

<特集論文>

オゾン処理における過酸化水素の添加効果におよぼす溶存有機物の影響

The Effects of Hydrogen Peroxide Addition during Ozonation in the Presence of Dissolved Organic Matter

小坂浩司*¹, 山田春美², 津野洋², 清水芳久³, 松井三郎⁴

¹国立保健医療科学院水道工学部, ²京都大学大学院工学研究科,
³京都大学大学院工学研究科附属流域圏総合環境質研究センター, ⁴京都大学大学院地球環境学堂

Koji Kosaka*¹, Harumi Yamada², Hiroshi Tsuno², Yoshihisa Shimizu³ and Saburo Matsui⁴

¹Dep. Water Supply Eng., NIPH, ²Faculty of Eng., Kyoto Univ.,

³Research Center for Env. Quality Management, Kyoto Univ.,

and ⁴Graduate school of Global Env. Studies, Kyoto Univ.

Abstract

The reaction rate constants of dissolved organic matter (DOM) with ozone and hydroxyl radical (HO·) were determined at pH 7.0 (4.5 mM phosphate buffer) using a continuous flow reactor, and the effects of hydrogen peroxide (H₂O₂) adding during ozonation in the presence of DOM were evaluated. Lake Biwa (LB) water, the Soma river (SR) water, the Suwannee river natural organic matter (SRNOM) and sewage treatment plant (STP) effluent were used as DOM solutions. The kinetics of ozone decomposition could be separated into two phases, i.e., rapid decomposition phase (Site A) and slow decomposition phase (Site B). Initial concentration of Site A per dissolved organic carbon (DOC) of DOM ([Site A]₀/[DOC]), reaction rate constant of Site A with ozone ($k_{O_3,A}$) and reaction rate constant of Site B with ozone per DOC of DOM ($k_{O_3,B}/[DOC]$) were in the range of 1.9~6.8 μmol mgC⁻¹, 9.0x10⁴~1.6x10⁵ M⁻¹ s⁻¹ and 3.5x10⁻³~1.1x10⁻² L mgC⁻¹ s⁻¹, respectively. Reaction rate constant of DOM with HO· per DOC of DOM ($k_{HO,DOM}/[DOC]$) was in the range of 1.4x10⁴~2.9x10⁴ L mgC⁻¹ s⁻¹. The effects of H₂O₂ addition were observed after the decomposition of Site A. At slow decomposition phase, the ozone decomposition rate linearly increased with H₂O₂ concentration, and the enhancement of ozone decomposition rate was much higher than that expected by multiplying H₂O₂ concentration and its reaction rate constant with ozone. The estimate of the ratio of HO· generated per ozone decomposed (η) in the absence of H₂O₂ was in the range of 0.29~0.63, which was also increased with H₂O₂ addition.

KeyWords : Dissolved organic matter, micropollutant, ozone, hydroxyl radical, hydrogen peroxide, reaction rate constant

1. はじめに

オゾン/過酸化水素(O₃/H₂O₂)処理は、ヒドロキシルラジカル(hydroxyl radical、HO·)の酸化力を利用して水中の有機物を酸化分解する促進酸化処理法の一つであり^{1,2)}、例えば、農薬や環境ホルモン様物質等の微量有害化学物質の分解を目的に浄水処理や排水処理で検討・適用されている^{1~4)}。オゾンの反応は、オゾン分子による直

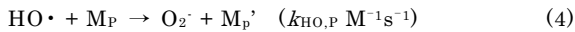
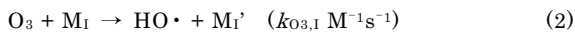
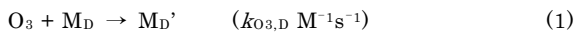
接反応と、オゾンの分解によって生成するHO·による反応の2つに分けられる¹⁾。前者の反応は選択性が高く、多重結合やフェノール性水酸基を有する化合物と速やかに反応する¹⁾。例えば、微量有害化学物質の場合、トリクロロエチレンや17β-エストラジオール等は直接反応によって分解可能である^{5,6)}。一方、後者の反応は選択性が低く、化学物質との反応速度定数は概して10⁹~10¹⁰ M⁻¹s⁻¹の範囲にあり⁷⁾、オゾン分子では分解困難な化合物も容易に分解できる。したがって、オゾンを用いた促進酸化処理法とは、H₂O₂等のラジカル連鎖反応開始剤を併用することで、HO·による反応を増強させる処理法であると言える^{1,2)}。

*〒351-0197 埼玉県和光市南2-3-6

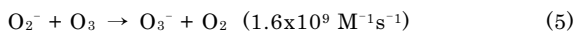
TEL : 048-458-6306 FAX : 048-458-6305

E-mail : kosaka@niph.go.jp

環境水および排水には天然有機物(natural organic matter、NOM)を含む溶存有機物(dissolved organic matter、DOM)が存在し、DOMもオゾンおよびHO・と反応する。このため、DOM共存下での溶存オゾンの減少速度は純水中に比べて速やかとなる。HO・による微量有害化学物質の分解は、DOMが共存する場合には純水中の場合よりも多量のHO・が必要となる。当然のことながらDOMの共存影響の程度はDOMの質および量に依存する。また、DOMは単にオゾンやHO・と反応するだけでなく、反応する部位によっては、反応の結果それぞれHO・およびスーパーオキサイドアニオン(superoxide anion、O₂⁻)を生成することが知られている(式(1)~式(4))⁸⁾。



ここで、M_DおよびM_Iは、DOMのうちオゾンとの反応によってそれぞれHO・を生成しない反応部位、HO・を生成する反応部位である。M_SおよびM_Pは、DOMのうちHO・との反応によってそれぞれO₂⁻を生成しない反応部位、O₂⁻を生成する反応部位である。k_{O₃,D}はM_Dとオゾンの反応速度定数、k_{O₃,I}はM_Iとオゾンの反応速度定数、k_{HO,S}はM_SとHO・の反応速度定数、k_{HO,P}はM_PとHO・の反応速度定数である。O₂⁻は、ラジカル連鎖反応を促進するラジカルで、式(5)に示すように、速やかにオゾンと反応しHO・の前駆物質であるO₃⁻へと変わる⁹⁾。



これまで、微量有害化学物質分解へのDOMの阻害影響の大きさやDOM自身の処理性について把握するため、様々なDOMを対象に、そのオゾンやHO・との反応速度定数が測定されてきた^{10~13)}。O₃/H₂O₂処理では、H₂O₂(その共役塩基であるHO₂⁻)がオゾンと反応することでラジカル連鎖反応が開始される。このため、オゾンに対するDOMとH₂O₂との競合関係についても把握し

