

機関番号：14301
 研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2009 ~ 2010
 課題番号：21760415
 研究課題名(和文) オゾン消費およびOHラジカル生成評価を目的とした水質のキャラクタリゼーション
 研究課題名(英文) Characterization of water qualities for the evaluation of ozone consumption and OH radical production
 研究代表者
 水野 忠雄(MIZUNO TADAO)
 京都大学・大学院工学研究科・助教
 研究者番号：00422981

研究成果の概要(和文):

樹脂を用いた分画によって得られた7つの有機物画分のオゾンおよびOHラジカルとの反応性について検討を行った。初期のオゾンの消費に寄与している画分は主に疎水性酸およびTransphilic であると考えられた。反応1分後以降のオゾンの分解に関する一次速度定数は、 $1.4 \sim 3.9 \times 10^{-4} \text{ sec.}^{-1}$ であり、同程度の反応速度を有していた。OHラジカル生成に寄与する主な画分としては、疎水性酸、Transphilic、疎水性中性および親水性中性に注目すればよいと考えられた。

研究成果の概要(英文):

The reactivity of ozone and hydroxyl radical with the seven organic fractions fractionated by resins was examined. The fractions of hydrophobic acid and transphilic mainly caused the initial ozone consumption. The first order reaction rate constants of ozone with seven fractions after 1 min. reaction ranged from 1.4 to $3.9 \times 10^{-4} \text{ sec.}^{-1}$, which were relatively comparable. OH radical may be produced through the reaction of ozone with the fractions of hydrophobic acid, transphilic, hydrophobic neutral and hydrophilic neutral.

交付決定額

(金額単位:円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 2009年度 | 2,600,000 | 780,000 | 3,380,000 |
| 2010年度 | 900,000 | 270,000 | 1,170,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,500,000 | 1,050,000 | 4,550,000 |

研究分野:

科研費の分科・細目:

キーワード: オゾン、OHラジカル、水質

1. 研究開始当初の背景

浄水処理および都市下水処理を目的としたオゾン処理に期待されることは、既存の消毒、脱色脱臭、有機物・無機物の酸化および/もしくは分解等のみならず、農薬、内分泌攪乱化学物質、医薬品/日用化粧品などの微量汚染物質の除去を挙げることができる。対象物質の変遷はあるものの、昨今は微量物質の

除去が注目されている。微量物質の除去を含め、いずれの目的に対しても、現在に至るまでオゾン処理の運転および適用性は、実験的/実証的に検討されている場合が多い。一方で、化学的な観点から、微量物質を含む多くの個別物質について、オゾン、およびオゾンの分解過程で生成しオゾン処理過程でのもう一つの主要酸化剤であるOHラジカルとの

二次反応速度定数が測定されデータベース化されている^{1,2)}。現在は医薬品について測定結果が公表されている。しかしながら、これらの化学的データと実験的/実証的検討結果とが結びついているとは言い難く、その理由として、以下のことが考えられた。

- (1) 水中マトリクスのオゾン反応特性が不明
- (2) 水中マトリクスとオゾンとの反応によるOHラジカル生成特性が不明

すなわち、実験的/実証的な結果と化学的な情報を結びつける上で、オゾン消費およびOHラジカル生成評価を目的とした研究が必要であると考えられた。特に、水質の評価は様々な方法があるが、オゾンを経水処理に用いた場合に起こりうる反応を想定した水質のキャラクタリゼーションに関する研究は、オゾン水処理技術の学術的体系化を目指す上でも、個別物質に関する検討と同等もしくはそれ以上に重要な課題であると考えられた。

2. 研究の目的

通常の河川水や湖沼水では、オゾンを用いた水処理過程における反応物質は主に有機物と考えられるが、実験的/実証的な結果からも明らかのように、TOCやDOCなどの総合的な指標を用いて評価することには、限界があると考えられた。そこで、本研究では総量としての評価はDOCによるものの、樹脂を用いて溶存有機物を分画することによって得られる化学的解像度の高い画分DOCを対象として、それぞれのオゾンとの反応速度、量論関係、オゾン消費過程でのOHラジカルの生成速度、量、さらには、有機物とOHラジカルとの反応速度、量論関係などを評価することを目的とした。

