

(60) オゾン・オゾン/過酸化水素処理による最終処分場浸出水からの1,4-ジオキサンの除去に関する研究

西村 文武¹、奥田 健介¹、長谷川 絵里¹、津野 洋¹

¹京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻(〒615-8540京都市西京区京都大学桂C1)

* E-mail: f.nishimura@kt5.ecs.kyoto-u.ac.jp

最終処分場浸出水には1,4-ジオキサン等の微量有害有機物質やその他の有機物、塩化物イオン、臭化物イオン等が含有される。1,4-ジオキサンは生物難分解性であり、化学的酸化処理と生物処理の併用が有効であるとされるが、オゾンを用いた処理では、塩化物イオンや臭化物イオンの共存により次亜塩素酸や塩素酸イオン、臭素酸イオンの生成が考えられる。また塩化物イオンはオゾンとの反応性は高くないものの、浸出水ではg/Lのオーダーで含有され、全体として塩化物イオンによるオゾンの反応割合が高まれば1,4-ジオキサンへの処理効率への影響も考えられる。本研究では、浸出水処理を想定し、これらハロゲン酸化物の生成を抑制しつつ1,4-ジオキサンの除去を目指したオゾンおよびオゾン/過酸化水素処理についての基礎的検討を行った。1,4-ジオキサンはオゾン単独処理条件での除去は困難であるが、過酸化水素添加条件ではオゾン消費量に対する1,4-ジオキサン減少量は0.50~0.75(mol-Dioxane/mol-O₃)であり、オゾン単独処理よりも約10倍の反応速度を得ることが可能であった。しかし、中性付近ではオゾンと過酸化水素の反応性が低いため、ギ酸のようなオゾンとの反応が高い有機物が混在する場合、あるいはHO・との反応が高い物質が混在する場合は、その除去効率は低下した。次亜塩素酸や塩素酸イオンは生成されなかった。浸出水では臭化物イオンも存在し、臭素酸イオンの生成が確認されたが、オゾン/過酸化水素処理では、臭素酸イオンの生成を抑制することが可能であった。

Key Words : Ozone, Advanced oxidation process, 1,4-dioxane, landfill leachate

1. はじめに

廃棄物最終処分場から流出する浸出水中には窒素、リンなどの栄養塩、無機塩類、金属類などに加えて多種多様な有機化学物質が含まれている。廃棄物最終処分場は埋立完了後も降雨の影響を受け、また埋立物が安定するまで化学物質の溶出が継続することから、長期間にわたって種々の化学物質を含有する浸出水が発生することになり、その十分な対策が求められる。最終処分場は山間部など流域の上流に造成される場合もあり、浸出水の水質モニタリングやその処理は、水資源の有効利用や生態系保全の観点からも、極めて重要な事項である。

浸出水の発生機構に基づくと、埋立物由来の物質であることに加え、親水性が高い物質が浸出水中に含有されやすくなる。浸出水中の化学物質の種類や濃度は、埋立廃棄物の内容や管理方法、埋立完了後の経過時間にもよるが、とりわけプラスチック類が埋め立てられている処分場の浸出水中からは、廃

プラスチック由来と考えられるビスフェノール A^{1),2)}、可塑剤であるフタル酸エステル類³⁾が高頻度で検出されている。また有機溶剤の安定剤、分散剤として広く用いられている 1,4-ジオキサンも浸出水中に比較的高い濃度で含まれることが国内外で報告されている^{4),5)}。これらの化学物質は内分泌攪乱作用や有害性が報告されており、適切でより確実な処理が求められることになる。フェノール類やフタル酸エステル類には生物分解性が比較的高いものや、活性汚泥の馴致により生物分解性の向上が図れるものがあり、生物学的処理法で対応されるケースが多い。また、これらはオゾン処理などで分解されやすく、無機化まで直接なされなくとも、酸化処理により化学構造を変化させて、生物分解性を向上させることができることから、それらを併用した処理システムで対応可能となる。しかしながら、中には生物分解性やオゾン酸化による変容も困難な物質があり、その代表例が 1,4-ジオキサンである^{6),7)}。1,4-ジオキサンは分子量 88、沸点 101℃ の環状エーテル構造をした自

自然界に存在しない合成有機化合物であり、水や有機溶媒への溶解度が高い⁸⁾。また世界がん研究機関(IARC)は1,4-ジオキサンをグループ2B(ヒトに対する発ガン性が疑われるグループ)に分類しており、WHOは飲料水水質ガイドライン値を0.05mg/Lと定め、米国環境保護庁(USEPA)では水道水起因による10⁻⁵の発ガン危険率濃度を0.03mg/Lと算出している。日本でも、平成15年5月30日公布、平成16年4月1日から施行されている水道水質基準において0.05mg/Lの基準値が設けられるなど対応がはじまり、高い関心とともに、より効果的な処理方法の開発が検討されている。その中でヒドロキシルラジカルの強力な酸化力が注目されており、その適用方法の検討がなされている⁹⁾。ヒドロキシルラジカルの生成にはオゾン、過酸化水素、紫外線処理のいずれか二つあるいはすべてを組み合わせた方法や、電解処理、二酸化チタン等を活用した手法がこれまでに検討されているが、オゾン単独処理の適用も可能なオゾンを活用した手法が多く検討されてきている。

オゾン処理はオゾンやHO・(ヒドロキシルラジカル)の強力な酸化力を利用し、対象物質の除去や消毒を行う処理法である。期待される効果としては、色度の低減、臭気物質や微量有機化学物質の除去、生物難分解性物質の易分解化、塩素耐性の強い病原性微生物やウイルスの不活化などが挙げられる。これらの特徴から、オゾンを用いた化学的処理の効果以上に、化学的処理と生物学的処理を組み合わせた処理システムの適用効果が期待される。しかし、浸出水は多量の塩化物イオンを含んでおり¹⁰⁾、これらによるオゾンの消費が考えられ、またオゾン処理において副生成物として次亜塩素酸や塩素酸イオンが生成される可能性がある。次亜塩素酸は持続性のある消毒剤としても用いられることから、浸出水処理でのオゾン処理後の生物学的処理に悪影響を及ぼす可能性がある。したがって、化学的酸化プロセスと

