 mgCL^{-1} 程度までのフミン酸による検量線の傾きへの影響に対して有意な影響はないと考えられる。一方、DPD法は2.0 mgCL^{-1} フミン酸共存下では影響がないが、10 mgCL^{-1} フミン酸共存下ではその検量線の傾きが若干低下することがわかった。ところで、DMP法ではフミン

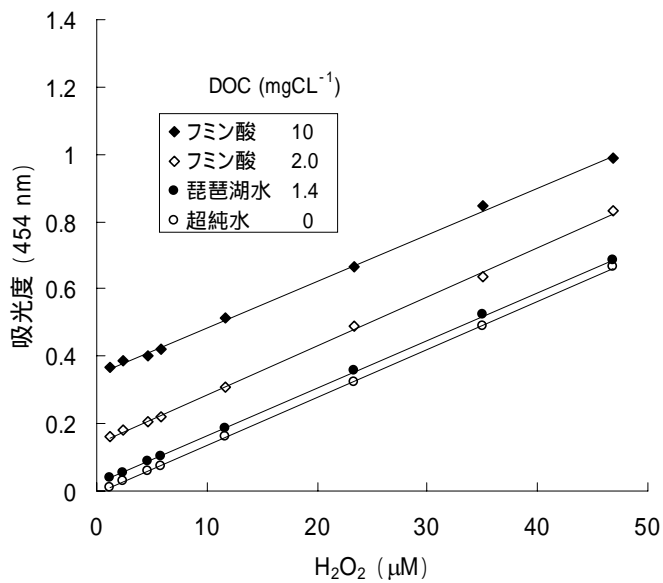


図 3-2 DMP 法に及ぼす共存有機物の影響

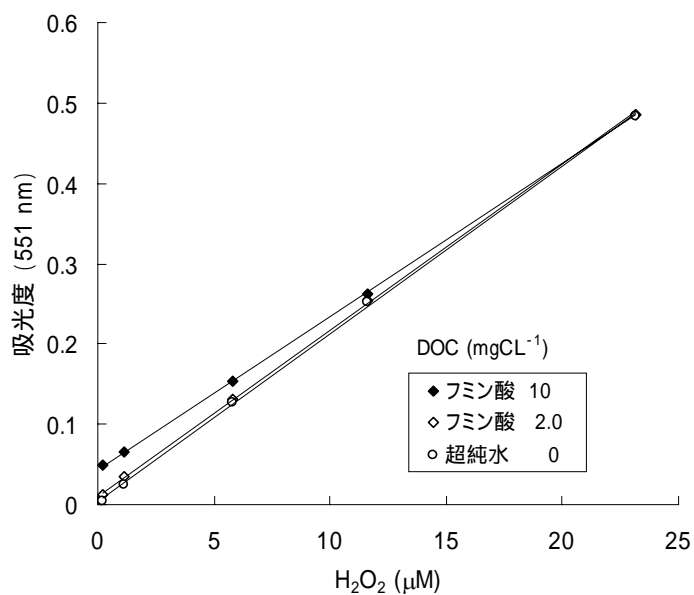


図 3-3 DPD 法に及ぼす共存有機物の影響

酸が共存する場合の吸光度は、超純水中のそれに比較して高い値を示した。この増加の程度は、フミン酸のみの吸光度および超純水中におけるブランクの吸光度の和より有意に大きかった(例:10 mgCL⁻¹のフミン酸水溶液の吸光度と超純水中におけるブランクの吸光度の和=0.188、10 mgCL⁻¹フミン酸共存下におけるブランクの吸光度=0.353)。この結果は、銅(II)-DMPの錯体とフミン酸とが何らかの反応を行っていること示している。そうであるならば、フミン酸濃度の上昇に伴い検量線の傾きは低下すると考えられるが、本実験条件下では、フミン酸が共存しても検量線の傾きは有意には低下しなかった。これは、銅(II)-DMPの錯体に対しH₂O₂とフミン酸はそれぞれ独立して反応しているため、銅(II)-DMPの錯体の量がH₂O₂およびフミン酸の量に対して十分な量で存在していたためと考えられる。したがって、本実験における濃度範囲のフミン酸共存下ではDMP法を用いてH₂O₂濃度の測定ができると考えられる。また、蛍光度法はフミン酸により影響を受け、フミン酸濃度の増加に伴い検量線の傾きは低下した。この結果は、Zeppらの結果¹⁸⁾と一致した。

次に、AOPsを施した結果、高分子有機化合物の分解生成物として考えられるアルデヒドおよび低級脂肪酸の影響をDMP法について検討した。DMP法は本実験で比較した他の測定法と異なりH₂O₂の還元作用を用いるため、還元力をもつアルデヒドの影響は特に重要と考えられる。実験の結果から、ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドはそれぞれ少なくとも0.4および0.5 mMまでにおいて影響はなかった。また、酢酸およびギ酸の影響も0.5 mMまでは少なくとも影響は認められなかった。一方、シュウ酸は0.05 mMでは影響は認められなかったが、0.5 mM以上共存する場合、吸光度が低下した。このとき、0.5および1.0 mMシュウ酸でそれぞれ1.4および2.1 μM H₂O₂濃度に相当分の負の影響を示した。ただし、検量線の傾きに対する有意な影響は認められなかった(例えば1.0 mMシュウ酸共存下における検量線の傾き=14,700 M⁻¹cm⁻¹)。

以上の結果をまとめると、DPD法の場合、有機物質の共存によるH₂O₂濃度測定への影響は、有機物質濃度が数mgCL⁻¹程度の範囲では影響を受けないが、それ以上に高くなると検量線の傾きが低下することがわかった。また、DMP法の場合、有機物質の共存によって吸光度が影響を受ける場合もあるが、検量線の傾きには有意な影響がないことがわかった。したがって、DMP法において、有機物質の共存影響を受ける場合にはcatalase等を用いることにより、試料中のH₂O₂を除去した場合としない場合との吸光度の差(454 nm)を求め、この吸光度差からH₂O₂濃度が測定できると考えられる。

(2) 塩素の影響

塩素は比較的大きい反応速度でH₂O₂と反応する(例えばH₂O₂とhypochlorite ion(OCl⁻)の反応速度定数=3.4x10³ M⁻¹s⁻¹)⁸⁾。そのため、高濃度のH₂O₂は塩素と共存しないと考えられる。しかし、H₂O₂の測定に用いる種々の試薬の中には塩素と反応して吸光あるいは蛍光を発する場合があり、その結果、正の誤差を生じると考えられる。蛍光度法は、塩素が共存すると蛍光を発し、その強度は塩素濃度の増加に伴い大きくなる。Schikらは

2.8 μM as Cl (0.1 mgCl L^{-1}) の遊離塩素が共存した場合、66 μM ($2,250 \text{ }\mu\text{gL}^{-1}$) の H_2O_2 に相当する蛍光を発生したと報告している⁸⁾。また、DPD法も塩素によって影響を受ける¹⁹⁾。このことは、DPD試薬を用いた残留塩素濃度測定法がStandard methodsとして採用されていることから明らかである²⁰⁾。一方、DMP法は遊離塩素濃度として少なくとも23 μM as Cl (0.88 mgCl L^{-1}) までは影響が認められなかった。このような結果の理由の一つとして、蛍光度法およびDPD法は H_2O_2 の酸化作用を利用しているが、DMP法は H_2O_2 の還元作用を利用しているためと考えられる。したがって、DMP法はDMP試薬を分解する酸化剤が共存する場合を除いて、他の測定法と比較して酸化剤の影響は小さいことがわかった。

3-4 まとめ

本章では、オゾン処理およびAOPsにおける H_2O_2 の測定に用いる濃度範囲において適した H_2O_2 濃度測定法を検討するため、4種の測定法の感度比較を行った。また、 H_2O_2 濃度測定に及ぼす共存物質の影響についても検討した。得られた知見は以下のとおりである。

- (1) H_2O_2 測定法の感度を比較した結果、蛍光度法、DPD法、DMP法そしてシュウ酸チタンを用いる吸光度法の順で高かった。各測定法の検出限界はそれぞれ0.16、0.77、0.80および29 μM であった。
- (2) 蛍光灯下において、DPD法は吸光度の退色に関して時間影響を受けやすいが、一方、DMP法は時間による影響は認められなかった。
- (3) DMP法への共存有機物の影響は、フミン酸濃度が10 mgCL^{-1} 程度の範囲まででは、 H_2O_2 の検量線の傾きは有意に変化しなかった。ただし、フミン酸の共存によりブランクの吸光度は増加した(この場合、catalase等を用いて試料中の H_2O_2 を除去した場合としない場合との吸光度差(454 nm)を求めることで、 H_2O_2 濃度が測定できると考えられる)。一方、DPD法はフミン酸の濃度が2.0 mgCL^{-1} の場合には影響を受けなかったが、10 mgCL^{-1} と高い場合には検量線の傾きが若干低下した。
- (4) 塩素が共存した場合、蛍光度法およびDPD法は正の影響を受ける。一方、DMP法は少なくとも遊離塩素濃度23 μM as Cl (0.88 mgCl L^{-1}) までは影響を受けなかった。

以上、本章の結果から、 H_2O_2 を $10 \sim 10^3 \text{ }\mu\text{M}$ 程度添加するAOPsにおける H_2O_2 濃度測定方法としては、DMP法が適していることが明らかとなった。また、オゾン処理過程における反応生成物として H_2O_2 を測定する場合には、最も感度が高かった蛍光度法あるいはDPD法が適していると考えられた。

参考文献

- 1) Sunder, M. and Hempel, D. C.: Oxidation of tri- and perchloroethene in aqueous solution with ozone and hydrogen peroxide in a tube reactor, *Water Res.*, **31**, pp.33-40, 1997.

- 2) Karpel Vel Leitner, N. and Doré M.: Mechanism of the reaction between hydroxyl radicals and glycolic, glyoxylic, acetic and oxalic acids in aqueous solution: Consequence on hydrogen peroxide consumption in the H₂O₂/UV and O₃/H₂O₂ systems, *Water Res.*, **31**, pp.1383-1397, 1997.
- 3) Volk, C., Roche, P., Renner, C., Paillard, H. and Joret, J. C.: Effect of ozone-hydrogen peroxide combination on the formation of biodegradable dissolved organic carbon, *Ozone Sci. Eng.*, **15**, pp.405-418, 1993.
- 4) Roche, P. and Prados, M.: Removal of pesticides by use of ozone or hydrogen peroxide/ozone, *Ozone Sci. Eng.*, **17**, pp.657-672, 1995.
- 5) Gulyas, H., von Bismark, R. and Hemmerling, L.: Treatment of industrial wastewaters with ozone/hydrogen peroxide, *Water Sci. Technol.*, **32(7)**, pp.127-134, 1995.
- 6) Le Lacheur, R. M. and Glaze, W. H.: Reactions of ozone and hydroxyl radicals with serine, *Environ. Sci. Technol.*, **30**, pp.1072-1080, 1996.
- 7) Benitez, F. J., Beltran-Heredia, J., Acero, J. L. and Gonzalez, T.: Degradation of protocatechuic acid by two advanced oxidation processes: ozone/UV radiation and H₂O₂/UV radiation, *Water Res.*, **30**, pp.1597-1604, 1996.
- 8) Schik, R., Strasser, I. and Stabel, H. H.: Fluorometric determination of low concentrations of H₂O₂ in water. Comparison with two other methods and application to environmental samples and drinking-water treatment, *Water Res.*, **31**, pp.1371-1378, 1996.
- 9) Lazurs, A. L., Kok, G. L., Lind, J. A., Giltlin, S. N., Heikes, B. G. and Shetter, R. E.: Automated fluorometric method for hydrogen peroxide in air, *Anal. Chem.*, **58**, pp.594-597, 1986.
- 10) Miller, W. L. and Kester, D. R.: Hydrogen peroxide measurement in seawater by (*p*-hydroxyphenyl) acetic acid dimerization, *Anal. Chem.*, **60**, pp.2711-2715, 1988.
- 11) Weinberg, H. S., Glaze, W. H. and Pullin, J. J.: Modification and application of hydrogen peroxide analysis in ozonation plant surveys, *AWWA Water Quality Technology Conference*, 1991.
- 12) Hwang, H. and Dasgupta, P. K.: Fluorometric flow injection determination of aqueous peroxides at nanomolar level using membrane reactors, *Anal. Chem.*, **58**, pp.1521-1524, 1986.
- 13) Bader, H., Sturzenegger, V. and Hoigné, J.: Photometric method for the determination of low concentrations of hydrogen peroxide by the peroxidase catalyzed oxidation of *N,N*-dimethyl-*p*-phenylenediamine (DPD), *Water Res.*, **22**, pp.1109-1115, 1988.
- 14) Baga, A. N., Johnson, G. R. A., Nazhat, N. B. and Saadalla-Nazhat, R. A.: A simple spectrophotometric determination of hydrogen peroxide at low concentrations in aqueous solution, *Anal. Chim. Acta*, **204**, pp.349-353, 1988.
- 15) Smith, G. F. and McCurdy, W. H.: 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthroline new specific in spectrophotometric determination of copper, *Anal. Chem.*, **24**, pp.371-373, 1952.
- 16) Eisenberg, G. M.: Colorimetric determination of hydrogen peroxide, *Ind. Eng. Chem.*, **15**, pp.327-328, 1943.
- 17) Wagner, R. and Ruck, W.: Die bestimmung von wasserstoffperoxid und anderen peroxyverbindungen, *Z. Wass. Abwass. Forsch.*, **17**, pp.262-267, 1984.
- 18) Zepp, R. G., Skurlatov, Y. I. and Ritmiller, L. F.: Effects of aquatic humic substances on analysis for hydrogen peroxide using peroxidase-catalyzed oxidations of triarylmethanes or *p*-hydroxyphenylacetic acid, *Environ. Technol. Lett.*, **9**, pp.287-298, 1988.
- 19) Palin, A. T.: The determination of free and combined chlorine in water by the use of dimethyl-*p*-phenylene diamine, *J. Am. Water Works Assoc.*, **49**, pp.873-881, 1957.
- 20) APHA, AWWA and WEF: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 19th edition*, APHA, Washington, DC, pp.4-43-4-46, 1995.

第 4 章 17β-エストラジオールおよびフタル酸ジ-*n*-ブチルのオゾン、 ヒドロキシルラジカルとの反応速度定数の測定

4-1 はじめに

オゾン処理およびオゾン/過酸化水素 (O₃/H₂O₂) 処理における有機物の分解は、オゾンによる分解とオゾンの分解により生成したヒドロキシルラジカル (HO·) による分解の 2 経路によって行われる¹⁾。そのため、有害物質の分解を考える場合、まず、その物質がオゾンおよび HO· のそれぞれに対しどの程度の反応速度定数を有しているかを知ることが重要となる。2-3 でも考察したが、内分泌攪乱化学物質 (環境ホルモン) と疑われる物質のうち早急に対策が必要とされる物質についての反応速度定数に関するデータは得られていない。そこで本章では、環境ホルモンと疑われる物質の中から 2 物質を採り上げ (フタル酸ジ-*n*-ブチル (di-*n*-butyl phthalate; DBP)、17β-エストラジオール (エストラジオール))、実際にオゾンおよび HO· との反応速度定数を求めることとした。

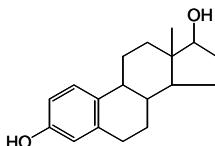
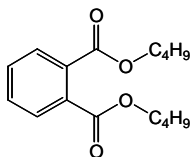
一般に、対象物質の反応速度定数は共存物質の影響が無い系で求められる。HO· に対する反応速度定数を求める場合、他のラジカル種 (HO₂·、O₂· 等) が生成されている系での対象物質の分解はラジカル種の中で反応性が高い HO· によるものとして反応速度定数が決定される。環境水には多種多様な物質が共存し、共存物質は反応系に影響を及ぼす。そのため、環境水においては共存物質による影響でさらに多種多様なラジカル種が生成され、それらが対象物質の分解に影響している可能性がある。そこで、対象物質と HO· との反応速度定数測定に及ぼす共存物質の影響についても検討を行った。

4-2 実験方法

4-2-1 対象物質の選定

第 2 章で述べたように、環境ホルモンと疑われている物質の中でも有機塩素化合物や農薬類の場合、オゾンおよび HO· との反応速度定数についての報告は比較的多い²⁻⁵⁾。一方で、環境ホルモンと疑われている物質のうち工業用化学物質や天然・合成エストロゲンについては、現在までのところ反応速度定数に関する情報量は少なく、しかも信頼できるものは皆無である。したがって、本研究では工業用化学物質である DBP と

表 4-1 ターゲット物質の物性値⁶⁻⁹⁾

化合物名	17β-エストラジオール	フタル酸ジ- <i>n</i> -ブチル
構造式		
分子式	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	C ₁₆ H ₂₂ O ₄
分子量	272.39	278.35
水溶解度 (mg L ⁻¹)	3.6(27°C)	10.1(20°C)
logK _{ow}	4.01	4.57(20°C)
pK _a	10.08	-

天然のエストロジェンであるエストラジオールをターゲット物質に選定した。これらの物性値を表 4-1 に示す⁶⁻⁹⁾。

(1) フタル酸ジ-*n*-ブチル

フタル酸ジエチルヘキシル (diethylhexyl phthalate; DEHP) に代表されるフタル酸エステル類は、プラスチック可塑剤として大量に生産・消費されている物質群である^{10,11)}。DBP も使用量の多いフタル酸エステル類の一つで (1994 年の日本での生産量 17,033 t)¹⁰⁾、平成 12 年度における環境中の実態調査では、DBP は水質および底質の全調査地点中それぞれ 7% および 38% の地点から検出されている¹²⁾。DBP を含めフタル酸エステル類の幾つかには内分泌攪乱作用があるとの報告があり^{10,13)}、そのうち DEHP、DBP、フタル酸ジシクロヘキシル、フタル酸ブチルベンジルおよびフタル酸ジエチルの 5 種は、環境省の平成 12 年度内分泌攪乱化学物質問題検討会において優先してリスク評価に取り組むべき物質として選定された¹⁴⁾。

(2) 17β-エストラジオール

エストラジオール、エストロンおよびエストリオールの 3 種は天然のエストロジェンである。天然のエステロジェンの中でもエストラジオールは最もエストロジェン活性が高く¹⁵⁾、化学物質あるいは環境水のエストロジェン活性の評価基準物質として用いられることもある¹⁶⁾。下水二次処理水中のエストロジェン活性に占める天然のエストロジェンの割合は無視できないとの報告が幾つもあり^{16,17)}、現在、それらの低減対策が求められている。

4-2-2 反応速度定数の測定原理

4-2-2-1 オゾンとの反応速度定数

オゾンとの反応速度定数は、これまで数多くの有機および無機物質について測定されている^{2,18-20)}。本研究における測定原理は、従来の研究を参考にした¹⁸⁻²⁰⁾。エストラジールはオゾンに対して活性な官能基であるフェノール系水酸基を有しているため、エストラジオールとオゾンとの反応速度定数は非常に速いと考えられる。

反応速度定数の測定には DBP の場合は回分式の反応器を、エストラジオールの場合は流通式の管型反応器を使用した。管型反応器については反応器の精度を確認する目的で、エストラジオールとオゾンとの反応速度定数を測定する前に過酸化水素の共役塩基 (HO_2^-) とオゾンとの反応速度定数を求め、文献値との比較を行った。DBP、エストラジオールおよび HO_2^- のオゾンとの反応速度定数の決定のために用いた式は異なるため、以下にそれぞれについての説明を行う。

(1) DBP とオゾンとの反応速度定数

DBP のオゾンによる分解は以下の式で表される。

$$-\frac{d[D]}{dt} = k_D [O_3]^m [D]^n \quad (4-1)$$

[D] M; DBP 濃度

[O₃] M; オゾン濃度

k_D ; DBP のオゾンとの見かけの反応速度定数

m ; オゾンに対する見かけの反応次数

n ; DBP に対する見かけの反応次数

初期濃度 $[O_3]_0 \gg [D]_0$ の場合、 $[O_3]$ は一定とみなせ、式 (4-1) は式 (4-2) となる。

$$-\frac{d[D]}{dt} = k_D' [D]^n \quad (4-2)$$

k_D' ; DBP のオゾンとの見かけの反応速度定数

$n=m=1$ と仮定して式 (4-2) を解くと、式 (4-3) となる。

$$\ln([D]_t / [D]_0) = -k't = -k[O_3]_0 t \quad (4-3)$$

[D]_t M; 反応時間 t (s) における DBP 濃度

k' s⁻¹; DBP のオゾンとの見かけの反応速度定数

k M⁻¹s⁻¹; DBP のオゾンとの反応速度定数

k' が $[D]_0$ の影響を受けず ($n=1$)、かつ k' がオゾン濃度と線形関係にあるならば ($m=1$)、式 (4-3) から DBP とオゾンとの二次反応速度定数 k が求められる。

(2) エストラジオールとオゾンとの反応速度定数

エストラジオールはフェノール系水酸基を有している。そのため、オゾンとの反応速度定数はエストラジオールの解離の影響を考慮し、非解離型および解離型のそれぞれについて反応速度定数を求める必要がある。非解離型、解離型のエストラジオールの濃度の和を $[E2_{tot}]$ とすると、エストラジオールのオゾンによる分解式は次のようになる。

$$-\frac{d[E2_{tot}]}{dt} = k_{tot} [O_3]^m [E2_{tot}]^n \quad (4-4)$$

$[E2_{tot}]$ M; 非解離型、解離型のエストラジオール濃度の和

k_{tot} ; エストラジオールのオゾンとの見かけの反応速度定数

m ; オゾンに対する見かけの反応次数

n ; エストラジオールに対する見かけの反応次数

$[O_3]_0 \gg [E2_{tot}]_0$ の場合 $[O_3]$ は一定とみなせ、式 (4-4) は式 (4-5) とおける。

$$-\frac{d[E2_{tot}]}{dt} = k_{tot}' [E2_{tot}]^n \quad (4-5)$$

k_{tot}' ; エストラジオールのオゾンとの見かけの反応速度定数

ここで $m=n=1$ と仮定すると、式 (4-6) となる。

$$-\frac{d[E2_{tot}]}{dt} = k_{E2}' [E2] + k_{E2-}' [E2^-] = k_{tot}' [E2_{tot}] = ((1-\alpha)k_{E2}' + \alpha k_{E2-}') [E2_{tot}] \quad (4-6)$$

$[E2]$ M; 非解離型のエストラジオール濃度

$[E2^-]$ M; 解離型のエストラジオール濃度

k_{E2}' s⁻¹; 非解離型のエストラジオールのオゾンとの見かけの反応速度定数

k_{E2-}' s⁻¹; 解離型のエストラジオールのオゾンとの見かけの反応速度定数

$\alpha = 10^{(pH-pKa)} / (1 + 10^{(pH-pKa)})$; エストラジオールの解離率

$1 \gg \alpha$ の範囲で見かけの反応速度定数を求める場合、 $(1-\alpha) \approx 1$ となり式 (4-6) は式 (4-7) および式 (4-8) と見なせる。

$$-\frac{d[E2_{tot}]}{dt} \cong (k_{E2}' + \alpha k_{E2-}') [E2_{tot}] = k_{tot}' [E2_{tot}] \quad (4-7)$$

$$-\frac{d[E2_{tot}]}{dt} \cong (k_{E2}' + \alpha k_{E2-}') [E2_{tot}] [O_3]_0 = k_{tot}' [E2_{tot}] [O_3]_0 \quad (4-8)$$

k_{E2} M⁻¹s⁻¹; 非解離型のエストラジオールのオゾンとの反応速度定数

k_{E2-} M⁻¹s⁻¹; 解離型のエストラジオールのオゾンとの反応速度定数

実験から求めた反応速度定数がエストラジオールおよびオゾンに対して濃度影響を受けないならば ($m=n=1$)、エストラジオールの解離率とその際のエストラジオールの見かけの反応速度定数との間には線形関係が認められ、その直線の切片および傾きから非解離型および解離型のエストラジオールの二次反応速度定数が求まる。

(3) HO₂⁻とオゾンとの反応速度定数

過酸化水素の場合、前述の 2 物質と異なり初期濃度をオゾン濃度より高くできるので反応速度定数はオゾン濃度の変化から測定した。オゾンの分解はオゾンと過酸化水素に対してそれぞれ一次であると仮定すると、その分解式は式 (4-9) となる。

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k_{tot}[H_2O_{2tot}][O_3] = (k_{H_2O_2}[H_2O_2] + k_{HO_2^-}[HO_2^-])[O_3] \quad (4-9)$$

[H₂O₂] M; H₂O₂ 濃度

[HO₂⁻] M; HO₂⁻ 濃度

[H₂O_{2tot}] M; [H₂O₂]と[HO₂⁻]の和

k_{tot} M⁻¹s⁻¹; オゾンと H₂O_{2tot} との反応速度定数

k_{H₂O₂} M⁻¹s⁻¹; オゾンと H₂O₂ との反応速度定数

k_{HO₂⁻} M⁻¹s⁻¹; オゾンと HO₂⁻ との反応速度定数

過酸化水素の解離率 αを用いると、式(4-9)は、式(4-10)と変形できる。

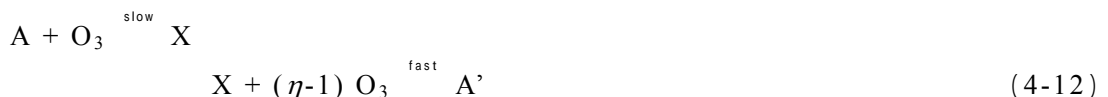
$$\begin{aligned} -\frac{d[O_3]}{dt} &= (k_{H_2O_2}[H_2O_2] + k_{HO_2^-}[HO_2^-])[O_3] \\ &= ((1-\alpha)k_{H_2O_2} + \alpha k_{HO_2^-})[H_2O_{2tot}][O_3] \end{aligned} \quad (4-10)$$

H₂O₂とオゾンとの反応性は非常に低く(k_{H₂O₂}=6.5×10⁻³ M⁻¹s⁻¹)²⁾、オゾンと過酸化水素との反応は実際にはオゾンと HO₂⁻との反応であること(すなわち、αk_A >> (1-α)k_{HA})、および [H₂O_{2tot}] >> [O₃]であることの2点を考慮すると式(4-10)は式(4-11)とみなせる。

$$\begin{aligned} -\frac{d[O_3]}{dt} &\cong \alpha k_{HO_2^-}[O_3] = \alpha k_{HO_2^-}[HO_2^-][O_3] \\ &k_{HO_2^-} \cdot s^{-1}; \text{オゾンと } HO_2^- \text{ との見かけの反応速度定数} \end{aligned} \quad (4-11)$$

反応速度が過酸化水素およびオゾンに対して濃度影響を受けないならば(それぞれに対する反応次数が1)、過酸化水素の解離率とその際の見かけの反応速度定数との関係から、HO₂⁻とオゾンとの二次反応速度定数が求まる。

一般に被酸化物質とオゾンとの反応は式(4-12)あるいは式(4-13)のように表せる¹⁸⁾。



A; 被酸化物質

A'; 被酸化物質とオゾンとの反応生成物の中でオゾンに対して比較的安定な物質(最終生成物)

X; AがA'へと変化する過程で生成した、オゾンに対して反応性の高い中間体

η ; 量論係数 (1 分子の A が 1 分子の A' へと変化するまでに消費されたオゾン分子の数)

あるいは、



式 (4-12) および式 (4-13) から被酸化物質とオゾンとの反応速度定数をオゾンの減少速度から求めた場合 ($k_{O_3} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$)、実際の反応速度定数 $k_A \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ は k_{O_3} より η 倍小さい値となることがわかる。 k_{O_3} と k_A との関係式は式 (4-14) のように表現できる。

$$k_{O_3} = \eta k_A \quad (4-14)$$

HO_2^- の場合、 $\eta=2$ であることが知られている²¹⁾。したがって、オゾンの減少速度から測定された HO_2^- とオゾンとの反応速度定数の値の半分の値が実際の HO_2^- とオゾンとの反応速度定数となる。

(1) ~ (3) で物質とオゾンとの二次反応速度定数を求める際に、まず、各物質に対する反応次数を 1 と仮定して擬一次反応速度定数を求めることから始めた。これは、物質とオゾンとの反応においてそれぞれに対する反応次数がほとんどの場合 1 であったという、過去の研究報告を参考にしたことによる¹⁸⁻²⁰⁾。また、オゾンの分解によって生成した $\text{HO}\cdot$ の目的物質分解への影響を防ぐため、常にオゾン濃度および目的物質濃度に比較して高濃度のラジカル捕捉物質 (tertiary butyl alcohol; *t*-buOH) 共存下で測定を行うこととした^{3, 18-20)}。

4-2-2-2 ヒドロキシルラジカルとの反応速度定数

$\text{HO}\cdot$ との反応速度定数を求める測定法には、Pulse Radiolysis によって $\text{HO}\cdot$ を生成させ、目的物質との反応によって減少する $\text{HO}\cdot$ の減少速度、あるいは目的物質と $\text{HO}\cdot$ との反応の結果生成する物質の生成速度を測定する直接的な方法と、直接的な方法で $\text{HO}\cdot$ との反応速度定数を求めた物質をリファレンス物質として用いて目的物質の反応速度定数を求める方法である Competition Kinetics とがある^{4,5)}。本研究では Competition Kinetics により $\text{HO}\cdot$ との反応速度定数を求めた。Competition Kinetics の測定原理⁵⁾を説明する。目的物質を A、リファレンス物質を R とするとそれぞれの分解式は次のように表せる。

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_A[A][\text{HO}\cdot] \quad (4-15)$$

$$-\frac{d[R]}{dt} = k_R[R][\text{HO}\cdot] \quad (4-16)$$

[A] M; 目的物質濃度

[R] M; リファレンス物質濃度

k_A M⁻¹s⁻¹; 目的物質とHO・との反応速度定数

k_R M⁻¹s⁻¹; リファレンス物質とHO・との反応速度定数

反応開始時 ~ 反応開始 t s 後で積分すると、

$$\int_0^t \frac{d[A]}{[A]} = \int_0^t \frac{k_A d[R]}{k_R [R]} \quad (4-17)$$

$$\ln([A_0]/[A_t]) = \frac{k_A}{k_R} \ln([R_0]/[R_t]) \quad (4-18)$$

[A₀] M; 反応開始時における目的物質濃度

[A_t] M; 時間 t における目的物質濃度

[R₀] M; 反応開始時におけるリファレンス物質濃度

[R_t] M; 時間 t におけるリファレンス物質濃度

リファレンス物質 R および目的物質 A それぞれの分解率の自然対数値の関係をプロットした図の直線の傾きから、 k_R が既知であれば、物質 A とHO・との反応速度定数である k_A を求めることができる。

HO・との反応速度定数を求めるために必要となるHO・の生成方法には、 γ 線照射、高pHにおけるオゾン反応、フェントン反応、H₂O₂/Ultraviolet(UV)等、数多くの手段が用いられている^{4,5,22)}。本実験ではO₃/H₂O₂法あるいはH₂O₂/UV法によりHO・を生成させた。H₂O₂/UV法では式(4-19)の反応によりHO・が生成される²³⁾。また、O₃/H₂O₂法におけるHO・の生成機構は第3章に詳述してある。



リファレンス物質としてO₃/H₂O₂法、H₂O₂/UV法のいずれの場合も *p*-クロロ安息香酸 (*p*-chlorobenzoic acid; *p*CBA (*p*CBAの *pK_a* は 3.99 であるため³⁾、pH7.0 以上の場合、*p*CBA は全て解離型の状態で存在))を用いた。解離型の *p*CBA とHO・との反応速度定数は $5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ である⁵⁾。また、*p*CBA はオゾンとの反応性が非常に低い物質である(解離型の *p*CBA のオゾンとの反応速度定数 $\leq 0.15 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$)³⁾。

4-2-3 試薬および保存溶液

DBP は環境中のバックグラウンドが大きいいため、その影響を防ぐ目的でオゾンとDBPとの

反応速度定数を測定する場合を除いて重水素体の DBP(DBP- d_4 (和光純薬製))を用いた。DBP(和光純薬製)を用いた実験では、DBP 初期濃度をバックグラウンドの影響が無視できる濃度に設定することで実験を行った。エストラジオールは Sigma 製を使用した。DBP、エストラジオールおよび p CBA(和光純薬製)のいずれの物質の保存水溶液も超純水に溶かすことで作成した。その他、試薬は常に特級以上のものを使用した。pH はリン酸水溶液あるいはリン酸緩衝液により調整した。リン酸緩衝液はリン酸水素二カリウム(和光純薬製)およびリン酸二水素カリウム(和光純薬製)を用いて目的とする pH となるように作成した。このとき、必要に応じて硫酸水溶液(1.0 N)および水酸化ナトリウム水溶液(1.0 あるいは 10 N)により pH の微調整を行った。本実験におけるリン酸塩によるイオン強度 I は、実験によって異なりその範囲は $0.7 \sim 19 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$ であった。環境水中の炭酸濃度は数 mM 程度であるため、炭酸由来の I は pH6 ~ 8 を想定した場合、 $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$ の範囲にあることがわかる。環境水中のイオンとしては、炭酸以外にもナトリウム、塩化物イオン等があることを考えると、本実験の I は環境水中のそれと同等の範囲にあると言える。本実験で用いた水は、水道水を超純水製造装置(CPW-200、Advantec Toyo 製)により精製した水を、さらに小型超純水製造装置(Easypure RF、Barnstead 製)を用いて精製した後に使用した。Suwannee 河の天然有機物(Natural Organic Matter; NOM)は、International Humic Substances Society (IHSS)から購入した。オゾン水は、高純度酸素ガスを原料としたオゾンガス発生器(OS-1N、三菱電機製)により生成させたオゾンガスを窒素酸化物除去のため pH6.0 のリン酸緩衝液(1 mM)に通気させた後、散気管を通して超純水に送入することで作成した。

4-2-4 操作手順

4-2-4-1 オゾンとの反応速度定数の測定

(1) 反応が遅い物質の場合(DBP)

オゾンとの反応速度定数を測定する場合、実験中にオゾンが気散しないようにヘッドスペースが無い条件で反応を行わせることが望ましい。そこで、本実験は図 4-1 に示すシリンジ内で反応を行わせた。まず、サンプル 40 mL をコック付のシリンジ内(容量; 200 mL)

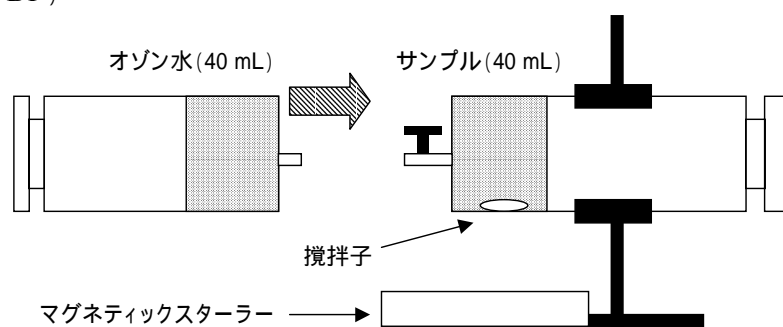


図 4-1 実験装置概略図

に入れ、マグネティックスターラーによって攪拌を開始させた。次に、別のシリンジにオゾン水 40 mL を採り、コックを通じて既にサンプルが入っているシリンジにオゾン水を注入し、注入後コックを閉じた。その後、約 30 秒間マグネティックスターラーによる攪拌を続けた(この攪

拌時間で、サンプルとオゾン水とが十分に混合されていることは実験前に確認している)。オゾン水が入っていたシリンジは、攪拌中にコックから外した。攪拌を止めた時間を $t=0$ とし、コックを通じてサンプリングを行い DBP 濃度およびオゾン濃度を測定した(これを両物質の初期濃度とした)。攪拌を止めた理由はオゾンとガラス壁面との接触によりオゾンが分解する可能性があるためである。また、攪拌を止めた時間を $t=0$ とした理由は、サンプルとオゾンとが十分に混合された時間を反応開始時としたこと、攪拌を行っている間に分解したオゾンの影響をなくすためである。DBP 測定用のサンプルにはオゾンの除去が必要となるが、脱オゾン操作はチオ硫酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 水溶液があらかじめ添加された容器にサンプリングをすることで行った。その後、一定時間経過毎にサンプリングを行った。反応終了時間に、再びオゾン濃度を測定し、実験中においてはオゾン濃度の変化がないことを確認した。オゾンの自己分解をできるだけ少なくするため、反応は 5 mM リン酸水溶液中 (pH2.5、 $t\text{-buOH}$ (10 mM) 共存、 $I=7.0 \times 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$) で行った。実験にはウォーターバスは用いなかったが、反応開始時と終了時でサンプルの温度を測定したところ、 $19 \pm 1^\circ\text{C}$ の範囲であった。

(2) 反応が速い物質の場合 (エストラジオールおよび HO_2^-)