O₃/H₂O₂処理の適用範囲について評価する必要があるが、このような視点からの検討は行われてはいない。また、DOMの共存影響の程度は、DOMとオゾンやHO・との反応の結果生成するラジカル種の多少によっても変わってくる。特に、O₃/H₂O₂処理を含めた促進酸化処理の場合、DOMがラジカル連鎖反応を開始・促進するような性質を持つか持たないかによって、促進酸化処理の適用効果は大きく影響を受けるため、この視点からの検討も重要となるが、そのような研究報告はほとんど存在しない。

本研究では、3種の表流水(あるいは表流水由来の市販のNOM)および1種の下水二次処理水を用い、DOMのオゾンおよびHO・との反応速度定数を求めた。その結果を踏まえ、DOMが共存する場合のO₃/H₂O₂処理の適用効果、すなわち、オゾン処理におけるH₂O₂の添加効果についてDOMのラジカル連鎖反応への関与も含めて評価した。

2. 実験方法

2.1 試薬および保存溶液

本実験で使用した対象水の水質を Table 1 に示す。NOM の物理化学的特性の一つである、溶存有機炭素(dissolved organic carbon、DOC)当たりの紫外部吸光度(specific ultraviolet absorbance、SUVA L mgC⁻¹ cm⁻¹)とオゾンやHO・との反応性との間には関連性が見られたとの報告^{10,12)}があるため、対象水として波長 254 nm における SUVA (SUVA₂₅₄) が異なる 3 種の表流水あるいは表流水由来の NOM(琵琶湖水(2001 年 2 月に琵琶湖南湖より採水)、滋賀県野洲川支流のそま川河川水(2002 年 2 月に採水)、Suwannee 河の NOM(以下 SRNOM、International Humic Substances Society より購入))を用いた。また、排水中の DOM についても検討するため、下水二次処理水(2001 年 8 月に採水)も使用した。採水した対象水は、孔径 1.0μm のろ紙(GF/B、Whatman 製)でろ過した後

Table 1 Water quality of DOM solutions

	DOC (mgC L ⁻¹)	IC (mgC L ⁻¹)	pH	IC/DOC	SUVA ₂₅₄ (L mgC ⁻¹ s ⁻¹) ^f
LB water ^a	1.9	9.0	7.2	4.7	0.010
SR water ^b	2.1	8.6	7.6	4.1	0.021
SRNOM ^c	-	-	-	4.3 ^e	0.043
STP effluent ^d	5.4	17.8	7.2	3.3	0.016

a: Lake Biwa water, b: Soma river water, c: Suwannee river natural organic matter, d: sewage treatment plant effluent, e: value after adjustment with HCO₃⁻ solution, f: specific ultraviolet absorbance at 254 nm.

実験に使用した。実験に際して、各対象水の pH、DOC および無機炭素(inorganic carbon, IC)と DOC の比(IC/DOC)は、それぞれ 7.0、1.4 mgC L⁻¹ および 3.3~4.7 の範囲に統一した。このとき、pH はリン酸緩衝液(4.5 mM)を、DOC は超純水を、IC/DOC は重炭酸イオン水をそれぞれ添加することで調整した。IC/DOC を一定の範囲に統一した理由は、環境水中の IC 成分は DOM 程大きくないが、HO[•] 捕捉剤として作用し、ラジカル連鎖反応に影響をおよぼすため⁷⁾、対象水間で IC の影響の程度を合わせた方が望ましいと考えたためである。DOM の HO[•] との反応速度定数は、オゾンとの反応性が低く、HO[•] によってのみ分解する物質であるフタル酸ジ-*n*-ブチル(di-*n*-butyl phthalate, DBP)をリファレンス物質として用いることで求めた。DBP をターゲット物質として選定した理由は、DBP は、プラスチック添加剤として広く使用されているフタル酸エステル類の一つで¹⁴⁾、環境水中からの検出事例も多い^{15,16)}が、環境中のバックグラウンドが大きいことにより分析が困難なため、その処理性についての報告がほとんどないことによる。本実験では、環境中の DBP の影響を防ぐ目的で DBP-*d*₄(和光純薬製(純度 98%))を用いた。DBP のオゾンおよび HO[•] との反応速度定数は、それぞれ 0.2 および $5.3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ である⁶⁾。初期 DBP 濃度は $0.04 \sim 0.19 \mu\text{M}$ の範囲とした。この濃度範囲は、本実験の場合、生成した HO[•] が DBP によって消費される割合は 5%未満であると推測されるため、その影響は無視できるとして解析を行った^{10~13)}。オゾン水は、高純度酸素ガスを原料としたオゾンガス発生器(OS-1N、三菱電機製)により生成させたオゾンガスを、窒素酸化物除去のため pH 6.0 のリン酸緩衝液(1 mM)に通気させた後、散気管を通して超純水に送入することで調製した。本実験で用いた超純水は、水道水を超純水製造装置(CPW-200、Advantec Toyo 製)により精製した後に、さらに、小型超純水製造装置(Easypure RF、Barnstead 製)を用いて精製することで作成した。また、試薬は断りのない限り特級以上のものを使用した。

2.2 実験装置

実験は、Fig.1 に示す流通式(管型)反応装置により行った⁶⁾。ウォーターバス中にあるサンプルとオゾン水を、ダブルプランジャー型のポンプを用いて、それぞれ 13.5 および 4.5 mL min⁻¹ の流量で流し、ミキシングチューブを用いて両溶液を混合させることで反応を開始させた。このとき、混合溶液の水温が $20 \pm 1^\circ\text{C}$ となるように各溶

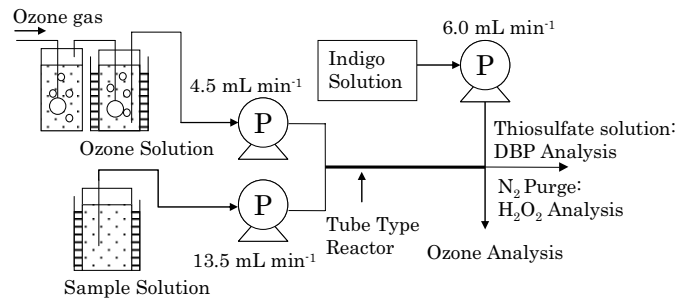


Fig.1 Schematic diagram of a continuous flow reactor

液の温度を調整した。溶液が混合した後の反応はテフロン製のチューブ(内径1.6 mm)内で進行させ、その出口で溶存オゾンを除去することで反応を止めた。反応時間はチューブの長さを変えることで変えた(反応時間: 2.3~26.8 s)。なお、DBPのポンプ内の接液部への吸着による損失がないことは確認している。

