

# オゾン/真空紫外線処理におよぼす 処理対象水質の影響

越後信哉<sup>1</sup>・小坂浩司<sup>2</sup>・山田春美<sup>3</sup>・松井三郎<sup>4</sup>・宍田健一<sup>5</sup>

<sup>1</sup>工修 京都大学(現在・イリノイ大学大学院環境工学専攻博士課程/  
1101 W. Peabody Dr., Urbana, IL 61801, USA)

<sup>2</sup>京都大学大学院工学研究科環境地球工学専攻修士課程 (〒520-0811 大津市由美浜1-2)

<sup>3</sup>工博 京都大学大学院助手 工学研究科附属環境質制御研究センター (〒520-0811 大津市由美浜1-2)

<sup>4</sup>Ph. D 京都大学大学院教授 工学研究科附属環境質制御研究センター (〒520-0811 大津市由美浜1-2)

<sup>5</sup>工修 株式会社タクマ 水処理技術部 (〒660-0806 尼崎市金楽寺町2-2-33)

オゾン/真空紫外線処理の特性について、標的物質の初期濃度およびヒドロキシラジカル (HO $\cdot$ ) との反応性、および共存物質 (重炭酸イオン, 硝酸イオン, フミン酸) の影響に注目して検討した。標的物質には3種の低級カルボン酸イオンおよび2種の有機塩素化合物を用いた。本研究により得られた重要な知見は以下の3点にまとめられる。(1) 標的物質初期濃度の影響は標的物質の分解生成物を含めたHO $\cdot$ に関する競合の結果であり、酸化の進んだHO $\cdot$ との反応性の低い物質は反応次数が他の物質に比して大きい。(2) フミン酸と重炭酸イオンのラジカル捕捉剤としての影響は炭素基準では、前者の方が大きい。(3) VUV単独処理における硝酸イオン存在下での亜硝酸イオンの生成はオゾンの併用により抑制される。

**Key Words:** ozone vacuum/ ultraviolet process, hydroxyl radical, nitrate ion, carboxylate ion, humic acid, reaction rate constant

## 1. 結論

人口の都市への過剰集中、および「使い捨て社会」という言葉に象徴される大量生産・大量消費・大量廃棄型の社会経済活動形態<sup>1)</sup>は淡水分布の偏りに起因する水不足に拍車をかけ、また水源はこのような社会経済活動由来の化学物質による汚染によって質的にもより限定される。今後は生活様式の改善とともに、より有効な水処理技術あるいは水の再生技術を開発、適正配置していくことが水の量的・質的安定供給という観点から重要な課題である。促進酸化処理 (AOPs, Advanced Oxidation Processes) はそのような技術として期待の持たれているものの一つである。

促進酸化処理は、O $_3$ 、紫外線、H $_2$ O $_2$ 、超音波、電子ビーム等の組み合わせにより高い酸化力を持つヒドロキシラジカル (HO $\cdot$ 、酸化還元電位 2.85 V)<sup>2)</sup> を生成し水中の有機物を酸化・分解する物理化学的水処理方法の総称と定義される<sup>3),4)</sup>。本処理法は国外では既にトリアジン系農薬等の難分解性有機物の分解を目的として浄水プロセスに導入されており微量汚染制御の手段として大きな期待が持たれている<sup>5)</sup>。また、国内でも良質の水道水源の確保が困難であるということも反映して微量汚染制御および排水の再生処理を目的として本処理に関する

様々な実験・検討がおこなわれている<sup>6)</sup>。

現在までのところ、促進酸化処理という、HO $\cdot$ を中心とする多種の活性酸素種が関与する複雑な化学反応系が、標的物質種およびその濃度さらには共存物質 (あるいはその濃度) の差異によっていかなる影響を受けるかという点に関する定量的検討例は少ない。そこで本研究では促進酸化処理のうちオゾンと紫外線の組み合わせの一つであるオゾン/真空紫外線処理 (ozone/vacuum ultraviolet process, O $_3$ /VUV) の処理特性に関する知見を深めるべく、以下の3点について実験的検討をおこなった。

なお、O $_3$ /VUV処理において用いられる低圧水銀ランプは254および185 nmという2種類の主波長をもつ。このため本処理方法には (a) O $_3$ の波長254 nmの紫外線による分解にともなうHO $\cdot$ 生成および (b) 波長185 nmの紫外線による水分子の分解にともなうHO $\cdot$ 生成という2つのHO $\cdot$ 生成経路が存在する<sup>7)</sup>。

(1) 標的物質種および濃度の影響: HO $\cdot$ の反応性の異なる3種の低級カルボン酸イオン (酢酸イオン, シュウ酸イオンおよびマロン酸イオン) についてその分解速度におよぼす初期濃度の影響を検討した。これら3物質のHO $\cdot$ の反応速度定数はそれぞれ  $8.5 \times 10^7$ ,  $7.7 \times 10^6$  および  $3.0 \times 10^8$  M $^{-1} \cdot s^{-1}$  である<sup>8)</sup>。標的物質濃度範囲は処理対象水のTOCが数mg $\cdot$ L $^{-1}$

から数十 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ の範囲であると想定し0.05–0.50 mMとした。標的物質の選定にあたっては以下の(a)–(c)の3点を考慮した。(a)本実験は有機物が $\text{HO}\cdot$ により酸化・分解されていく過程の速度論に注目したものであり、標的物質は $\text{O}_3$ との直接反応性が十分に低い必要があること。(b)標的物質は実際の処理対象水の促進酸化処理によるTOCの除去において律速となると考えられる物質、すなわち $\text{HO}\cdot$ との反応速度定数が比較的小さく、また高分子有機物の酸化分解副生成物として実際の処理水中に存在しうる一般的な物質であること。(c)各標的物質間に $\text{HO}\cdot$ との反応速度定数について差があること。