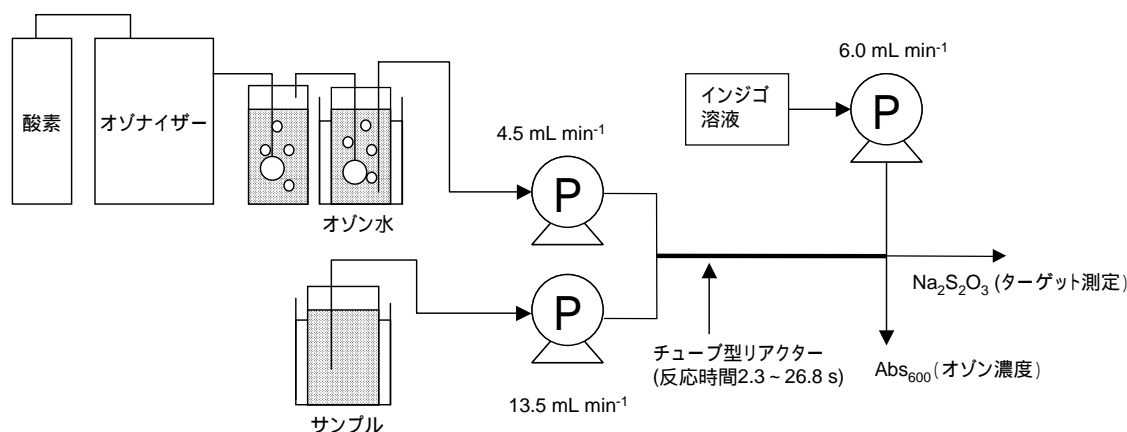


図 4-2 流通式反応器の概略図

実験には図 4-2 に示すような管型反応器を用いた。ウォーターバス中にあるサンプル(エストラジオールの場合: 15 mM リン酸水溶液あるいはリン酸緩衝液 (pH2.3 ~ 6.5)、 $I=(9.0 \sim 19) \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$ 、 $t\text{-buOH}$ (10 mM) 共存、 HO_2^- の場合: 6 mM リン酸緩衝液 (pH6.0 あるいは 7.0)、 $I=(6.5 \sim 9.5) \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$ 、 $t\text{-buOH}$ (12 mM) 共存) とオゾン水をダブルプランジャー型のポンプ(それぞれの流量; 13.5 および 4.5 mL min^{-1}) を用いて流し、ミキシングチューブを用いて両溶液を混合させることで反応を開始させた。このとき、混合溶液の水温が $20 \pm 1^\circ\text{C}$ となるように、各溶液の温度を調整した。溶液が混合した後の反応はテフロン製のチューブ内で進行させ、その出口で溶存オゾン除去することで反応を止めた。なお、チューブはウォーターバスに入れなかったが、水温の変化については実験毎に確認した。反応

時間は混合溶液の流量 (18.0 mLmin^{-1}) と用いたチューブの容量 (内径 1.6 mm) から計算し、チューブの長さを変えることで反応時間を変えた (反応時間; $2.3 \sim 26.8 \text{ s}$)。

溶存オゾンの測定には、混合溶液を別のポンプから引いたインジゴ水溶液 (流量; 6.0 mLmin^{-1}) と混合させることで溶存オゾン濃度を測定した。エストラジールを測定する場合には、混合溶液を $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液があらかじめ添加されているバイアルにサンプリングすることで溶存オゾンの除去を行った。溶存オゾンの初期濃度はサンプルの代わりに超純水を流しオゾン水と混合させたとき (反応時間; 0.2 s) の濃度とした。初期オゾン濃度測定に用いる水の pH はできるだけ低いことが望ましいが、本実験では pH が $5 \sim 6$ の超純水を用いた。この理由は、サンプルとして pH 2.0 の硫酸水溶液を流した場合の溶存オゾン濃度と超純水を流した場合の溶存オゾン濃度を比較した結果、両者の違いが認められなかったためである。また、溶存オゾン濃度を一定に保つため、実験中オゾンガスはオゾン水へ吹き込み続けた。さらに、実際に実験開始時と終了時に初期溶存オゾン濃度を測定し、その濃度にほとんど変化がないことは毎回確認した。なお、本実験における各物質の濃度とは、サンプルとオゾン水とが混合されたときの濃度のことを指す。

4-2-4-2 ヒドロキシルラジカルとの反応速度定数の測定

(1) $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 法

実験の概略図を図 4-3 に示す。目的物質、リファレンス物質および H_2O_2 (最終濃度 $45 \sim 50 \text{ }\mu\text{M}$) の混合溶液 (最終濃度 2 mM リン酸緩衝液 (pH 8.5)、 $I=5.0 \times 10^{-3} \text{ molkg}^{-1}$) 5 あるいは 10 mL をガラス製の容器に入れ、テフロン製の攪拌子を用いてマグネティックスターラー攪拌し、そこにオゾン水 1 mL を加えることで反応を行わせた。オゾン水添加後に容器をキャップし、約 1 分間攪拌を続けた後にスターラーを止め、その後、 $30 \sim 1$ 時間程度静置させ

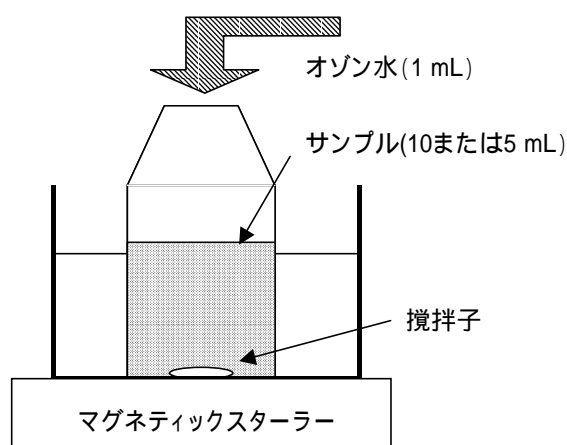


図 4-3 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 法の実験装置の概略図

た。設定した静置時間は、理論上本実験条件ではオゾンの 99% は 1 分以内に分解するため、オゾン分解には十分な時間である。

目的物質分解の程度は、添加するオゾン水の溶存オゾン濃度を変えることで変化させた。オゾン水の代わりに超純水を添加した系をブランクとし、ブランク中のターゲット物質濃度およびリファレンス物質濃度をそれぞれの初期値とした。実験はウォーターバス中 ($21 \pm 1^\circ\text{C}$) で行った。

(2) H₂O₂/UV 法

図 4-4 に実験の概略図を示す。ターゲット物質、リファレンス物質および H₂O₂ (250 ~ 2,500 μM 程度) の混合溶液であるサンプル (2 mM リン酸緩衝液 (pH7.0)、 $I=3.0 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$) 100 mL をビーカーに入れ、テフロン製の攪拌子を用いてマグネティックスターラー攪拌させながら上部から UV lamp (GL15 (主波長 254 nm、消費電力 15 W)、東芝製) を照射させることで反応を開始させた。その後、照射 5 分後と 10 分後にサンプルの採取を行った。実験はウォーターバス中 (20±1°C) で行った。

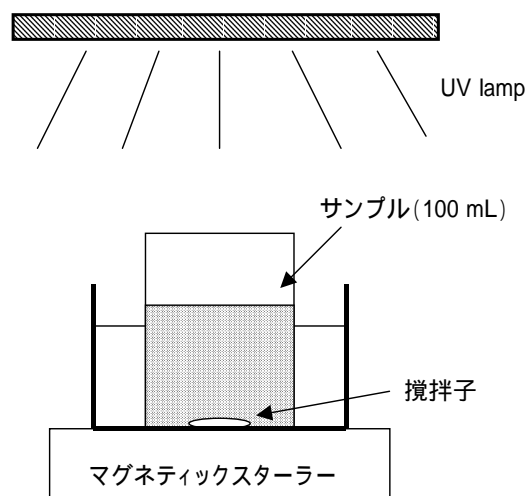


図 4-4 H₂O₂/UV 法の実験装置の概略図

4-2-5 分析方法

DBP は、サンプル中の DBP を *n*-hexane (残留農薬試験用、和光純薬製) を用いて液液抽出した後に (濃縮倍率 2 ~ 5 倍、通常 2 倍あるいは 3 倍)、ガスクロマトグラフ質量分析計 (Gas Chromatograph/Mass Spectrometer; GC/MS) により測定した。定量は内部標準添加法によって行った。内部標準物質として γ -hexachlorocyclohexane (γ -HCH、残留農薬試験用、和光純薬製) を用いた。なお、本実験の濃縮倍率では DBP 回収率はほぼ 100% であった。このとき、共存有機物の濃度が数 mgCL⁻¹ 程度の場合、共存有機物による DBP 回収率への影響が無視できることも確認している (Suwannee 河の天然 DOM (4.6 mgCL⁻¹))。GC/MS の測定条件を表 4-2 に示す。DBP 測定の場合には Total Ion Chromatogram (TIC) により、DBP-*d*₄ の場合には Selected Ion Monitoring (SIM) により定量を行った。エストラジオールおよび *p*CBA は、高速液体クロマトグラフ (High-Performance Liquid Chromatograph; HPLC) により測定した。それぞれの測定条件を表 4-3 および表 4-4 に示す。溶存オゾン濃度は、DBP とオゾンおよび HO \cdot との反応速度定数を測定する場合には 258 nm における吸光度 ($\epsilon=2,900 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) により、それ以外の場合にはインジゴ (Aldrich 製) 水溶液を用いた吸光度法により求めた²⁴⁾。吸光度計は UV-1600 (島津製作所製) を使用した。市販の H₂O₂ 水溶液 (約 30wt%、和光純薬製) の原液濃度は 240 nm における吸光度 ($\epsilon=40 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) により決定した²⁵⁾。また、サンプル中の H₂O₂ 濃度は銅とネオクプロイン (2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline; DMP、Sigma 製) を用いる吸光度法^{26,27)}、あるいは peroxidase (Sigma 製) と *N,N*-dimethyl-*p*-phenylenediamine (DPD、和光純薬製) を用いる吸光度法により測定した²⁵⁾。pH は pH メーター (PHM210、Radiometer Analytical 製) を用いて測定した。溶存有機炭素 (Dissolved Organic Carbon; DOC) および無機炭素 (Inorganic Carbon; IC) は、高感度触媒を用いた TOC 計 (TOC5000-A、島津

製作所製)により測定した。本実験では、全有機炭素 (Total Organic Carbon; TOC) のうち孔径 1.0 μm のろ紙 (GF/B、Whatman 製) を通過したものを DOC と定義した。DOC はサンプルの pH を塩酸の添加で 2~3 に下げ、窒素パージして IC を除去した後に測定した。つまり、本実験での DOC とは不揮発性溶存有機炭素 (Non Volatile Dissolved Organic Carbon; NVDOC) を意味する。

表 4-2 DBP の分析条件 (GC/MS)

ガスクロマトグラフ	SHIMADZU GC-17A		
カラム	J&W SCIENTIFIC fused silica capillary column (DB-5, 30 m X 0.25 mm i.d. 0.25 mm)		
昇温条件	注入口	270°C	
	カラム	50°C (1 min)	20 °Cmin ⁻¹ 280°C (2 min)
	インターフェイス	280°C	
キャリアガス	高純度He	1.3 mLmin ⁻¹	
インジェクションモード	スプリットレス		
サンプル注入量	1 mL		
質量分析計	SHIMADZU QP-5000		
	SIMモニターイオン ^a	153 (DBP- <i>d</i> ₄) 181(γ -HCH)	

a: DBPの場合は、TICで測定

表 4-3 エストラジオールの分析条件 (HPLC)

システム	616LC (Waters)
ガードカラム	SymmetryTM C18, 4.6 mm X 20 mm (Waters)
分離カラム	Wakopak Wakosil 5C18-200T, 4.6 mm X 250 mm (Wako)
溶離液	流速 0.9 mLmin ⁻¹ 35%; 10 mM酢酸緩衝液 (pH4.5)/65%; アセトニトリル
蛍光検出器	474 (Waters) 励起波長 283 nm 蛍光波長 308 nm

表 4-4 pCBA の分析条件 (HPLC)

システム	616LC (Waters)
ガードカラム	SymmetryTM C18, 4.6 mm X 20 mm (Waters)
分離カラム	Wakopak Wakosil 5C18-200T, 4.6 mm X 250 mm (Wako)
溶離液	流速 0.7 mLmin ⁻¹ 45%; 1%リン酸水溶液/55%; アセトニトリル
吸光検出器	486 (Waters) 測定波長 238 nm

4-3 実験結果および考察

4-3-1 反応速度定数の測定結果

4-3-1-1 オゾンとの反応速度定数

表 4-5 に本実験により得られた DBP、HO₂⁻およびエストラジオールのオゾンとの反応速度定数をまとめた。測定値には 95%信頼区間も示した。以下、詳細を示す。

表 4-5 DBP、HO₂⁻およびエストラジオールのオゾンとの反応速度定数

化合物名	濃度 (μM)	pKa	pH	オゾン濃度 (μM)	t-buOH (mM)	測定方法	$k_{O_3,HA}$ ^a (M ⁻¹ s ⁻¹) ^c	k_{O_3,A^-} ^b (M ⁻¹ s ⁻¹) ^c	温度 (°C)	N ^d
DBP	9~10	-	2.5	64~160	10	ターゲット ^e	<2.0x10 ⁻¹	-	19±1	3
H ₂ O ₂ /HO ₂ ⁻	(0.5~2.4)x10 ²	11.6	6~7		12	オゾン ^f	-	(3.0±0.4)x10 ⁶	20±1	11
エストラジオール	0.03~0.06	10.08	2.3~6.5	1.2~4.9	10	ターゲット ^e	(7.1±2.5)x10 ⁴	(1.3±0.2)x10 ⁹	20±1	17

a: 非解離型のターゲット物質(DBPの場合はDBP)とオゾンとの反応速度定数、b: 解離型のターゲット物質とオゾンとの反応速度定数

c: 95%信頼区間、d: 測定回数、e: ターゲット物質濃度の変化を測定、f: オゾン濃度の変化を測定

(1) DBP

図 4-5 に、DBP 濃度 9~10 μM、オゾン濃度 64~160 μM における DBP の残存率の経時変化を示す。また、実験に先立ち DBP のバックグラウンドを測定した。すなわち、サンプルを測定するときと同じ手順でサンプルの代わりに超純水を用いて液液抽出を行い、DBP 濃度を測定した。DBP 濃度のバックグラウンドは本実験で用いた DBP 濃度の 5~6% 程度であり、バックグラウンドの影響は本実験においては小さいといえる。

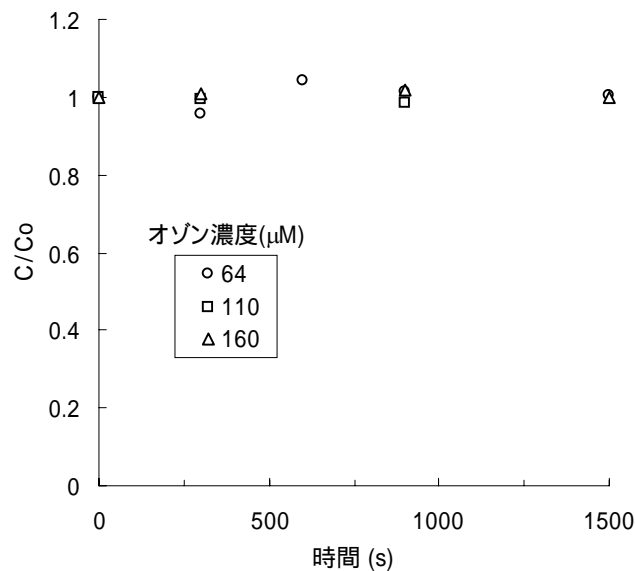


図 4-5 DBP 残存率の経時変化

オゾン濃度の変化は反応前後で 5%以内であったためオゾン濃度は実験中一定とみなせ、反応前後の値の平均値を実験中のオゾン濃度とした。オゾン濃度を 64 ~ 160 μM の範囲で 3 段階に変化させたがいずれの場合も DBP 残存率に変化が認められず、DBP はオゾンとの反応性が非常に低い物質であることが示された。式 (4-1) ~ 式 (4-3) で述べたように反応速度定数を求めるためには DBP とオゾン濃度を変化させ、それぞれの濃度影響について検討する必要があるのだが、DBP のように非常に反応性の低い物質については実験の都合上困難となる。そこで、オゾンおよび DBP に対する反応次数が 1 であるとし、本実験条件下で最も高濃度のオゾン (160 μM) において最も反応時間が長かった 1,500 s 後に DBP が 5% 分解したと仮定すると、DBP のオゾンとの反応速度定数は $0.2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ と算出された。この結果から、DBP のオゾンとの反応速度定数は $<0.2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ であることが示された。

(2) HO_2^-

図 4-6 に $\text{H}_2\text{O}_{2\text{tot}}$ が 470 ~ 3,800 μM 、反応時間 2.3 s 後のオゾン濃度が 12 ~ 27 μM におけるオゾン濃度の経時変化を示す。 $\text{H}_2\text{O}_{2\text{tot}}$ 濃度が一定とみなせる条件で実験を行ったため、図 4-6 から各 H_2O_2 濃度における擬一次反応速度定数 ($k_{\text{HO}_2^-}$) が求まる。サンプル測定は反応時間 2.3 s 以降に行ったが擬一次反応と仮定して反応速度定数を求めているため問題はないと考えられる。

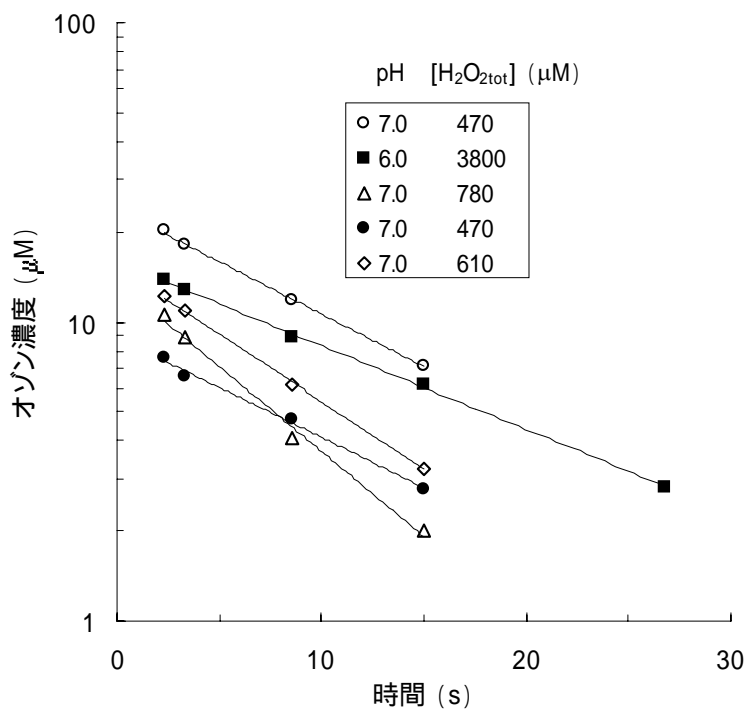


図 4-6 オゾン濃度の経時変化

図 4-7 に $\text{H}_2\text{O}_{2\text{tot}}$ 濃度、実験を行った際の pH および H_2O_2 の解離定数 ($\text{p}K_a=11.6$)²¹⁾ から計算した HO_2^- 濃度に対する $k_{\text{HO}_2^-}$ の値を示す。オゾン濃度に違いがあるにもかかわらず (2.3 s 後のオゾン濃度は 12 ~ 27 μM) $k_{\text{HO}_2^-}$ は HO_2^- 濃度に対して線形増加した。この直線の傾きからオゾンと HO_2^- との反応速度定数が求まる (式 (4-11) 参照)。その結果、反応速度定数として $6.07(\pm 0.83) \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ が得られたが、 HO_2^- の場合化学量論係数 η は 2 であるため最終的に $k_{\text{HO}_2^-}$ は $3.0(\pm 0.4) \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ となった (式 (4-14) 参照)。この値は、Stachelin ら²¹⁾ が求めた $2.8(\pm 0.5) \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ と非常に近い値であり ($\text{H}_2\text{O}_{2\text{tot}}$ 濃度; 0 ~ 6 mM、pH5 ~ 6、1.5 mM メチル水銀共存)、本実験で用いた管型反応器はオゾンとの反応速度定数測定に対して適用可能であることが確認された。

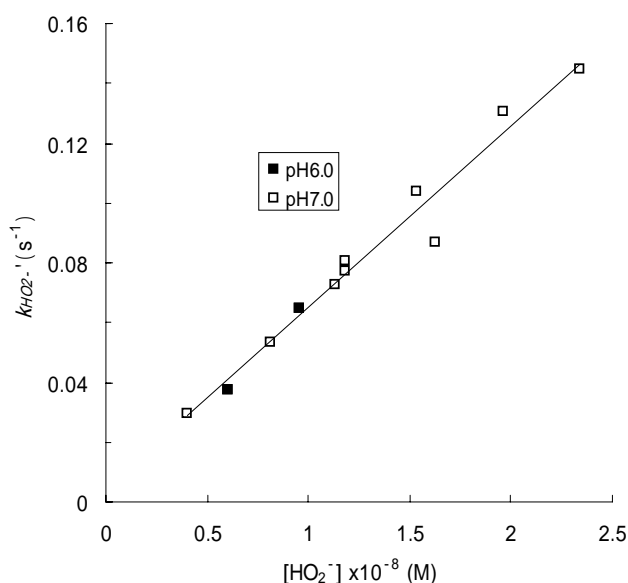


図 4-7 HO_2^- 濃度と $k_{\text{HO}_2^-}$ との関係

(3) エストラジオール

0.03 ~ 0.06 μM のエストラジオール濃度を対象とした。この濃度範囲は環境水中のそれより 2 オーダー程度高いものであるが¹⁶⁾、HPLC の検出限界を考慮して設定した。実験中のオゾン濃度は一定とみなせるようにするため、エストラジオール濃度に対してオゾン濃度は過剰 (濃度比 10 倍以上) とした。しかし、初期オゾン濃度と最大時間経過後のオゾン濃度の変化率は最大 17% と他の実験に比較して大きかったが、反応前後の平均値をオゾン濃度とした。図 4-8 にエストラジオールの残存率の経時変化を示す (pH2.3)。エストラジオールの残存率は片対数グラフ上で直線的に減少したため、この直線の傾きから見かけの擬一次反応速度定数 (k_{tot}) を得た。

図 4-9 に pH とエストラジオールの解離定数 ($\text{p}K_a=10.08$)⁶⁾ から求めた各実験におけるエストラジオールの解離率とそのときの k_{tot} を実験中のオゾン濃度で割ることで算出した見かけ上のエストラジオールの反応速度定数 (k_{tot}) との関係を示す (式 (4-8))。オゾン濃度およ

びエストラジオールの濃度をそれぞれ 1.2 ~ 4.9 μM 、0.03 ~ 0.06 μM の範囲で変化させたが k_{tot} への影響はあまり認められず、エストラジオールの解離率に対して k_{tot} は線形増加した。したがって、式 (4-8) からエストラジオールのオゾンとの二次反応速度定数が決定でき、非解離型と解離型のエストラジオールについてそれぞれ $7.1(\pm 2.5) \times 10^4$ および $1.3(\pm 0.2) \times 10^9$ $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ が得られた。

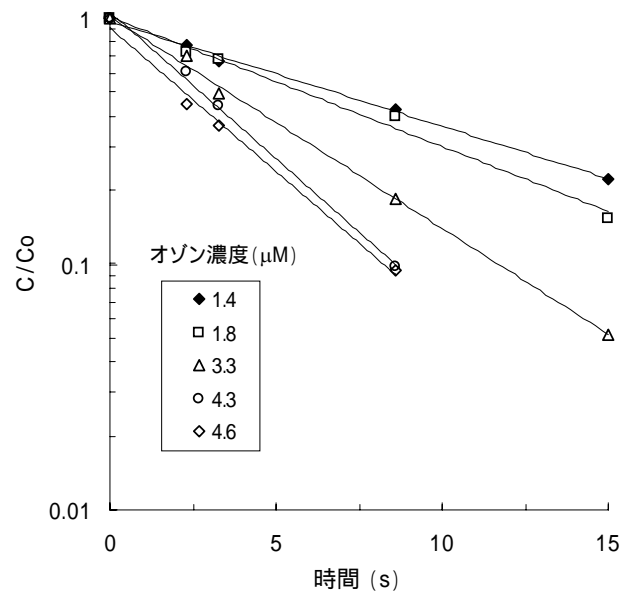


図 4-8 エストラジオールの残存率の経時変化

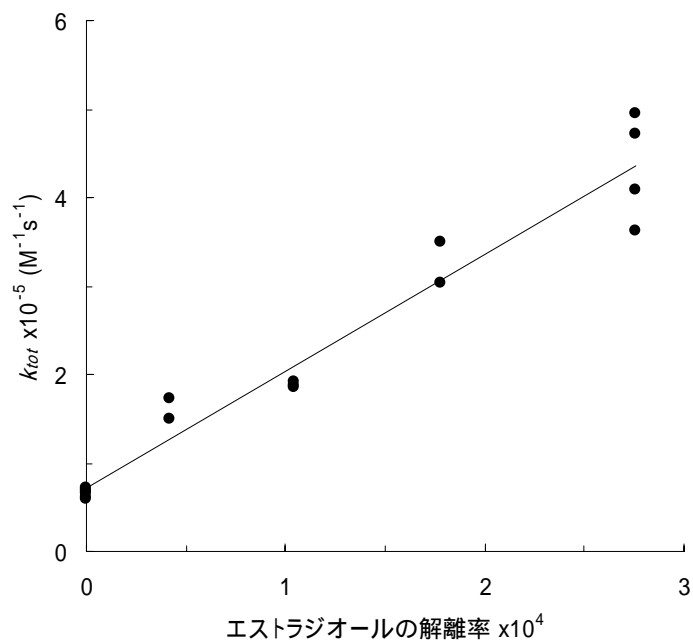


図 4-9 エストラジオールの解離率と k_{tot} との関係

4-3-1-2 ヒドロキシルラジカルとの反応速度定数

HO \cdot の生成方法として、オゾンとの反応性が低かったためオゾンの影響が無視できると考えられたDBPの場合はO $_3$ /H $_2$ O $_2$ 法を、一方、オゾンとの反応性が高かったエストラジオールの場合はH $_2$ O $_2$ /UV法を用いた。H $_2$ O $_2$ /UV法において、H $_2$ O $_2$ を添加しない場合の最大照射時間後(10分後)のエストラジオールとリファレンス物質であるpCBAの分解率はいずれも3%未満であったこと、およびH $_2$ O $_2$ を添加した場合における両物質の分解率は常に10%以上であったことから、本実験条件下ではUVによる目的物質分解(あるいはリファレンス物質分解)の反応速度定数測定への影響は無視できるものと判断した。

図4-10および4-11にそれぞれDBPおよびエストラジオールについてのpCBAの分解率の自然対数値とターゲット物質の分解率の自然対数値との関係を示す。図4-10ではDBPとpCBAの初期濃度はそれぞれ0.09~0.54 μ Mおよび4.8 μ M、図4-11ではエストラジオールとpCBAの初期濃度はそれぞれ0.05~0.1 μ Mおよび3.4~6.7 μ Mで検討を行った。

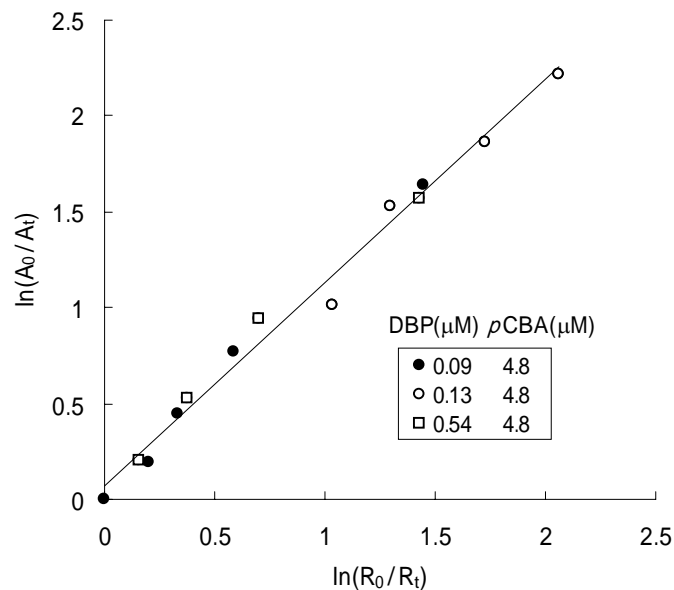


図4-10 DBPとpCBAの分解率の関係

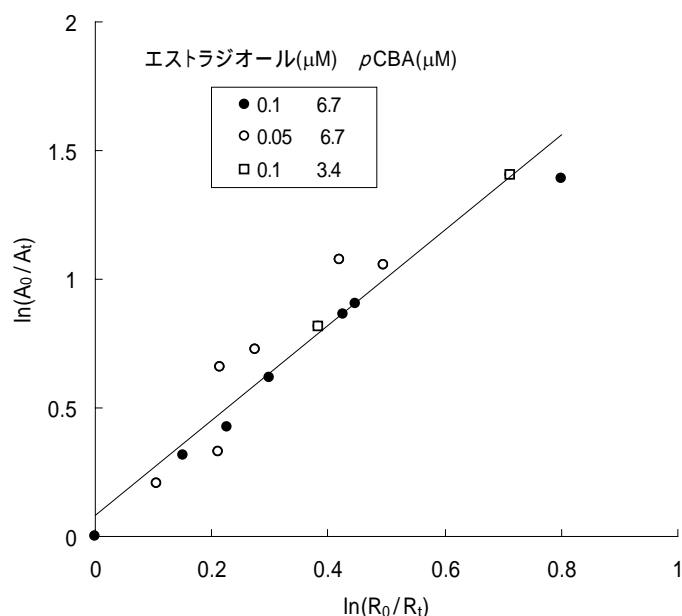


図 4-11 エストラジオールと *p*CBA の分解率の関係

*p*CBA の残存率の自然対数値に対して、DBPとエストラジオール、いずれの物質の残存率の自然対数値も線形関係にあった。したがって、式(4-18)に基づき直線の傾きから DBP およびエストラジオールの HO \cdot との反応速度定数が求まり、それぞれ $5.3(\pm 0.4) \times 10^9$ および $9.2(\pm 0.8) \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ と算出された。pH7.0 におけるエストラジオールの解離率は $<10^{-3}$ であること、有機物と HO \cdot との反応速度定数は酸化状態が進んだ物質や分子量が小さい物質を除いた多くの場合 $10^9 \sim 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ の範囲にあることから^{1,4)}、求めたエストラジオールの反応速度定数は非解離型のエストラジオールについての値であると言える。また、表 4-6 に測定条件も含めた測定結果をまとめた。

表 4-6 DBP およびエストラジオールの HO \cdot との反応速度定数

化合物名	濃度 (μM)	pKa	pH	HO \cdot の生成方法	$k_{\text{HO}} \times 10^9$ ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$) ^a	リファレンス物質 ^b	濃度 (μM)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	N ^c
DBP	0.09~0.54	-	8.5	O ₃ /H ₂ O ₂	5.3 (± 0.4)	<i>p</i> CBA	4.8	21 \pm 1	13
エストラジオール	0.05~0.1	10.08	7	UV/H ₂ O ₂	9.2 (± 0.8)	<i>p</i> CBA	3.4~6.7	20 \pm 1	15

a: 95%信頼区間, b: *p*CBAの k_{HO} は $5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, c: 測定回数

4-3-2 オゾン処理中でのターゲット物質の挙動

オゾン処理およびオゾンを用いた促進酸化処理 (Advanced Oxidation Processes; AOPs) ではオゾンによる直接反応と HO \cdot による反応の両方が同時に行われているため、ターゲット物質 M の分解式は式(4-20)で表される。今回測定した反応速度定数を用いて、オゾン処理過程あるいはオゾンを用いた AOPs 過程でのエストラジオールと DBP の挙動に

ついて考察する。

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_{O_3}[O_3][M] + k_{HO}[HO\cdot][M] \quad (4-20)$$

[M] M; ターゲット物質濃度

$k_{O_3} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$; ターゲット物質とオゾンとの反応速度定数

$k_{HO} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$; ターゲット物質と $HO\cdot$ との反応速度定数

(1) DBP

DBP の場合オゾンとの直接反応では分解困難であるため、オゾン処理および AOPs において DBP は $HO\cdot$ によって分解されていると考えられる。DBP の $HO\cdot$ との反応速度定数は $5.3(\pm 0.4) \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ と高いため、 $HO\cdot$ によって DBP は速やかに分解されると考えられる。

実被処理水中には常に共存物質が存在する。共存物質はオゾン処理、AOPs の反応系に参与するため、共存物質が存在する場合は共存物質が存在しない場合に比べて処理過程で多種多様なラジカル種が生成される。そこで、 $HO\cdot$ 以外のラジカル種の目的分解への影響について検討を行った。すなわち、共存物質の存在の有無が図 4-10 および 4-11 に示したリファレンス物質と目的物質との関係に影響を及ぼしているかどうかについて検討した。

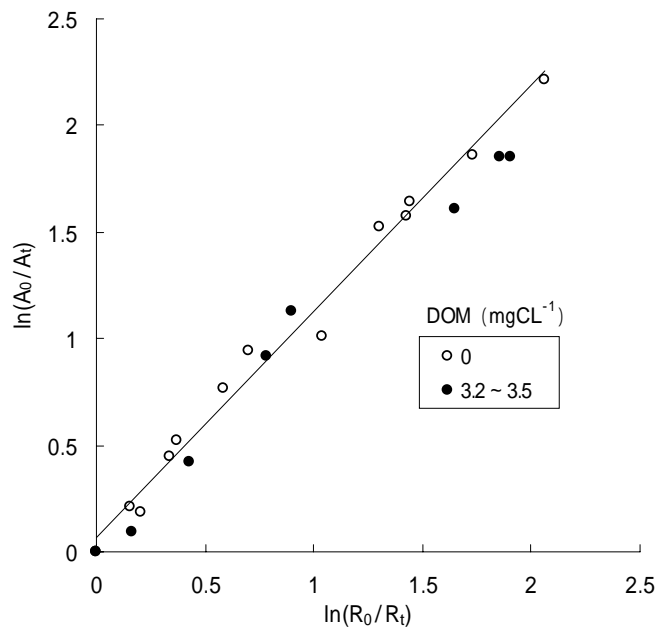


図 4-12 DBP と *p*CBA の分解率の関係に及ぼす共存有機物質の影響

図 4-12 に DBP を目的物質としたときの共存物質の影響を示す。反応は共存物質が存在する場合も、存在しない場合と同様に pH8.5 における O_3/H_2O_2 法で行った。共存物質に

は Suwannee 河の天然の DOM (3.2 ~ 3.5 mgCL⁻¹) を用いた。図 4-12 より、pCBA の残存率と DBP の残存率との関係は DOM の有無によらず一定であることが示された。この結果は、DOM の有無によらず DBP および pCBA は HO[·]によって主に分解されている、あるいは、DOM の共存によって HO[·]以外のラジカル種が DBP および pCBA の分解に関与していたとしてもそれぞれの分解率全体に占める他のラジカル種の寄与は同程度である、のいずれかによるものと考えられる。現時点ではいずれの原因によるかは明確にはできないが、図 4-12 の結果から、pCBA の残存率と DBP の残存率との関係は DOM の有無によらず一定であることは明らかとなった。したがって、共存物質が存在しない系のオゾン処理で主に HO[·]によって分解されている物質がターゲット物質の場合、少なくとも数 mgCL⁻¹ の DOM が共存している範囲内では、ターゲット物質の HO[·]との反応速度定数と HO[·]との反応速度定数が既知の別の物質の残存率とから、ターゲット物質の残存率が把握できることが示された。

(2) エストラジオール

表 4-7 に実処理において想定しうる pH 範囲 6 ~ 8 における、非解離型のエストラジオールと解離型のエストラジオールの存在率を考慮した、エストラジオールのオゾンとの見かけの反応速度定数 (k_{tot} M⁻¹s⁻¹) を示す(式(4-12)参照)。