溶存オゾンの除去は、溶存オゾンを測定する場合には混合溶液をインジゴ水溶液と混合させることで、DBPを測定する場合にはチオ硫酸ナトリウム水溶液と混合させることで、H₂O₂濃度を測定する場合には窒素パージすることで行った。初期溶存オゾン濃度はサンプルの代わりに超純水を流しオゾン水と混合させたときの濃度とした。また、溶存オゾン濃度を一定に保つため、実験中オゾンガスはオゾン水へ吹き込み続けた。なお、本実験における各物質の濃度とは、サンプルとオゾン水とが混合されたときの濃度をさす。

2.3 分析および解析方法

溶存オゾン濃度は、インジゴ(Aldrich製)水溶液を用いた吸光度法により求めた¹⁷⁾。サンプル中のH₂O₂濃度は銅とネオクプロイン(Sigma製)を用いる吸光度法^{18,19)}、あるいはペルオキシターゼ(Sigma製)と *N,N*-dimethyl-*p*-phenyle-nediamine (和光純薬製)を用いる吸光度法により測定した²⁰⁾。DBPは、サンプル中のDBPを*n*-ヘキサン(残留農薬試験用、和光純薬製)を用いて液液抽出した後に、ガスクロマトグラフ質量分析計(QP-5000、島津製作所製)より測定した。DOCおよびICは全有機炭素計(TOC5000-A、島津製作所製)により測定した。DOCは、対象水のpHを2~3に下げ、窒素パージしてICを除去した後に測定した。

DOMはオゾン、HO[•]との反応速度が異なる反応部位の集合体であるため、個々の反応部位について直接反応速度定数を求めるのは不可能である。反応速度定数を求める場合、複数の異なる反応部位の各反応速度定数とその量の積をグループ化し、各グループを一定と見なすこ

ととなるが、グループ化する数は、少ない方が DOM の影響の大きさを把握しやすく、また、求めた値を活用しやすい。したがって、本研究では、一定と見なすグループ数を 1 つとして反応速度定数を求めることとした。このとき、測定条件(DOM がどの程度酸化されるまでの範囲を対象とするか)によって反応速度定数は異なるが、本研究では、リファレンス物質である DBP が約 90% 分解するまでの範囲では一定であると定義した。

3. 結果および考察

3.1 DOM のオゾンとの反応速度定数

Figs.2 および 3 に、それぞれ tertiary butyl alcohol (*t*-BuOH, 9 mM) が共存しない場合とする場合における各対象水中のオゾンの残存率の経時変化を示す(初期オゾン濃度: 26~30 μM)。 *t*-BuOH はラジカル連鎖反応を阻害する物質⁹⁾として知られており、 *t*-BuOH が高濃度で共存している場合、オゾンの分解に対するラジカル種の影響を無視して解析できる。いずれの対象水においても、オゾンは、最初の測定時間(反応時間: 2.3 s)以内に速やかに減少し、その後、緩やかに減少した。このため、DOM に関する定数は一定とすると定義したが、オゾンとの反応については、従来の報告¹²⁾にあるように、オゾンと速やかに反応する部位(Site A)と緩やかに反応する部位(Site B)に分けて解析を進めた。Westerhoff ら¹²⁾は、最初の測定時間まで消費されたオゾン量として Site A を評価しているが、本実験では、Site A は、DOM の反応部位のうち、オゾンと速やかに反応する部位がある量([Site A]₀ M)存在していると定義し^{21,22)}、その反応速度($k_{\text{O}_3, \text{A}} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)は、オゾンが過剰に存在する場合、最初の測定時間(2.3 s)までに分解してしまう速さであるとした。また、Site B のオゾンとの反応速度定数($k_{\text{O}_3, \text{B}} \text{ s}^{-1}$)は、一定であるとした。なお、各値の算出方法は後述する。

Fig.2 より、オゾンの分解速度は対象水ごとに大きく異なっていることがわかる。反応時間 2.3 s 以降のオゾンの減少を一次直線と見なしてその反応速度定数を求めると、SRNOM、下水二次処理水、そま川河川水、琵琶湖水の順で大きく、それぞれ 4.1×10^{-2} 、 2.7×10^{-2} 、 9.2×10^{-2} 、 $6.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ であった。本実験は DOC 濃度を統一しているため、この結果は DOM の質の違いによるものと言える。また、 *t*-BuOH が共存しない場合とする場合の反応時間 2.3 s 以降のオゾン分解の一次反応速度定数の比をとると、琵琶湖水、そま川河川水、下水二次処理水、

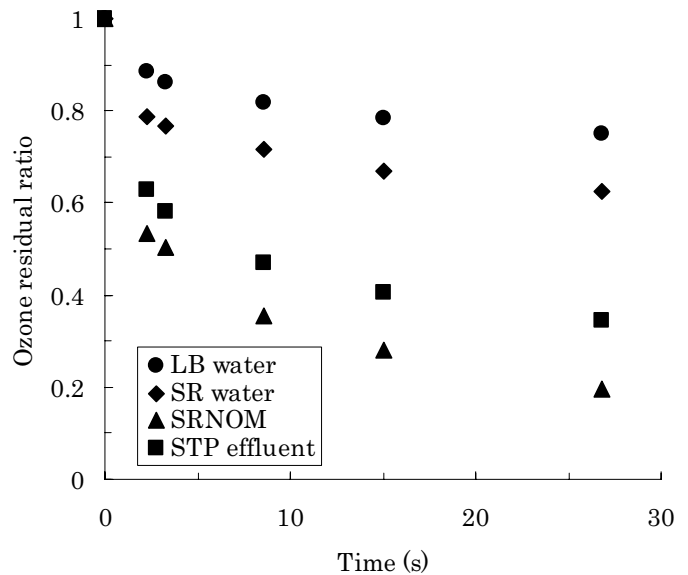


Fig.2 Time profiles of ozone residual ratio in DOM solutions in the absence of *t*-BuOH. Experimental conditions: pH 7.0, $[\text{O}_3]_0 = 26 \sim 30 \mu\text{M}$, $[\text{DOC}] = 1.4 \text{ mgC L}^{-1}$.

