

研究題目	高周波超音波を利用するマイクロバブル水浄化技術の開発	報告書作成者	興津健二
研究従事者	興津健二、原田貴伸、岸巳令		
研究目的	<p>現在、自然の浄化作用では分解の困難な難分解性有害有機化合物（ポリ塩化ビフェニル、パーフルオロオクタンスルホン酸、有機臭素化合物、抗生物質など医薬品関連化合物）による環境汚染の進行が懸念されている¹⁻⁴⁾。このような有機化合物は、その難分解性の特性から長期間環境中に残留するため広範囲に拡散しやすく、その結果、地球規模での汚染が引き起こされている。将来、様々な有害有機化合物による汚染も危惧されることから、汚染対策として、有害有機化合物の分解技術の開発が重要である。</p> <p>有害有機化合物の分解・無害化技術には、促進酸化法と呼ばれるOHラジカルを利用する酸化分解技術（例えば、オゾン、フェントン反応、紫外線、光触媒を併用する技術）など様々な処理法が開発が研究されている^{5,6)}。本研究では、新しい分解無害化技術の開発として、超音波照射によって生成される高温高圧バブルを分解反応の化学反応場に利用する研究について検討することとした。超音波法の長所は、生成されるバブル反応場が極めて高温であることから、ほとんど全ての難分解性有機化合物を分解でき、さらに熱分解とOHラジカルによる分解が進行することにより中間分解生成物の生成量が他の分解手法よりも少なくできることが示唆されている。一方、短所は現状の分解効率では、処理コスト高となるために実用が困難であることである。さらに生成される高温高圧バブルは、直径がμm～数十μmオーダーと小さい上に$\mu\text{秒}$～m秒と短寿命のため、バブル反応場の物理化学的特性はまだ十分に解明されていない。</p> <p>そこで本研究では、バブル反応場の物理化学的特性と有機化合物の分解速度の関係を明らかにするために、アルキル鎖長を変えた有機酸の水溶液中での超音波分解に対して検討することとした。例えば、プロピオン酸やノルマル酪酸、ノルマル吉草酸は悪臭を放つ有機酸であり、特定悪臭物質（22物質）の1つとして悪臭防止法で規制されている有害物質であり、酢酸は刺激臭や不快臭がある。有機酸のアルキル鎖長の長さを体系的に変えて分解速度と分解メカニズムを解析することで、どのような特性を有している有機化合物が分解されやすいのかについて、高温高圧バブルの物理化学特性の特徴、分解反応場、分解メカニズムを総合的に解析することとした。</p> <p>引用文献：</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) 水川薫子, 高田秀重, 環境汚染化学, 丸善 (2015). 2) M. Ichihara, A. Yamamoto, N. Kakutani, K. Funasaka, M. Sudo, <i>Environ. Sci. Pollut. Res. Int.</i>, 27 (2020) 35782. 3) P. Villegas-Guzman, J. Silva-Agredo, A.L. Giraldo-Aguirre, O. Flórez-Acosta, C. Petrier, R.A. Torres-Palma, <i>Ultrason. Sonochem.</i>, 22 (2015) 211. 4) R. Xiao, Z. Wei, D. Chen, L.K. Weavers, <i>Environ. Sci. Technol.</i>, 48 (2014) 9675. 5) D.B. Miklos, C.Remy, M. Jekel, K.G. Linden, J.E. Drewes, U. Hübner, <i>Water Res.</i>, 139 (2018) 118. 6) I.A. Ike, T. Karanfil, J. Cho, J. Hur, <i>Water Res.</i>, 164 (2019) 114929. 		

研究内容

疎密波である超音波を水に照射すると μm サイズの高温高压バブルが生成される。当研究室の超音波発生装置を用いると 3900~4200 K の極めて高温に達しているバブルを発生させることができる。この高温バブルを利用すれば、原理的には、ほとんど全ての有害有機物を分解することができる。しかしながら、現時点では分解効率が悪いために処理コストがかかり、本技術はまだ実用化に至っていない。そこで本研究では、有害有機物の分解効率を向上させるための技術開発の指針を得るために、水中に存在する「 μm サイズのバブル」に対して分解対象物質である「有機物分子」がどのような挙動を取るのかを解析した。図 1 に有機物分子がバブル近傍やバブル内部へ拡散し、濃縮される様子を示す。図 1 に見られるように、水中に存在している有機物分子を高温高压バブルの近傍やバブル内に効率よく導入する方法を見つければ、有害有機物分子を効率良く分解できることになる。