究極的な目的は、実験的/実証的なアプローチから経験的に運転・制御がなされているオゾン処理技術と、二次反応速度定数などの個別物質の化学的情報を結びつけ、オゾン水処理を学術的に体系化するための、新たな分野を標榜することとした。最終的には、実験的/実証的な結果を理解する理論体系を与えるだけでなく、実施設における運転・制御への技術的還元が可能であり、水処理工学上も非常に重要な研究であると考えた。

3. 研究の方法

(1) 有機物分画の概要

有機物分画は、徐³⁾の方法に従って行った。具体的には樹脂を用いた分画方法で、4種類の樹脂を用いて吸着/脱着操作により、7種類の画分を得る。

得られる有機物画分

得られる有機物画分は以下の7種類である。

- ・疎水性酸 (Hydrophobic Acid, HoA)
 - ・疎水性中性 (Hydrophobic Neutral, HoN)
 - ・疎水性塩基 (Hydrophobic Base, HoB)
 - ・Transphilic (Trs)
 - ・親水性酸 (Hydrophilic Acid, HiA)
 - ・親水性中性 (Hydrophilic Neutral, HiN)
 - ・親水性塩基 (Hydrophilic Base, HiB)
- 使用した樹脂

使用した樹脂は以下の4種類である。

- ・DAX-8 (Supelite™ DAX-8, Supelco)
- ・XAD-4 (Amberlite® XAD-4 20-60 mesh, Sigma)
- ・MSC-1 (Dowex® Marathon® MSC hydrogen form, Sigma Aldrich)
- ・MSA-1 (Dowex® Marathon® MSA chloride form, Sigma Aldrich)

分類としては、DAX-8およびXAD-4は吸着系樹脂で、MSC-1およびMSA-1はそれぞれ強酸性カチオンおよび強塩基性アニオン交換樹脂である。また、組成は、DAX-8のみがアクリル酸エステル重合体であり、その他はスチレンジビニルベンゼン重合体である。

樹脂の洗浄

DAX-8およびXAD-4は、初めて使用する場合には以下の操作により洗浄を行った。

- ・1 mol/LのNaOH (窒素測定用, 和光純薬)中にそれぞれを1日静置した。その後、毎日新しい1 mol/LのNaOHに変えて5日間繰り返した。
- ・ソックスレー抽出器によって、メタノール (試薬特級, 和光純薬)で24時間、アセトニトリル (試薬特級, 和光純薬)で24時間、再度メタノールで24時間抽出による洗浄を行い、使用時までメタノール中に保存した。

(2) 分画操作

樹脂のカラムへの充填

DAX-8, MSC-1およびMSA-1は、内径40 mm、長さ500 mmのガラス製カラムにスラリー法によりベッドボリューム (b.v.)が500 mLになるように充填した。XAD-4は、内径40 mm、長さ300 mmのガラス製カラムにベッドボリュームが200 mLになるように充填した。

樹脂の洗浄

(a) DAX-8およびXAD-4

DAX-8およびXAD-4はこの順番で直列に接続して、カラムに純水を通水した。それぞれのカラム出口でのTOCが0.2 mg/L以下になるまで通水を行った。

(b) MSC-1

まず、流出水のTOCが0.2 mg/L以下になるまでカラムに純水を通水した。続いて、1

mol/L の HCl (試薬特級, 和光純薬) を 6 b.v. 通水し、樹脂の再生を行った。さらに、流出水の pH が 5 以上、TOC が 0.2 mgC/L 以下になるまで純水を通水した。

(c)MSA -1

まず、流出水の TOC が 0.2 mgC/L 以下になるまでカラムに純水を通水した。続いて、1 mol/L の NaOH を 7 b.v. 通水し、樹脂の再生を行った。さらに、流出水の pH が 9 以下、TOC が 0.2 mgC/L 以下になるまで純水を通水した。

試料水の分画

(a)試料と前処理(る過)

採水は、琵琶湖南湖(なぎさ公園)で行った。採水量は約 120 L とし、実験室において孔径 0.45 μm のメンブレンフィルター(セルロース混合エステルタイプ, ADVANTEC)を用いた加圧ろ過によって懸濁物質を除去した。分画に供した試料の DOC は 1.6 mgC/L であった。