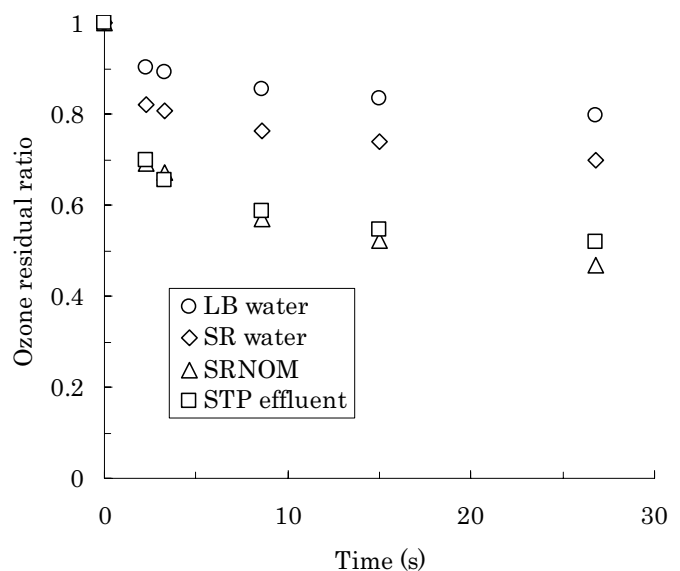


Fig.3 Time profiles of ozone residual ratio in DOM solutions in the presence of *t*-BuOH (9 mM). Experimental conditions: pH 7.0, $[\text{O}_3]_0 = 26 \sim 30 \mu\text{M}$, $[\text{DOC}] = 1.4 \text{ mgC L}^{-1}$.

SRNOM でそれぞれ 1.3、1.4、2.4、2.6 であった。すなわち、オゾンの分解速度は、琵琶湖水およびそま川河川水の場合、 *t*-BuOH の共存によって若干低下し、下水二次処理水および SRNOM の場合、 *t*-BuOH の共存によって倍以上も低下していることが示された。Fig.3 の結果は、DOM のオゾンとの反応性の大小によるものであるが、Fig.2 の結果はそれだけでなく、DOM のオゾンや $\text{HO}\cdot$ との反応部位のうち、反応の結果、 $\text{HO}\cdot$ や O_2^- を生成する部位が多いか少ないかということも反映している(式(1)~式(4)参照)。このように、DOM 共存下でのオゾンの分解速度は DOM のラジカル連鎖反応との係わりに

よっても影響を受けるため、オゾンとDOMとの反応性の大小以上の違いが表れ、本実験で用いたDOMの場合、オゾン分解速度は最大6倍も異なる結果となった(Fig.2におけるSRNOMと琵琶湖水との違い)。

次に、*t*-BuOH共存下で検討することで、[Site A]₀、*k*_{O₃,A}および*k*_{O₃,B}を求めることとした。このとき、オゾンの経時変化は式(6)で表すことができる。

$$-d[O_3]/dt = k_{O_3,A}[Site A][O_3] + k_{O_3,B}[O_3] \quad (6)$$

Site Aについては、その定義から判断すると、[Site A]₀以上のオゾン濃度を与えると、反応時間2.3 sにおけるオゾン消費量はその初期濃度によらずほぼ一定となる^{21,22}。Fig.4に、初期オゾン濃度を変化させた場合の、初期オゾン濃度とそのときの反応時間2.3 sにおけるオゾン消費量との関係を示す。反応時間2.3 s後のオゾン消費量は、初期オゾン濃度の増加にともない若干増加しているものの、約30 μMでほぼ一定の値に近づいている。本研究では、反応速度定数はDBPが90%分解するまでの範囲を対象として求めたため、琵琶湖水、そま川河川水、SRNOMについては初期オゾン濃度26~30 μM、下水二次処理水については初期オゾン濃度47 μMを基準に解析した(後述するFig.7を参照)。基準とした初期オゾン濃度が下水二次処理水の場合のみ高いのは、下水二次処理水中でのDBPが他の場合より分解しにくかったためである。

まず、*k*_{O₃,B}は基準とした初期オゾン濃度において、反時間2.3 s以降を擬一次反応として求めた。[Site A]₀

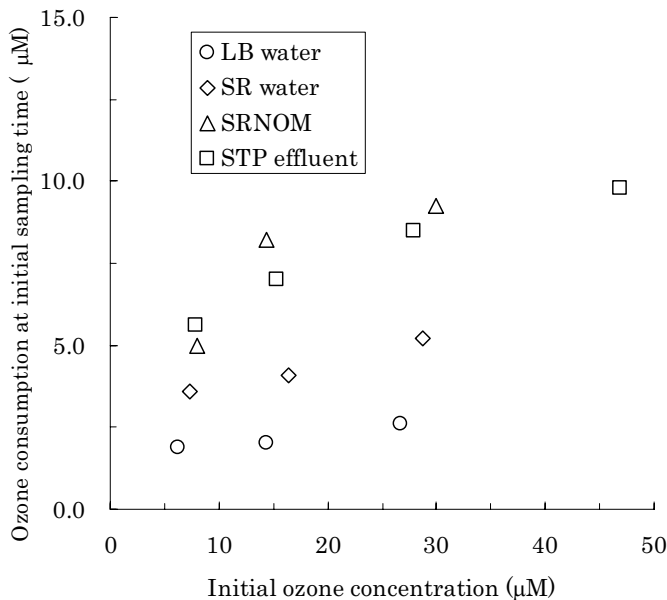


Fig.4 The effects of initial ozone concentrations on the ozone consumptions at initial sampling time. Experimental conditions: pH 7.0, [O₃]₀=7~47 μM, [DOC]=1.4 mgC L⁻¹.