生物学的処理プロセスを効果的に組み合わせるためには、次亜塩素酸や塩素酸イオン生成抑制下で1,4-ジオキサンを除去するオゾン処理の操作条件の検討が必要である。

しかしながら、廃棄物処分場浸出水のような、塩化物イオンや種々の反応特性を有する有機物質が共存する条件において1,4-ジオキサンとオゾンとの反応特性に関する知見は多くは蓄積されていない。また1,4-ジオキサンを除去するにはHO・が有効であることが報告されており⁸⁾、かつ、副生成物の抑制には過酸化水素の添加が効果的であると報告されているが¹¹⁾、処理システム全体の操作性や運転・維持管理に要するコスト面を考慮すると、オゾン単独処理での適用性と課題、そしてHO・を効率的に生成させる促進酸化処理の可能性を整理し、具体的にどのような操作が求められるのかを検討することが必要になってくる。

そこで本研究では、1,4-ジオキサンを含む種々の有機物、そして塩化物イオンを含有する廃棄物埋立地浸出水の処理において、次亜塩素酸や塩素酸イオン、臭素酸イオン等のハロゲン酸化物の生成を抑制しつつ1,4-ジオキサンを除去する操作手法の確立を目指し、その基礎的知見としての有機物、塩化物等のハロゲン化物イオン共存条件下での、オゾン単独処理、オゾン/過酸化水素処理による1,4-ジオキサンの除去特性について検討した。

2. 実験および分析方法

(1) 実験装置の概要

本研究では半回分式により送入オゾン濃度30mgO₃/L、流量100mL/min(0.019m³/(m²・min))の条件で、最大30分のオゾン処理実験を行った。その装置図を図1に示す。また、本研究で用いた試水は超純水に1,4-ジオキサンおよび塩化ナトリウム、塩化

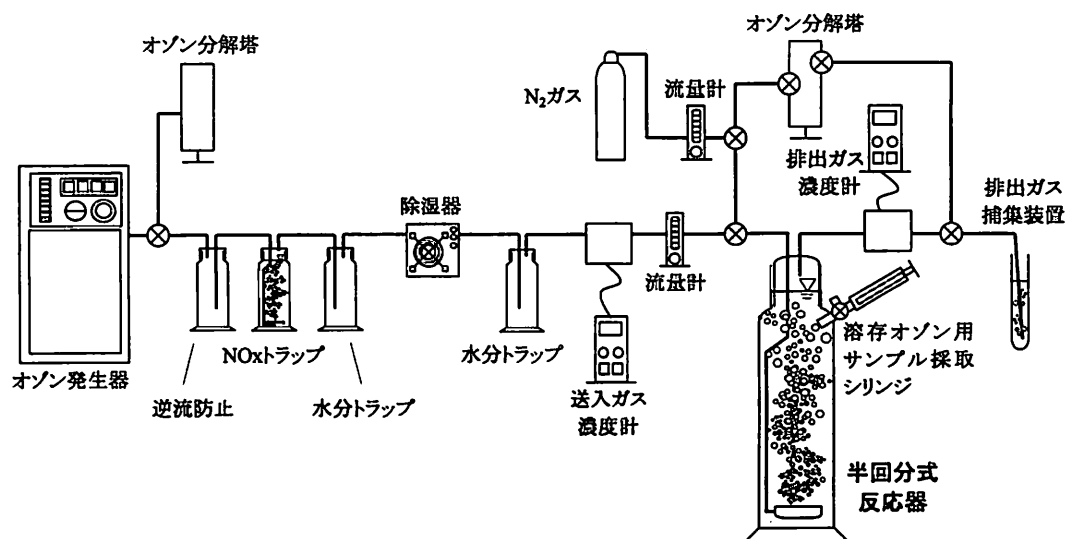


図1 半回分式オゾン処理実験装置

物イオン、ギ酸および酢酸を所定の濃度となるように加えた人工試水と、実際の浸出水に 1,4-ジオキサンを 1mg/L となるように調製したものをを用いた。酢酸とギ酸(イオン態のもの)のオゾンとの反応速度定数は各々 $\leq 3 \times 10^{-5}$, $100 \pm 20 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ であり¹²⁾、1,4-ジオキサンのそれは $0.32 \pm 0.03 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ で両者の間の値を示すこと、酢酸やギ酸は低分子の代表的な有機酸であり、生物反応やオゾン反応の代表的な生成物であることから、廃棄物最終処分場浸出水中のオゾンの反応性を示す代表的な有機物質群として扱った。

(2) 対象水および実験条件

塩化ナトリウムを数段階に所定の濃度となるように加えた人工試水と、実浸出水に 1,4-ジオキサンを 1mg/L となるように添加したものをを用いた。それらの水質を表 1 ならびに表 2 にまとめて示す。なお、試水記号と Run 記号は一致しているものとする。試水 D1 および 2 は 1,4-ジオキサンを 20mgC/L と塩化物イオン濃度を数段階の所定の濃度添加したものである。試水 AD1~3、FD1~3 および AFD1~3 は 1,4-ジオキサンを 1mg/L、塩化物イオン濃度を 2 mgCl/L の濃度となるように添加し、さらに試水 AD1~3 では酢酸を 20mgC/L、FD1~3 ではギ酸を

20mgC/L および AFD1~3 では酢酸およびギ酸をそれぞれ 10mgC/L となるように添加したものである。試水 G1~3 および S1~3 は、それぞれ実際の廃棄物埋立地浸出水の原水および処理水に 1,4-ジオキサンを 1mg/L となるように添加したものである。採取した浸出水の最終処分場は一般廃棄物を対象とした最終処分場であり、焼却残渣や小型家電、破碎ごみなどの不燃ごみを受入対象としている。15 年間の運用が計画されたものであり、採取時点では受入開始時から 4 年が経過したものである。浸出水は日量 60m³ 程度であり、処理方法としては、浸出水を調整槽に導入した後に生物処理槽(好気槽)での処理を経て凝集沈殿、砂ろ過を行なっている。調整槽への流入水および砂ろ過槽からの流出水を採水し、これらをそれぞれ原水および処理水として実験に供した。Run D1、Run AD1、Run FD1、Run AFD1、Run G1 および Run S1 ではオゾン単独処理を行った。また、Run D2、Run AD2、RunFD2、Run AFD2、Run G2 および Run S2 では過酸化水素を 15mg/L、Run AD3、Run FD3、Run AFD3、Run G3 および Run S3 では過酸化水素を 30mg/L となるように添加し、オゾン/過酸化水素処理を行った。