(b)分画

分画のフローチャートを図 1 に示す。

Stage1

DAX -8、MSC -1、XAD -4 をこの順番で直列にテフロンチューブを用いて接続した。ローラーポンプ(easy-load L/S model 7518-00, MASTER FLEX)を用いて、純水を 125 mL/min. で 3 L 通水した後、0.01 mol/L の HCl を 125 mL/min. で 3 L 通水し、流路を置換した。その後、HCl によって pH を 2 とした試料 100 L を 125 mL/min. で通水した。

Stage2

Stage1 ですべての樹脂を通過した試料を NaOH によって pH を 7 とし、200 mL/min. で MSA -1 に通水した。

脱着(DAX -8)

0.01 mol/L の HCl を 125 mL/min. で 2.5 L 通水し、樹脂を洗浄した。その後、カラムを上下反転し、0.01 mol/L の NaOH を 40 mL/min. で 20 L 通水し、HoA を得た。

pH が 9 以下になるまで純水を 40 mL/min. で通水した。

75%アセトニトリル(試薬特級, 和光純薬)を 40 mL/min. で 5 L 通水し、HoN を得た。

脱着(MSC -1)

純水を 125 mL/min. で 2.5 L 通水し、樹脂を洗浄した。その後、1 mol/L の NaCl(試薬特級, 和光純薬)を 125 mL/min. で 3 L 通水し、塩基性画分(Bas : HoB、HiB)を得た。

脱着(XAD -4)

0.01 mol/L の HCl を 125 mL/min. で 1 L 通水し、樹脂を洗浄した。その後、75%アセトニトリルを 40 mL/min. で 2 L 通水し、Trs を得た。

脱着(MSA -1)

純水を 200 mL/min. で 2.5 L 通水し、樹脂を洗浄した。その後、1 mol/L の NaCl を 200 mL/min. で 3 L 通水し、HiA を得た。

Stage3

DAX -8 を、長さ 300 mm のガラス製カラムに 0.15 L 充填し、スタンドに固定した。MSC -1 からの脱着で得られた Bas 試料を NaOH で pH を 12 とし、40 mL/min. で通水した。この流出水を HiB とした。