なお、この検討項目に関しては代表的な促進酸化処理の一つであるオゾン/過酸化水素処理(ozone/hydrogen peroxide process,  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ )についても同様の実験をおこない、 $\text{O}_3/\text{VUV}$ 処理との比較検討をおこなった。

(2) 共存物質の影響の比較： $\text{O}_3/\text{VUV}$ 処理の反応阻害物質として知られている重炭酸イオン<sup>9</sup>および硝酸イオン<sup>9</sup>の影響について上記のカルボン酸イオンを処理対象水中に $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上のオーダーに含まれるTOC成分のモデル物質としてと考え、それら標的物質としてそれぞれの影響の定量的な把握とその比較を試みた。重炭酸イオンおよび硝酸イオンの濃度範囲は環境水や実排水中の濃度を参考に設定した。

また、有機塩素化合物等の微量汚染物質もカルボン酸イオン等のTOCの除去において律速となると考えられる物質同様、共存物質の影響を受けると考えられる。微量汚染物質の場合には共存する有機物(天然由来のものを含む)の影響も考慮する必要があると考えられるため、本実験では1,1,2-トリクロロエタン(1,1,2-trichloroethane, TCA)およびトリクロロエチレン(trichloroethylene, TCE)を標的物質( $\text{HO}\cdot$ の反応速度定数はそれぞれ $1.3\times 10^9$ および $4.0\times 10^9\text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )<sup>9, 10</sup>として、上記2種の共存イオンに加えてフミン酸の影響<sup>9</sup>について比較検討をおこなった。なお、これら2種の有機塩素化合物の初期濃度については、TCEの排出基準のおよそ2倍にあたる0.005 mMに固定して実験をおこなった。フミン酸濃度は一般的な下水処理水のTOCを考慮して設定した。

(3)  $\text{O}_3/\text{VUV}$ 処理およびVUV単独処理における亜硝酸イオン生成特性：硝酸イオンは真空紫外線(波長200 nm以下の紫外線)により亜硝酸イオンに還元されることが知られている<sup>9, 11, 12</sup>。そこで、各種条件下における亜硝酸イオン生成量について定量的把握を試みた。

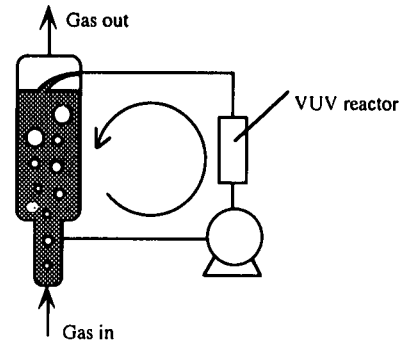


Fig. 1 Schematic diagram of the  $\text{O}_3/\text{VUV}$  reactor.

## 2. 実験方法

### (1) 実験装置

Fig. 1に実験に用いた半回分式実験装置を示す。紫外線ランプは低圧水銀灯(AY-20, 日本フォトサイエンス)を用いた。ランプへの入力電力は11 wとした。なお、この紫外線ランプのエネルギー変換効率は約30%である<sup>12</sup>。 $\text{O}_3$ ガスは高純度酸素を原料にオゾナイザー(OS-1, 三菱電機)により発生させ反応器下方より連続的に送入した。特に断りのない場合、送入 $\text{O}_3$ ガス濃度は0.375 mM ( $18.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )、送入ガス流量は $0.10\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ とした。また試料容量は1.8 Lとした。したがって $\text{O}_3$ 注入率は $0.21\text{ mM}\cdot\text{min}^{-1}$  ( $1.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ )となる。

また、試料容量は1.8 Lとし、ロータリーポンプにより流量 $3.3\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ で $\text{O}_3$ ガスと向流接触するように循環させた。実験に用いた試料水は0.5 mMリン酸緩衝液(pH7.5)に所定の濃度となるように標的物質保存水溶液(50 mM)を添加することにより調製した。リン酸緩衝液の調製には、水道水を超純水製造装置(CPW-200, ADVANTEC)により精製した水を用いた。また必要に応じて $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ および $\text{NaOH}$ 水溶液を添加しpHの微調整(pH7.5)をおこなった。実験室温および試料水温は $20\pm 2^\circ\text{C}$ とした。なお、 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 処理に関する実験においては $\text{H}_2\text{O}_2$ は試料水を反応装置に導入する直前に添加し、反応開始以後は添加をおこなわなかった。この際の $\text{H}_2\text{O}_2$ 添加量は $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 処理に関する実験を通じて、全て0.11 mM ( $3.74\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )とした。この値は予備実験において決定した各標的物質初期濃度に対する最適値<sup>13</sup>のうち平均的な値である。

### (2) 試料

3種のカルボン酸イオンについてはそれぞれのナトリウム塩(いずれも和光純薬)を50 mM水溶液として調製し保存液として冷暗所に保存した。TCEお

よびTCAについては実験直前に原液（和光純薬）から0.02 mM水溶液を作成し、これをリン酸緩衝液で希釈し試料水とした。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>水溶液は市販の約30%水溶液（和光純薬）を実験日ごとに希釈・調製した。共存物質としての重碳酸イオンおよび硝酸イオンについてはそれぞれのナトリウム塩（和光純薬）を0.4 Mに実験日ごとに調製した。フミン酸保存液は市販フミン酸（Aldrich）をTOCとして40000 mg/Lとなるように調製した後に冷暗所に保存した。また調製に先だつて1000xgにて30分間遠心分離をおこない不溶性成分を分離除去した。

