

廃水の浄化に関する放射線化学的研究

1982年10月

日本原子力研究所

Japan Atomic Energy Research Institute

日本原子力研究所研究成果編集委員会

委員長 森 茂 (理事)

委 員

朝岡 卓見 (原子炉工学部)	四方 英治 (製造部)
安達 公道 (安全工学部)	田中 茂也 (物理部)
石塚 信 (動力試験炉部)	田中 正俊 (核融合研究部)
伊藤 彰彦 (環境安全研究部)	田村 早苗 (大型トカマク開発部)
上野 馨 (原子炉化学部)	仲本秀四郎 (技術情報部)
岡本 次郎 (開発部)	長崎 隆吉 (特別研究員)
神原 忠則 (材料試験炉部)	沼宮内弼雄 (保健物理部)
栗山 将 (大阪支所)	原 昌雄 (動力炉開発・安全性研究管理部)
桜井 裕 (研究炉管理部)	半田 宗男 (燃料工学部)
佐藤 一男 (安全解析部)	更田豊治郎 (企画室)
佐野川好母 (高温工学部)	三井 光 (研究部)

Japan Atomic Energy Research Institute

Board of Editors

Shigeru Mori (Chief Editor)

Hiromichi Adachi	Takumi Asaoka	Toyojiro Fuketa
Muneo Handa	Masao Hara	Makoto Ishizuka
Akihiko Ito	Masanori Kanbara	Isamu Kuriyama
Hiroshi Mitsui	Ryukichi Nagasaki	Hideshiro Nakamoto
Takao Numakunai	Jiro Okamoto	Hiroshi Sakurai
Konomo Sanokawa	Kazuo Sato	Eiji Shikata
Sanae Tamura	Masatoshi Tanaka	Shigeya Tanaka
Kaoru Ueno		

JAERIレポートは、日本原子力研究所が研究成果編集委員会の審査を経て不定期に公開している研究報告書です。

入手の問合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしてください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI reports are reviewed by the Board of Editors and issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Section, Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 1982

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 いばらき印刷(株)

廃水の浄化に関する放射線化学的研究

日本原子力研究所高崎研究所研究部

作本 彰久・宮田 定次郎

新井 陸正・新井 英彦

1982年4月15日 受理

要 旨

廃水を浄化する新しい技術として、放射線法を進展させ、さらに放射線のエネルギーの利用効率を向上させるために、放射線によって誘起される水溶液中の反応についての研究を行った。

放射線のエネルギーの利用効率は、放射線によって誘起される反応と微生物処理法あるいは凝集沈殿処理法などの従来法と組合せることによって向上した。

フェノールとエチレングリコールを用いて、放射線とオゾンの相乗効果の研究を行った。この酸化反応においては連鎖が形成することが認められた。放射線とオゾンを用いる方法は非常に有用な方法の一つと考えられる。本報では、反応機構とこの反応の廃水処理に対する適用性が検討されている。

Radiation Chemical Studies on the Treatment of Waste Water

Akihisa SAKUMOTO, Tejiro MIYATA, Michimasa ARAI
and Hidehiko ARAI

Division of Research
Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Watanuki-cho, Takasaki-shi, Gunma-ken

Received April 15, 1982

Abstracts

The radiation induced reaction in aqueous solution was studied to develop the radiation treatment as a new technique for waste water and to elevate the effectiveness of radiation.

The effectiveness of radiation was enhanced by combination of radiation induced reaction with conventional methods such as biological treatment and coagulation treatment.

The synergistic effect of radiation and ozone was studied by using phenol and ethylene glycol. The chain reaction was observed in the radiation induced oxidation. The combination of radiation and ozone is considered to be one of the most useful method. In this report, the mechanism of each reaction and the applicability of the reaction to the treatment of waste water are discussed.

Keywords: Radiation Induced Oxidation, Biodegradability, Coagulability, Mechanism, Chain Reaction, Radiation Treatment, Waste Water, Effectiveness.

目 次

1. 序 論	1	4.1.2 結果および考察	17
2. 放射線による単純酸化分解反応	2	(1) 反応に関与する活性種と反応速度定数	17
2.1 放射線の作用	2	(2) TOC の変化	20
2.2 フタル酸エステルの単純酸化分解	2	(3) 鉄(III)イオンによる凝集機構	21
2.2.1 実 験	3	4.2 ポリビニルアルコールに対する凝集沈殿性の付与	23
2.2.2 結果および考察	3	4.2.1 実 験	23
(1) 反応に関与する活性種	3	4.2.2 結果および考察	23
(2) 紫外および赤外吸収スペクトルの変化	4	(1) 鉄(III)イオンによる凝集反応	23
(3) 置換基の反応性	6	(2) 必要線量の低減	24
(4) 全有機炭素量の変化	7	4.3 凝集沈殿性の付与についての考察	24
2.3 ポリビニルアルコールの単純酸化分解	8	5. 放射線による連鎖的酸化分解反応	26
2.3.1 実 験	8	5.1 フェノールの放射線・オゾン併用酸化	26
2.3.2 結果および考察	8	5.1.1 実 験	26
(1) 反応に関与する活性種およびその速度定数	8	5.1.2 結果および考察	26
(2) 紫外吸収スペクトルの変化	10	(1) 反応に関与する活性種	26
(3) COD _{Cr} および TOC の変化	11	(2) 放射線・オゾン併用酸化反応の特徴	28
2.4 単純酸化分解についての考察	12	(3) オゾンの利用効率	29
3. 放射線による微生物分解性の付与	14	5.2 エチレングリコールの放射線・オゾン併用酸化	30
3.1 エチレングリコール誘導体に対する微生物分解性の付与	14	5.2.1 実 験	30
3.1.1 実 験	14	5.2.2 結果および考察	30
3.1.2 結果および考察	14	5.3 放射線・オゾン併用酸化反応についての考察	31
3.2 微生物分解性の付与についての考察	16	6. 総 括	33
4. 放射線による凝集沈殿性の付与	17	文 献	35
4.1 非イオン界面活性剤に対する凝集沈殿性の付与	17		
4.1.1 実 験	17		

CONTENTS

1. Introduction	1	(1) Active species and rate constant	17
2. Radiation induced oxidative degradation	2	(2) Change of TOC	20
2.1 Action of radiation	2	(3) Reaction mechanism of coagulation by ferric ion	21
2.2 Oxidative degradation of phthalate	2	4.2 Coagulability in polyvinyl alcohol	23
2.2.1 Experimental	3	4.2.1 Experimental	23
2.2.2 Results and discussion	3	4.2.2 Results and discussion	23
(1) Active species	3	(1) Coagulation by ferric ion	23
(2) Change of UV and IR spectra	4	(2) Decrease of required dose	24
(3) Reactivity of substituent	6	4.3 Discussion on radiation induced coagulability	24
(4) Change of TOC	7	5. Radiation induced chain reaction in oxidative degradation	26
2.3 Oxidative degradation of polyvinyl alcohol	8	5.1 Oxidation of phenol by combination of radiation and ozone	26
2.3.1 Experimental	8	5.1.1 Experimental	26
2.3.2 Results and discussion	8	5.1.2 Results and discussion	26
(1) Active species and rate constant	8	(1) Active species	26
(2) Change of UV spectra	10	(2) Characteristic in oxidation by radiation-ozone	28
(3) Change of COD _{Cr} and TOC	11	(3) Efficiency of ozone in reaction	29
2.4 Discussion on oxidative degradation	12	5.2 Oxidation of ethylene glycol by combination of radiation and ozone	30
3. Radiation induced biodegradability	14	5.2.1 Experimental	30
3.1 Biodegradability in ethylene glycol derivatives	14	5.2.2 Results and discussion	30
3.1.1 Experimental	14	5.3 Discussion on oxidative degradation by combination of radiation and ozone	31
3.1.2 Results and discussion	14	6. Concluding remarks	33
3.2 Discussion on radiation induced biodegradability	16	References	35
4. Radiation induced coagulability	17		
4.1 Coagulability in nonionic surfactants	17		
4.1.1 Experimental	17		
4.1.2 Results and discussion	17		

1. 序 論

原子力を利用する分野には、核分裂あるいは核融合などによって生じるエネルギーを利用する分野と放射性同位元素や電子加速器などから発生する放射線を利用する分野とがある。後者の放射線利用の分野は国民の健康や日常生活と直接関係を持つものが多く、社会一般の理解をえ易い立場にある。したがって、原子力の開発を進める上で放射線利用の分野はエネルギー利用の分野におとらず重要である。

放射線を利用することができる分野の一つとして環境保全への適用がある。近年、産業活動の拡大に伴って河川の汚染は著しくなり、大きな社会問題となっている。そのため、最近では総量規制の導入や研究施設への排出規制の適用などに見られるように、公害規制は次第に強化される方向にある。

水質を改善するための方法には、物理的処理と呼ばれる一次処理、生物化学的処理に代表される二次処理などがある。しかし、最近の汚染はますます複雑化してきており、これらの処理方法だけではあらゆる種類の廃水を処理することは困難である。とくに、人工的に合成された化合物の中には、たとえば繊維工場からの廃水中に含まれるポリビニルアルコールのように微生物の作用を受けにくいものや、製薬工場や製鉄工場などからの廃水中に含まれる抗生物質やフェノールのように微生物に対して毒性を示すものなどが多く、処理方法の技術的な改良が緊急の課題になっている。

酸素が溶存している有機化合物水溶液を放射線で照射すると有機化合物は酸化されて最後は無害な二酸化炭素と水になる。この放射線による酸化反応は、有機化合物の種類に関係なく、無差別的におこる。したがって、この放射線によって誘起される酸化反応を利用すれば、従来の方法では処理することが困難な有機化合物を含む廃水でも浄化することができるので、環境の保全に寄与するとともに浄化した水を資源として再利用することもできる。

放射線化学反応を利用して廃水を浄化する研究は1960年代においては非常に活発に行われた。しかし、放射線の単位吸収線量あたりの処理効率が低いので、大量の廃

水を浄化するためには大線源が必要であること、 ^{60}Co を線源とする場合には必要な線源を得ることが困難であることなどが明らかになるにしたがって1970年代になると殆んどどの国において研究が縮小された。

著者らは放射線によって誘起される化学反応を解析し、その特徴を明らかにすることによって放射線のエネルギーを効果的に利用する方法、言い換えれば単位吸収線量あたりの処理効率を向上させる方法を見出すことができると考え、従来の方法では処理することが困難な有機化合物をモデル物質として用いて、廃水の浄化に関する一連の研究を行った。その結果、酸化反応の連鎖を形成させる方法を見出し、放射線による処理効率を飛躍的に向上させることができた。

これまでに著者らによって行われて来た研究だけでは放射線によって誘起される反応とその反応を浄化法として用いる場合の特徴、或いは反応相互間の関連などが明確であるとは云えない。そこで、これらを明確にするために、本報では γ 線によって誘起される反応を単純酸化反応、部分酸化による微生物分解性の付与、高分子量化による凝集沈殿性の付与および放射線・オゾン併用による連鎖的酸化反応に分け、それぞれの反応とその反応を浄化法として用いる場合の特徴について述べる。

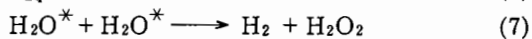
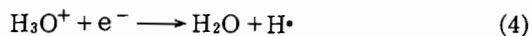
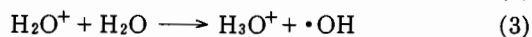
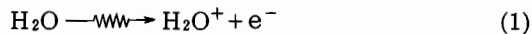
本報は次のような内容によって構成されている。まず放射線による単純酸化反応の章ではモデル物質としてフタル酸エステル類およびポリビニルアルコールの放射線化学反応について明らかにするとともにその反応の浄化法としての限界について述べる。部分酸化による微生物分解性の付与の章では放射線によって有機化合物に誘起される部分酸化と微生物分解性との関連について、高分子量化による凝集沈殿性の付与の章では放射線によって生成する高分子量化した化合物と凝集沈殿性との関連について述べる。さらに、連鎖的酸化反応の章では、放射線とオゾンを併用する場合には酸化反応は連鎖的に進行するようになることについて述べるとともに、その併用法の特徴を明らかにする。最後に、放射線によって誘起される反応を浄化法として用いる場合の適用性について考察する。

2. 放射線による単純酸化分解反応

2.1 放射線の作用

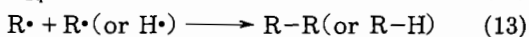
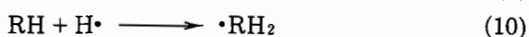
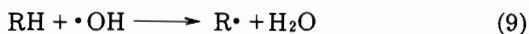
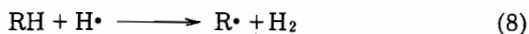
水溶液中の有機化合物が放射線によって酸化分解される反応について述べる前に、放射線の照射によって水溶液中で誘起される化学反応について述べる。

一般に、水溶液がγ線や電子線などの電離性放射線によって照射される場合、放射線のエネルギーは溶質および溶媒である水の電子密度に比例した割合で吸収される¹⁾。したがって、溶質の濃度が非常に低い希薄水溶液に放射線が照射される場合には、溶質に吸収される放射線のエネルギーの割合は非常に小さく、大部分は溶媒である水に吸収される。放射線のエネルギーを吸収した水は、次のようにOHラジカル、水素原子、水和電子などの活性種と水素、過酸化水素などの分子生成物を生成する。²⁾

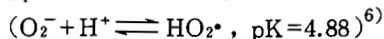
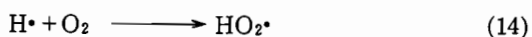


このようにして生成した活性種は極めて反応性に富む。したがって、有機化合物を含む廃水の放射線による浄化は、これらの活性種を利用して溶存する有機化合物を分解、除去しようとする方法である。

酸素が溶存していない有機化合物水溶液の場合には、一般に次のような反応が起こると考えられている³⁾。

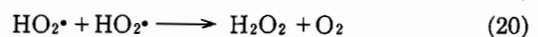
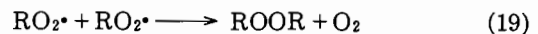
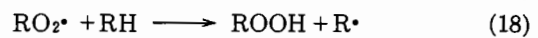
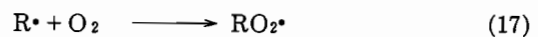
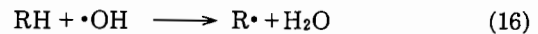


酸素が溶存している場合には、水素原子⁴⁾と水和電子⁵⁾は酸素と反応して酸化性のHO₂ラジカルとなる。



生成したHO₂ラジカルの反応性はOHラジカルの反

応性よりも小さな反応性しか有しない水素原子よりもさらに小さいので、有機化合物と直接反応することはまれである⁷⁾。したがって、酸素が溶存する水溶液の場合には、反応に関与する活性種の大部分はOHラジカルであると考えてよく、主たる反応は次の通りであろう。



このようにして生成した中間生成物は次々と酸化され、最後には二酸化炭素と水になる。

2.2 フタル酸エステルの単純酸化分解

フタル酸はベンゼン環上の隣接する位置にある水素2個がカルボキシル基(-COOH)によって置換された化合物である。このカルボキシル基の水素がアルキル基によって置換された化合物がフタル酸エステル(PAE)である。この置換されたアルキル基によってフタル酸エステルの性質は異なる。Fig. 1にフタル酸エステルの化学構造を示す。

フタル酸エステルはプラスチックの可塑剤として大量に使用されているので、プラスチックが廃棄された場合には環境に溶出し、環境を汚染するようになる^{8,9)}。フタル酸エステルは一般に不揮発性であり、熱や光に対して安定であり、菌類に対しても抵抗性を有している。したがって、従来の塩素による方法や凝集沈殿法では十分に処理することができない¹⁰⁾ので、その処理方法が問題となっている。

フタル酸エステル水溶液の放射線分解については、¹⁴C-標識フタル酸ジブチルの分解過程に関する報告¹¹⁾が、また放射線の照射の効果については、試験動物(和金属)に対する急性毒性が著しく減少すると云う報告¹¹⁾が

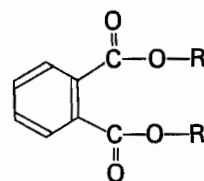


Fig. 1 Chemical structure of phthalate. R shows alkyl group.

なされているに過ぎない。

そこで著者らは、放射線によって誘起される化学反応を利用すれば、従来の方法では処理が困難な有機化合物でも分解・処理することができることを示すモデル廃水の一つとして、塩化ビニルフィルムや酢酸セルロース・プラスチックなどの可塑剤として使用され、さらに比較的水溶性の大きなフタル酸ジメチル(DMP)の水溶液を用いた。そして、この水溶液を ^{60}Co の γ 線で照射した場合の紫外および赤外吸収スペクトル、ガスクロマトグラム、高速液体クロマトグラム、全有機炭素量(TOC)および二酸化炭素生成量などの変化を測定し、フタル酸ジメチルの分解に関与する活性種および分解過程などについての検討を行った¹²⁾。

2.2.1 実験

試薬：フタル酸ジメチルは減圧蒸留(bp 151~152°C/10 mmHg)によって精製し、イソおよびテレフタル酸ジメチルは水から再結晶して精製した。他のフタル酸エステルは純度98%以上のものを使用した。

その他の試薬は市販の特級品を使用し、水は2度蒸留して使用した。

照射：フタル酸ジメチルの希薄水溶液50mlを100ml共栓付硬質ガラス試験管に入れ、酸素、窒素あるいは亜酸化窒素(N_2O)で置換したのち照射を行った。酸素溶解下で 5×10^5 rad以上照射する場合には、300ml硬質ガラス製ガス洗浄ビンに試料の200mlを入れ、酸素を通気しながら照射を行った。

照射は ^{60}Co の γ 線(線量率 $10^5 \sim 10^6$ rad/h)を用いて室温で行った。線量率は第一鉄線量計を用いて測定した¹³⁾。

分析：フタル酸ジメチルの定量は、内部標準物質としてフタル酸ジエチル(DEP)を用いてガスクロマトグラフ(GC)法で行った。すなわち、フタル酸ジメチル水溶液に一定濃度のフタル酸ジエチルを加え、両者をエチルエーテルで抽出したのち、抽出液をガスクロマトグラフで分析した。アルコールとアルデヒド類もGC法で分析し、有機酸は高速液体クロマトグラフ法¹⁴⁾で分析した。有機酸中のギ酸は薄層クロマトグラフ法¹⁵⁾で分析した。

全有機炭素量(TOC)は島津 TOC-10 A 分析計で測定した。二酸化炭素は KOH(30 w/w%)水溶液に捕集したのち6N 硫酸で気化させ、乾燥精製後真空装置で測定した。

紫外および赤外吸収スペクトルの測定は、島津 UV-200 および日立 EPI-S₂(KBr 法)で行った。

2.2.2 結果および考察

(1) 反応に関与する活性種

フタル酸ジメチル水溶液が γ 線によって照射された場合に誘起される反応の機構を明らかにするためには、まず反応に関与する活性種を明らかにしなければならない。

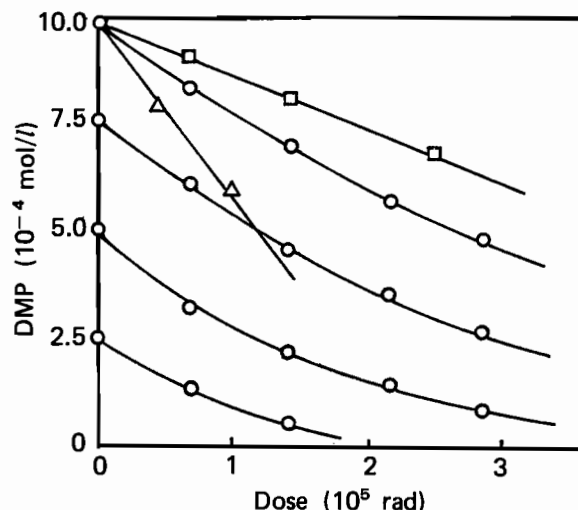


Fig. 2 Concentration of DMP(dimethyl phthalate) as a function of dose at various initial DMP concentrations.

Dose rate: 1.4×10^5 rad/h.

○ : oxygen-saturated; □ : nitrogen-saturated;
△ : N_2O -saturated.

そのために、最初にフタル酸ジメチルの初濃度を変化させて吸収線量とフタル酸ジメチルの濃度変化との関係を調べ、濃度条件を明らかにした。

Fig. 2 は酸素を飽和し、フタル酸ジメチルの初濃度を 2.5×10^{-4} mol/l から 9.9×10^{-4} mol/l まで変化した場合および初濃度が 9.9×10^{-4} mol/l の時にそれぞれ窒素および亜酸化窒素を飽和した場合の吸収線量によるフタル酸ジメチルの濃度の変化を示している。これから明らかなように、フタル酸ジメチルの初濃度が 10^{-3} mol/l 程度の場合には、その濃度は吸収線量の増加とともにほぼ直線的に減少した。そこでフタル酸ジメチルの初濃度を 1×10^{-3} mol/l にして、反応に関与する活性種を明らかにする実験を行った。なお、反応初期におけるフタル酸ジメチルの分解の G 値, $G(-\text{DMP})$, を求めると、酸素飽和の場合には初濃度に無関係に 2.3、窒素飽和の場合には 1.6 がそれぞれ得られた。これに対して、亜酸化窒素飽和の場合には 3.9 が得られた。この G 値は酸素飽和の場合の G 値のほぼ 2 倍に相当している。

Fig. 3 はアルコール類あるいはアセトンを添加した場合のそれらの濃度と $G(-\text{DMP})$ との関係を示している。アルコール類としてメチルアルコール、エチルアルコールおよび *t*-ブチルアルコールを用いた。**Fig. 3** から明らかなように、酸素飽和下でアルコール類を添加した場合、アルコール類の濃度が増加するにしたがって $G(-\text{DMP})$ は減少した。これに対して窒素飽和下でアセトンを添加した場合には $G(-\text{DMP})$ はアセトンの濃度に無関係に一定の値を示した。

添加剤として用いたアルコール類と OH ラジカルとの反応速度定数は非常に大きい^{16,17)}。溶存酸素濃度が十分に大きい場合には、水素原子および水和電子は反応

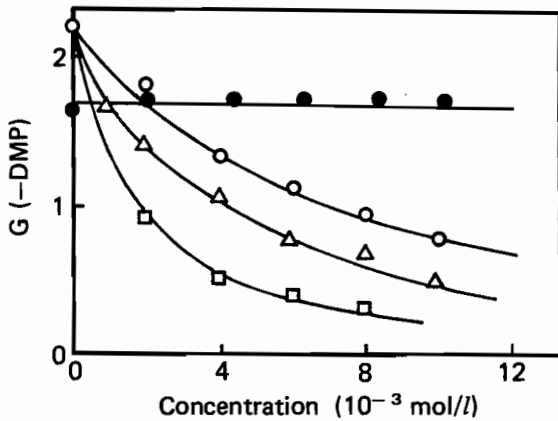
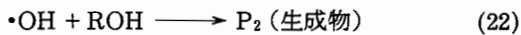
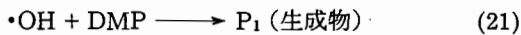


Fig. 3 Effect of alcohol and acetone on $G(-DMP)$.
Dose rate: 1.4×10^5 rad/h; dose: 1.1×10^5 rad.
Initial concentration of DMP: 1×10^{-3} mol/l.
○: $(CH_3)_3COH$; △: CH_3OH ; □: C_2H_5OH for oxygen-saturated solution. ●: CH_3COCH_3 for nitrogen-saturated solution.