表 4-7 エストラジオールの見かけの反応速度定数への pH の影響

pH	見かけの反応速度定数 k_{tot} (M ⁻¹ s ⁻¹)	$t_{1/10}$ (s) ^a	$t_{1/100}$ (s) ^b
6	1.8x10 ⁵	1.2	2.5
7	1.2x10 ⁶	0.2	0.4
8	1.1x10 ⁷	0.02	0.04

a: オゾン濃度 10 μM (0.5 mgL⁻¹) においてエストラジオールの 90% 分解に必要な時間

b: オゾン濃度 10 μM (0.5 mgL⁻¹) においてエストラジオールの 99% 分解に必要な時間

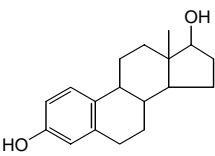
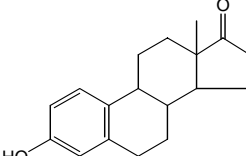
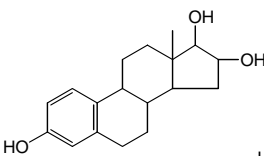
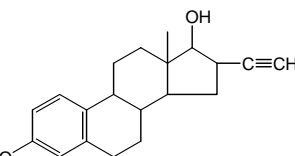
前節で示したようにエストラジオールの見かけ上の反応速度定数は pH に依存し、その値は pH6 ~ 8 では 10⁵ ~ 10⁷ M⁻¹s⁻¹ 程度となった。ところで、オゾン処理中での HO[·]濃度とオゾン濃度との比 ([HO[·]]/[O₃]) についての報告があり^{28,29)}、これらの研究では [HO[·]]/[O₃] は処理対象水の水質によって異なるが、その範囲は 10⁻⁷ ~ 10⁻¹⁰ 程度であったことを述べている。この結果と表 4-7 の値からエストラジオールについての $k_{O_3}[O_3]$ と $k_{HO}[HO^{\cdot}]$ との大小関係について検討すると、 $k_{O_3}[O_3]$ は $k_{HO}[HO^{\cdot}]$ より 100 倍以上大きい値であったため、オゾン処理中でエストラジオールはオゾンとの直接反応によって分解されていると言える。

オゾン濃度の測定は容易であり、またオゾン濃度は共存物質が存在してもオゾン注入率を変化させることで制御も可能であるため、エストラジオールのようにターゲット物質の分解がオゾンとの直接反応である場合、ターゲット物質の分解率はオゾン濃度と接触時間から把握できる。そこで、表 4-7 には pH6 ~ 8 において、オゾン濃度を 10 μM (0.5 mgL⁻¹) と想定し

た場合にエストラジオールを 90%、99%分解するのに必要な時間も示した。10 μM (0.5 mgL^{-1}) という濃度は通常のおゾン処理で考えられうる濃度である。見かけの反応速度定数が最も低い pH6.0 においてもエストラジオールは数秒で 99%以上分解され、実際のおゾン処理ではエストラジオールは速やかに分解されていることが示された。

本実験の結果を基に、エストラジオール以外のエストロジェンのおゾン処理中の挙動についても考察する。表 4-8 に天然および合成エストロジェンの構造式および解離定数 (pKa) を示す^{6,30)}。いずれの物質も、構造およびフェノール系水酸基の pKa とともに類似している。したがって、エストラジオール以外のエストロジェンもおゾン処理中、エストラジオールと同程度の速度で分解されていると考えられる。

表 4-8 エストロジェンの構造式および pKa ^{6,30)}

化合物名	17 β -エストラジオール	エストロン	エストリオール	17 α -エチニル エストラジオール
構造式				
pKa	10.08	10.91	10.21 ^a	10.05 ^a

a: 計算値

4-4 まとめ

本章では、内分泌攪乱作用を有すると疑われている物質の中から DBP とエストラジオールを採り上げ、それぞれのおゾンおよび $\text{HO}\cdot$ との反応速度定数を求めた。本章で得られた知見をまとめると、以下のとおりとなる。

- (1) エストラジオールのおゾンとの二次反応速度定数は、非解離型および解離型についてそれぞれ $7.1(\pm 2.5) \times 10^4$ および $1.3(\pm 0.2) \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ であった。また、エストラジオールの $\text{HO}\cdot$ との二次反応速度定数は非解離型の場合で $9.2(\pm 0.8) \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ であった。
- (2) pH6 ~ 8 でエストラジオールのおゾンとの見かけの二次反応速度定数は $10^5 \sim 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ と非常に高く、おゾン処理過程においてエストラジオールはおゾンとの直接反応により分解されている。
- (3) DBP のおゾンおよび $\text{HO}\cdot$ との二次反応速度定数は、それぞれ $< 0.2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ および $5.3(\pm 0.4) \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ であった。おゾンとの反応速度定数が低いため、おゾン処理中 DBP は $\text{HO}\cdot$ によって分解されている。
- (4) 共存物質が存在しない系のおゾン処理で主に $\text{HO}\cdot$ によって分解されている物質がターゲット物質の場合、少なくとも数 mgCL^{-1} の DOM が共存している範囲内では、ターゲット物質の $\text{HO}\cdot$ との反応速度定数と $\text{HO}\cdot$ との反応速度定数が既知の別の物質の残存率とから、ターゲット物質の残存率が把握できる。

エストラジオールのようにターゲット物質がオゾンによって分解されている場合には、ターゲット物質のオゾンとの反応速度定数がわかれば、実処理中、オゾン濃度を制御することで共存物質の存在によらずターゲット物質の分解率の把握・制御が可能となる。一方で、DBPのようにターゲット物質が主にHO・によって分解される場合、ターゲット物質のHO・との反応速度定数を求めるだけで、4-4で述べたように、ターゲット物質同様、主にHO・によって分解され、かつHO・との反応速度定数が既知の別の物質の処理過程での挙動から、ターゲット物質の分解率を把握することはできる。しかし、HO・濃度の測定および制御が困難であるため、ターゲット物質のHO・との反応速度定数を求めるだけでは、処理過程でのターゲット物質の分解率の制御は難しい。このような場合にターゲット物質の分解率を制御するためには、共存物質のターゲット物質分解への影響についても知ることが必要となる。そこで、ターゲット物質分解への共存物質の影響について次章で検討することとした。

参考文献

- 1) Hoigné, J.: Chemistry of aqueous ozone and transformation of pollutants by ozonation and advanced oxidation processes, *The Hand Book of Environmental Chemistry Vol. 5 Part C Quality and Treatment of Drinking Water II* (ed. by Hrubec, J.), 1998.
- 2) Neta, P., Huie, R. E. and Ross, A. B.: Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17**, pp.1027-1284, 1988.
- 3) Yao, C. C. D. and Haag, W. R.: Rate constants for direct reactions of ozone with several drinking water contaminants, *Water Res.*, **25(7)**, pp.761-773, 1991.
- 4) Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Helman, W. P. and Ross, A. B.: Critical review of rate constants for reactions hydrated electrons, hydrogen atoms, and hydroxyl radicals (HO/O⁻) in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17**, pp.513-886, 1988.
- 5) Haag, W. R. and Yao, C. C. D.: Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants, *Environ. Sci. Technol.*, **26**, pp.1005-1013, 1992.
- 6) Kinrdany, R. Y. and Burgett M. J.: The pK of five estrogens in aqueous solutions, *Archives of Biochem. and Biophys.*, **118**, pp.33-36, 1967.
- 7) Yalkowsky, S. H. and Dannenfelser, R. M.: Aquasol database of aqueous solubility. Version 5, *College of Pharmacy, University of Arizona-Tucson, AZ. PC Version*, 1992.
- 8) Takigami, H., Taniguchi, N., Shimizu, Y. and Matsui, S.: The behavior of 17β-estradiol between the solid and aqueous phases, *Proc. 4th International Symposium on Sediment Quality Assesment*, Otsu, Japan, pp.117-118, 2000.
- 9) Leyder, F. and Boulander, P.: Ultraviolet absorption, aqueous solubility, and octanol-water partition for several phthalates, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **30**, pp.152-157, 1983.
- 10) 環境庁リスク対策検討会監修:環境ホルモン外因性内分泌攪乱化学物質問題に関する中間報告書, 株式会社環境新聞社, 1997.
- 11) 山根靖弘, 高島英伍, 内山充編集:環境汚染物質と毒性 有機物質篇, 株式会社南江堂, pp.69-81, 1980.
- 12) 環境省環境管理局水環境部水環境管理課:平成 12 年度水環境中の内分泌攪乱

- 化学物質(いわゆる環境ホルモン)実態調査結果, 2001.
- 13)環境庁:内分泌攪乱化学物質問題への環境庁の対応方針について - 環境ホルモン戦略計画 SPEED'98 - , 1998.
 - 14)環境省:平成12年度第3回内分泌攪乱化学物質問題検討会, 2001.
 - 15)Soto, A. M., Sonnenschein, C., Chung, K. L., Fernandez, M. F., Olea, N. and Serrano, F.: The E-screen assay as a tool to identify estrogens: An update on estrogenic environmental pollutants, *Environ. Health Perspectives*, **103**, Supplement 7, pp.113-122, 1995.
 - 16)IUPAC 編:エンドクリン白書, 化学工業日報社, 1999.
 - 17)滝上英孝:Toxicological risk assessment of environmental waters using bioassay, 京都大学大学院工学研究科博士論文, 1998.
 - 18)Hoigné, J. and Bader, H.: Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-I non-dissociating organic compounds, *Water Res.*, **17**, pp.173-183, 1983.
 - 19)Hoigné, J. and Bader, H.: Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-II dissociating organic compounds, *Water Res.*, **17**, pp.185-194, 1983.
 - 20)Hoigné, J., Bader, H., Haag, W. R. and Staehein, J.: Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-III inorganic compounds and radicals, *Water Res.*, **19**, pp.993-1004, 1985.
 - 21)Staelin, J. and Hoigné, J.: Decomposition of ozone in water: Rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide, *Environ. Sci. Technol.*, **16**, pp.676-681, 1982.
 - 22)Armbrust, K. L.: Pesticide hydroxyl radical rate constants: Measurements and estimates of their importance in aquatic environments, *Environ. Toxicol. Chem.*, **19(9)**, pp.2175-2180, 2000.
 - 23)Yao, C. C. D., Haag, W. R. and Mill, H.: Kinetic Features of advanced oxidation processes for treating aqueous chemical mixture, *Proc. Second International Symposium Chemical Oxidation*, Nashville, TN, pp.112-139, 1992.
 - 24)Bader, H. and Hoigné, J.: Determination of ozone in water by the indigo method, *Water Res.*, **15**, pp.449-456, 1981.
 - 25)Bader, H., Sturzenegger, V., and Hoigné, J.: Photometric method for the determination of low concentrations of hydrogen peroxide by the peroxidase catalyzed oxidation of *N,N*-dimethyl-*p*-phenylenediamine (DPD), *Water Res.*, **22**, pp.1109-1115, 1988.
 - 26)Baga, A. N., Johnson, G. R. A., Nazhat, N. B., and Saadalla-Nazhat, R. A.: A simple spectrophotometric determination of hydrogen peroxide at low concentrations in aqueous solution, *Anal. Chim. Acta*, **204**, pp.349-353, 1988.
 - 27)Kosaka, K., Yamada, H., Matsui, S., Echigo, S. and Shishida, K.: Comparison among the methods for hydrogen peroxide measurements to evaluate advanced oxidation processes: Application of a spectrophotometric method using copper (II) ion and 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline, *Environ. Sci. Technol.*, **32**, pp.3821-3824, 1998.
 - 28)Elovitz, M. S., von Gunten, U. and Kaiser, H. P.: Hydroxyl radical/ozone ratios during ozonation II. The effect of temperature, pH, alkalinity, and DOM properties, *Ozone Sci. Eng.*, **22**, pp.123-150, 2000.
 - 29)Haag, W. and Yao, C. C. D.: Ozonation of U.S. drinking water sources: HO• concentration and oxidation-competition values, *Proc. 11th Ozone World Congress*, San Francisco, CA, pp.S-17-119-S-17-126, 1993.
 - 30)Yamamoto, H.: Evaluation of the bioavailability of the endocrine disruptors using synthetic membrane vesicles as the model biological phase and effects of natural organic matters, *Ph.D. Dissertation, University of Texas*, 2002.

第 5 章 オゾン/過酸化水素処理によるフタル酸ジ-*n*-ブチル分解に対する 溶存有機物質の影響

5-1 はじめに

環境ホルモンとして疑われている物質のうち、フタル酸ジ-*n*-ブチル(di-*n*-butyl phthalate; DBP)のようにオゾンとの反応性が低い物質は、オゾン処理およびオゾン/過酸化水素(O₃/H₂O₂)処理中、主にヒドロキシルラジカル(HO·)によって分解されている。HO·濃度の測定や制御は難しく、そのため、常に共存物質が存在する環境水を対象とした実処理中でHO·によって主に分解される物質をターゲット物質とした場合、処理過程でターゲット物質がどの程度分解されているかを把握するためには、ターゲット物質のHO·との反応速度定数だけでなく、共存物質(特に溶存有機物質(Dissolved Organic Matter; DOM))の影響についての理解が必要となる。

DOM について把握すべき点としては、DOM の酸化剤(オゾン、HO·)との反応速度定数が挙げられる。しかし、第 2 章で考察したように DOM がオゾンや HO·と反応した結果、ラジカル連鎖反応にどのように関与しているかについても知らなくてはならない。このとき、化学構造が明らかとはなっていない DOM について DOM のラジカル連鎖反応系への影響を実験のみによって把握しようとすることは非常に困難である。

そこで、本章では HO·との反応速度定数が $5.3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ である DBP をモデルターゲット物質として用い、DBP 分解への DOM の影響について検討を行った。このとき、Hoigné らによって提案された水中におけるオゾンの分解モデル¹⁾(HSB モデル)を基に DOM 共存下での O₃/H₂O₂ 処理による DBP 分解モデルを構築し、数理モデルを用いた解析も行った。対象 DOM として 6 種の実被処理水(4 類の表流水、2 種の下水二次処理水)と Suwannee 河の天然 DOM を用い、DOM 種の違いについても検討した。

5-2 数理モデルの構築

表 5-1 に本研究において考慮したモデルの反応とその反応速度定数(あるいは、解離定数)を示す²⁻⁷⁾。オゾンの自己分解反応によって開始されるラジカル反応は HSB モデルを採用し、これに H₂O₂、炭酸等の無機物および有機物の反応を組み合わせた。緩衝液に用いたリン酸塩の反応は表 5-1 には加えなかった。これは、リン酸塩(総濃度 4.5 mM)の場合、pH7.0 での各リン酸塩濃度および各リン酸塩の HO·との反応速度定数⁴⁾の積の和 320 s^{-1} が、表 2-3 から推測した DOC 1.4 mgCL^{-1} における DOM のそれに比べ非常に小さかったためである。

HSB モデルではオゾンと HO·との反応の結果、HO₄·が生成され、HO₄·が HO₂·へと変化するとしている¹⁾。しかし、HO₄·は存在が確認されたラジカルではないため反応式に HO₄·は組み込まず、オゾンと HO·との反応の結果直接 HO₂·が生成されるとした。表 5-1 の反応速度定数についても、HO₂·が直接生成するとして求めたときの値を記した⁴⁾。DBP の初期濃

表 5-1 O₃/H₂O₂ 処理の反応機構²⁻⁷⁾

No.	反応式	反応速度定数/解離定数	文献
オゾン自己分解			
1	$O_3 + OH^\cdot \rightarrow O_2^\cdot + HO_2^\cdot$	$k_1 = 7.0 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	2
2	$HO_2^\cdot \leftrightarrow O_2^\cdot + H^+$	$pKa_2 = 4.8$	2
3	$O_3 + O_2^\cdot \rightarrow O_3^\cdot + O_2$	$k_3 = 1.6 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	3
4	$HO_3^\cdot \leftrightarrow O_3^\cdot + H^+$	$pKa_4 = 8.2$	3
5	$HO_3^\cdot \rightarrow HO^\cdot + O_2$	$k_5 = 1.4 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	3
6	$HO^\cdot + O_3 \rightarrow HO_2^\cdot + O_2$	$k_6 = 1.1 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	4
7	$HO^\cdot + HO^\cdot \rightarrow H_2O_2$	$k_7 = 5.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	5
8	$HO^\cdot + O_2^\cdot \rightarrow OH^- + O_2$	$k_8 = 1.0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	5
9	$HO^\cdot + HO_3^\cdot \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$k_9 = 5.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	5
10	$O_2^\cdot + HO_3^\cdot \rightarrow OH^- + 2O_2$	$k_{10} = 1.0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	5
11	$HO_3^\cdot + HO_3^\cdot \rightarrow H_2O_2 + 2O_2$	$k_{11} = 5.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	5
過酸化水素			
12	$H_2O_2 \leftrightarrow HO_2^\cdot + H^+$	$pKa_{12} = 11.6$	3
13	$O_3 + HO_2^\cdot \rightarrow HO_2^\cdot + O_3^\cdot$	$k_{13} = 3.0 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	a
14	$O_3 + H_2O_2 \rightarrow H_2O + 2O_2$	$k_{14} = 6.5 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	6
15	$HO^\cdot + H_2O_2 \rightarrow HO_2^\cdot + H_2O$	$k_{15} = 2.7 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	3
16	$HO^\cdot + HO_2^\cdot \rightarrow O_2^\cdot + H_2O$	$k_{16} = 7.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	3
炭酸			
17	$H_2CO_3^* \leftrightarrow HCO_3^- + H^+$	$pKa_{17} = 6.37$	7
18	$HCO_3^- \leftrightarrow CO_3^{2-} + H^+$	$pKa_{18} = 10.25$	7
19	$HCO_3^\cdot \leftrightarrow CO_3^\cdot + H^+$	$pKa_{19} = 9.6$	7
20	$HO^\cdot + HCO_3^- \rightarrow HCO_3^\cdot + OH^-$	$k_{20} = 8.5 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	3
21	$HO^\cdot + CO_3^{2-} \rightarrow CO_3^\cdot + OH^-$	$k_{21} = 3.9 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	3
22	$CO_3^\cdot + HO_2^\cdot \rightarrow CO_3^{2-} + HO_2^\cdot$	$k_{22} = 5.6 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	7
23	$CO_3^\cdot + H_2O_2 \rightarrow HCO_3^\cdot + HO_2^\cdot$	$k_{23} = 8 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	7
24	$CO_3^\cdot + O_2^\cdot \rightarrow CO_3^{2-} + O_2$	$k_{24} = 4 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	7
25	$CO_3^\cdot + O_3^\cdot \rightarrow CO_3^{2-} + O_3$	$k_{25} = 6 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	7
26	$CO_3^\cdot + HO^\cdot \rightarrow CO_2 + HO_2^\cdot$	$k_{26} = 3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	7
ターゲット物質			
27	$DBP + O_3 \rightarrow DBP^\cdot$	$k_{O_3,DBP} < 0.2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	a
28	$DBP + HO^\cdot \rightarrow DBP^\cdot$	$k_{HO,DBP} = 5.3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	a
溶存性有機物質			
29	$DOM_1 + O_3 \rightarrow DOM_1^\cdot + (1-\alpha_1)HO^\cdot$	$k_{O_3,DOM1} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	
30	$DOM_2 + O_3 \rightarrow DOM_2^\cdot + (1-\alpha_2)HO^\cdot$	$k_{O_3,DOM2} \text{ LmgC}^{-1} \text{ s}^{-1}$	

a: 本研究での測定値

度は、実際の系を想定し DOC 1 mgCL⁻¹ 当たり数 ~ 数十 μgL⁻¹ (10⁻² ~ 1 μM) とした。

次に、DOM が関与する反応について述べる。本研究で数理モデルを用いる目的は、解析的にはあるが、DOM のオゾンおよび HO・との反応速度定数がどの程度であるのかについて知ること、第 2 章で述べたように報告されている範囲で明らかとなっている DOM のラジカル連鎖反応への影響因子の大きさがどの程度であるのかについて把握することである。DOM は異なった反応速度定数を有する数多くの反応部位からなり、それぞれがラジカル連鎖反応に異なった形で影響を及ぼしている。厳密には個々の反応部位について観るべきであるが、それはあまりにも現実的ではない。したがって、実際的にはあるが数理モデルの計算結果が実験結果を再現できる範囲で簡略化を行うことにした。DOM とオゾンおよび HO・との反応は最終的に表 5-1 の No.29 ~ 31 として反応式に用いた。各式および係数の導出について以下に説明する。

DOM は非常に複雑な化学構造をしており、オゾンに対して反応速度定数が異なる反応部位を数多く有している。これまでの研究から、DOM とオゾンとの反応は非常に速やかな反応とその後の緩やかな反応があることが知られている⁸⁾。そこで、DOM とオゾンの反応は式 (5-1) に示すように、2 つの反応部位からなるとして取り扱うこととした。DOM との反応を 2 段階反応に表現する方法は、次亜塩素酸と DOM、次亜臭素酸と DOM との反応において使われている^{9,10)}。本実験ではできるだけ係数を少なくするため緩やかな反応段階の反応部位の濃度 ([DOM₂]) は充分存在するとし、その濃度は実験中、一定と見なした。また、反応部位の濃度は測定することは困難であるため、消費されたオゾン消費量から求めた。このとき、反応部位とオゾンとの反応は 1 対 1 であるとして、オゾン消費量を反応部位の濃度と定義した。

$$\sum(k_{O_3,DOM_i}[DOM_i]) \cong k_{O_3,DOM_1}[DOM_1] + k_{O_3,DOM_2}''[DOM_2] \quad (5-1)$$

$$k_{O_3,DOM_2}''[DOM_2] = k_{O_3,DOM_2}' = k_{O_3,DOM_2}[DOC] = constant \quad (5-2)$$

$\sum(k_{O_3,DOM_i}[DOM_i])$ s⁻¹; 各反応部位のオゾンとの反応速度定数とその反応部位の濃度の積の総和

k_{O_3,DOM_1} M⁻¹s⁻¹; DOM₁ とオゾンとの反応速度定数

k_{O_3,DOM_2}'' M⁻¹s⁻¹; DOM₂ とオゾンとの反応速度定数

k_{O_3,DOM_2}' s⁻¹; 緩やかな反応段階での DOM のオゾンとの反応速度定数を一定と見なしたときの反応速度定数

k_{O_3,DOM_2} LmgC⁻¹s⁻¹; k_{O_3,DOM_2}' を DOC 1 mgCL⁻¹ 当たりで表したときの反応速度定数

[DOM₁] M; オゾンとの反応が非常に速やかな反応部位の濃度

[DOM₂] M; オゾンとの反応が比較的緩やかな反応部位の濃度

DOMとオゾンとの反応のラジカル連鎖反応の影響としては、2-4-2で述べたように両者反応の結果 HO・を生成する反応（あるいは HO・を生成するラジカルを生成する反応（initiation reaction（以下、initiation）））としない反応（direct reaction）とがあることが知られている¹⁾。そこで、 $k_{O_3,DOM1}$ と $k_{O_3,DOM2}$ のそれぞれについて、direct reactionである割合が α_1 および α_2 であるとして、表 5-1 の No.29 および 30 のように表した。この反応は、DOMとオゾンの反応の結果、HO・が生成する反応は一段階反応であるとは限らないため見かけ上のものである。

DOMとオゾンとの反応の場合と同様、DOMとHO・との反応も反応速度定数が異なる多くの反応部位との反応から成り立っている。しかし、DOMとHO・との反応は比較的選択性が低いことから、DOMの酸化状態が進まない本実験の場合には反応速度定数が一定と見なせるとして取り扱った。また、DOMとHO・との反応にはラジカル連鎖反応を促進するスーパーオキサイドアニオン(O₂⁻)を生成する反応（promoting reaction（以下、promotion））と、生成しない反応（inhibiting reaction（以下、inhibition））があるとされており、DOMの影響としてはこの反応を考慮することとした¹⁾。この2つの反応については、DOMとHO・との反応において、inhibitionである割合が β 、promotionである割合が $(1-\beta)$ として、表 5-1 の反応式に組み込んだ。O₂⁻が生成される反応は多段階反応であるため、この取り扱いは見かけ上のものである。

$$k_{HO,DOM}''[DOM] = \sum (k_{HO,DOMi}[DOM_i]) \quad (5-3)$$

$$k_{HO,DOM}''[DOM] = k_{HO,DOM}' = k_{HO,DOM}[DOC] = constant \quad (5-4)$$

$k_{HO,DOM}''$ M⁻¹s⁻¹; DOMとHO・との反応速度定数

$k_{HO,DOM}'$ s⁻¹; DOMのHO・との反応速度定数およびDOMを一定と見なしたときの反応速度定数

$\sum (k_{HO,DOMi}[DOM_i])$ s⁻¹; 各反応部位のHO・との反応速度定数とその反応部位の濃度の積の総和

$k_{HO,DOM}$ LmgC⁻¹s⁻¹; $k_{HO,DOM}'$ をDOC 1 mgCL⁻¹当たりで表したときの反応速度定数

上記のように、本実験では異なる反応速度定数、異なる反応部位の濃度の集合体であるDOMを一塊と見なしている。そのため、求められた反応速度定数は、速やかな反応速度と緩やかな反応速度とが実験中で平均化された値となっている。このことは、同じDOMを用いた場合でも実験条件によって反応速度定数は異なることを意味している。したがって、DOMと酸化剤との反応速度定数を求める際には、取り扱うDOMの酸化状態が変化する範囲、測定条件、さらに反応速度定数の適用範囲を示す必要がある。また、反応速度定数を一定と見なした範囲内においても実際は一定ではないため、それによる解析上の不都

合が生じることも念頭におく必要がある。

本実験の場合、DOM のオゾンおよび HO \cdot との反応との結果、DOM の酸化状態が変化する範囲として、「オゾンとの反応性が低く主な酸化剤が HO \cdot であるターゲット物質 (HO \cdot との反応速度定数が $5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 程度) が、オゾンの HO \cdot への変換率が 0.8 程度である条件において 90~95% 程度分解されるまでの範囲」とし、そこまでの範囲において各係数は一定と見なした。各係数決定に当たって基準とした初期オゾン濃度は、「初期オゾン濃度の 50~80% が消費された状態で、処理目的が達成されたときの初期オゾン濃度」とした。HO \cdot との反応速度定数が $5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 程度という表現は、本実験で用いたターゲット物質である DBP のそれが $5.3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であることによる。また、ターゲット物質の分解率を 90~95% 程度とした理由、オゾンの HO \cdot への変換率が 0.8 程度についての説明は次節で行う。

通常、反応速度定数等の各係数を求めるときの基準は、初期オゾン濃度と DOC との比が一定というように量論的に取り扱うことが多いが本実験ではそうしなかった。この理由は、本実験の主目的は DOM のオゾンおよび HO \cdot との反応を知ることではなく、DOM 共存下においてターゲット物質を分解することであり、各係数を決定するための基準はそれにしたがう方がより望ましいと考えたためである。ちなみに、量論的に観ると本実験での初期オゾン濃度と DOC の比は表流水と下水二次処理水でそれぞれ $19 \sim 21 \text{ } \mu\text{mol as O}_3 \text{ mgC}^{-1}$ ($0.9 \sim 1.0 \text{ mgO}_3 \text{ mgC}^{-1}$) および $29 \sim 34 \text{ } \mu\text{mol as O}_3 \text{ mgC}^{-1}$ ($1.4 \sim 1.6 \text{ mgO}_3 \text{ mgC}^{-1}$) であった。

DOM が関与する反応には幾つもの係数 ($k_{\text{O}_3, \text{DOM}1}$, $k_{\text{O}_3, \text{DOM}2}$, $k_{\text{HO}, \text{DOM}}$, α_1 , α_2 , β) があるため、このまま表 5-1 の反応式を基に反応速度式を構築し、実験結果と比較しても各係数を求めるのは困難である。そこで、各係数が独立に決定できるように表 5-1 の反応式の簡略化を行うこととした。まず、次の 2 点を仮定して各物質に対する反応速度式を式 (5-5) ~ 式 (5-12) に表した。

- (1) 酸塩基反応は完全に平衡状態にある。
- (2) DOM や炭酸等の共存物質が存在する場合、ラジカルとラジカルの反応の反応系への影響は溶質とラジカルとのそれに比べて小さいため、その反応は省略する。

このとき、(2) については感度解析をすることが望ましいが本研究では感度解析は行わなかった。この理由は、メタノールが $70 \text{ } \mu\text{M}$ 、酢酸が $350 \text{ } \mu\text{M}$ 存在している条件で HSB モデルによる解析を行ったところ、感度解析の結果、ラジカルとラジカルの反応である表 5-1 の No.7~11 は主要な反応経路ではなかったことが報告されていることによる¹¹⁾。表 5-1 には DBP のオゾンとの反応速度定数を記してあるが、共存物質が無い系における前章の結果を考慮し DBP は HO \cdot によってのみ分解されるとした。ただし、前章でも述べたが共存物質存在下において、DBP が本当に HO \cdot のみによって分解されているかどうかは明確とはなっていない。しかしながら、少なくとも数 mgCL^{-1} 程度の有機物質の共存においては、被酸化物質の分解全体に占める他のラジカル種の寄与率は物質によらず同程度であったことから、HO \cdot およびその他のラジカル種による被酸化物質の分解を合わせたものを、HO \cdot による分解として取り扱うこととした。また、1 と $10^{(\text{pH}-\text{pK}_a)}$ の大小関係で、pH が 6~8.5 の範囲で一方が

無視できるときは省略した。同様に、酸塩基平衡にある物質の反応についても、両者の反応速度定数と存在割合の積から一方が無視できる場合には省略した。

$$\begin{aligned} \frac{d[O_3]}{dt} = & -k_1 10^{(pH-14)} [O_3] - k_3 [O_2^-]_{tot} [O_3] - k_6 [HO\cdot] [O_3] \\ & - 10^{(pH-pKa12)} k_{13} [H_2O_{2tot}] [O_3] - k_{O_3,DOM1} [DOM_1] [O_3] - k_{O_3,DOM2} [O_3] \end{aligned} \quad (5-5)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[O_2^-]_{tot}}{dt} = & 2k_1 10^{(pH-14)} [O_3] - k_3 [O_2^-]_{tot} [O_3] + k_6 [HO\cdot] [O_3] \\ & + 10^{(pH-pKa12)} k_{13} [H_2O_{2tot}] [O_3] + k_{15} [H_2O_{2tot}] [HO\cdot] \\ & + k_{23} [H_2O_{2tot}] 10^{(pH-pKa19)} [CO_3^{\cdot-}]_{tot} + (1-\beta) k_{HO,DOM} [HO\cdot] \end{aligned} \quad (5-6)$$

$$\frac{d[O_3^{\cdot-}]}{dt} = k_3 [O_2^-]_{tot} [O_3] - k_5 \frac{1}{1+10^{(pH-pKa4)}} [O_3^{\cdot-}] + 10^{(pH-pKa12)} k_{13} [H_2O_{2tot}] [O_3] \quad (5-7)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[HO\cdot]}{dt} = & k_5 \frac{1}{1+10^{(pH-pKa4)}} [O_3^{\cdot-}] - k_6 [HO\cdot] [O_3] - k_{15} [H_2O_{2tot}] [HO\cdot] \\ & - k_{HO,CO2} [HCO_3^-]_{tot} [HO\cdot] - k_{HO,DBP} [DBP] [HO\cdot] - k_{HO,DOM} [HO\cdot] \\ & + (1-\alpha_1) k_{O_3,DOM1} [DOM_1] [O_3] + (1-\alpha_2) k_{O_3,DOM2} [O_3] \end{aligned} \quad (5-8)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[H_2O_{2tot}]}{dt} = & -10^{(pH-pKa12)} k_{13} [H_2O_{2tot}] [O_3] - k_{15} [H_2O_{2tot}] [HO\cdot] \\ & - k_{23} [H_2O_{2tot}] 10^{(pH-pKa19)} [CO_3^{\cdot-}]_{tot} \end{aligned} \quad (5-9)$$

$$\frac{d[HCO_3^-]_{tot}}{dt} = -k_{HO,CO2} [HCO_3^-]_{tot} [HO\cdot] + k_{23} [H_2O_{2tot}] 10^{(pH-pKa19)} [CO_3^{\cdot-}]_{tot} \quad (5-10)$$

$$\frac{d[CO_3^{\cdot-}]_{tot}}{dt} = k_{HO,CO2} [HCO_3^-]_{tot} [HO\cdot] - k_{23} [H_2O_{2tot}] 10^{(pH-pKa19)} [CO_3^{\cdot-}]_{tot} \quad (5-11)$$

$$\frac{d[DBP]}{dt} = -k_{HO,DBP} [DBP] [HO\cdot] \quad (5-12)$$

$$k_{HO,CO2} = \left(\frac{k_{20} 10^{(pH-pKa17)} + k_{21} 10^{(2pH-pKa17-pKa18)}}{1 + 10^{(pH-pKa17)} + 10^{(2pH-pKa17-pKa18)}} \right) \quad (5-13)$$

$[O_2^-]_{tot}$ M ; $[HO_2\cdot]$ と $[O_2^-]$ との和

$[O_3^{\cdot-}]_{tot}$ M ; $[HO_3\cdot]$ と $[O_3^{\cdot-}]$ との和

$[H_2O_{2tot}]$ M ; $[H_2O_2]$ と $[HO_2^-]$ との和

$[HCO_3^-]_{tot}$ M ; $[HCO_3^-]$ と $[CO_3^{2-}]$ との和

[CO₃^{·-}]_{tot} M; [HCO₃^{·-}]と[CO₃^{·-}]との和

次に、式(5-5)～式(5-12)の各反応速度式において、各ラジカルについては定常状態近似を仮定すると、式(5-14)～式(5-19)となる。HSBモデルにおいて、ラジカルについて定常状態近似を仮定することはしばしば用いられている方法である^{12,13)}。また、式(5-8)中DOM共存下では寄与率が低いと考えられる水酸化物イオン(OH⁻)とオゾンとの反応、HO[·]とDBPとの反応は除外した。なお、炭酸はラジカル連鎖反応のinhibitor(HO[·]との反応がinhibitionである物質)として取り扱われている場合もあるが¹⁾、本実験ではpromoter(HO[·]との反応がpromotionである物質)として取り扱っている。これは、本実験では炭酸とH₂O₂との反応を数理モデルに組み込んでいるためである¹⁴⁾。

$$\begin{aligned} \frac{d[O_3]}{dt} = & -(\alpha_1 k_{O_3,DOM1}[DOM_1] + \alpha_2 k_{O_3,DOM2}')[O_3] - k_6[HO\cdot]_{ss}[O_3] \\ & - \{2 \cdot 10^{(pH-pKa12)} k_{13}[H_2O_{2,tot}] + (1-\alpha_1)k_{O_3,DOM1}[DOM_1] + (1-\alpha_2)k_{O_3,DOM2}'\}(1+a)[O_3] \end{aligned} \quad (5-14)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[H_2O_{2,tot}]}{dt} = & -2 \cdot 10^{(pH-pKa12)} k_{13}[H_2O_{2,tot}][O_3] \\ & - (k_{15}[H_2O_{2,tot}] + k_{HO,CO2}[HCO_3^-]_{tot})[HO\cdot]_{ss} \end{aligned} \quad (5-15)$$

$$\frac{d[DBP]}{dt} = -k_{HO,DBP}[DBP][HO\cdot]_{ss} \quad (5-16)$$

$$[HO\cdot]_{ss} = \frac{\{2 \cdot 10^{(pH-pKa12)} k_{13}[H_2O_{2,tot}] + (1-\alpha_1)k_{O_3,DOM1}[DOM_1] + (1-\alpha_2)k_{O_3,DOM2}'\}[O_3]}{\beta \cdot k_{HO,DOM}'} \quad (5-17)$$

$$[HCO_3^-]_{tot} = constant \quad (5-18)$$

$$a = \frac{(1-\beta)k_{HO,DOM}' + k_{HO,CO2}[HCO_3^-]_{tot}}{\beta \cdot k_{HO,DOM}'} \quad (5-19)$$

[HO[·]]_{ss} M; 定常状態近似したHO[·]濃度

[O₂⁻]_{ss} M; 定常状態近似したO₂⁻濃度

式(5-14)において、k₆[HO[·]]_{ss}[O₃]の反応が無視できるならば、これ以降の解析は便利となる。そこで、式(5-14)のうち、k₆[HO[·]]_{ss}[O₃]以外の反応とk₆[HO[·]]_{ss}[O₃]との大小関係について検討した。式(5-20)に両反応の比を示す(ratio)。

$$ratio = 1 + \frac{k_{HO,DOM}' + k_{HO,CO2}[HCO_3^-]_{tot}}{k_6[O_3]} \quad (5-20)$$

1;0<の実数

式(5-20)より、オゾンとHO・との反応が無視できるかどうかは、少なくとも、オゾンとHO・との反応速度定数とオゾン濃度との積($k_6[O_3]$)とDOMおよび炭酸のその和($k_{HO,DOM} + k_{HO,CO_2}[HCO_3^-]_{tot}$)との大小関係から判断できることがわかる。本実験条件における両者の値を表5-2に示す。DOMのHO・との反応速度定数は、既存の研究結果を参考に $(1.5 \sim 3.0) \times 10^4 \text{ LmgC}^{-1}\text{s}^{-1}$ とした。ところで、本実験では、表流水および下水二次処理水で、それぞれ初期オゾン濃度30 μM 程度および47 μM 程度でDBPは90%程度以上分解した。少ないオゾン量でDBPが分解されたということは、少ないHO・生成量でDBPが分解されたことを意味していると考えられる。つまり、少ないオゾン量でDBPが分解されたことは、対象水中のDOMのDBP分解への阻害影響($k_{HO,DOM}$)が小さいことと判断できる。これは、その逆にも当てはまる。そこで、表5-2のDOMと炭酸の和についての k_{HO} 'の中で最も小さい値である $2.5 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ とオゾン濃度30 μM における k_{HO} 'の値($0.33 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$)を、また、DOMと炭酸の和の k_{HO} 'の中で最も大きい値である $4.6 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ とオゾン濃度47 μM における k_{HO} 'の値($0.52 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$)を比較することにした。その結果、オゾンのHO・に対する競合反応の大きさは、全体のうちの最大13%程度であることが推測された。この影響は無視できるとは言えないものではあるが、許容できる範囲と見なし、式(5-20)におけるオゾンとHO・との反応は省略することとした。