は、*k*_{O₃,B}を求めた式を時間0まで外挿したときのオゾン濃度と、初期オゾン濃度との差とした^{21,22}。さらに、*k*_{O₃,A}は、式(6)と式(7)の連立微分方程式を数値解析によって解き、基準とした初期オゾン濃度以外の結果も含めたオゾン濃度の経時変化の実験値を最も満足させる*k*_{O₃,A}を求め、この値を採用することとした。

$$-d[Site A]/dt = k_{O_3,A}[Site A][O_3] \quad (7)$$

Fig.5に琵琶湖水の場合のオゾン濃度の経時変化の実験値と計算値の比較を示す。これより、実験値と計算値とがよく一致していることがわかる。また、他の対象水についても、同様に実験値と計算値とは一致している。

Table 2に、各対象水におけるそれぞれの係数値をまとめた。[Site A]₀および*k*_{O₃,B}については、DOC当たりの値として表記した。本実験で用いたDOMの場合、各係数ともDOMによって数倍程度異なり、[Site A]₀/[DOC]は1.9~6.8 μmol mgC⁻¹、*k*_{O₃,A}は9.0x10⁴~1.6x10⁵ M⁻¹s⁻¹、*k*_{O₃,B}/[DOC]は3.5x10⁻³~1.1x10⁻² L mgC⁻¹ s⁻¹の範囲にあることがわかった。

表流水由来の3種のDOMについて見ると、*k*_{O₃,B}/[DOC]は、SRNOM、そま川河川水、琵琶湖水の順に大きかった。Site Aについても*k*_{O₃,A}と[Site A]₀/[DOC]の積をとると、同様にSRNOM、そま川河川水、琵琶湖水の順に大きかった。

これら値の大きさの順序はSUVA₂₅₄の大きさの順と一致し、また、この傾向はWesterhoffら¹²⁾の報告と同様

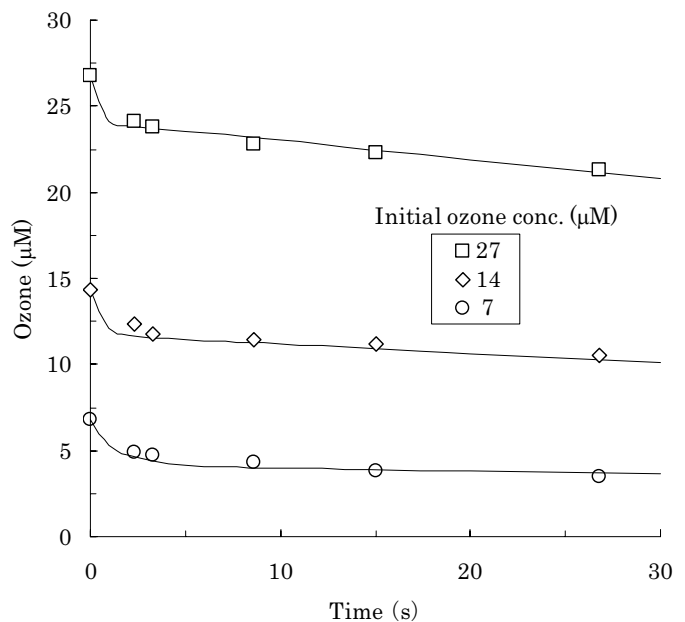


Fig.5 Time profiles of ozone concentration of the experimental (symbols) and the simulated (lines) results for Lake Biwa water in the presence of *t*-BuOH (9 mM) in ozonation. Experimental conditions: pH 7.0, [O₃]₀=7~26 μM, [DOC]=1.4 mgC L⁻¹.

Table 2 Reaction rate constants of DOM with ozone and HO·

	[Site A] ₀ /[DOC] ($\mu\text{mol mgC}^{-1}$)	$k_{\text{O}_3,\text{A}}$ ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)	$k_{\text{O}_3,\text{B}}/[\text{DOC}]$ ($\text{L mgC}^{-1}\text{s}^{-1}$)	$k_{\text{HO},\text{DOM}}/[\text{DOC}]$ ($\text{L mgC}^{-1}\text{s}^{-1}$)
LB water	1.9	1.4×10^5	3.5×10^{-3}	1.4×10^4
SR water	3.7	9.0×10^4	4.6×10^{-3}	1.8×10^4
SRNOM	6.6	1.6×10^5	1.1×10^{-2}	2.4×10^4
STP effluent	6.8	1.0×10^5	5.4×10^{-3}	2.9×10^4

であった。SUVA₂₅₄はDOMのDOC当たりの芳香族含有量と相関があるとの報告¹²⁾があり、オゾンは芳香族のうち、フェノール性水酸基等の官能基を有する物質とは速やかに反応する⁵⁾ことが知られている。したがって、SRNOM、そま川河川水、琵琶湖水の順でオゾンとの反応性が高かったのは、この順にDOC当たりのオゾンとの反応性が高い芳香族の量が高かったことによると推測される。次に、下水二次処理水を含めて4種のDOMで比較した場合、 $k_{\text{O}_3,\text{B}}/[\text{DOC}]$ は、そま川河川水と下水二次処理水の間では当てはまらなかったが、それ以外については $k_{\text{O}_3,\text{B}}/[\text{DOC}]$ が大きい場合にSUVA₂₅₄も大きかった。一方、 $k_{\text{O}_3,\text{A}}$ と[Site A]₀/[DOC]の積は、その大小とSUVA₂₅₄の大小とは関連性が見られなかった。例えば、下水二次処理水のSUVA₂₅₄は、SRNOMの半分以下であるにもかかわらず $k_{\text{O}_3,\text{A}}$ と[Site A]₀/[DOC]の積は同等の値であった。これは、下水二次処理水のSite Aの成分が他の3種と大きく異なること、あるいはSite Aであるとした成分の中にはDOM以外の無機物等の影響が含まれている可能性があることによると考えられるが、本研究では明確にすることは出来なかった。

3.2 DOMのHO·との反応速度定数

オゾンが消費される際に、ある一定の割合 η ($0 < \eta < 1$)でHO·へと変換されるとすると、HO·によってのみ分解するターゲット物質であるDBPの残存率とオゾン消費量との関係は、生成したHO·が主にDOM等の共存物質によって消費され、DBPによって消費されるHO·の割合が小さい場合、式(8)によって表現できる^{11~13)}。

$$\ln \frac{[\text{DBP}]_t}{[\text{DBP}]_0} = -\eta \frac{k_{\text{HO},\text{DBP}}}{\sum k_i [\text{S}_i]} (\Delta\text{O}_3)_t \quad (8)$$

ここで、[DBP]₀ Mは初期DBP濃度、[DBP]_t Mは時間 t 経過後のDBP濃度、 $(\Delta\text{O}_3)_t$ Mは反応開始時から t 時間までに消費されたオゾン量、 $\sum k_i [\text{S}_i]$ s⁻¹は各溶質S_iのHO·との反応速度定数とその濃度の積の総和である。したがって、本実験では、 $\sum k_i [\text{S}_i]$ の構成がDOMと炭酸種とす