(14) および (15) で示したように、酸素と反応して HO_2 ラジカルを生成する。 HO_2 ラジカルは脂肪族アルコールやベンゼンとは反応しない^{18,19)}ので、フタル酸ジメチルとも反応しないものと考えてよい。したがって酸素飽和下において、アルコール類の濃度が増加するにしたがって $G(-DMP)$ が減少したのは OH ラジカルに対して次のような競争反応が行われていることを示すものと思われる。



ここで P_1 および P_2 はそれぞれの反応における生成物を示している。

アセトンは水和電子の捕捉剤として知られている²⁰⁾。酸素飽和下でアセトンを添加した場合、 $G(-DMP)$ はアセトンの濃度に無関係に一定の値を示した。これは、水和電子はフタル酸ジメチルと反応しないか、または反応してもフタル酸ジメチルの分解に寄与していないことを示している。

亜酸化窒素は水和電子と反応すると OH ラジカルを生成する²¹⁾。

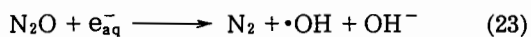


Fig. 2 から明らかなように、亜酸化窒素を添加した場合には、フタル酸ジメチルの $G(-DMP)$ は酸素飽和の場合のそれよりも大きくなった。これは反応 (23) によって生成した OH ラジカルの寄与によるものである。

水の放射線分解における水素原子の生成の G 値 ($G_H = 0.55$)²²⁾ は OH ラジカルの生成の G 値 ($G_{OH} = 2.74$)²²⁾ の 5 分の 1 に過ぎない。また、一般に水素原子と有機化合物との反応速度定数は OH ラジカルのそれよりも小さい。したがって、水素原子がフタル酸ジメチルと反応したとしても、フタル酸ジメチルの分解に寄与する程度は

極くわずかであると考えられる。

以上のことから、フタル酸ジメチルの分解反応に關与する活性種は OH ラジカルであると推論できる。

(2) 紫外および赤外吸収スペクトルの変化

フタル酸エステル水溶液が γ 線によって照射された場合、フタル酸エステルの酸化反応に關与する活性種は OH ラジカルであることはすでに述べた。フタル酸エステルの化学構造は **Fig. 1** に示したようにベンゼン環、カルボキシル基およびアルキル基から成っている。そこで、 OH ラジカルがフタル酸エステルの如何なる部位と反応するかを明らかにするために、紫外および赤外吸収スペクトルの測定を行った。

フタル酸エステルの水溶液は 230 および 260 nm に特有の吸収極大を有している²³⁾。これらの吸収極大は 10^6 rad の照射によってほぼ完全に消失した。**Fig. 4** および **5** はフタル酸ジメチルの濃度が 1×10^{-3} mol/l の場合についてそれぞれ窒素および酸素飽和下で放射線を照射した水溶液の吸光度と吸収波長との関係を示している。これから明らかなように、吸収線量が増加するにしたがって置換ベンゼン環にもとづく短波長側から 250 nm 付近にかけて裾を引く強度の弱い一連の吸収²⁴⁾は、窒素飽和の場合には増大したが、酸素飽和の場合には減少した。

Fig. 6 は、窒素飽和下で 1×10^6 rad 照射したフタル酸ジメチル水溶液を湯浴上で蒸発乾固して得られた白色粉末生成物の赤外吸収スペクトル、および酸素飽和下で同じ線量を照射した後少量の炭酸水素ナトリウムの存在下で、蒸発乾固して得られた白色粉末生成物の赤外吸収スペクトルを示している。これから明らかなように、窒素飽和の場合には、置換基のメチル基の $C-H$ 伸縮振動にもとづく $\sim 2950 \text{ cm}^{-1}$ の吸収、エステル結合をしているカルボキシル基の $C=O$ 伸縮振動にもとづく 1750 cm^{-1}

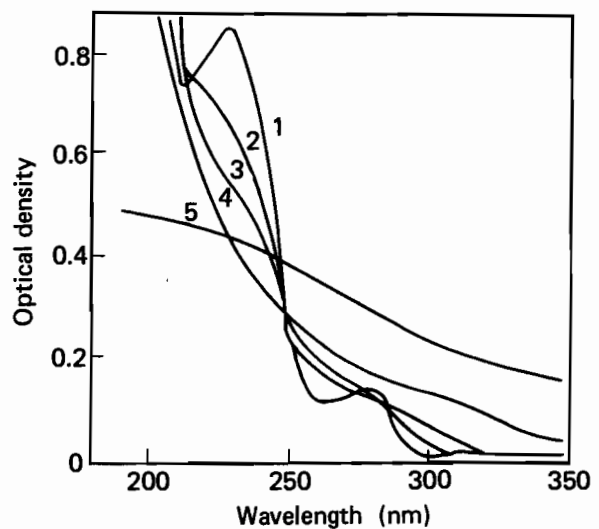


Fig. 4 Spectra change of nitrogen-saturated aqueous 10^{-3} mol/l DMP solution with dose.
Dose rate: 1×10^5 rad/h. Dose: 1, 0; 2, 0.5×10^6 rad; 3, 1×10^6 rad; 4, 1.5×10^6 rad; 5, 3×10^6 rad.

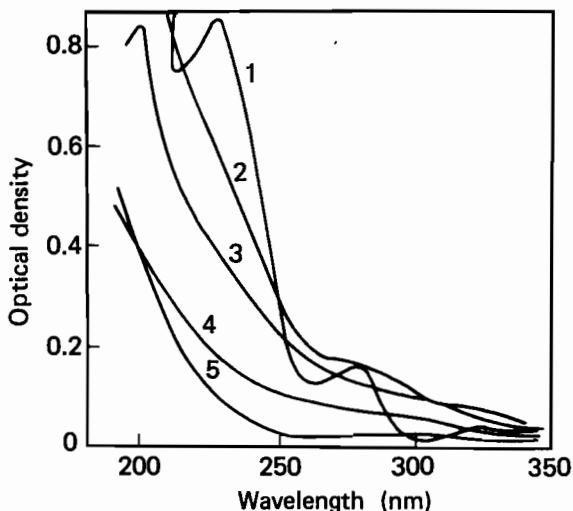


Fig. 5 Spectra change of oxygen-saturated aqueous 10^{-3} mol/l DMP solution with dose. Dose rate: 1×10^5 rad/h. Dose: 1, 0; 2, 0.5×10^6 rad; 3, 1×10^6 rad; 4, 1.5×10^6 rad; 5, 3×10^6 rad.

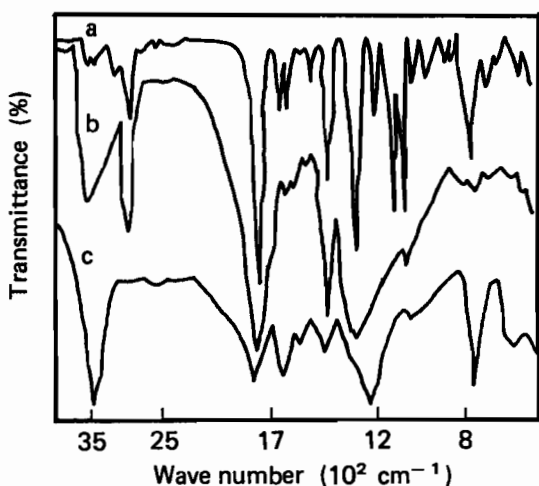


Fig. 6 IR spectra of the products from the 10^6 rad irradiated aqueous solutions of 10^{-3} mol/l DMP. a: nonirradiated aqueous DMP solution; b: nitrogen-saturated solution; c: oxygen-saturated solution.

の吸収が認められ、更にベンゼン環の骨格振動にもとづく $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ の吸収および置換ベンゼン環の隣接した 4 個の C-H 面外変角振動にもとづく $\sim 750 \text{ cm}^{-1}$ の吸収が減少しているのがわかる。これに対して、酸素飽和の場合には、カルボキシル基の O-H 伸縮振動にもとづく $\sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ の吸収が増大し、O-H 変角振動にもとづく $\sim 1250 \text{ cm}^{-1}$ の吸収が現われ、 $\sim 2950 \text{ cm}^{-1}$ における吸収がほとんど消滅し、 $\sim 1750 \text{ cm}^{-1}$ における吸収が減少した。この赤外吸収スペクトルの変化から、窒素飽和の場合にはベンゼン環への付加が、酸素飽和の場合にはエーテル結合の解裂が起きていることが推測できる。

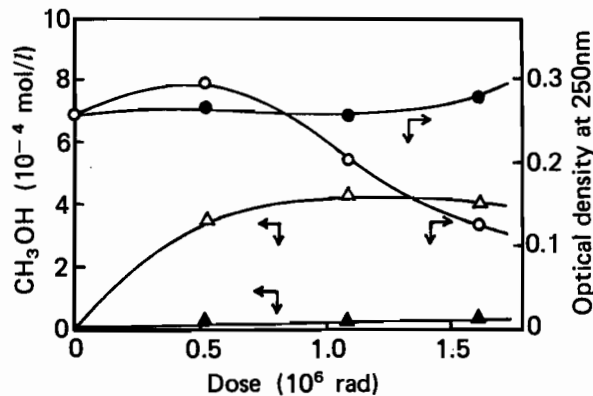
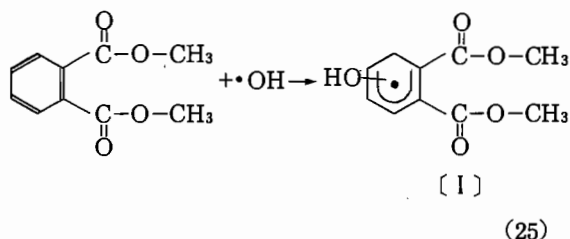
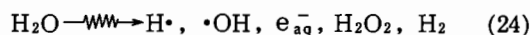


Fig. 7 Optical density at 250nm and formation of CH_3OH as a function of dose for the irradiated 1.4×10^{-3} mol/l DMP solution. Dose rate: 1×10^6 rad/h. ○: optical density at 250nm; △: CH_3OH for oxygen-saturated solution. ●: optical density at 250nm; ▲: CH_3OH for nitrogen-saturated solution.

酸素飽和下でフタル酸ジメチル水溶液を照射するとメチルアルコールの生成が認められた。Fig. 7 は窒素および酸素飽和下でフタル酸ジメチル（濃度、 1.4×10^{-3} mol/l）を照射した時の吸収線量とメチルアルコールの生成量および置換ベンゼン環にもとづく 250 nm の吸光度との関係を示している。これから明らかなように、窒素飽和の場合にはメチルアルコールの生成はほとんど認められず、250 nm における吸光度も変化しなかった。これに対して、酸素飽和の場合には吸収線量が 5×10^5 rad の時すでに 3.3×10^{-4} mol/l 程度のメチルアルコールが生成し、さらに 250 nm における吸光度も吸収線量が増加するにしたがって減少した。

これらのことより、フタル酸ジメチルの水溶液中での放射線による酸化反応は次のように推論される。

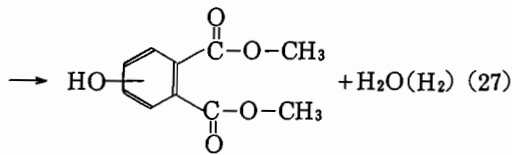
まず最初に水の放射線分解によって生成した OH ラジカルがフタル酸ジメチルのベンゼン環に付加し、ラジカル [I] を生成する。



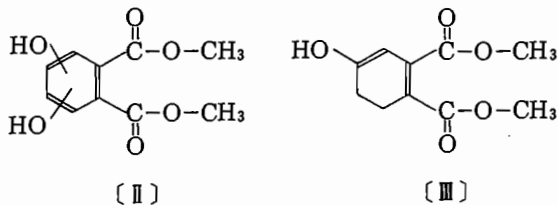
こうして生成したラジカル [I] は、酸素が溶存しない場合には dimer を与えるか、あるいは OH ラジカルや水素原子と反応してオキシ・フタル酸ジメチルなどを生成すると考えられる。



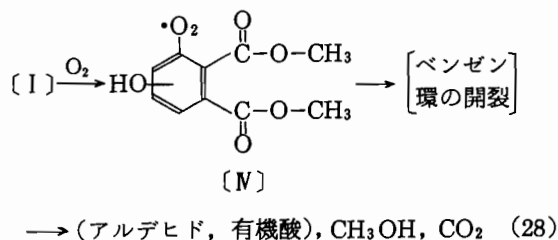
[I] + $\cdot\text{OH}$ (又は $\text{H}\cdot$)



先に測定された置換ベンゼン環にもとづく 250 nm の吸収およびベンゼン環の骨格振動にもとづく $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ の吸収はこれらの化合物によるものと思われる。この反応は安息香酸水溶液の放射線化学反応と類似している²⁵⁾。安息香酸水溶液の場合から推定して、反応 (26) および (27) で示される反応生成物以外の生成物、すなわちジオキシ・フタル酸ジメチル [II]、オキシ・フタル酸ジメチルのベンゼン環に水素が付加した化合物 [III] などは非常に少ないと考えてよいであろう。



水溶液中に酸素が十分溶存している場合には、反応 (25) で生成したラジカル [I] は直ちに酸素と反応して過酸化ラジカル [N] を生成する。過酸化ラジカル [N] は不安定であるので、速やかにベンゼン環の開裂を誘起して、より炭素数の少ないアルデヒドあるいは有機酸などを生成する。



ベンゼン環が開裂するとエステル結合も同時に開裂する

と考えられる。このことは、置換ベンゼン環にもとづく 250 nm 付近の吸収が減少するとともに置換基のメチル基の C-H 伸縮振動にもとづく $\sim 2950\text{ cm}^{-1}$ の吸収がほとんど消滅する一方、メチルアルコールが生成することから支持される。

(3) 置換基の反応性

フタル酸エステルにおいて、置換基のアルキル基の炭素数によって置換基の脱離機構が異なることが明らかになった。Table 1 はフタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル (DEP) およびフタル酸ジプロピル (DPP) 水溶液において、それぞれの置換基のアルキル基から生成する生成物を示している。照射は酸素飽和下で $1 \times 10^6\text{ rad}$ 行った。Table 1 から明らかのように、フタル酸ジメチルとフタル酸ジエチルの場合には主としてアルコールが生成するのに対して、フタル酸ジプロピルの場合には主としてアルデヒドが生成した。

酢酸メチル、酢酸エチルおよび酢酸プロピルと OH ラジカルが反応する場合の速度定数はそれぞれ 1.2×10^8 , 4.0×10^8 および $14 \times 10^8\text{ l/mol}\cdot\text{sec}$ である²⁶⁾。この場合 OH ラジカルはエステル結合をしているメチル、エチルおよびプロピル基と反応するものと考えられる。したがって、OH ラジカルがプロピル基と反応する場合の速度定数はメチル基やエチル基と反応する場合の速度定数よりもはるかに大きいことになる。一方、OH ラジカルがテレフタル酸のベンゼン環に付加する速度定数は $3.9 \times 10^8\text{ l/mol}\cdot\text{sec}$ である²⁷⁾。したがって、フタル酸ジプロピルと OH ラジカルとの反応において、OH ラジカルはベンゼン環に付加するとともにプロピル基とも反応すると思われる。フタル酸ジプロピルの場合、酸素溶存下でその希薄水溶液を照射するとフタル酸モノプロピルが生成することが知られている¹¹⁾。これらのことから、フタル酸ジプロピルから主としてプロピルアルデヒドが生成するのは、まず OH ラジカルによってプロピル基の α 位の水素が引き抜かれ、生成したラジカルに酸素が付加し、しかる後にエーテル結合が切断することによるものと推論される。

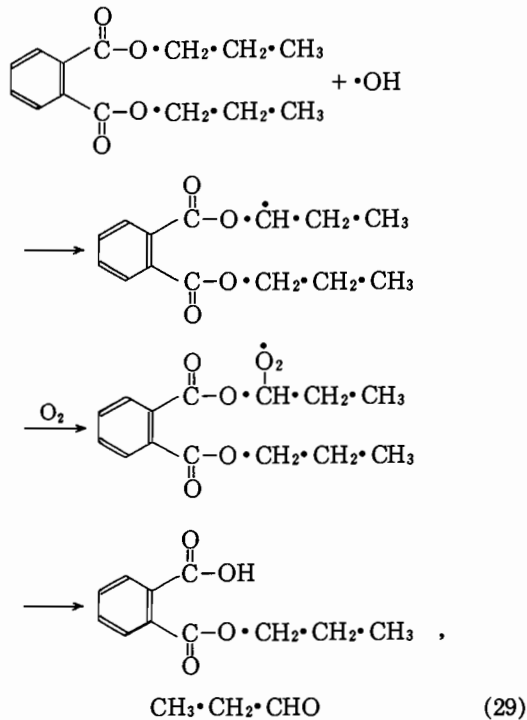
Table 1 Major products from the substituent on PAE* in the radiation-induced oxidative degradation of PAE in the oxygenated solution

X ^{a)}	Product	PAE (10^{-3} mol/l)	$k(\text{OH} + \text{CH}_3\text{COOX})$ ($1/\text{mol}\cdot\text{sec}$)
CH_3	CH_3OH	5.92	1.2×10^8
CH_3CH_2	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \gg \text{CH}_3\text{CHO}$	5.83	4.0×10^8
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO} \gg \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	3.92	1.4×10^9

a) X denotes alkyl group bound to the carbonyl substituent on PAE.

b) Rate constant for the reaction of OH radical with acetate which includes the alkyl group of X. From reference 26). Dose: $1 \times 10^6\text{ rad}$.

* Phthalic acid esters



したがって、フタル酸ジプロピルが酸素飽和下で OH ラジカルと反応する場合には反応 (25), (27) で示される過程と反応 (29) で示される過程とが平行して起こると考えられる。フタル酸エステルにおいて、いずれの過程が主となるかはエステル結合をしているアルキル基の α 位の水素の反応性に依存する。

(4) 全有機炭素量 (TOC) の変化

吸収線量が大きくなるにしたがって、最初に生成した生成物も逐次的に反応するようになる。フタル酸エステルのように炭素数が多い化合物の場合には、酸化の程度の異なる多種類の化合物が生成する。したがって、それらの化合物を個々に同定することは不可能に近い。このような場合には、水溶液中に溶存している有機化合物の全炭素量を示す TOC を測定する方法が一般的に行われる。

フタル酸ジメチル水溶液を γ 線で照射した場合の TOC の測定を行い、水溶液中に残存する有機性炭素量を調べた。Fig. 8 は初濃度の異なるフタル酸ジメチル水溶液を酸素飽和下で照射した場合の吸収線量と TOC との関係を示している。フタル酸ジメチルの初濃度が 4.3×10^{-4} mol/l (TOC: 52 ppm) の場合 3×10^6 rad の照射で TOC は 82 % が、また初濃度が 8.6×10^{-4} mol/l の場合には約 51 % が減少した。

Fig. 9 は、酸素飽和下で照射したフタル酸ジメチルの液体クロマトグラムを示している。照射線量が増加するとともに分子量の高い有機酸にもとづくピークの高さは減少し、分子量の低い有機酸にもとづくピークが増大することがわかった。Fig. 9 における P₁ と P₂ はシュウ酸とフマル酸にもとづくピークであり、P₂ には微量の酒石酸のピークが重なっている。これらの有機酸の他に相

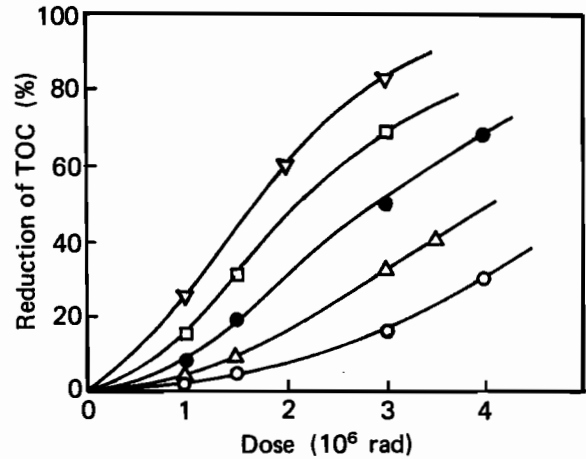


Fig. 8 Reduction of TOC as a function of dose at various DMP concentrations in oxygen-saturated solution.

Dose rate: 1×10^6 rad/h.

∇ : 4.3×10^{-4} mol/l; \square : 5.9×10^{-4} mol/l; \bullet : 8.6×10^{-4} mol/l; \triangle : 1.4×10^{-3} mol/l; \circ : 2.0×10^{-3} mol/l.

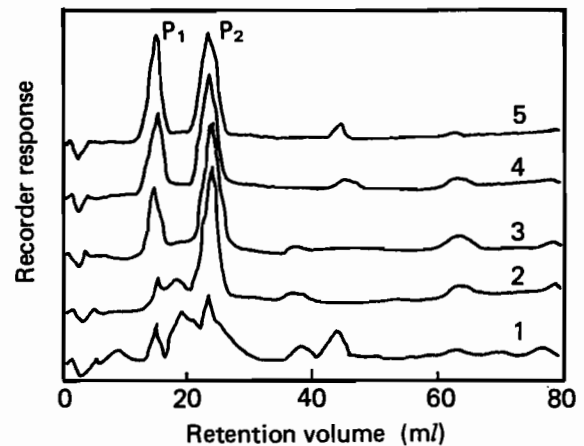


Fig. 9 Chromatograms of organic acids produced in the radiolysis of oxygen-saturated aqueous solution of 2.5×10^{-3} mol/l DMP.

Eluent: 1 mol/l sodium formate.

Separation column: Aminex A 25 (3mm \times 50 cm).

Flow rate: 1 ml/min. Temp.: 60°C. Dose

rate: 1×10^6 rad/h. Dose: 1, 1×10^6 rad; 2, 2×10^6 rad; 3, 3×10^6 rad; 4, 4×10^6 rad; 5, 5×10^6 rad.

当量のギ酸が検出された。

水に溶解しているギ酸²⁸⁾とシュウ酸²⁹⁾は放射線の照射によってほぼ完全に二酸化炭素にまで分解される。すでに述べたように、フタル酸ジメチル水溶液を照射するとギ酸とシュウ酸が生成した。また、単位照射線量あたりの TOC の減少量と二酸化炭素の生成量は、Fig. 10 から明らかのように、照射線量とは無関係にほぼ等しかった。これらのことから、酸素飽和下でフタル酸ジメチル水溶液を照射する場合には、反応 (28) に示したように高分子量の有機酸およびアルデヒド類はさらに酸化され

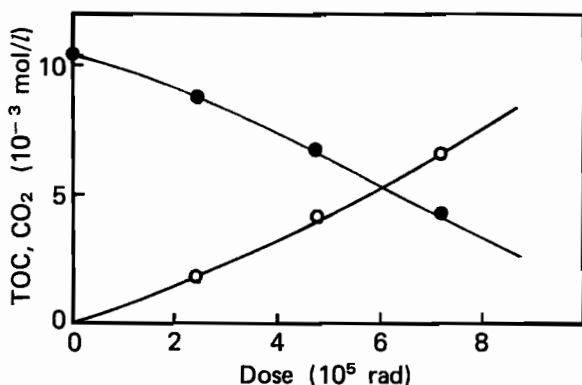


Fig. 10 TOC and CO₂ as a function of dose in the oxygen-saturated solution of 1×10^{-3} mol/l DMP.

Dose rate: 2×10^6 rad/h.

○: CO₂; ●: TOC.