表 1 各実験ケースにおける試水水質および処理方法(人工試水)

実験 ケース	人工試水水質			処理方法 (初期 H ₂ O ₂ 濃度)
	Cl ⁻ (g/L)	TOC (mgC/L)	pH (-)	
D1-1	0.0	18.2 (*1)	7.1	オゾン単独処理 (0mg/L)
D1-2	0.22	18.0 (*1)	7.0	
D1-3	2.1	17.8 (*1)	6.9	
D1-4	18	18.1 (*1)	6.8	
D2-1	0.0	20.7 (*1)	6.9	オゾン/過酸化水素処理 (15mg/L)
D2-2	0.17	20.2 (*1)	7.0	
D2-3	1.7	20.7 (*1)	6.9	
D2-4	18	20.1 (*1)	6.9	
AD1	2.0	19.7 (*2)	6.9	オゾン単独処理 (0mg/L)
FD1	1.9	14.9 (*3)	6.9	
AFD1	1.9	17.4 (*4)	7.0	
AD2	1.7	20.3 (*2)	7.0	オゾン/過酸化水素処理 (15mg/L)
FD2	1.6	20.0 (*3)	7.1	
AFD2	1.6	20.0 (*4)	7.0	
AD3	1.8	21.1 (*2)	7.0	オゾン/過酸化水素処理 (30mg/L)
FD3	1.7	22.1 (*3)	7.0	
AFD3	1.6	20.8 (*4)	7.0	

備考(設定値)

(*1) 1,4-ジオキサン [20mgC/L, (37mg-Dixane/L)]

(*2) 1,4-ジオキサン [0.54mgC/L (1.0mg-Dixane/L)], 酢酸ナトリウム[20mgC/L]

(*3) 1,4-ジオキサン [0.54mgC/L (1.0mg-Dixane/L)], ギ酸ナトリウム[20mgC/L]

(*4) 1,4-ジオキサン [0.54mgC/L], 酢酸ナトリウム[10mgC/L], ギ酸ナトリウム[10mgC/L]

表 2 各実験ケースにおける試水水質および処理方法(実浸出水)

実験 ケース	対象試水水質					処理方法 (初期 H ₂ O ₂ 濃度)
	Cl ⁻ (g/L)	Br ⁻ (mg/L)	TOC (mgC/L)	UV ₂₅₄ (/cm)	pH (-)	
G1	1.0	4.0	9.0	0.156	7.0	オゾン単独処理 (0mg/L)
S1	1.2	3.8	6.1	0.094	7.0	
G2	1.0	4.0	9.2	0.155	7.0	オゾン/過酸化水素処理 (15mg/L)
S2	1.2	3.8	6.3	0.094	7.0	
G3	1.0	4.0	9.6	0.161	7.0	オゾン/過酸化水素処理 (30mg/L)
S3	1.2	3.8	7.1	0.096	7.0	

表3 測定項目と分析方法

測定項目	単位	分析方法
溶存オゾン濃度	mg O ₃ /L	インジゴ法および ACVK 法、紫外/可視分光光度計 (UV-1600、島津製作所)
過酸化水素濃度	mg/L	DMP 法、紫外/可視分光光度計 (UV-1600、島津製作所)
TOC	mg C/L	燃焼赤外線分析法 (TOC-V _{CSH} 、島津製作所)
アルデヒド濃度	mg/L	ガスクロマトグラフ (Agilent Technologies 6890N Network GC System、Agilent) 電子捕獲型検出器 (ECD)
カルボン酸濃度	mg/L	イオンクロマトグラフ (DX-500 (CD20/UV-500 UV/VIS)、DIONEX) CD および UV 検出法
CAOX 濃度	mgX/L	全有機ハロゲン化合物分別測定装置
HAA5 濃度	mg/L	ガスクロマトグラフ (Agilent Technologies 6890N Network GC System、Agilent) 電子捕獲型検出器 (ECD)
THMs 濃度	mg/L	ガスクロマトグラフ (Agilent Technologies 6890N Network GC System、Agilent) 電子捕獲型検出器 (ECD)
アンモニア濃度	mgN/L	インドフェノール腎吸光度法
硝酸性窒素	mgN/L	イオンクロマトグラフ (DX-500 (CD20/UV-500 UV/VIS)、DIONEX)、UV 検出法
Cl ⁻ 、ClO ₃ ⁻ 濃度	mg Cl/L	イオンクロマトグラフ (DX-500 (CD20/UV-500 UV/VIS)、DIONEX)、CD 検出法
Br ⁻ 濃度	mg/L	イオンクロマトグラフ (DX-500 (CD20/UV-500 UV/VIS)、DIONEX)、UV 検出法
BrO ₃ ⁻ 濃度	μg/L	イオンクロマトグラフ (DX-500 (CD20/UV-500 UV/VIS)、DIONEX)、 ポストカラム誘導体化法
残留塩素濃度	mg/L	ジェチル-p-フェニレンジアミン(DPD)滴定法、よう素滴定法 レゾルシノールを用いたクロロホルム生成による滴定法
1,4-ジオキサン濃度	mg/L	ガスクロマトグラフ (Agilent 6890 Series GC System、Agilent) 質量分析法 (MS、5973N、Agilent)

各々の実験条件において 1,4-ジオキサン濃度は固相抽出法にて濃縮を行い溶出させて測定をした。固相カートリッジには Sep-pak PLUS PS-2(Waters、以後 PS-2)および Sep-pak PLUS AC-2(Waters、以後 AC-2)を用いた。これらのカートリッジを直列につなぎ PS-2 の側からコンディショニングのためアセトニトリル(Wako：残留農薬・PCB 試験用)および超純水による前処理を行った。次にサンプルにサロゲート物質を加えたものを試料とし、試料を 10 mL/min の流量で通水した。サロゲート物質は 1,4-ジオキサン-d₈ 標準原液(関東化学：水質試験用)を 50 倍希釈したものを用いた。通水した後 PS-2 をはずし、カートリッジを AC-2 のみとし、これを超純水により洗浄した。洗浄後窒素バージを行い 20 分以上吹き付けてカートリッジを乾燥させた。乾燥後、アセトンを用いてバックフラッシュ溶出法により溶出を行い、その後 GC-MS により測定を行った¹³⁾。その他の測定項目と分析方法は表 3 にまとめて示す。