ると、 η がわかればオゾン消費量とDBPの残存率の自然対数値との関係式から $k_{\text{HO},\text{DOM}}$ s⁻¹を求めることができる。

これまでの研究において、Hoignéら¹³⁾は、 η の値として経験的に0.5が適当であろうとしている。Haagら¹¹⁾、Westerhoffら¹²⁾は、純水中におけるオゾン消費量当たりのHO·の生成量の化学量論から $\eta=0.67$ を用いている。ただし、この量論関係はHO·が生成するまでの反応であり、HO·生成後の反応については考慮してはいない。また、当然のことながら、 η は対象水の成分によって異なる。このため、本実験では対象水にH₂O₂を添加した系で検討を行うことで η を概算し、その上で $k_{\text{HO},\text{DOM}}$ を求めることとした。手順は次のとおりである。すなわち、実験中、H₂O₂濃度が一定と見なせる場合、Site A分解後のオゾン分解速度は式(9)~式(12)のように表現でき^{8,23)}、Site A分解後は各係数值($k_{\text{O}_3,\text{D}}[\text{M}_\text{D}]$ 、 $k_{\text{O}_3,\text{I}}[\text{M}_\text{I}]$ 、 $k_{\text{HO},\text{S}}[\text{M}_\text{S}]$ 、 $k_{\text{HO},\text{P}}[\text{M}_\text{P}]$)は一定と見なすとしていることから、H₂O₂添加量とそのときのオゾンの分解速度($k_{\text{O}_3,\text{obs}}$ s⁻¹)との関係式を求めた。なお、式(3)~式(4)において、[M_s]および[M_p]は、DOMのHO·との反応部位としているが、式(9)~式(10)中では、それらに炭酸種の影響も含まれていることに注意を要する。

$$\begin{aligned} -d[\text{O}_3]/dt &= k_{\text{O}_3,\text{D}}[\text{M}_\text{D}][\text{O}_3] + (k_{\text{O}_3,\text{I}}[\text{M}_\text{I}] + 2k_{\text{O}_3,\text{H}_2\text{O}_2}[\text{H}_2\text{O}_2])(1+\alpha)[\text{O}_3] \\ &= (k_{\text{O}_3,\text{D}}[\text{M}_\text{D}] + k_{\text{O}_3,\text{I}}[\text{M}_\text{I}](1+\alpha))[\text{O}_3] + 2k_{\text{O}_3,\text{H}_2\text{O}_2}[\text{H}_2\text{O}_2](1+\alpha)[\text{O}_3] \\ &= k_{\text{O}_3,\text{obs}}[\text{O}_3] \end{aligned} \quad (9)$$

$$\alpha = \frac{\sum k_{\text{HO},\text{P}}[\text{M}_\text{P}]}{\sum k_{\text{HO},\text{S}}[\text{M}_\text{S}]} \quad (10)$$

$$k_{\text{O}_3,\text{D}}[\text{M}_\text{D}] = \beta k_{\text{O}_3,\text{B}} \quad (0 \leq \beta \leq 1) \quad (11)$$

$$k_{\text{O}_3,\text{I}}[\text{M}_\text{I}] = (1-\beta)k_{\text{O}_3,\text{B}} \quad (0 \leq \beta \leq 1) \quad (12)$$

ここで、 $k_{\text{O}_3,\text{H}_2\text{O}_2}$ M⁻¹s⁻¹はH₂O₂ (その共役塩基のHO₂⁻)

$$1 - \eta = \frac{k_{\text{O}_3,\text{D}}[\text{M}_\text{D}]}{k_{\text{O}_3,\text{obs}}} \quad (13)$$

とオゾンとの反応速度定数(3.0×10^6 M⁻¹s⁻¹)²⁴⁾、 β は定数である。また、 η の値は $k_{\text{O}_3,\text{obs}}$ を用いると式(13)のように表現できるため、式(9)~式(12)で表される関係式の切片および傾きの値から、あるH₂O₂濃度における η の値が求まる。

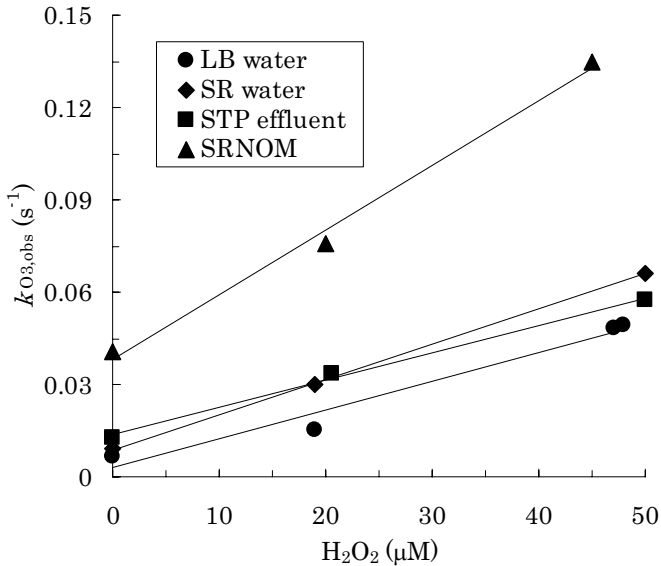


Fig. 6 The effects of H_2O_2 dose on the pseudo ozone decomposition rate constants at slow decomposition phase. Experimental conditions: pH 7.0, $[O_3]_0 = 26 \sim 30 \mu M$ for LB water, SR water and SRNOM and $46 \sim 47 \mu M$ for STP effluent, $[DOC] = 1.4 \text{ mg C L}^{-1}$.

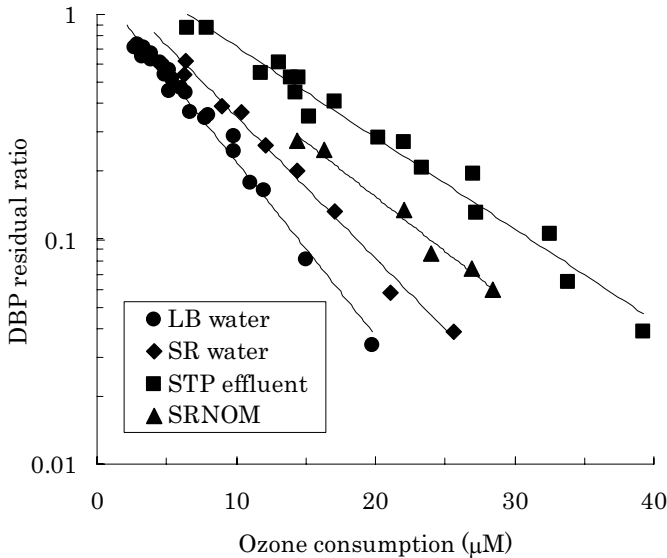


Fig. 7 The relationships between ozone consumptions and residual ratios of DBP in O_3/H_2O_2 process. Experimental conditions: pH 7.0, $[O_3]_0 = 6 \sim 30 \mu M$ for LB water, SR water and SRNOM and $8 \sim 47 \mu M$ for STP effluent, $[DOC] = 1.4 \text{ mg C L}^{-1}$, $[DBP]_0 = 0.04 \sim 0.19 \mu M$, H_2O_2 dose = 20 or 50 μM .

Fig. 6に、 H_2O_2 添加量と $k_{O_3,obs}$ との関係を示す(実験前後での H_2O_2 濃度の変化は最大12%であったため、 H_2O_2 濃度は一定と見なした)。対象水によってその傾きは異なるが、いずれの対象水においても $k_{O_3,obs}$ は H_2O_2 に対して線形的に増加している。よって、式(9)～式(12)より η の値を求めたところ、その値は本実験の H_2O_2 添加量の範囲では、いずれの対象水でも0.8～0.9の間であった。このため、統一の値として0.8を採用した。

Fig. 7に、このときのオゾン消費量とDBP残存率との

関係を示す。式(8)に示すように、オゾン消費量に対してDBP残存率の対数値は線形的に減少している。なお、下水二次処理水の場合、ある一定のオゾン消費量まではDBPはほとんど減少していない。反応初期におけるこの傾向は、下水二次処理水の場合、他の対象水に比べSite Aとオゾンとの反応では、式(2)の反応より式(1)の反応が優先していたためと考えられる。前述したように本研究では明確にはできなかったが、この原因は、下水二次処理水中のDOMが表流水由来である他の3つのDOMと構造が大きく異なっていること、あるいはSite Aであるとした成分の中にはDOM以外の無機物等の影響が含まれている可能性があることによると推測される。

Fig. 7において $[Site A]_0$ 以上のオゾン消費量についてのプロットを採用し $\sum k_i[S_i]$ を求め、そこから炭酸種の影響を差し引くことで $k_{HO,DOM}$ を求めた(pH 7.0における炭酸の $HO\cdot$ との見かけの反応速度定数： $8.7 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)⁹⁾。結果をTable 2に示す。琵琶湖水、そま川河川水、SRNOMおよび下水二次処理水それぞれのDOC当たりの $k_{HO,DOM}$ は、 1.4×10^4 、 1.8×10^4 、 2.4×10^4 および $2.9 \times 10^4 \text{ L mg C}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であることがわかった。これらの値は、別のDOMについての値と比較した場合、同じオーダーであった^{10~13)}。

3.3 DOM共存下での H_2O_2 の添加効果

O_3/H_2O_2 処理での H_2O_2 の添加効果は H_2O_2 のオゾンとの反応性がDOMのそれと同等以上の場合に表れる。本実験では、DOMのDOCは既知であるため、Site AおよびSite Bについて、オゾンとの反応速度定数とその濃度の積を求めると、それぞれ $4.3 \times 10^{-1} \sim 3.7 \text{ s}^{-1}$ 、 $6.7 \times 10^{-3} \sim 2.9 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ の範囲にあった(SRNOMについては、DOCは 2 mg C L^{-1} として計算)。同様に、 H_2O_2 についてオゾンとの反応速度定数とその濃度の積を求めると、pH 7.0の場合、 H_2O_2 濃度が $0.5 \sim 5.0 \text{ mg L}^{-1}$ の範囲で $2.2 \times 10^{-3} \sim 2.2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ となった(1モルの H_2O_2 は2モルのオゾンと反応するため $2k_{O_3,H_2O_2}[H_2O_2]$ を算出)。これらの値から、本研究の場合、通常の O_3/H_2O_2 処理で添加する H_2O_2 濃度範囲では、DOMの質によらず H_2O_2 の添加効果は主にSite A分解後に表れることがわかった。

このとき、 H_2O_2 の添加によって期待される効果としては、オゾンの分解速度の増加と η の増加がある。以下にそれぞれに分けて H_2O_2 の添加効果について考察した。

式(9)に示したように、 H_2O_2 は1モルで2モルのオゾンと反応するため、その添加によってオゾンの分解速度は $2k_{O_3,H_2O_2}[H_2O_2]$ だけ速くなると予想される。本実験の場合

合、Fig.6の直線の傾きを見ると、いずれのDOMにおいても、 $2k_{03,H_2O_2}[H_2O_2]$ に比べて大きく増加しており、その範囲は5.9~14倍であった。この結果は、式(9)~式(12)から考察すると、DOM共存下で H_2O_2 を添加することによって、ラジカル連鎖反応も影響を受けるため、 H_2O_2 の添加で期待されるオゾンの分解速度より大きな効果が見込めたためと考えられる。このとき、オゾン分解速度への促進効果は、ラジカル連鎖反応を促進する成分が多い場合により大きくなると考えられる。

η について見ると、式(13)より、 H_2O_2 を添加しない場合の η は、琵琶湖水、そま川河川水、SRNOMおよび下水二次処理水でそれぞれ0.29、0.32、0.63および0.55であった。これらの値は、DOMの質によって異なっているがHoignéら¹³⁾の0.5に比較的近い値であった。 η が大きくなるのは、式(2)の反応が式(1)の反応より優先している場合および(あるいは)式(4)の反応が式(3)の反応より優先している場合である。式(2)の反応を示す物質の特徴はわかってはいないが、式(4)の反応を示す物質としては例えば第1級アルコールや糖類が当てはまることが知られている⁸⁾。したがって、SRNOMや下水二次処理水中のDOMには、このような構造を持つ物質が多く含まれている可能性があると考えられる。また、いずれのDOMにおいても、 η の値は H_2O_2 を添加することで増加し、14~36 $\mu\text{mol mgC}^{-1}$ 程度の H_2O_2 を添加することで0.8~0.9にまで上昇することが示された。

4. まとめ

本研究では、3種の表流水あるいは表流水由来のNOM(琵琶湖水、そま川河川水、SRNOM)および1種の下水二次処理水を用いて、DOMのオゾンおよび $HO\cdot$ との反応性、オゾン処理における H_2O_2 添加効果へのDOMの共存影響について検討した。得られた主な知見は次のとおりである。