で最終的には二酸化炭素と水にまで分解されていると考えてよい。

2.3 ポリビニルアルコールの単純酸化分解

ポリビニルアルコールはビニロン製造用、繊維加工用、製紙用、フィルム用或いは接着剤用など多種多様な用途に用いられているが、なかでも繊維工業におけるサイジング剤としてすぐれているためにその使用量は年々増加する傾向にある。

ポリビニルアルコールをサイジング剤として使用した場合、ポリビニルアルコールは必然的に廃水中に放出される。したがって、このような廃水が河川に放流されるならば、河川の汚濁の原因となる。河川の水質を保全する上で廃水中に含まれるポリビニルアルコールの処理は重要な問題である。ところが、廃水中のポリビニルアルコールを効果的に処理する方法は現在のところ見出されていない。

従来、ポリビニルアルコールを含む廃水を浄化する方法としては、微生物処理法³⁰⁾、気泡分離法³¹⁾、逆浸透膜法、活性炭吸着法などがある。しかし、微生物処理法では微生物の馴養に問題があると同時に、広大な処理施設が必要であり、気泡分離法では除去率が低く、逆浸透膜法では膜の目詰りが著しく、また活性炭吸着法では活性炭の単位重量あたりの吸着量が少ない、などそれぞれの方法に技術的・経済的な問題がある。そこで、放射線を利用して廃水中のポリビニルアルコールを処理する目的で、放射線によって誘起されるポリビニルアルコール水溶液中の反応について研究を行った³²⁾。

2.3.1 実験

試料：ポリビニルアルコール(関東化学(株)製)は重合度500のものを用いた。このポリビニルアルコールを精製水に8g/lの濃度に溶解し、必要な濃度に希釈して

試料とした。

照射：線源および線量率の測定は2.2.1と同様に行った。照射容器はステンレス製(厚さ5mm)の30×30×10cmの容器を使用した。照射は室温で行い、酸素の供給は照射容器の下部から酸素ガスを1l/minの速度で通気することによって行った。

測定方法：化学的酸素要求量(COD)は重クロム酸カリウムによる酸素消費量(COD_{cr})として、下水道試験方法³³⁾に従って測定した。

TOCは、試験水に少量の硫酸を加えてpH2~3に調整し、これに酸素ガスを5分間通気して試験水中の無機性炭素を置換した後、全炭素(TC)を測定することによって求めた。

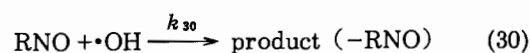
紫外吸収スペクトルは、前に述べたように島津UV200型自動分光光度計を用いて測定した。

2.3.2 結果および考察

(1) 反応に関与する活性種およびその速度定数

フタル酸ジメチルの場合には、ラジカルの捕捉剤であるアルコールと水和電子の捕捉剤であるアセトンを用いて、競争反応を行わせる方法によって活性種を明らかにした。しかし、ポリビニルアルコールの場合には、ポリビニルアルコールの定量および反応生成物の同定・定量がともに困難であるので、*p*-Nitrosodimethylaniline³⁴⁾(RNOと略記)を用いて、ポリビニルアルコールとの競争反応を行わせる方法によって反応に関与する活性種およびその反応速度定数を明らかにすることにした。

RNOはpHが5~10の時に440nmに吸収極大があり、この吸収極大はOHラジカルと反応すると減少し、その減少の割合、すなわちG(-RNO)は1.1である³⁴⁾ことが明らかにされている。そこで、ポリビニルアルコールがOHラジカルと反応するならば、ポリビニルアルコールとRNOとが共存する水溶液が放射線によって照射される場合には、ポリビニルアルコールを含まない場合に比べて440nmの吸収極大の減少の割合は小さくなると考えられる。



本実験の場合、重合度500のポリビニルアルコールを用い、ポリマーの分子として濃度 4.0×10^{-5} mol/lになるようにして、RNOとの競争反応を行わせた。Fig. 11は酸素飽和下で照射した場合の紫外吸収スペクトルを示している。曲線aは未照射のRNO水溶液の場合、曲線bはRNO水溶液を 1.6×10^4 rad照射した場合、曲線cはポリビニルアルコールが共存している時に同じ線量照射した場合の結果を示している。これから明らかのように、ポリビニルアルコールが共存しない場合に比べてポリビニルアルコールが共存している場合には、440

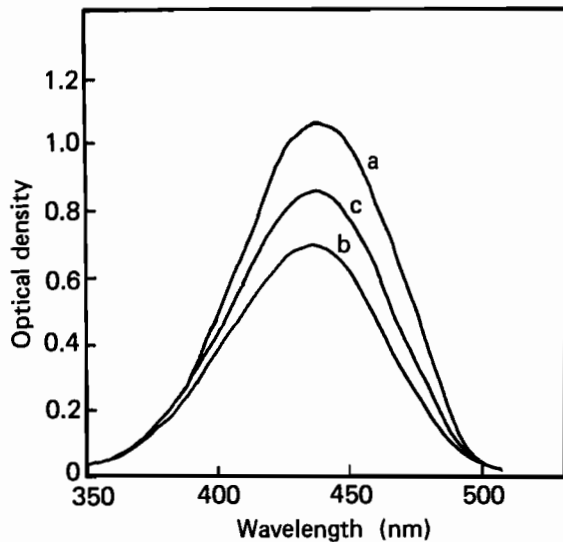


Fig. 11 Absorption spectrum of oxygen-saturated aqueous 1×10^{-4} mol/l *p*-nitrosodimethylaniline (RNO) solution. Dose: 1.6×10^4 rad. a: nonirradiated; b: irradiated solution of RNO; c: irradiated aqueous RNO-polyvinyl alcohol solution.

nmの吸収の減少の割合は小さくなっており、RNOがOHラジカルと反応する割合が減少していることがわかった。したがって、OHラジカルはポリビニルアルコールと反応する活性種であると考えてよい。

ポリビニルアルコールとOHラジカルとの反応の速度定数は、この競争反応においてポリビニルアルコールの濃度を变化させた時のRNOの減少の割合の变化から求めることができる。

ここで、ラジカル $X\cdot$ に対する競争反応を反応(32)および(33)とし、それらの反応の速度定数をそれぞれ k_{32} および k_{33} とすると反応(32)の速度は $k_{32} \cdot [X\cdot] \cdot [S_1]$ 、反応(33)の速度は $k_{33} \cdot [X\cdot] \cdot [S_2]$ で表わされる。



ここで、 $[X\cdot]$ 、 $[S_1]$ および $[S_2]$ はそれぞれ $X\cdot$ 、 S_1 および S_2 の濃度を示す。

一方、競争反応が行われない場合、すなわち S_1 だけの場合の S_1 の分解のG値を G_0 とすると、 S_2 が共存する競争反応における S_1 の分解のG値、 $G(-S_1)$ 、は次のように表わされる。

$$G(-S_1) = G_0 \cdot \frac{k_{32}[X\cdot][S_1]}{k_{32}[X\cdot][S_1] + k_{33}[X\cdot][S_2]} \quad (34)$$

式(34)の両辺の逆数を取り、整理をすれば次の式が得られる。

$$\frac{1}{G(-S_1)} = \frac{1}{G_0} \left(1 + \frac{k_{33}[S_2]}{k_{32}[S_1]} \right) \quad (35)$$

式(35)はある物質 S_1 の分解の収率の逆数と、 S_1 と共存物質 S_2 の濃度との比、 $[S_2]/[S_1]$ 、との間に勾配が $(1/G_0)(k_{33}/k_{32})$ である直線関係が成立することを示している。したがって、 k_{33} が既知であればこの直線の勾配から k_{32} を求めることができる。

そこで、この式をOHラジカルに対するポリビニルアルコールとRNOとの競争反応に適用すると次のように書ける。

$$\frac{1}{G(-RNO)} = \frac{1}{G(-RNO)_0} \left(1 + \frac{k_{31}[PVA]}{k_{30}[RNO]} \right) \quad (36)$$

ここで、 $G(-RNO)_0$ は競争反応が行われない時の $G(-RNO)$ を示しており、 $[PVA]$ および $[RNO]$ はそれぞれポリビニルアルコールおよびRNOの濃度を示している。

Fig. 12は、 $1/G(-RNO)$ と $[PVA]/[RNO]$ との関係を示している。両者の間には良好な直線関係があることが認められた。OHラジカルとRNOとの反応の速度定数は $k_{30} = 7.5 \times 10^9$ mol/l·secである³⁴⁾ので、この直線関係からポリビニルアルコールとOHラジカルとの反応速度定数を求めることができる。Fig. 12における直線の勾配は、 $(1/G(-RNO)_0) \times (k_{31}/k_{30}) = 7.34$ と求められた。したがって、 $G(-RNO)_0 = 1.1$ ³⁴⁾を用いれば k_{31} は

$$k_{31} = k_{30} \times G(-RNO)_0 \times 7.34 = 6.1 \times 10^{10} \text{ l/mol}\cdot\text{sec}$$

となった。この値は、*n*-ブタノール(3.7×10^9 l/mol·sec)²⁶⁾、1,4-ブタン・ジオール(3.2×10^9 l/mol·sec)²⁶⁾、アクリルアミド(3.9×10^9 l/mol·sec)³⁵⁾からOHラジカルによって水素原子が引き抜かれる反応の速度定数、あるいはOHラジカルがベンゼン(3.2×10^9 l/mol·sec)³⁶⁾に付加する反応の速度定数よりもかなり大きい。このことは、OHラジカルとポリビニルアルコールの反応が極めて速いことを示している。

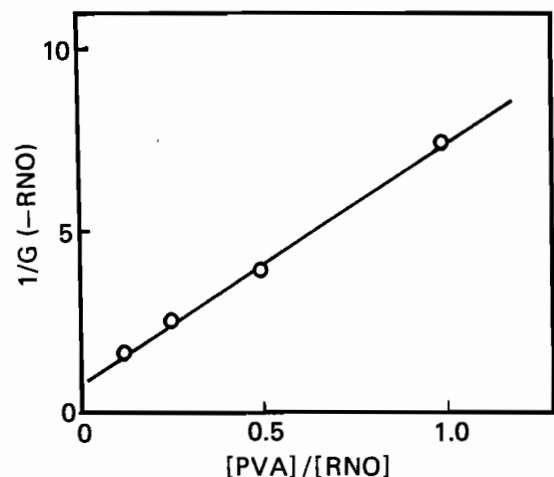


Fig. 12 $1/G(-TOC)$ as a function of $[PVA]/[RNO]$. Dose: 1.6×10^4 rad.

(2) 紫外吸収スペクトルの変化

ポリビニルアルコールの水溶液が未照射の場合には、紫外・可視部に吸収は認められなかった。ところが、酸素飽和下で照射すると無色透明の水溶液は褐色に変化した。Fig. 13 はポリビニルアルコール水溶液を酸素飽和下で照射した場合の紫外吸収スペクトルを示している。これから明らかなように、270 nm 付近とこれより短波長側に吸収が認められた。この270 nm 付近の吸収は比較的照射線量が小さい時から出現するが、照射線量が増加するにしたがって減少した。

Fig. 14 は窒素飽和下で照射した場合の紫外吸収スペクトルを示している。この場合にも、酸素飽和下の場合と同様に、270 nm 付近およびそれよりも短波長側に吸

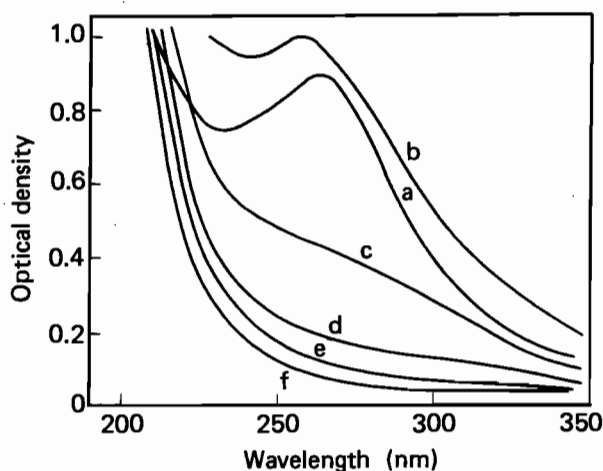


Fig. 13 Change of UV spectra in the oxygen-saturated solution of PVA (TOC : 100 ppm) at various doses.

a: 1×10^6 rad; b: 2×10^6 rad; c: 3×10^6 rad; d: 4×10^6 rad; e: 5×10^6 rad; f: 6×10^6 rad.

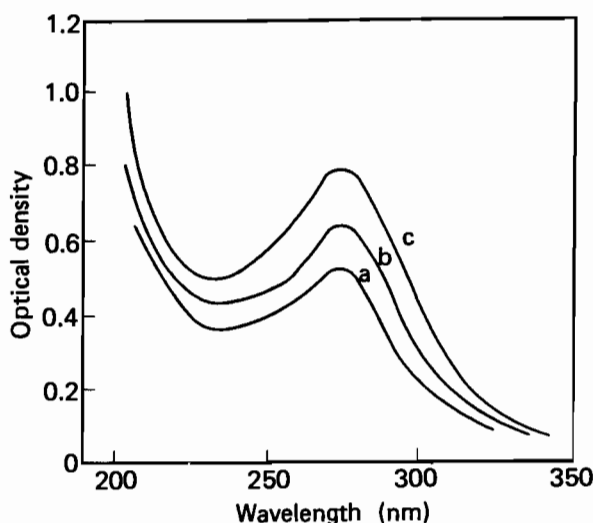
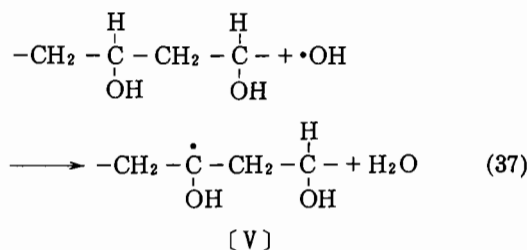


Fig. 14 Change of UV spectra in the nitrogen-saturated solution of PVA (TOC : 100 ppm) at various doses.

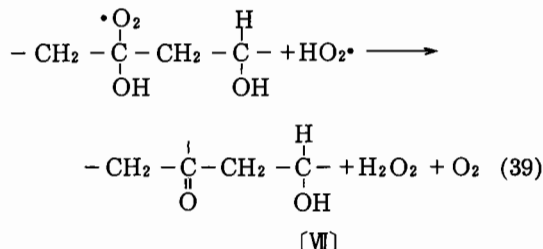
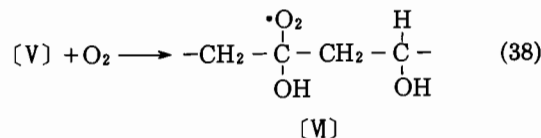
a: 0.5×10^6 rad; b: 1×10^6 rad; c: 2×10^6 rad.

収が認められた。

放射線によって、ポリビニルアルコール水溶液中に誘起される主たる反応を考えて見る。すでに述べたように、OH ラジカルはポリビニルアルコールと容易に反応する。ポリビニルアルコールにおいて、水素原子が引き抜かれる部位は $-\text{CH}_2-$ か $-\text{CHOH}-$ の何れかである。一般に、水酸基が置換している炭素と結合している水素の反応性は大きい³⁷⁾。したがって、ポリビニルアルコールにおいては $-\text{CHOH}-$ における水素原子が引き抜かれ、反応(37)のようにラジカル [V] を生成すると考えられる。



一般に、このような2級アルコール基 ($-\text{CHOH}-$) が OH ラジカルによって攻撃を受ける場合、酸素が溶存しているとカルボニル基 ($>\text{C}=\text{O}$) を生成する場合が多い³⁸⁾。したがって、ポリビニルアルコールの場合には反応(37)で生成したラジカル [V] は次式に従って反応すると考えられる。

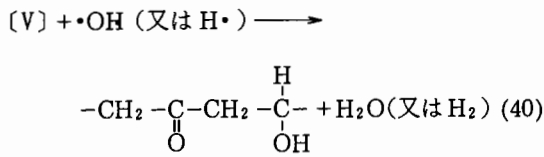


カルボニル基を有する化合物は、一般に270 nm 付近に $n-\pi^*$ 遷移による吸収を示し、さらにカルボニル基に水酸基が結合するとこの吸収は短波長側に移動する³⁹⁾。

Fig. 13 から明らかなように、酸素飽和下でポリビニルアルコール水溶液を照射した場合、吸収線量が小さい時の270 nm 付近における吸収極大は吸収線量が増加すると、すなわち酸化反応が進むとわずかながら短波長側に移動し、しかも強度が大きくなっている。このことから、この吸収は反応(39)で生成するカルボニル基によるものと推定できる。

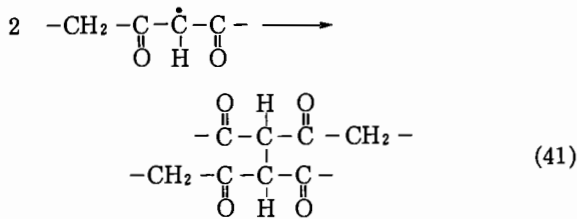
一方、Fig. 14 から明らかなように窒素飽和下で照射した場合にも、270 nm 付近に吸収がみられた。したがって窒素飽和の場合にも、カルボニル基が生成していると思われる。この場合には、脱酸素したエタノール水溶液の放射線分解においてアセトアルデヒドが生成する機

構³⁸⁾と同様と考えられ、次の反応(40)で説明できる。



以上は、吸収線量が比較的小さい場合についての考察である。

吸収線量が大きくなるとメチレン基(-CH₂-)もOHラジカルの攻撃を受けるようになる。この場合には、溶存酸素の有無によって反応生成物は大きく異なると考えられる。酸素が溶存している場合には、Fig. 13からも明らかなようにカルボニル基に起因する吸収は消滅するが、220 nm 以下の短波長側の吸収は残されている。このことから、ポリビニルアルコールの炭素鎖が切断され、分子量の小さな有機酸が生成すると思われる。これに対して、窒素飽和の場合には次の反応のように架橋して高分子量化した化合物を生成すると考えられる。



(3) COD_{cr} および TOC の変化

ポリビニルアルコールはフタル酸ジメチルの場合と同

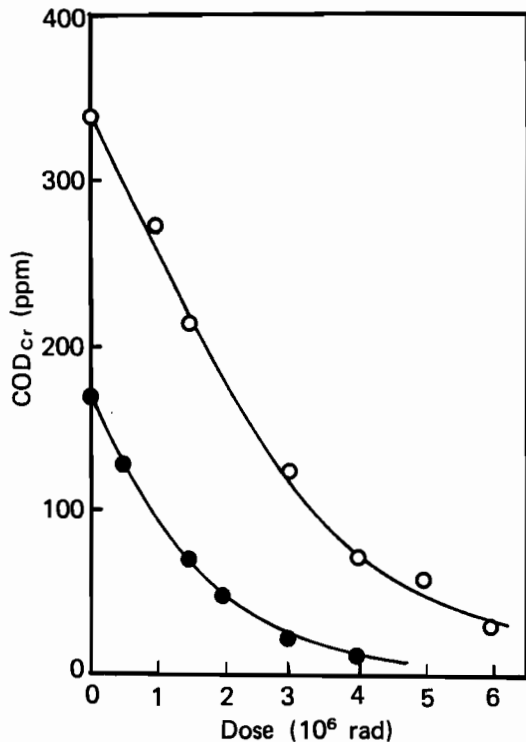


Fig. 15 COD_{cr} as a function of dose in the oxygen-saturated PVA solution. ○ : TOC 100 ppm; ● : TOC 50 ppm.

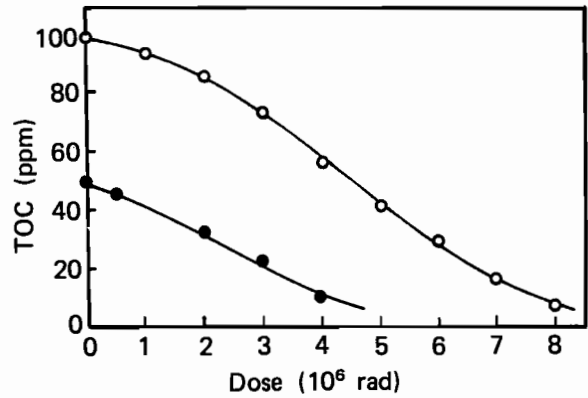


Fig. 16 TOC as a function of dose in the oxygen-saturated PVA solution. ○ : TOC 100 ppm; ● : TOC 50 ppm.

様に炭素数が多いので、吸収線量が増加するにしたがって多種類の化合物が生成し、それらを同定・定量することは極めて困難である。しかし、化学的酸素要求量、CODを測定すれば水溶液中の酸化される化合物の量を知ることができる。

酸素飽和下で、初濃度の異なるポリビニルアルコール水溶液を照射した場合の吸収線量と水溶液のCOD_{cr}との関係をFig. 15に示す。吸収線量が小さい場合にはCOD_{cr}は吸収線量に対してほぼ直線的に減少した。この時のCOD_{cr}の減少速度は吸収線量1×10⁶ rad 当り75 ppm程度であり、これはG(-COD_{cr})=4.5に相当している。この値は、ポリビニルアルコールの初濃度には無関係に一定であった。

Fig. 16は吸収線量とポリビニルアルコール水溶液のTOCとの関係を示している。TOCの減少速度は、照射の初期においては小さいけれども、吸収線量の増加とともに大になった。この吸収線量とTOCとの関係は吸収線量とCOD_{cr}との関係の場合とは異なっている。これは、酸化反応の速度は一定であるので、全体の酸化の程度を示すCOD_{cr}は照射の初期においても一定の減少

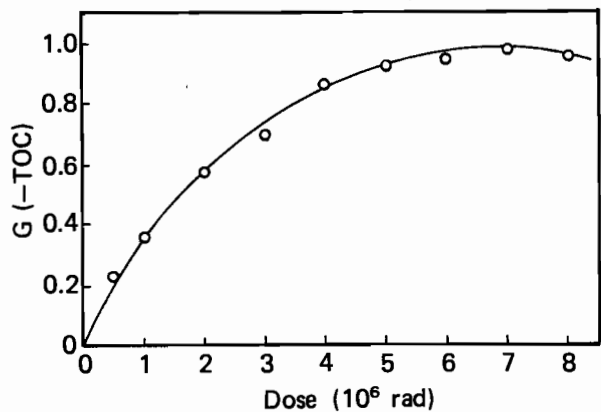


Fig. 17 Integral G(-TOC) as a function of dose in the oxygen-saturated PVA(TOC : 100 ppm) solution.