3. 実験結果および考察

(1) 人工試水を用いた実験結果および考察

オゾン単独処理である Run D1 における 1,4-ジオキサンおよび残留塩素濃度の初期有機炭素あたりのオゾン消費量(以降、オゾン消費量と記す)に対する変化を図 2 に示す。処理に応じて濃度減少はが観察された。本実験の pH は 7 であり、オゾンが自己分解して生じた HO・による分解の寄与は小さいものと考えられた。オゾンと 1,4-ジオキサンの反応速

表4 塩化物イオンとオゾンおよび HO・の反応式および反応速度定数

反応式	反応速度定数 (M ⁻¹ s ⁻¹)	文献
Cl ⁻ + O ₃ → OCl ⁻ + O ₂	<0.003	15)
Cl ⁻ + HO・ ⇌ ClOH ⁻	10 ³	16)
ClOH ⁻ + H ⁺ ⇌ Cl ⁻ + H ₂ O		17)
HOCl ⇌ OCl ⁻ + H ⁺	pKa=7.5	18)
OCl ⁻ + O ₃ → ClO ₂ ⁻ + O ₂	30±5	19)
OCl ⁻ + HO・ → ClO ₂ ⁻ + HO ⁻	8.8×10 ⁹	16)
OCl ⁻ + HO・ → ClO ₂ ⁻ + H ⁺	>1×10 ⁹	20)
ClO ₂ ⁻ + O ₃ → ClO ₂ ⁻ + O ₃ ⁻	8.2×10 ⁶	21)
ClO ₂ ⁻ + HO・ → ClO ₂ ⁻ + OH ⁻	6.6×10 ⁹	16)
ClO ₂ ⁻ + O ₃ → ClO ₃ ⁻ + O ₂	6×10 ⁸	22)
ClO ₂ ⁻ + HO・ → ClO ₃ ⁻ + H ⁺	4.0×10 ⁹	23)

度定数として 0.32±0.03 M⁻¹s⁻¹ が報告されているが¹⁴⁾、この実験結果から求められる速度定数値は 0.014-0.12 M⁻¹s⁻¹ であり、少し小さい値であった。いずれにせよオゾン単独処理では 1,4-ジオキサンの迅速な分解は困難であるといえる。オゾン消費量に対する 1,4-ジオキサン減少量は 0.06 ~ 0.15(mol-Dioxane/mol-O₃)であった。塩化物イオンとオゾンの一連の反応について表 4 にまとめる。塩化物イオンとオゾンの反応速度定数は、1,4-ジオキサンの反応速度定数よりも小さいが、Run D1-4 では塩化物イオン濃度は約 20g/L であり、オゾンが塩化物イオンと反応する量は、オゾンが 1,4-ジオキサンと反応する量よりも大きくなる可能性があり、結果として

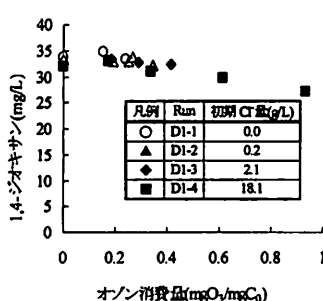


図2 1,4-ジオキサンおよび残留塩素濃度のオゾン消費量に対する変化(Run D1)

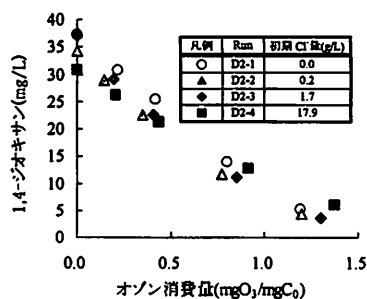
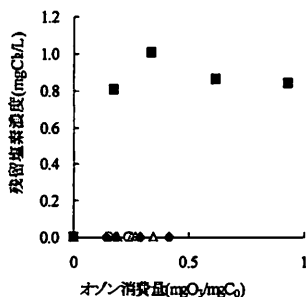


図3 1,4-ジオキサンのオゾン消費量に対する変化(Run D2)

1,4-ジオキサンの分解速度が低下することが予想された。しかしながら、大きな差異は観察されなかった。次亜塩素酸が主成分と考えられる残留塩素は、塩化物イオン 20 g/L のときに 1.0 mgCl₂/L 生成する程度であり、オゾン消費量 0.1 mgO₃/mgC₀ 以上で平衡状態となった。塩素酸イオンは検出されなかった。2g/L 程度の塩化物イオン存在下では、オゾンによる 1,4-ジオキサン除去反応には影響を与えなかった。

オゾン/過酸化水素処理である Run D2 における 1,4-ジオキサンのオゾン消費量に対する変化を図 3 に示す。オゾン/過酸化水素処理(初期過酸化水素濃度:15mg/L)である Run D2-1~D2-4 において、1,4-ジオキサンは、オゾン消費量に比例して減少し、除去率は 83~90%を達成した。Run D2-1~D2-4 では HO $\cdot$ が効果的に 1,4-ジオキサンと反応し、分解が進んだと考えられた。Run D2 の実験条件では、溶存オゾンは出現しなかった。また、次亜塩素酸や塩素酸イオンも生成されなかった。理由として初期過酸化水素量とオゾン消費量の比は 0.5-2.8(mol-H₂O₂/mol-O₃)であり、この値が 0.5(mol-H₂O₂/mol-O₃)以上のときは、溶存オゾンが出現しないこと¹⁵⁾、H₂O₂と HO₂ $\cdot$ の pKa は 11.6 であり、それらのオゾンとの反応速度定数は各々 <10⁻² M⁻¹s⁻¹ および 2.8×10⁶ M⁻¹s⁻¹ であるが¹⁶⁾、本実験条件では pH が 7 であり、オゾンは塩化物イオンよりも過酸化水素と反応しやすい条件となっていること、さらにオゾンと過酸化水素の反応により生成する HO $\cdot$ は 1,4-ジオキサンと反応しやすいこと(反応速度定数:2.5×10⁹ M⁻¹s⁻¹)が挙げられる。1,4-ジオキサンの分解は、これまで HO $\cdot$ との反応により生じる報告が多くなされていることから⁹⁾、その反応速度が以下の式で表せるとする。

$$\frac{d[x]}{dt} = -k[x][HO\cdot] \quad (1)$$

ここで、[x]: 1,4-ジオキサンの濃度(mgC/L)
[HO $\cdot$]: HO $\cdot$ の濃度(mg/L)
k: 反応速度定数(1/(mg $\cdot$ s))