表 5-2 各物質のHO・との反応速度定数と本実験における濃度

物質	濃度 (μM)	k_{HO} ^a ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)	k_{HO} ' $\times 10^{-4}$ ^b (s^{-1})
$\text{H}_2\text{O}_{2\text{tot}}$	20	2.7×10^7	0.054
	50	2.7×10^7	0.14
オゾン	6	1.1×10^8	0.066
	14	1.1×10^8	0.15
	30	1.1×10^8	0.33
	47 ^c	1.1×10^8	0.52
DBP	0.04 ~ 0.19	5.3×10^9	0.021 ~ 0.1
リン酸	4,500	7.0×10^4 ^d	0.032
<i>t</i> -buOH	9,000	6×10^8	540
DOM	1.4 ^e	$(1.5 \sim 3) \times 10^4$ ^{f,g}	2.1 ~ 4.2
HCO_3^- _{tot}	0.4 ~ 0.5 ^h	8.7×10^6	0.35 ~ 0.44
DOM + HCO_3^- _{tot}			2.5 ~ 4.6

a: HO・との反応速度定数、b: 物質の濃度とHO・との反応速度定数の積、c: 下水の場合のみ検討、

d: pH7.0における見かけ上の値、e: DOMの場合は単位が mgCL^{-1} 、

f: DOMの場合は単位が $\text{LmgCL}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、g: 値は第2章を参照、h: ICの値から計算

以上により、本実験で用いる数理モデルが導出された。なお、本研究では数値解析には

Mathematica for Windows を使用した。Mathematica for Windows では、連立常微分方程式の数値解は Gear 法により求められている。

5-3 実験方法

5-3-1 試薬および保存溶液

本章の実験に用いた試薬、保存溶液は第 4 章の場合と同じであるため本章では共存物質として利用した環境水についてのみ記述する。本章では、DBP は DBP の重水素体 (DBP- d_4) のみを用いた。

表 5-3 対象水の水質

対象水	採水日時	DOC (mgCL ⁻¹)	IC (mgCL ⁻¹)	pH	IC/DOC	SUVA ₂₅₄ (LmgC ⁻¹ cm ⁻¹) ^a
琵琶湖 2月	2001年2月	1.9	9.0	7.2	4.7	0.010
琵琶湖 5月	2001年5月	1.9	9.0	7.2	4.7	0.010
瀬田川	2001年9月	2.0	8.3	7.3	4.2	0.015
そま川	2002年2月	2.1	8.6	7.6	4.1	0.021
下水二次処理水A (下水A)	2001年8月	5.4	17.8	7.2	3.3	0.016
下水二次処理水B (下水B)	2002年1月	4.9	7.2	6.3	1.5[4.5] ^b	0.019
Suwannee河NOM (SRNOM) IHSSより購入		-	-	-	[4.3] ^b	0.043

a: DOC 1 mgCL⁻¹ 当たりの 254 nm における吸光度の値

b: 炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて IC/DOC を調整した後の値

環境水として琵琶湖南湖の表流水 (2001 年 2 月、同年 5 月に採水)、瀬田川の表流水 (2001 年 9 月に採水)、野洲川の支流であるそま川の表流水 (2002 年 2 月に採水) および 2 つの下水処理場の二次処理水 (大津市 A 下水処理場 (下水 A); 2001 年 8 月に採水、京都市 B 下水処理場 (下水 B); 2002 年 1 月に採水) の 6 種を用いた。Suwannee 河の天然有機物 (Natural Organic Matter; NOM (以下、SRNOM)) も共存有機物として用いた。環境水は採水してから数時間以内をろ過 (GF/B (孔径 1.0 μm)、Whatman 製) を行い、ろ液をステンレス製の容器に入れ 4°C の冷暗所に保存した。SRNOM は 100 mgL⁻¹ の濃度で超純水に溶解させたものをろ過し (GF/B (孔径 1.0 μm)、Whatman 製)、ガラス製の瓶に保存した。これら 7 種の対象水の水質データを表 5-3 にまとめた。表中にある SUVA₂₅₄ とは Specific Ultraviolet Absorbance の略語で、紫外部 254 nm における吸光度を溶存有機炭素 (Dissolved Organic Carbon; DOC) で割った値、つまり、DOC 1 mgCL⁻¹ 当たりの波長 254 nm における吸光度の値である。本研究では DOM 種の違いに注目したため、全ての実験において対象水の pH は 7.0、DOC は 1.4 mgCL⁻¹、無機炭素 (Inorganic Carbon; IC) と DOC の比 (IC/DOC) は 3.3 ~ 4.7 の範囲に統一して行った。pH はリン酸緩衝液を (最終濃度は 4.5 mM)、DOC が高い場合には超純水を、IC/DOC が低い場合には重炭酸ナトリウム (和光純薬製) 水溶液を加えることでサンプルの調整を行った。実験には対象水にさらに少量の DBP 保存水溶液を加えたものを使用した。このとき、必要に応じて少量の H₂O₂ 水溶液 (20 ~ 50 μM) あるいは tertiary butyl alcohol (*t*-buOH、9 mM) 水溶液も加えた。

5-3-2 操作手順

本実験で用いた反応装置の概略図を図 5-1 に示す。実験は第 4 章で H_2O_2 (正確には HO_2^-) および 17β -エストラジオール(エストラジオール)のオゾンとの反応速度定数を求めるときに使用した管型反応器を用いて行った。操作手順は第 4 章に記述した手順と同様の手順で行ったため、本章では操作手順の詳細は省略し、第 4 章での記述と異なる点および補足する点についてのみ述べる。

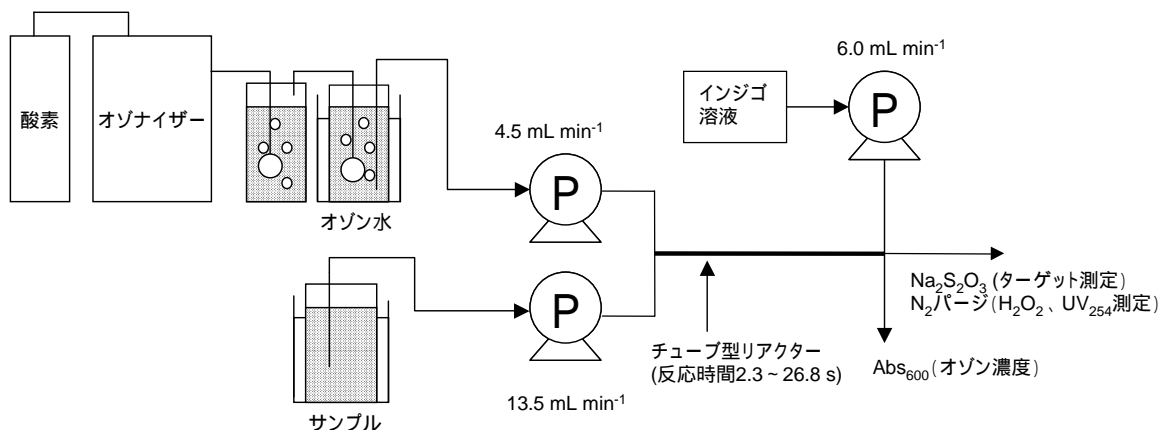


図 5-1 実験装置の概略図

DBP の分析に用いるためのサンプルの脱オゾンは、第 4 章におけるエストラジオールの場合と同様に、チオ硫酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 水溶液があらかじめ添加されているバイアルにサンプリングすることで行った。また、本実験では分析項目に H_2O_2 と波長 254 nm における吸光度 (UV_{254}) を加えた。この分析用のサンプルの脱オゾンは窒素パージにより行った。初期オゾン濃度は、表流水の場合は $6 \sim 30 \mu\text{M}$ 、下水二次処理水の場合は $6 \sim 47 \mu\text{M}$ の範囲で実験を行った。このオゾン濃度範囲では、サンプルの代わりに超純水を流した場合の最大反応時間経過後 (26.8 s 後) のオゾン濃度の変化はほとんどない。実験中の水温は $21 \pm 2^\circ\text{C}$ であった。

5-3-3 分析方法

分析方法は第 4 章のそれと全て同じであるため省略する。

5-4 実験および解析結果

5-4-1 フタル酸ジ-*n*-ブチル初期濃度の影響

DOM 共存下における、 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 処理の反応系が式 (5-14) ~ 式 (5-19) のように表せるとき、対象水に添加する DBP の濃度は $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 処理の反応系に大きく影響を及ぼさないぐらいに低い濃度でなくてはならない。言い換えれば、DBP の初期濃度はその濃度を変えて

も DBP の処理効率やオゾン濃度変化が影響を受けない濃度範囲である必要がある。そこで、琵琶湖 2 月と下水 A を用いて、本実験で用いる範囲の初期 DBP 濃度では DBP の濃度影響が認められないことの確認を行った。

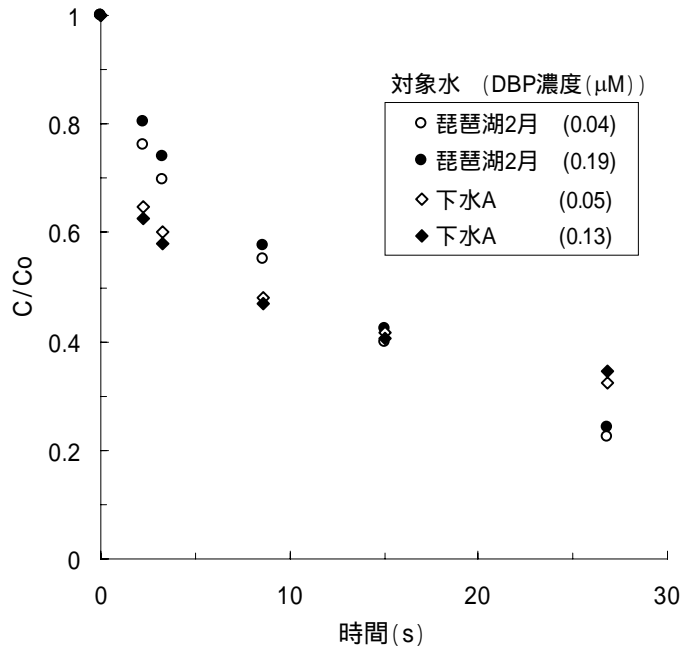


図 5-2 オゾン濃度の残存率の経時変化

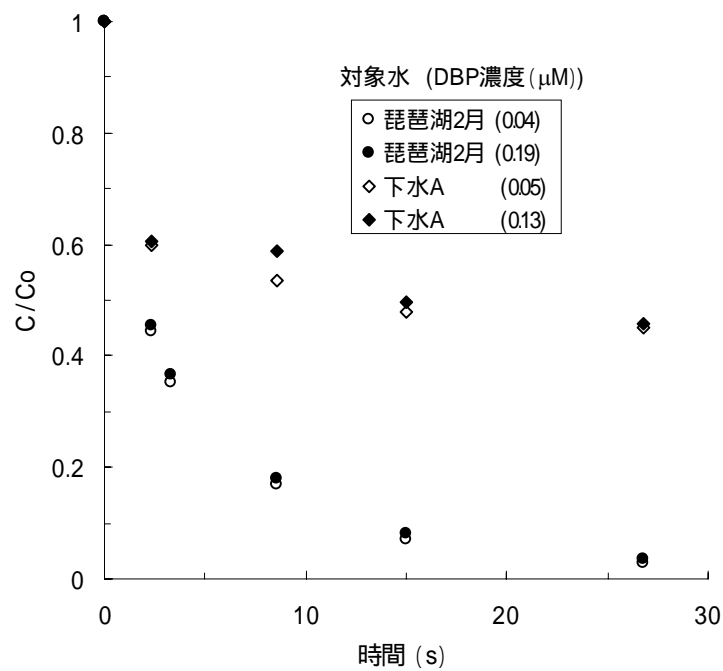


図 5-3 DBP 残存率の経時変化

図 5-2 および 5-3 にそれぞれオゾンおよび DBP 残存率の経時変化を示す。初期オゾン濃度は 27 μM 、初期 DBP 濃度の範囲は 0.04 ~ 0.19 μM であった。琵琶湖 2 月の場合には 48 μM の H_2O_2 を添加したが、下水 A の場合には H_2O_2 は添加しなかった。なお、pH7.0 のリン酸緩衝液 (4.5 mM) をサンプルとした場合の反応時間 26.8 s 後におけるオゾン濃度の減少率 (初期オゾン濃度 ; 7 および 24 μM) は数%程度であり、実被処理水中のそれとは明らかに異なることは確認している。琵琶湖 2 月、下水 A いずれの場合も本実験の初期 DBP 濃度範囲では、初期 DBP 濃度の違いによるオゾン分解および DBP の分解率へ影響は認められなかった。したがって、数理モデル構築の際、 $\text{HO}\cdot$ の消費速度全体に占める DBP の寄与が小さい場合、 $\text{HO}\cdot$ の反応速度式の中の DBP に関する項を省略しても問題がないことが確認された。また、この結果から DBP が DOC 1 mgCL^{-1} 当たり 0.03 ~ 0.14 μM 程度の濃度で存在している場合、 $\text{HO}\cdot$ の消費に対する DBP 物質の寄与率が小さく、DBP の処理評価は分解率で表されることもわかった。

5-4-2 数理モデルの各係数の決定

実験結果を基に数理モデルを用いて、5-4-1 で述べた DOM のラジカル連鎖反応への影響を表す各係数の値を算出することを試みた。以下に、各係数の算出方法およびその結果を示す。

(1) DOM のオゾンとの反応速度定数 ($k_{O_3,DOM}$)

$t\text{-buOH}$ は inhibitor ($\text{HO}\cdot$ との反応が inhibition である物質) として作用することが知られている¹⁾。 $t\text{-buOH}$ の濃度と $t\text{-buOH}$ の $\text{HO}\cdot$ との反応速度定数 ($6 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$)⁴⁾ の積 ($k_{\text{HO},t\text{-buOH}}[t\text{-buOH}]$) が $k_{\text{HO},DOM}[\text{DOC}]$ や $k_{\text{HO},\text{CO}_2}[\text{HCO}_3^-]_{\text{tot}}$ に比べて非常に大きい場合、 $(1+a) \cong 1$ と見なせるため、 H_2O_2 を添加しないときのオゾンの反応速度式は式 (5-21) とみなせる。なお、 $t\text{-buOH}$ のオゾンとの反応速度定数は $1 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ と非常に低いため、両者の反応は無視できる¹⁵⁾。

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} \cong k_{O_3,DOM1}[\text{DOM}_1][\text{O}_3] + k_{O_3,DOM2}'[\text{O}_3] \quad (5-21)$$

表 5-2 から、 $k_{\text{HO},t\text{-buOH}}[t\text{-buOH}]$ は $5.4 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ であり DOM や炭酸のそれより非常に大きい。つまり、本実験条件では上述した条件を充分満たし、式 (5-21) から $k_{O_3,DOM1}$ および $k_{O_3,DOM2}$ を求めることができると考えられる^(注 1)。この $t\text{-buOH}$ 共存下でオゾンとの反応速度定数を求める方法は、前章で示した化学物質の場合についても頻繁に用いられている方法である。

図 5-4 に $t\text{-buOH}$ 共存下での、初期オゾン濃度 27 ~ 30 μM における各対象水中のオゾン濃度の変化を示す。オゾン濃度の変化から、DOM とオゾンの反応は数秒以内に終了すると考えられる速やかな反応段階と、その後続く比較的緩やかな反応段階の 2 段階反

応として見なせることが確認された。よって、式(5-21)にしたがって DOM とオゾンの反応速度定数を求めることにした。図 5-4 から、反応時間 2.3 s において既に、オゾン濃度とその後の反応に比べて急激に低下していることがわかる。よって、2.3 s とそれ以降で速やかな反応とそれ以降の反応とに区切ることにした。なお、反応時間 2.3 s という値はこれ以降しばしば用いられるが、この値はミキシングチューブおよび反応チューブの容量から計算された値であり、それ以上の特別な意味を持ってはいない。

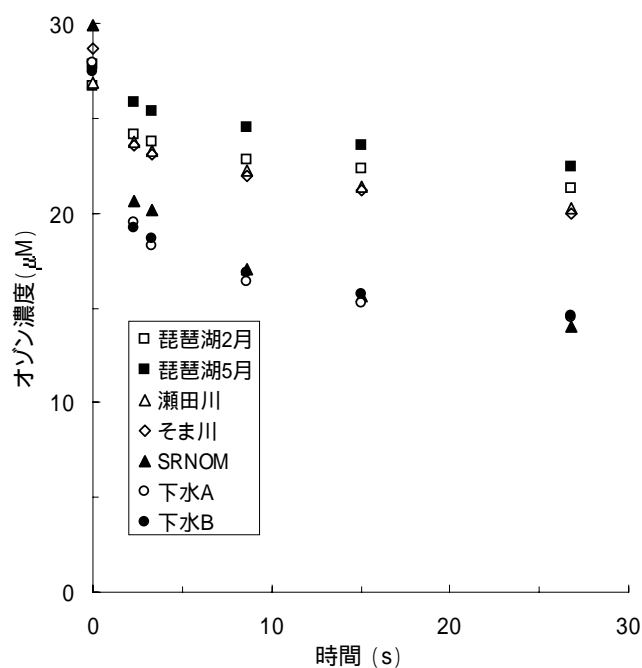


図 5-4 オゾン濃度の経時変化

表 5-4 *t*-buOH 共存下における 2.3 s 後のオゾン消費量

	初期オゾン濃度 (μM)			
	7~9	14~16	27~30	41~47
	オゾン消費量 (μM)			
琵琶湖2月	1.9	2.0	2.6	
琵琶湖5月	1.7	1.8	2.1	
瀬田川	2.3	2.7	3.1	
そま川	3.6	4.1	5.2	
SRNOM	5.0	8.2	9.3	
下水A	5.6	7.0	8.5	9.8
下水B	5.9	7.4	8.3	10.0

速やかな反応を行う反応部位の濃度以上の酸化剤濃度を与えると、区別した反応時間における酸化剤の消費量は酸化剤濃度によらずほぼ一定であることが知られている^{9,10)}。表 5-4 に、各オゾン初期濃度における 2.3 s でのオゾン消費量を示す。2.3 s 後のオゾン消費量は、初期オゾン濃度の増加に伴い若干増加しているものの、表流水については初期

オゾン濃度 14 ~ 16 μM と 27 ~ 28 μM を、下水二次処理水については 27 ~ 28 μM と 41 ~ 47 μM を比較すると、初期オゾン濃度の増加に比べてオゾン消費量はそれほど大きくは増加してはいない。したがって、DOM₁ 濃度が若干の過小評価となるかもしれないができるだけ初期オゾン濃度が低い範囲で各係数を決定するため、各対象水について最も高かったオゾン濃度を基準に解析することとした。

まず、 k_{O_3,DOM_2} 'は最も初期オゾン濃度が高かった場合における反応時間 2.3 ~ 26.8 s でのオゾン濃度変化を擬一次反応として求めた。DOM₁ の濃度は、 k_{O_3,DOM_2} 'を求めた式を $t=0$ まで外挿したときのオゾン濃度と、初期オゾン濃度との差とした。

また、初期の速い反応についての反応速度定数は、2 段階目以降の反応が無視できる状態での酸化剤の減少速度から求められている^{9,10}。本実験では装置の都合上、2.3 s より短い反応時間で検討するのは困難であったため、式 (5-21) と式 (5-22) の連立微分方程式を数値解析によって解き、オゾン濃度の経時変化の実験値を最も満足させる k_{O_3,DOM_1} を求め、この値を採用することとした。このとき、 k_{O_3,DOM_1} を求める条件に反応時間 2.3 s における、オゾンの分解速度に全体に占める [DOM₁] の寄与が 10% 未満となることも加えた。

$$\frac{d[DOM_1]}{dt} = -k_{O_3,DOM_1}[DOM_1][O_3] \quad (5-22)$$

各対象水の DOC 1 mgC 当たりの [DOM₁] ([DOM₁]/[DOC])、 k_{O_3,DOM_1} および DOC 1 mgCL⁻¹ 当たりの k_{O_3,DOM_2} ' (k_{O_3,DOM_2}) を表 5-5 に示す。また、オゾン濃度の経時変化の実測値と計算値の比較結果を図 5-5 に示す。本実験で用いた DOM の場合、[DOM₁]/[DOC] は 1.9 ~ 7.0 μmolmgC⁻¹、 k_{O_3,DOM_1} は (0.9 ~ 1.6) × 10⁵ M⁻¹s⁻¹、 k_{O_3,DOM_2} は (3.5 ~ 11.4) × 10⁻³ LmgC⁻¹s⁻¹ の範囲にあることが示された。

表 5-5 DOM のオゾンとの反応速度定数

	[DOM ₁]/[DOC] (μmol mgC ⁻¹)	$k_{O_3,DOM_1} \times 10^{-5}$ (M ⁻¹ s ⁻¹)	$k_{O_3,DOM_2} \times 10^3$ (LmgC ⁻¹ s ⁻¹)
琵琶湖2月	1.9	1.4	3.5
琵琶湖5月	1.5	1.2	3.9
瀬田川	2.2	1.4	4.4
そま川	3.7	0.9	4.6
SRNOM	6.6	1.6	11.4
下水A	6.8	1.0	5.4
下水B	7.0	0.7	5.2

(2) DOM₂ とオゾンとの反応の結果 HO・が生成する反応としない反応の割合 (α_2)、DOM と HO・との反応の結果 O₂⁻ が生成する反応としない反応の割合 (β)

[DOM₁] が分解された後、あるいは [DOM₁] とオゾンとの反応が無視できる状態における

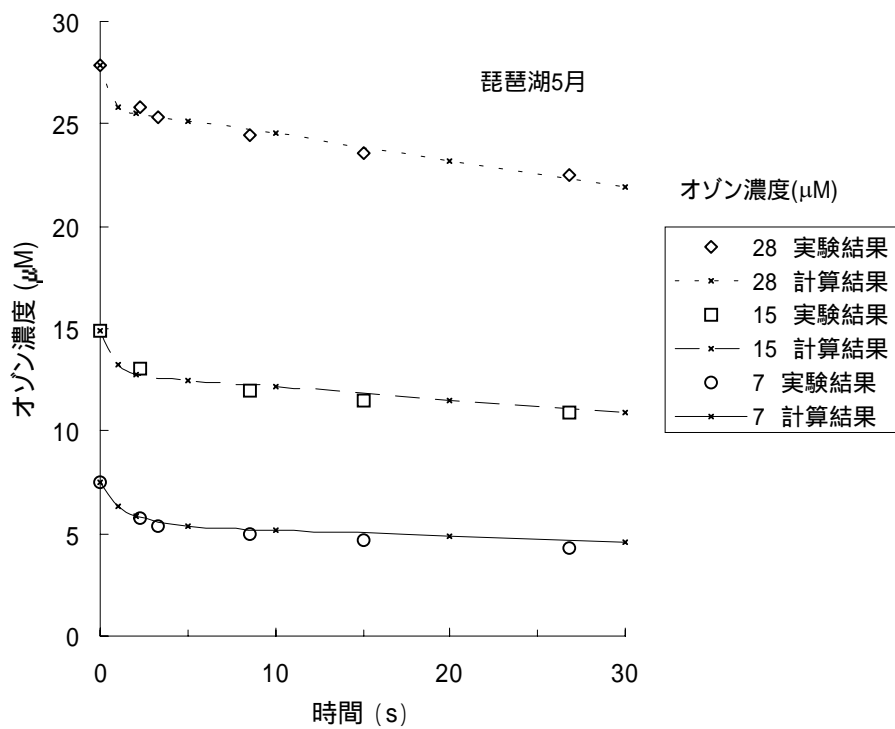
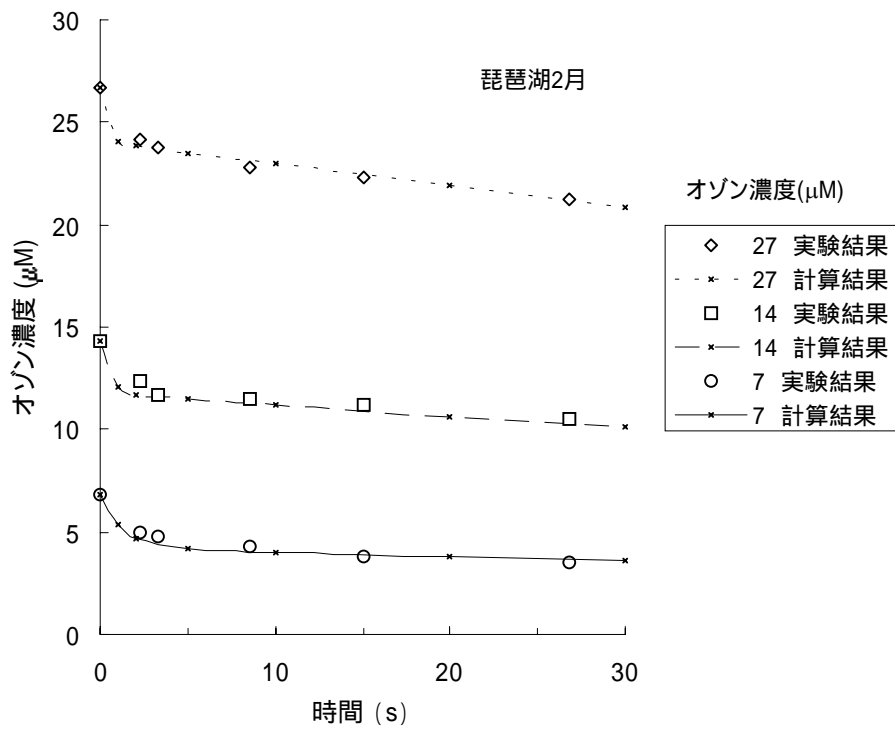


図 5-5 t -buOH 共存下におけるオゾン濃度の経時変化の実験結果と計算結果の比較

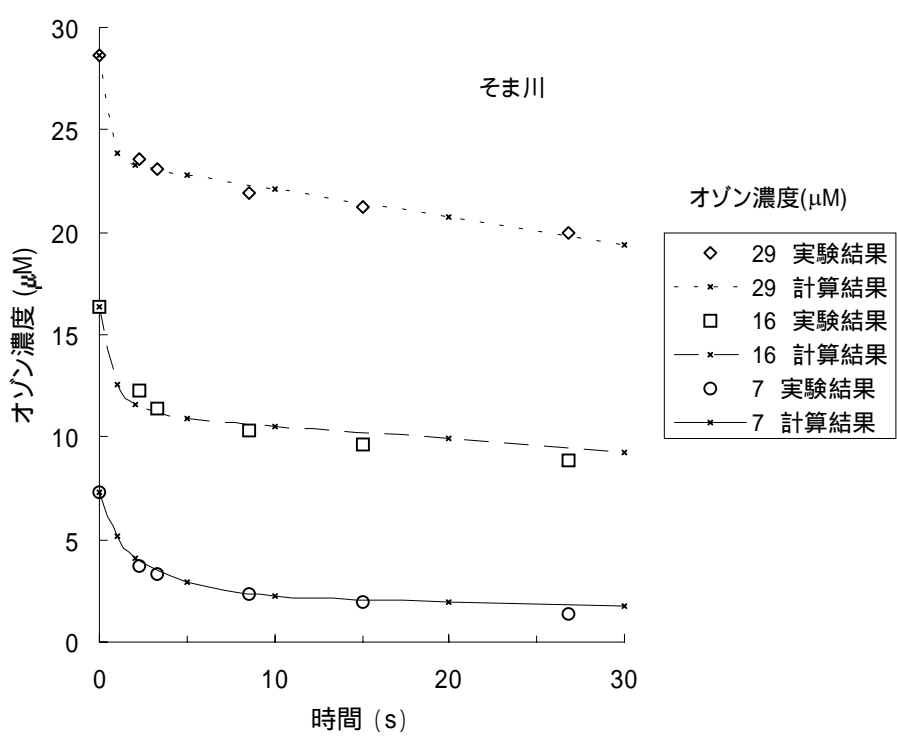
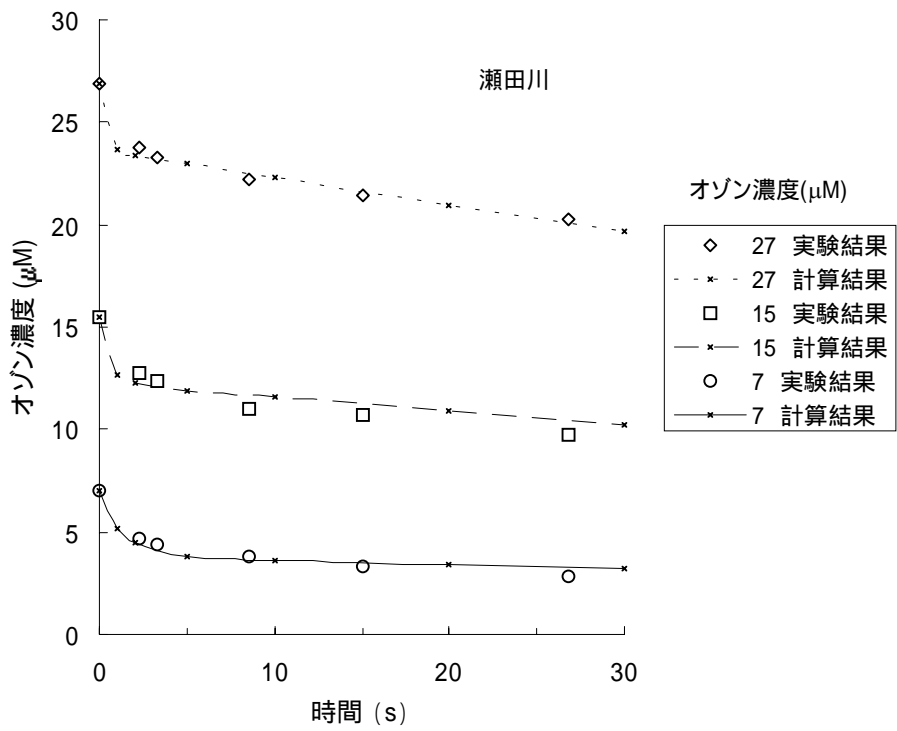


図 5-5 *t*-buOH 共存下におけるオゾン濃度の経時変化の実験結果と計算結果の比較

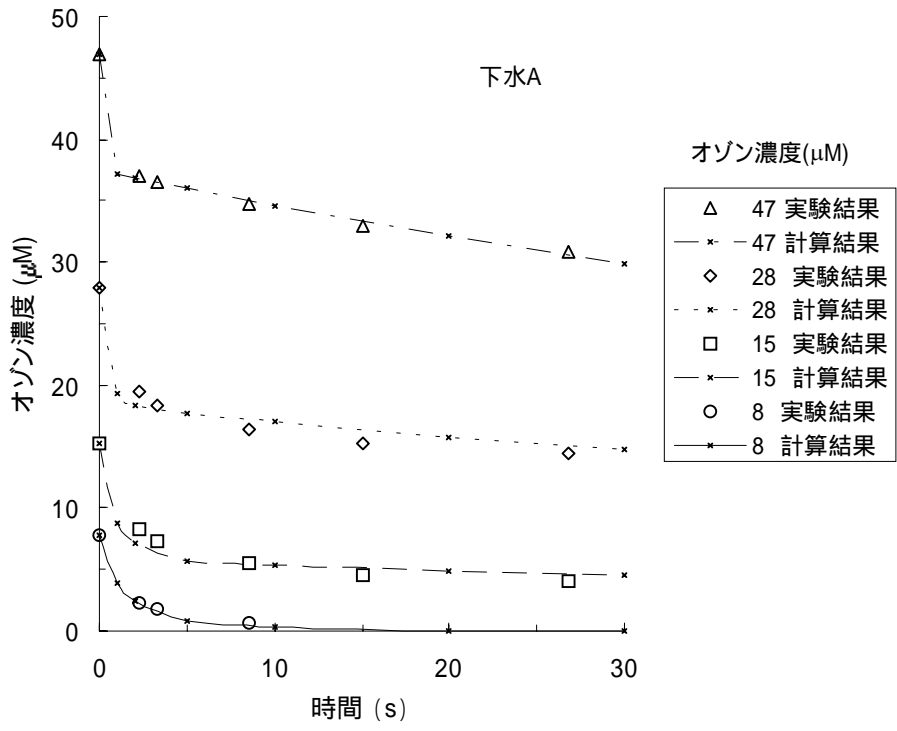
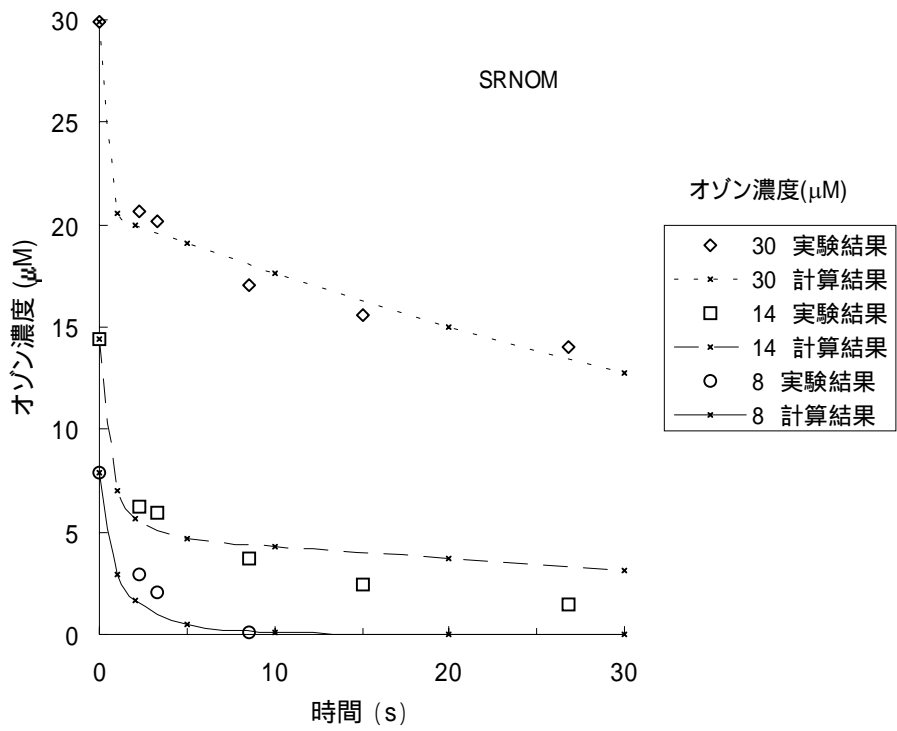


図 5-5 *t*-buOH 共存下におけるオゾン濃度の経時変化の実験結果と計算結果の比較

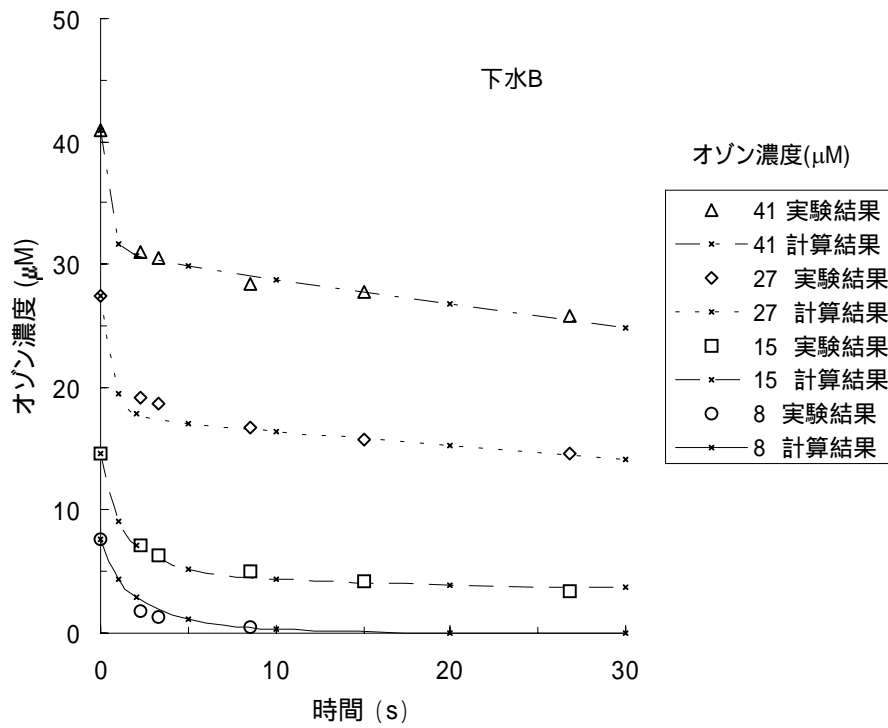


図 5-5 *t*-buOH 共存下におけるオゾン濃度の経時変化の実験結果と計算結果の比較

オゾンの反応速度式は式(5-23)で表せる。この式を観ると、H₂O₂ 添加量を変化させ、それぞれについてのH₂O₂ の濃度変化とオゾンの濃度変化を用いることで α_2 と a の値が決定できると考えられる。