カラムに 0.01 mol/L の NaOH を 40 mL/min. で 0.75 L 通水し、樹脂を洗浄した。

75%アセトニトリルを 16 mL/min. で 1.5 L 通水し、HoB を得た。

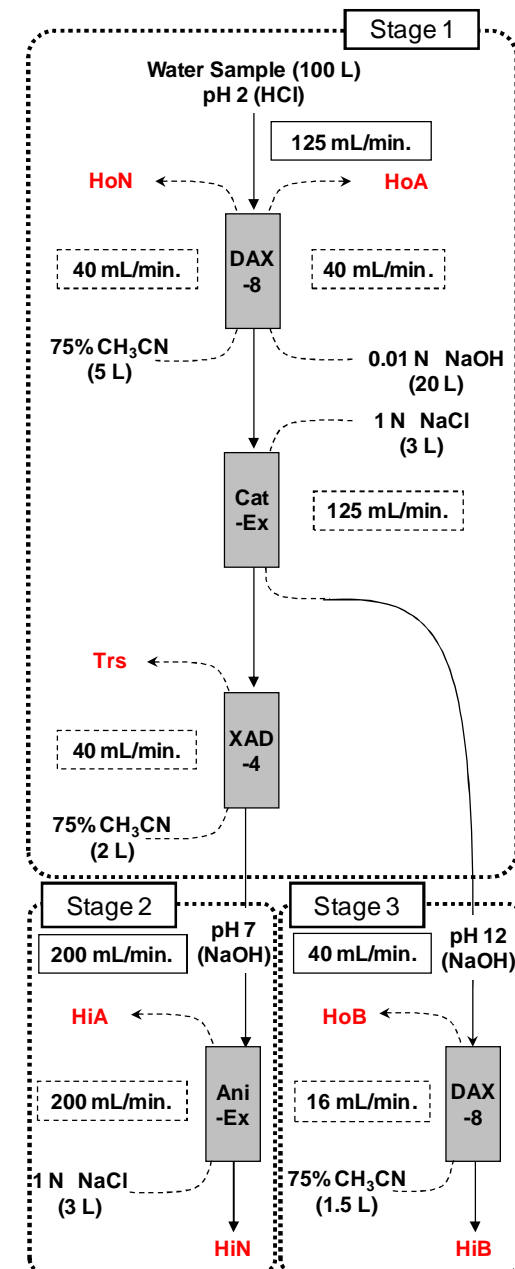


図 1 分画のフローチャート

流量および矢印：実線；吸着、破線；脱着

(c) アセトニトリルの除去と濃縮

以上から得られたそれぞれの画分を含む溶液は、ロータリーエバポレーターによってアセトニトリルの除去(25~30)および濃縮(45~50)を行った。

(2) 脱塩操作および臭化物イオンの除去

脱塩操作は得られた各画分に酢酸(精密分析用, 和光純薬)を加え、析出した塩分をろ過によって除去し、さらにロータリーエバポレーターで濃縮を行った。このとき析出する塩分をさらにろ過によって除去した。以下これを繰り返した。最後に、HCl を添加してロータリーエバポレーターによって残留する酢酸を除去した。

HiA および HiB 画分には臭化物イオンが検出された。そのため、硝酸銀(和光純薬)を用いて臭化銀として析出させて除去した。このときには脱塩と同様に、ろ過およびロータリーエバポレーターによる濃縮を繰り返した。

(3) オゾン処理

オゾン処理実験は回分式で行った。処理対象である有機物画分はそれぞれの濃度が 1 mgC/L となるように調製した。同時にリン酸緩衝液を 1 mM となるように添加し、NaOH によって pH を 7 となるように調製した。所定

量の被処理水に対して、別途作成したオゾン水を添加することで反応を開始した。オゾンの初期濃度は 1 mg/L とした。OH ラジカルのスキャベンジャーとしては、*t*-ブタノール(試薬特級, 和光純薬)を 50 mM となるように添加した。採水は所定の時間に行い、溶存オゾン測定にはインジゴ溶液を予め入れた容器に採取した。UV₂₅₄ および蛍光光度測定用の試料は、採水後高純度窒素ガス(京都帝酸)によってパージし、オゾンを除去した。各条件において 2 回の実験を行った。温度は 20 ± 1 とした。

(4) 分析方法

溶存オゾンの測定には、質量法によるインジゴ法を用いた⁴⁾。インジゴおよび UV₂₅₄ の吸光度測定には、紫外可視分光光度計(UV-1650PC, SHIMADZU)を用いた。三次元蛍光光度測定には分光蛍光光度計(RF-5300PC, SHIMADZU)を用いた。TOC 測定には、TOC 計(TOC-V_{CSN}, SHIMADZU)を用いた。

