埋立地浸出液中の腐植質の放射線分解

—TOC の減少と CO₂ の生成—

沢井 健, 沢井照子, 下川利成
東京都立アイソトープ総合研究所
158 東京都世田谷区深沢2-11-1
1979年2月6日受理

海岸埋立地からしみだしてくる浸出液は、フミン酸、フルボ酸など多量の腐植質を含んでいる。これに空気を通気しながら ⁶⁰Co γ線を照射すると腐植質が分解して、濃褐色は退色し全有機炭素 (TOC) は減少する。照射による TOCの減少に対する pH と線量率の影響、紫外吸収スペクトル、TOC の減少と炭酸ガスの生成の関係などについて調べた。TOC の減少は線量率の低いほど大きくなり、低線量率での G(-TOC) は 160 にも達し、連鎖反応が起こっていることを示唆している。TOC の減少と炭酸ガスの生成量はほぼ等しく、有機質は照射により分解し最終的には炭酸ガスになることがわかった。

Key Words: leachate, humic substance, humic acid, fluvic acid, G-value, radiation decomposition, total organic carbon, carbon dioxide, chain reaction

1. はじめに

東京都内の家庭ゴミなどで埋め立てられた、海岸埋立地から浸出してくる多量の水は、濃褐色を呈しており、多量の有機質を含んでいる。それゆえ、化学的、生物学的酸素要求量は非常に高く、低級の脂肪酸よりも、むしろ高分子量のフミン酸、フルボ酸などが多いと考えられている。

この汚水を公共下水道に放流するには、放流基準値を満足する水質になるように処理する必要がある、そのために凝集沈殿処理、生物学的処理、活性炭処理などが行われている。しかしこの浸出液は、広範囲な分子量分布をもつ腐植質を含むため、一般的な処理に困難な問題がともなってくる。そこで浸出液そのものとその主成分であるフミン酸とフルボ酸について、放射線照射による分解を有機質濃度としてより直接的な全有機炭素 (TOC) を測定することにより検討した。

廃水の処理に放射線を利用することは、世界各国ですでに研究されており^{1)~7)}、一部ではパイロットプラントの規模で行われている⁸⁾。廃水に対する放射線的作用としては、廃水中の有機物の酸化、廃水中の有機物を生物分解しやすい物質への変化、殺菌などがあり、従来の方法では分解しにくい物質も分解され、添加物などによる二次汚染の可能性が少ないなどの利点があるといわれている。

ここでは浸出液の酸化分解が効率よく行われるため

の照射条件、線量率の影響、分解して生成する炭酸ガスなどを TOC の関連において調べた。

2. 実 験

2.1 試料

昭和40年から48年まで、約1800万トンの生ゴミ、焼却灰および土砂がサンドイッチ工法で埋立てられた、東京湾15号埋立地に雨などがゴミの層を通過して、しみだした褐色の濃厚な浸出液を側溝で採取し、平均孔径 0.45μm のミリポアフィルターでろ過した液を試料に用いた。

2.2 照射

試水 20~300ml をガラス容器に入れ、エアポンプで通気しながら、約 3 kCi の ⁶⁰Co 線源からのγ線を線量率 1.3×10⁴~1.1×10⁶ rad/h の範囲で照射した。大部分の実験は通気速度~400ml/minで行った。

2.3 分析

照射にともなう全有機炭素 (TOC)、紫外吸収スペクトルおよび生成する炭酸ガスなどについて調べた。TOC は東芝ベックマン102型全有機炭素計で、紫外吸収はキャリー14型分光光度計で測定した。炭酸ガスは、80~100 メッシュのシリカゲルを充填した内径 3 mm、長さ 2 m のカラムを使用し、キャリヤガスはヘリウムを用いたガスクロマトグラフ法で測定した。

3. 結果および検討

3・1 紫外吸収と TOC に対する線量の関係

採取してきた浸出液は濃褐色に着色しており、空気を通しながら ^{60}Co γ 線を照射すると退色し、窒素飽和では退色速度はおそい。採取したままの浸出液を通気しながら、線量率 $6.6 \times 10^5 \text{ rad/h}$ で、4, 11, 32 Mrad 照射したときの吸収スペクトルを Fig. 1 に示す。

Fig. 1 Effect of irradiation on UV spectrum of leachate.
dose: 1: 0, 2: 4 Mrad, 3: 11 Mrad, 4: 32 Mrad

未照射試料は 700~200nm にかけて吸収があり、波長が短くなるほど吸収強度 (OD) は大きく、275nm 付近に小さいショルダーが認められる。照射した試料では、線量の増加とともにその OD は全般的に減少し、32 Mrad で 275nm 付近のショルダーは消滅する。それらの減少率は短波長側より長波長側にいくにつれて大きくなる。たとえば 32Mrad 照射で、230, 275, 300 および 350nm における減少率は、おのおの 44, 61, 68 および 79% であった。このことは二重結合がこわれにくい、あるいはいっぽうでは照射により有機質が減少し、他方で二重結合を有するべつの有機質が生成しているためかもしれない。

Fig. 2 に照射による TOC と OD (275nm) の変化を合わせて示した。TOC と OD はともに線量の増加につれて減少するが、減少率は 30Mrad まで TOC のほうが OD より 2~3 倍大きく、しかも TOC 減少率/OD 減少率の値は線量が大きいほうが小さくなる。したがって放射線照射による浸出液中の有機質の減少と OD の減少は、ある程度関係はあるといえるが、OD は有機質の量に直接比例しない。

Fig. 2 Changes in TOC and OD at 275 nm of leachate by irradiation.
initial pH: 8, ○: TOC, ●: OD

3・2 通気速度と TOC 減少量との関係

浸出液に放射線を照射するとき、TOC の減少量は通気速度によって影響を受け、通気速度の大きいほうが効率良く分解し、TOC の減少量は大きくなる。たとえば TOC 900ppm の浸出液に 1.7Mrad 照射すると通気速度 100, 400, 500, 1000ml/min でおのおの TOC は 850, 745, 700, 645ppm に減少した。

3・3 pH と TOC 減少率との関係

一定速度で通気しながら浸出液に一定線量を照射したときの TOC の減少に対する溶液の pH の影響を調べた。

浸出液中の有機質は、おもにフミン酸およびフルボ酸からなり^{9)~11)}、溶液の pH が 3 以下になるとフミン酸が沈殿するので、あらかじめフミン酸部分とフルボ酸部分に分離したのち、それぞれの溶液の pH を硫酸または水酸化ナトリウム水溶液で適当に調整し、 γ 線を 12Mrad 照射したときの TOC の変化を Fig. 3 に示す。このときのフミン酸、フルボ酸の照射以前の TOC 濃度はそれぞれ 500ppm および 430ppm である。フルボ酸の溶液について、放射線による TOC の減少率は、pH 1 の強酸性では非常に悪く、pH が大きくなるにつれて急激に増大し pH 4 付近で最大に達する。それ以上の pH では逆に pH の増加とともに減少率は低下する。フミン酸溶液では、pH 4~12 の間でその減少率はフルボ酸の場合より大きく、pH の影響は比較的小さい。したがって浸出液中の有機質の分解は、溶液の pH 4~6 の弱酸性域で照射すると分解効率がよいことがわかった。

Fig. 3 Effect of initial pH on the decrease of TOC.

○: fluvic acid, ●: humic acid,
dose: 12 Mrad

3・4 TOC 減少量と生成する炭酸ガス量との関係

空気を通しながら放射線を照射したとき, TOC 量が減少するという事は, 溶液中の有機質が酸化分解され, その大部分はおそらく CO_2 に変化し, 通気ガスとともに溶液外へ除去されるものと思われる。このことを確かめるために, 照射により生成するガスを質量分析計で分析した。

pH 4 以下のフミン酸あるいはフルボ酸の溶液を真空コック付の硬ガラス照射容器に入れ, 酸素飽和あるいは脱ガスの状態で γ 線を照射し, 照射後容器を真空ラインに接続し, ドライアイス—アルコール寒剤で溶液を凍結させ, ガス成分をテプラーポンプでガスだめに集め, これを質量分析計 (日本電子 D-100 型) で分析した。その結果いずれの場合もガス成分の大部分は炭酸ガスで, 一部水素ガスも含まれていることがわかった。

そこでさらに炭酸ガスを定量的に分析し, TOC の減少量との関係を調べた。炭酸ガスの分析は, 前記と同様にしてテプラーポンプで集めたガスを直接ガスクロマトグラフに導入し, 得られた炭酸ガスのピークの高さよりその量を求めた。まずフミン酸 500ppm 溶液の酸素飽和および脱ガスの場合の結果を Fig. 4 に示す。いずれの場合も, 線量の増加とともに TOC は減少し, いっぽう炭酸ガスの生成量は増加する。そして酸素飽和の場合のほうがそれらの減少量, 生成量とも脱ガスの場合に比較してかなり大きい。これは酸化分解がおもに起こっているからであろう。TOC の減少量のすべてが炭酸ガスに変化したと仮定して求めた量 (Fig. 4, □, ■) と実測された炭酸ガスの量 (Fig. 4 △, ▲) は, 誤差範囲内でよく一致している。28ppm のフルボ酸溶液の場合も同様の結果が得られた (Fig.

Fig. 4 Decrease of TOC and formation of carbon dioxide in humic acid solution as a function of dose.

open symbol: oxygenated solution
closed symbol: deaerated solution
○●: TOC, △▲: CO_2 , □■: calculated value from TOC

Fig. 5 Decrease of TOC and formation of carbon dioxide in oxygenated fluvic acid solution as a function of dose.

○: TOC, △: CO_2 , □: calculated value from TOC

5)。すなわちフルボ酸の分解による TOC の減少量は生成する炭酸ガスの量によく一致する。これらの結果から有機質が放射線により分解し, 最終的に炭酸ガスに変化することがわかった。

3・5 $G(-\text{TOC})$ と線量率

TOC の減少の放射線化学収率 (放射線のエネルギー 100 eV を吸収したときに減少した炭素原子の数を示し, それを $G(-\text{TOC})$ で表す) に対する線量率の影響を調べた。浸出液の TOC 初濃度 900ppm の溶液

Table 1 G-values as a function of dose rate

Dose rate (10 ⁴ rad/h)	Total dose (10 ⁴ rad)	-ΔTOC (ppm)	G(-TOC)
110	318	132	3.3
69	200	164	6.6
35.0	101	155	12.2
21.0	60.8	172	22.7
7.00	20.3	129	51.0
3.50	21.4	174	65.4
2.10	12.7	185	117
1.30	8.1	163	162

について、線量率 1.3×10^4 から 1.1×10^5 rad/h まで変化させたときの結果を Table 1 に示す。表より明らかなように $G(-TOC)$ は線量率の減少とともに増加する。すなわち有機質の分解は線量率が小さいほうが効率よく分解することを示している。たとえば 1.1×10^5 rad/h では $G(-TOC)$ は 3.3 にすぎないが 1.3×10^4 rad/h の低い線量率では、その G 値は約 50 倍の 162 にも達する。このことは有機質の分解において明らかに連鎖反応が起こっていることを示唆している。なにゆえならばのちに述べるように水の放射線分解で生成する化学的に活性な種の生成収率は約 6 であり、したがってそれらが関与した反応で起こる一般の反応についての G 値はせいぜい 10 程度である。

放射線によって誘起された連鎖反応では G 値の線量率依存性について、しばしばその G 値と線量率のルートの逆数との間に比例関係があることが知られている。ここでも $G(-TOC)$ をそれぞれの線量率のルートの逆数に対してプロットしてみると直線が得られる (Fig. 6)。しかし浸出液そのものの化学組成も不明で

Fig. 6 $G(-TOC)$ in leachate as a function of $(\text{dose rate})^{-1/2}$.
initial pH: 7, initial TOC: 900 ppm

あり、この反応の内容についてはまだわかっていない。

3.6 放射線の作用

われわれが試料として用いた浸出液およびフミン酸、フルボ酸溶液も含めて、汚水は一般に大量の水と少量の汚染物質からなり、これらにイオン化放射線を照射したとき、放射線のエネルギーのほとんど大部分は水に吸収され、汚染物質が直接放射線により分解される反応は無視される。したがって汚染質の分解はまず水の放射線分解によって生成する化学的に反応活性なラジカルなどと汚染質との反応より始まる。

水の放射線分解は多くの人々によって研究され、つぎのように分解し、それぞれの放射線化学収率も知られている^{12,13)}。

⁶⁰Co γ 線の場合のそれらの収率 (pH 3~12) は、 $G(e^-_{aq})=2.7$, $G_H=0.55$, $G_{OH}=2.8$, $G_{H_2O_2}=0.45$, $G_{H_2}=0.7$ である。これらのうち反応活性なものは、OH, H, e^-_{aq} で OH は酸化的に作用し、酸素ガスが溶液中にある場合は、H, e^-_{aq} も酸素との反応により HO_2 , O_2^- になり、OH よりも酸化力は弱い酸化性をもつようになる。

酸素ガス溶存の状態では、有機物を含む水溶液に放射線を照射すると、一般につぎのような反応によりカルボン酸を生成し、最終的に炭酸ガスと水になると考えられている。

陸上埋立地浸出液について、ゲルクロマトグラフ法などによる分画の有機分析で、炭水化物、カルボニル、カルボキシルなどが含まれていることが報告されている¹⁴⁾。放射線化学の研究で、これらの比較的簡単な化合物の酸素を含む水溶液系での反応は知られている^{12,13,15)}。たとえば酢酸、シュウ酸、グリコール酸など有機カルボン酸水溶液では、放射線分解の主生成物は炭酸ガスやアルデヒドである。

アルデヒド、アルコールはカルボン酸やアルデヒドなどになる。

また D-グルコースの場合は, グリオキサル, グルコールアルデヒド, ジヒドロキシアセトン, D-グルクロン酸などが生成する。浸出液中に含まれる有機質の分子構造は非常に複雑なものであろうが, 基本的にはおそらくこれらと類似の反応で, 高分子化合物は低分子化合物に変化しながら¹⁰⁾炭酸ガスを生成し, TOC が減少していくものと思われる。

3.7 紫外線照射による分解

一般に有機質は紫外線照射によっても分解し退色するので, 浸出液について検討してみた。紫外線の光源には, 内部照射型の高圧水銀灯 (英光社 PIH-300) を使い, 300ml の試水に 1000ml/min で通気しながら紫外線を照射した。Fig. 7 に 275nm の吸光度と TOC の照射による変化を示す。放射線照射の場合と同様に褐色は徐々に退色するが, それに比べ TOC はあまり減少しない。275nm の OD の減少は放射線の場合とは逆に TOC の減少より大きい。またこの場合にも pH の影響を受け, アルカリ性溶液より, 中性から弱酸性のほうが分解効率が良い。

Fig. 7 Decrease of TOC and OD at 275 nm of leachate as a function of exposure time of UV light.
○: TOC, △: OD, ●: TOC (H₂O₂ added)

つぎに紫外線分解の効率をよくするために, 過酸化水素添加の影響を調べてみた (Fig. 7, 破線)。その結果過酸化水素を添加した系 (25—5000ppm) に紫外線を照射したほうが, TOC の減少は大きく, そのうえ一度に多量添加するよりも少量ずつたびたび添加するほうが, 有機物はより効果的に分解することがわかった。254 nm の低圧水銀灯を使用した場合, 高圧水銀灯より退色はすみやかで, OD の低下は非常に大きい, TOC の減少はあまり大きいとはいえない。した