値を示すのに対して、TOC は酸化が或る程度進行し脱炭酸が起こるようにならなければ減少しないためである。

Fig. 17 は吸収線量と $G(-TOC)$ との関係を示している。吸収線量が 1×10^6 rad の時、 $G(-TOC)$ は 0.38 であるが、吸収線量が増加するにしたがって増加し、最高 0.97 になった。Fig. 15 と比較すると、定性的ではあるが、高分子量化合物における酸化反応の進行の程度と二酸化炭素が脱離する脱炭酸反応との関連がよくわかる。

2.4 単純酸化分解についての考察

放射線を用いて廃水を浄化するための研究として、これまでに有機リン剤⁴⁰⁾、塩素剤⁴⁰⁾などの農薬、界面活性剤⁴¹⁾、有機水銀⁴⁰⁾、シアン⁴²⁾、鉄⁴³⁾などの分解・除去に関する研究が行われている。

著者らは、環境を汚染する物質の中でも特に従来の方法では処理することが困難であるとされているフタル酸ジメチル、ポリビニルアルコールなどを対象にして、放射線による分解反応の研究を行って来た。その結果、放射線によって誘起される化学反応を利用すれば、従来の方法では処理することが困難であるとされている化合物でも処理し得ることを示した。

Table 2 は、ベンゼン環を有するフェノール系化合物の分解の G 値を示している。溶存酸素が存在する場合の各化合物の分解の G 値は、窒素飽和下の場合の分解の G 値よりも大きいけれども、3 よりも大になることはなかった。これは、酸化分解反応を誘起する OH ラジカルの生成の G 値が 2.74²²⁾ であり、更に低濃度の有機化合物水溶液系においては酸化分解反応が連鎖的に進行することがないためである。このように分解の G 値が小さいために、廃水の浄化法として単純な酸化分解反応を用いる場合には大量の照射線源が必要になるか、又は処理量を制限しなければならないことになる。

この点についての考察を行う。今、TOC の減少量を ΔTOC (ppm)、TOC の減少の G 値を $G(-TOC)$ とすると、処理に要する線量 A (rad) と $G(-TOC)$ との関係は、

$$A = \frac{\frac{\Delta TOC}{12} \times 10^{-6} \times 6.023 \times 10^{23} \times 10^2}{G(-TOC) \times 6.241 \times 10^{13}}$$

$$= \frac{\Delta TOC \times 8.04 \times 10^4}{G(-TOC)}$$

のように表わされる。

廃水中に溶存している有機化合物、共存しているイオンの種類、濃度などは工場廃水、生活廃水などによって異なる。また、浄化を必要とする量は、1日当り数千 m^3 から数万 m^3 とされている。そこで、今浄化を必要とする廃水中の有機化合物の濃度を TOC で表わして $\Delta TOC = 30$ ppm とし、 $G(-TOC)$ を 2.74 と仮定すれば、浄化に要する線量は 0.88 Mrad となる。1 Mrad は 2.78×10^{-6} kW·h/g であるので、処理量を仮に 1日当り 5000 m^3 とすると、必要線量は出力 (W) の単位で示すとほぼ 5.1×10^5 W となる。照射線源として ^{60}Co を使用するとすれば、 ^{60}Co 1 万 Ci は 148 W に相当するので、線源の利用効率を 100% としても、3400 万 Ci も必要である。これは線源量としては非常に大きな量である。

一般に、大出力が必要な時の放射線線源としては、安全性の高い電子加速器⁴⁷⁾の使用が考えられる。電子加速器からの電子線を用いて水溶液を照射する場合、水溶液中での電子の飛程は短かいので、飛程内の線量率は非常に高くなり、水の放射線分解によって生成する OH ラジカルの濃度は大になる。すでに 2.2.2 において述べたように、OH ラジカルがベンゼン環と反応する速度定数は大きい。したがって、電子線の飛程内即ち OH ラジカルの濃度が高い領域内での酸化反応に必要な溶存酸素濃度を保持することが困難となる。

この問題を解決する一つの方法として、二重管式気泡塔反応器を使用することが提案されている⁴⁸⁾。Table 2 において、電子線を照射した場合のフェノールおよびアゾ染料の分解の G 値は、この反応器を使用した時に得られた結果である。これから明らかなように、酸素が溶存していると、電子線を照射した場合の分解の G 値と r 線を照射した場合のそれとはよく一致している。これは二重管式気泡塔反応器を用いるならば、電子線の飛程内における溶存酸素濃度を酸化反応に必要な濃度以上に保持

Table 2 G-values in γ -ray-induced and electron beam-induced oxidative degradation

		Phenol ⁴⁴⁾	Hydroquinone ⁴⁴⁾	Azo dye ⁴⁵⁾	DMP	PVA
γ -rays	O ₂	2.66	2.74	1.0	2.3	0.38
	N ₂	0.45	0.41		1.6	0.08
electron beam	O ₂	2.9 ⁴⁶⁾		0.93		
	N ₂	2.6				

することができることを示している。

すでに明らかにしたように、放射線による単純な酸化反応の場合には有機化合物の分解するG値、 $G(-TOC)$ 、はOHラジカルの生成のG値を大きく越えることはない。したがって、浄化法としてこの反応を適用する場合には、大量の照射線量が必要となる。浄化に要する線量は処理量に比例し、 $G(-TOC)$ に反比例する。したが

って、できるだけ少ない線量で大量の廃水を浄化するためには、先ず $G(-TOC)$ を大にするための反応の研究が最も重要である。著者らは、この問題を解決するための一方法として、従来から用いられている処理法を有効に利用することができる放射線化学的反応についての検討を行った。

3. 放射線による微生物分解性の付与

水溶液中に溶存している有機化合物を酸素飽和下で放射線を用いて直接酸化分解する方法の場合には、すでに述べたように、単位吸収線量のあたりの処理効率が低い。放射線を用いた場合の処理効率を向上させる方法の一つとして、放射線によつて誘起される反応を利用して溶存している有機化合物の化学構造を少し変化させ、既存の方法で浄化できるようにする方法が考えられる。

廃水中の有機化合物を処理する既存の方法としては、生物酸化法(微生物処理法など)、化学的処理法(塩素、オゾン酸化法、凝集沈殿法など)、物理的処理法(活性炭吸着法、ろ過法、逆浸透膜法など)などがある。これらの中で、微生物処理法、活性炭吸着法、凝集沈殿法などが最も一般的な方法である。これらの方法を使用する場合には、有機化合物の化学構造、官能基の種類などを考慮しなければならない。たとえば、水酸基(-OH)、アルデヒド基(-CHO)、あるいはカルボキシル基(-COOH)などの置換基を有するアルコール類、アルデヒド類、低級脂肪酸類などは微生物処理法によつて効率よく分解・除去することができる⁴⁹⁾が、活性炭吸着法では除去しにくい⁵⁰⁾。

酸素が溶存する有機化合物水溶液を放射線で照射する場合には、中間生成物として有機酸などが次のように生成する。水の放射線分解によつて生成した OH ラジカルは有機化合物に付加するか、あるいは有機化合物から水素原子を引き抜いて別のラジカルを生成する。このラジカルに酸素が付加すると過酸化ラジカルを生成する。過酸化ラジカルは 2 分子的にあるいは他のラジカルと反応して部分的に酸化された中間生成物を与える。このような反応が次々と誘起されると、炭素鎖の切断が起こり、より低分子量のアルデヒド、有機酸などが生成する。こうして、元の有機化合物は最後には二酸化炭素と水になる。これらのことから、照射線量を適当に制御すれば有機化合物を部分的に酸化した状態にすることができるはずである。

すでに述べたように、水酸基、アルデヒド基あるいはカルボキシル基などを有する有機化合物は微生物によつて効率よく処理できる。したがって、微生物によつて処理することが困難な有機化合物も、放射線によつて部分的に酸化することによつて化学構造を変化させれば微生物処理ができるようになるはずである。

3.1 エチレングリコール誘導体に対する微生物分解性の付与

有機化合物の化学構造とその微生物分解性との関係についてはかなりよく研究されている^{51, 52)}。それらによれば、分子構造中に酸素原子を含まないもの、アルキル基が分枝している化合物で α -酸化、 β -酸化の困難なもの、第 4 級炭素をもつ化合物およびエーテル結合、不飽和結合、アミノ基(-NH₂)、イミノ基(=NH)、ニトロ基(-NO₂)、ハロゲンなどを有する化合物は一般に微生物分解性が悪いとされている。

そこで、放射線の照射によつて微生物分解性を与えることができることを示すために、エーテル結合を有するエチレングリコール誘導体をモデル物質として用いた。

3.1.1 実験

試料: 試料として、エチレングリコール・モノメチルエーテル(CH₃OCH₂CH₂OH)、エチレングリコール・ジメチルエーテル(CH₃OCH₂CH₂OCH₃)およびエチレングリコール・モノエチルエーテル(C₂H₅OCH₂CH₂OH)を用い、各々所定の濃度になるように蒸留水に溶解して調製した。

照射: 各々の試料水溶液の 300 ml を 500 ml の三角フラスコに入れ、空気を飽和して密栓し、室温で照射した。放射線の線量率は 0.2 ~ 1.0 × 10⁶ rad/h である。

分析: BOD(生物化学的酸素要求量)の測定はクーロメータ(大倉電気製 Y・XP・160646)を用い、温度 20°C、5 日間行った(BOD₅)。植種液としてはブドウ糖(濃度: TOC 300 ppm)水溶液 300 ml に所定の BOD 測定用調製液(緩衝液等)を加え、さらに河川水 5 ml を添加して微生物処理を行ったあとの上澄液を用いた。植種液の添加量は試料 300 ml に対して 5 ml とした。

3.1.2 結果および考察

エチレングリコールの一つの水酸基の水素原子がメチル基で置換されたエチレングリコール・モノメチルエーテルは微生物によつて殆んど分解されない。

Fig. 18 は濃度 98.8 ppm(TOC: 46.8 ppm)の水溶液を照射した場合の吸収線量と BOD₅(20°C で 5 日間における酸素消費量)および TOC の変化との関係を示している。エチレングリコール・モノメチルエーテルの水溶液は酸素を飽和して照射しただけでは TOC は殆んど減少せず、G(-TOC)は 0.3 に過ぎないが、照射後微生物

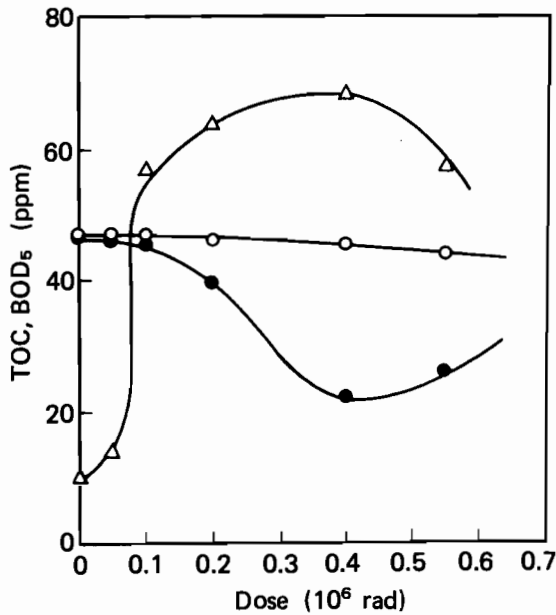


Fig. 18 TOC and BOD₅ as a function of dose in the oxygen-saturated ethylene glycol mono-methyl ether solution.
Initial concentration: 98.9 ppm (TOC : 46.8 ppm).
○ : TOC; ● : TOC by biological treatment after irradiation; △ : BOD₅ (oxygen consumed biologically at 20°C in five days after irradiation).

物処理を行うと BOD₅ は吸収線量が増加するにしたがって急激に増加し、68 ppm にまで達した。放射線を照射しない時の BOD₅ は 10 ppm であり、理論酸化率では 6% に過ぎない。ここでいう理論酸化率とは測定される BOD₅ の値を各有機化合物の理論酸素要求量(有機化合物中の C→CO₂, H→H₂O, N→NO₃ にするために必要な酸素量)で割った値の百分率であり、理論酸化率が 10% 以下の場合には微生物分解性は悪く、40% 以上の場合は高分解性化合物とみなされている。エチレングリコール・モノメチルエーテル水溶液(98.8 ppm)の場合に BOD₅ が 68 ppm ということは理論酸化率にすれば 40.8% になる。したがって、放射線の照射によって微生物分解性が付与されたと云える。

また、Fig. 18 から明らかなように、放射線を照射した後微生物処理を行うことによって水溶液の TOC も著しく減少した。この微生物処理後の TOC の減少は BOD₅ の増加と同様に吸収線量が増加するとともに増加したが、BOD₅ が最大になる吸収線量以上に吸収線量が大きくなると、BOD₅ は低下する傾向を示した。これらのことから、放射線の照射によって微生物分解性を与えるためには、適当な吸収線量があることがわかる。

BOD₅ が最大になる吸収線量では TOC の減少も最大になった。この時の G(-TOC) は 5.0 になった。これは放射線の照射だけの場合の TOC の減少の G 値の約 17 倍に相当している。この微生物処理後の G 値は微生物処理後の TOC と吸収線量とから求めた値である。

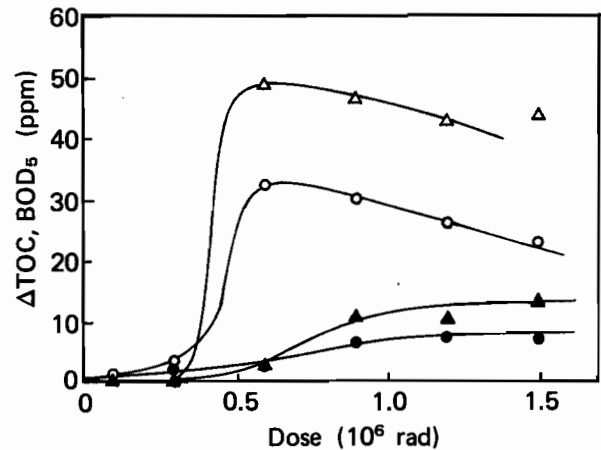


Fig. 19 Effect of oxygen on reduction of TOC and BOD₅ in aqueous ethylene glycol dimethyl ether solution.

Initial concentration: 54.0 ppm (TOC : 28.9 ppm) for oxygen-saturated; 53.0 ppm (TOC : 28.3 ppm) for nitrogen-saturated.
△ : BOD₅, oxygen-saturated after irradiation, oxygen-saturated; ▲ : BOD₅, nitrogen-saturated; ● : TOC by biological treatment after irradiation, nitrogen-saturated.

放射線を照射して有機化合物に微生物分解性を与える場合、溶存酸素が十分存在する方が好ましい。Fig. 19 はエチレングリコール・ジメチルエーテル水溶液を照射した場合の溶存酸素の有無による BOD₅ および TOC の減少量の変化を示している。酸素飽和の場合、吸収線量が 6×10^5 rad の時に BOD₅ は最大になった。この時の BOD₅ は 48.5 ppm で、理論酸化率は 45.9% になる。同じ吸収線量の時、窒素飽和の場合には BOD₅ は 2.5 ppm であり、理論酸化率は 2.4% に過ぎなかった。このように、溶存酸素が十分に存在する場合には大きな微生物分解性を与えることができるのに対して、窒素飽和の場合には殆んど微生物分解性を与えることができなかった。

微生物分解性を付与するのに要した吸収線量および微生物処理後の水溶液における TOC の減少量から G(-TOC) を求めると、吸収線量が 6×10^5 rad の時、酸素飽和の場合には 4.4、窒素飽和の場合には 0.47 となった。したがって、酸素飽和の場合には窒素飽和の場合よりも G(-TOC) は 9.4 倍程度大きいことになる。

Fig. 20 はメチル基の代りにエチル基を置換したエチレングリコール・モノエチルエーテル水溶液(濃度 105 ppm, TOC 56 ppm)の場合の吸収線量と BOD₅ および TOC との関係を示している。この化合物の場合には、吸収線量が 6×10^5 rad の時に最大の BOD₅ 49 ppm が得られた。これは理論酸化率 24% であり、ある程度の微生物分解性が付与されたと云える。また、微生物処理後における G(-TOC) は 3.4 であり、これは放射線だけで酸化分解した場合の G(-TOC) = 0.23 よりも 15 倍ほど大きい。

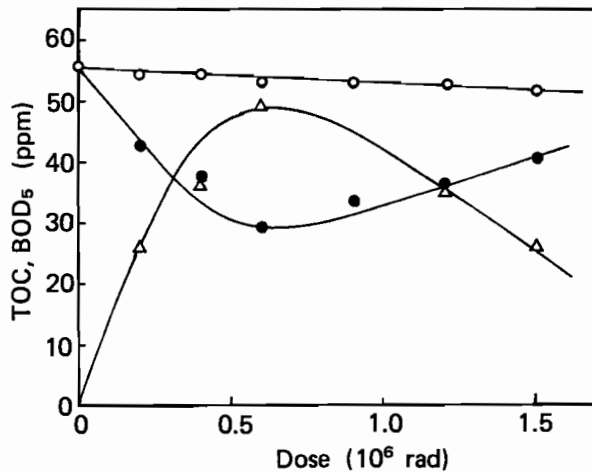


Fig. 20 TOC and BOD₅ as a function of dose in the oxygen-saturated ethylene glycol mono-ethyl ether solution. Initial concentration: 105 ppm (TOC : 56 ppm). ○ : TOC; ● : TOC by biological treatment after irradiation; △ : BOD₅.

以上のように、酸素を飽和して放射線を照射後微生物処理を行えば、微生物処理を行わない場合と比較して、 $G(-TOC)$ は非常に大きくなった。これは、すでに述べたように酸素飽和下で有機化合物水溶液を放射線で照射した場合、有機化合物はOHラジカルと溶存酸素との作用によって酸化され、最終的には二酸化炭素と水にまで分解されるが、その酸化分解の過程において中間生成物として微生物による分解が容易なアルデヒド類や有機酸などが生成するためである。微生物分解性の悪いエチレングリコール誘導体の場合にも同じように微生物によって容易に分解される中間生成物が反応過程で生成すると考えられる。本研究の場合、放射線だけで完全に酸化分解する場合のように吸収線量が大きくないので、中間生成物として微生物分解性の高い化合物が高い濃度で生成し、そのために照射後微生物処理を行うことにより、同じ吸収線量で比較すればTOCの減少が大になったものと考えられる。

3.2 微生物分解性の付与についての考察

放射線によって誘起される酸化分解反応の場合には、OHラジカルと反応し易い有機化合物であっても、その分解のG値はOHラジカルの生成のG値を大きく越えることはないことについては2.4においてすでに述べた。

エチレングリコール・モノメチルエーテルの場合には、酸素飽和下であってもその分解のG値は0.3に過ぎない。

しかし、放射線による酸化反応の程度を適当に制御し、放射線の照射後微生物処理を行えば、TOCを最小にする時の $G(-TOC)$ として5.0が得られた。これは、微生物分解性の殆んどないエチレングリコール・モノメチルエーテル水溶液を放射線で照射した場合、放射線によって微生物分解性を有する化合物が生成したためである。このような放射線による微生物分解性の付与はエチレングリコール誘導体のみならず、微生物による処理の困難な有機化合物に対しても可能である。たとえば、フェノール、クロルフェノール、リグニン、フミン酸あるいは α -ブチルアルコールなどについても研究を行い、放射線の照射によって微生物分解性を付与できることを見出している。

微生物分解性の付与によってどの程度必要線量が低減されたかをエチレングリコール・モノメチルエーテルを例にして示す。処理する必要のあるエチレングリコール・モノメチルエーテルの濃度をTOCで30ppmとする。この化合物の酸化分解の $G(-TOC)$ は0.3である。したがって、2.4において述べたように、必要線量と $G(-TOC)$ との関係から、処理量が1日あたり5000m³の場合の必要線量は出力(W)で示すと4700kWとなる。この必要線量を⁶⁰Co線源から得ることにすれば、線源量として少なくとも31000万Ciが必要となる。これに対して、酸素飽和下で放射線を照射し、その後微生物処理を行えば $G(-TOC)$ は5.0となるので、必要線量は280kWとなる。これは⁶⁰Coを線源とすれば1870万Ciに相当する。したがって、放射線を用いて微生物分解性を付与すれば、必要線量は約1/17に低減できたことになる。このことは、放射線の線源量が一定ならば、約17倍も多く浄化できることを意味している。したがって、放射線の照射と従来から用いられている微生物処理法とを組み合わせる浄化法では、放射線による単純な酸化分解法と比較して、吸収線量の利用効率を向上させることができたことになる。

水溶液中に溶存している有機化合物は放射線によって酸化される。したがって、この浄化法は広い範囲の有機化合物の処理に適用できると考えられる。ただ、この方法を適用する場合には浄化度に注意しなければならない。たとえば、エチレングリコール誘導体の場合、放射線を照射後微生物処理を行っても水溶液中のTOCを完全に除去することができない。このことは他の化合物の場合も同様であると考えられる。したがって、この方法を適用する場合には、対象とする廃水について十分な予備的検討を行い、必要な浄化度を得るための条件を選定しなければならない。

4. 放射線による凝集沈殿性の付与

放射線によって誘起される反応は、溶存酸素の有無によって大きく異なることはすでに述べた。たとえば、安息香酸の場合酸素飽和下で照射した場合には二量体のような高分子量化合物は生成しないが、窒素飽和下の場合にはオキシ化物と二量体化合物が1:3の割合で生成する²⁵⁾。

一般に、有機化合物は分子量が高くなるにしたがって難溶性になる。浄化法として一般に用いられている凝集沈殿法は難溶性の物質に対して効果的である。したがって、窒素飽和下で放射線を照射し、溶存している有機化合物を高分子量化したのち凝集沈殿処理を行えば、放射線のエネルギーの利用効率を上げることができるはずである。著者らは、この目的のために非イオン界面活性剤⁵³⁾とポリビニルアルコール⁵⁴⁾を用いて放射線による凝集沈殿性の付与について研究を行った。

4.1 非イオン界面活性剤に対する凝集沈殿性の付与

現在、多くの種類の界面活性剤が合成され、広い用途に、しかも多量に用いられている。これらの界面活性剤を含む廃水を効果的に浄化する方法は、現在のところ見出されていない。そのため、そのまま河川に放流されており、水の表面張力の低下、溶存酸素濃度の低下、発泡などの問題を生じている。

界面活性剤を含む水溶液を放射線で照射して分解・除去する研究としては、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルスルホン酸エステル⁵⁵⁾、ラウリル硫酸エステル塩⁴¹⁾などの研究がある。著者らは、微生物処理法や凝集沈殿法では処理することの困難なポリオキシエチレン系非イオン界面活性剤を用いて、放射線によって凝集沈殿性を付与する研究を行った。

4.1.1 実験

試料：試料はポリオキシエチレン鎖のオキシエチレン基の数(m)が7.5, 10, 20および80である4種類のポリオキシエチレン-n-ノニル・フェニル・エーテル, $C_9H_{19} \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot (C_2H_4O)_m \cdot H$, (日光ケミカルズ(株)製のNP-7.5, 10, 20および80, 鎖長を考慮しない場合にはNPEと略記)の所定量を蒸留水に溶解させて調製した。

照射：放射線の照射は室温で行った。照射容器は500 mlの硬質ガラス製三角フラスコを用い、この照射容器

に試料0.3 lを入れて照射した。酸素飽和の状態では照射する場合には容器の下部から酸素を0.3 l/minの速度で通気しながら照射した。また、窒素飽和の状態では照射する場合にはあらかじめ十分に窒素置換を行ったのちに照射した。

凝集試験：凝集試験は4連式のジャーテスターを用いて次のように行った。凝集剤150 mgと試料300 mlを500 mlのガラス製ビーカーに入れ8分間急速攪拌(150 rpm)を行ったのち、1 mol/lのアンモニア水を1 ml添加し、更に1分間緩速攪拌(50 rpm)を行い、しかる後静置して上澄液のTOCを測定した。

凝集剤としては硫酸第二鉄, $Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$, を使用した。 $Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$ 中の鉄(III)イオンの濃度は、鉄(II)イオンに還元したのちo-フェナントロリン法によって求めた⁵⁶⁾。

分析：TOCは全有機炭素分析計(島津社製, TOC-10A)で測定した。紫外および可視吸収スペクトルは紫外可視分光光度計(島津社製, UV-200型)で測定した。

4.1.2 結果および考察

(1) 反応に関与する活性種と反応速度定数

ポリオキシエチレン-n-ノニル・フェニル・エーテルはFig. 21に示すような化学構造をしている。直鎖型のノニル基に対してp位にオキシエチレン基がエーテル結合をしている。ここでは、オキシエチレン基($-CH_2 \cdot CH_2 \cdot O-$)の重合度が異なったものを用いた。また、放射線による分解の尺度として水溶液中のTOCを用いた。

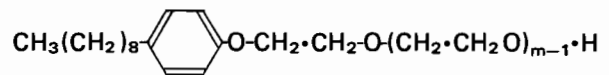


Fig. 21 Schematic diagram of polyoxyethylene-n-nonyl phenyl ether.

吸収線量とTOCの変化との関係を明らかにするために、初濃度の異なったポリオキシエチレン-n-ノニル・フェニル・エーテル水溶液の照射を行った。Fig. 22は酸素飽和および窒素飽和の状態では照射した時の吸収線量とTOCとの関係を示している。窒素飽和の場合、TOCは吸収線量が増加するにしたがって直線的に減少した。しかし、減少のG値は小さく $G(-TOC)_{N_2} = 0.14$ に過ぎなかった。酸素飽和の場合には、TOCは最初はゆっくり減少するけれども、吸収線量が増加するにしたがってその減少の割合は増加した。これはポリビニルアルコールの場合(Fig. 16)と同様の傾向であった。

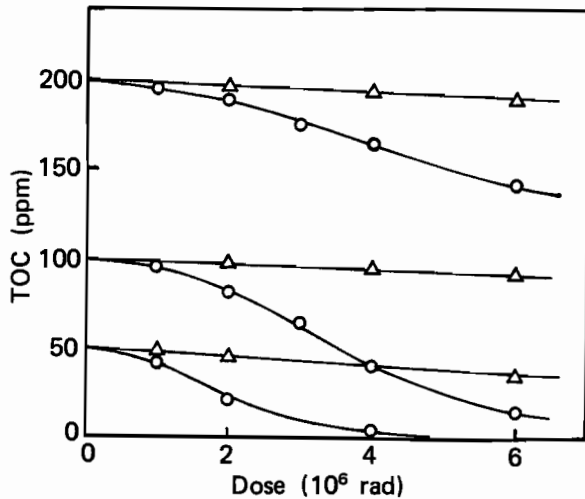


Fig. 22 Change of TOC at the irradiation with and without oxygen in various concentrations of aqueous polyoxyethylene-n-nonyl phenyl ether ($m=80$, NP-80) solution.
Dose rate: 1×10^6 rad/h.
○ : TOC in oxygen-saturated solution; △ : TOC in nitrogen-saturated solution.

Fig. 22 から明らかなように、酸素飽和の場合の TOC の減少速度は窒素飽和の場合のそれよりも大きかった。たとえば、TOC の減少速度が最大になる所での吸収線量 1×10^6 rad 当りの TOC の減少は 20 ppm に達していた。これは $G(-\text{TOC})_{\text{O}_2} = 1.6$ に相当する。ポリオキシエチレン- n -ノニル・フェニル・エーテルのオキシエチレン基の重合度が 7.5, 10 および 20 の場合にもほぼ同様の G 値を示した。

次にポリオキシエチレン- n -ノニル・フェニル・エーテルの反応に関与する活性種を明らかにするために、水の放射線分解生成物である活性種に対する競争反応を試みた。

水の放射線分解によって生成する活性種の中で、OH ラジカルはエチルアルコールによって¹⁶⁾、また水和電子はアセトンによって²⁰⁾容易に捕捉され、反応性のはるかに低いラジカルやラジカル・イオンを生成する。そこで、エチルアルコールとアセトンを用いて、それぞれの活性種に対してポリオキシエチレン- n -ノニル・フェニル・エーテルとの競争反応を行わせた。

ポリオキシエチレン- n -ノニル・フェニル・エーテルの TOC は放射線の照射によっても減少する。そこで、放射線による TOC の減少と放射線の照射後凝集沈殿によるそれとを区別するために、照射によって減少する TOC の減少率を $\eta_{\text{rad}}^{\text{TOC}}$ 、凝集沈殿によって減少する TOC の減少率を $\eta_{\text{coag}}^{\text{TOC}}$ とし、次のように定義した。

$$\eta_{\text{rad}}^{\text{TOC}}(\%) = \frac{(\text{照射前の TOC}) - (\text{照射後の TOC})}{(\text{照射前の TOC})} \times 100 \quad (42)$$

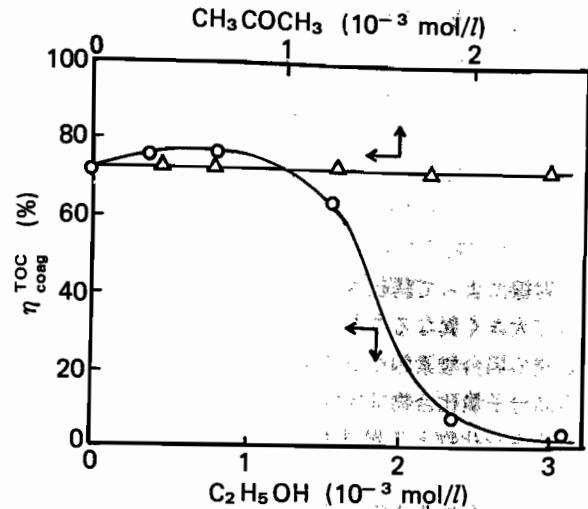


Fig. 23 Effect of $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ and of CH_3COCH_3 on $\eta_{\text{coag}}^{\text{TOC}}$ in aqueous NP-80 solution.
Dose: 4×10^6 rad.
○ : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; △ : CH_3COCH_3 .

$$\eta_{\text{coag}}^{\text{TOC}}(\%) = \frac{(\text{照射後の TOC}) - (\text{凝集沈殿後の TOC})}{(\text{照射後の TOC})} \times 100 \quad (43)$$

Fig. 23 は捕捉剤としてのアセトンおよびエチルアルコールを含むポリオキシエチレン- n -ノニル・フェニル・エーテル (重合度: 80) 水溶液を照射後、凝集沈殿をした時の $\eta_{\text{coag}}^{\text{TOC}}$ と捕捉剤の濃度との関係を示している。これから明らかなように、 $\eta_{\text{coag}}^{\text{TOC}}$ は水和電子の捕捉剤であるアセトンの濃度に無関係に一定の値を示した。これに対して、ラジカル捕捉剤であるエチルアルコールを添加した場合には、 $\eta_{\text{coag}}^{\text{TOC}}$ はエチルアルコールの濃度が 1.5×10^{-3} mol/l 程度になると急激に減少し、さらに 2.3×10^{-3} mol/l 程度以上になると数%になった。捕捉剤として添加したアセトンとエチルアルコールはポリオキシエチレン- n -ノニル・フェニル・エーテルの凝集沈殿には影響を与えない。したがって得られた結果は、ポリオキシエチレン- n -ノニル・フェニル・エーテルに凝集沈殿性を付与する反応に関与している活性種は水和電子ではなく、OH ラジカル又は H ラジカルであることを示している。水の放射線分解によって生成する水素原子の G 値は 0.55 ²²⁾ であり、OH ラジカルの 1/5 程度である。また、H ラジカルによる水素原子の引き抜き反応の速度定数は一般に OH ラジカルによる場合と比較してはるかに小さいので、H ラジカルはオキシエチレン・ラジカル ($-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{O}-$) あるいは H ラジカルと反応する割合が大となり、水素原子引き抜き反応に関与する H ラジカルの寄与は小さいと考えられる。したがって、ポリオキシエチレン- n -ノニル・フェニル・エーテルと反応する活性種はフタル酸ジメチルおよびポリビニルアルコールの場合と同様に主として OH ラジカルであると考えられる。

OH ラジカルがポリオキシエチレン-*n*-ノニル・フェニル・エーテルと反応する速度定数を明らかにするために、酸素溶存下で OH ラジカルと選択的に反応する *p*-Nitrosodimethylaniline (RNO)³⁴ との競争反応を行った。

Fig. 24 はポリオキシエチレン-*n*-ノニル・フェニル・エーテルと RNO が共存している水溶液を酸素溶存下で照射した時の可視吸収スペクトルを示している。RNO 水溶液の吸収極大は 440 nm の位置にあり、その位置はポリオキシエチレン-*n*-ノニル・フェニル・エーテルの共存下で照射しても移動しないことがわかる。

Fig. 25 は濃度の異なるポリオキシエチレン-*n*-ノニル・フェニル・エーテルが共存している RNO 水溶液を照射した時の 440 nm の吸収強度の減少から求めた RNO の分解の G 値, G(-RNO), とポリオキシエチレン-*n*-ノニル・フェニル・エーテルの濃度との関係を示している。G(-RNO) はポリオキシエチレン-*n*-ノニル・フェニル・エーテルの濃度が増加するにしたがって減少した。これは OH ラジカルに対して次のような競争反応が行われていることを示している。

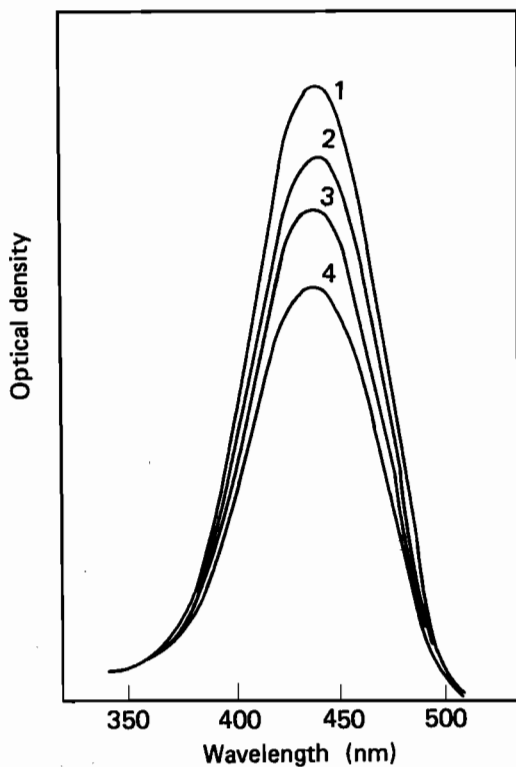


Fig. 24 Absorption spectrum of oxygen-saturated aqueous *p*-nitrosodimethylaniline solution.

	[RNO] (mol/l)	[NP-80] (mol/l)	Dose(rad)
1	4×10^{-5}	0	0
2	"	3.6×10^{-5}	3×10^4
3	"	9.2×10^{-4}	"
4	"	0	"

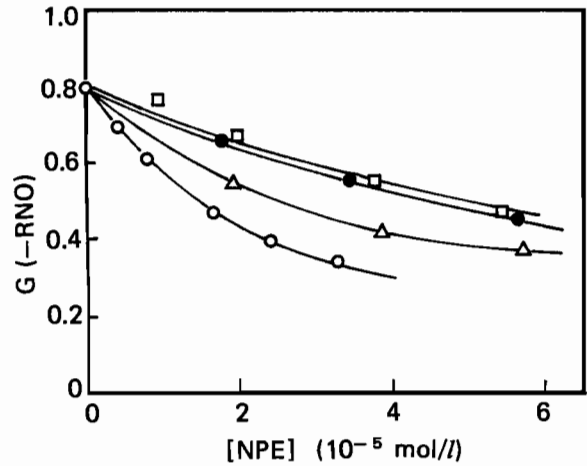
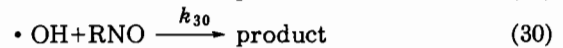
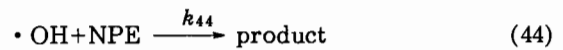


Fig. 25 Effect of [NPE] on G(-RNO) in the oxygen-saturated aqueous RNO solution containing various concentrations of NPE.

Initial concentration of RNO: 4.5×10^{-5} mol/l.
Dose: 3×10^4 rad.

● : NP-7.5; □ : NP-10; △ : NP-20; ○ : NP-80.



ここで, k_{44} および k_{30} はそれぞれ反応(44)および(30)で示される反応の速度定数である。ポリオキシエチレン-*n*-ノニル・フェニル・エーテルが共存しない時の G(-RNO) を G_0 とすると、すでに 2.3.2 において求めたと同様にして、反応(44)および(30)で示される競争反応での G(-RNO) を次のように示すことができる。

$$\frac{1}{G(-\text{RNO})} = \frac{1}{G_0} \times \left(1 + \frac{k_{44} [\text{NPE}]}{k_{30} [\text{RNO}]} \right) \quad (45)$$

ここで, [NPE] および [RNO] はそれぞれ NPE および RNO の濃度を表わしている。式(45)は $1/G(-\text{RNO})$ と [NPE] との間に勾配が $(1/G_0)(k_{44}/k_{30}) \cdot [\text{RNO}]$ である直線関係が成立することを示している。

Fig. 26 は $1/G(-\text{RNO})$ と [NPE] との関係を示してい

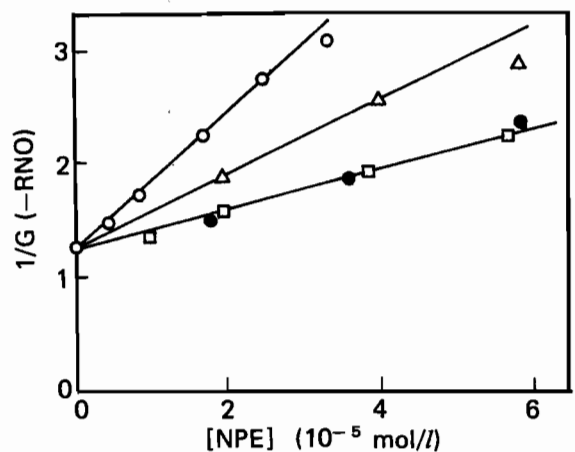


Fig. 26 $1/G(-\text{RNO})$ vs [NPE].

● : NP-7.5; □ : NP-10; △ : NP-10; ○ : NP-80.

る。両者の間には良好な直線関係が認められる。したがって、この直線の勾配は、先に述べたように、式(45)の関係から $(1/G_0)(k_{44}/k_{30}) \cdot [\text{RNO}]$ に等しいと見なすことができる。

$[\text{RNO}]$ は $4.5 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ であり、 k_{30} はすでに $7.5 \times 10^9 \text{ l/mol} \cdot \text{sec}$ と求められている³⁴⁾。したがって、対応する直線の勾配から k_{44} を求めることができる。

Table 3 はオキシエチレン基の重合度が異なったポリオキシエチレン- n -ノニル・フェニル・エーテルと OH ラジカルとの反応速度定数を示している。OH ラジカルとポリオキシエチレン- n -ノニル・フェニル・エーテルとの反応速度定数は RNO との反応速度定数にはほぼ等しいことがわかる。また、この反応は OH ラジカルとベンゼン ($3.2 \times 10^9 \text{ l/mol} \cdot \text{sec}$)³⁶⁾、フェノール ($6.2 \times 10^9 \text{ l/mol} \cdot \text{sec}$)⁵⁷⁾ およびエチルアルコール ($1.9 \times 10^9 \text{ l/mol} \cdot \text{sec}$)⁵⁸⁾ などの有機化合物との反応の速度定数と比較しても速い反応に属している。このことはポリオキシエチレン- n -ノニル・フェニル・エーテルと OH ラジカルの反応は極めて容易に起こることを示している。

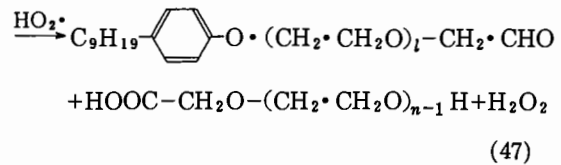
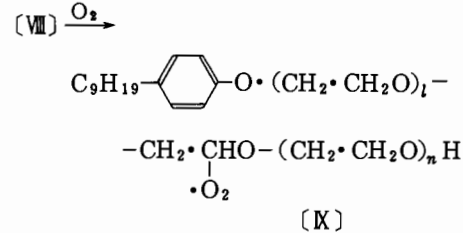
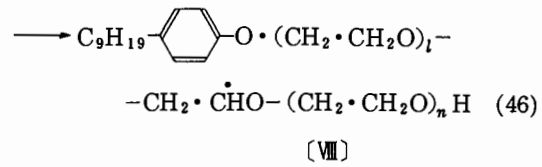
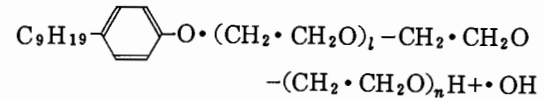
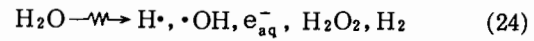
ポリオキシエチレン- n -ノニル・フェニル・エーテルにおいて OH ラジカルと反応する位置は **Table 3** に示した反応速度定数の比較から推論できる。

ポリオキシエチレン(重合度:10)水溶液において、OH ラジカルがメチレン基($-\text{CH}_2-$)から水素を引き抜く反応速度定数は $5 \times 10^9 \text{ l/mol} \cdot \text{sec}$ とされている⁵⁹⁾。この値は重合度が10の場合のポリオキシエチレン- n -ノニル・フェニル・エーテルと OH ラジカルの反応の速度定数にはほぼ等しい。また、**Table 3** から明らかのように、OH ラジカルとポリオキシエチレン- n -ノニル・フェニル・エーテルとの反応速度定数はオキシエチレン基の数が增加するにしたがって増加している。これらのことから、OH ラジカルとポリオキシエチレン- n -ノニル・フェニル・エーテルの反応は主としてポリオキシエチレン鎖のメチレン基からの水素の引き抜き反応であって、 n -ノニル基からの水素の引き抜き反応あるいはベンゼン環への付加は少ないと考えられる。

以上のことから、ポリオキシエチレン- n -ノニル・フェニル・エーテル水溶液が放射線によって照射された場合に誘起される反応の機構は次のように推論される。

Table 3 Rate constants for the reaction of NPE with OH radical

NPE	Rate constant ($\text{l/mol} \cdot \text{sec}$)
NP-7.5	5.3×10^9
NP-10	4.6×10^9
NP-20	8.8×10^9
NP-80	15×10^9



水の放射線分解によって生成した OH ラジカルが先ずオキシエチレン基の炭素に結合している水素を引き抜いて〔Ⅷ〕のようなラジカルを生成する。水溶液中に酸素が溶存している場合には、酸素は直ちにラジカル〔Ⅷ〕と反応して過酸化ラジカル〔Ⅸ〕を生成する。〔Ⅸ〕は不安定なラジカルであるので、OH ラジカルあるいは HO_2 ラジカルなどと反応することによって、C-O 結合を切断してアルデヒドあるいは有機酸を生成し、低分子量化して行くと考えられる。**Fig. 22**において、酸素飽和の場合の TOC の減少速度は反応の初期には小さいが、吸収線量が増加するにしたがって増加した。これは、反応(47)に示したように、反応の初期には主として主鎖の酸化・切断反応が行われるが、酸化反応が進行するとアルデヒド基やカルボキシル基などをもった低分子量化した生成物の濃度が増加し、それにしたがって脱炭酸反応が容易におこるようになるためである。酸素飽和の場合には〔Ⅸ〕のような過酸化ラジカルを生成しないので、酸素飽和の場合とは異なって、主鎖の切断反応は容易にはおこらない。したがって脱炭酸反応は殆んどおこらず、TOC の減少の G 値は非常に小さい。たとえば、分子量の大きなポリオキシエチレン- n -ノニル・フェニル・エーテルの場合には $G(-\text{TOC})_{\text{N}_2} = 0.14$ であり、酸素飽和の場合の $G(-\text{TOC})_{\text{O}_2} = 1.6$ の約 1/10 に過ぎない。

(2) TOC の変化

ベンゼン環にカルボキシル基($-\text{COOH}$)が置換している安息香酸水溶液を酸素飽和下で照射した場合、水に可溶性のオキシ安息香酸の生成量と水に難溶性の二量体化合物の生成量の比は 1 : 3 である²⁵⁾ことはすでに述べた。ポリオキシエチレン- n -ノニル・フェニル・エーテルにおいても、酸素飽和の場合には反応(46)に示したラジ

カル〔Ⅶ〕から二量体化合物および高分子量化した化合物が生成すると考えられる。これらの生成物は分子量が大きいため水に対する溶解性が減少し、凝集し易い状態になっていると考えられる。そこで、放射線を照射後凝集剤を用いて凝集沈殿を行った。

Fig. 27は TOC にして 100 ppm のポリオキシエチレン-*n*-ノニル・フェニル・エーテル(重合度:10) 水溶液を放射線で照射した場合および照射後凝集沈殿した場合の吸収線量と TOC との関係を示している。窒素飽和で放射線を 1×10^6 rad 照射した後凝集沈殿すると、TOC は約 90% 減少した。また、酸素飽和の場合でも、約 30% 減少した。酸素飽和の場合には放射線の照射のみで同じ減少率を得るためには約 4×10^6 rad の照射が必要であった。照射の初期における $G(-TOC)$ は Table 4 のようになった。これから明らかなように、窒素飽和で照射後凝集沈殿した時の $G(-TOC)$ は酸素飽和で照射した時の $G(-TOC)$ の約 20 倍も大きいことがわかる。ここで凝集沈殿後の G 値とは凝集沈殿後処理後の TOC と吸収線量とから求めたものである。

オキシエチレン基の重合度が異なるポリオキシエチレン

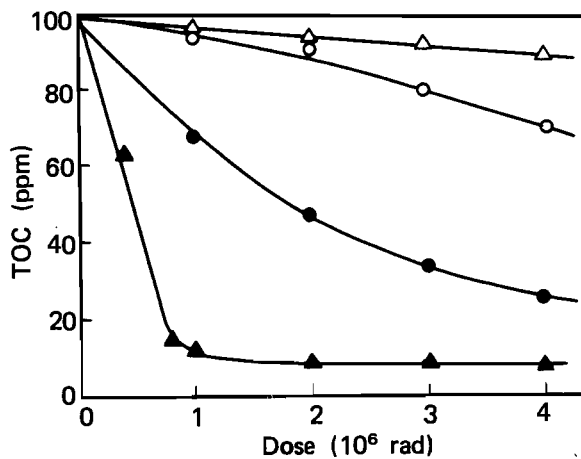


Fig. 27 Effect of coagulation treatment on the reduction of TOC in aqueous NP-10 solution irradiated with and without oxygen. Dose rate: 1×10^6 rad/h. ○: oxygen-saturated; ●: coagulation treatment after irradiation, oxygen-saturated; △: nitrogen-saturated; ▲: coagulation treatment after irradiation, nitrogen-saturated.

Table 4 $G(-TOC)$ in γ -irradiation and in coagulation treatment after irradiation in aqueous NP-10 solution

	γ -Irradiation	Coagulation after irradiation
O ₂	0.42	2.6
N ₂	0.2	8.6

Dose rate: 1×10^6 rad/h.

Initial concentration of NP-10: 100 ppm as TOC.

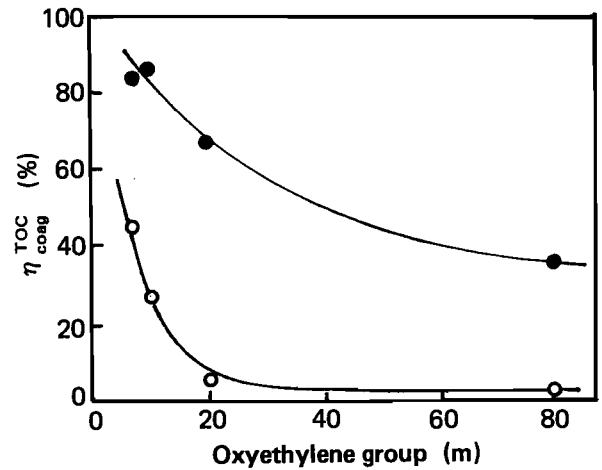


Fig. 28 Relation between η_{coag}^{TOC} and number of oxyethylene group (m) at dose of 1×10^6 rad. ○: oxygen-saturated; ●: nitrogen-saturated.

ン-*n*-ノニル・フェニル・エーテル水溶液を照射するとオキシエチレン基の重合度が 7.5 の場合を除いて、いずれの場合も η_{coag}^{TOC} は吸収線量が増加するにしたがって増加した。また重合度が 7.5 の場合には放射線を照射しない時でも凝集沈殿によって TOC が減少した。この理由を明らかにするために、親水基であるオキシエチレン基の重合度と η_{coag}^{TOC} との関係を求めた。Fig. 28 は吸収線量が 1×10^6 rad の時のオキシエチレン基の重合度と η_{coag}^{TOC} との関係を示している。これから明らかなように、親水性のオキシエチレン基の数が減少するにしたがって η_{coag}^{TOC} は増加することがわかる。また、ポリオキシエチレン-*n*-ノニル・フェニル・エーテルの水溶性はオキシエチレン基の数が減少するにしたがって減少する⁶⁰⁾。これらのことから、オキシエチレン基の重合度が 7.5 の場合に放射線を照射しなくても凝集沈殿によって TOC が減少するのは、水に対する溶解度が低いためであると考えられる。

(3) 鉄(Ⅲ)イオンによる凝集機構

これまでに、ポリオキシエチレン-*n*-ノニル・フェニル・エーテル水溶液を放射線で照射した場合、酸素飽和、窒素飽和にかかわらず凝集沈殿をし易い生成物を生成すること、特に窒素飽和で照射した場合に凝集し易いこと、その凝集沈殿性は親水性基であるオキシエチレン基の数に依存していることなどを明らかにした。ここでは、鉄(Ⅲ)イオンによる凝集沈殿反応の機構を明らかにするために、オキシエチレン基の重合度と鉄(Ⅲ)イオンの濃度との関係について検討した。

Fig. 29 は TOC が 100 ppm であるポリオキシエチレン-*n*-ノニル・フェニル・エーテル水溶液を窒素飽和下で照射した後、鉄(Ⅲ)イオンによって凝集沈殿を行った時の鉄(Ⅲ)イオン濃度と η_{coag}^{TOC} との関係を示している。 η_{coag}^{TOC} は鉄(Ⅲ)イオンの濃度がある値以上になると急激に増大し、しかる後鉄(Ⅲ)イオン濃度に無関係に一定値を示した。また、 η_{coag}^{TOC} が急激に増大し始める鉄(Ⅲ)イオン

濃度は、オキシエチレン基の数が増加するにしたがって増加した。これらのことから、凝集沈殿がおこるためには一定濃度以上の鉄(III)イオンが必要であり、凝集沈殿がおこる最低の鉄(III)イオン濃度はオキシエチレン基によって異なると考えられる。

$\eta_{\text{coag}}^{\text{TOC}}$ が最も急激に増加する時の鉄(III)イオン濃度は、Fig. 29 からオキシエチレン基の重合度が 7.5, 10, 20 および 80 の場合にそれぞれ 4.7, 7.7, 10.0 および $13.2 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ であることがわかる。また、ここで用いたポリオキシエチレン- n -ノニル・フェニル・エーテル水溶液は TOC で 100 ppm であるので、重合度が 7.5, 10, 20 および 80 の場合の濃度はそれぞれ 2.78, 2.38, 1.51 および $0.476 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ に相当する。また、ポリオキシエチレン- n -ノニル・フェニル・エーテルの 1 分子を凝集するのに必要な鉄(III)イオンの分子数は $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{NPE}]$ で与えられる。したがって、重合度が 7.5, 10, 20 および 80 の場合には、この $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{NPE}]$ はそれぞれ 1.69, 3.24, 6.62 および 27.7 となる。

オキシエチレン基の重合度と $\eta_{\text{coag}}^{\text{TOC}}$ が最も急激に増加

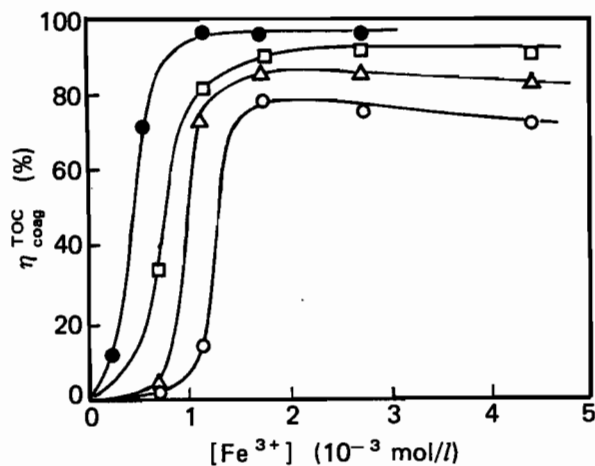


Fig. 29 $\eta_{\text{coag}}^{\text{TOC}}$ as a function of $[\text{Fe}^{3+}]$ in nitrogen-saturated aqueous solution of NPE. Initial concentration of NPE: TOC, 100 ppm. ●: NP-7.5; □: NP-10; △: NP-20; ○: NP-80.

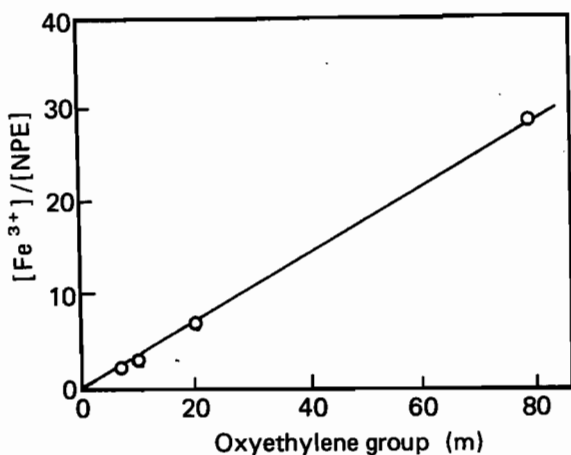
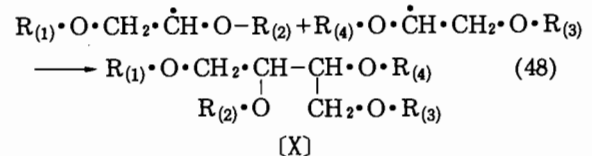


Fig. 30 $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{NPE}]$ vs number of oxyethylene group.

する時の鉄(III)イオン濃度との関係は Fig. 30 のように示すことができる。Fig. 30 では鉄(III)イオンの濃度は $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{NPE}]$ で示している。これから明らかなように、両者の間には良好な直線関係が認められる。このように直線関係が得られることは、鉄(III)イオンによる凝集反応において、鉄(III)イオンとオキシエチレン基は常に一定の割合で反応していることを示している。Fig. 30 の直線の勾配から、鉄(III)イオンと反応するオキシエチレン基は 3 と求められる。

以上のことから、窒素飽和のポリオキシエチレン- n -ノニル・フェニル・エーテル水溶液において、放射線の照射後鉄(III)イオンによって誘起される凝集反応の機構についての推論を試みた。

まず最初に、水の放射線分解によって生成した OH ラジカルが、反応(46)で示したように、ポリオキシエチレン- n -ノニル・フェニル・エーテルにおけるポリオキシエチレン鎖のメチレン基から水素を引き抜いてラジカル[VII]を生成する。ポリオキシエチレン- n -ノニル・フェニル・エーテルは化学構造的にはポリオキシエチレン、 $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ の末端の水素が n -ノニル・フェニル基で置換されているに過ぎない。ポリオキシエチレンは酸素が溶存しない水溶液中で放射線によって架橋することが知られている⁶¹⁾。したがって、生成したラジカル[VII]もポリオキシエチレンと同様に架橋するものと考えられる。そこで、反応(46)で生成するラジカル[VII]をそれぞれ $\text{R}_{(1)}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\dot{\text{C}}\text{H}\cdot\text{O}\cdot\text{R}_{(2)}$, $\text{R}_{(4)}\cdot\text{O}\cdot\dot{\text{C}}\text{H}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{R}_{(3)}$ で表わすことにすれば、窒素飽和の場合には次のような化合物[X]が生成すると考えられる。



ここで、 $\text{R}_{(1)}$ と $\text{R}_{(2)}$, $\text{R}_{(3)}$ と $\text{R}_{(4)}$ はそれぞれ同じ分子内の置換基であり、 $\text{R}_{(1)}$ と $\text{R}_{(3)}$ は n -ノニル・フェニル基を置換したポリオキシエチレン基を、また $\text{R}_{(2)}$ と $\text{R}_{(4)}$ はポリオキシエチレン基を表わしている。

化合物[X]から明らかなように、ポリオキシエチレン鎖が架橋すると、必ず酸素原子の間に 3 個の炭素原子が結合した構造が出現する。そしてこのような化学構造は照射線量が増加するとともに増加すると考えられる。すでに述べたように、鉄(III)イオンを用いて凝集沈殿を行う場合、オキシエチレン基 3 個あたり鉄(III)イオン 1 個が必要であった。したがって、放射線の照射によってポリオキシエチレン- n -ノニル・フェニル・エーテルが凝集沈殿をするようになるのは、放射線の照射によって生成した化学構造、すなわち酸素原子の間に 3 個の炭

素原子を有する構造 $\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ -\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{O}- \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array} \right)$ と凝集

剤との間の何らかの相互作用によるためであると考えられる。最も容易に推論することができる相互作用としては、放射線の照射によって生成した化学構造と凝集剤との間で六員環を形成するような弱い配位が考えられる。そして、これは pH をアルカリ性にすれば、水酸化第二鉄とともに同じように沈殿すると考えられる。

4.2 ポリビニルアルコールに対する凝集沈殿性の付与

2.3において、ポリビニルアルコール水溶液を酸素飽和の状態に照射した時に誘起される反応に関与する活性種は OHラジカルであり、OHラジカルとポリビニルアルコールとの反応速度定数は $5.5 \times 10^{10} \text{ l/mol} \cdot \text{sec}$ であること、また酸化分解の程度を示す TOC の減少の G 値、 $G(-\text{TOC})$ は小さく、吸収線量が $1 \times 10^6 \text{ rad}$ の時には 0.46 であることなどを明らかにした。

ここでは、ポリビニルアルコール水溶液が放射線で照射されると鉄(III)イオンによって凝集沈殿をする性質が付与されることについて述べるとともに、鉄(III)イオンによる凝集反応についての考察を行う。

4.2.1 実験

試料および照射：用いた試料、照射の方法および照射容器などは、2.3.1と同じである。

凝集試験：ジャーテスターは荏原製作所製の4連式ジャーテスターを用いた。ジャーテストは0.4 lのビーカーに照射後の水溶液を0.3 l入れ、凝集剤として硫酸第2鉄と水酸化カルシウムを添加して1分間急速攪拌(150rpm)の後、5分間緩速攪拌(50 rpm)を行い、しかる後静置して上澄液を採取し、その TOC を測定することにより行った。

測定：TOC および紫外吸収スペクトルの測定は2.3.1と同じ方法で行った。

4.2.2 結果および考察

(1) 鉄(III)イオンによる凝集反応

ポリビニルアルコール水溶液の場合、分子量が27,000から40,000のように高いと放射線の照射によって容易にゲルを生成する⁶²⁾。この時のゲルを生成するポリビニルアルコールの濃度は0.32から0.67% (w/w) 以上の場合であるとされている。しかし、この濃度以下であっても分子間において架橋が起っている⁶³⁾と考えられる。事実、本実験の場合にも窒素飽和の場合には、2.3.2で述べたような架橋反応がおこっていることは十分に考えられる。たとえば、後で述べる Fig. 33から明らかなように、酸素飽和の場合よりも窒素飽和で放射線を照射した方が、鉄(III)イオンを用いた凝集沈殿によって除去される TOC は大きく、しかも酸素飽和の場合に比べて極めて低い照射線量で凝集沈殿性が付与できることから云える。

ポリビニルアルコール水溶液の場合には、ポリオキシエチレン-*n*-ノニル・フェニル・エーテルの場合とは異なって、鉄(III)イオンによって凝集反応をおこすために必ずしも架橋などによる高分子量化合物の生成を必要としない。

2.3.2で詳しく述べたように、ポリビニルアルコール水溶液は紫外・可視部に吸収を示さないが、放射線を照射すると270 nm 付近に弱い吸収が、また220 nm 以下に強い吸収が現われた。これらの吸収のうち270 nm 付近の弱い吸収はカルボニル基($>C=O$)の $n-\pi^*$ 遷移による吸収と考えられる。

Fig. 31 は TOC が100 ppm であるポリビニルアルコール水溶液を酸素飽和下で照射した場合と照射後鉄(III)イオンで凝集沈殿した場合の紫外吸収スペクトルを示している。これから明らかなように、照射後凝集沈殿すると、カルボニル基に起因する270 nm 付近の吸収は完全に消失した。Fig. 32 は同様の水溶液を窒素飽和の場合について調べた結果を示している。この場合にも、270 nm 付近の吸収は完全に消失した。このように、酸素飽和、窒素飽和にかかわらずカルボニル基に起因する270 nm 付近の吸収は鉄(III)イオンで凝集沈殿することによって完全に消滅した。また、Fig. 31, 32 および 33 から明らかなように、窒素飽和と酸素飽和の場合の凝集沈殿による TOC の減少率の比は、両者の270 nm 付近の吸収極大の吸収の強度の比にほぼ等しかった。

以上のことから、ポリビニルアルコール水溶液の場合には、鉄(III)イオンによる凝集反応ではカルボニル基が重要な働きをしていると考えられる。この反応の場合には、カルボニル基の酸素原子の非共有電子対が鉄(III)イオンに配位することによってポリビニルアルコールの水

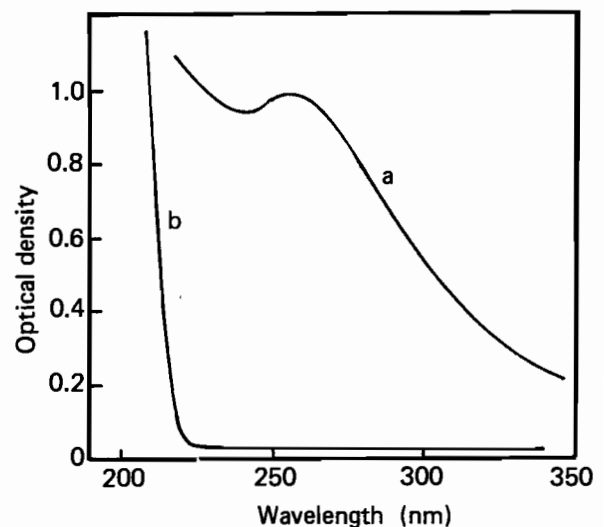


Fig. 31 Change of UV spectra by coagulation treatment after irradiation in oxygen-saturated solution of PVA (TOC : 100 ppm). Dose: $2 \times 10^6 \text{ rad}$. a: irradiated; b: coagulation treatment by addition of ferric sulfate after irradiation.

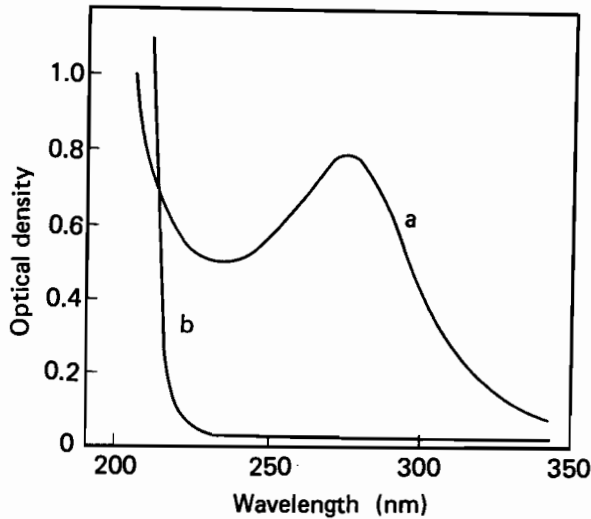


Fig. 32 Change of UV spectra by coagulation treatment after irradiation in nitrogen-saturated solution of PVA (TOC : 100 ppm).
Dose: 2×10^6 rad.
a: irradiated; b: coagulation treatment after irradiation.

溶性が減少するためであると考えられる。

(2) 必要線量の低減

Fig. 33 は TOC で 100 ppm のポリビニルアルコール水溶液を酸素飽和下あるいは窒素飽和下で照射後、鉄(III)イオンを添加(500 ppm)した場合の TOC と吸収線量との関係を示している。

酸素飽和下で照射後鉄(III)イオンを添加しない場合には、吸収線量が 2×10^6 rad の時、水溶液の TOC は 85 ppm に減少した。これに対して鉄(III)イオンを添加した場合には同じ吸収線量で TOC は 30 ppm に減少した。窒素飽和の場合には、放射線を照射しただけでは水溶液の TOC は殆んど減少しない。これに対して、放射線を照射後鉄(III)イオンを添加すると水溶液の TOC は著し

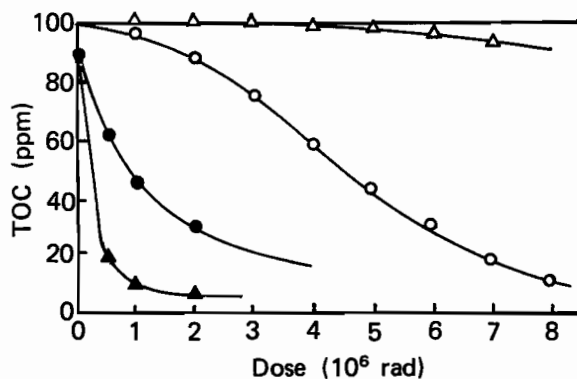


Fig. 33 Effect of coagulation treatment on the reduction of TOC in aqueous PVA solution with and without oxygen.
 Δ : nitrogen-saturated; \circ : oxygen-saturated;
 \blacktriangle : coagulation treatment after irradiation, nitrogen-saturated; \bullet : coagulation treatment after irradiation, oxygen-saturated.

く減少した。たとえば、吸収線量が 1×10^6 rad では TOC は 10 ppm になった。

これらのことからわかるように、放射線の照射のみでポリビニルアルコール水溶液中の TOC を減少させるためには、酸素飽和下で照射して酸化分解する方が有利であるが、鉄(III)イオンを添加して凝集沈殿させる場合には窒素飽和下で照射する方が有利である。また、**Fig. 33** から、ポリビニルアルコール水溶液の TOC を 90% 以上減少させるためには、放射線だけの酸化分解の場合には約 8×10^6 rad の吸収線量が必要であるが、窒素を飽和して照射後凝集沈殿を行う場合には酸化分解の場合の約 1/8 の線量で十分であることがわかる。

4.3 凝集沈殿性の付与についての考察

従来の方法では浄化することが非常に困難である高分子量のポリオキシエチレン-*n*-ノニル・フェニル・エーテルおよびポリビニルアルコールを含む水溶液に放射線を照射すると、鉄(III)イオンによって容易に凝集沈殿できることが明らかになった。また、いずれの場合にも反応に関与する主たる活性種は OH ラジカルであること、OH ラジカルとの反応速度定数は極めて大きいことがわかった。

放射線によって凝集沈殿性が付与される反応は、両者では異なり、ポリオキシエチレン-*n*-ノニル・フェニル・エーテルの場合には架橋反応であり、ポリビニルアルコールの場合にはカルボニル基の生成反応であることがわかった。したがって、前者の場合には窒素飽和の状態では放射線を照射することが必要であるが、後者の場合には必ずしも脱酸素を行う必要はない。いずれの場合も、有機化合物が凝集沈殿をするのは放射線の照射によって生成した官能基と凝集剤との間に何らかの相互作用があるためであると考えられる。

Table 5 に示したように、放射線を照射後鉄(III)イオンを用いて凝集沈殿処理を行った場合には、G(-TOC) は酸素飽和下で放射線によって酸化分解した時のそれよりもはるかに大きな値が得られた。

そこで、非イオン界面活性剤の場合について、放射線の照射と鉄(III)イオンによる凝集沈殿処理法とを組み合わせることによって、必要線量をどの程度低減させることができたかを示す。**Table 5** から明らかなように、酸

Table 5 G(-TOC) for PVA and nonionic surfactant

	PVA		Nonionic surfactant	
	γ	$\gamma + \text{Fe}^{3+}$	γ	$\gamma + \text{Fe}^{3+}$
O ₂	0.45	3.5	0.42	2.6
N ₂	0	6.5	0.2	8.6

Integral G-value at 1×10^6 rad.

Initial concentration : 100 ppm as TOC.

素飽和下での酸化分解による $G(-TOC)$ は 0.42 である。そこで、浄化する必要のある濃度 A TOC を 30 ppm, 1 日当りの処理量を 5000 m^3 と仮定すると、必要線量は出力 W の単位で示すと $3.34 \times 10^3 \text{ kW}$ となる。この必要線量は、 ^{60}Co が線源の場合には約 22,600 万 Ci に相当する。これに対して、放射線の照射と凝集沈殿処理法とを組合わせた場合には $G(-TOC)$ は 8.6 であるので、必要線量は 163 kW に減少した。したがって、これは ^{60}Co の約 1,100 万 Ci に相当する。

これから明らかなように、放射線の照射と凝集沈殿処

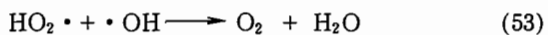
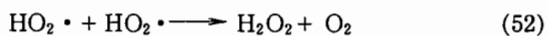
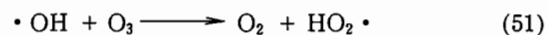
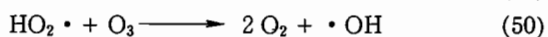
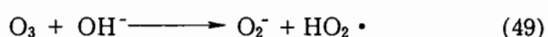
理法とを組合わせた場合には、単純な酸化分解反応と比較して必要線量を約 1/20 に低減したことになる。このことは、使用する線源の出力を一定にすれば、処理量を約 20 倍に増大させることができることに相当する。したがって、放射線の照射と凝集沈殿処理法とを組合わせる浄化法は、3 に述べた放射線の照射と微生物処理法とを組合わせる浄化法の場合と同様に、吸収エネルギーを有効に利用することができる浄化法であると云える。しかし、この浄化法を適用することができる対象は放射線の照射によって親水性が減少する有機化合物に限定されよう。

5. 放射線による連鎖的酸化分解反応

酸素を飽和した有機化合物の水溶液を放射線で照射すると、溶存している有機化合物はその種類に無関係に二酸化炭素と水にまで完全に酸化分解する。しかし、この酸化分解反応は主として水の放射線分解によって生成した OH ラジカルによって誘起されるので、水溶液中の TOC の減少の G 値は G_{OH} を大きく越えることはない。そこで、単位吸収線量あたりの処理効率を向上させるために、放射線によって誘起される反応と従来からの処理法である微生物処理法あるいは凝集沈殿法との組合せについて研究し、その結果、処理効率を大きく向上させることができた。しかし、廃水の浄化法としては、TOC の減少効果が大きいだけでなく、適用性が広く、しかも後処理を必要としない方法がより望ましい。

オゾンは強力な酸化力を有しており、有機化合物の酸化・脱色・脱臭・殺菌などに対して効果を発揮する。しかし、オゾンは選択性のある酸化剤であり、不飽和結合、 $-SH$ 、 $=NH$ 、 $-NH_2$ などを有する有機化合物とは容易に反応するが、飽和結合のみを有する有機化合物あるいは酸化度の高い有機化合物とは殆んど反応しない。

このような特徴を有するオゾンについて次のような興味のある反応が知られている。すなわち、オゾン水溶液のアルカリ性が高くなるにしたがって、オゾンは容易に分解するようになるが、その場合に次のような連鎖を形成する^{64, 65}。



この反応機構によれば、 HO_2 ラジカルが連鎖の担体として関与している。

一方、水の放射線分解において、酸素が溶存している場合には反応(14)および(15)に示すように水素原子および水和電子は酸素と反応して HO_2 ラジカルを生成する。また、有機化合物が共存している場合にはオゾンに対して HO_2 ラジカルと類似の反応性を示す有機化合物の過酸化ラジカル($RO_2 \cdot$)⁶⁶も反応(17)に示すようにして生成する。したがって、有機化合物水溶液中にオゾンを溶存させた状態で放射線を照射すれば、酸化反応を連鎖的に進行させることができるはずである。

オゾンは酸素または空気から容易に発生させることができる。さらに、余分に用いても余剰オゾンは自己分解

して酸素になるので二次公害の恐れはない。そこで、オゾンとオゾンよりもはるかに強力な酸化力を有する OH ラジカルを生成する放射線とを併用した場合の反応について研究を行った。

5.1 フェノールの放射線・オゾン併用酸化

フェノールはその毒性のために微生物による処理が困難な化合物である。また、フェノール水溶液の放射線分解については反応機構の面からもよく研究されている⁶⁷。そこで、モデル物質としてフェノールを用いて、放射線とオゾンを併用した酸化反応について研究を行った⁶⁸。

5.1.1 実験

試料: 市販の特級試薬をそのまま蒸留水に溶解して所定の濃度に調製した。pH の調整は特にことわらない場合以外は行わなかった。

照射: 放射線の線源については 2.2.1 と同じである。照射は容積 300 ml の硬質ガラス製の円筒型反応容器に試料を約 200 ml 入れ、オゾン分散用のガラス製ディフューザーを通してオゾン化酸素を通気しながら行った。オゾンは実験室用小型オゾン発生装置(日本オゾン社製、OT-31-2 型、オゾン発生量 0.39 g/h (酸素原料))に酸素を通じて発生させた。

分析: オゾン濃度はオゾン化酸素の一定量を pH 7 に調製した 1% ヨウ化カリウム水溶液 250 ml に溶解し、チオ硫酸ナトリウムによる滴定法⁶⁹で求めた。特に指示のない場合には、オゾン化酸素中のオゾン濃度は 51 mg/l である。このオゾン化酸素を水に通気した場合の溶存オゾン濃度は約 13 ppm であった。TOC の測定は 2.2.1 で、COD の測定は 2.3.1 で述べた通りである。pH は pH メーター(東亜電波社製、HM-18 B 型)で測定した。これらの分析は反応中一定時間毎に反応器から少量抜き取った試料を使用して行った。生成物の測定は高速液体クロマトグラフ(島津社製、LC-1)を用いて行った。

5.1.2 結果および考察

(1) 反応に関与する活性種

オゾンを含むフェノール水溶液を放射線で照射した場合、水溶液中の TOC が照射条件によってどのように変化するかを明らかにするために、オゾン存在下での放射線による酸化、オゾン単独による酸化および放射線による酸化を行った。Fig. 34 はフェノールの濃度が TOC で

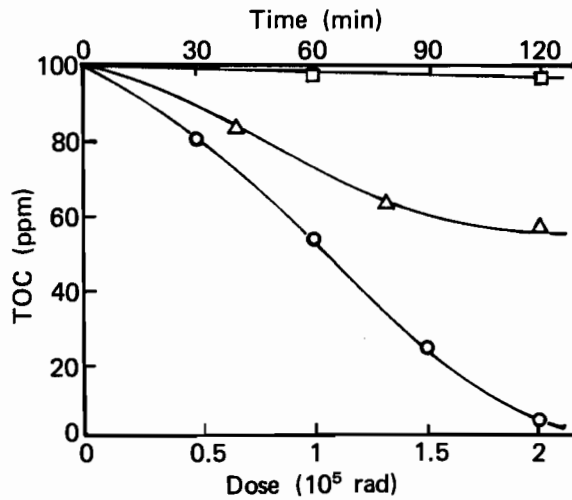


Fig. 34 Change of TOC in aqueous phenol solution by gamma-irradiation and by ozonation plus gamma-irradiation.
 □ : gamma-irradiation, oxygen-saturated; △ : ozonation; ○ : ozonation plus gamma-irradiation.

100 ppm の時の TOC の経時変化を示している。この結果から、次のようなことがわかる。

フェノールはオゾンによって酸化され易い化合物である⁷⁰⁾にもかかわらず、オゾン単独での酸化では TOC は最大 50% 程度しか減少しなかった。これに対して、放射線とオゾンとを併用して酸化した場合には TOC はほぼ 0 にまで減少した。

オゾンは炭素・炭素間の二重結合(π 結合)に対しては比較的容易に付加して酸化・開裂させることができるが、一般には炭素・炭素間の一重結合(σ 結合)とは殆んど反応しない⁷¹⁾。したがって、Fig. 34 においてオゾンによる酸化の場合に TOC が十分減少しないのは、フェノールが酸化されるとオゾンでの酸化が困難な飽和の有機酸などが生成しているためであると考えられる。これに対して、放射線とオゾンとを併用した場合には TOC が殆んど 0 になったことから、オゾンよりも強力な酸化力を有する活性種が反応に関与していると考えられる。

そこで、反応に関与する活性種を明らかにする目的で、無機イオンを添加して TOC の減少におよぼす影響を調べた。Fig. 35 は吸収線量が 6.7×10^4 rad の時の Cl^- 、 CO_3^{2-} および PO_4^{3-} の濃度と TOC の変化との関係を示している。この場合には、 Cl^- としては NaCl 、 CO_3^{2-} としては Na_2CO_3 を、また PO_4^{3-} としては等モルの Na_2HPO_4 と KH_2PO_4 を添加し、それぞれ所定のイオン濃度になるように溶解させた。反応前後の pH は Cl^- を含む水溶液の場合にはほぼ 6 と 3、 CO_3^{2-} の場合には 10 と 8、 PO_4^{3-} の場合には 7 と 6.5 であり、イオン濃度が変化しても大きく変化しなかった。

Fig. 35 から明らかなように、 Cl^- あるいは CO_3^{2-} が共存する場合には水溶液中の TOC は急激に小さくなり、その後ほぼ一定の値を示した。これに対して、 PO_4^{3-} の

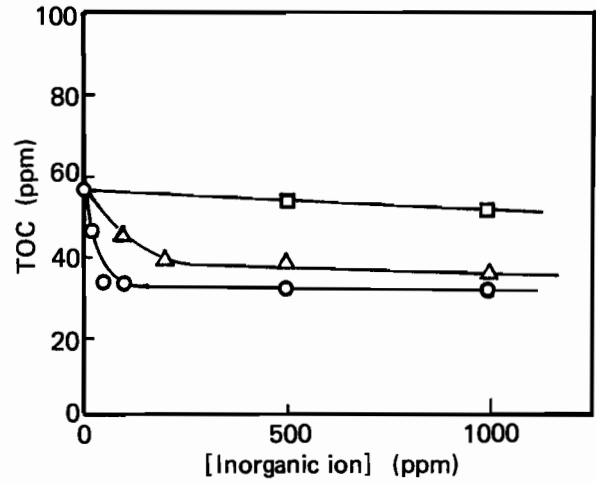
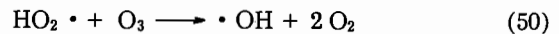
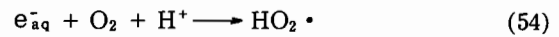


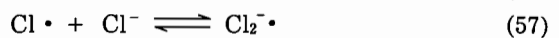
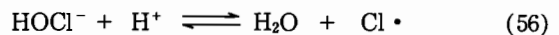
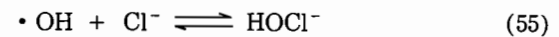
Fig. 35 Relation between TOC and inorganic ion in aqueous phenol solution.
 Initial concentration: 49 ppm (TOC). Reaction time: 40 min; Dose: 6.7×10^4 rad;
 ○ : Cl^- ; △ : CO_3^{2-} ; □ : PO_4^{3-} .

場合には濃度が高くなっても TOC は殆んど変化しなかった。

酸素とオゾンが溶存している水溶液を放射線で照射した場合には、生成するラジカルの大部分は OH ラジカルと HO_2 ラジカルであることはすでに述べた。



Cl^- は OH ラジカルと速やかに反応する ($k_{\text{Cl}^- + \text{OH}} = 1.5 \times 10^{10} \text{ l/mol}\cdot\text{sec}$, $\text{pH} = 0.8 \sim 3.4$)⁷²⁾



OH ラジカルと Cl^- との反応は、反応(56)のように H^+ の存在によって促進される。

Fig. 36 は 50 ppm の Cl^- を含むフェノール水溶液を放射線とオゾンとを併用して酸化した時の TOC と pH との関係を示している。この場合、 Cl^- 濃度は HCl あるいは NaCl によって、また pH は HCl 、 Na_2HPO_4 と KH_2PO_4 、あるいは NaOH によって調整した。Fig. 36 から明らかなように、pH が低くなるにしたがって TOC が減少する割合が小さくなった。このことはフェノールの酸化分解において Cl^- が OH ラジカルに対して競争反応を行っていることを示している。したがって、放射線とオゾンとを併用して酸化反応を行う場合、反応に関与する主たる活性種は、今までに明らかにしてきた反応の場合と同様に、OH ラジカルであると云える。なお、 HO_2 ラジカルは Cl^- とは反応しないが、反応(57)で生成する

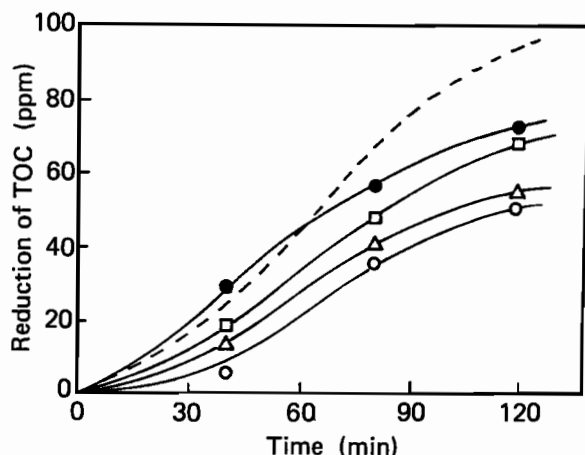


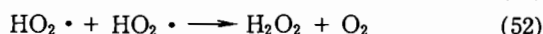
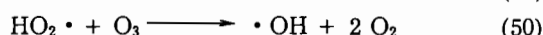
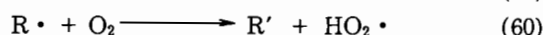
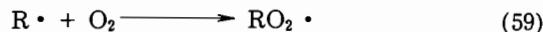
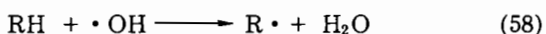
Fig. 36 Reduction of TOC as a function of reaction time at various pH in aqueous phenol solution. $[\text{Cl}^-]$: 50 ppm, adjusted by HCl or NaCl, except a dotted line.
pH before and after reaction
○: 2.9...2.8 (adjusted by HCl);
△: 5.6...2.9 (adjusted by NaCl);
□: 6.9...5.9 (adjusted by PO_4^{3-} 400 ppm, NaCl);
●: 8.8...7.0 (adjusted by PO_4^{3-} 400 ppm, NaOH 100 ppm, NaCl).

$\text{Cl}_2 \cdot^-$ とは反応することができる。しかし、Fig. 35から明らかなように、 Cl^- の濃度が低くても TOC の減少におよぼす影響が大きいことから、TOC の減少に対して HO_2 ラジカルの影響はないであろう。

Fig. 34 における吸収線量と水溶液中の TOC との関係から、TOC の減少の G 値を求めると、放射線だけで酸化した場合はほぼ 2.6 であり、放射線とオゾンを用いて酸化した場合は 40 となった。ところが、フェノールはオゾンのみによっても酸化される。そこで、このオゾン酸化によって減少した TOC を考慮すれば、放射線・オゾン併用酸化における G (-TOC) は 16.3 と計算される。この値は放射線だけで酸化した場合の約 6 倍に相当する。

水の放射線分解によって生成した水素原子および水と電子がそれぞれ反応 (14) および (54) のように反応して、 HO_2 ラジカルを生成し、この生成した HO_2 ラジカルがさらにオゾンと反応して反応 (50) のように OH ラジカルを生成するとすれば、OH ラジカルの生成の G 値は $G_{\text{H}} (=0.55)^{22}$ 、 $G_{e_{\text{aq}}^-} (=2.76)^{22}$ および $G_{\text{OH}} (=2.74)$ の和、6.05 に等しいとされる。

放射線とオゾンを用いて酸化反応を行う場合の反応に関与する活性種は OH ラジカルであると推論した。したがって、水の分解で生成した活性種だけが酸化反応に関与するならば、G (-TOC) は 6.05 より大きくなることはない。すでに明らかにしたように、G (-TOC) は 16.3 であった。このことは、放射線とオゾンを用いて酸化反応を行う場合、連鎖反応が形成されていることを示している。連鎖反応として以下の反応が考えられる。



(2) 放射線・オゾン併用酸化反応の特徴

Fig. 37 はオゾンによる酸化の場合および放射線・オゾン併用酸化の場合の TOC の経時変化とオゾン濃度との関係を示している。これから明らかなように、オゾン濃度が高くなるにしたがって何れの酸化反応の場合も TOC の減少量は大きくなっている。しかし、反応の初期においては TOC の減少量に大きな差はない。Fig. 37 において得られた各曲線の各反応時間における接線の勾配から、その時間におけるおおよその TOC の減少速度を求めることができる。

このようにして求めた TOC の減少速度と TOC の減少率との関係を示すと、Fig. 38 のようになる。これから明らかなように、TOC の減少率が低い場合、すなわち反応の初期においてはオゾンによる酸化の場合の TOC の減少速度は放射線・オゾン併用酸化の場合の TOC の減少速度にほぼ等しい。これは、放射線・オゾン併用酸化の場合でも、反応の初期には共存しているオゾンによる直接酸化が優先的に起っていることを示している。また、TOC の減少速度が最大になるのは、オゾンのみによる酸化の場合には TOC の減少率が 20% 程度の時であり、放射線・オゾン併用酸化の場合には 60% 程度の時である。このようにオゾンのみによる酸化反応の場合、TOC の減少率が小さい時にその減少速度が最大になるのは、すでに述べたようにオゾンが炭素・炭素間の二重結合と

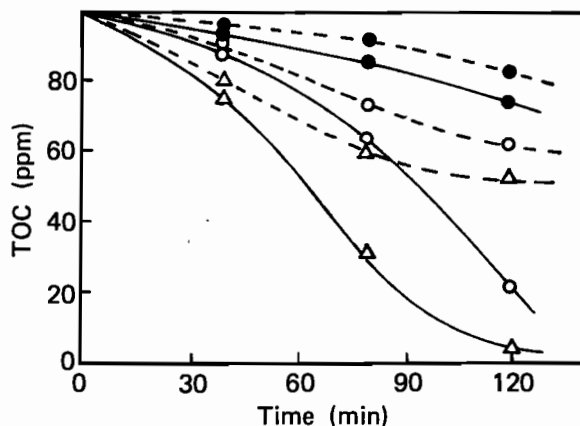


Fig. 37 TOC as a function of reaction time at various concentrations of ozone in aqueous phenol solution.
Concentration of ozone (Vol %): ●, 0.73; ○, 1.1; △, 2.4.
— : ozonation plus gamma irradiation;
--- : ozonation.

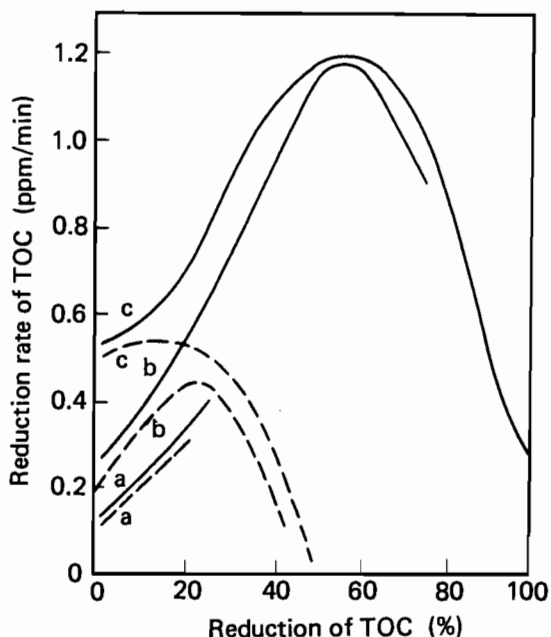


Fig. 38 Reduction rate of TOC as a function of reduction of TOC.
 Concentration of ozone (Vol %): a, 0.73; b, 1.1; c, 2.4.
 —: ozonation plus gamma irradiation;
 ---: ozonation.

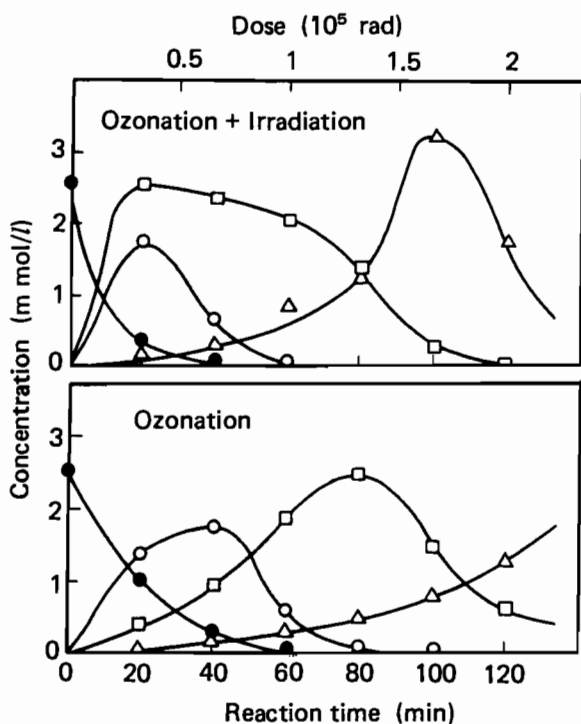


Fig. 39 Distribution of products in aqueous phenol solution by ozonation and by ozonation plus gamma-irradiation.
 Dose rate: 1×10^5 rad/h; O_3 concentration: 3 wt % of O_2 ; Temp.: $25^\circ C$.
 ●: phenol; ○: maleic acid (X 10); □: formic acid; △: oxalic acid.

反応し易いために、反応の初期においてはフェノールの二重結合にオゾンが容易に付加し、ベンゼン環の酸化・開環が起こり、同時にかなりの脱炭酸反応が起るが、飽和化合物が生成するとオゾンは反応し難いために後続の酸化反応が抑えられるためであると考えられる。これはフェノール水溶液における生成物の分析からも明らかである。

Fig. 39 はマレイン酸、シュウ酸およびギ酸の生成量と反応時間との関係を示している。オゾンのみによる酸化の場合に比べて放射線・オゾン併用酸化の場合には、比較的短時間の間にこれらの有機酸の生成量が最大になり、しかもその生成量の最大値は低くなっている。このことから放射線・オゾン併用酸化の場合にはオゾンよりも酸化力の強い活性種である OH ラジカルが反応に関与していることがわかる。

以上のことから、オゾンのみによる酸化反応はかなり選択的な反応であるが、放射線・オゾン併用による酸化反応は酸化力の強い活性種による無差別的な酸化反応であると云うことができる。

(3) オゾンの利用効率

放射線とオゾンを併用して酸化反応を行う場合、オゾンは水の放射線分解によって生成する HO_2 ラジカルや有機過酸化物ラジカル ($RO_2 \cdot$) などと反応するとともに直接有機化合物の不飽和結合などに付加する。更に、オゾンは放射線の照射によっても分解する。

オゾンが OH ラジカルと反応することを明らかにするために、OH ラジカルに対するオゾンと Cl^- との競争反応を考える。 Cl^- と OH ラジカルの反応は、反応(55)および(56)に示すように、 H^+ によって促進される⁷²⁾。今、オゾンが OH ラジカルと反応しないと仮定すると、オゾンの分解速度は Cl^- 濃度あるいは pH によって変化しないはずである。

Table 6 はオゾンの分解速度と Cl^- 濃度および pH との関係を示している。この実験の場合、pH および Cl^- の濃度は PO_4^{3-} の 400 ppm (Na_2HPO_4 と KH_2PO_4 を用いた)水溶液に HCl あるいは NaCl を添加して調整した。なお、pH は反応の前後でほとんど変化しなかった。

Table 6 から明らかなように、pH が同じ時は Cl^- 濃

Table 6 Effect of pH and concentration of Cl^- on the consumption rate of ozone

pH	$[Cl^-]$ (ppm)	ΔO_3 (ppm/min)
3.0	100	1.4
3.0	200	0.8
4.1	50	4.1
5.2 ^{a)}	0	4.8
5.6	50	5.5
6.6	50	5.7

$[PO_4^{3-}]$: 400 ppm, except a).

度が高くなるにしたがってオゾンの分解速度は減少した。また、Cl⁻濃度が同じ時は pH が低くなるにしたがってオゾンの分解速度は減少した。このことから、オゾンは OH ラジカルと反応して分解していることがわかる。

フェノール水溶液を放射線とオゾンを併用して酸化する場合、OH ラジカルに対してフェノールとオゾンが競争的に反応していると考えられる。

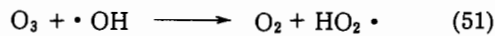
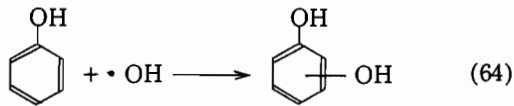


Fig. 40 はフェノール水溶液を放射線とオゾンを併用して酸化した時の TOC の減少率とオゾンの分解速度との関係を示している。TOC の減少率が非常に小さい時、すなわち反応の初期においては、オゾンの分解速度は非常に高くなっている。これはオゾンがフェノールに付加する反応が速いためであると考えられる。

オゾンの分解速度は TOC の減少率が 60% 程度の時に最も低く約 3.7 ppm/min であった。一方、この減少率の時の TOC の減少速度は Fig. 38 から約 1.2 ppm/min と求められる。したがって、TOC の減少速度とオゾンの分解速度との比は約 3 となる。この値は炭素とオゾンの反応が 1:1 であるとした時の重量比、 $\text{O}_3/\text{C} = 48/12 = 4$ よりも小さく、オゾンが TOC の減少に有効に利用されていることがわかる。このことから、放射線・オゾン併用酸化において、オゾンが OH ラジカルによって分解される割合は小さく、オゾンだけが無駄に分解されることはないと考えられる。

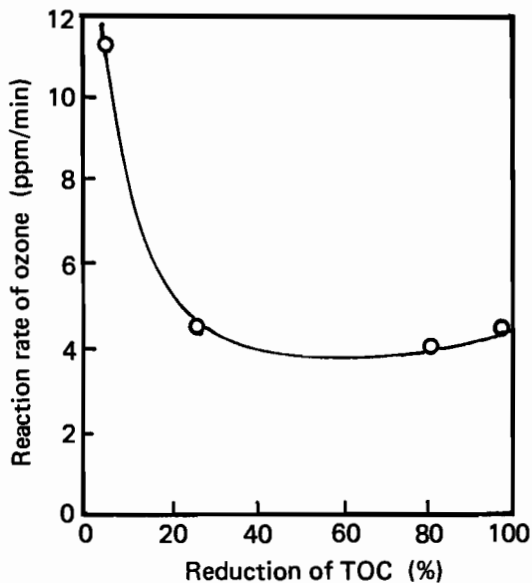


Fig. 40 Reaction rate of ozone as a function of reduction of TOC in aqueous phenol solution. Initial concentration of phenol: TOC, 100 ppm.

5.2 エチレングリコールの放射線・オゾン併用酸化

5.1 において、フェノールを放射線とオゾンを併用して酸化する場合、連鎖的な酸化反応が誘起されることを示した。フェノールはオゾンによって酸化される。

ここでは、オゾンとは殆んど反応しない一重結合(σ 結合)のみを有するエチレングリコール($\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$)を用いて、放射線・オゾン併用酸化反応を行った結果について述べる。

5.2.1 実験

試料：市販の特級試薬をそのまま蒸留水に溶解し、所定の濃度に調製した。

照射：線源、反応容器およびオゾン発生器は 5.1.1 と同じである。

分析：TOC および生成物の測定は 5.1.1 の場合と同様に行った。

5.2.2 結果および考察

Fig. 41 はエチレングリコールの濃度が TOC で 50 ppm の水溶液について、オゾンのみで酸化した場合および放射線とオゾンを併用して酸化した場合の TOC の経時変化を示している。エチレングリコールはオゾンのみでは殆んど酸化されないが、放射線とオゾンを併用すると、しばらくはゆるやかな反応が進行した後急激に TOC が減少するようになり、効率的な酸化反応が進行することがわかった。

エチレングリコール水溶液における反応生成物の分析を行った結果を Fig. 42 に示した。これから明らかなように、放射線とオゾンを併用して酸化する場合、ギ酸と

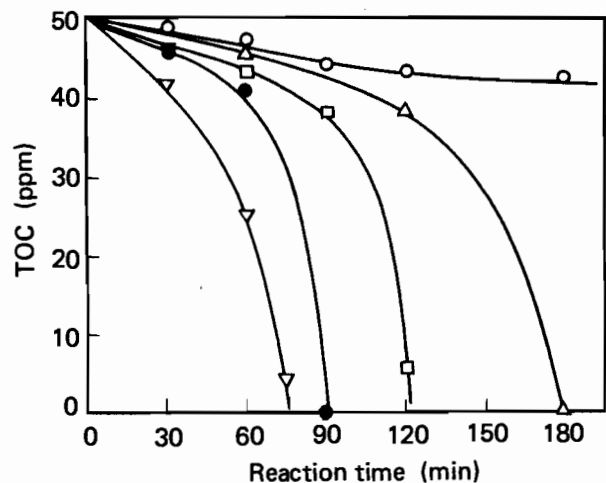


Fig. 41 TOC as a function of reaction time at various dose rate in aqueous ethylene glycol solution. Temp.: 25°C.
○: oxidation by ozone; dose rate: △, 9.7×10^3 rad/h; □, 2.9×10^4 rad/h; ●, 9.7×10^4 rad/h; ▽, 2.9×10^5 rad/h.

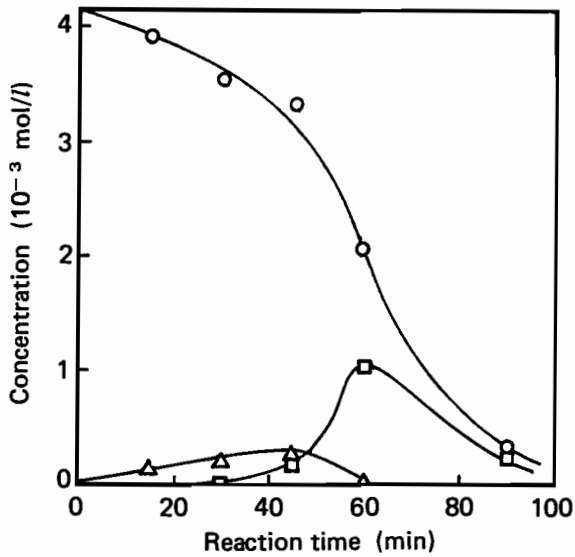


Fig. 42 Concentration of products as a function of reaction time by ozonation plus gamma-irradiation in aqueous ethylene glycol solution. Dose rate: 3×10^5 rad/h; O_3 : 3.1 wt % of O_2 ; ○: TOC; □: oxalic acid; △: formic acid.