4. 研究成果

(1) 各画分とオゾンとの反応

図 2 に各画分との反応によるオゾンの分解に関する経時変化を示した。*t*-BuOH 共存系では、ラジカル連鎖反応を抑制しており、ほぼ

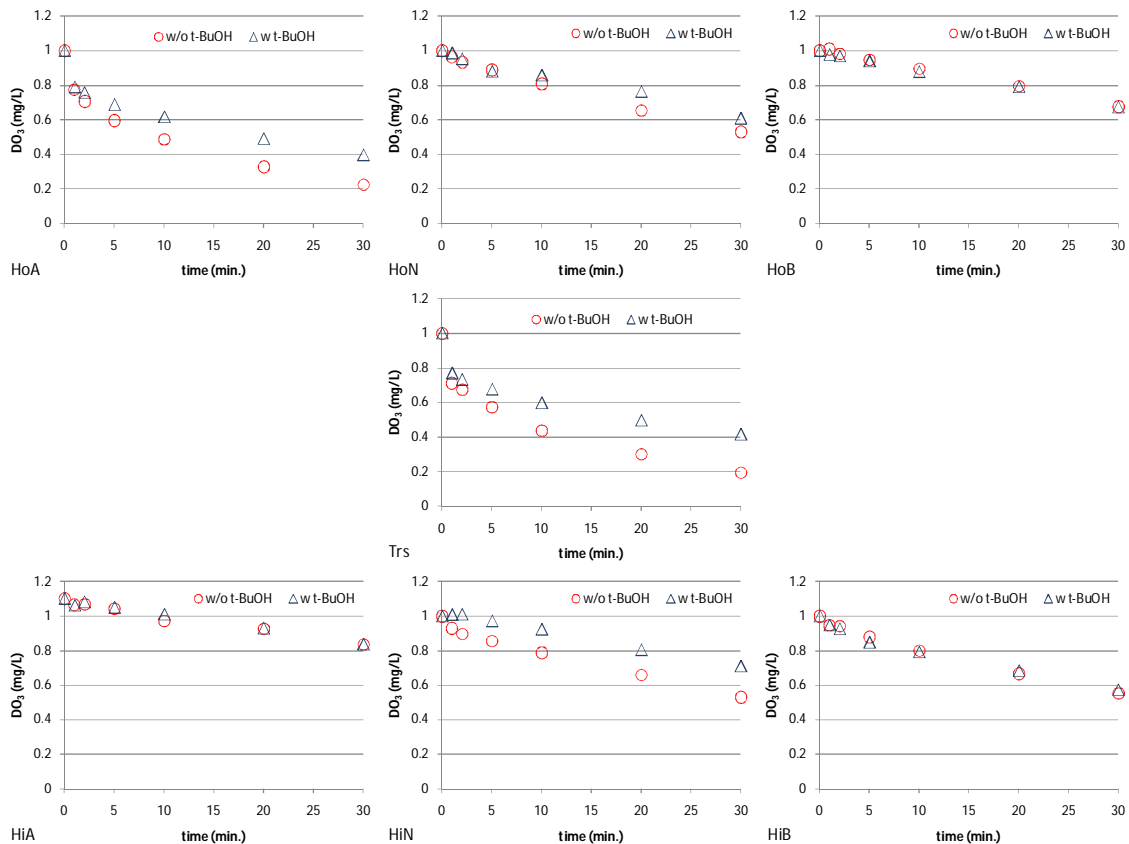


図 2 各画分との反応によるオゾンの分解

オゾン注入率; 1 mg/L、DOC; 1 mgC/L、pH7(1 mM リン酸緩衝液)、20

画分とオゾンとの反応のみによるオゾンの分解を表していると考えられる。

t-BuOHの共存しない系では、HoAとTrsでは、1分後において消費されたオゾンは0.2~0.3 mg/Lと大きく顕著なオゾン濃度の減少が確認できた。30分後にはどちらも0.8 mg/L程度のオゾンが消費された。

その他、HoN、HoB、HiNおよびHiBでは30分後には0.4 mg/L程度のオゾンが消費されていた。HiAはオゾンの分解が最も遅く、30分後のオゾンの分解は0.3 mg/L程度であった。

t-BuOHの有無による影響を見ると、HoA、TrsおよびHiNでは*t*-BuOH共存によってオゾンの分解が抑制されていた。このことは、これらの画分がオゾンと反応することによってラジカル連鎖反応に寄与するOHラジカルやスーパーオキサイドアニオンラジカル($O_2\cdot^-$)が生成しており、それらが*t*-BuOHによって捕捉されることによってラジカル連鎖反応によるオゾンの消費が抑制されたために差が認められたと考えられる。その他の画分についてはオゾン濃度からは大きな違いは認められず、オゾンとの反応によってラジカル種を生成しないかもしくは生成しても画分自身がすぐに消費してしまうためと考えられた。

以上の結果を基に、画分によるオゾンの分解は一次反応に従うと仮定して、1分後から30分後までの結果を用いて速度定数を算出した結果を図3に示す。*t*-BuOH共存系は画分とオゾンとの反応であると考え、HoAとの反応が最も速く、一次反応速度定数は、 $3.9 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ であった。様々なHoAとオゾンとの反応を扱った既報⁵⁾では、オゾン注入率3 mg/L、DOC 3 mg/L、pH7.5において、 $3.9 \times 10^{-3} \sim 12 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ としており、速度定数をDOCで除して最も低い値と比較しても、本研究の結果は1/3程度と低い値を示した。Trsの一次反応速度定数は、 $3.5 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ とHoAよりも小さかった。*t*-BuOHの共存しない系ではTrsの速度定数の方が大きかったことから、HoAよりもTrsの方がラジカル連鎖

