

ペルオキシ二硫酸塩を用いた地下水質中の 1,4-ジオキサンの浄化実験

花石竜治 菅尾聡也

地下水質中の 1,4-ジオキサン浄化方法を室内実験で検討した。反応系として、水酸化アルカリの塩基性条件下でペルオキシ二硫酸塩(過硫酸塩)を用いる方法を選び、塩基の種類、濃度での反応速度を比較した。その結果、5%またはそれ以下の濃度のペルオキシ二硫酸ナトリウム、および水酸化カルシウム懸濁液あるいは pH 12 以上で水酸化ナトリウムを含む薬剤を、検水に対して 1 割の比で混合した場合に、1,4-ジオキサンの半減期は 1 から 2 日であった。また、水酸化ナトリウムを用いた場合には、反応系に含まれる懸濁物の量が少なかった。以上の検討結果から、設定した薬剤の条件で、1,4-ジオキサンの浄化が可能であることが示された。

Key words: 1,4-Dioxane, Peroxodisulfate, Basic condition, Groundwater, Waste water treatment

1. はじめに

1,4-ジオキサンは、分子構造を図 1(a) に示す環状エーテルで、融点 12 °C、沸点 101 °C¹⁾ であり、有機化合物はもちろん、ある種の無機化合物も溶解する非プロトン性溶媒である。この物質は、エチレングリコールの脱水縮合で得られ、合成化学上、便利な性質から、かつて化学工業の溶媒として多用された。また、他の酸素官能基を含む有機化合物の合成における副生成物でもある。しかし、これは有害物質であり、ラットの経口急性毒性として LD₅₀ が 4200 mg/kg とされている²⁾。

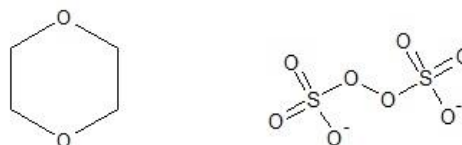
この 1,4-ジオキサンは、青森・岩手県境の不法投棄現場の地下水から検出されており³⁾、この現場を原状回復させるためには、1,4-ジオキサンの浄化が大きな課題となっている。

一般に、水質中の揮発性有機化合物の浄化方法として、物理的あるいは化学的な処理が主に研究されている⁴⁾。しかし、1,4-ジオキサンの場合、水との親和性が極めて強く、水-空気の気液分配系で気相への移行が少なく、ばっ気(バブリング)などの方法が有用でない。また有効な吸着剤などもないという難点がある。

このような状況で、近年、1,4-ジオキサンの浄化方法として、酸化分解による化学的除去方法が検討されるようになった。その方法は、ペルオキシ二硫酸塩(過硫酸塩)を用いるものである⁵⁾。

岩手県は、青森・岩手県境の不法投棄現場において、この酸化剤と石灰乳を用いた浄化を実施してきた⁶⁾。今回、当所では、当該方法を青森県現場

に適用可能かどうか確認するために、室内における 1,4-ジオキサンの分解実験を行ったので、その結果について報告する。

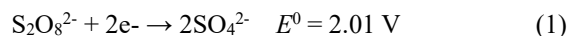


(a) 1,4-ジオキサン (b) ペルオキシ二硫酸イオン
図 1 関係する化学種の分子構造。

2. ペルオキシ二硫酸塩による 1,4-ジオキサンの分解の有機化学的機構

2.1 熱力学的な反応駆動力^{5),7)}

ペルオキシ二硫酸イオン S₂O₈²⁻ の酸化反応の半反応式は(1)式で与えられる。その高い標準酸化還元電位は、オゾンや過酸化水素、過マンガン酸イオンの酸化反応と同程度であり、強力な酸化力を呈する。

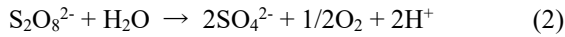


2.2 酸化反応活性種の生成機構

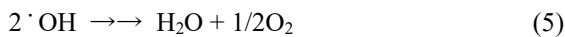
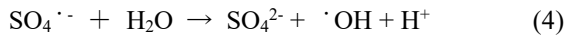
ペルオキシ二硫酸イオンは、図 1(b) のとおり、1 分子あたり 2 個の硫黄原子を含むオキソアニオンである。これによる水溶液中の酸化反応機構は、pH に依存してラジカル種を含み、複雑とされている。

