

氏 名	山 田 春 美 やま だ はる み
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 2127 号
学位授与の日付	昭 和 63 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	オゾンおよび塩素による化学酸化処理に関する研究

(主 査)  
論文調査委員 教授 宗宮 功 教授 平岡 正勝 教授 住友 恒

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、既存の水処理システムの中で化学酸化処理が引き起こす各種反応を把握・評価し、水処理システムにおける化学酸化処理の位置づけを明確にすることを目的に、化学酸化剤としてオゾン及び塩素を取り上げ、各々の反応生成物に関する諸問題を、これら酸化剤と有機物の酸化反応、塩素化反応、加水分解反応の3つの側面から検討し、その成果を纏めたもので、緒論と8章から構成されている。

緒論では、化学酸化処理による反応生成物に関する問題の背景と本論文で取り上げる問題を述べている。

第1章では、オゾン処理による窒素の酸化分解特性を明らかにするため、アンモニア及び含窒素有機化合物について酸化を受ける条件や酸化機構について実験的に検証し、窒素化合物はオゾン処理により系外へほとんど移行することはなく、質変換のみが起こることを明らかにしている。

第2章では、オゾン処理による炭素系化合物の反応生成物であるカルボニル化合物について主に焦点を当て、まず、同定・定量法として2,4-DNPH法を導入し、改善した上で、アルデヒド、ケトン、オキソ酸、ジカルボニル化合物等の系統的な分析実験を進め、ベンジルエステル化によるカルボン酸の同定・定量実験を行っている。さらに、カルボニル化合物の測定に関しては、PFBOA誘導体試薬を用いた高感度の分析手法を導入・改良し、本法では特別な濃縮法を用いることなく浄水処理でのオゾン処理から生成する数 $\mu\text{g}/1$ 程度のカルボニル化合物の測定及び2,4-DNPH法では高沸点のためGC分析が不可能であったカルボニル化合物の測定を可能とし、希薄水溶液での酸化反応機構の解明に有効な手法を与えた。

第3章では、48種の純有機化合物を選定して塩素処理し、その分子構造とトリハロメタン生成能の関係を検討し、トリハロメタン中間体の挙動を把握すると共に、水道原水から生成するトリハロメタン中間体はトリハロメタンとほぼ同量存在することを示し、塩素による酸化・塩素化・加水分解の各反応で生ずる反応生成物の基礎的な問題点を明らかにしている。

第4章では、第3章で得られた成果を基に上水源及び浄水プロセスでの有機ハロゲン化合物の生成特性を検討し、特に水処理工程では加水分解反応による有機塩素化合物の生成が問題であることを明らかにしている。

第5章では公共用水域水中に存在する THM 等の有機塩素化合物前駆物質の由来を検討し、自然発生要因のほかに、都市下水の生物処理に関わる有機塩素化合物前駆物質の特性を検討し、2次処理水中に存在する生物難分解性有機物質が前駆物質の一因であることを明らかとし、原単位を示した。

第6章では各種試量水中での塩素消費特性を検討して定式化し、これを基に、有機塩素化合物の生成量を急速生成反応と緩速生成反応との和として表記し、数量化を進め、予測式を求め、提示式で生成量予測が可能であることを示した。

第7章では、オゾン処理の THM 抑制効果を表流水及び有機化合物について検討し、原水水質及び送込オゾン濃度、接触時間などの処理条件によってその抑制効果が大きく異なることをオゾン及び塩素の酸化反応の側面から明らかにすると共に、第6章で得た有機塩素化合物の反応生成量の表示式から検討し、オゾンの効果は塩素化反応を抑える作用があるが、加水分解反応を抑えることはできないことを明らかとした。

第8章では、本研究で得た主要な成果を纏めると共に今後の検討課題を整理して示している。

## 論文審査の結果の要旨

わが国の水処理工程では疫学的安全性を確保するために塩素処理が多用されている。昨今、浄水操作の塩素処理に伴う有機塩素化合物の生成、その環境変異原性や発癌性が問題視されているが、有機塩素化合物の前駆物質や生成特性、あるいは反応生成物量や組成については系統的で詳細な研究はほとんどなされていない。本論文は水処理工程で塩素並びにオゾンを酸化剤として用いた化学酸化の処理効果を、詳細な実験を重ねて系統的に解析検討し、各々の反応生成物の同定・定量並びに生成量予測を進めたものであり、得られた主な成果は次のようである。

1. 含窒素化合物及びアンモニアのオゾン酸化処理を試み、アンモニアはアルカリ領域の遊離型で硝酸性窒素まで酸化され、尿素はほとんど酸化されない事を実測・確認し、分子内に炭素鎖を持つ窒素化合物の酸化分解は中性域で最も速い事を見出した。また、タンパク質やアミノ態窒素を含む水のオゾン処理ではこれらが容易にアンモニアに分解され、硝酸に酸化される事を示した。

2. 炭素系化合物のオゾン処理による反応生成物を同定・定量するため、2,4-DNPH法を、またカルボニル化合物の測定精度を高めるためにPFBOA法を導入・改良し、数 $\mu\text{g}/1$ 程度の希薄溶液での測定を可能にした。主要反応生成物として、アルデヒド、ケトン、オキソ酸、ジカルボニル酸、カルボン酸等の13種類の化合物をえ、このうちホルムアルデヒド、メチルグリオキザール、ピルビン酸、酢酸は卓越する反応生成物であることを示した。

3. 48種類の純有機化合物を塩素処理し、その構造とトリハロメタン (THM) 等の有機塩素化合物の生成特性を検討し、THM生成能が著しく高いものは主としてTHMとして、また比較的ゆっくりと反応するものはTHMだけでなくTHM中間体として存在する事を示し、さらに難分解性有機物はTHM並びにTOXの生成能と高い相関があることを示し、塩素処理に係わる酸化・塩素化・加水分解の各反応で生ずる反応生成物の基礎的な問題点を明らかとした。

4. THM 生成量の予測のため、消費塩素量と有機塩素化合物生成量との相関関係を検討し、THM、全 THM、TOX の各生成反応を急速生成反応と緩速生成反応の 2 式で表記し、各予測生成量は初期 TOC 当りの投入塩素量を与えることにより求められることを示し、予測式はフミン酸、生物処理水、疎水等の広範な水で成立することを示した。

5. 有機塩素化合物生成の抑制手段として、塩素処理の前段階にオゾン処理を導入した場合の処理効果について検討を加え、抑制効果は水質によって変動することがあるが、その原因はオゾン処理で生成される中間産物にあることを明らかとし、オゾン処理の効果は塩素化反応を抑える作用があるが、加水分解反応を抑えることはできないことを明らかとした。

以上要するにこの論文は、消毒操作として多用される塩素処理及びオゾン処理について、化学酸化処理としての処理特性を詳細な実験を基に論じ、反応生成物の同定・定量を行いつつ、水処理工程における化学酸化処理法の位置づけをするとともに処理効果を明確にしたものであり、学術上実際上寄与する所が少なくない。よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。

また、昭和 63 年 2 月 15 日、論文内容とそれに関する事項について諮問を行った結果、合格と認めた。