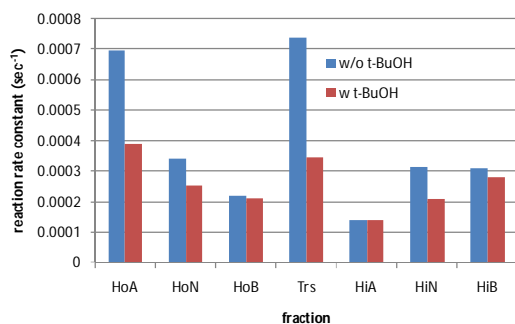


図3 各画分との反応によるオゾンの分解に関する一次反応速度定数

反応に寄与するラジカルの生成が多いと考えられた。その他の画分については、HoNおよびHiNの*t*-BuOH共存による速度定数の減少率が大きく、それぞれ26および34%であった。HoB、HiAおよびHiBでは減少率は0~11%であった。このことから、OHラジカルの生成に寄与する画分としては、HoA、Trs、HoNおよびHiNに注目すればよいと考えられた。また、HoAおよびTrs以外の画分による速度定数は、 $1.4 \times 10^{-4} \sim 2.8 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ であり、すべての画分が同じオーダーの速度定数を持ち、その差は最大でも2.8倍であった。しばしばHoAのみに焦点を当てて議論されるものの、オゾンとの反応に関しては、それぞれの画分が同等に重要であり、存在量の寄与がさらに重要な要因と言えた。

(2)有機物の質の変化

有機物の質の変化を検討するために、光学的な分析手法である紫外吸光度(UV_{254})と蛍光度の測定を行った。

UV_{254} は、HoAおよびTrsのみについて顕著な変化が認められた。それぞれの初期値は、0.017および0.013 cm^{-1} であった。オゾン処理過程における経時変化を図4に示す。どちらも反応時間1分間での変化が大きく、HoAでは0.2~0.3 mg/Lのオゾン消費過程に UV_{254} は0.006 cm^{-1} 減少した。また、Trsでは同様に0.3 mg/L程度のオゾン消費過程に UV_{254} は0.006 cm^{-1} 減少した。5分程度までは減少が

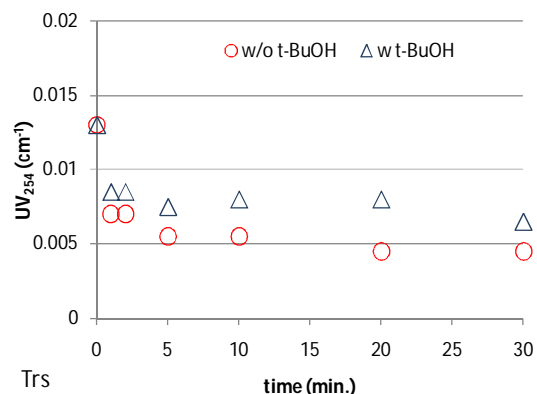
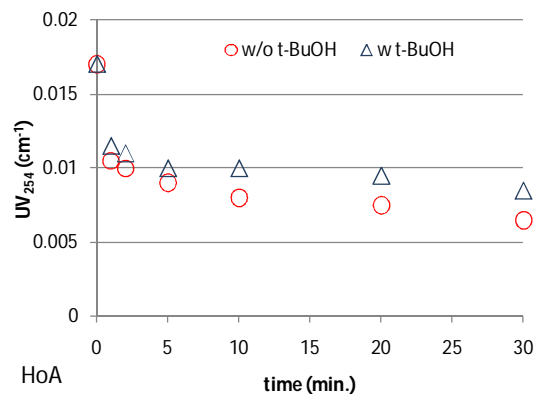