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = \alpha_2 k_{O_3, DOM_2} [O_3] + \{(1 - \alpha_2) k_{O_3, DOM_2} + 2 \cdot 10^{(pH - pK_{a12})} k_{13} [H_2O_{2tot}]\} (1 + a) [O_3] \quad (5-23)$$

表 5-6 に各対象水について、全実験条件の中で H₂O₂ が最も減少したと考えられる条件における最長反応時間経過後 (26.8 s) の H₂O₂ の残存率を示す。すなわち、オゾン初期濃度が最も高い条件の実験のうち、H₂O₂ 残存率が最も低くなったときの実験結果を示している。表の値は処理過程での H₂O₂ の生成反応も含めた見かけ上のものではあるが、結果から H₂O₂ 濃度は実験中ほとんど変化していないことがわかった。

表 5-6 処理過程での H₂O₂ 濃度の変化

	初期オゾン濃度 (μM)	H ₂ O ₂ 添加量 (μM)	H ₂ O ₂ 残存率 ^a (%)
琵琶湖2月	26	48	99
琵琶湖5月	28	18	94
瀬田川	26	48	95
そま川	30	20	88
SRNOM	31	20	94
下水A	47	50	93
下水B	41	20	96

a: 最長反応時間 (26.8 s) 後の値

実験中の H₂O₂ 濃度が一定と見なせるならば、H₂O₂ 添加量を横軸に採り、そのときのオゾンの擬一次反応速度定数 (k_{obs} M⁻¹s⁻¹) を縦軸に採ると、両者は直線関係となり直線の傾き (n) および切片 (m) から α_2 および a が求められると考えられる (式(5-24) ~ 式(5-26))。

$$k_{obs} = m + n[H_2O_{2tot}] \quad (5-24)$$

$$m = \{1 + a(1 - \alpha_2)\} k_{O_3, DOM_2} \quad (5-25)$$

$$n = 2 \cdot 10^{(pH - pK_{a12})} k_{13} (1 + a) \quad (5-26)$$

k_{obs} s⁻¹; 実験から得られたオゾンの擬一次反応速度定数

図 5-6 に H₂O₂ 添加量と k_{obs} との関係を示す。 k_{obs} を求めたときの初期オゾン濃度は、いずれの対象水の場合も k_{O_3, DOM_2} を求めたときの初期オゾン濃度とし、 k_{obs} は反応時間 2.3 s 以降のオゾン濃度の値から求めた。この理由は、*t*-buOH 共存下においては、本実験では、最も高い初期オゾン濃度の場合、[DOM₁] が 2.3 s には全て分解されていると定義しているためである。H₂O₂ 添加量と k_{obs} との間には線形関係が認められ、H₂O₂ を添加する

ことで k_{obs} が増加することが示された。したがって、式 (5-24) ~ 式 (5-26) を用いて、 α_2 および a を求めることとした。琵琶湖 5 月と下水 B の場合、プロットは 2 点しか存在していないが、他の実験結果から、 H_2O_2 添加量と k_{obs} とは直線関係にあるとして各係数を求めた。

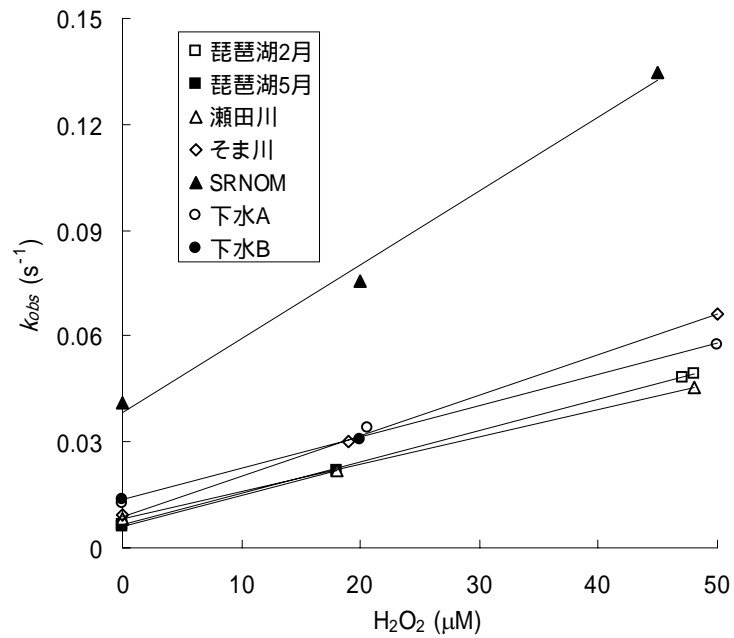


図 5-6 H_2O_2 添加量と k_{obs} との関係

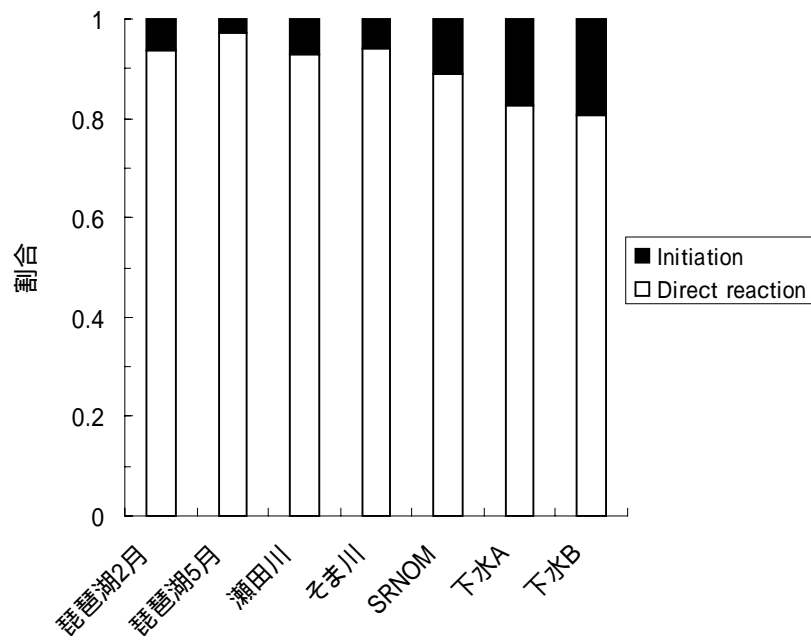


図 5-7 $k_{03,DOM2}$ の direct reaction と initiation の割合

α_2 から計算した各対象水の DOM₂ の direct reaction と initiation の割合を図 5-7 に示す(注²)。解析結果から DOM₂ とオゾンの反応の結果、HO \cdot を生成しない反応である direct reaction の割合が 81~97%であることが示された。また、 a の値を用いて求めた DOM と HO \cdot との反応における inhibition と promotion との割合を図 5-8 に示す。本実験の場合、DOM と HO \cdot の反応は、ラジカル連鎖反応を促進する O₂⁻を生成する割合が 78~92%であることが示された。なお、inhibition と promotion の割合の計算には(3)で求めた $k_{HO,DOM}$ の値を用いている。

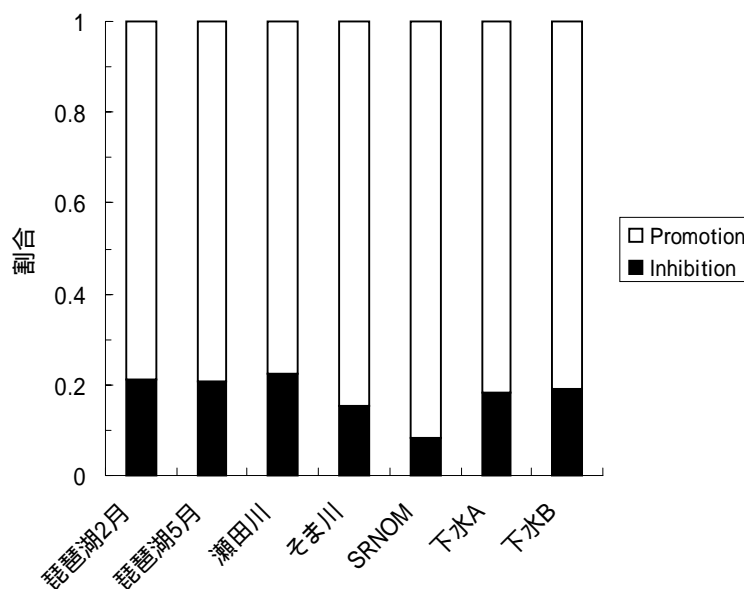


図 5-8 $k_{HO,DOM}$ の inhibition と initiation の割合

(3) DOM と HO \cdot との反応速度定数 ($k_{HO,DOM}$)

$k_{HO,DOM}$ は、しばしばオゾン消費量とターゲット物質残存率との関係から求められている。これは、オゾンが分解される時常に一定の何割かが HO \cdot へと変換されていると仮定し、生成された HO \cdot のうちのある割合がターゲット物質と反応するという考えに基づいている^{16,17)}。

$$f = \frac{k_{HO,M}[M]}{\sum k_i[S_i]} \quad (5-27)$$

$$\frac{d[M]}{dt} = -\eta \left(\frac{d[O_3]}{dt} \right) f = -\eta \left(\frac{d[O_3]}{dt} \right) \frac{k_{HO,M}[M]}{\sum k_i[S_i]} \quad (5-28)$$

f ; 生成された HO \cdot のうちターゲット物質分解に利用された割合

η ; オゾン消費当たりの HO \cdot の生成割合 (一定であると仮定)

[M] M; ターゲット物質濃度

$k_{HO,M}$ M⁻¹s⁻¹; ターゲット物質の HO \cdot との反応速度定数

$\sum k_i[S_i] \text{ s}^{-1}$; 各溶質 S_i の $\text{HO}\cdot$ との反応速度定数とその濃度の積の総和
(S_i にはオゾンやターゲット物質も含む)

共存物質が主な $\text{HO}\cdot$ の捕捉剤であるとき $\sum k_i[S_i]$ は式 (5-29) と見なせ、式 (5-28) を反応開始時から時間 t まで積分すると式 (5-30) となる。

$$\sum k_i[S_i] \cong k_{\text{HO,DOM}} + k_{\text{HO,CO}_2}[\text{HCO}_3^-]_{\text{tot}} \quad (5-29)$$

$$\ln \frac{[M]_t}{[M]_0} = -\eta \frac{k_{\text{HO,M}}}{\sum k_i[S_i]} (\Delta\text{O}_3)_t \quad (5-30)$$

$[M]_0$ M; ターゲット物質の初期濃度

$[M]_t$ M; 時間 t 経過後のターゲット物質濃度

$(\Delta\text{O}_3)_t$ M; 反応開始時から t 時間までに消費されたオゾン量

したがって、式 (5-30) からオゾン消費量とターゲット残存率の自然対数値との関係式を直線と見なし直線の傾きを求めることで η および $k_{\text{HO,M}}$ の値から $k_{\text{HO,DOM}}$ を求めることができる。

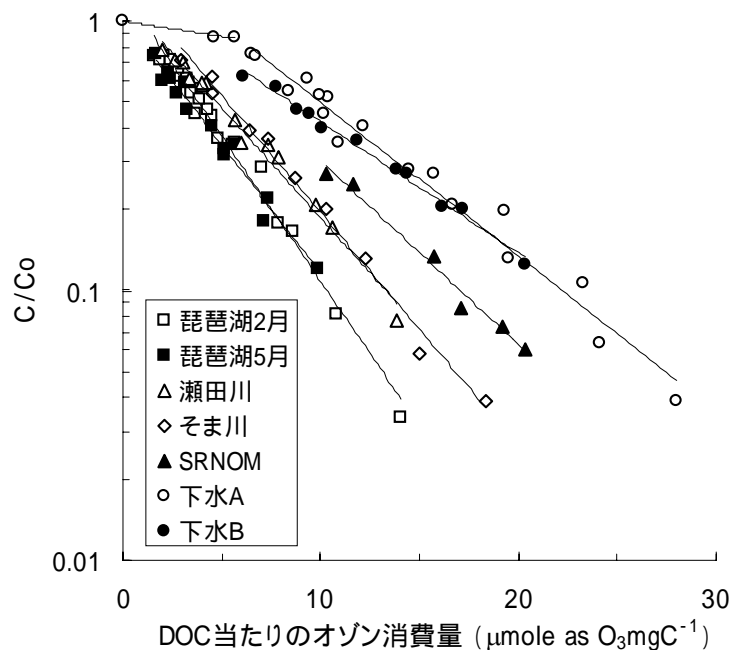


図 5-9 オゾン消費量と DBP 分解率の関係

本実験の場合、表 5-2 よりオゾンや H_2O_2 の影響があまり大きくない範囲であることから、式 (5-27) ~ 式 (5-30) で表した方法を採用することとした。図 5-9 に、 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 処理 (H_2O_2 添加量; 20 ~ 50 μM) における DOC 1 mgC 当たりのオゾン消費量と DBP 残存率との関係

を示す。図 5-9 には、全ての初期オゾン濃度、H₂O₂ 添加量における実験結果を示しているが、あるオゾン消費量に対する DBP 分解率は対象水ごとにそれほど大きく異なってはいない。したがって、図 5-9 からオゾンや H₂O₂ のラジカル捕捉剤としての影響は本実験条件ではそれほど大きくないことは確認された。

そこで、 η の変化をオゾンと主に反応する物質の変化ととらえ (式 (5-14) 参照)、オゾン消費量と DBP 分解率との関係を region I ~ region III の 3 段階に分けた。

region I オゾンの分解が DOM₁ とオゾンの反応および DOM₁ とオゾンとの反応の結果生成した O₂ とオゾンの反応によって主に行われている段階

$$\{1+(1-\alpha_1)(1+a)\}k_{O_3,DOM1}[DOM_1]$$

$$\gg \{1+(1-\alpha_2)(1+a)\}k_{O_3,DOM2}'+2\cdot 10^{(pH-pKa12)}k_{13}(1+a)[H_2O_{2tot}]$$

$$\ln \frac{[DBP]}{[DBP]_0} = -\eta_1(\Delta O_3) \frac{k_{HO,DBP}}{\sum k_i[S_i]} \quad (5-31)$$

η_1 ; region I でのオゾン消費あたりに HO \cdot が生成する割合 (η_1 は一定)

(ΔO_3) M; 反応開始時からのオゾン消費量

[DBP]₀ M; DBP 初期濃度

[DBP] M; オゾン消費量が (ΔO_3) のときの DBP 濃度

region II DOM₁ の分解が進み、DOM₁ とオゾンの反応速度が DOM₂ とオゾンの反応速度と H₂O₂ とオゾンとの反応速度の和と同程度の大きさとなった段階

$$\{1+(1-\alpha_1)(1+a)\}k_{O_3,DOM1}[DOM_1] \text{ と}$$

$$\{1+(1-\alpha_2)(1+a)\}k_{O_3,DOM2}'+2\cdot 10^{(pH-pKa12)}k_{13}(1+a)[H_2O_{2tot}] \text{ が同程度の大きさ}$$

$$\ln \frac{[DBP]}{[DBP]_0} = b_1 - \eta_2 \{(\Delta O_3) - (\Delta O_3)_1\} \frac{k_{HO,DBP}}{\sum k_i[S_i]} \quad (5-32)$$

(ΔO_3)₁ M; region I から region II へに移る時点での消費オゾン量

b_1 ; region I から region II へに移る時点での DBP 残存率の自然対数値

η_2 ; region II でのオゾン消費あたりに HO \cdot が生成する割合

region II では DOM₁ の濃度変化が、オゾン消費あたりの HO \cdot の生成割合に影響を及ぼすため η_2 は一定と仮定することはできない。

region III DOM₁ の分解が region II よりさらに進み、オゾンの分解速度全体に占める

[DOM₁]とオゾンとの反応速度の寄与率が非常に小さくなった段階
 $\{1+(1-\alpha_1)(1+a)\}k_{O_3,DOM1}[DOM_1]$

$$\ll \{1+(1-\alpha_2)(1+a)\}k_{O_3,DOM2}'+2\cdot 10^{(pH-pKa^{12})}k_{13}(1+a)[H_2O_{2tot}]$$

$$\ln \frac{[DBP]}{[DBP]_0} = b_2 - \eta_3 \{(\Delta O_3) - (\Delta O_3)_2\} \frac{k_{HO,DBP}}{\sum k_i[S_i]} \quad (5-33)$$

$(\Delta O_3)_2$ M; region II から region III へと移る時点での消費オゾン量

b_2 ; region II から region III へと移る時点での DBP 残存率の自然対数値

η_3 ; region III でのオゾン消費当たり HO \cdot が生成する割合 (η_3 は一定)

本研究では、region III におけるオゾン消費量と DBP 残存率の自然対数値の直線関係の傾きから $\sum k_i[S_i]$ を求める。このとき、オゾン消費量が $[DOM_1]_0$ 以上の全ての実験結果が採用されるわけではないが、オゾン消費量が $[DOM_1]_0$ 以上の全ての値を用いて解析を行うこととした。ところで、オゾン消費量と DBP の残存率との関係から $k_{HO,DOM}$ を求める場合、 η の値を仮定する必要がある。当然のことであるが、 η は対象水の成分によって異なる。Hoigné らは、 η の値として経験的に 0.5 が適当であろうとしている¹⁶⁾。また、Haag ら¹⁸⁾、Westerhoff ら¹⁷⁾ は、式 (2-1) に示した純水中におけるオゾン消費当たりの HO \cdot の生成量の化学量論から $\eta=0.67$ を用いている(ただし、この量論関係は HO \cdot が生成するまでの反応のことであり、HO \cdot 生成後の反応については考慮してはいない)。

region III におけるオゾンの反応速度式は、式 (5-23) である。このうち、オゾンとの反応の結果、HO \cdot あるいは HO \cdot の前駆物質を生成しない反応は $\alpha_2 k_{O_3,DOM2}'$ であるため、 $1-\eta_3$ は式 (5-34) で表せる。

$$1-\eta_3 = \frac{\alpha_2 k_{O_3,DOM2}'}{k_{obs}} \quad (5-34)$$

(2) の場合と同様に、各対象水について最も高い初期オゾン濃度の結果を解析に用いて η_3 を求める。まず、H₂O₂ 添加量が 0 の場合について検討すると、 η は 4 種の表流水で 0.15 ~ 0.32、SRNOM で 0.63、2 つの下水二次処理水で 0.55 ~ 0.58 の範囲にあった。 η は対象水によって大きく異なることを考慮すれば、表流水の値は低い範囲にあるものの Hoigné らが示した 0.5 と比較してそれほど異なった傾向を示してはいないことが示された。式 (5-34) に本実験で用いた H₂O₂ 添加量の値である約 20 および約 50 μ M を用いて、 η_3 を求めるとそれぞれ 0.76 ~ 0.82 と 0.88 ~ 0.91 と対象水によらず近い範囲にあった。したがって、本実験の場合、 η_3 は少なくとも 0.76 ~ 0.82 の範囲以上であると考えられ、 η_3 として統一の値 0.8 を採用することとした。この値と、式 (5-29) および式 (5-33) から求めた各対象水の

$k_{HO,DOM}$ を図 5-10 に示す(図中の値は $k_{HO,DOM}'$ ではなく、DOC 1 mgCL⁻¹ 当たりの値 $k_{HO,DOM}$ である)。本実験で用いた DOM の場合、 $k_{HO,DOM}$ は $(1.4 \sim 3.4) \times 10^4$ LmgC⁻¹s⁻¹ の範囲にあることが示された(注³)。

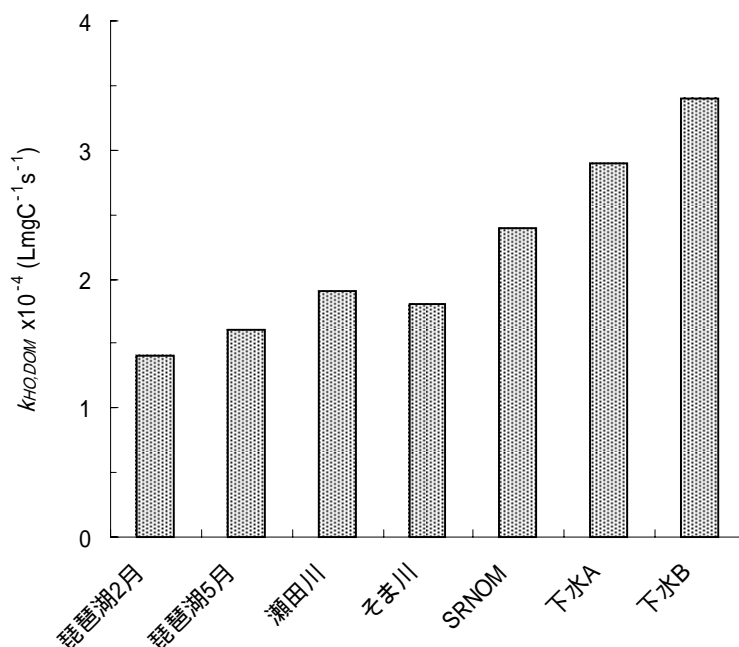


図 5-10 DOM の HO・との反応速度定数

(4) DOM₁ とオゾンとの反応の結果 HO・が生成する反応としない反応の割合 (α_1)

α_1 は、オゾンとの反応が非常に速い反応部位である DOM₁ とオゾンとの反応における、direct reaction の割合である。実験の都合上 α_1 を算出するのは難しいため、 $k_{O_3,DOM1}$ 場合と同様に、数値計算によってその値を求めることとした。(1) ~ (3) の作業によって、DOM に関する各係数のうち α_1 以外の係数は決定されている。そこで、式 (5-14) ~ 式 (5-19) に各係数および任意の α_1 を与え、実験結果 (オゾン濃度、DBP 分解率の経時変化) を最も適切に表現できる最適な α_1 の値を求め、その値が α_1 であるとした。前述しているが、式 (5-14) において、 $k_6[HO\cdot]_{ss}[O_3]$ の反応は除外している。また、本研究では H₂O₂ の生成反応を数値モデルに組み込んでいないため、 α_1 の算出に際し H₂O₂ の変化を最適に再現することは含まれていない。

図 5-11 に α_1 から計算した $k_{O_3,DOM1}$ に占める direct reaction と initiation の割合を、図 5-12 ~ 図 5-18 に実験結果と計算結果との比較を示す。DOM₁ と HO・との反応の結果、HO・を生成しない反応である direct reaction の割合は、全体の 81 ~ 95% であることが示された。また、図 5-12 ~ 図 5-18 より、式 (5-14) ~ 式 (5-19) に最適な α_1 を与えることで、数値モデルを用いることで DBP 分解率が比較的高い範囲では、初期オゾン濃度、H₂O₂ 添加量の違いによらず、オゾン濃度および DBP 分解率の経時変化の実験結果が比較的精度よく

再現されることも示された。このことから、今まで述べてきたように DOM のラジカル連鎖反応への影響を取り扱うことで、その影響について把握することができることが示唆された。しかし、DBP 分解率が低い場合には、実験結果とあまり一致しない場合が見受けられた。これは、反応初期の段階の表現が不十分であったためかもしれない。また、 H_2O_2 濃度の経時変化については計算結果の方が若干速く減少している場合もあるが、本実験の範囲内では実験結果とほぼ一致した。

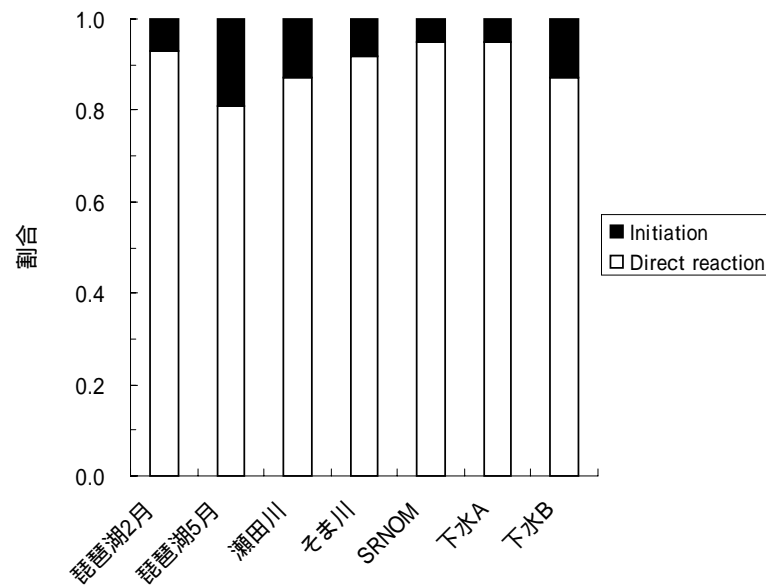


図 5-11 k_{O_3,DOM_1} の initiation と direct reaction の割合 (数値解析から算出)

α_1 は実験の都合上、数値解析によって求められている。そのため、 α_1 は他の係数を求めた際に生じた誤差、数理モデル構築の際の簡略化に伴う誤差を修正した値ではある。しかし、誤差の修正だけでなく、5-2 で構築した数理モデル自身が全く不適切であったため、 α_1 がそれを補うための補正係数となっている可能性もある。そこで、 α_1 が DOM のラジカル連鎖反応を妥当に表現したものであるかどうかについて検証した。検証は(4)で $k_{HO,DOM}$ 算出のために用いたオゾン消費量と DBP 分解率との関係から、以下に示すような手順で α_1 を概算し、その値を数値計算から求めた α_1 と比較することで行った。

オゾン消費量と DBP 分解率との関係において、DOM₁ の分解は非常に速やかであることから、region I でのオゾン消費量に比べ region II でのオゾン消費量が非常に小さいとすると $(\Delta O_3)_2$ および b_2 はそれぞれ式 (5-35) および式 (5-36) と表せる。

$$(\Delta O_3)_2 \cong [DOM_1]_0 \quad (5-35)$$

$$b_1 \cong b_2 \cong -\eta_1 [DOM_1]_0 \frac{k_{HO,DBP}}{\sum k_i [S_i]} \quad (5-36)$$

$[DOM_1]_0$ M; DOM₁ の初期濃度

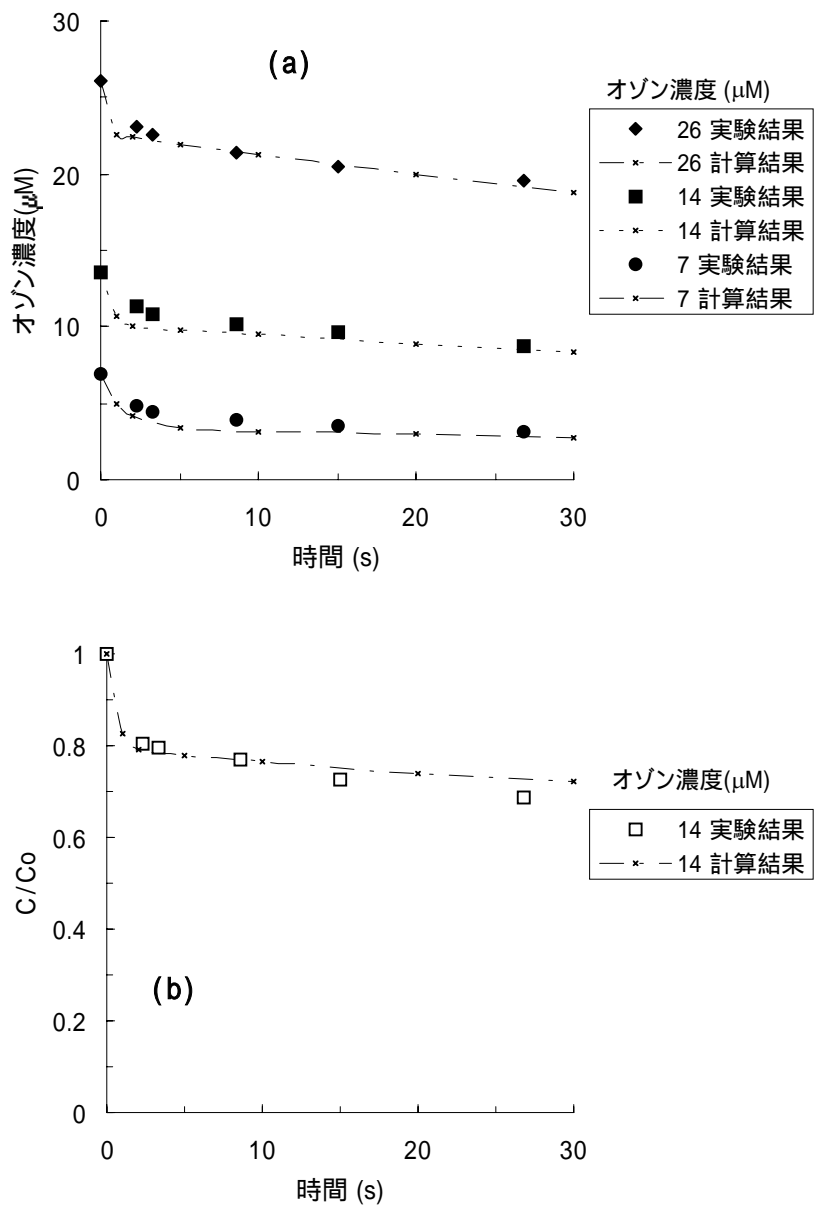


図 5-12 実験結果と計算結果の比較 (琵琶湖 2 月)
 (a) オゾン濃度 (オゾン処理)、(b) DBP 残存率 (オゾン処理)

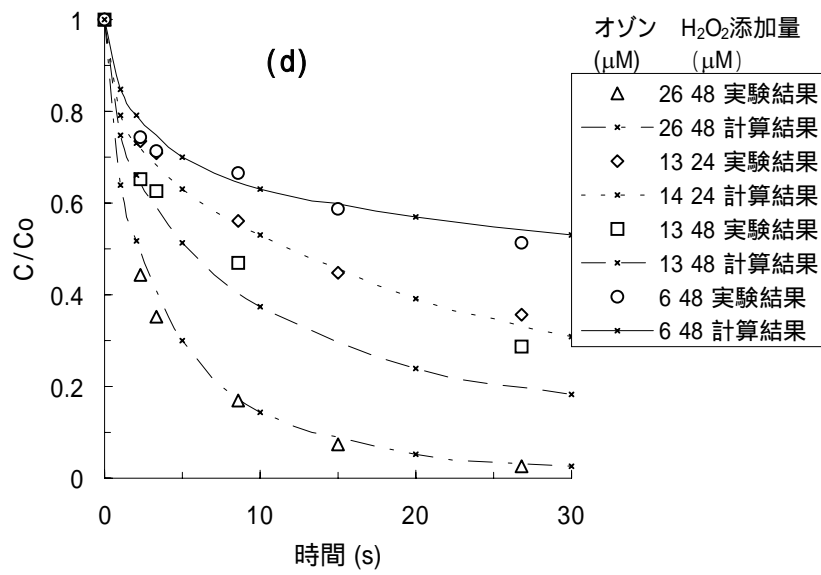
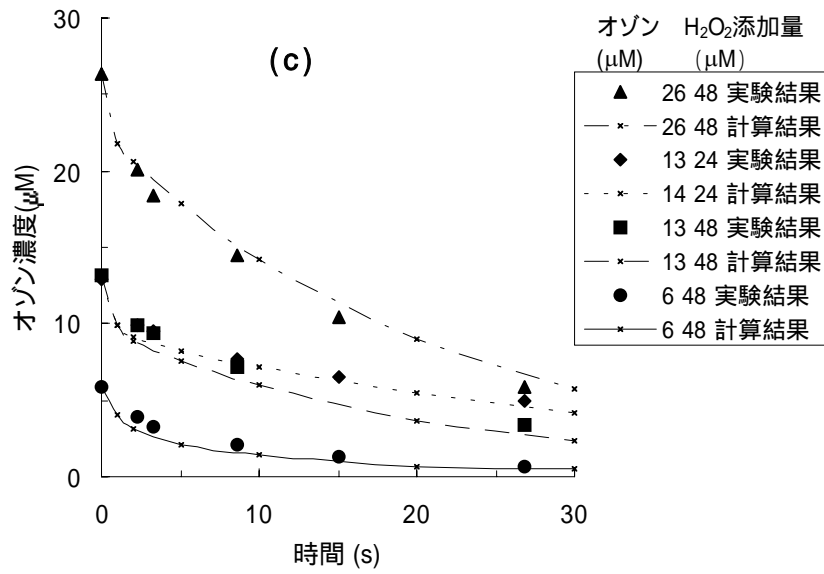


図 5-12 実験結果と計算結果の比較 (琵琶湖 2 月)

(c) オゾン濃度 ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 処理)、(d) DBP 残存率 ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 処理)

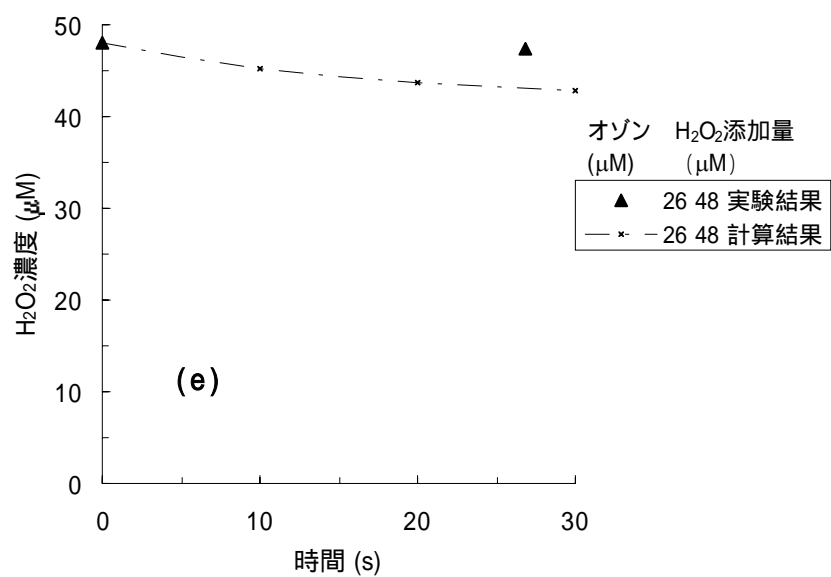


図 5-12 実験結果と計算結果の比較 (琵琶湖 2 月)
(e) H_2O_2 濃度 (O_3/H_2O_2 処理)

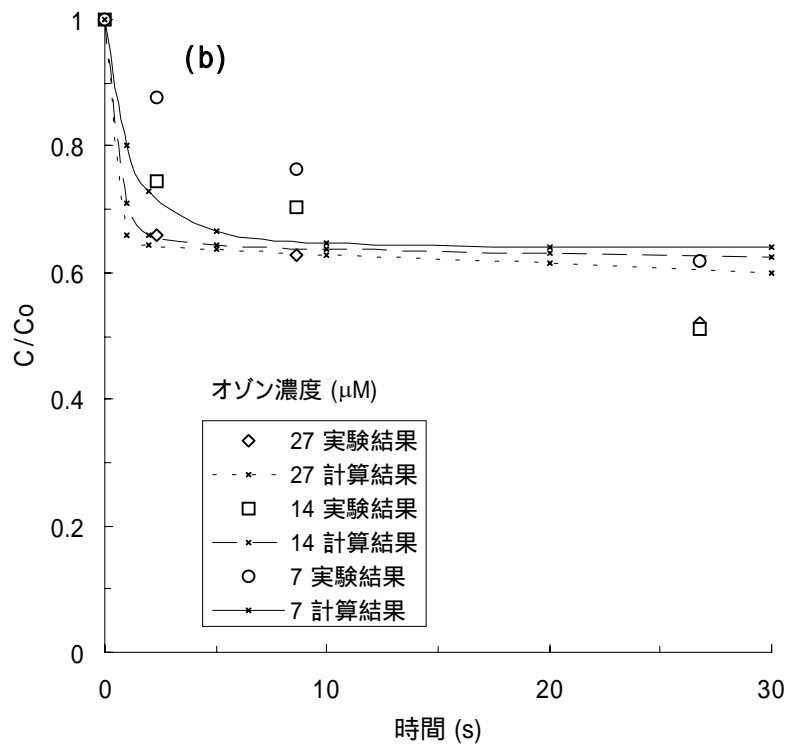
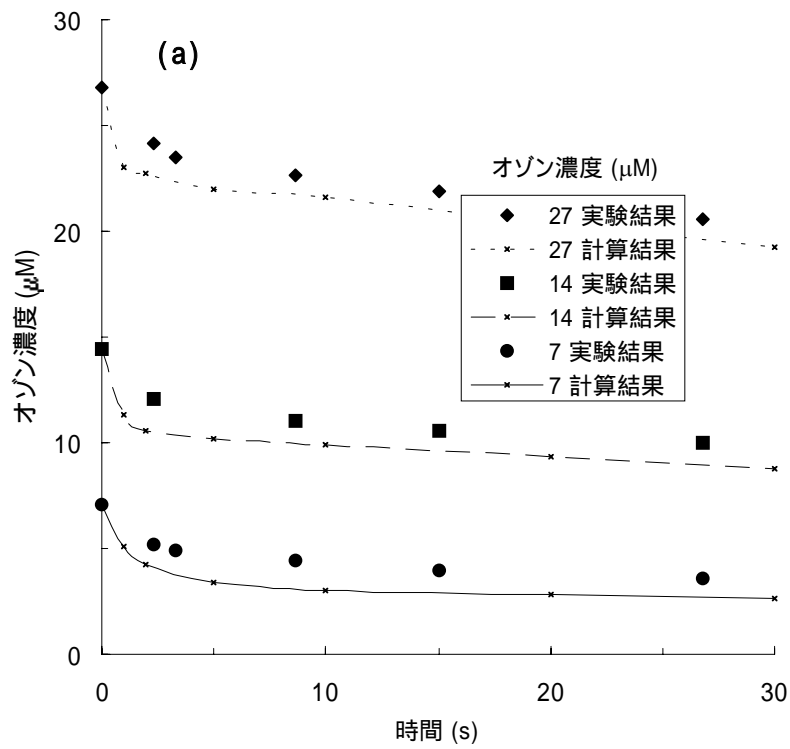


図 5-13 実験結果と計算結果の比較 (琵琶湖 5 月)

(a) オゾン濃度 (オゾン処理)、(b) DBP 残存率 (オゾン処理)

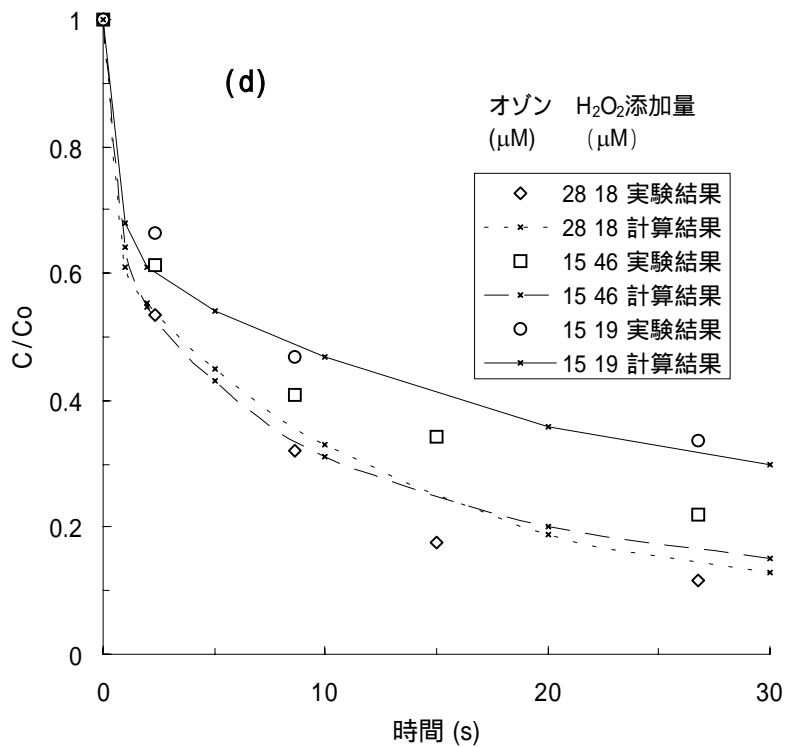
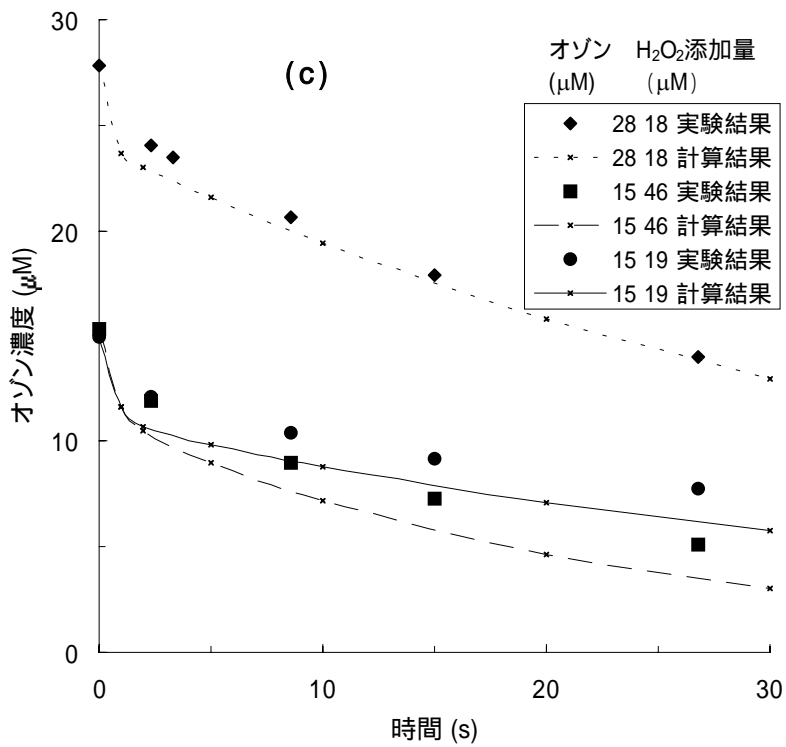


図 5-13 実験結果と計算結果の比較 (琵琶湖 5 月)

(c) オゾン濃度 ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 処理)、(d) DBP 残存率 ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 処理)

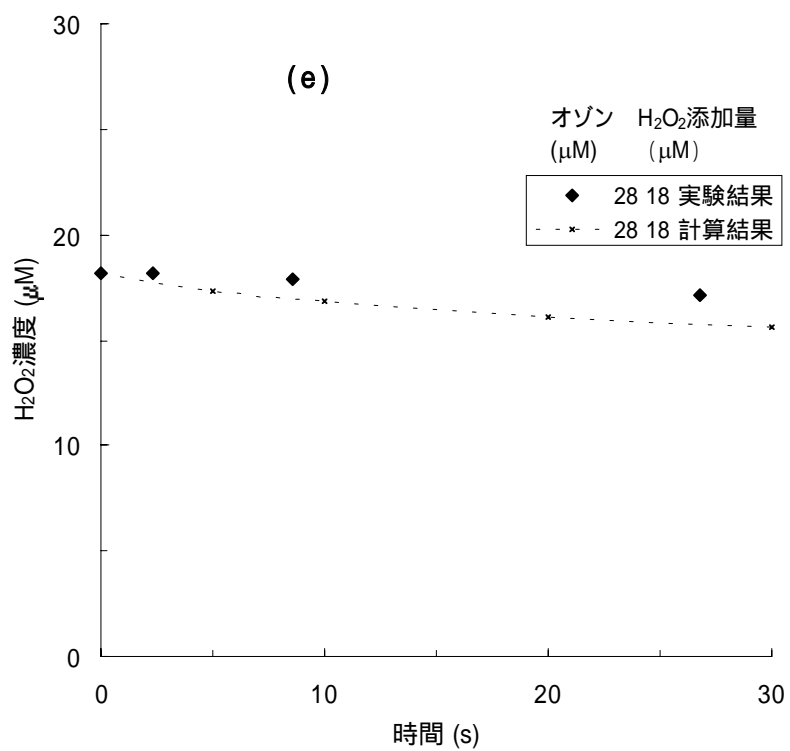


図 5-13 実験結果と計算結果の比較 (琵琶湖 5 月)
 (e) H₂O₂ 濃度 (O₃/H₂O₂ 処理)

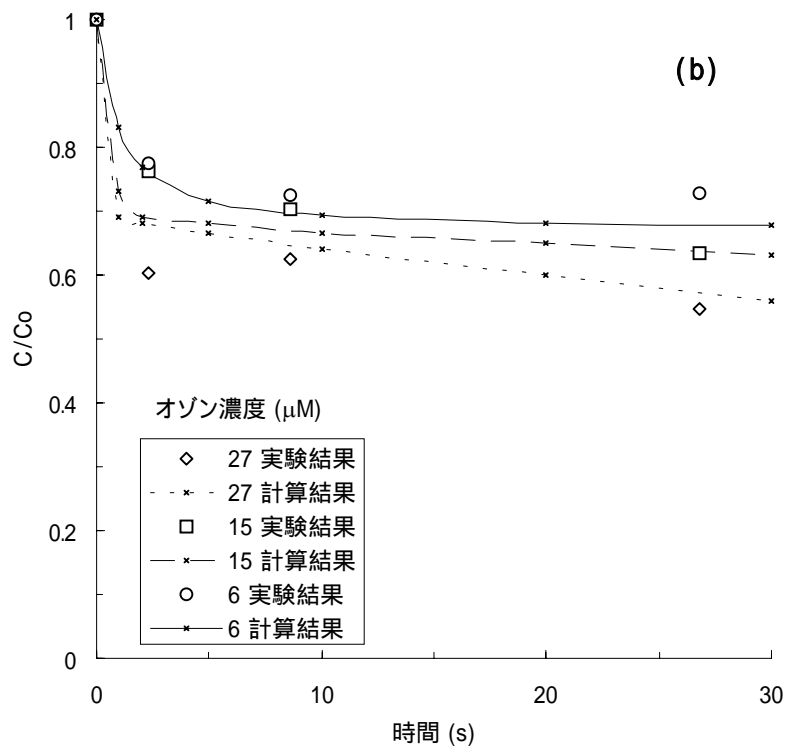
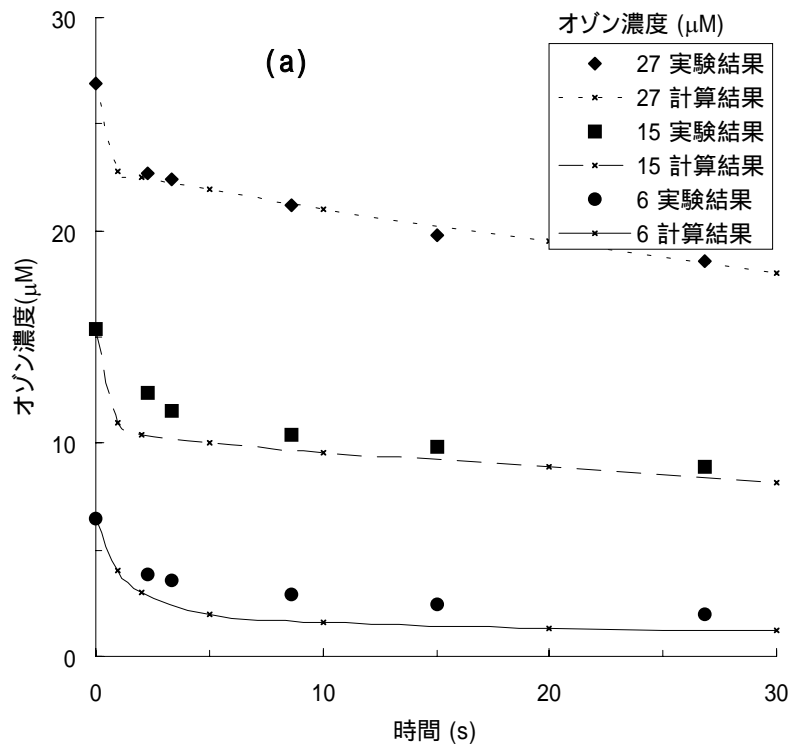


図 5-14 実験結果と計算結果の比較 (瀬田川)

(a) オゾン濃度 (オゾン処理)、(b) DBP 残存率 (オゾン処理)

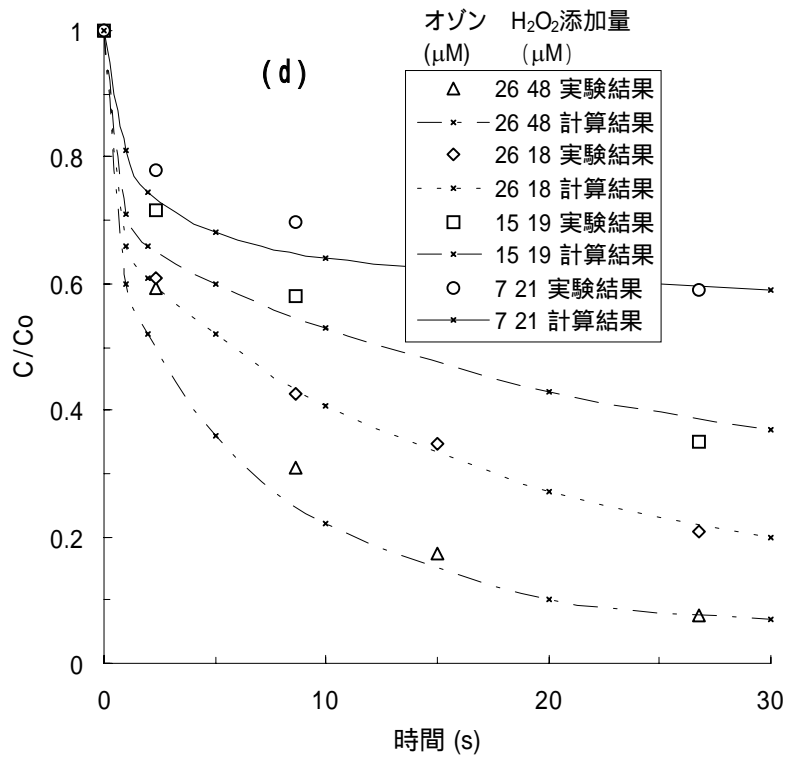
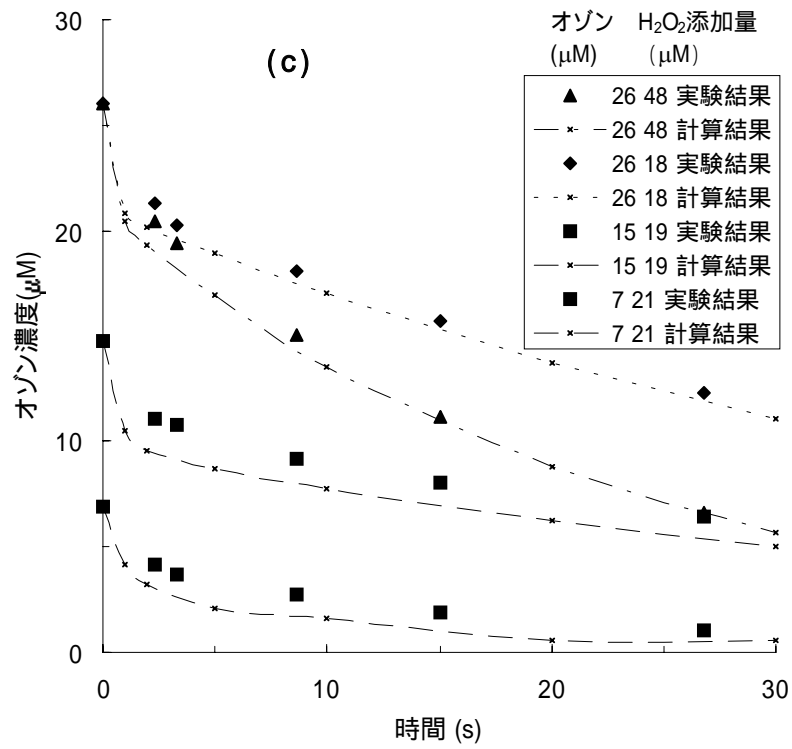


図 5-14 実験結果と計算結果の比較 (瀬田川)

(c) オゾン濃度 (O₃/H₂O₂ 処理)、(d) DBP 残存率 (O₃/H₂O₂ 処理)

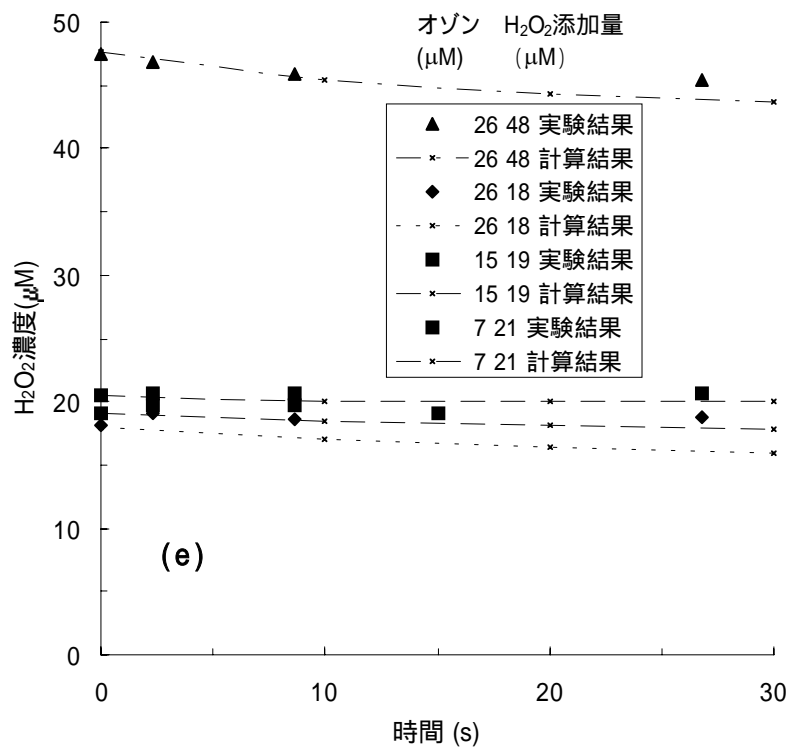


図 5-14 実験結果と計算結果の比較 (瀬田川)

(e) H₂O₂ 濃度 (O₃/H₂O₂ 処理)

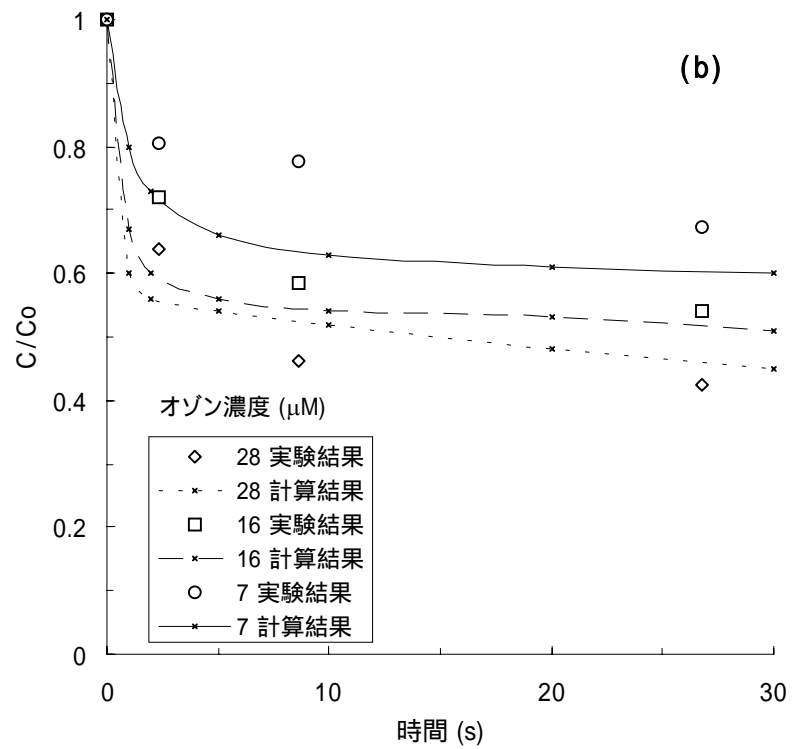
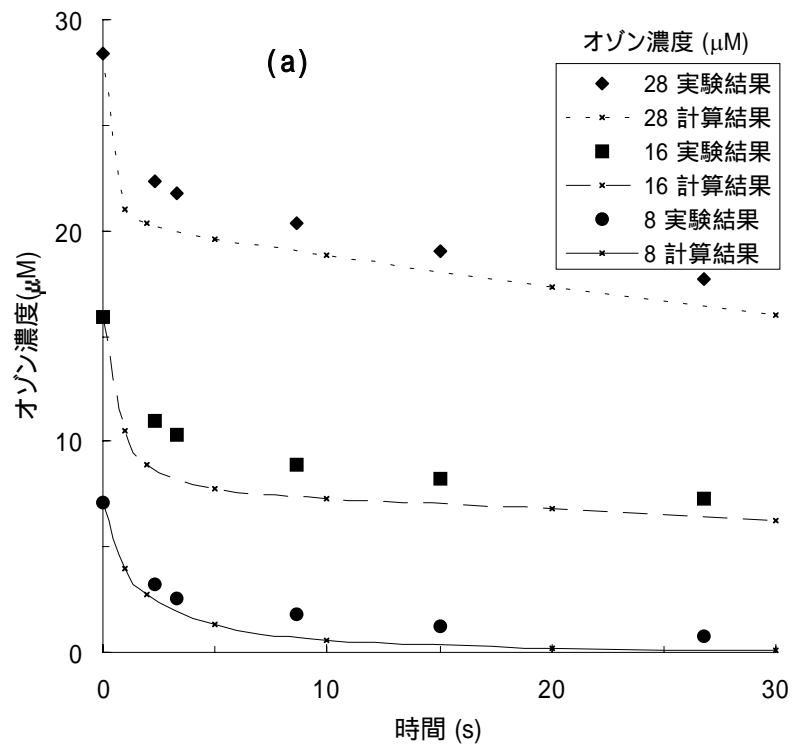


図 5-15 実験結果と計算結果の比較 (そま川)

(a) オゾン濃度 (オゾン処理)、(b) DBP 残存率 (オゾン処理)

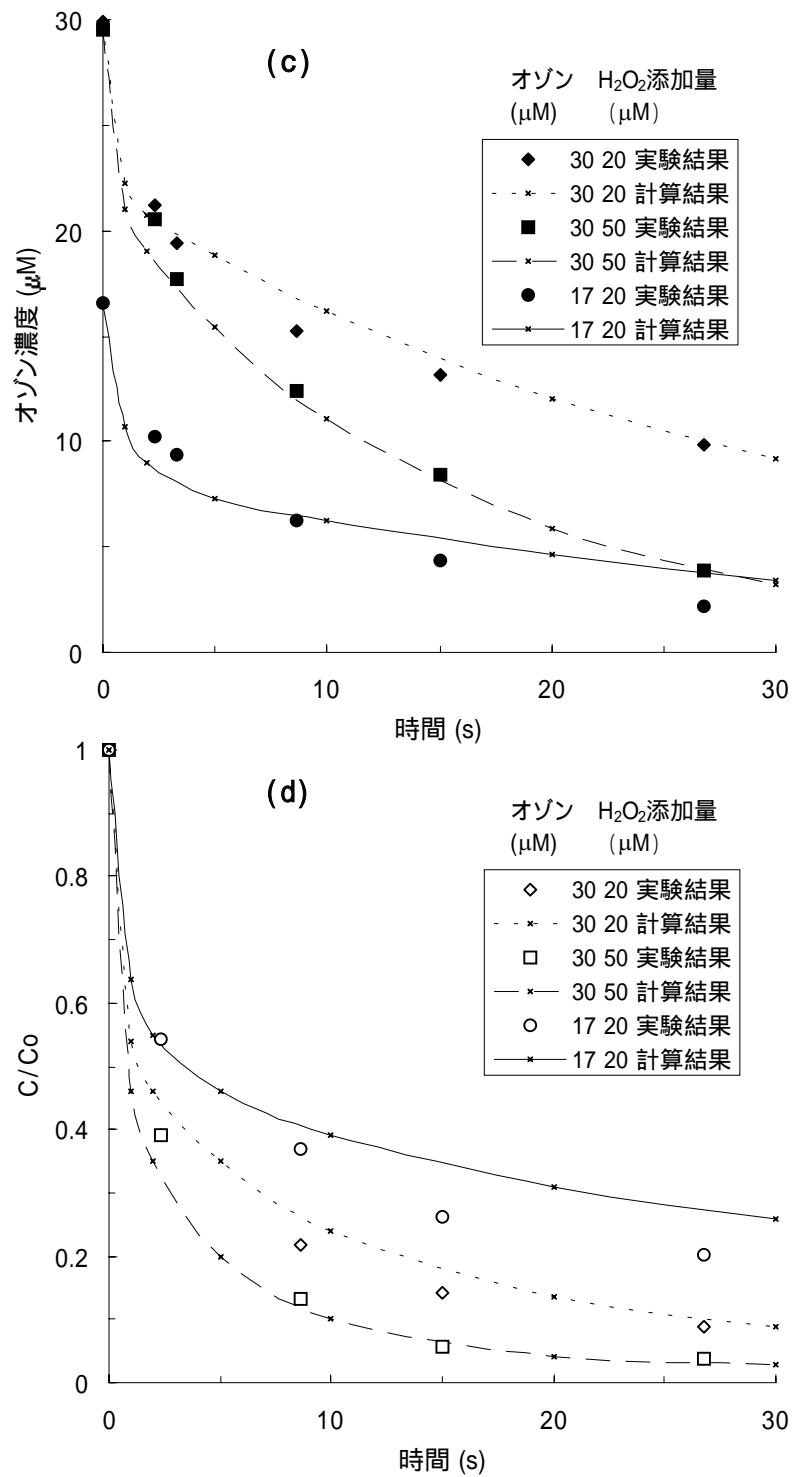


図 5-15 実験結果と計算結果の比較 (そま川)

(c) オゾン濃度 ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 処理)、(d) DBP 残存率 ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 処理)

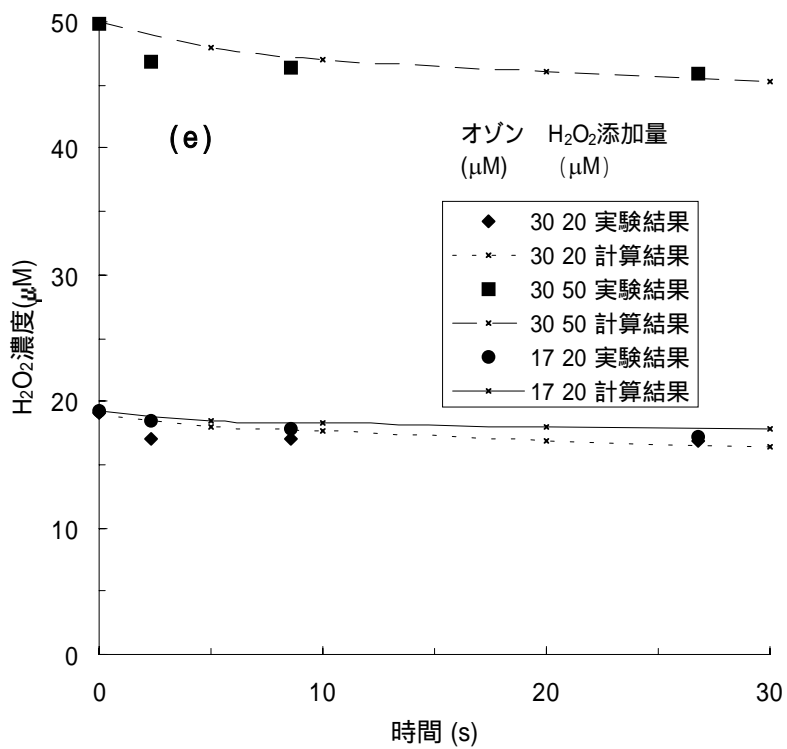


図 5-15 実験結果と計算結果の比較 (そま川)
 (e) H_2O_2 濃度 ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 処理)

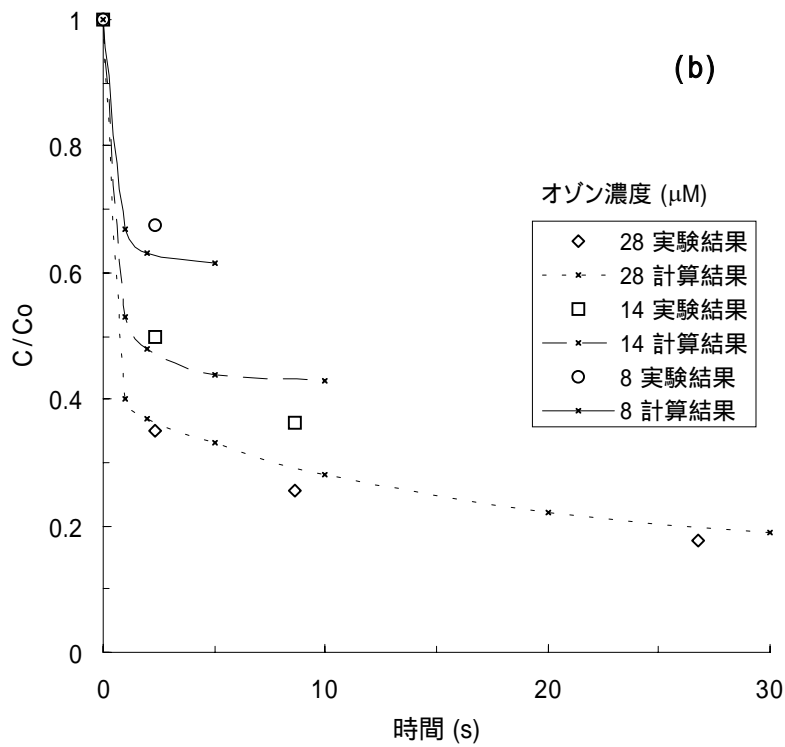
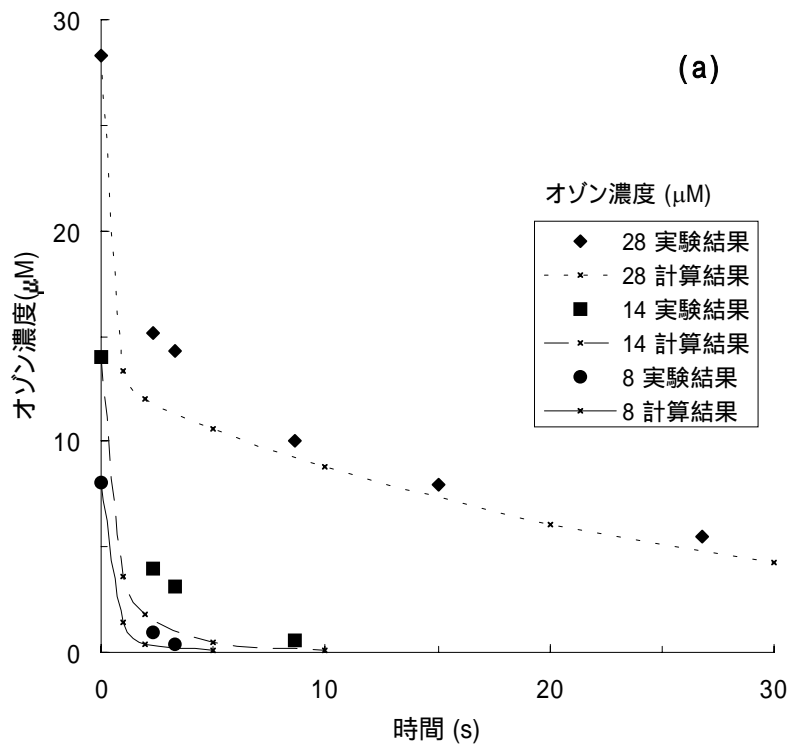


図 5-16 実験結果と計算結果の比較 (SRNOM)

(a) オゾン濃度 (オゾン処理)、(b) DBP 残存率 (オゾン処理)

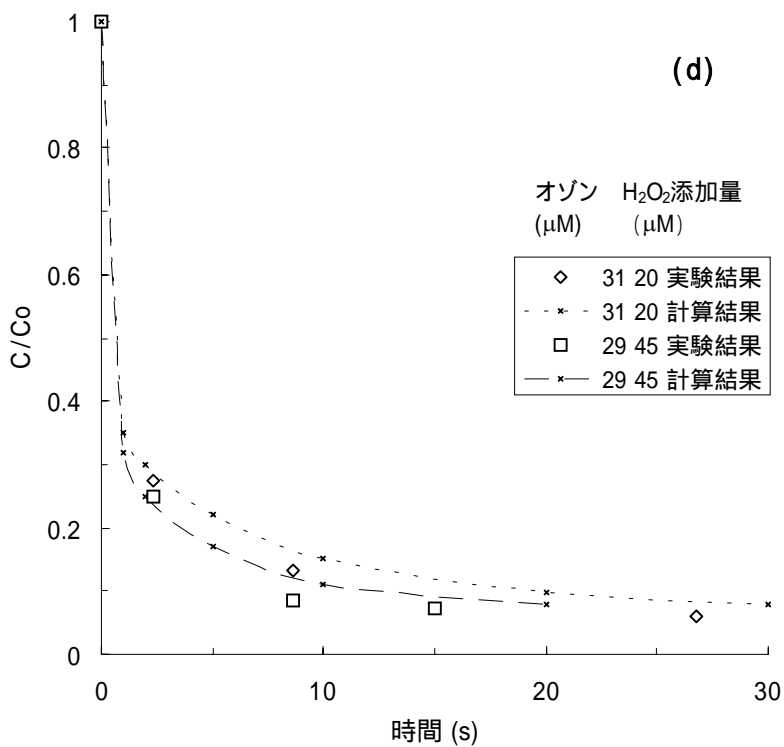
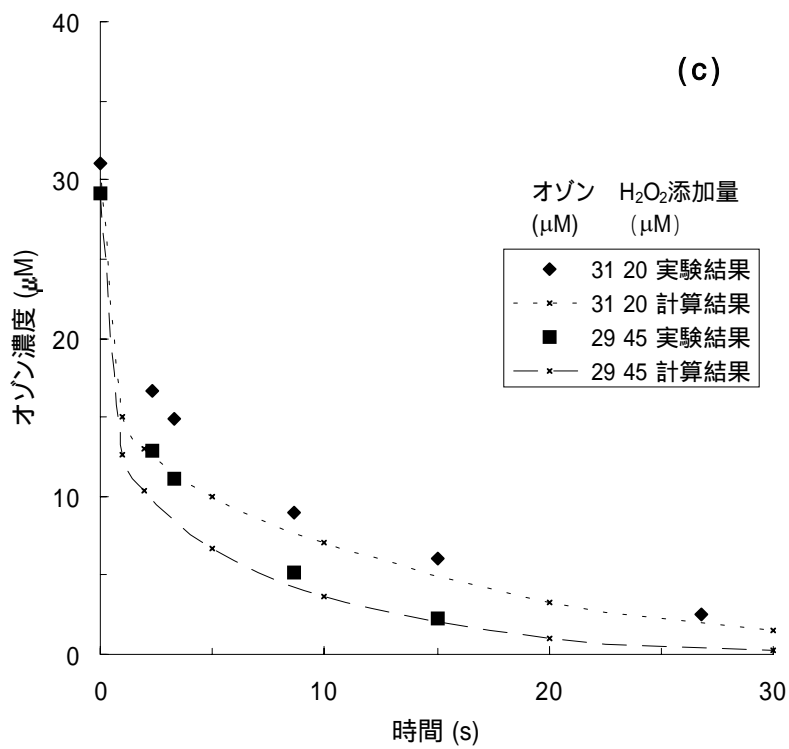


図 5-16 実験結果と計算結果の比較 (SRNOM)

(c) オゾン濃度 ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 処理)、(d) DBP 残存率 ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 処理)

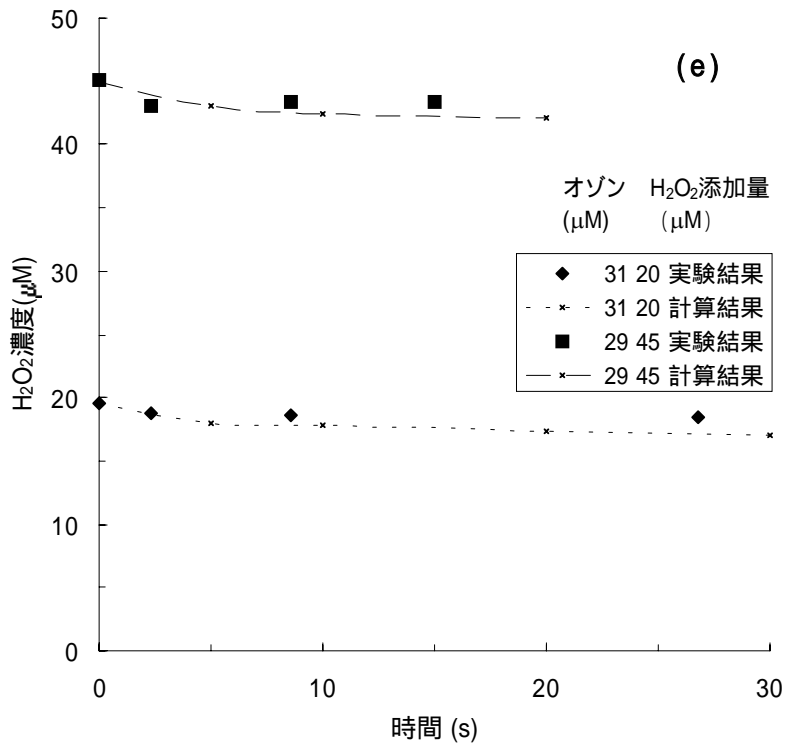


図 5-16 実験結果と計算結果の比較 (SRNOM)
 (e) H₂O₂ 濃度 (O₃/H₂O₂ 処理)

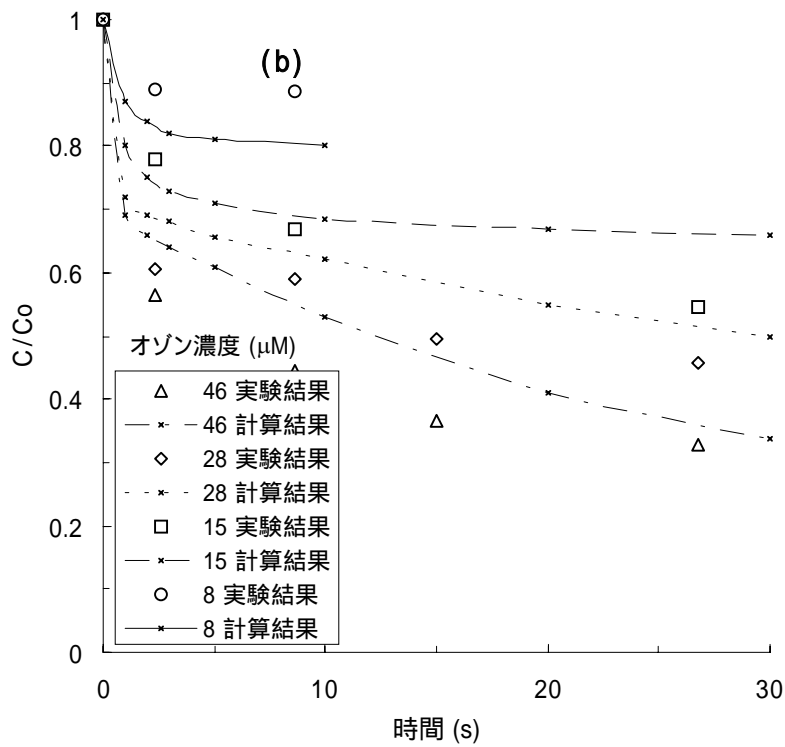
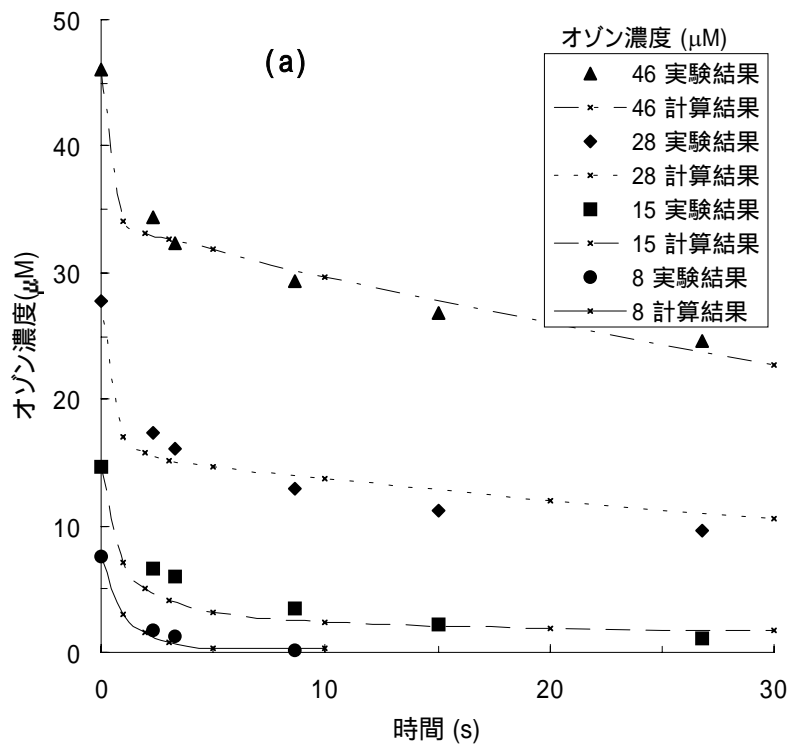


図 5-17 実験結果と計算結果の比較 (下水 A)

(a) オゾン濃度 (オゾン処理)、(b) DBP 残存率 (オゾン処理)

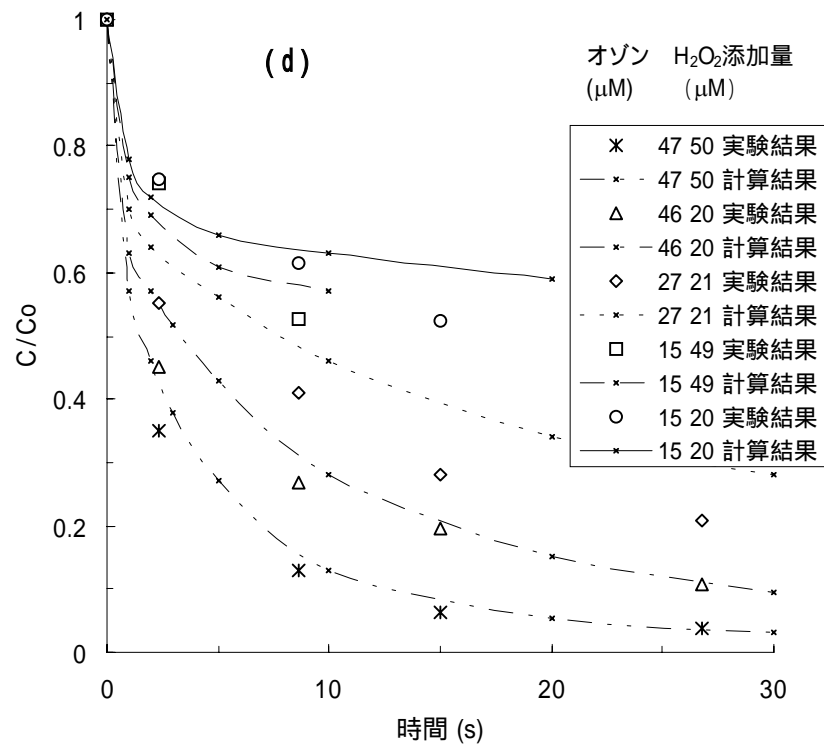
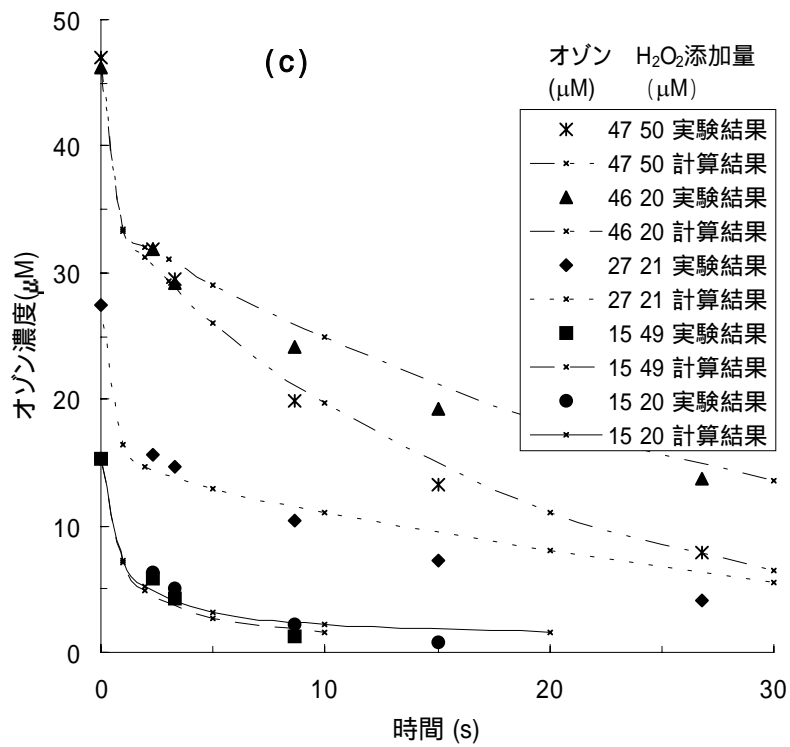


図 5-17 実験結果と計算結果の比較 (下水 A)

(c) オゾン濃度 (O₃/H₂O₂ 処理)、(d) DBP 残存率 (O₃/H₂O₂ 処理)

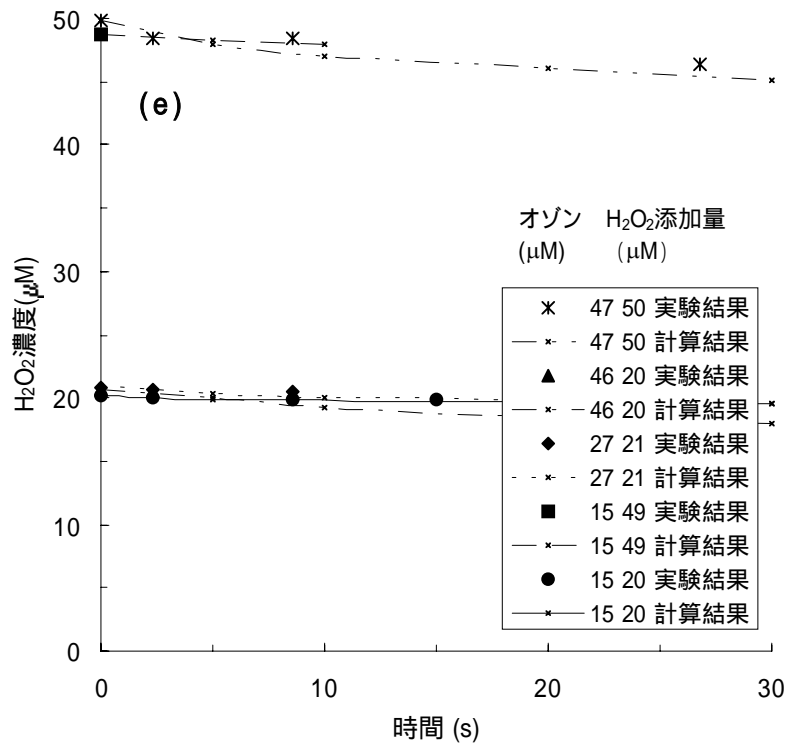


図 5-17 実験結果と計算結果の比較 (下水 A)

(e) H_2O_2 濃度 ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 処理)

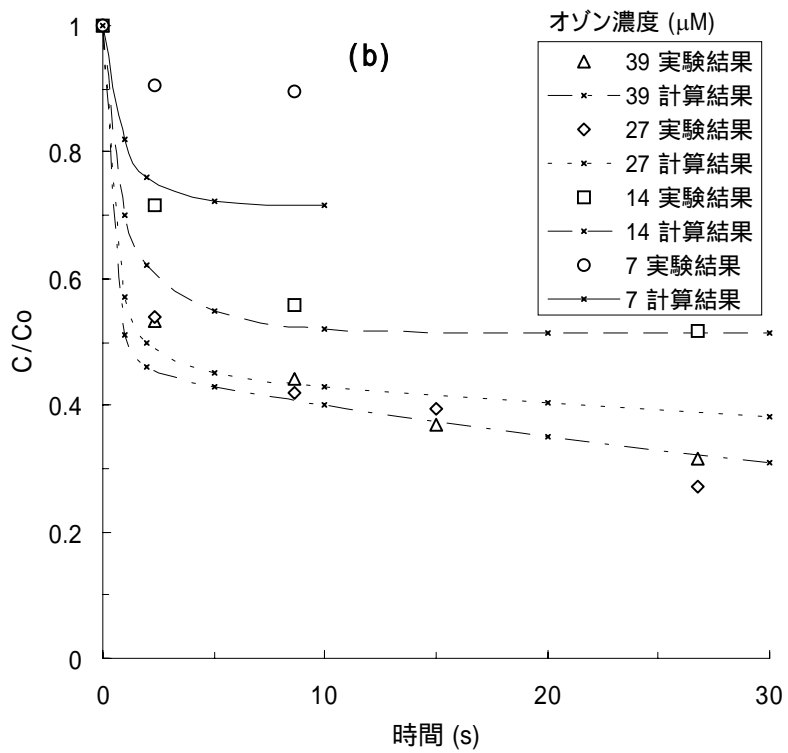
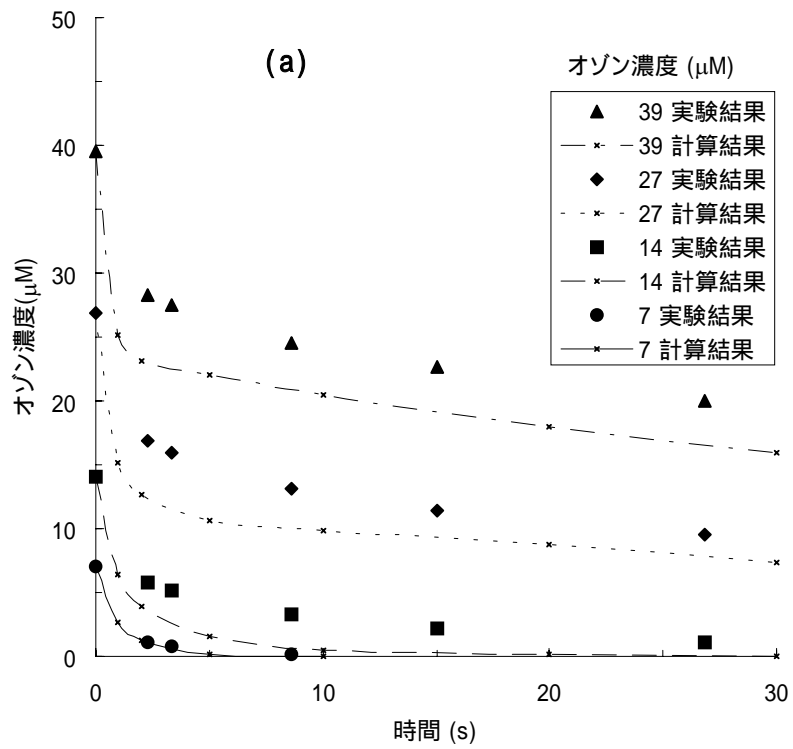


図 5-18 実験結果と計算結果の比較 (下水 B)

(a) オゾン濃度 (オゾン処理)、(b) DBP 残存率 (オゾン処理)

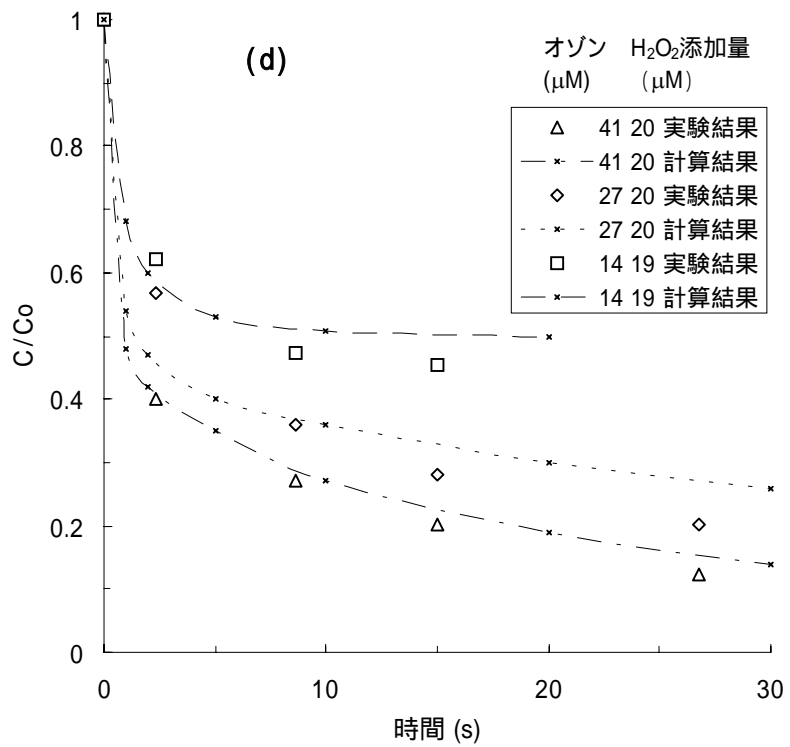
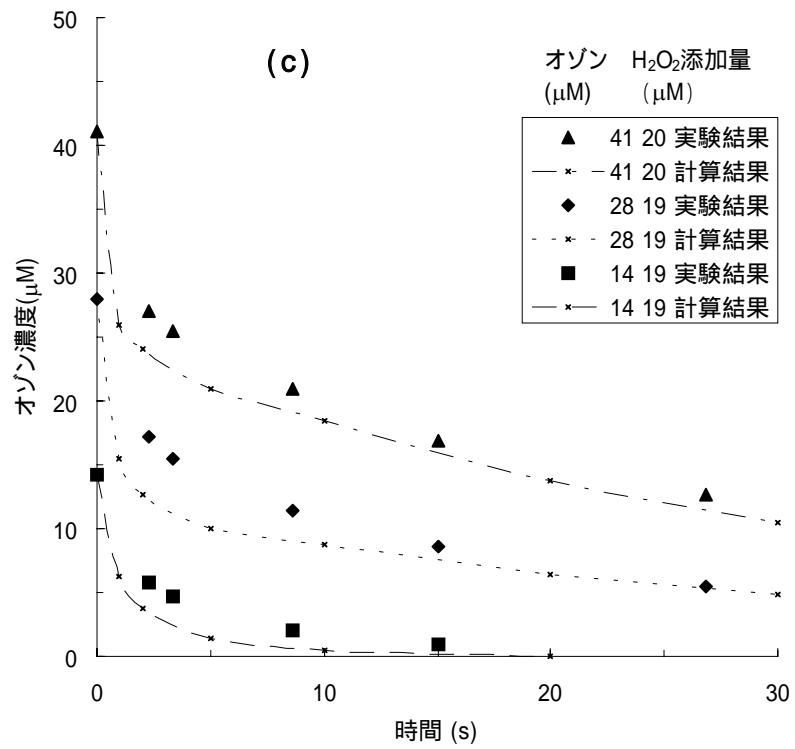


図 5-18 実験結果と計算結果の比較 (下水 B)

(c) オゾン濃度 (O₃/H₂O₂ 処理)、(d) DBP 残存率 (O₃/H₂O₂ 処理)

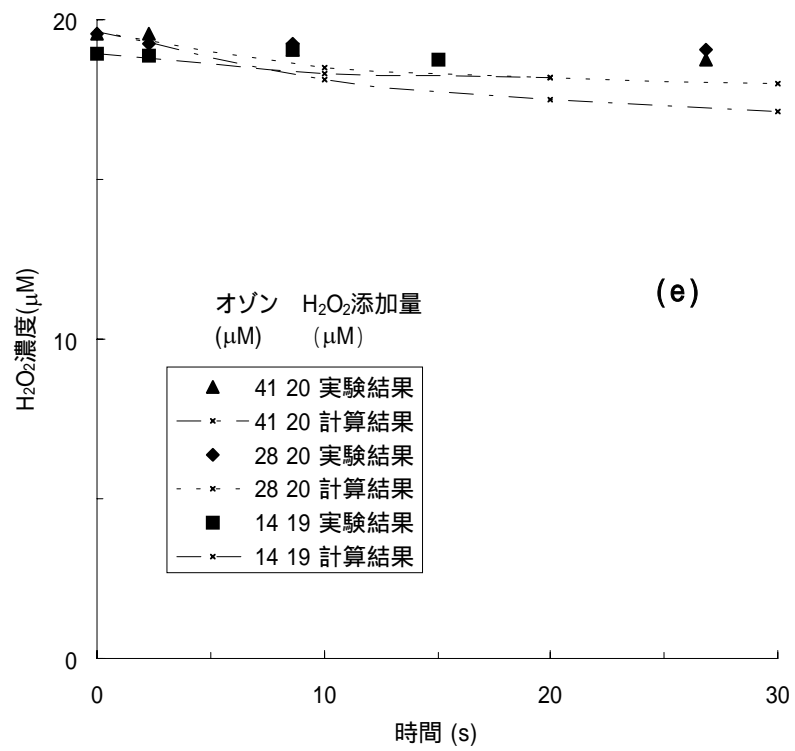


図 5-18 実験結果と計算結果の比較 (下水 B)
 (e) H_2O_2 濃度 (O_3/H_2O_2 処理)

図 5-9 で $k_{HO,DOM}$ を求めた際に使用した、オゾン消費量と DBP 分解率の自然対数值との直線式をオゾン消費量が 0 のところまで外挿した値を c とすると、 c は式 (5-37) となる。また、region I でのオゾンの反応速度式は式 (5-38) となるため、式 (5-34) で表した $1-\eta_3$ の場合と同じように考えると、 $1-\eta_1$ は式 (5-35) で表せる。

$$c = b_2 + \eta_3 (\Delta O_3)_2 \frac{k_{HO,DBP}}{\sum k_i [S_i]} \cong (\eta_3 - \eta_1) [DOM_1]_0 \frac{k_{HO,DBP}}{\sum k_i [S_i]} \quad (5-37)$$

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = \alpha_1 k_{O_3,DOM1} [DOM_1] [O_3] + (1-\alpha_1) k_{O_3,DOM1} [DOM_1] (1+a) [O_3] \quad (5-38)$$

$$1-\eta_1 = \frac{\alpha_1 k_{O_3,DOM1}}{k_{obs}} = \frac{\alpha_1 k_{O_3,DOM1}}{\alpha_1 k_{O_3,DOM1} + (1-\alpha_1) k_{O_3,DOM1} (1+a)} = \frac{\alpha_1}{\alpha_1 + (1-\alpha_1)(1+a)} \quad (5-39)$$

これまで求めてきた各係数 ($[DOM_1]$ 、 $k_{HO,DOM}$ 、 $k_{HO,DBP}$ 、 $\eta_3(0.8)$ 等) および c の値を式 (5-37) に代入することで η_1 が求まり、さらに η_1 の値を式 (5-39) に代入することで α_1 が決まる。このようにして求められた α_1 から計算した $k_{O_3,DOM1}$ に占める direct reaction と initiation の割合を図 5-19 に示す。図 5-9 を用いて解析した場合、 DOM_1 とオゾンとの反応の結果 $HO\cdot$ が生成しない反応である direct reaction の割合は 71 ~ 95% であることが示された。

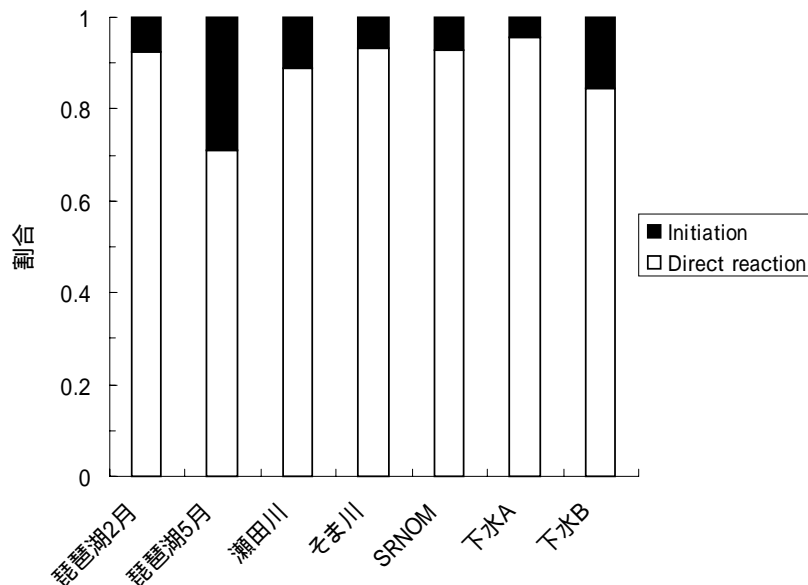


図 5-19 $k_{O_3,DOM1}$ の initiation と direct reaction の割合
(オゾン消費量と DBP 残存率の関係から算出)

図 5-18 と図 5-19 とを比較する。数値解析から求めた direct reaction の割合とオゾン消

費量とDBP分解率の関係から求めた direct reaction の割合との差を採ると、-1 ~ 10%であった。したがって、数値解析によって求めた α_1 が各係数の誤差を修正した値であることを考慮すると、数値解析から得られた α_1 は本研究で構築した数値モデルに基づくものであることが示唆された。

5-5 考察

5-4では、簡略化した数理モデルを用いてDBP分解に及ぼすDOMの影響を表す各係数の値を求めることができた。本節では、各係数について対象水ごとの違いについて考察する。また、HO \cdot によって主に分解されるターゲット物質の分解を処理目的とした場合のO $_3$ /H $_2$ O $_2$ 処理の操作因子、DBP分解効率へのH $_2$ O $_2$ の添加効果についても実験結果および解析結果を基に議論する。

5-5-1 各係数の対象水間の比較

(1) $[DOM_1]/[DOC]$ 、 $k_{O_3,DOM1}$ 、 $k_{O_3,DOM2}$

本実験で用いたDOMの場合、オゾンとの反応性が高い反応部位のDOC 1 mgC当たりの量($[DOM_1]/[DOC]$)は1.9 ~ 7.0 μmol であった。図5-20で $[DOM_1]/[DOC]$ と $SUVA_{254}$ との関係について検討した。表流水のみについて観た場合、 $SUVA_{254}$ と $[DOM_1]/[DOC]$ とは正の相関があることが示された。波長254 nmにおける吸光度(UV_{254})は有機物中の2重結合、芳香族化合物の量と相関があるとされていることから、 $SUVA_{254}$ は有機物DOC 1 mgC当たりの2重結合、芳香族含有量を示している指標であると言える。

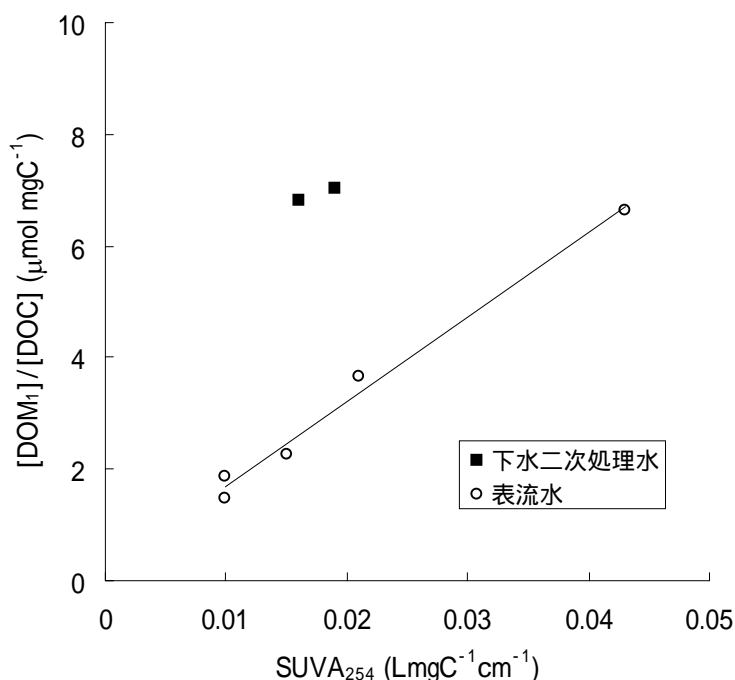


図 5-20 $SUVA_{254}$ と $[DOM_1]/[DOC]$ との関係

図 5-21 に、初期オゾン濃度 26 ~ 30 μM における UV_{254} の残存率の経時変化を示す (琵琶湖 5 月、瀬田川の場合は 14 ~ 15 μM)。 UV_{254} はいずれの対象水でも場合も反応時間 2.3 s 後に 20 ~ 30% 程度低下し、その後は比較的緩やかに低下または一定のままであった。図 5-20 および図 5-21 の結果から考えると $[\text{DOM}_1]/[\text{DOC}]$ と SUVA_{254} とに認められた相関関係は芳香族や二重結合を持つ反応部位のうちの何割かがオゾンとの反応性が高い部位であり、その割合が対象水によらず程度と一定であったためと言える。しかし、下水二次処理水については 2.3 s 後の UV_{254} の低下率が表流水と同程度であったにもかかわらず、異なった傾向を示した。この原因は、現時点では、化学構造が大きく異なることによるのか、あるいは、対象水中の無機物質の影響によるものなのか、明確には言えない。

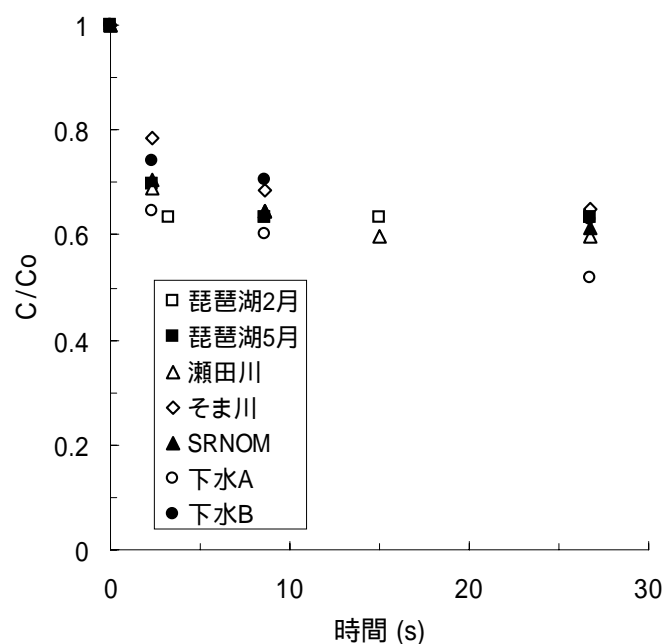


図 5-21 UV_{254} 残存率の経時変化

$k_{\text{O}_3, \text{DOM}_1}$ は本実験の定義の場合、対象水間で違いはあるものの $(0.7 \sim 1.6) \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と比較的狭い範囲であった。また、 $[\text{DOM}_1]/[\text{DOC}]$ で観られたような SUVA_{254} との相関や、表流水と下水二次処理水との違いも認められなかった。以上の結果から、オゾンとの反応が速やかな初期段階の反応を本実験のように取り扱う場合、対象水による主な違いは反応速度定数よりもその反応速度定数を持つ反応部位の濃度となることがわかった。ところで、オゾンとの反応速度定数が $10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 以上である物質は例えばフェノール類、PAHs、2重結合を有する物質である。本実験で用いた DOM については、若干の過少評価をしている可能性はあるが (5-4-2 の (1) 参照)、これらと類似した構造をした反応部位の総和が DOC 1 mgC 当たり 2 ~ 6 μmol 程度存在することを示唆している。天然および排水中の DOM の全成分 (あるいはそのうちの親水性酸画分、疎水性酸画分) 中に含まれるフェノー

ル性水酸基は DOC 1 mgC 当たり 0.2 ~ 5 μmol 程度であることが報告されている(文献に DOM 1 mg 当たりのフェノール性水酸基として記されている場合、重量全体に占める炭素割合が 50%として計算)^{10,19-21)}。したがって、本実験の結果は他の研究分野の値と比べても妥当な範囲であることが推測された。

k_{O_3,DOM_2} の範囲は $(3.5 \sim 11.4) \times 10^{-3} \text{ LmgC}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であった。この範囲は表 2-2 に示すこれまでの既存の研究結果の範囲内にあるが本実験の結果は若干高い。これは、 k_{O_3,DOM_2} の定義による違いと考えられる。本実験では反応時間 2.3 ~ 26.8 s におけるオゾン濃度変化から k_{O_3,DOM_2} を求めたが、他の研究では反応時間数十 s 以降のオゾン濃度変化から k_{O_3,DOM_2} を求めている。すなわち、本実験では既存の研究では初期段階と見なした範囲も k_{O_3,DOM_2} に含めている。 k_{O_3,DOM_2} については、表流水と下水二次処理水とで大きな違いは認められず、SRNOM だけが低い値を示した。表流水の結果と下水二次処理水の結果が類似したのは、 k_{O_3,DOM_2} は初期オゾン濃度に依存すること、表流水の場合の初期オゾン濃度と下水二次処理水の場合のそれが異なることによるものであり、偶然の結果と考えられる。

(2) $k_{HO,DOM}$

本実験で用いた対象水の $k_{HO,DOM}$ は、 $(1.4 \sim 3.4) \times 10^4 \text{ LmgC}^{-1} \text{ L}^{-1}$ の範囲であった。これらの値を、国外の天然の DOM と比較した場合、国内の天然の DOM や下水二次処理水中の DOM も同程度の範囲にあることが明らかとなった(表 2-3 参照)。図 5-22 に、 $SUVA_{254}$ と $k_{HO,DOM}$ との関係を示す。

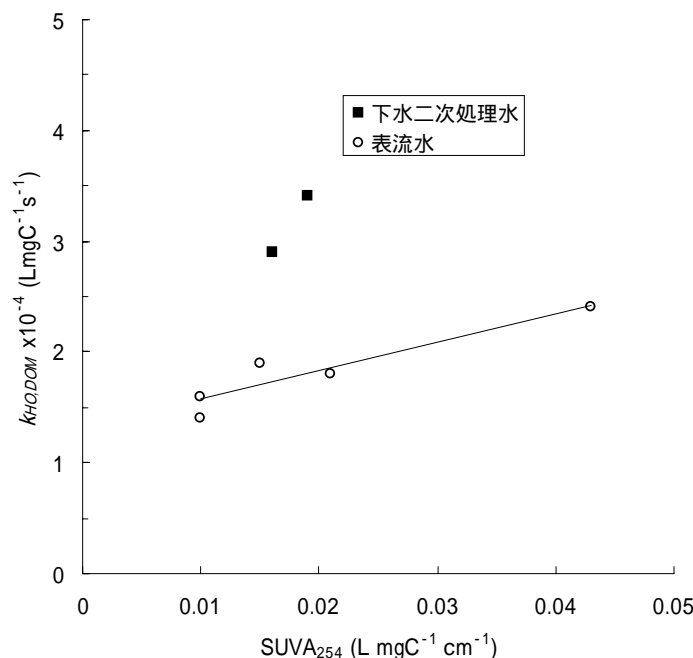


図 5-22 $SUVA_{254}$ と $k_{HO,DOM}$ の関係

表流水の場合、両者に正の相関が認められたが $SUVA_{254}$ が 0.01 ~ 0.043 と 4 倍以上も異なったのに対し、 $k_{HO,DOM}$ の変化は $(1.4 \sim 2.4) \times 10^4 \text{ LmgC}^{-1}\text{L}^{-1}$ と狭いものであった。しかし、表流水における $SUVA_{254}$ と $k_{HO,DOM}$ の関係に下水二次処理水の結果も加えると両者の相関は認められなかった。これは、下水二次処理水の $k_{HO,DOM}$ が表流水のそれに比べ特異的に高かったためである。この傾向は、 $SUVA_{254}$ と $[DOM_1]/[DOC]$ の関係でも観られた結果であるが、この原因については現段階では明確にはできない。

(3) direct reaction と initiation の割合、inhibition と promotion の割合

DOM とオゾンとの反応における direct reaction との割合は速やかな反応段階では 81 ~ 97%、その後の緩やかな反応段階では 81 ~ 95% であった。この結果から、DOM の種類や反応段階によらず、80% 以上が direct reaction、つまり、DOM とオゾンとの反応の結果、直接 $HO\cdot$ が生成する割合は非常に低いことが示唆された。ただし、この結果は実測によるものではなく、あくまで解析によるものである。なお、initiation についてはどのような構造の有機物質とオゾンとの反応の結果、 $HO\cdot$ あるいはその前駆物質が直接生成するかについては、一部の報告^{1,2)}を除いてほとんどわかっていない。

次に、inhibition と promotion の割合について考える。本実験では、promotion の割合は 78 ~ 92% であり、DOM と $HO\cdot$ との反応の結果、ラジカル連鎖反応を促進する成分の割合が対象水によらず非常に高いことが示された。Elovitz ら²³⁾は、DOM のうちの疎水性酸画分 (11 種類) および DOM の全成分 (2 種類) を用いた実験から、promotion の割合は全体の 20 ~ 40% 程度に過ぎなかったと報告している。これは本実験の結果と異なるものである。promotion と inhibition の割合についての情報は非常に少ないため、本実験の結果と既存の研究報告との違いが測定手法 (解析手法) の違いによるものなのか、対象水の違いによるものなのかはわからない。

promoter となる物質としては第一級アルコール、糖類等が知られ、一方、inhibitor としては第三級アルコール、アルカン等が知られている¹⁾。本実験の解析結果から、本実験の結果は対象水中には糖類やポリアルコール類が比較的多いことが示唆された。

5-5-2 オゾン/過酸化水素処理の操作因子

5-5-2-1 オゾン消費量とターゲット物質分解率との関係

図 5-9 が示しているように、オゾンや H_2O_2 が $HO\cdot$ 捕捉剤としてあまり影響していない状態、つまり処理が適切に行われている状態においては、ターゲット物質の分解率はオゾン消費量と関係がある。したがって、両者の関係を把握しておけば、どの程度の処理効率を目指しているかを設定することで、必要となるオゾン消費量がまず決定され、次に、それだけのオゾンを反応装置内で消費させるために、オゾン注入率や、 H_2O_2 添加量を定めればよいことになる。図 5-9 を用いて、図 5-23 に本実験で用いた DOM について、DBP が DOC 1 mgCL^{-1} 当たり $0.03 \sim 0.14 \text{ }\mu\text{M}$ 程度の濃度で存在している場合、DBP を 90% 分解させるの

に必要なオゾン消費量を示す。ただし、この結果には IC の影響も含んでいる。また、琵琶湖 5 月と下水 B については、本実験条件のオゾン消費量の場合、DBP の最大分解率は 88%であったため外挿している。本実験で用いた DOM については、DOC 1 mgC 当たり 10 ~ 23 μmol のオゾン消費させることで DBP を 90%分解できることがわかった。

前章で示したように、処理中 $\text{HO}\cdot$ によって主に分解されるターゲット物質の分解率は、その $\text{HO}\cdot$ との反応速度定数が分かれば別の物質の残存率から把握することができる。そこで、本実験から得られた結果を基に、 $\text{HO}\cdot$ との反応速度定数が 8×10^9 、 4×10^9 および $2 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ の物質をターゲット物質としたとき、ターゲット物質を 90%分解するのに必要なオゾン消費量を算出した。計算には式 (5-33)、式 (5-35) ~ 式 (5-37)、 $[\text{DOM}_1]_0$ 、 $\sum k_i S_i$ 、 η_1 および η_3 を用いた (η_1 は図 5-19 の値を採用)。また、本実験の定義では、各係数は $\text{HO}\cdot$ との反応速度定数が $5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ を 90 ~ 95%程度分解するまでの範囲で一定としているため、 $\text{HO}\cdot$ との反応速度定数が 4×10^9 および $2 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ のターゲット物質についての値は、本実験の定義の適用範囲を拡張している。図 5-24 に結果を示す。本実験で用いた DOM の場合、 $\text{HO}\cdot$ との反応速度定数が 8×10^9 、 4×10^9 および $2 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ のターゲット物質を 90%分解するのに必要なオゾン消費量はそれぞれ 7 ~ 16、13 ~ 29 および 25 ~ 56 μmolmgC^{-1} の範囲にあることが示された。また、ターゲット物質 90%分解に必要なオゾン消費量という値は、 $\text{HO}\cdot$ によって主に分解されるターゲット物質を $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 処理によって分解する際の処理指標となる値である。

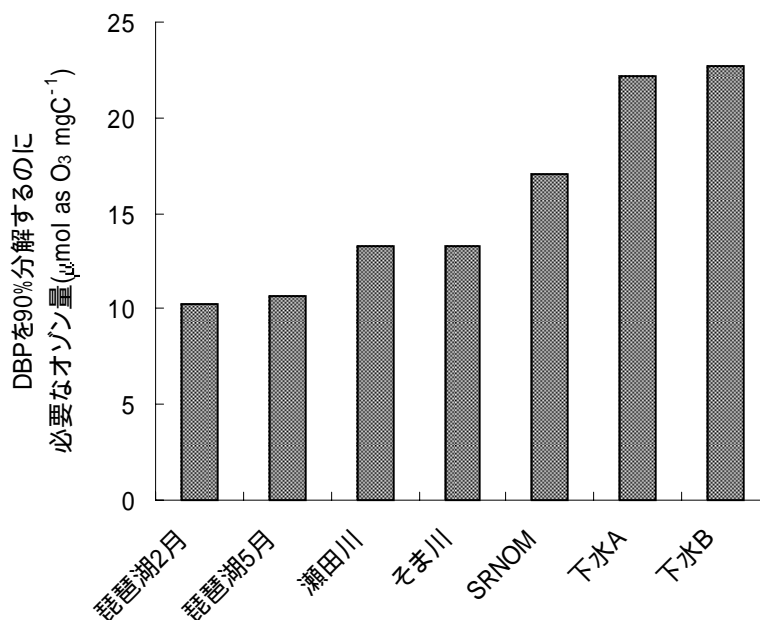


図 5-23 DBP を 90%分解するのに必要な DOC 1 mgC 当たりのオゾン消費量

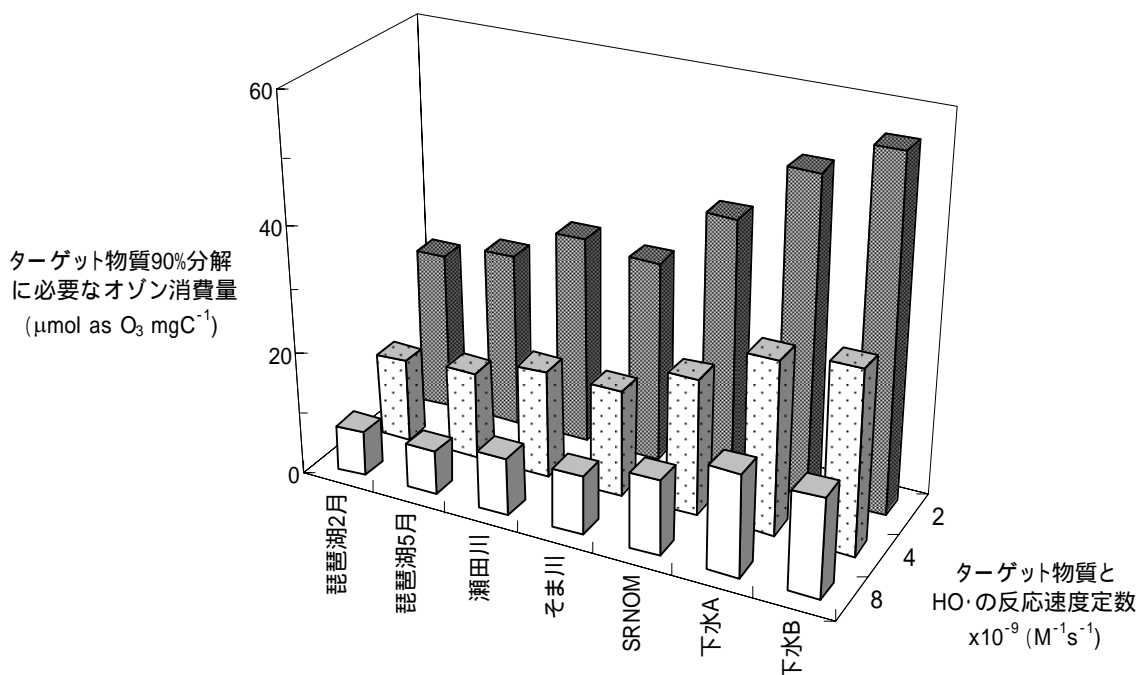


図 5-24 ターゲット物質 90%分解するのに必要な DOC 1 mgC 当たりのオゾン消費量

5-5-2-2 ターゲット物質の分解効率への H_2O_2 の添加効果

実被処理水中に H_2O_2 の添加を行うことで、DBP 分解に対し、どのような状態の場合に効果が表われるのか、そのとき、どのような効果がどの程度認められるのか、さらに、実際の処理では H_2O_2 添加量に対しては何を考慮に入れて決めるべきなのであろうか、の3点について、本実験の結果を基に考察する。

(1) H_2O_2 の添加効果が認められる条件

H_2O_2 の添加によって DBP の分解が影響を受けるかどうかは、DOM のオゾンとの反応性がどの程度であるのかに依存している。つまり、 H_2O_2 とオゾンとの反応速度の大きさがオゾンと DOM との反応速度の大きさが同程度以上のときに、はじめて H_2O_2 の添加効果が表われる。これまでに述べてきたように、 $[\text{DOM}_1]$ のオゾンとの反応性は非常に高い。そのため、通常に添加する程度の H_2O_2 濃度の場合、その添加効果は $[\text{DOM}_1]$ のほとんどが分解された後に認められると考えられる。式 (5-36) を用いて $[\text{DOM}_1]$ が分解されたときまでの DBP の分解率を概算 (direct reaction の割合には、図 5-18 の結果を採用) してみると、DBP の分解率は 6 ~ 17% となった。したがって、本実験で用いた DOM については DBP の分解のほとんどは $[\text{DOM}_1]$ が分解された後に行われており、そういう意味で H_2O_2 を添加することは DBP

分解に対して効果を及ぼしていると言える。

(2) H₂O₂ の添加によって期待される効果

H₂O₂ の添加によって期待される効果としては、オゾンの分解速度の増加に伴う HO· の生成速度の増加とオゾン消費当たりのラジカル生成量 (η) がある。以下にそれぞれに分けて H₂O₂ の添加効果について考える。

H₂O₂ は 1 モルで 2 モルのオゾンと反応するため、その添加によって HO· の生成速度は $2 \cdot 10^{(\text{pH}-\text{p}K_{a12})} k_{13} [\text{H}_2\text{O}_{2\text{tot}}]$ だけ速くなると考えられている。しかし、これはラジカル連鎖反応を促進する物質が全く存在していない場合についてのみ当てはまることである。実被処理水中の場合には、H₂O₂ の添加によって HO· の生成速度は $2 \cdot 10^{(\text{pH}-\text{p}K_{a12})} k_{13} (1+a) [\text{H}_2\text{O}_{2\text{tot}}]$ だけ速くなる。(1+a) は DOM に依存する係数であり、本実験で用いた DOM の場合、(1+a) は 6 ~ 14 程度であった。つまり、H₂O₂ の添加によって期待される HO· 生成速度の増加効果よりも、実際には 6 ~ 14 倍も大きく見込めることを示している。また、本実験で用いた対象水の場合、DOC 1 mgC 当たり 14 μmol の H₂O₂ を添加すると、H₂O₂ の添加によってオゾン減少速度、HO· の生成速度全体は、それぞれ 1.1 ~ 2.8 倍、2 ~ 20 倍増加した。

η については、本実験のように H₂O₂ の HO· 捕捉剤としての影響が小さい範囲においては H₂O₂ の添加に伴い増加し 1 に近づいていくと考えられる。DOM₁ のオゾン分解速度への影響が小さくなった段階での η (つまり、 η_3) は、式 (5-34) 用いた解析によると、本実験で用いた DOM の場合、オゾン処理では 0.15 ~ 0.63 の範囲であった値が、通常の H₂O₂ 添加量の範囲である、DOC 1 mgC 当たり 7 および 14 μmol の H₂O₂ を添加することで、 η はそれぞれ 0.64 ~ 0.76 および 0.76 ~ 0.82 にまで増加することがわかった。

(3) H₂O₂ 添加量決定に際し考慮すべき点

H₂O₂ の添加量は、オゾン注入量当たりどれくらいがいいかというように言われていることが多い。化学量論的には 1 モルの H₂O₂ と 2 モルのオゾンが反応するため、それに基づいて H₂O₂ 添加量とオゾン注入率のモル比は 0.5 程度が適当であろうと報告されている²⁴⁾。しかし、5-5-2-2 の(1)や(2)で述べたように、H₂O₂ の添加量は共存する DOM を考慮し、速度論的に取り扱うべきであろう。ただし、(1)や(2)は反応だけについて述べているだけであり、実際の装置において、H₂O₂ をどの程度添加したらいいかということになると、反応だけではなく、総括オゾン移動容量係数等の装置特性についても考慮しなくてはならない。

また、化学量論的に言うと、実際の処理過程における H₂O₂ 消費量とオゾン消費量のモル比は、上述した化学量論の値である 0.5 よりも少なくなると考えられる。これは、今まで述べてきたように、実被処理水中には H₂O₂ 以外にもオゾンと反応する共存物質が存在していること、共存物質と酸化剤 (オゾン、HO·) との反応の結果 H₂O₂ が生成すること、そして、共存物質と HO· との反応の結果オゾンとの反応性が高い O₂⁻ が生成することによる。ちなみに、本実験の場合、各対象水で最も高い初期オゾン濃度における、最終反応時間経過後の

オゾン消費量当たりの H₂O₂ 消費量のモル比は 0.03 ~ 0.16 の範囲であった。

5-6 まとめ

本章では、DBP をモデルターゲット物質として用い、O₃/H₂O₂ 処理中、HO \cdot によって主に分解される物質分解への DOM の影響を、実験および数値解析を用いて検討した。このとき、数理モデルに用いた各影響因子の値は DBP が 90 ~ 95% 程度分解された範囲を想定して決定した。また、6 種の実被処理水 (4 類の表流水、2 種の下水二次処理水) と Suwannee 河の天然 DOM を用い、DOM 種の違いに基づく DBP 分解への影響の違いについても検討を行った。

実験結果からは以下の知見が得られた。

- (1) DOC 1 mgCL⁻¹ 当たり DBP 濃度が 0.03 ~ 0.14 μ M 程度の場合、DBP 濃度の変化はオゾン濃度および DBP 残存率の経時変化に影響を及ぼさない。すなわち、DBP の処理評価は分解率によって表現できる。
- (2) 実験結果から、DOM 共存下における DBP 分解を目的とした O₃/H₂O₂ 処理の処理指標となる値、DBP を 90% 分解するために必要な DOC 1 mgC 当たりのオゾン消費量を求めた。本実験で用いた DOM については 10 ~ 23 μ molmgC⁻¹ であった。

数理モデルを用いた解析結果からは以下の知見が得られた。

- (3) HSB モデルを簡略化することで、DOM 共存下における DBP 分解実験結果を再現できるモデルを構築することができた。
- (4) オゾンと DOM との反応をオゾンとの反応が速やかな反応と比較的緩やかな反応の 2 段階に分けて求めところ、速やかな反応の反応部位の量は表流水について観ると、DOC 1mgC 当たり 1.9 ~ 6.6 μ mol で、SUVA₂₅₄ と正の相関があった。一方、下水二次処理水のそれは 6.8 および 7.0 μ mol で、この値を表流水の値に含めた場合、オゾンと速やかに反応する部位の量と SUVA₂₅₄ との相関は認められなかった。
- (5) オゾンと速やかに反応する部位の反応速度定数は、(0.7 ~ 1.6) $\times 10^5$ M⁻¹s⁻¹ の範囲にあると推定され、表流水と下水二次処理水とで大きな違いは認められなかった。
- (6) DOM とオゾンの比較的緩やかな反応段階において、擬一次反応と見なした場合の反応速度定数は、(3.5 ~ 11.4) $\times 10^{-3}$ LmgC⁻¹s⁻¹ の範囲にあった。表流水と下水二次処理水とで大きな違いは認められなかった。
- (7) 表流水の DOM と HO \cdot との反応速度定数 ($k_{HO,DOM}$) は (1.4 ~ 2.4) $\times 10^4$ LmgC⁻¹L⁻¹ であった。一方、下水二次処理水のそれは 2.9 $\times 10^4$ および 3.4 $\times 10^4$ LmgC⁻¹L⁻¹ と表流水の結果より大きいことがわかった。
- (8) 表流水の DOM の場合、 $k_{HO,DOM}$ の変化の幅は小さいものの SUVA₂₅₄ と正の相関が認められた。しかし、下水二次処理の結果も合わせると両者の相関関係は認められなかった。

- (9) DOM とオゾンとの反応の結果、直接 HO \cdot が生成する割合を解析により求めたところ、オゾンとの反応が速やかな段階と比較的緩やかな反応段階のいずれにおいても、HO \cdot を生成しない反応の割合が対象水によらず 80~95%程度と高い範囲にあった。
- (10) DOM と HO \cdot との反応の結果、ラジカル連鎖反応を促進するラジカルを生成する割合としない割合を解析により算出したところ、対象水によらず 80~90%程度がラジカル連鎖反応を促進するラジカルを生成する割合であることが示された。

本実験の結果から、DOM が共存している実際の処理中で HO \cdot によって主に分解される物質を分解する際の、処理指標となりうる値を求めることができた。また、ターゲット物質分解への DOM の影響を考慮した数理モデルを構築し、数理モデルの DOM に関係する各係数が DOM 種の違いによってどう異なるかについても明らかになった。

-
- (注 1) *t*-buOH と HO \cdot との反応およびその後続く数段階の連続反応の結果、ラジカル連鎖反応を促進する O $_2$ が全く生成しないというわけではない²⁵⁾。すなわち、過剰の *t*-buOH が共存することでオゾン分解に対するラジカル連鎖反応の影響を非常に低下させることは可能であるが^{1,17)}、ラジカルや他物質の影響を完全には取り除くことはできない。しかし、*t*-buOH 共存下におけるラジカルの影響の程度を把握するのは困難であるためその影響は本実験では考慮していない。
- (注 2) 本実験ではオゾン処理の場合の H $_2$ O $_2$ は 0 として取り扱ったが、実際には、オゾン処理中、1~2 μ M 程度の H $_2$ O $_2$ が生成していた。そのため、厳密には図 5-6 においてオゾン処理の場合の横軸には生成された H $_2$ O $_2$ 濃度を用いるべきであると考えられる。本実験でそうしなかった理由は琵琶湖 2 月と 5 月の場合、オゾン処理過程での H $_2$ O $_2$ 生成量を実測しなかったためである。ただし、本実験の H $_2$ O $_2$ 添加量 (20~50 μ M) はオゾン処理過程での H $_2$ O $_2$ 生成量が無視できるぐらい高かったため、図 5-6 においてオゾン処理の場合の H $_2$ O $_2$ 濃度を 0 ではなく 1~2 μ M として計算したところ、H $_2$ O $_2$ 濃度を 0 にした場合に比べて DOM $_2$ の direct reaction の割合が 1~3%増加した程度であった。
- (注 3) 図 5-9 において DBP の分解率は 88~97%の範囲であった。この値と $\eta_3=0.8$ から DOM の影響を示す各係数の一定と見なした範囲を「オゾン消費当たりの HO \cdot の生成率が 0.8 である処理条件下で、DBP の分解率が 90~95%程度以上である範囲」とした (5-2 参照)。また、本実験における H $_2$ O $_2$ 添加量は通常の O $_3$ /H $_2$ O $_2$ 処理において想定できる濃度範囲 (H $_2$ O $_2$ 添加量と DOC の比 ($[H_2O_2]/[DOC]$); 14 μ molmgC $^{-1}$)、H $_2$ O $_2$ 添加量とオゾン消費量のモル比 ($[H_2O_2]/(\Delta O_3)$); 0.6~1.4) であるため、「オゾン消費当たりの HO \cdot の生成率が 0.8」という表現は、「O $_3$ /H $_2$ O $_2$ 処理において、通常想定できる濃度範囲の H $_2$ O $_2$ を添加した場合」という表現であるとも言える。

参考文献

- 1) Staehelin, J. and Hoigné, J.: Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions, *Environ. Sci. Technol.*, **19**, pp.1206-1213, 1985.
- 2) Staehelin, J. and Hoigné, J.: Decomposition of ozone in water: Rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide, *Environ. Sci. Technol.*, **16**, pp.676-681, 1982.
- 3) Bühler, R. E., Staehelin, J. and Hoigné, J.: Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis 1. HO_2/O_2^- and HO_3/O_3^- as intermediates, *J. Phys. Chem.*, **88**, pp.2560-2564, 1984.
- 4) Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Helman, W. P. and Ross, A. B.: Critical review of rate constants for reactions hydrated electrons, hydrogen atoms, and hydroxyl radicals (HO/O^-) in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17**, pp.513-886, 1988.
- 5) Staehelin, J., Bühler, R. E. and Hoigné, J.: Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis 2. OH and HO_4 as chain intermediates, *J. Phys. Chem.*, **88**, pp.5999-6004, 1984.
- 6) Neta, P., Huie, R. E. and Ross A. B.: Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17**, pp.1027-1284, 1988.
- 7) Westerhoff, P., Song, R., Amy, G. and Minear, R.: Application of ozone decomposition models, *Ozone Sci. Eng.*, **19**, pp.57-73, 1997.
- 8) Hoigné, J. and Bader, H.: Characterization of water quality criteria for ozonation processes. Part II: Lifetime of ozone added ozone, *Ozone Sci. Eng.*, **16**, pp.121-134, 1994.
- 9) Qualls, R. G. and Johnson, J. D.: Kinetics of the short-term consumption of chlorine by fulvic acid, *Environ. Sci. Technol.*, **17**, pp.692-693, 1983.
- 10) Echigo, S.: Kinetics and speciation of brominated disinfection by-products during ozonation, *Ph.D. Dissertation, University of Illinois*, 2002.
- 11) Elovitz, M. S., von Gunten, U. and Kaiser, H. P.: Hydroxyl radical/ozone ratios during ozonation Processes I. The R_{ct} concept, *Ozone Sci. Eng.*, **21**, pp.239-260, 1999.
- 12) Sunder, M. and Hempel, D. C.: Oxidation of tri- and perchloroethene in aqueous solution with ozone and hydrogen peroxide in a tube reactor, *Water Res.*, **31(1)**, pp.33-40, 1997.
- 13) Yurteri, C. and Gurol, M. D.: Ozone consumption in natural waters: Effects of background organic matter, pH and carbonate species, *Ozone Sci. Eng.*, **10**, pp.277-290, 1988.
- 14) Acero, J. L. and von Gunten, U.: Influence of carbonate on the ozone/hydrogen peroxide based advanced oxidation process for drinking water treatment, *Ozone Sci. Eng.*, **22**, pp.305-328, 2000.
- 15) Yao, C. C. D. and Haag, W. R.: Rate constants for direct reactions of ozone with several drinking water contaminants, *Water Res.*, **25(7)**, pp.761-773, 1991.
- 16) Hoigné, J. and Bader, H.: Ozonation of water: "Oxidation-competition values" of different types of waters used in Switzerland, *Ozone Sci. Eng.*, **1**, pp.357-372, 1979.
- 17) Westerhoff, P., Aiken, G., Amy, G. and Debroux, J.: Relationships between the structure of natural organic matter and its reactivity towards molecular ozone and hydroxyl radicals, *Water Res.*, **33**, pp.2265-2276, 1999.
- 18) Haag, W. and Yao, C. C. D.: Ozonation of U.S. drinking water sources: $\text{HO}\cdot$ concentration and oxidation-competition values, *Proc. 11th Ozone World Congress*, San Francisco, CA, pp.S-17-119-S-17-126, 1993.
- 19) Thurman, E. M.: Organic geochemistry of natural waters, *Martinus Nijhoff/DR W. Junk Publishers*, 1985.
- 20) Wersterhoff, P., Debroux, J. Aiken, G. and Amy, G.: Ozone-induced changes in

- natural organic matter (DOM) structure, *Ozone Sci. Eng.*, **21**, pp.551-570, 1999.
- 21) Ma, H., Allen, H. E. and Yin, Y.: Characterization of isolated fractions of dissolved organic matter from natural waters and a wastewater effluent, *Water Res.*, **35(4)**, pp.985-996, 2001.
 - 22) von Sonntag, C., Mark, G., Mertens, R., Schuchmann, M. N. and Schuchmann, H. P.: UV radiation and/or oxidants in water pollutants control, *J. Water SRT-Aqua*, **42(4)**, pp.201-211, 1993.
 - 23) Elovitz, M. S. and von Gunten, U.: The effect of DNOM properties on the kinetics of ozone decomposition and hydroxyl radical scavenging, *Proc. 14th Ozone World Congress*, MI, pp.95-104, 1999.
 - 24) Paillard, H., Brunt, R. and Doré, M.: Conditions optimales d'application du système oxydant ozone-peroxyde d'hydrogene, *Water Res.*, **22(1)**, pp.91-103, 1998.
 - 25) von Sonntag, C. and Schuchmann, H. P.: The elucidation of peroxy radical reactions in aqueous solution with the help of radiation-chemical methods, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, pp.1229-1253, 1991.

第 6 章 結論

6-1 本研究のまとめ

化学物質は日常生活のあらゆるところで使用され、我々が快適な生活を送るために役立っている。しかし、一方で、これらの化学物質が人や生物に対し悪影響を及ぼす場合があること、 $\text{ngL}^{-1} \sim \mu\text{gL}^{-1}$ 程度の濃度レベルで環境中に存在していることが明らかとなっている。近年、大きな話題となっている内分泌攪乱化学物質(環境ホルモン)の問題もその一例である。

化学物質による環境汚染問題に対し適切に対応するためには、化学物質の生物への作用メカニズムや環境中における動態等に関する情報を一つ一つ蓄積していくことが必要であろう。一方で、工学的には有害化学物質の環境中への放出を低減するための技術開発が一つの大きな課題である。このとき、現在話題となっている環境ホルモン様物質等だけでなく将来表われる可能性がある未知の有害物質に対しても効果があることが望ましい。

促進酸化処理法(Advanced Oxidation Processes; AOPs)は、強力な酸化力を有するヒドロキシルラジカル($\text{HO}\cdot$)を酸化剤に利用して水中の有機物質を分解する水処理法であり、環境ホルモン様物質をはじめとする有害物質対策技術として期待されている。しかしながら、現在までのところ、AOPs の反応系が非常に複雑であること、実被処理水に含まれる共存物質が処理対象物質分解に影響を及ぼし、影響の程度が被処理水の水質に大きく依存すること等から、AOPs の操作条件についての十分な知見は得られていない。共存物質のうち、最も代表的な物質は天然の有機物を含む溶存有機物(Dissolved Organic Matter; DOM)であり、DOM の化学構造や濃度は対象水によって大きく異なっている。

そこで、本研究は AOPs の一つであるオゾン/過酸化水素($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)処理の環境ホルモン様物質等の有害化学物質対策技術としての確立を最終目標として掲げ、本論文では、DOM の影響を含めた $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 処理の反応機構を体系的に理解するための基礎的研究を行った。環境ホルモン様物質の中にはその化学構造から判断するとオゾンとの反応性が高いと考えられる物質も存在するため、本論文では、 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 処理と同時にオゾン処理についても取り扱うこととした。

本研究により得られた知見をまとめると、以下のとおりとなる。

第3章では、オゾン処理および $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 処理の処理効率や反応系に関する理解を深める上で重要な過酸化水素(H_2O_2)について、4種の測定法(銅とネオクプロインを用いる吸光度法(DMP法)、シュウ酸チタンを用いる吸光度法、*N,N*-dimethyl-*p*-phenylenediamine(DPD)を用いる吸光度法(DPD法)および *p*-hydroxyphenylacetic acid(POHPAA)を用いる蛍光度法)を用いて感度比較を行った。また、 H_2O_2 濃度測定に及ぼす共存物質の影響についても検討した。第3章で得られた知見は以下のとおりである。

- (5) H₂O₂測定法の感度を比較した結果、蛍光度法、DPD法、DMP法そしてシュウ酸チタンを用いる吸光度法の順で高かった。各測定法の検出限界はそれぞれ0.16、0.77、0.80および29 μMであった。
- (6) 蛍光灯下において、DPD法は吸光度の退色に関して時間影響を受けやすいが、一方、DMP法は時間による影響は認められなかった。
- (7) DMP法への共存有機物の影響は、フミン酸濃度が10 mgCL⁻¹程度の範囲まででは、H₂O₂の検量線の傾きは有意に変化しなかった。ただし、フミン酸の共存によりブランクの吸光度は増加した(この場合、catalase等を用いて試料中のH₂O₂を除去した場合としない場合との吸光度差(454 nm)を求めることで、H₂O₂濃度が測定できると考えられる)。一方、DPD法はフミン酸の濃度が2.0 mgCL⁻¹の場合には影響を受けなかったが、10 mgCL⁻¹と高い場合には検量線の傾きが若干低下した。
- (8) 塩素が共存した場合、蛍光度法およびDPD法は正の影響を受ける。一方、DMP法は少なくとも遊離塩素濃度23 μM as Cl(0.88 mgCl L⁻¹)までは影響を受けなかった。

第4章では、内分泌攪乱作用を有すると疑われている物質の中から、本研究で処理対象物質(ターゲット物質)として選定したフタル酸ジ-*n*-ブチル(di-*n*-butyl phthalate; DBP)と17β-エストラジオール(エストラジオール)について、それぞれのオゾンおよびHO・との反応速度定数を求めた。第4章で得られた知見をまとめると、以下のとおりとなる。

- (5) エストラジオールのオゾンとの二次反応速度定数は、非解離型および解離型についてそれぞれ7.1(±2.5)×10⁴および1.3(±0.2)×10⁹ M⁻¹s⁻¹であった。また、エストラジオールのHO・との二次反応速度定数は非解離型の場合で9.2(±0.8)×10⁹ M⁻¹s⁻¹であった。
- (6) pH6~8でエストラジオールのオゾンとの見かけの二次反応速度定数は10⁵~10⁷ M⁻¹s⁻¹と非常に高く、オゾン処理過程においてエストラジオールはオゾンとの直接反応により分解されている。
- (7) DBPのオゾンおよびHO・との二次反応速度定数は、それぞれ<0.2 M⁻¹s⁻¹および5.3(±0.4)×10⁹ M⁻¹s⁻¹であった。オゾンとの反応速度定数が低いため、オゾン処理中DBPはHO・によって分解されている。
- (8) 共存物質が存在しない系のオゾン処理で主にHO・によって分解されている物質がターゲット物質の場合、少なくとも数 mgCL⁻¹のDOMが共存している範囲内では、ターゲット物質のHO・との反応速度定数とHO・との反応速度定数が既知の別の物質の残存率とから、ターゲット物質の残存率が把握できる。

第5章では、DBPをモデルターゲット物質として用い、O₃/H₂O₂処理中、HO・によって主に分解される物質分解へのDOMの影響を、実験および数値解析を用いて検討した。このとき、数理モデルに用いた各影響因子の値はDBPが90~95%程度分解された範囲を想定して決定した。また、6種の実被処理水(4類の表流水、2種の下水二次処理水)と

Suwannee 河の天然 DOM を用い、DOM 種の違いに基づく DBP 分解への影響の違いについても検討を行った。第 5 章で得られた知見をまとめると次のとおりとなる。

実験結果からは以下の知見が得られた。

- (10) DOC 1 mgCL⁻¹ 当たり DBP 濃度が 0.03 ~ 0.14 μM 程度の場合、DBP 濃度の変化はオゾン濃度および DBP 残存率の経時変化に影響を及ぼさない。すなわち、DBP の処理評価は分解率によって表現できる。
- (11) 実験結果から、DOM 共存下における DBP 分解を目的とした O₃/H₂O₂ 処理の処理指標となる値、DBP を 90% 分解するために必要な DOC 1 mgC 当たりのオゾン消費量を求めた。本実験で用いた DOM については 10 ~ 23 μmol mgC⁻¹ であった。

数理モデルを用いた解析結果からは以下の知見が得られた。

- (12) HSB モデルを簡略化することで、DOM 共存下における DBP 分解実験結果を再現できるモデルを構築することができた。
- (13) オゾンと DOM との反応をオゾンとの反応が速やかな反応と比較的緩やかな反応の 2 段階に分けて求めところ、速やかな反応の反応部位の量は表流水について観ると、DOC 1 mgC 当たり 1.9 ~ 6.6 μmol で、SUVA₂₅₄ と正の相関があった。一方、下水二次処理水のそれは 6.8 および 7.0 μmol で、この値を表流水の値に含めた場合、オゾンと速やかに反応する部位の量と SUVA₂₅₄ との相関は認められなかった。
- (14) オゾンと速やかに反応する部位の反応速度定数は、(0.7 ~ 1.6) × 10⁵ M⁻¹s⁻¹ の範囲にあると推定され、表流水と下水二次処理水とで大きな違いは認められなかった。
- (15) DOM とオゾンの比較的緩やかな反応段階において、擬一次反応と見なした場合の反応速度定数は、(3.5 ~ 11.4) × 10⁻³ LmgC⁻¹s⁻¹ の範囲にあった。表流水と下水二次処理水とで大きな違いは認められなかった。
- (16) 表流水の DOM と HO[·]との反応速度定数 ($k_{HO,DOM}$) は (1.4 ~ 2.4) × 10⁴ LmgC⁻¹L⁻¹ であった。一方、下水二次処理水のそれは 2.9 × 10⁴ および 3.4 × 10⁴ LmgC⁻¹L⁻¹ と表流水の結果より大きいことがわかった。
- (17) 表流水の DOM の場合、 $k_{HO,DOM}$ の変化の幅は小さいものの SUVA₂₅₄ と正の相関が認められた。しかし、下水二次処理の結果も合わせると両者の相関関係は認められなかった。
- (18) DOM とオゾンとの反応の結果、直接 HO[·]が生成する割合を解析により求めたところ、オゾンとの反応が速やかな段階と比較的緩やかな反応段階のいずれにおいても、HO[·]を生成しない反応の割合が対象水によらず 80 ~ 95% 程度と高い範囲にあった。
- (10) DOM と HO[·]との反応の結果、ラジカル連鎖反応を促進するラジカルを生成する割合としない割合を解析により算出したところ、対象水によらず 80 ~ 90% 程度がラジカル連鎖反応を促進するラジカルを生成する割合であることが示された。

以上、本論文の結果から環境ホルモンとして疑われている物質のうち、優先的にリスク評価が求められている物質のオゾンおよび HO \cdot との反応速度定数が明らかになった。また、DOM が共存している実際の処理中での O $_3$ /H $_2$ O $_2$ 処理による環境ホルモン様物質等の有害化学物質分解における処理指標となりうる値も求めることができた。さらに、DOM が存在する系における O $_3$ /H $_2$ O $_2$ 処理の数理モデルを構築し、DOM に関する各係数を異なる DOM に対して求めることができた。

従来の研究は、本研究で行ったように、DOM の影響も含めた形で O $_3$ /H $_2$ O $_2$ 処理を体系的に取り扱うまでには至っていない。したがって、本研究の成果は環境ホルモン等の有害物質分解処理技術としての O $_3$ /H $_2$ O $_2$ 処理法の確立に対して非常に有用性のあるものと結論付けられる。

6-2 今後の研究課題

本論文から得られた知見を踏まえ、本研究の最終目標に到達するために必要な今後の研究課題としては、以下の点が挙げられる。

- (1) 本研究で示した、DOM のラジカル連鎖反応への影響を表す各因子の大きさは解析に基づくものである。したがって、各因子が実測できる実験系を確立し、本研究で得られた解析結果を検証する必要がある。
- (2) DOM の構造に関してより多くの情報を収集し、DOM の影響を表す各因子の値と有機物の化学構造との関連性について、SUVA $_{254}$ 以外の指標についても検討する。両者の関係が明らかとなった場合、水質情報から DOM の影響を把握することが可能となる。
- (3) 連続式実験を行い、本研究で構築したモデルに総括オゾン移動容量係数や反応装置内での被処理水の混合特性を組み合わせた統合モデルを構築する。統合モデルを基に、O $_3$ /H $_2$ O $_2$ 処理における操作・設計因子(例えばオゾン注入率、滞留時間、H $_2$ O $_2$ 添加量)の関係を明らかにする。

謝 辞

本論文は、著者が京都大学大学院工学研究科環境地球工学専攻の修士課程および博士後期課程在学中に行った研究成果をとりまとめたものです。在学中、いろいろな方々と出会い、多くのことを学びました。また、琵琶湖岸というすばらしい環境で、のびのびと研究を進めることができました。本当に良い研究室に所属できたと誇りに思っています。おかげで、非常に充実した大学院生活を送ることができました。

京都大学大学院工学研究科環境工学専攻助教授 山田春美博士には研究室配属以来、6年半という長い間、熱心に研究指導して頂きました。数多くの御支援および激励の御言葉も賜りました。本論文が無事に完成したのは先生のおかげです。本当にありがとうございました。

京都大学地球環境学大学院地球環境学堂教授 松井三郎博士には本研究の遂行および論文のとりまとめにあたり、終始熱心に御指導を賜りました。心より感謝いたします。京都大学大学院工学研究科附属環境質制御研究センター教授 藤井滋穂博士には本論文の作成にあたり貴重な御意見および御示唆を頂きました。謹んで御礼申し上げます。京都大学大学院工学研究科環境工学専攻教授 津野洋博士には本論文のとりまとめにあたり、適切な御助言を賜りました。深く感謝いたします。

京都大学大学院工学研究科附属環境質制御研究センター助教授 清水芳久博士には本論文の遂行にあたり多くの御助言、御協力を頂きました。また、在学中、先生には何度となく無理をお願いしたこともありました。厚く御礼申し上げます。イリノイ大学名誉教授マイニア博士には3ヶ月のアメリカ滞在時に非常にお世話になりました。おかげで楽しい時間を過ごすことができました。感謝いたします。京都大学大学院工学研究科環境工学専攻助手 越後信哉博士には、実験指導および研究の進め方についてのご助言を賜りました。おかげで非常に勉強になりました。また、アメリカ滞在時にも面倒を見て頂き感謝いたします。

(株)タクマの宍田健一博士には研究遂行にあたり、サブゼミにおいて数多くの貴重なご助言を賜りました。深く感謝いたします。同級生の池田和弘氏には在学中、いろいろお世話になりました。一緒にいて、研究についての考え方など勉強になることが数多くありました。これからもよろしく願います。茂呂夫妻、服部さんには終始多くの励ましのお言葉を頂きました。ありがとうございました。また、環境質制御研究センターの先輩方、学生の皆様にも論文作成にあたりお世話になりました。

最後に、9年半という長い学生生活の間、支援してくれた両親に心から感謝します。