(1) 酸性から弱アルカリ性条件下の水溶液中でのペルオキシ二硫酸イオンの分解反応機構⁸⁾

水溶液中の酸性条件から中性、弱アルカリ性条件(pH>0.3)では、2電子酸化の反応(2)式により水を酸化して酸素を与える。



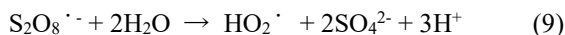
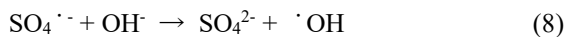
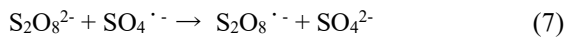
反応(2)において、ペルオキシ二硫酸イオンの分解は、まず O-O 結合の均等開裂によりラジカルアニオンである硫酸ラジカル $\text{SO}_4^{\cdot-}$ を生成する(3)。これが水と反応してヒドロキシルラジカル $\cdot\text{OH}$ を与え(4)、続いて、ヒドロキシルラジカルが不均化反応をして酸素を与える(5)が、この反応は、多くの素反応の結果とされている。



式(3)(4)で生成した硫酸ラジカルとヒドロキシルラジカルは、前駆体のペルオキシ二硫酸イオンと反応する可能性も示唆されており、反応機構は複雑とされている。

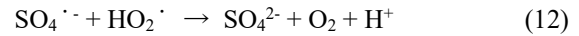
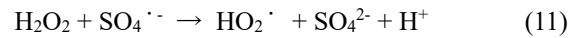
pH>3 におけるペルオキシ二硫酸イオンの加水分解で生成した硫酸ラジカルは、一部分が、逆反応(6)でペルオキシ二硫酸イオンに戻る。このほかには、硫酸ラジカルはペルオキシ二硫酸イオンから電子を引き抜き、ペルオキシ二硫酸ラジカル $\text{S}_2\text{O}_8^{\cdot-}$ を生成する(7)。あるいは水からヒドロキシルラジカルを生成する(4)。

弱アルカリ性(pH<13)では、反応式(8)のとおり、硫酸ラジカルが水酸化物イオンを酸化して、ヒドロキシルラジカルを生成させる。ペルオキシ二硫酸ラジカル $\text{S}_2\text{O}_8^{\cdot-}$ は、水と反応してヒドロペルオキシラジカル HO_2^{\cdot} を与える(9)。

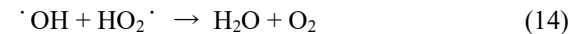


ヒドロキシルラジカルは、再結合して過酸化水素を与える(10)。過酸化水素はさらに、硫酸ラジカルと反応し、ヒドロペルオキシラジカルと酸素を与え(11)、ヒドロペルオキシラジカルは硫酸

ラジカルと反応し、酸素、水素イオンおよび硫酸イオンを生成する(12)。



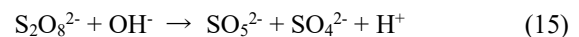
過酸化水素はまた、ヒドロキシルラジカルおよびヒドロペルオキシラジカルを経由して、(13)(14)式により、酸素へ段階的に酸化される。



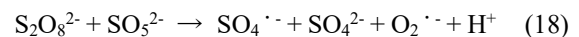
以上のとおり、酸性から弱アルカリ性の条件下でのペルオキシ二硫酸イオンの加水分解は、複雑なラジカル連鎖反応とされている。

(2) 強アルカリ条件下の水溶液中でのペルオキシ二硫酸イオンの分解反応機構^{8), 9), 10)}

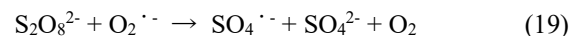
この条件では、ペルオキシ二硫酸イオンは、塩基触媒加水分解(Base-catalyzed hydrolysis)を起こすことが知られている。その反応では、ペルオキシ二硫酸イオンからペルオキソー硫酸イオン SO_5^{2-} を生じる(15)。ペルオキソー硫酸イオン SO_5^{2-} は、硫酸イオンと酸素に分解される(16)。