シュウ酸が酸化反応の中間生成物として生成していることがわかる。

シュウ酸はオゾンのみでは非常に酸化され難い化合物である。しかし、Fig.41に示すように、反応後期において水溶液中のTOCが急激に減少する時のG値は非常に大きく、線量率が 2.9×10^5 rad/h の時 $G(-TOC) = 10.1$, 9.7×10^4 rad/h の時 $G(-TOC) = 24.3$, 2.9×10^4 rad/h の時 $G(-TOC) = 59.6$, 9.7×10^3 rad/h の時 $G(-TOC) = 117.4$ となった。なお、この時の $G(-TOC)$ はオゾンによって酸化されたTOC量を除いた値から求めた。このことから、放射線とオゾンを併用

するとシュウ酸も効果的に酸化分解することができることがわかった。

放射線とオゾンを併用してエチレングリコールを酸化した場合の反応初期における $G(-TOC)$ と線量率との関係を Fig.43 に示す。これから明らかなように、 $G(-TOC)$ は線量率が増加するにしたがって減少した。このエチレングリコールの酸化反応の場合も、すでに5.1.2で述べたフェノールの連鎖的な酸化反応の場合と同様の反応機構で進行すると考えられる。しかし、オゾンはOHラジカルと反応する^{64, 65})ので、電子線照射のような高線量率下では、連鎖に関与するオゾンの濃度が変化する可能性がある。したがって、高線量率下でのオゾン濃度を測定した後に反応機構を詳細に解析すべきであろう。

放射線とオゾンを併用すれば、有機化合物の濃度が低くても効果的に処理できる。たとえば、エチレングリコールの初濃度がTOCで50 ppmの時、 $G(-TOC)$ は24.9 (線量率: 9.7×10^3 rad/h)であった。

5.3 放射線・オゾン併用酸化反応についての考察

フェノールおよびエチレングリコール水溶液を用いて、放射線とオゾンを併用した場合の酸化反応の特徴を明らかにする研究を行った。その結果、次のようなことが明らかになった。

酸化反応に関与する活性種は、すでに説明してきた反応の場合と同様に、主としてOHラジカルである。酸化反応は、オゾンと反応し易い化学結合を有する有機化合物が溶存している場合には、まずオゾンが優先的にそれらと反応し、更にオゾンと反応し難い化合物が生成する

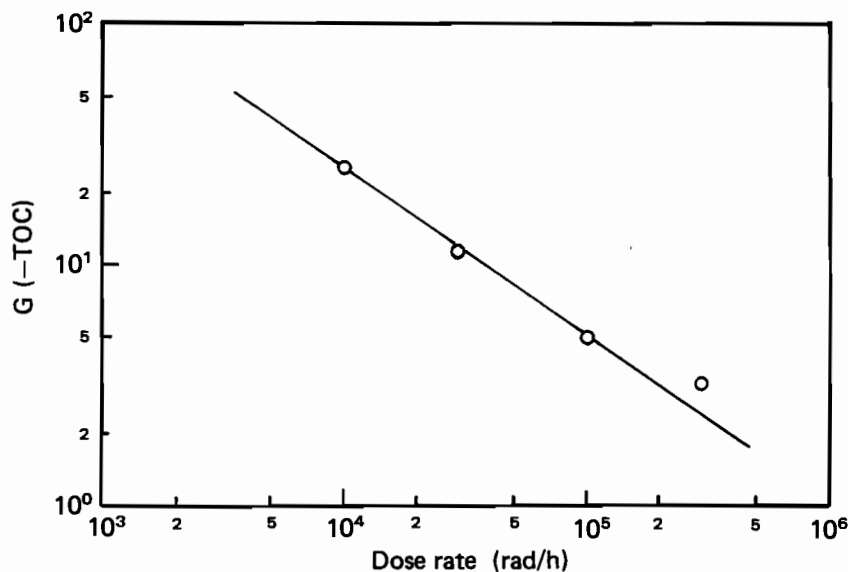


Fig. 43 Dose rate dependence of $G(-TOC)$ by ozonation plus gamma-irradiation in aqueous ethylene glycol solution. Initial concentration of ethylene glycol: 50 ppm; O_3 : 3.1 wt % of O_2 .

にしたがって放射線の照射効果が大きくなると云う過程を経ている。また、放射線とオゾンを用いる場合には、 $G(-TOC)$ は酸素飽和下での放射線による酸化反応の場合よりもはるかに大きくなった。これは酸化反応が連鎖を形成して進行するためである。

以下に、フェノールの場合を例にして、酸化反応の連鎖を形成させることができるこの放射線とオゾンの併用法を廃水の浄化法として適用した時の必要線量の低減の程度を示す。

フェノール水溶液を放射線(線量率 1×10^5 rad/h)を用いて酸化した時のフェノールの分解の G 値はほぼ2.6であった。ここで、フェノールの濃度が30 ppmである廃水を浄化する場合を考えてみると、必要線量は、2.4において述べたように ΔTOC と $G(-TOC)$ との関係から、0.93 Mradとなる。さらに、処理量を1日あたり5000 m^3 と仮定すれば、その浄化に要する線量は出力の単位で示すと542 kWとなった。これは、線源として ^{60}Co を用いるとすれば、約3660万 Ciに相当する。

一方、フェノール水溶液を放射線とオゾンを用いて浄化した場合には、 $G(-TOC)$ は40に増加した。そこで、 ΔTOC を30 ppmとすれば、浄化に要する線量は0.06 Mradとなる。処理量を上述の場合と同様に1日

あたり5000 m^3 と仮定すれば、その浄化に要する線量は、35 kWとなる。これは ^{60}Co の236万 Ciに相当する。

これらのことから明らかなように、浄化に要する有機化合物の濃度および処理量が一定の場合には、浄化に要する線量は放射線とオゾンを用いることによって実に1/15.4に低減していることがわかる。

放射線とオゾンを用いて廃水を浄化する方法の特徴をまとめて示すと次のようになる。

- (1) 単純な酸化分解反応の場合と同様に、溶存している有機化合物を無差別的に二酸化炭素と水にまで完全に酸化分解することができる。したがって、放射線の照射と微生物処理との組合せ、あるいは凝集沈殿処理との組合せの場合と違って、後処理の必要がない。
- (2) 酸化反応は連鎖を形成するので、放射線のエネルギーの利用率は非常に高い。
- (3) 溶存オゾンをも有効に利用するためには、負荷の変動に応じて溶存オゾン濃度を変化させればよい。この変動に対する対応は、オゾン発生器の電圧を変化させればよく、容易にできる。
- (4) 酸化反応に必要な濃度以上のオゾンが溶存していても、この余剰オゾンは自己分解して酸素になるので二次公害の恐れはない。

6. 総 括

廃水の性状はその発生源によってまったく異なり、それに応じて処理方法が違ってくる。たとえば、都市下水の水質は、一般に BOD 150～300 ppm, SS (浮遊物質) 200～400 ppm 程度である⁷³⁾。これに対して、産業廃水の水質は BOD～17000 ppm, COD～7000 ppm 程度であるとされている⁷⁴⁾。したがって、これらの廃水を浄化するためには、廃水中の溶存物質の種類や濃度を考慮して、物理的処理(活性炭吸着法、ろ過法など)、化学的処理(凝集沈殿法、酸化・還元、塩素処理など)、生物学的処理(活性汚泥、嫌気性消化等)などを組合せて使用し、処理効率を向上させている。

これに対して、放射線を用いる場合には溶存している有機化合物の濃度が 10^{-3} mol/l⁷⁵⁾ 程度まではその処理効率は変化しない。しかし、濃度がさらに減少するとその濃度の減少とともに処理効率は減少するが、既存の処理法とは異って、溶存している有機化合物は最終的には二酸化炭素と水にまで完全に酸化・分解される。したがって、放射線を用いて廃水を浄化する方法は、廃水中の有機化合物の濃度が比較的低い場合を対象とする高次処理に適していると云える。

一般に、水質汚濁の指標として、BOD あるいは COD などが用いられている。しかし、有機化合物によっては小さな BOD しか与えないものもある。このような場合には、BOD が必ずしも汚濁の指標とはなり得ない。また、COD の場合にも、有機化合物以外に COD を示すものがあるので、COD を有機化合物による汚濁の指標とすることはできない。これに対して、TOC は水溶液中に溶存している有機炭素量を示す値である。そこで著者らは、廃水中の有機化合物を処理することを目的としているので、汚濁の尺度として TOC を用い、その変化量を廃水の浄化の尺度とした。

放射線を用いる方法を廃水の浄化法として確立させるためには、吸収線量あたりの処理効率を向上させることが最も重要なことである。そこでこの課題を解決するために、従来の処理法を組合せることができる反応、あるいは酸化分解反応を増感させることができる反応についての研究を行った。その結果、廃水の浄化における放射線化学反応の特徴ならびにそれによって期待できる効果を次のように明らかにすることができた。

(1) 酸素飽和下で放射線を照射する場合、水溶液中の有機化合物は微生物分解性を有する中間生成物を経て二酸化炭素と水にまで酸化される。したがって、照射線量を適度に制御し、放射線を照射後微生物処理を行うことに

よって水溶液中の TOC を著しく減少させることができた。エチレングリコール誘導体の場合がこれに相当する。エチレングリコールの場合には処理効率を 15 倍程度向上させることができた。この方法は高分子量化合物も含めて広い範囲に適用できると考えられる。

(2) 酸素飽和下で放射線を照射した場合には、一般に生成物は高分子量化し、水溶性が低下する傾向がある。したがって、放射線を照射後、凝集剤を用いて凝集沈殿処理を行えば水溶液中の TOC を低下させることができる。凝集剤として鉄(Ⅲ)イオンを用いたポリビニルアルコールおよびポリオキシエチレン-*n*-ノニル・フェニル・エーテル類の場合がこれに相当する。ポリオキシエチレン-*n*-ノニル・フェニル・エーテル類の場合には、放射線の照射と凝集沈殿処理とを組合せることによって、処理効率を約 20 倍も向上させることができた。この方法を適用するためには、溶存している有機化合物を放射線の照射によって難溶化しなければならない。したがって、この方法の場合には水溶性の小さな有機化合物の処理に適用するのが適切であると考えられる。

(3) 放射線とオゾンを用いる場合には G(-TOC) は非常に大きくなった。これは水の放射線分解によって生成した水素原子および水和電子が OH ラジカルに変換して酸化反応に関与するとともに酸化反応が連鎖的に進行するためである。たとえばエチレングリコール (TOC, 50 ppm) の場合、G(-TOC) は 117.4 となった(線量率, 9.7×10^3 rad/h)。これから明らかなように、放射線とオゾンを用いる方法は、吸収したエネルギーを非常に有効に利用することができる方法であると考えられる。この方法は放射線による単純酸化分解反応の場合と同様に溶存している有機化合物を完全に二酸化炭素と水にまで酸化してしまうので、溶解している全ての有機化合物の処理に適用することができる。

廃水を浄化して再利用する時の水質の基準は、微生物処理を行う場合には BOD 20 mg/l 以下、膜処理方式の場合には COD 30 mg/l 以下とされている。すでに述べたように、著者らは汚濁の尺度として TOC を用いた。

放射線を用いて廃水を浄化する場合の特徴の一つは、廃水中の TOC に関して高次処理を行うことができることである。そこで、浄化すべき TOC を 30 ppm と仮定し、処理量を 1 日当り 5000 m³ とすると、必要線量はエチレングリコール・モノメチルエーテルの処理の場合には微生物処理と組合せることによって 1/17 に、非イオン界面活性剤の処理の場合には凝集沈殿処理と組合せ

ることによって1/20に、フェノールを処理する場合にはオゾンを用いることによって1/15.4にそれぞれ減少した。このように、放射線の照射と既存の方法とを組み合わせることによって、放射線による単純な酸化反応を利用して浄化する場合と比較して、吸収した放射線のエネルギーの利用効率を大きく向上させることができた。

浄化に要する線量は、2.4においてすでに述べたように、 $G(-TOC)$ の逆数に比例する。したがって、放射線を用いる方法が浄化法として発展するためには、化学反応的に $G(-TOC)$ を大きくしなければならない。今までの結果から明らかなように、大量の廃水を浄化するためには、線源として大出力を出すことのできる電子加速器を使用することが必要である。

電子加速器を用いて廃水を浄化した場合の照射コストは電子加速器の出力の関数として算出できる^{76,77)}。さらに、これから $G(-TOC)$ と照射コストとの関係を求めることができる。その結果によれば、1日当り5000 m³を浄化すると仮定すれば、 $G(-TOC)$ が1の時には照射コストは160円/m³、10の時には60円/m³、30の時には37円/m³程度になった。一方Ballantineによれば⁷⁸⁾、電子加速器を用いた場合の処理コストは1000ガロン当り1~2ドル程度であるとしている。そこで、線源として電子加速器を使用する場合であっても特殊な反応装置を必要としないと仮定し、さらに処理コストは上述の照射コストの1.5倍程度になると仮定すれば、Ballantineの値に相当する時の $G(-TOC)$ は5~25程度となる。 $G(-TOC)$ が大きくなるにしたがって必要線量、さらには照射コストは低減する。したがって、コスト的には $G(-TOC)$ が大きい程有利であるが、上述の値は $G(-TOC)$ を向上させる研究の場合の一つの目標値となるであろう。

これまでに得られた結果をもとにして、従来から用いられている廃水の浄化法と放射線を用いる浄化法との関連について簡単にまとめると次のようになる。

すでに述べたように、廃水の性状は多種多様であり、浄化のために適用する浄化法は廃水の量、溶存している有機化合物の種類、濃度、あるいは浄化の目的、程度などによって選択される。したがって、それぞれの浄化法を個別に評価することは困難であるが、一般的には浄化に要するコストは相対的に低廉であり、取扱法も容易であると云える。しかし、浄化の程度に限界のあるものが多く、特に近年のように処理の困難な人工的に合成された化合物が増加するにしたがって十分に対応できなくなっている。

放射線を用いて浄化する方法の場合には、有機化合物を無差別的に酸化し、最終的には無害な二酸化炭素と水にまで分解することができると言う利点があるけれども、処理に要する線量が大きく、それに伴って照射コストが高価になると言う不利な点もある。

そこで、著者らは処理に要する線量をできるだけ低減し、吸収エネルギーの利用効率を向上させるために、放射線による微生物分解性の付与、凝集沈殿性の付与、放射線とオゾンの併用法などの研究を行い、何れの方法の場合も放射線照射による単純な酸化分解処理と比較して、吸収エネルギーの利用効率を向上させることができた。しかし、微生物分解性を付与して処理する場合には、浄化の程度に限界があり、凝集沈殿性を付与して処理する場合には、適用できる有機化合物の種類に制限があり、またオゾンを用いる場合には、吸収エネルギーの利用効率は著しく向上するけれども、利用効率は線量率の増加とともに減少するなど、配慮を要する点もある。

大量の廃水を浄化するためには、放射線線源として電子加速器を使用しなければならない。この場合の電子線の線量率は非常に高い。したがって、今後高線量率下においてオゾンを用いる時に誘起される放射線化学反応を詳細に研究し、その結果をもとにして、照射方法などに関する技術的な知見の取得に努めなければならない。

本報は、放射線を用いて廃水を浄化する際の放射線のエネルギーを有効に利用する観点から、放射線によって誘起される反応と従来の処理法との組み合わせについての基礎的な研究の結果をまとめたものである。

この放射線を用いて廃水を浄化する研究は、放射線による放流水の殺菌および活性汚泥の処理の研究とともに、廃水などを総合的に処理するシステムの構成単位を成している。将来、これらの研究が有機的に結びつくことによってこの処理システムが実現し、環境の保全のみでなく、水資源の活用にも寄与できるものと思われる。また、放射線による浄化法は高次処理すなわち低濃度の有機化合物を含む廃水の浄化に適していることから、最近トリハロメタン前駆体による汚染が問題視されだしている上水原水の浄化に適用できる可能性が大きいと考えられる。

本研究を遂行するにあたり、強力な御支援をいただいた日本原子力研究所 高崎研究所 研究部 武久正昭 部長に感謝いたします。また、御指導をいただいた照射施設課 鷲野正光 課長(前グループ・リーダー)および照射実験に御協力をいただいた照射施設課 担当各位に感謝いたします。

文 献

- 1) Spinks J. W. T. and Woods R. J. : "An Introduction to Radiation Chemistry", John Wiley & Sons, New York, p 93 (1964).
- 2) Ref. 1), p 242.
- 3) a) Anbar M. : "Fundamental Processes in Radiation Chemistry" ed. by Ausloos P., Interscience Publishers, New York, p 651 (1968).
b) Ref. 1), p 237.
- 4) Riesz P. and Hart E. J. : J. Phys. Chem., **63**, 858 (1954).
- 5) Gordon S., Hart E. J., Matheson M. S., Rabani J. and Thomas J. K. : J. Am. Chem. Soc., **85** 1375 (1963).
- 6) Behr D., Czapski G., Rabani J., Dorfman L. M. and Schwarz H. A. : J. Phys. Chem., **74**, 3209 (1970).
- 7) Ref. 1), p 254.
- 8) 太田, 片瀬 : 科学, **45**, 182 (1975).
- 9) 片瀬, 半谷 : 用水と廃水, **14**, 8 (1972).
- 10) 砂田 : 原子力工業, **19**, 40 (1973).
- 11) 手塚, 岡田, 為政 : Radioisotopes, **27**, 306 (1978).
- 12) 宮田, 新井, 作本, 鷺野 : Radioisotopes, **28**, 479 (1979).
- 13) Hochadel C. J. and Ghormley J. A. : J. Chem. Phys., **21**, 880 (1953).
- 14) Palmer J. K. and List D. M. : J. Agr. Food Chem., **21**, 903 (1973).
- 15) Ulrick S. : J. Chromatogr., **52**, 145 (1970).
- 16) Wilson R. L., Greenstock C. L., Adams G. W., Wageman R. and Dorfman L. M. : Int. J. Rad. Phys. and Chem., **3**, 211 (1971).
- 17) Hummel A. and Allen A. O. : Rad. Res., **17**, 302 (1962).
- 18) Waters W. A. 著, 岩村, 西田共訳, "有機化合物の酸化反応機構", 東京化学同人, p 45 (1967).
- 19) Smith J. R. L. and Norman R. O. C. : J. Chem. Soc., 2897 (1963).
- 20) Anbar M. and Hart E. J. : J. Phys. Chem., **69**, 973 (1965).
- 21) Dainton F. S. and Peterson D. B. : Proc. Roy. Soc. (London), **267 A**, 443 (1962).
- 22) Bielski B. H. J. and Allen A. O. : Int. J. Rad. Phys. and Chem., **1**, 153 (1969).
- 23) 林, 山本(昭), 山本(卓) : 高分子化学, **16**, 745 (1959).
- 24) Dyer J. R. : "Application of Absorption Spectroscopy of Organic Compounds", Prentice-Hall Inc., New Jersey (1965).
- 25) Sakumoto A. and Tsuchihashi G. : Bull Chem. Soc. Jpn., **34**, 663 (1961).
- 26) Adams G. E., Boag J. W., Curren J. and Michael B. D. : "Pulse Radiolysis", ed. by Ebert M., et al., Academic Press, New York, p 131, (1965).
- 27) Anbar M., Meyerstein D. and Neta P. : J. Phys. Chem., **70**, 2660 (1966).
- 28) Hart E. J. : J. Am. Chem. Soc., **73**, 68 (1951).
- 29) Draganić I. : J. Chim. Phys., **56**, 9, 16, 18 (1959).
- 30) 鈴木, 市原, 太宰, 御園 : 醗酵工学雑誌, **51**, 692 (1973).
- 31) 美坂 : 別冊化学工業, **18**(1), 223 (1974).
- 32) 佐藤, 作本, 鷺野 : 用水と廃水, **18**, 989 (1976).
- 33) 沢田 : 下水道試験方法, p 98 (1964).
- 34) Kraljic I. and Trumbore C. N. : J. Am. Chem. Soc., **87**, 2547 (1965).
- 35) Chambers K. W., Collinson E., Dainton F. S., Seddon W. A. and Wilkinson F. : Trans. Faraday Soc., **63**, 1699 (1967).
- 36) Thomas J. K. : Trans. Faraday Soc., **61**, 702 (1965).
- 37) 小方芳郎編 : "有機化合物の酸化と還元", 南江堂, p112 (1963).
- 38) Ref. 1), p 245.
- 39) Dyer J. R. 著, 柿沢訳, "有機化合物への吸収スペクトルの応用", 東京化学同人, p 12 (1968).
- 40) 砂田 : 原子力工業, **16**, 68 (1970).
- 41) 沢井(照), 下川, 三本, 大迫, 沢井(健) : Radioisotopes, **27**, 20 (1978).
- 42) Touhill C. J., Martin E. C., Fujihara M. P., Olesen D. E., Stein J. E. and Macdonell G. : J. Water Pollut. Control Fed., **41**, 44 (1969).
- 43) Steinberg M., Pruzansky J., Jefferson L. R. and Manowitz B. : BNL-11576 (1967).
- 44) Hashimoto S., Miyata T., Washino M. and Kawakami W. : Environ. Sci Technol., **13**, 71 (1979).
- 45) Suzuki N., Miyata T., Sakumoto A., Hashimoto S. and Kawakami W. : Int J. Appl. Rad. Isotopes, **29**, 103 (1978).
- 46) Hashimoto S., Miyata T. and Kawakami W. : Radiat. Phys. Chem., **16**, 59 (1980).
- 47) Trump J. G., Wright K. A., Merrill E. W., Sinsky A. J., Shak D. and Sommer S. : IAEA-SM 194/503, (1975).
- 48) Kawakami W., Hashimoto S., Nishimura K., Miyata T. and Suzuki N. : Environ. Sci. Tech., **12**, 189 (1978).
- 49) 井上 : 用水と廃水, **14**, 142 (1972).
- 50) 中野 : 科工, **48**, 336.
- 51) Ludzack F. J. and Ettinger M. B. : J. Water Pollut. Control Fed., **33**, 1173 (1960).
- 52) 井上 : 用水と廃水, **14**, 10 (1972).
- 53) 宮田, 新井, 作本, 鷺野 : 水処理技術, **21**, 33 (1980).
- 54) 作本, 鷺野, 佐藤 : 用水と廃水, **18**, 43 (1976).
- 55) Fleishman M. and Price R. H. : Environ. Sci. Tech., **1**, 537 (1967).
- 56) 日本化学会編 : "実験化学講座, **15** (下)", 丸善, p276 (1958).
- 57) Mathews R. W. and Sangster D. F. : J. Phys. Chem., **69**, 1938 (1965).
- 58) Adams G. E., Boag J. W. and Michael B. P. : Trans. Faraday Soc., **61**, 492 (1965).
- 59) Behzadi A., Borgwardt U., Henglein A., Schamberg E. and Schnabel W. : Ber. Bunsenges. Physik. Chem., **74**, 649 (1970).
- 60) 高橋, 難波, 小池, 小林 : "界面活性剤ハンドブック", 工学図書, p 36 (1974).
- 61) Charlesby A. : "Atomic Radiation and Polymers", Pergamon Press, p 434 (1960).
- 62) Berkowitch J., Charlesby A. and Desreux V. : J. Polymer Sci., **25**, 490 (1957).
- 63) Cragg L. H. and Manson J. A. : J. Polymer Sci., **9**, 265 (1952).
- 64) Weiss J. : Trans Faraday Soc., **31**, 668 (1935).
- 65) Kilpatrick M. L., Herrick C. C. and Kilpatrick M. : J. Am. Chem. Soc., **78**, 1784 (1956).
- 66) Barnard D., McSweeney G. P. and Smith J. F. : Tetra-

- hedron Letters, No. 14, pp 1-4 (1960).
- 67) Stein G. and Weiss J. : J. Chem. Soc., 3265 (1951).
- 68) 宮田, 新井, 鷺野 : 水処理技術, **21**, 129 (1980).
- 69) 日本化学会編 : “新実験化学講座 9, 分析化学 I”, 丸善, p 27 (1976).
- 70) 池畑 : “下水・廃水処理ガイドブック”, 環境技術研究会, p 111 (1974).
- 71) Bailey P.S. : Chem. Rev., **58**, 925 (1958).
- 72) Ward J. F. and Kuo I. : Radiation Chemistry, Adv. in Chem. Series No. 81, ed by Gould R. F., Amer. Chem. Soc., p 368 (1968).
- 73) 用水廃水便覧編集委員会編 : “用水廃水便覧”, 丸善, p38 (1973).
- 74) 洞沢 : “排水の物理化学的処理”, 産業用水調査会, (1976).
- 75) Henglein A., Schnabel W. and Wendenburg J. 著, 相馬, 林, 柏原, 片山, 吉田共訳, “基礎放射線化学, 一演習と実験一”, 化学同人, p 128 (1972).
- 76) Cleland M. R. : Presented at European Society of Nuclear Methods in Agriculture, Munich (1976).
- 77) 川上, 橋本, 宮田, 作本, 徳永*, 千明*, 鷺野 : JAERI-M 7994 (1978).
- 78) Ballantine D. S. : IAEA-SM-194/501, p 309.