### (3)分析方法

マロン酸イオン、シュウ酸イオン、硝酸イオンおよび亜硝酸イオン濃度の測定にはイオンクロマトグラフ（QIC, Dionex）を用いた。酢酸イオンの測定にはイオンクロマトグラフ（2010i, Dionex）を用いた。TCEおよびTCAの測定はn-ヘキサンによる液液抽出の後、GC-ECD（GC-4CM, 島津製作所）により測定をおこなった。イオンクロマトグラフおよびイオンクロマトグラフの分析条件をTable 1-3に示す。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度はネオプロリンと銅を用いる吸光度法により測定した<sup>10</sup>。TOC, ICの測定はTOC計（TOC-5000（高感度触媒）, 島津製作所）を用いた。気中O<sub>3</sub>濃度はガスを一定量5%ヨウ化カリウム水溶液に捕集の後、ヨウ素滴定法により測定した。

## 3. 実験結果および考察

### (1)各種標的物質の分解に対する標的物質初期濃度の影響

Fig. 2にO<sub>3</sub>/VUV処理におけるシュウ酸イオン、マロン酸イオンおよび酢酸イオンの分解の半減期を示す。初期濃度0.05 - 0.50 mMの範囲では半減期の大小関係は標的物質とHO・との反応速度定数との大小関係と一致した。

また、半減期を用いて算出した各標的物質の見かけの反応次数（1からFig. 2の各回帰直線の傾きを引いた値）は、シュウ酸イオン、マロン酸イオンおよび酢酸イオンに対してそれぞれ0.55, 0.24, 0.10であり、シュウ酸イオンの反応次数が他の2種に比して大きいという結果を得た。また、O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>処理に関する実験においても同様の傾向が得られた。この理由として標的物質と他の化学種のHO・の競合が考えられる。すなわち、HO・との反応性の低い標的物質は、特に初期濃度が低い場合にはHO・の反応に関して試料水中の重碳酸イオンや副生成物としてのH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>と競合するため生成した

**Table 1** Ion chromatographic conditions for the determination of malonate, oxalate, nitrate, and nitrite ion concentrations.

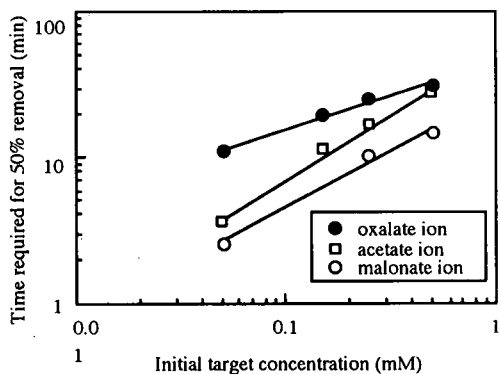
Instrument	Dionex QIC
Column	ASA4 Separatory column AGA4 Guard column
Regenerant	0.025 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Separatory eluent	1.8 mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /1.8 mM NaHCO <sub>3</sub>
Sample size	50 μL
Flow rate	1 mL·min <sup>-1</sup>

**Table 2** Ion chromatographic conditions for the determination of acetate ion concentration.

Instrument	Dionex 2010i
Column	ASA9 Separatory column AGA9 Guard column
Regenerant	0.050 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Separatory eluent	3.5 mM H <sub>2</sub> BO <sub>3</sub> /1.75 mM NaOH
Sample size	100 μL
Flow rate	1 mL·min <sup>-1</sup>

**Table 3** Gas chromatographic conditions for the determination of TCA and TCE concentrations.

Instrument	Shimadzu GC-4CM
Column	2% OV17, 80/100 mesh
Length	2 m
Column temp.	70 °C
Sample size	1 μL
Detector	Shimadzu ECD Splitless injection
Injection temp.	180 °C
Detector temp.	180 °C
Carrier gas	N <sub>2</sub> : 23 mL·min <sup>-1</sup>



**Fig. 2** Effect of initial target concentrations during the O<sub>3</sub>/VUV process.

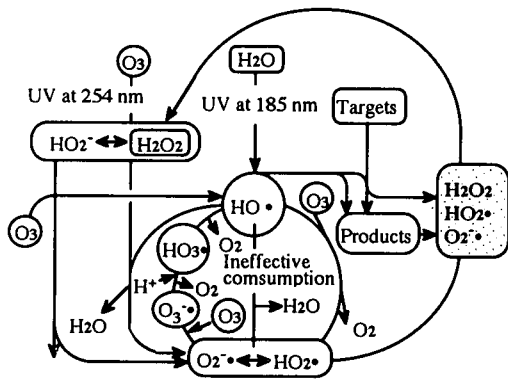


Fig. 3 Conceptual diagram of the interactions between active oxygen species in the O<sub>3</sub>/VUV process. The formation characteristics of radical species as by-products (shaded) of the decomposition of targets affects the concentration of HO•.

HO•が標的物質の分解に消費される率が低い、標的物質濃度の増加に対応して、その率が増加するため半減期に対する標的物質の影響が現れにくく、反応次数が高いものと考えられる。一方、HO•との反応性が比較的高い標的物質の場合、低濃度であってもHO•がその分解に有効に利用される率が高いため、標的物質濃度が増加してもHO•が有効に利用される率の増加は小さく、その結果、シュウ酸イオンの場合に比して半減期に対する影響が大きく、反応次数が小さいと考えられる。また、これらの結果はSBHモデル<sup>15</sup>を応用した数値解析の予測結果とも一致する<sup>16</sup>。なお、標的物質の真空紫外線の吸光特性の差違も本実験で得られた傾向の一因となりうるが、標的物質の真空紫外線の吸光特性の差違が影響を及ぼさないO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>処理においても同様の傾向が得られており、主たる原因はHO•に関する競合の程度差違とするのが妥当と考えられる。