ペルオキソー硫酸イオン SO_5^{2-} は、過酸化水素の共役塩基であるヒドロペルオキシドアニオン HO_2^{\cdot} を与え(17)、また、ペルオキシ二硫酸イオンと反応し、硫酸ラジカルおよびスーパーオキシドアニオン $\text{O}_2^{\cdot-}$ を与えると推定されている(18)。



生成した硫酸ラジカルは、(4)式以降と同様に、ラジカル連鎖反応する。スーパーオキシドアニオンは、ペルオキシ二硫酸イオンと反応して、また硫酸ラジカルを生成する(19)。



強アルカリ性条件においても、ペルオキシ二硫酸イオンの加水分解は、ラジカル連鎖反応であり、その中心的役割をするラジカル活性種は、硫酸ラジカルとヒドロキシルラジカルであると考えられている。

(3) 強アルカリ条件の水溶液中において有機物を分解する化学種¹¹⁾

Furman et al. は、ラジカル捕捉剤(Radical scavenger)を使用して、アルカリ性条件でのラジカル活性種の推定を行った。捕捉剤として、硫酸ラジカルおよびヒドロキシルラジカルを捕捉するアニソール、ヒドロキシルラジカルのみを捕捉するニトロベンゼンなどを用いた。

pH を段階的に変えてこれらの捕捉剤の損失率の経時変化を測定した結果、pH>11 の高いときに、損失率が著しく高かった。

次に、pH 12 として、アニソールをプローブとし、これとは別のラジカル捕捉剤を共存させ、アニソールの損失率を測定した。捕捉剤なしの条件で30分後の損失率が99%以上であったが、ヒドロキシルラジカルのみを捕捉する *tert*-ブチルアルコールが共存した場合、およびヒドロキシルラジカルと硫酸ラジカルの両方を捕捉する2-プロパノールが共存した場合には、損失率はそれぞれ8%、12%であった。この実験結果から、塩基により活性化されたペルオキシ二硫酸イオンの系においては、ヒドロキシルラジカルが酸化反応の主な役割を果たすことが示されている。なお、この実験をニトロベンゼンについても行い、同様の結論を得ている。

ヒドロキシルラジカルは、硫酸ラジカルと水酸化物イオンの反応(8)により生成するとされている。

硫酸ラジカルの酸化力は比較的弱いですが、ヒドロキシルラジカルは有機化合物を非選択的に酸化するとされている。また、強アルカリ条件下において、塩基濃度のペルオキシ二硫酸イオン濃度に対する比が大きい場合に、ニトロベンゼンに対する酸化活性が高いことを指摘している。

以上から、Furman et al. は、強アルカリ性条件下でペルオキシ二硫酸イオンは、その濃度に対する塩基濃度の比が高いほど活性が高いと結論した。

2.3 水質中の1,4-ジオキサンの分解に関する先行研究

(1) 有機物の酸化反応^{8), 12)}

水溶液中でペルオキシ二硫酸イオンから生じるラジカル活性種のうち、標準酸化還元電位が高く、有機物の酸化反応活性が高いのは硫酸ラジカルとヒドロキシルラジカルである。ヒドロキシルラジカルは、電子移動反応、水素引き抜き反応、およびラジカル付加反応を引き起こす。一方、硫酸ラジカルでよく見られるのは電子移動反応であり、反応速度も硫酸ラジカルのほうが小さい。

ヒドロキシルラジカルの反応速度は、特に反応性が比較的低いと考えられる脂肪族化合物において、硫酸ラジカルと比較して大きいと報告されている。

(2) 1,4-ジオキサンの酸化反応⁵⁾

Felix-Navarro et al. は pH 3~11 の条件下で、ペルオキシ二硫酸イオンを大過剰として、その初期濃度および温度を変えて、1,4-ジオキサンの酸化分解速度を擬一次反応速度として求め、その結果、pH 11 で最も反応速度が小さいとの結果を得ている。

この研究は、本研究が意図した強アルカリ条件(pH \geq 12)の範囲には該当しない。

彼女らの実験で、ペルオキシ二硫酸イオンの初期濃度は0.025 mol/L である。ペルオキシ二硫酸イオンの加水分解では、水素イオンを2当量生成する¹¹⁾。一方、pH 11 は、[OH⁻]=0.001 mol/L に相当するため、ペルオキシ二硫酸イオンが与える水素イオンを中和しきれず、反応系の pH を保持できない条件である。

よって、彼女らの報告は、強アルカリ性条件の検討をしたものではないが、ペルオキシ二硫酸イオンによる1,4-ジオキサンの分解反応が、ペルオキシ二硫酸イオンの濃度が大過剰の場合、擬一次反応速度式に従うことを示したといえる。

3. 材料および方法

3.1 検水、試薬および機器

検水は、青森県三戸郡田子町の県境不法投棄現場において、2021年6月21日に採取した地下水(1,4-ジオキサン濃度0.41 mg/L)とした。これを用いた分解実験を、GC-MS による評価を含めて、6月30日までに終了した。

ペルオキシ二硫酸ナトリウム(過硫酸ナトリウム)は、ADEKA 社製を用いた。水酸化ナトリウム(苛性ソーダ)は、AGC 社製、水酸化カルシウム

(消石灰)は宇部マテリアルズ製を用いた。チオ硫酸ナトリウム五水和物は、和光純薬工業製の試薬特級品を用いた。

1,4-ジオキサン標準品、1,4-ジオキサン-d₈標準品は、富士フィルム和光純薬製を用いた。塩化ナトリウムは和光純薬工業製の試薬特級品を用いた。水はGC-MS用にはミネラル水(Evian水)を、試薬調製には超純水を用いた。

用いたGC-MS測定装置の構成は、Agilent社製質量分析計7000D GC/TQに7890B GC system、ヘッドスペース装置7697A Headspace sampler、水素発生装置AIR-TECH NM plusを組み合わせたものであった。ヘッドスペースGC-MS条件を表1に示す。

GC-MS測定は、告示法(昭和46年環境庁告示第59号付表8)に準拠し、1,4-ジオキサン-d₈を内標準とする相対検量線法で定量した。なお、検水の1,4-ジオキサン濃度が検量線範囲(0~0.1 mg/L)外の場合には、希釈して定量した。なお、試料の測定はn=2で行った。

ヘッドスペースGC-MS測定用のバイアルは以下のとおり作成した。検体については、3gの塩化ナトリウムを入れたバイアルに、10 mLの試料溶液を取り、20 µLの1,4-ジオキサン-d₈・メタノール溶液(10 µg/mL)およびメタノール10 µLを加え、封をして振とうし、塩化ナトリウムを溶解した。

検量線を作成するため、上記と同量の塩化ナトリウムを入れたバイアルに、ミネラル水10 mLを取り、20 µLの1,4-ジオキサン-d₈・メタノール溶液(10 µg/mL)およびバイアル内での濃度上限が0.1 mg/Lになる範囲で1,4-ジオキサン・メタノールの標準液10 µLを加えて、封をして振とうし、塩化ナトリウムを溶解した。

3.2 分解実験に用いた薬剤、その添加量およびGC-MSによる評価のための反応停止

(1) 薬剤調製

水100 mLにペルオキシ二硫酸ナトリウム5 gを加え、水酸化カルシウムあるいは25%水酸化ナトリウム溶液を加えて薬剤を調製した。水酸化ナトリウム溶液の添加量については、次項で述べる。これらの組成を表2に示す。

水酸化カルシウム溶液は、0.1%が飽和濃度(溶解度0.17 g/100 mL¹⁾)と同じ桁であり、5%加えたものは懸濁状態となった。これはいわゆる石灰乳である。

(2) 薬剤添加および酸化反応停止

共栓付き三角フラスコに検水100 mLを取り、前項の薬剤10 mLを添加、攪拌し、実験室内の室温で放置した。薬剤添加直後、2日後、5日後および7日後に、このフラスコ内の溶液から10 mLを採取し、5%チオ硫酸ナトリウム溶液を1 mL加えて転倒攪拌し、ヘッドスペースGC-MS用のバイアルに封入し、GC-MS測定時まで冷蔵庫内で保管した。