- (1) いずれの対象水についても、オゾンの分解速度は、急速反応部位(Site A)と緩速反応部位(Site B)とに分けることで表現できた。 $[\text{Site A}]_0/[\text{DOC}]$ 、 $k_{03,A}$ および $k_{03,B}/[\text{DOC}]$ の値はDOMの質によって異なり、それぞれ1.9~6.8 $\mu\text{mol mgC}^{-1}$ 、 $9.0 \times 10^4 \sim 1.6 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、 $3.5 \times 10^{-3} \sim 1.1 \times 10^{-2} \text{ L mgC}^{-1}\text{s}^{-1}$ の範囲であった。また、 $k_{HO,DOM}/[\text{DOC}]$ は、 $1.4 \times 10^4 \sim 2.9 \times 10^4 \text{ L mgC}^{-1}\text{s}^{-1}$ の範囲であった。
- (2) オゾン分解速度に対して、 H_2O_2 の添加効果が表れたのは、DOMの質によらずSite Aが分解した後であった。このとき、オゾンの分解速度は添加した H_2O_2 濃

度に対して線形的に増加した。また、増加の程度は、DOMはラジカル連鎖反応に影響をおよぼしているため、オゾンと H_2O_2 との反応速度定数と H_2O_2 濃度の積よりも5.9~14倍も大きかった。

- (3) Site A分解後において、オゾン処理の場合の η はDOMの質によって異なり、0.28~0.63の範囲にあった。これらの値は、いずれのDOMについても14~36 $\mu\text{mol mgC}^{-1}$ 程度の H_2O_2 を添加することで、0.8~0.9にまで上昇した。

[参考文献]

- 1) Hoigné, J.: Chemistry of aqueous ozone and transformation of pollutants by ozonation and advanced oxidation processes, *The Hand Book of Environmental Chemistry Vol. 5 Part C Quality and Treatment of Drinking Water II* (ed. by Hrubec, J.), (1998).
- 2) 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).
- 3) Camel, V. and Bermond, A.: The use of ozone and associated oxidation processes in drinking water treatment, *Water Res.*, 32(11), 3208-3222 (1998).
- 4) Masten, S. J. and Davies, S. H. R.: The use of ozonation to degrade organic contaminants in wastewaters. *Environ. Sci. Technol.*, 28, 181A-185A (1994).
- 5) Neta, P., Huie, R. E. and Ross, A. B.: Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 17, 1027-1284 (1998).
- 6) 小坂浩司, 山田春美, 津野洋, 清水芳久, 松井三郎: フタル酸ジ-n-ブチルおよび17 β エストラジオールのオゾン, ヒドロキシルラジカルとの反応速度定数の測定, *水環境学会誌*, 26, 215-221 (2003).
- 7) Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Helman, W. P. and Ross, A. B.: Critical review of rate constants for reactions hydrated electrons, hydrogen atoms, and hydroxyl radicals ($HO\cdot/O\cdot$) in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 17, 513-886 (1998).
- 8) Staehelin, J. and Hoigné, J.: Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions, *Environ. Sci. Technol.*, 19, 1206-1213 (1985).
- 9) Bühler, R. E., Staehelin, J. and Hoigné, J.: Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis 1. $HO_2/O_2\cdot$ and $HO_2/O_3\cdot$ as intermediates, *J. Phys. Chem.*, 88, 2560-2564 (1984).
- 10) Elovitz, M. S. and von Gunten, U.: The effect of DNOM properties on the kinetics of ozone decomposition and hydroxyl radical scavenging, *Proc. 14th Ozone World Congress*, 95-104 (1999).
- 11) Haag, W. and Yao, C. C. D.: Ozonation of U.S. drinking water sources: $HO\cdot$ concentration and oxidation-competition values, *Proc. 11th Ozone World Congress*, S-17-119-S-17-126 (1993).
- 12) Westerhoff, P., Aiken, G., Amy, G. and Debroux, J.: Relationships between the structure of natural organic matter and its reactivity towards molecular ozone and hydroxyl radicals, *Water Res.*, 33, 2265-2276 (1999).
- 13) Hoigné, J. and Bader, H.: Ozonation of water: "Oxidation-competition values" of different types of waters used in Switzerland, *Ozone Sci. Eng.*, 1, 357-372 (1979).
- 14) Staples, C. A., Peterson, D. R., Parkerton, T. F. and Adams, W. J.: The environmental fate of phthalate esters: a literature review, *Chemosphere*, 35(4), 667-749 (1997).

- 15) 田中宏明：水環境における内分泌攪乱化学物質の実態調査。 *水環境学会誌* 22, 629-632, (1999).
- 16) 国包章一：内分泌攪乱作用を疑われている化学物質の水道における実態調査。 *水環境学会誌* 22, 633-635, (1999).
- 17) Bader, H. and Hoigné, J.: Determination of ozone in water by the indigo method. *Water Res.*, 15, 449-456 (1981).
- 18) 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. *Anal. Chim. Acta*, 204, 349-353 (1998).
- 19) Kosaka, K., Yamada, H., Matsui, S., Echigo, S. and Shishida, K.: Comparison among the methods for hydrogen peroxide measurements to evaluate advanced oxidation processes: Application of a spectrophotometric method using copper (II) ion and 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 3821-3824 (1998).
- 20) Bader, H., Sturzenegger, V. and Hoigné, J.: Photometric method for the determination of low concentrations of hydrogen peroxide by the peroxidase catalyzed oxidation of *N,N*-dimethyl-*p*-phenylenediamine (DPD). *Water Res.*, 22, 1109-1115 (1998).
- 21) Qualls, R. G. and Johnson, J. D.: Kinetics of the short-term consumption of chlorine by fulvic acid. *Environ. Sci. Technol.*, 17, 692-693 (1983).
- 22) Echigo, S.: Kinetics and speciation of brominated disinfection by-products during ozonation. *Ph.D. Dissertation*, University of Illinois, (2002).
- 23) Acero, J. L. and von Gunten, U.: Influence of carbonate on the ozone/hydrogen peroxide based advanced oxidation process for drinking water treatment. *Ozone Sci. Eng.*, 22, 305-328 (2000).
- 24) 小坂浩司：促進酸化処理法による内分泌攪乱化学物質の分解に関する基礎的研究。 *京都大学大学院工学研究科博士論文*, (2002).

(受付 2005. 4.11)

(受理 2005. 5.26)