式(1)は以下のように変形できる。

$$\ln \frac{[x]}{[x]_0} = -k \int_0^t [HO\cdot] dt \quad (2)$$

本実験ケースの場合、[HO $\cdot$]はオゾンと過酸化水素の反応によって発生することから、オゾン消費量 [O_{3util}] (mgO₃/mgC₀)に比例するとすると、

$$k \int_0^t [HO\cdot] dt = k_{diox} [O_{3util}] \quad (3)$$

と表記できる。これより、式(2)は以下のように表すことが出来る。

$$\ln \frac{[x]}{[x]_0} = -k_{diox} [O_{3util}] \quad (4)$$

ここで、k_{diox} は、オゾン消費量に対する 1,4-ジオキサンの見かけの反応定数(mgC₀/mgO₃)である。Run D2-1~D2-4 各々の k_{diox} 値はそれぞれ 1.48、1.61、1.65、1.10(mgC₀/mgO₃)となり、共存塩化物イオン濃度が高い Run D2-4 での k_{diox} が、他のケースよりも小さな値となったが、図 3 に示すとおり処理効率には大きな差はなかった。またこのときの過酸化水素濃度の経時変化と過酸化水素消費量のオゾン消費量に対する変化を図 4、5 に各々示す。オゾン消費量に対する過酸化水素消費量は 0.29~0.35(mol-H₂O₂/mol-O₃)であり、塩化物イオンが共存する場合には、比率が高くなる傾向にあった。またオゾン消費量に対する 1,4-ジオキサン減少量は 0.50~0.75(mol-Dioxane/mol-O₃)であり、過酸化水素共存条件とすることで、HO $\cdot$ による酸化反応を生じさせ、結果として除去速度を約 10 倍に上昇させることが可能であった。塩化物イオンが共存する場合には、比率が低くなる傾向にあった。以上のことよりオゾン単独処理においては、1,4-ジオキサンはほとんど減少しなかったのに対し、オゾン/過酸化水素処理では効率的な除去率が得られた。また、オゾン/過酸化水素処理では次亜塩素酸や塩素酸イオンは生成が抑制された。

オゾン単独処理である Run AD1、Run FD1 および Run AFD1 における 1,4-ジオキサンのオゾン消費量に対する変化を図 6 に示す。オゾン消費量が増加す

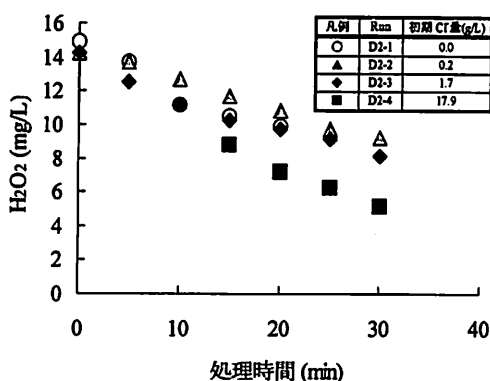


図 4 過酸化水素濃度の経時変化

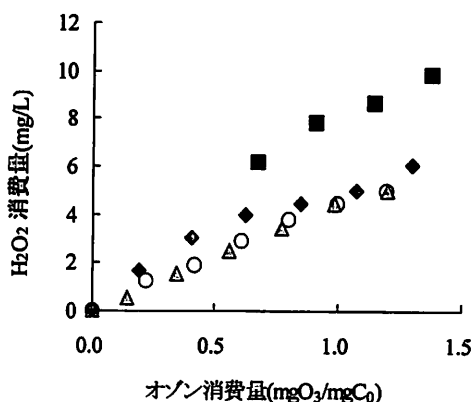


図 5 過酸化水素消費量のオゾン消費量に対する変化

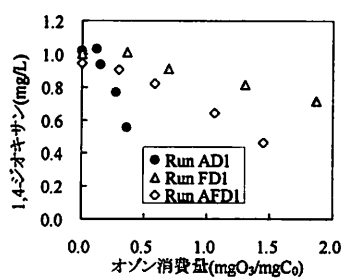


図 6 1,4-ジオキサンのオゾン消費量
に対する変化
[オゾン単独処理]
(Run AD1、Run FD1 および Run
AFD1)

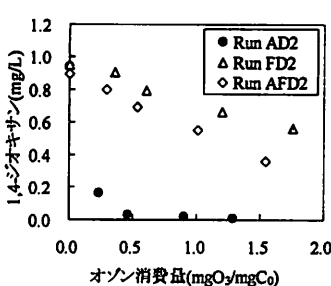
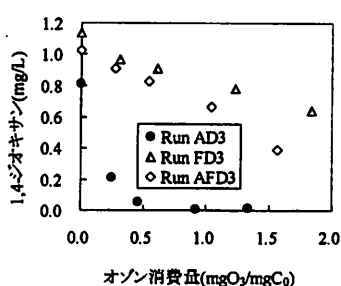


図 7 1,4-ジオキサンのオゾン消費量に対する変化
[オゾン/過酸化水素処理]
(Run AD2、Run FD2、Run AFD2、Run AD3、Run FD3
および Run AFD3)



るにともない 1,4-ジオキサンは減少した。その除去率はオゾン処理時間 30 分で Run AD1、Run FD1 および Run AFD1 においてそれぞれ 46%、28% および 51% となった。次亜塩素酸は Run AD1 において 0.1mgCl₂/L 程度生成されたがその他の Run では生成されなかった。塩素酸イオンは検出されなかった。オゾン消費量に対する 1,4-ジオキサン減少量は Run AD1、Run FD1 および Run AFD1 で各々 0.034、0.0043 および 0.0088(mol-Dioxane/mol-O₃)であった。酢酸、ギ酸のオゾンとの反応速度定数は前述のとおり、各々 $\leq 3 \times 10^{-5}$ 、 $100 \pm 20 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ であり、1,4-ジオキサンのそれは $0.32 \pm 0.03 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ で両者の間の値を示すことから、反応速度の大きいギ酸の存在下ではギ酸が優先的に酸化された。酢酸の存在は、1,4-ジオキサンとの濃度比にも依存するものの、大きな影響は受けないことが示された。

オゾン/過酸化水素処理である Run AD2、Run FD2、Run AFD2、Run AD3、Run FD3 および Run AFD3 における 1,4-ジオキサンのオゾン消費量に対する変化を図 7 に示す。これらの Run においてもオゾン消費量が増加するのにもない 1,4-ジオキサ

ン濃度は減少した。除去率は Run AD2、Run FD2、Run AFD2、Run AD3、Run FD3 および Run AFD3 において、オゾン処理時間 30 分後では 99%、41%、60%、99%、43% および 62% であった。いずれの Run でもオゾン単独処理と比較するとオゾン/過酸化水素処理の方が、除去率は高かった。これらの試水でもオゾン/過酸化水素処理の方がより効率的に 1,4-ジオキサンを除去することができた。これらのケースにおいても次亜塩素酸や塩素酸イオンは生成されなかった。また溶存オゾンは出現せず、過酸化水素が 10mg/L 以上存在する結果となった。オゾン消費量に対する 1,4-ジオキサン減少量は Run AD2、Run FD2 および Run AFD2 で各々 0.086、0.0060 および 0.0088(mol-Dioxane/mol-O₃)であった。また、Run AD3、Run FD3 および Run AFD3 で各々 0.062、0.0064 および 0.0101(mol-Dioxane/mol-O₃)であった。除去率やオゾン消費量に対する 1,4-ジオキサン減少量に関して、添加する過酸化水素の濃度の違いは Run AD においてはあまり無く、また Run FD および Run AFD においても 2% 程度であり大きな相違はなかった。またオゾン消費量に対する過酸化水素

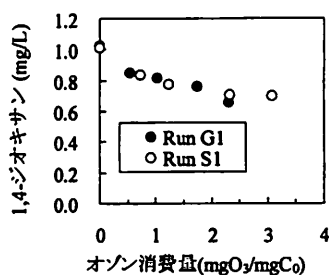


図8 1,4-ジオキサンおよび残留塩素濃度のオゾン消費量に対する変化
[オゾン単独処理]
(Run G1、Run S1)

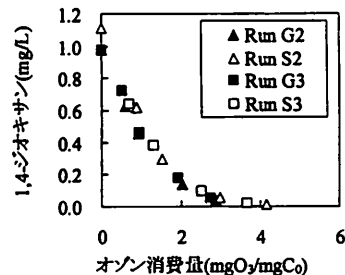
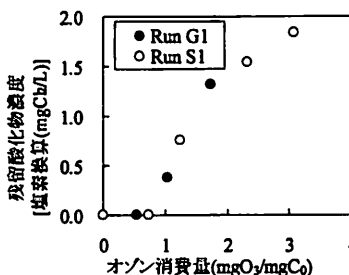


図9 1,4-ジオキサンおよび残留塩素濃度のオゾン消費量に対する変化
[オゾン/過酸化水素処理]
(Run G2、Run S2、Run G3 および Run S3)

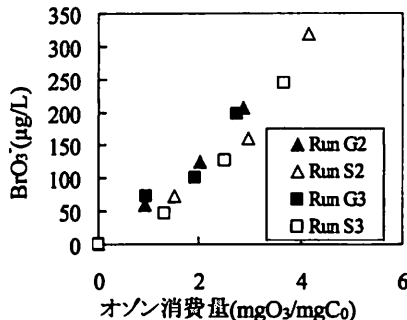
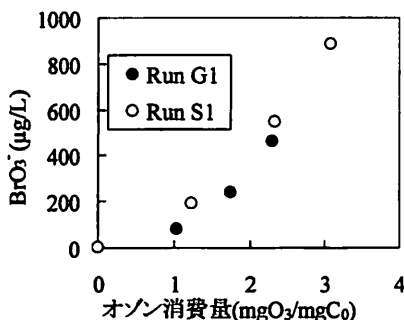


図10 臭素酸イオンのオゾン消費量に対する変化

消費量は Run AD2、Run AD3 で各々 0.16、0.104(mol-H₂O₂/mol-O₃)であったが、ギ酸が混在している条件下では過酸化水素の消費がほとんど観察されなかった。ギ酸と HO・の反応速度定数は、 $2.6 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ で 1,4-ジオキサンと同等に高いことが知られているが、pH7 の条件では過酸化水素は 99.9% 以上が解離してなく、また過酸化水素とオゾンの反応は低いため、(反応速度定数: $<10^2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$)、ギ酸とオゾンの反応が進み、過酸化水素との反応が抑制され、結果として HO・の生成と、HO・による酸化反応が抑制されたものと考えられた。HO・を活用した反応による 1,4-ジオキサンの除去はオゾン単独処理よりも効果的であるが、ギ酸のようなオゾンとの反応が高い有機物の混在する場合、あるいは HO・との反応が高い物質が混在する場合は、その除去効率は低下することが示された。

(2) 実浸出水を用いた実験結果および考察

オゾン単独処理である Run G1 および Run S1 における 1,4-ジオキサンのオゾン消費量に対する変化を図 8 に示す。オゾン消費量が増加するにともない 1,4-ジオキサンは減少した。その除去率は Run G1 および Run S1 において、オゾン消費量 2.3 mgO₃/mgC₀ のときにそれぞれ 36% および 31% 程度となった。DPD 法で測定される酸化物濃度(残留塩素濃度換算値)はオゾン消費量 3.0 mgO₃/mgC₀ のときに 1.8mgCl₂/L 程度となった。しかし、前節の人工試水

におけるオゾン単独処理において次亜塩素酸はあまり生成されなかったことと、次亜塩素酸は臭化物イオンと反応し塩化物イオンと次亜臭素酸となることから、この残留塩素濃度の主成分は次亜臭素酸であると考えられる。塩素酸イオンは生成されなかった。

オゾン/過酸化水素処理である Run G2、Run S2、Run G3 および Run S3 における 1,4-ジオキサンのオゾン消費量に対する変化を図 9 に示す。オゾン消費量が増加するのにもない 1,4-ジオキサンは減少した。除去率は Run G2、Run S2、Run G3 および Run S3 において、オゾン処理時間 30 分において、それぞれ 96%、99%、95% および 98% となった。また、浸出水においては、原水よりも処理水の方が除去率が高かった。これは浸出水処理によりオゾンまたは HO・と 1,4-ジオキサンの反応における競合物質が減少したためと考えられる。また、添加する過酸化水素濃度の違いによる 1,4-ジオキサン除去率は原水および処理水においてそれぞれ 1% であり、過酸化水素の濃度による除去率に違いはほとんど無かった。次亜塩素酸や塩素酸イオンは検出されなかった。

実際の浸出水を対象としたオゾン処理においても、オゾン単独処理よりもオゾン/過酸化水素処理の方が 1,4-ジオキサンを除去できることが分かった。また、次亜塩素酸や塩素酸イオンは生成されなかった。

臭素酸イオンのオゾン消費量に対する変化を図 10 に示す。どの Run でもオゾン消費量が増加するにともない臭素酸イオンは増加した。オゾン単独処

理の Run G1 および Run S1 においてはオゾン消費量が $1 \text{ mgO}_3/\text{mgC}_0$ 以上となると生成し始め、直線的に増加し、Run G1 ではオゾン消費量 $2.3 \text{ mgO}_3/\text{mgC}_0$ のときに $460 \mu\text{g/L}$ 、また Run S1 ではオゾン消費量 $3.1 \text{ mgO}_3/\text{mgC}_0$ のときに $880 \mu\text{g/L}$ 程度生成された。オゾン/過酸化水素処理の Run G2、Run S2、Run G3 および Run S3 において、それぞれオゾン消費量 $2.9 \text{ mgO}_3/\text{mgC}_0$ のときに $210 \mu\text{g/L}$ 、 $4.2 \text{ mgO}_3/\text{mgC}_0$ のときに $320 \mu\text{g/L}$ 、 $2.7 \text{ mgO}_3/\text{mgC}_0$ のときに $200 \mu\text{g/L}$ および $3.7 \text{ mgO}_3/\text{mgC}_0$ のときに $240 \mu\text{g/L}$ 程度生成された。臭素酸イオンの生成はオゾン単独処理と比べるとオゾン/過酸化水素処理の方が低減された。これは臭素酸イオン生成過程で生じる次亜臭素酸が過酸化水素により還元され、結果として、臭素酸イオンの生成が抑制されたと考えられ、オゾン/過酸化水素処理ではオゾン単独処理と比べると臭素酸イオンの生成が抑制される結果となった。今回の実験条件では、オゾン/過酸化水素処理時では初期過酸化水素添加量($\text{mol-H}_2\text{O}_2$)とオゾン消費量(mol-O_3)の比がいずれも 0.8 以上であり、溶存オゾン濃度は出現しなかった。溶存オゾンが出現する条件では、臭素酸イオンの生成が促進されることが知られている。本研究では、溶存オゾン濃度が出現しなかったことも、臭素酸イオン生成の抑制に寄与したものと考えられる。

4. 結論

本研究では、最終処分場浸出水の 1,4 ジオキサン除去へのオゾン処理、オゾン/過酸化水素処理の適用についての知見を得ることを目的として、塩化物イオンや有機物存在下での 1,4 ジオキサンの除去特性を実験により明らかにした。本研究で得られた成果を以下にまとめる。

- (1) オゾン単独処理では 1,4-ジオキサンは分解除去されるものの、迅速な処理は困難であった。またオゾン消費量に対する 1,4-ジオキサン減少量は $0.06 \sim 0.15(\text{mol-Dioxane}/\text{mol-O}_3)$ であった。 2 g/L 程度の塩化物イオン存在下では、オゾンによる 1,4-ジオキサン除去反応には影響を与えなかった。次亜塩素酸が主成分と考えられる残留塩素は、塩化物イオン 20 g/L のときに $1.0 \text{ mgCl}_2/\text{L}$ 生成する程度であった。
- (2) オゾン/過酸化水素処理で 1,4-ジオキサンの除去を試みたところ、オゾン消費量に対する過酸化水素消費量は $0.29 \sim 0.35(\text{mol-H}_2\text{O}_2/\text{mol-O}_3)$ であった。酢酸存在条件下は、 $0.16, 0.104(\text{mol-H}_2\text{O}_2/\text{mol-O}_3)$ であった。またオゾン消費量に対する 1,4-ジオキサン減少量は $0.50 \sim 0.75(\text{mol-Dioxane}/\text{mol-O}_3)$ であり、過酸化水素共存条件とすることで、 $\text{HO}\cdot$ による酸化反応を生じさせ、結果として除去速度を約 10 倍に上昇させることができた。オゾン単独処理よりも効果的であるが、中性付近ではオゾンと過酸化水素の反応性が低いため、ギ酸のような過酸化水素よりもオゾンとの反応が高い有機物の混在する場合、あるいは $\text{HO}\cdot$ との反応が高い物質が混在する場合

は、1,4-ジオキサンの除去効率は低下することが示された。

- (3) オゾン/過酸化水素処理時では、塩化物イオンが 20 g/L 存在する条件においても、次亜塩素酸や塩素酸イオンは生成されなかった。このことは実際の浸出水を用いたケースでも当てはまり、オゾン/過酸化水素処理を行うことで次亜塩素酸や塩素酸イオンの生成を抑制しつつ、1,4-ジオキサンは除去できることが分かった。臭化物イオンが存在する条件では、オゾン処理条件によっては臭素酸イオンが生成される結果となったが、オゾン/過酸化水素処理ではオゾン単独処理と比べると臭素酸イオンの生成量が抑制された。溶存オゾン濃度が出現しなかったことも、臭素酸イオン生成の抑制に寄与したものと考えられた。

謝辞 本研究の一部は、(財)鉄鋼業環境保全技術開発基金の環境研究助成事業により実施されました。関係各位に謝意を表します。

参考文献

- 1) 山田和哉, 浦瀬太郎, 松尾友矩, 鈴木規之(1999): 異なる形式の廃棄物処分場の浸出水中の微量有機成分の計測とその浸出水処理過程での挙動, 水環境学会誌, 22, 1, 40-45.
- 2) 独立行政法人 国立環境研究所(2001), 廃棄物埋立処分における有害物質の挙動解明に関する研究(特別研究), 国立環境研究所特別研究報告(SR-40-2001), pp.38-40.
- 3) A. Baun, A. Ledin, L.A. Reitzel, P.L. Bjerg and T.H. Christensen(2004), Xenobiotic organic compounds in leachates from ten Danish MSW landfills-chemical analysis and toxicity tests, *Water Research*, Vol. 38, Issue 18, pp. 3845-3858, Vol.31, No.10, pp.582-586.
- 4) N. Pax  us(2000), Organic compounds in municipal landfill leachates. *Water Sci. Technol.*, 42 7-8, pp. 323-333.
- 5) Yasuhara, A., Shiraishi, H., Nishikawa, M., Yamamoto T., Nakasugi, O., Okumura, T., Kenmotsu, K., Fukui, H., Nagase, M., Kawagoshi, Y. (1999), Organic components in leachates from hazardous waste disposal sites, *Waste Manag. Res.* 17, 186-197.
- 6) 庄司成敬, 安部明美(2001), 1,4-ジオキサンおよび界面活性剤の事業所からの排出実態, 用水と廃水, Vol. 43, No. 12, pp.1046-1052.
- 7) 稲森悠平, 井坂和一, 鈴木智, 須藤隆一(1999), 廃棄物埋立地浸出水等に含有される微量化学物質ベンゾフラン, 1,4-ジオキサンなどの高度処理, 用水と廃水, Vol. 41, No. 1, pp.48-54.
- 8) 宮田雅典, 塩出貞光(2004), 1,4-ジオキサンの水源での実態及び高度浄水処理における挙動について, 水道協会雑誌, 第73巻, 第4号, (第835号), pp.2-10.
- 9) 岸本直之, 保田雄二, 水谷洋, 小野芳朗(2006), オゾン電解併用法によるラジカルスカベンジャー含有廃水からの1,4-ジオキサン除去, 第16回日本オゾン

- 協会年次研究講演会講演集, pp.49-52.
- 10) 堀内孝信, 佐藤民雄, 柳澤英俊, 鹿角孝男, 山本一海(2007), 最終処分場浸出水・処理水のバイオアッセイの検討, 長野県環境保全研究所研究報告, 3, pp.35-39.
 - 11) Mohamed S. Siddiqui(1996), Chlorine-ozone interactions: formation of chlorate, *Water Research*, Vol.30, No.9, pp.2160-2170.
 - 12) J. Hoigné, H. Bader(1983), Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-II, *Water Research*, Vol.17, pp.185-194.
 - 13) 厚生労働省(2003), 水道基準に係る検査方法告示別表16.
 - 14) H. Paillard, R. Brunet, M. Dore(1988), Optimal conditions for applying an ozone-hydrogen peroxide oxidizing system, *Water Research*, Vol.22, pp.91-103.
 - 15) J. Hoigné, H. Bader(1985), Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-III, *Water Research*, Vol.19, pp.993-1004.
 - 16) Buxton G. V., Greenstock C. L., Helman, W. P., Ross A. B.(1988), Critical review of rate constants for reactions hydrated electrons, hydrogen atoms, and hydroxyl radicals (HO/O⁻) in aqueous solution, *J. of Physical Chemical Reference Data*, Vol.17, pp.513-886.
 - 17) Urs von Gunten(2003), Review Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence bromide, iodide or chlorine, *Water Research*, Vol.37, pp.1469-1487.
 - 18) Richard Sugam, George R. Helz(1976), Apparent Ionization Constant of Hypochlorous Acid in Seawater, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.10, No.4, pp.384-386.
 - 19) Warner R. Haag, J. Hoigné(1983), Ozonation of water containing chlorine or chloramines, *Water Research*, Vol.17, No.10, pp.1397-1402.
 - 20) G.V.Buxton, M.S.Subhani(1972), Radiation chemistry and photochemistry of oxychlorine ions. Part 1.—Radiolysis of aqueous solution of hypochlorite and chlorite ions, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.1*, Vol.68, pp.947-957.
 - 21) Jeffrey S. Nicoson, Lu Wang, Robert H. Becker, Kara E. Huff Hartz, Charles E. Muller, Dale W. Margerum(2002), Kinetics and Mechanisms of the Ozone/Bromite and Ozone/Chlorite Reactions, *Inorg. Chem*, Vol.41, pp.2975-2980.
 - 22) Mohamed S. Siddiqui(1996), chlorine-ozone interactions: formation of chlorate, *Water Research*, Vol.30, No.9, pp.2160-2170.
 - 23) P. Neta, Robert E. Huie(1988), Rate constants for reactions of Radicals in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol.17, No.3, pp.1027-1284.
 - 24) 金孝相(2005), 下水処理水のオゾンおよびオゾン/過酸化水素処理における副生成物の挙動と制御に関する研究, 京都大学博士学位論文.
 - 24) Johannes Staehelin, Jürg Hoigné(1982), Decomposition of Ozone In Water: Rate of Initiation by Hydroxide Ions and Hydrogen Peroxide, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.16, pp.676-681.

(2010. 5. 21 受付)

Removal of 1,4-dioxane from landfill leachate by O₃ and O₃/H₂O₂ process

Fumitake NISHIMURA¹, Kensuke OKUDA¹, Eri HASEGAWA¹ and Hiroshi TSUNO¹

¹Dept. of Environmental Engineering, Kyoto University

1,4-dioxane which has carcinogenicity is detected frequently at high concentration in landfill leachates. It is reported that some advanced treatment such as ozonation or advanced oxidation process is necessary to remove 1,4-dioxane. On the other hand, there is possibility to contain high concentration of chloride ion and several kinds of organic compounds in the leachates. When ozonation is applied in the presence of chloride ion, hypochlorite acid which is disinfectant and chlorate ion which is harmful for humans can be formed.

In this study, treatment technology of landfill leachate by O₃ and O₃/H₂O₂ process avoiding hypochlorite acid and chlorate ion formation was investigated. 1,4-dioxane was difficult to be decomposed by only ozonation, whereas the reaction rate increased about 10 times by O₃/H₂O₂ process in which the removal ratio of 1,4-dioxane to consumed ozone was in the range of 0.50~0.75(mol-Dioxane/mol-O₃). However it was also shown that the removal efficiency was decreased in the condition of neutral pH and highly reactive organic compounds such as formic acid with O₃ or HO radical. Hypochlorite acid and chlorate ion were not generated in the experimental conditions, whereas bromate ion was formed, however, it was also suggested that O₃/H₂O₂ process can reduce bromate ion formation.