表1 1,4-ジオキサンのGC-MS分析設定。

(1) GC-MS条件

使用カラム	Agilent社 Select Volatile CP7410 (25 m×0.2 mmφ×1.12 µm 膜厚)
移動相	ヘリウム、1 mL/min
注入モード	スプリット(1:20)
インレット温度	180 °C
トランスファライ ン温度	200 °C
MSイオン化モード	EI(+)

<GC 昇温プログラム>

40 °C (2 min) → 10 °C/min → 90 °C
→ 20 °C/min → 190 °C (12 min)

(2) MS SIM(Selected Ion Monitoring)設定

物質名	目的	定量 イオン (m/z)	確認 イオン (m/z)	観測保 持時間 (min)
1,4-ジオキ サン	標的	88	58	6.6-7.3
1,4-ジオキ サン-d ₈	内標 準	96	64	6.6-7.3

(3) ヘッドスペース条件

GC サイクル時間	18.5 min
オープン温度	60 °C
ループ温度	80 °C
トランスファライン温度	140 °C
平衡化時間	5 min
平衡前時間	0.1 min
注入時間	0.5 min

表 2 薬剤溶液の調製。

薬剤	Na ₂ S ₂ O ₈ (g)	Ca(OH) ₂ , w/v%	25 % aq. NaOH added
A	0	0	0
B	5	5 %	0
C	5	0.1 %	0
D	5	0	6.9 mL (pH 12)
E	5	0	8.5 mL (pH 13)
F	5	0	27 mL (pH 14)

4. 反応系の pH 調整のための水酸化ナトリウム溶液添加量および反応停止のためのチオ硫酸ナトリウム溶液の添加量について

4.1 水酸化ナトリウム添加の場合の pH 調整

水溶液中の塩基性条件下のペルオキシ二硫酸イオンによる酸化反応では、ペルオキシ二硫酸イオン 1 当量が、2 当量の水素イオンを与える¹¹⁾。

このことから、反応系を反応開始時から終了時まで塩基性に保持するために、ペルオキシ二硫酸イオンが生じる水素イオンの量と酸塩基平衡から、反応系の設定 pH を決定する水酸化ナトリウム溶液量を計算した。なお、この設定 pH は、ペルオキシ二硫酸イオンの全量が酸化反応で消費されたあとの pH であり、薬剤調製直後からその全量消費までの pH は、この設定値よりも高いはずである。

薬剤の pH を 12、13、14 とするために加える 25 % 水酸化ナトリウム溶液量を、以下の酸塩基平衡論で求めた。

5 g のペルオキシ二硫酸ナトリウムは 0.021 mol であり、酸化反応で遊離する水素イオンは 0.042 mol となる。

100 mL の水に x mL の 25 w/v% 水酸化ナトリウムを加えた場合、水酸化ナトリウムの物質量は x/160 mol となる。よって、薬剤中の水酸化物イオン濃度は、

$$[\text{OH}^-] = \frac{\frac{x}{160} \text{ mol} - 0.042 \text{ mol}}{(100 + x) \text{ mL} \times 0.001 \text{ L/mL}}$$

となる。

水のイオン積を $K_w = 1 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$ とすると、

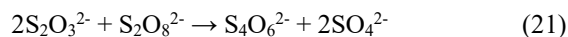
$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] = -\log_{10} \frac{K_w}{[\text{OH}^-]}$$

この式により、薬剤中の設定 pH に対応する 25 w/v% 水酸化ナトリウム溶液添加量を求めた。計算の結果、pH 12 には、6.9 mL、pH 13 は 8.5 mL、pH 14 は 27 mL が必要と算出され、表 2 に示すとおりとなった。

なお、今回の pH 計算は、アルカリ性が強い場合に応用できるものであり、中性付近の pH を求めるには、イオン種の電荷均衡を考慮する必要がある¹³⁾。

4.2 酸化反応の停止のためのチオ硫酸ナトリウム溶液添加量

(20)式で表したチオ硫酸イオン S₂O₃²⁻ の還元反応の標準酸化還元電位は、+0.09 V であり¹⁴⁾、(1)式で表されたペルオキシ二硫酸イオンの酸化反応と組み合わせると、十分に高い平衡定数を与えることから、(21)式のとおり、化学量論的に反応すると判断される。



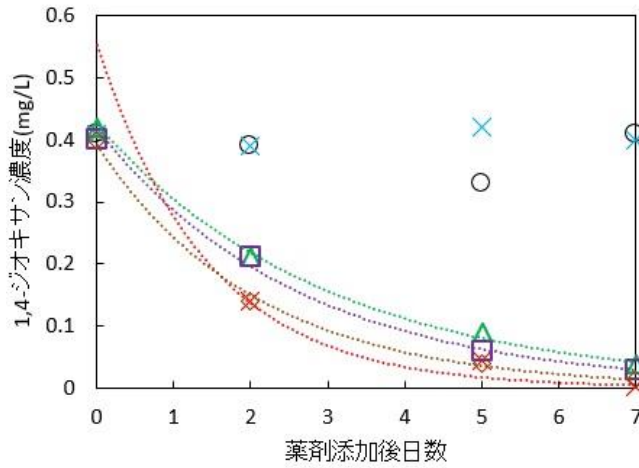
ここで、1 当量のペルオキシ二硫酸イオンは、2 当量のチオ硫酸イオンと反応する。

以上から、大過剰である 4 当量のチオ硫酸ナトリウムを用いて、酸化反応を停止することにした。これは、三角フラスコ内の反応系溶液の 10 mL に対して、5 % チオ硫酸ナトリウム溶液を 1 mL 添加することに相当する。

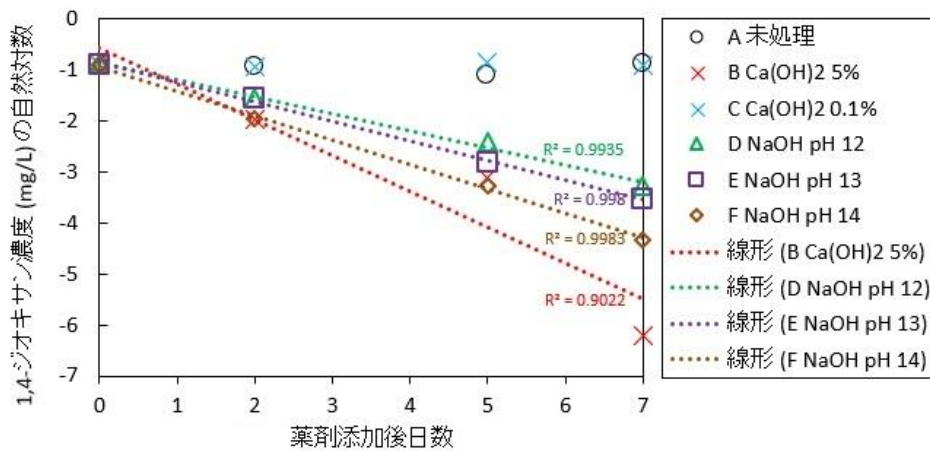
5. 結果

図 2(a) に検水中の 1,4-ジオキサン濃度の経時変化を、薬剤 A~F までを用いた場合についてプロットした。また図 2(b) には、その濃度の自然対数をプロットした。

図 2(b) において、濃度の自然対数プロットはほぼ回帰直線上にあり、このことは、この経時変化が一次の減衰であることを示唆した。



(a) 1,4-ジオキサン濃度対添加後日数のプロット。



(b) (a) の片対数プロット。

図 2 酸化反応による 1,4-ジオキサンの濃度減衰の測定結果。

6. 考察

ペルオキシ二硫酸イオンによる 1,4-ジオキサンの分解反応は次式の形の速度式で表されると考えられる⁵⁾。

$$-\frac{d[\text{diox}]}{dt} = k[\text{diox}]^m[\text{ox}]^l$$

ここで、 $[\text{diox}]$ は 1,4-ジオキサン濃度を、 $[\text{ox}]$ は酸化剤としてのペルオキシ二硫酸イオン濃度を示し、 m 、 l は反応の次数である。

前述したように、酸化反応の機構は複雑と考えられるが、ここでは反応速度が $[\text{diox}]$ に比例する、すなわち $m = 1$ で表されるとする。

また、1,4-ジオキサンの初期濃度は約 0.4 mg/L であり、 $[\text{diox}]_0 = 4.5 \mu\text{mol/L}$ に相当するが、薬剤中のペルオキシ二硫酸イオンの初期濃度は、薬剤中に添加された水酸化ナトリウム溶液が最も多く、

薬剤中のペルオキシ二硫酸イオン濃度が相対的に最も低い場合でも 0.16 mol/L であり、これを 1 割の比率で加えた反応系では初期濃度 $[\text{ox}]_0 \cong 16 \text{ mmol/L}$ である。これらのことから、酸化反応中も $[\text{ox}]/[\text{diox}] \gg 1$ であると考えられる。

これらの考察から、反応速度式は次の擬一次反応速度式に簡略化できる⁵⁾。

$$-\frac{d[\text{diox}]}{dt} = k_1[\text{diox}]$$

上式を時間で積分すると、

$$[\text{diox}] = [\text{diox}]_0 \exp(-k_1 t) \quad (22)$$

であり、両辺の対数を取ると、次の一次式(23)を得る。

$$\log_e \left(\frac{[diox]}{[diox]_0} \right) = -k_1 t \quad (23)$$

ここで実験結果から得られた図 2(b) の片対数プロットが直線を持つことは、(22)(23)式が成立していることを示す。その直線の傾きは、 $-k_1$ となる。

表 3 に、各薬剤使用条件において、図 2(b) の片対数プロットの直線の傾きから求めた擬一次反応速度定数 k_1 を示す。また、この k_1 から、次式で半減期 $t_{1/2}$ を求めて、表 3 に併記した。

$$t_{1/2} = -\frac{\log_e \left(\frac{1}{2} \right)}{k_1}$$

表 3 1,4-ジオキサン濃度の経時変化から求めた擬一次反応速度定数および半減期。

記号	薬剤	$k_1(\text{day}^{-1})$	$t_{1/2}(\text{day})$
A	なし	0.01	>7
B	5 % Ca(OH) ₂	0.70	0.99
C	0.1 % Ca(OH) ₂	<0.01	>7
D	NaOH pH 12	0.33	2.1
E	NaOH pH 13	0.38	1.8
F	NaOH pH 14	0.48	1.4

図 2 から、1,4-ジオキサン濃度は、薬剤 B、D、E、F を使用した場合、数日で減衰し、また、表 3 から、その半減期は 1~2 日であることが分かった。

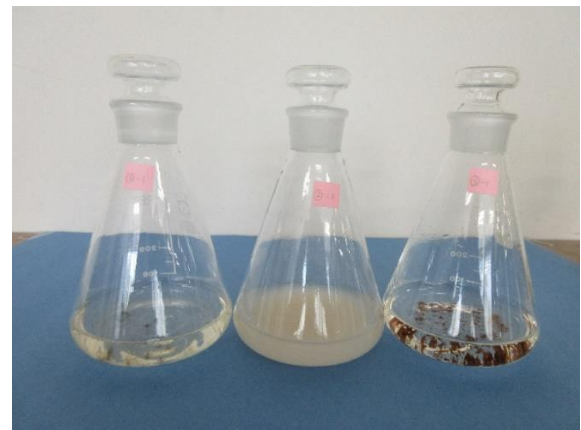
塩基として水酸化ナトリウムを用いた薬剤 D、E、F の使用時の場合、水酸化カルシウムを用いた薬剤 B の使用時に比べて、反応速度はやや小さかった。しかし、反応中の画像を示した図 3 のとおり、前 3 者は反応系に生じた懸濁物質が後者に比べて少なかった。このことから、水酸化ナトリウムを用いる方法では、懸濁物の影響が小さいことが期待された。この点は、水酸化ナトリウム法が土木工学的に有利な理由である。

水酸化ナトリウムを使用した場合、薬剤の pH が高いほど、反応速度が大きくなった。これは、Furman et al.¹¹⁾ が示した実験結果の傾向と一致しており、また、アルカリ性条件でヒドロキシルラジカルが水酸化物イオンから生じるという仮説を支持する結果であった。

なお、水酸化カルシウムの水 100 mL に対する

溶解度は 25 °C で 0.17 g であり¹⁾、また水酸化カルシウムは空気中の二酸化炭素を吸収して水に不溶な炭酸カルシウムを生成する。薬剤 C 中の水酸化カルシウム濃度は、飽和濃度の約 60% の濃度であり、0.014 mol/L である。項 4.2 で考察したように、使用したペルオキシ二硫酸イオンが生じる水素イオンは薬剤中で 0.42 mol/L であることから、塩基としての水酸化カルシウムが、反応過程で消費されつくした可能性がある。

また、5%で懸濁状態(石灰乳)の水酸化カルシウムを用いた場合には、水酸化物イオンが二酸化炭素やペルオキシ二硫酸イオンの反応で消費されても、石灰乳から常に水酸化物イオンが供給され、速い反応速度につながったと推定された。



(a) 左から、A、B、C



(b) 左から、D、E、F

図 3 反応開始から 8 日後の反応系の画像。

7. 結論

青森・岩手県境不法投棄現場の地下水中の 1,4-ジオキサン浄化を目標として、塩基性条件下でのペルオキシ二硫酸塩による分解反応の検討を行った。

分解反応系を設定するため、酸塩基平衡および酸化還元反応の化学量論を議論して、反応系pH設定およびGC-MS測定のための酸化反応停止の方法を試行した。

その結果、塩基として水酸化ナトリウムあるいは石灰乳状態の水酸化カルシウムを用いた場合に、1,4-ジオキサンは半減期1~2日で低濃度化した。また薬剤のアルカリ性が強いほど、反応速度が大きく、半減期が短かった。また、水酸化ナトリウムを使用した場合、反応系の懸濁物が少なく、土工学的に有利と考えられた。

今回行った室内試験により、ペルオキシ二硫酸塩と水酸化ナトリウムを用いた浄化方法が、青森県現場でも有効である可能性が示された。

文 献

- 1) 長倉三郎, 他: 岩波 理化学辞典 第5版. 岩波書店, 東京, 1998.
- 2) 環境省 物質に関する基本的事項 1,4-ジオキサン
<https://www.env.go.jp/chemi/report/h15-01/pdf/chap01/02-2/09.pdf>
(2021年12月28日アクセス)
- 3) 青森・岩手県境不法投棄事案アーカイブ
<https://www.pref.aomori.lg.jp/soshiki/kankyo/hozen/kenkyo-archive-toppage.html>
(2021年12月27日アクセス)
- 4) 今村 聡, 他: 有機化合物による土壌・地下水汚染の浄化技術. 安全工学, **43**, 12-19, 2004
- 5) Felix-Navarro, R. M. et al.: Kinetics of the Degradation of 1,4-Dioxane Using Persulfate. *Journal of Mexican Chemical Society*, **51**, 67-71, 2007.
- 6) 第81回原状回復対策協議会
https://www.pref.iwate.jp/_res/projects/default_project/_page_/001/032/632/202012191.pdf
(2021年12月27日アクセス)
- 7) Cotton, F. A. et al.: *Advanced Inorganic Chemistry*. 5th ed., John Wiley & Sons, New York, USA, 1988.
- 8) Lee, C. et al.: Chemistry of persulfate for the oxidation of organic contaminants in water. *Membrane and Water Treatment*, **9**, 405-419, 2018.
- 9) Furman, O. S. et al.: Mechanism of Base Activation of Persulfate. *Environmental Science and Technology*, **44**, 6423-6428, 2010.
- 10) Singh, U. C. et al.: Decomposition of peroxodisulphate in aqueous alkaline solution. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **38**, 541-543, 1976.
- 11) Furman, O. S. et al.: Effect of Basicity on Persulfate Reactivity. *Journal of Environmental Engineering*, **137**, 241-247, 2011.
- 12) Liang, C. et al.: Identification of Sulfate and Hydroxyl Radicals in Thermally Activated Persulfate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **48**, 5558-5562, 2009.
- 13) Freiser, H. et al. 藤永太一郎, 他訳: イオン平衡, 化学同人, 京都, 1967.
- 14) Weller, R. et al.: *Inorganic Chemistry*. 6th ed., Oxford University Press, Oxford, UK, 2014.