がって紫外線照射ではそのまま照射するよりも, 過酸化水素その他の適当な添加物を連続的に加えた系で, pH を中性または弱酸性にし, 通気しながら照射し分解効率の向上をはかるほうがよいであろう。

終りに TOC の測定に便宜をはかっていただいた東京都立工業技術センターの米倉茂男主任研究員, 野々村誠研究員に, また採水にご協力くださった東京都清掃研究所の奥住実主任研究員, 辻登美次研究員に感謝します。

文 献

- 1) Radiation for a Clean Environment, Proceedings of the international symposium on the use of high-level radiation in waste treatment, IAEA, Vienna (1975)
- 2) M. Gerrard: *Isotope and Radiation Technol.*, 8, 429 (1971)
- 3) W.L. Whittermore, D.M.J. Compton and S.J. Black: *Ionizing Radiation for the Treatment of Municipal Waste Water*, final report, Gulf General Atomic Project, (1970)
- 4) 公害問題への放射線の利用—水処理—, 原子力産業会議, 放射線化学研究会 (1974)
- 5) 砂田 毅: 原子力工業, 13, (7) 34 (1967); 16, (11) 68 (1970)
- 6) 佐藤広昭, 作本彰久, 鷲野正光: 用水と廃水, 18, (8) 49 (1976); 18, (12) 43 (1976)
- 7) T. Nagai and N. Suzuki: *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, 27, 699 (1976)
- 8) 町 末男: 原子力工業, 17, (2) 48 (1971)
- 9) 津山明宜, 伴野勝也, 杉山博夫: 名市衛研報, 14, 31 (1967); 15, 41 (1968)
- 10) 辰市祐久, 村松修次: 東京都清掃研究所研究報告, 93 (1977)
- 11) 猪狩倣将, 大方政信, 加藤啓介: 産業公害, 483 (1978)
- 12) J.H. O'Donnell and D.F. Sangster: *Principles of Radiation Chemistry*. 近藤正春ほか訳, 三共出版 (1972)
- 13) J.W.T. Spinks and R.J. Woods: *An Introduction to Radiation Chemistry*, 2nd ed. John Wiley & Sons (1974)
- 14) E.S.K. Chian: *Water Research*, 11, 225 (1977)

- 15) M. Burton and J. Magee: *Advances in Radiation Chemistry*, vol. 2, Wiley-Interscience, New York (1970)
- 16) 沢井健, ほか: 第15回理工学における同位元素研究発表会要旨集 (1978)

Abstract

Radiation Decomposition of Humic Substances in Landfill Disposal Leachate ——TOC reduction and CO₂ formation——

Takeshi SAWAI, Teruko SAWAI and Toshinari SHIMOKAWA
Tokyo Metropolitan Isotope Research Center
2-11-1 Fukazawa, Setagaya-ku, Tokyo 158, Japan

The leachate generated from landfill contains humic substances such as humic acid and fluvic acid. It shows, in general, high chemical oxygen demand (COD) and biological oxygen demand (BOD), and colors in dark brown. When the leachate collected on the No. 15 landfill in Tokyo Bay was irradiated by γ -rays from a ^{60}Co source in bubbling air, the total organic carbon (TOC) decreased with increasing dose and the brown color was bleached. The effects of pH, flow rate, and dose rate on the decrease of TOC, the variations of UV spectrum, and the formation of carbon dioxide by the irradiation were examined. The decreasing rate of TOC increased with an increase of the flow rate up to $\sim 1\text{l/min}$ and showed a maximum value in the region of pH 4~6. It was also dependent on the dose rate and increased with a decrease of the dose rate. The radiation chemical yield, $G(-\text{TOC})$, reached 162 at low dose rate of $1.3 \times 10^4 \text{ rad/h}$. This result suggests that a radiation-induced chain reaction occurred. The amount of TOC decreased was almost equal to that of carbon dioxide formed. This result shows that the organic substances were decomposed by irradiation to carbon dioxide as a final product and it was ejected from the solution.

(Received February 6, 1979)