図4 HoAおよびTrsの UV_{254} の経時変化

認められたが、その後の変化は非常に小さかった。このことから、初期のオゾンの消費は、吸光度を持つ成分によるものと考えられた。一方で、先にも示したようにその後のオゾンの消費速度も速かったことから、単位オゾン消費量あたりの吸光度の変化が小さい成分や吸光度を持たない成分とオゾンとの反応も速いことがわかった。また、*t*-BuOHの有無による比較から、OHラジカルとの反応によっても吸光度が減少することが考えられた。

図5にHoAの三次元蛍光スペクトルを示す。スペクトルは得られた蛍光強度を純水のラマンピーク強度で補正し、Raman Unitで示した。いわゆるフルボ酸様およびフミン酸様と呼ばれる物質群に相当する励起/蛍光波長；230/425、320/425 nm付近にピークが認められた。この2つのピークのオゾン処理過程における経時変化を図6に示す。吸光度と同様に1分間での減少が大きく、5分程度までは減少したが、その後の変化は小さかった。これらのことはTrsも同様であった。吸光度における議論と同様に、単位オゾン消費量あたりの蛍光強度の変化が小さい成分や蛍光強度を持たない成分とオゾンとの反応も起こり、OHラジカルとの反応によっても蛍光強度が減少することが考えられた。

(3) まとめ

樹脂を用いた有機物分画手法を確立し、得られた7つの有機物画分のオゾンおよびOH

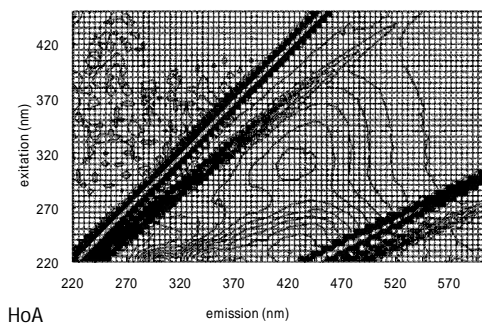


図5 HoAの三次元蛍光スペクトル

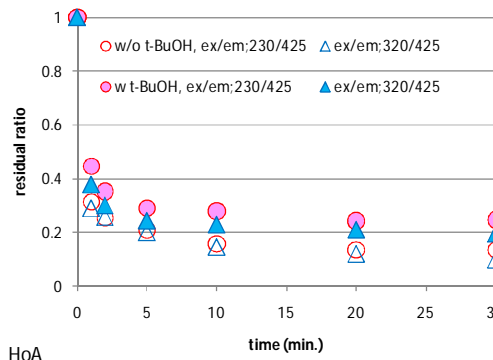


図6 HoAのフルボ酸様/フミン酸様物質群の蛍光ピークの経時変化

ラジカルとの反応性について検討を行った。初期のオゾンの消費に寄与している画分は主に疎水性酸およびTransphilicであると考えられる一方、反応1分後以降のオゾンの分解に関する一次速度定数は、 $1.4 \sim 3.9 \times 10^{-4} \text{ sec.}^{-1}$ と、同程度の反応速度を有していた。OHラジカル生成に寄与する主な画分としては、疎水性酸、Transphilic、疎水性中性および親水性中性に注目すればよいと考えられた。

参考文献

- 1) Buxton et al., Critical review of reactions of hydrated electrons, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 17, 1988, 513-886
- 2) Neta et al., Rate Constants for Reactions of Inorganic Radicals in Aqueous Solutions, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 17, 1988, 1027-1284
- 3) 徐育子, 包括的分画手法を用いた溶存有機物の親水性および塩基性画分の八口酢酸生成量への寄与率評価, 京都大学大学院工学研究科都市社会工学専攻修士論文, 2008
- 4) APHA, AWWA, and WEF, Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater, 21st edition, American Public Health Association, Washington D. C., 2005
- 5) Westerhoff et al., Relationships between the structure of natural organic matter and its reactivity towards molecular ozone and hydroxyl radicals, *Water Res.*, 33, 1999, 2265-2276

5. 主な発表論文等

[学会発表](計1件)

水野忠雄、画分有機物とオゾンとの反応、第20回日本オゾン協会年次研究講演会、2011年6月25日、千葉工業大学(発表決定)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

水野 忠雄 (MIZUNO TADAO)
京都大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：00422981

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし