

氏 名	こ さか こう じ 小 坂 浩 司
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 2191 号
学位授与の日付	平 成 14 年 9 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 環 境 地 球 工 学 専 攻
学位論文題目	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

論文調査委員 (主 査) 教 授 松 井 三 郎 教 授 津 野 洋 教 授 藤 井 滋 穂

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、促進酸化処理法の一つであるヒドロキシルラジカル ($\text{HO}\cdot$) を酸化剤として用いるオゾン/過酸化水素 ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) 処理およびオゾン処理を内分泌攪乱化学物質等の有害化学物質対策技術として確立するために基礎的課題を解明する研究を行ったものである。特に、環境水中で内分泌攪乱化学物質と常に共存している溶存性有機物質 (DOM) に着目し、内分泌攪乱化学物質の酸化分解への DOM の共存影響について検討を行っている。本論文は、6章により構成されている。

第1章は序論であり、本論文の背景および目的について述べている。

第2章は、文献考察の章である。オゾン処理および $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 処理の反応機構について整理し、また、内分泌攪乱化学物質として疑いのある物質や DOM のオゾンおよび $\text{HO}\cdot$ との反応速度定数についての既存の研究結果をまとめている。

第3章では、オゾン処理および $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 処理にとって処理効率や反応系に関する理解を深める上において重要な H_2O_2 濃度測定法の検討を行っている。すなわち、現在利用されている4種類の H_2O_2 測定法 (銅とネオクプロリ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) の比較検討を行い、促進酸化処理に必要な濃度範囲で正確に測定できる H_2O_2 測定法は DMP 法であることを示している。また、オゾン処理過程において反応生成物となる 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 法が適していることも示している。さらに、 H_2O_2 測定に及ぼす共存有機物質および塩素の影響についても検討を重ねている。

第4章では、内分泌攪乱化学物質として疑いのある物質のうち早急に対策が必要とされる物質である天然エストロジェンの 17β -エストラジオールと工業用化学物質であるフタル酸ジ-n-ブチル (DBP) を対象に、オゾンおよび $\text{HO}\cdot$ との反応速度定数を求めている。すなわち、 17β -エストラジオールのオゾンとの反応速度定数は $7.1(\pm 2.5)\times 10^4$ (非解離型) および $1.3(\pm 0.2)\times 10^9\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (解離型)、 $\text{HO}\cdot$ との二次反応速度定数は $9.2(\pm 0.8)\times 10^9\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (非解離型) であることを示している。一方、DBP のオゾンおよび $\text{HO}\cdot$ 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 $5.3(\pm 0.4)\times 10^9\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ であることを示している。また、求めた各反応速度定数の値から、オゾン処理中、 17β -エストラジオールはオゾンとの直接反応によって速やかに分解されること、一方、DBP はオゾンとの反応性が低く、処理中、 $\text{HO}\cdot$ との反応によって主に分解されていることを明らかにしている。

第5章では、DBP をモデルターゲット物質として用い、内分泌攪乱化学物質分解に対する DOM の影響について、実験および $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 処理の数理モデルの両面から検討を行っている。この時、4種の表流水、2種の下水二次処理水および Suwannee 河の天然 DOM を用いて、DOM 種の違いと内分泌攪乱化学物質分解への阻害影響との関係についても検討している。実験結果を基に、 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 処理における処理指標となる値である「ターゲット物質を90%分解するのに必要なオゾン消費量」を各 DOM について求めている。また、DOM が存在する系における $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 処理の DBP 分解に対する数理モデルを構築し、数理モデルにおいて DOM の影響を表す各係数をそれぞれの DOM について求めている。さらに、各係

数と DOM 種の特性を示す指標である $SUVA_{254}$ ($DOC\ 1mgCL^{-1}$ 当たりの紫外部 254nm における吸光度) との関係についても明らかにしている。

第 6 章では、本論文で得られた成果をまとめて結論とし、今後の検討課題についても言及している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、促進酸化処理法の一つであるヒドロキシルラジカル ($HO\cdot$) を酸化剤として用いるオゾン/過酸化水素 (O_3/H_2O_2) 処理およびオゾン処理を内分泌攪乱化学物質等の有害化学物質対策技術として確立するために基礎的問題を解明する研究を行ったものである。特に、環境水中で共存している溶存性有機物質 (DOM) に着目し、内分泌攪乱化学物質分解への DOM の影響について検討を行っている。得られた知見は以下のものである。

1. 4 種の過酸化水素測定法の比較検討を行い、促進酸化処理およびオゾン処理に用いるのに適した濃度範囲の H_2O_2 測定法がどの方法であるかを明らかにした。
2. 内分泌攪乱化学物質として疑いのある物質のうち早急に対策が必要とされる物質、すなわち、天然エストロゲンである 17β -エストラジオールと工業用化学物質であるフタル酸ジ-n-ブチル (DBP) を対象に、オゾンおよび $HO\cdot$ との反応速度定数を求めた。その結果から、オゾン処理中、 17β -エストラジオールはオゾンとの直接反応によって速やかに分解されること、一方、DBP はオゾンとの反応性が低く、処理中、 $HO\cdot$ との反応によって主に分解されていることを明らかにした。
3. DBP をモデル物質として用い、溶存性有機物質 (DOM) 共存下における O_3/H_2O_2 処理による内分泌攪乱化学物質様物質の分解に対して処理指標となりうる値を 7 種の DOM について求めた。
4. DOM 共存下における O_3/H_2O_2 処理の DBP 分解モデルを構築し、数理モデルにおいて DOM の影響を表す各係数の値を各 DOM について求めた。このとき、各係数の値と DOM 種の特性を示す指標である $SUVA_{254}$ ($DOC\ 1mgCL^{-1}$ 当たりの紫外部 254nm における吸光度) との関係についても明らかにした。

以上のように、本論文は内分泌攪乱化学物質低減対策として促進酸化処理法とオゾン処法の有効性・処理特性と溶存性有機物質の影響について重要な知見を明らかにしており、その成果は、学術上、実用上寄与することが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成14年7月30日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。