次に酢酸イオンとマロン酸イオンの反応次数を比較すると上記の議論に反してHO•との反応速度定数の小さい酢酸イオンの反応次数の方がやや小さい。これは、マロン酸イオンと酢酸イオンの差(約3.5倍)はシュウ酸イオンのそれらとの差ほど(10倍以上)大きくないため他の因子が強く影響したためと考えられる。その因子の一つとして考えられるのが分解生成物の反応性の相違である。各種カルボン酸類の分解経路は現在のところ断片的にしか解明されていないが、HO•による最初の反応(多くの場合は水素引き抜き反応と考えられる)の後、酸素分子の付加を経て安定な中間体とスーパーオキシドアニオン(O<sub>2</sub>•<sup>-</sup>)、パーオキシドラジカル(HO<sub>2</sub>•)およびH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>など各種の活性酸素種が生成し、これらがHO•濃度に影響をおよぼすと考えられる(Fig. 3参照)。

そこで、これらの活性酸素種のうち定量が容易な

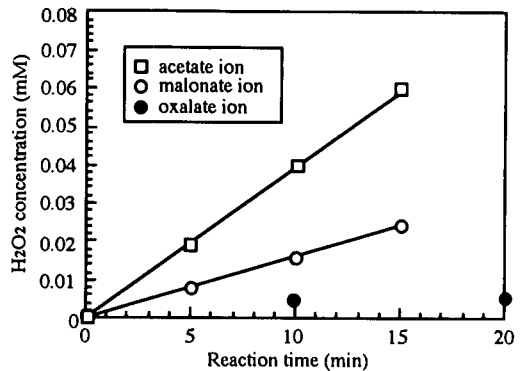


Fig. 4 Time course of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration during the O<sub>3</sub>/VUV process. Initial target concentration: 0.05 mM.

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>に注目して、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の濃度経時変化の相違について検討をおこなった。その結果、Fig. 4に示すように標的物質初期濃度0.05 mMの試料水の10分間の処理に対して酢酸イオンの場合0.040 mM、マロン酸イオンの場合0.016 mMのH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が生成しその濃度に2.5倍の差があることが明らかとなった。この結果は反応次数の大小関係を直接説明するものではないが、標的物質濃度が高い場合には特に標的物質の分解特性(すなわち反応副生成物)によって反応系内の活性酸素種の濃度が大きく左右されることを示唆しているものと考えられる。

本実験の結果からO<sub>3</sub>/VUV処理において標的物質初期濃度が低い場合には、特にシュウ酸イオンなどのHO•との反応性の低い分子の分解に利用されるHO•の率が著しく低いこと、また標的物質濃度が高い場合には分解生成物が反応系内の各種活性酸素種の濃度に影響を与え最終的にはHO•濃度に影響をおよぼすことが示唆された。したがって、組成が等しいが濃度が異なる処理対象水を処理した場合、対象水の吸光度等の光化学特性にも依存するが、その処理水の組成(比)は異なるものとなる可能性があるといえる。

## (2) 共存物質の影響

### a) 重炭酸イオンの影響

Fig. 5にマロン酸イオン、シュウ酸イオンおよび酢酸イオンの半減期に対する重炭酸イオン濃度の影響を示す。マロン酸イオンおよび酢酸イオンについては、半減期は重炭酸イオン濃度の増加にともないほぼ一次的に増加した。一方、シュウ酸イオンについては半減期は上に凸の曲線となった。

この結果について完全混合槽に関する微分方程式を用いて説明を試みる。酢酸イオンとマロン酸イオンの場合、これら2物質のHO•の反応速度定数は

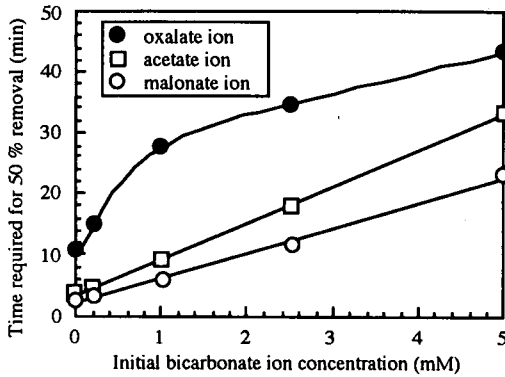


Fig. 5 Effect of bicarbonate ion concentration on the O<sub>3</sub>/VUV process.  
Initial target concentration: 0.05 mM.

シュウ酸イオンのそれに比べて大きく、HO $\cdot$ が重炭酸イオンによって無効消費される条件下においても波長185 nmの紫外線による直接分解の寄与を無視でき、標的物質の酸化・分解はHO $\cdot$ のみによるとする。この場合、重炭酸イオン共存下のある瞬間のHO $\cdot$ 濃度に対して有機物の分解に有効に利用されるHO $\cdot$ の率は標的物質とHO $\cdot$ との反応速度定数  $k_1(\text{M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$ 、重炭酸イオンとHO $\cdot$ との反応速度定数  $k_2(\text{M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$ 、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>など(重炭酸イオンによる捕捉を除く)によるHO $\cdot$ 捕捉を表す項  $Sc(\text{s}^{-1})$  および標的物質濃度  $C(\text{M})$ を用いて

$$\frac{k_1 C}{k_1 C + k_2 [\text{HCO}_3^-] + Sc} \quad (1)$$

とかける。いま、 $Sc$ についてはH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の寄与が主とすると、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>とHO $\cdot$ との反応速度定数は、 $2.7 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ であり<sup>7)</sup>、標的物質初期濃度0.05 mMの処理におけるH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度は最大0.025 mMであったことから、 $Sc$ は675  $\text{s}^{-1}$ 以下と推定できる。一方、重炭酸イオン濃度が1.0 mMの場合、分母第2項の  $k_2[\text{HCO}_3^-]$ は15000  $\text{s}^{-1}$ であり<sup>8)</sup>、 $Sc$ はこの5%以下となる。そこで  $Sc$ を無視し、 $C$ に関する微分方程式は定数  $k'$  (重炭酸イオンが存在しない場合の反応速度定数) および  $n'$  (重炭酸イオンの影響を除外した反応次数)を用いて次のように表現できると考える。

$$\frac{dC}{dt} = - \frac{k' k_1 C}{k_1 C + k_2 [\text{HCO}_3^-]} C^{n'} \quad (2)$$

これを解くと半減期  $t_{1/2}$ は

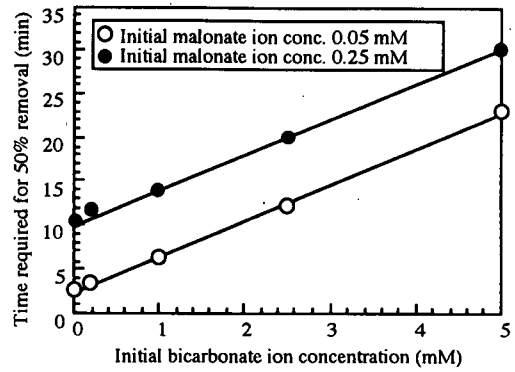


Fig. 6 Effect of bicarbonate ion concentration on the decomposition of malonate ion at different initial concentrations during the O<sub>3</sub>/VUV process.

$$t_{1/2} = \frac{1}{k'(1-n')} (1-2^{n'-1}) C_0^{1-n'} - \frac{k_2 [\text{HCO}_3^-]}{k' k_2 n} (1-2^n) C_0^{-n} \quad (3)$$

となり、重炭酸イオン濃度の1次式となる。ここで  $C_0(\text{M})$ は標的物質初期濃度である。マロン酸イオンおよび酢酸イオンに関する実験結果はこの傾向を反映したものであると考えられる。またシュウ酸イオンの半減期曲線が直線とならない理由としては、シュウ酸イオンが上記2物質よりもHO $\cdot$ との反応性が低く、特にHO $\cdot$ が重炭酸イオンにより無効消費されてしまうような条件下では紫外線による直接分解や他の活性酸素種あるいは有機ラジカル類との反応といったHO $\cdot$ が直接関与しない分解経路の寄与が無視できないことが考えられる。

次にFig. 6に重炭酸イオン初期濃度がマロン酸イオンの半減期におよぼす影響を異なる標的物質初期濃度について比較した結果を示す。初期濃度が0.25 mMの場合においても半減期は、0.05 mMの場合と同様に重炭酸イオンの増加にともなって一次的に増大した。また線形回帰した直線の傾きは標的物質初期濃度0.05 mMの場合で4.10  $\text{min}\cdot\text{mM}^{-1}$ 、0.25 mMの場合で3.88  $\text{min}\cdot\text{mM}^{-1}$ となり、標的物質初期濃度による影響は小さいと考えられた。これは、式(3)における重炭酸イオンの影響を除外した反応次数は3(1)で求めた反応次数と同程度(0.24程度)であり、初期濃度  $C_0$ による影響が小さいという予測とも一致する。

#### b) 硝酸イオンの影響

Fig. 7にマロン酸イオンとシュウ酸イオンの分解の半減期に対する硝酸イオン初期濃度の影響を示す。重炭酸イオンの影響とは異なり、両物質に関して半減期は硝酸イオン初期濃度が0.0 mMから1.0 mMへ増加すると急激に増大し、その後は緩やかに大きくなるという傾向が観察された。硝酸イオンの標的

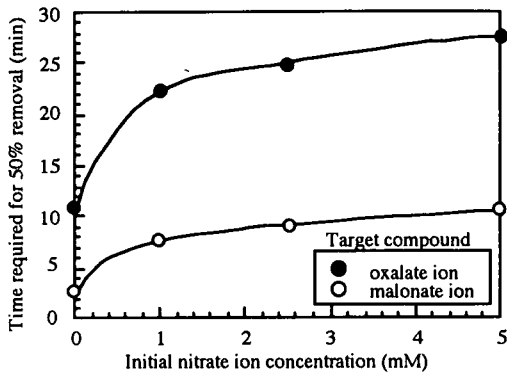


Fig. 7 Effect of nitrate ion concentration on the decomposition of oxalate and malonate ions. Initial target concentration: 0.05 mM.

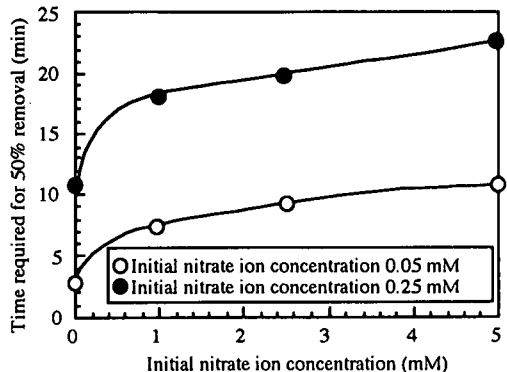


Fig. 8 Effect of nitrate ion concentration on the decomposition of malonate ion at different initial concentrations during the O<sub>3</sub>/VUV process.

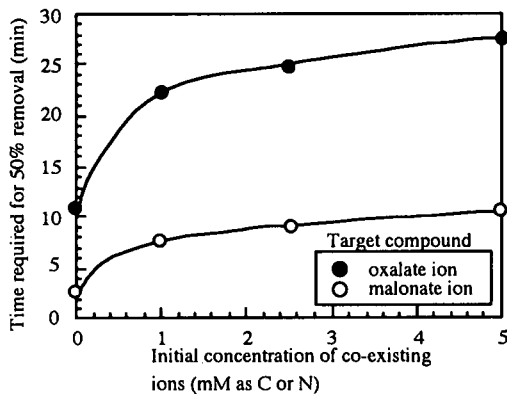


Fig. 9 Comparison of the effects of co-existing ions on the decomposition of malonate ion during the O<sub>3</sub>/VUV processes. Initial TCA concentration: 0.005 mM.

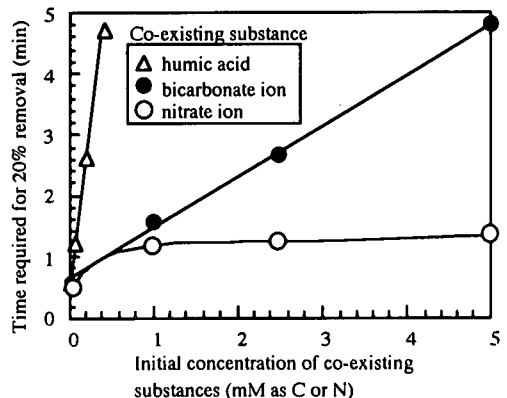


Fig. 10 Comparison of the effects of co-existing ions on the decomposition of TCA during the O<sub>3</sub>/VUV processes. Initial TCA concentration: 0.005 mM.

物質分解の妨害機構の詳細は現在のところ未解明であるが、200 nm付近におけるモル吸光係数が大きいこと、および硝酸イオン自体のHO・との反応性は低いことから<sup>9), 10)</sup>、硝酸イオンによる波長185 nmの紫外線の吸収による紫外線の無効消費およびこの硝酸イオンによる紫外線吸収にともなって生成する各種のラジカル種とHO・との反応によるHO・の無効消費がこの原因として考えられる。また、初期濃度0.25 mMの場合にも、半減期曲線は同様に上に凸の曲線となり、この場合も重炭酸イオンとは異なる影響を受けていることがわかった (Fig. 8)。

### c) 共存物質の影響の比較

Fig. 9にマロン酸イオンの分解に対する重炭酸イオンと硝酸イオンの影響を比較した結果を示す。共存物質濃度1.0 mMの場合には硝酸イオンの妨害効果の方が重炭酸イオンの妨害効果よりも大きかったが5.0 mMの場合にはこの大小関係は逆転した。

一方シュウ酸イオンに対しては硝酸イオンと重炭酸イオンの妨害効果の逆転は認められなかった。これはシュウ酸イオンはHO・の反応性が低いため、重炭酸イオン濃度が低い領域でも重炭酸イオンの共存により標的物質分解に利用されるHO・の割合が著しく低下するためと考えられる。以上より、硝酸イオンと重炭酸イオンによる妨害影響の大小関係は、標的物質のHO・の反応性に依存し、特に標的物質濃度が高く、かつそのHO・との反応性が高い場合にはFig. 9に示したような妨害影響の逆転現象が起こることが推測された。

次に、Fig. 10にフミン酸、重炭酸イオンおよび硝酸イオンがTCAの分解におよぼす影響を示す。フミン酸濃度の影響と重炭酸イオンの影響を炭素量を基準にとり比較するとフミン酸濃度の影響の方が重炭酸イオンの影響よりも大きいことがわかる。これは、フミン酸は分子内にC-H結合をもつ有機物であり、そのHO・との反応速度定数が重炭酸イオンのそ

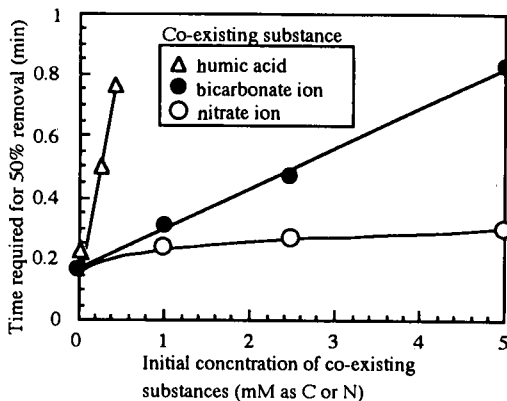


Fig. 11 Comparison of the effects of co-existing ions on the decomposition of TCE during the O<sub>3</sub>/VUV processes. Initial TCE concentration: 0.005 mM.

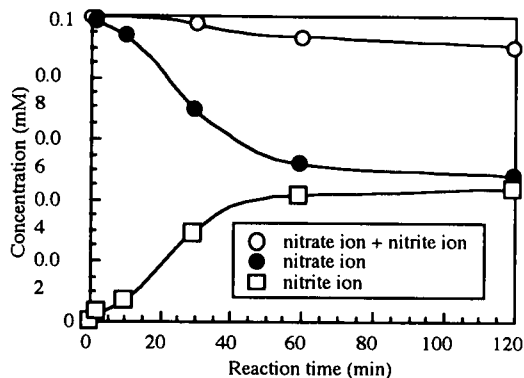


Fig. 12 Conversion of nitrate ion into nitrite ion during VUV radiation alone. Initial nitrate ion concentration: 0.1 mM, 1.0 mM phosphate buffer (pH7.5), without aeration.

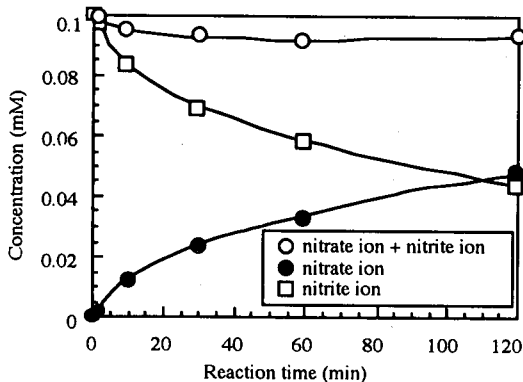


Fig. 13 Conversion of nitrite ion into nitrate ion during VUV radiation alone. Initial nitrate ion concentration: 0.1 mM, 1.0 mM phosphate buffer (pH7.5), without aeration.

Table 4 Conversion of nitrate ion into nitrite ion during the O<sub>3</sub>/VUV process and VUV radiation alone.

O <sub>3</sub> dose (μM·min <sup>-1</sup> )	Co-existing substance	Conversion percentage into nitrite ion
Without aeration	-	43%
Without aeration	ethanol: 1.0 mM	60%
O <sub>2</sub> bubbling	-	24%
2.0	-	2.0%
11.3	-	0.0%
10.0	ethanol: 1.0 mM	0.0%

Initial nitrate ion concentration: 0.1 mM, 1.0 mM phosphate buffer (pH7.7), Reaction time: 60 min.

れよりも大きいことを反映した結果と考えられる。TCAの20%除去に必要な時間はほぼ線形に増加し、その傾きは重炭酸イオンで0.835 min·mM<sup>-1</sup>、フミン酸で10.2 min·mM<sup>-1</sup>となった。また、硝酸イオンの影響はフミン酸や重炭酸イオンの影響よりも小さかった。なお、この傾向は標的物質をTCEとした場合でも同様であった (Fig. 11)。

この結果から、O<sub>3</sub>/VUV処理を微量汚染物質の制御手段として位置づけた場合、炭素量基準で考えると、フミン酸に代表される天然有機物の方が従来促進酸化処理の主たる妨害物質とされてきた重炭酸イオンよりも影響が大きいといえる。ただし、フミン酸は処理の進行にともなって酸化され、その分解生成物のHO·との反応性は徐々に低下するため、処理時間の延長にともなって標的物質分解におよぼす妨害影響は徐々に小さくなると考えられる。

### (3)硝酸イオン水溶液に対するO<sub>3</sub>/VUV処理およびVUV単独処理による亜硝酸イオン生成量に関する検討

Fig. 12に0.1 mMの硝酸ナトリウム水溶液をVUV単独処理した場合の硝酸イオン濃度および亜硝酸イオン濃度の経時変化を示す。120分間の処理で約50%が亜硝酸イオンに転換し、約40%が硝酸イオンとして残存した。アンモニウムイオンは検出されなかった。また、0.1 mMの亜硝酸ナトリウム水溶液をVUV単独処理した場合、120分間の処理で約36%が硝酸イオンに転換し、約50%程度が亜硝酸イオンとして残存した (Fig. 13)。上記の結果より、VUV単独処理においては硝酸イオンを亜硝酸イオンに還元する反応経路と亜硝酸イオンを硝酸イオンに酸化する経路が存在することがわかる。前者の経路はVUV照射による水分子の分解にともなって生成する水素原子によるものであり、後者の経路はHO·に

よる酸化であると考えられる。したがって、HO $\cdot$ と反応する共存有機物は亜硝酸イオンの生成量に影響を与えると考えられる。そこで各種の条件下で亜硝酸イオンの生成状況を検討した。その結果をTable 4に示す。VUV単独処理の場合、HO $\cdot$ 捕捉剤であるエタノール共存下では亜硝酸イオンの比率が増大した。これはHO $\cdot$ がエタノールに補足され、亜硝酸イオンの酸化速度が低下したためと考えられる。逆に酸素ガスでばっ気した場合には、亜硝酸イオンの濃度が60分間の反応で転換率が20%程度に減少した。これは硝酸の還元反応の主体である水素原子と溶存酸素との反応速度が速いため、溶存酸素と優先的に反応し、亜硝酸イオンへの還元率が低下したものと考えられる。またO $_3$ ガスを送入した場合、注入率2.0  $\mu\text{M}\cdot\text{min}^{-1}$ という低濃度においても60分の反応時間を通じて、亜硝酸イオンへの転換率は2%以下に抑制された。またO $_3$ 注入率10.0  $\mu\text{M}\cdot\text{min}^{-1}$ の場合には、HO $\cdot$ の捕捉剤として機能するエタノールが共存しても、60分間を通じて、亜硝酸イオンの生成は認められなかった。これは、O $_3$ /VUV処理においては亜硝酸イオンが生成した場合にも、HO $\cdot$ の捕捉剤となる有機物の存在にもかかわらず、O $_3$ との直接反応によって速やかに酸化され、その結果として、亜硝酸イオンの生成が抑制されているためと推察された。

以上の結果より、VUV単独処理は硝酸イオンを含む処理対象水に対しては無視できない量の亜硝酸イオンを生成するため、健康影響の観点からこのような処理対象水に関しては不適当な処理法といわざるを得ない。一方、O $_3$ /VUV処理においては有機物共存下でも亜硝酸イオンの生成は抑制されることが明らかとなった。したがって、硝酸イオンを含む処理対象水に対しては、VUV単独処理よりもO $_3$ /VUV処理を適用することが望ましいといえる。また、VUV単独処理は装置構造が単純で有機物の分解には非常に有効とされているが、波長185 nmの紫外線は、無視できない量が硝酸イオンにより直接吸収されるため有機物の分解速度の観点からも硝酸イオンを含む処理対象水にVUV単独処理を用いる利点は少ないといえる。

#### 4. 結論

本研究ではO $_3$ /VUV処理が、標的物質種およびその濃度、さらには共存物質の差異にいかなる応答を示すのかを検討し、その処理特性に関する知見を深めることを目的とし実験的検討をおこなった。以下に本研究により得られた知見を示す。

(1) 標的物質初期濃度の影響は、標的物質の分解

生成物を含めたHO $\cdot$ の競合の結果が反映されるものである。特にシュウ酸イオンのような酸化反応の進行にともなって生成する酸化の進んだHO $\cdot$ の反応性の低い物質は反応次数が他の物質に比して大きいと考えられた。

(2) 重炭酸イオンと硝酸イオンの影響をHO $\cdot$ の反応性について一般的な有機化合物に近いマロン酸イオンの半減期に関して比較すると、重炭酸イオン初期濃度に対する半減期曲線は直線となったが、硝酸イオンに対するそれは上に凸の曲線となる。また、フミン酸と重炭酸イオンのTCAおよびTCEの分解に対する影響を炭素基準で比較するとフミン酸の影響の方が大きい。

(3) 硝酸イオン存在下でVUV単独処理をおこなうと、その初期濃度に対して無視できない比率の亜硝酸イオンが生成するが、O $_3$ を併用した場合、O $_3$ 濃度が比較的低濃度であっても、有機物の共存下においてもその生成を抑制することが可能である。

なお、上記の知見のうち(1)は、標的物質の分解生成物自体が標的物質分解の速度論に少なからず関与することを示唆するものであり、現在のところ未解明である促進酸化処理の化学反応系における有機物分解機構の詳細を明らかにすることが工学的にも重要な課題であるといえる。さらに、各有機物に対して反応次数が異なるということは、複数の有機物を含有する実際の処理対象水においては、その濃度によって(組成が等しい場合でも)その競合の程度が異なり、結果として処理水の組成が異なると考えられる。今後はこのことを踏まえ、促進酸化処理水に関するマクロ水質指標の解釈あるいは開発について検討を進めていく必要がある。

#### 参考文献

- 1) 環境庁編：環境基本計画，1994，10.
- 2) 宗宮功編著：オゾン利用の水処理技術，公害技術同友会，1989，8.
- 3) Rice, R. G.: Ozone - Advanced Oxidation Processes - Current Commercial Realities, *Proc. Applications and Optimization of Ozone for Portable Water Treatment*, 73-84, 1995.
- 4) Glaze, W. H., Kang, J. W. and Chapin, D. H.: The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation, *Ozone Sci. & Eng.* 9, 335-352, 1987.
- 5) Masten, S. J., Galbraith, M. J. and Davies, S. H. D.: Oxidation of Trichlorobenzene Using Advanced Oxidation Processes, *Proc. of the 11th World Congress of International Ozone Association*, S-20-35 - S-20-50, 1993.



- 6) (財) エンジニアリング振興協会編: 平成7年度排水の再生利用のための高度水処理技術の開発実証試験報告書, 1996.
- 7) 山田春美, 越後信哉, 松井三郎: オゾン/真空紫外線処理とオゾン過酸化水素処理の特性比較, *PPM*, (12), 16-22, 1996.
- 8) Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Hwlman, W. P. and Ross, A. B.: Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals (OH/O) in Aqueous Solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 17 (2), 513-886, 1988.
- 9) Echigo, S., Yamada, H., Matsui, S., Kawanishi, S. and Shishida, K.: Comparison Among O<sub>3</sub>/VUV, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, VUV and O<sub>3</sub> Processes for the Decomposition of Organophosphoric Acid Triesters, *Wat. Sci. Tech.*, 34 (9), 81-88, 1996.
- 10) Haag, W. R. and Yao C. C. D.: Rate Constants for Reaction of Hydroxyl Radicals with Several Drinking Water Contaminants, *Environ. Sci. Technol.*, 26, 1005-1013, 1992.
- 11) Gonzalez, M. C. and Braun, A. M.: Vacuum UV Photolysis of Aqueous Solutions of Nitrate. Effect of Organic Matter I. Phenol, *J. Photochem. Photobio. A: Chemistry*, 93, 7-19, 1996.
- 12) Gonzalez, M. C. and Braun, A. M.: Vacuum UV Photolysis of Aqueous Solutions of Nitrate. Effect of Organic Matter II. Methanol, *J. Photochem. Photobio. A: Chemistry*, 95, 67-72, 1996.
- 13) 越後信哉, 小坂浩司, 山田春美, 矢田健一, 松井三郎: オゾン/過酸化水素処理における最適過酸化水素添加量: 標的物質のヒドロキシルラジカルとの反応性, 標的物質初期濃度および重炭酸イオンの影響, *日本水環境学会誌*, 21(7), 444-449, 1998.
- 14) Baga, A. N., Johnson, G. R. A., Nazhat, N. B. and Saadalla-Nazhat, R. A.: A Simple Spectrophotometric Determination of Hydrogen Peroxide at Low Concentrations in Aqueous Solution, *Analytica Chimica Acta*, 204, 349-353, 1996.
- 15) 森岡崇行, 本山信行, 星川寛, 岡田光正, 茂庭竹生: 拡張SBHモデルによるオゾンの自己分解の反応速度論的検討, *水道協会雑誌*, 63 (11), 28-40, 1996.
- 16) 越後信哉: オゾン/過酸化水素処理とオゾン/真空紫外線処理の特性に関する研究-標的物質の相異および共存物質のおよぼす影響について-, 京都大学大学院工学研究科環境地球工学専攻修士論文, 1997.

(1998. 3. 30 受付)

## THE EFFECT OF WATER QUALITY CHARACTERISTICS ON THE PERFORMANCE OF THE OZONE/VACUUM ULTRAVIOLET PROCESS

Shinya ECHIGO, Koji KOSAKA, Harumi YAMADA,  
Saburo MATSUI and Kenichi SHISHIDA

The effects of target compounds, co-existing substances, and their concentrations on the performances of ozone/vacuum ultraviolet process (O<sub>3</sub>/VUV) were investigated. The decomposition rates of malonate, acetate and oxalate ions were different one another depending upon the structure of the target compounds including their decomposition by-products and their concentrations. The study on the effects of co-existing substances (*i.e.*, bicarbonate ion, nitrate ion and humic acid) revealed that humic acid is a stronger scavenger than bicarbonate or nitrate ions, and that nitrite formation during the simple VUV radiation (*i.e.*, without ozonation) of a solution containing nitrate ion is depressed with ozonation with and without organic compounds.