実験には高出力超音波発生装置（Kaijo 製、200 kHz）を用いてガラス製照射容器内にいれている溶液内で定在波を形成させて高温高压バブルを発生させた。超音波照射はアルゴン雰囲気下と空気雰囲気下でそれぞれ行った。酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、ヘキサン酸ナトリウム、オクタン酸ナトリウム、カプリン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウムなどの各種有機酸に対する分解実験を行い、分解速度を求めた。分解の高効率化の指針を得るために、分解対象物質の特性（蒸気圧、 $\log P$ 、表面張力、OH ラジカルとの反応速度定数）と分解特性（分解速度、分解メカニズム等）の関係を検討した。分解実験において分解生成物が大量に生成されると有機酸の分解速度を正確に求めることができないので、分解生成物の影響をできるだけ少なくするために有機酸の濃度をできるだけ薄くなるように $100\ \mu\text{M}$ と設定した。所定時間ごとに超音波照射された試料を採取し、高速液体クロマトグラフや紫外可視分光光度計で試料の分析を行った。各種有機酸の物性については文献を引用するが、文献情報のない有機酸水溶液の表面張力については実験で測定した。

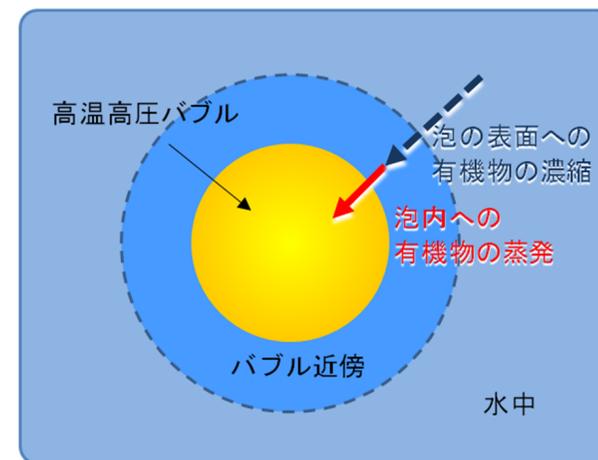


図 1 超音波照射により生成される高温高压バブルの概略図。水中に溶存している有機物分子がバブル表面に集まる様子とバブル内部へ蒸発する様子を矢印で示している。高温高压バブルの近傍も温度が高く、バブル近傍でも有機化合物の熱分解が起こる。高温バブル内では水が熱分解され、OH ラジカルが生成し、OH ラジカルによる有機化合物の分解も進行する。

研究のポイント	本研究では、新しい分解無害化技術の開発として、超音波照射によって生成される高温高压バブルを分解反応の化学反応場に利用する研究について検討した。特に、水中に存在する「 μm サイズのバブル」に対して分解対象物質である「有機物分子」がどのような挙動を取るのかを解析し、有害有機物の分解効率の向上をはかるための指針を得ることを研究目的とした。物理化学特性を系統的に変化させたアルキル鎖長の異なる有機酸を分解対象物質に選び、有機酸の特性と分解特性（分解速度や分解メカニズム）との関係を検討した。特に有機酸の分解反応が起こっている反応場を解析するために、バブル内の有機酸の量と関係する蒸気圧、バブル界面・近傍の有機酸の量と関係する疎水性の強さとして $\log P$ と表面張力、有機酸の化学反応性に関する OH ラジカルとの反応速度定数、と分解特性との関係について検討した。これにより超音波照射されている溶液中での有機酸分子の拡散挙動や分解挙動について考察した。
研究結果	アルゴン雰囲気下で、酢酸 (C1)、プロピオン酸 (C2)、酪酸 (C3) および吉草酸 (C4) の超音波分解速度を測定し、有機酸の蒸気圧、 $\log P$ 、表面張力、OH ラジカルとの速度定数との因果関係について調べた。分解速度は、 $C1 < C2 < C3 < C4$ の順となり、特に $\log P$ と良好な相関が確認された。これらの結果と考察を説明書の図1～図3に示す。次にヘキサン酸ナトリウム (C5Na) からカプリン酸ナトリウム (C9Na) までの超音波分解でも、アルキル鎖長の炭素数が増えるにつれて分解速度が速くなった。これはアルキル鎖長が長くなることで有機酸の疎水性が高くなり反応場であるバブル近傍に蓄積しやすくなったからと考えられた。しかし、C9Na よりアルキル鎖長の長いラウリル酸ナトリウムでは分解速度が遅くなった。空気雰囲気下でもアルゴン雰囲気下の時と同様の傾向が確認された。有機酸分解に消費される OH ラジカル量として過酸化水素生成量を分析した結果、有機酸のアルキル鎖長がある程度長くなるほど、一つの分子に複数の OH ラジカルが反応しているということが示唆された。また、有機酸の分子サイズが大きくなるほど、反応場であるバブル近傍に十分に蓄積できない可能性が考えられた。
今後の課題	本研究では、超音波照射されている溶液内での有機酸分子の挙動と分解反応が起こっている場所について従来の知見よりもより深く考察することができた。本研究成果は、将来の超音波分解技術の実用化に向けて重要な知見を与えた。分解生成物の分析と分解メカニズムの解析についても検討したが、これらについては引き続き詳細に検討を続ける必要がある。さらに、超音波化学反応の根源であるバブルの特性（バブルの温度、圧力、数）がまだ十分に分かっていないので、効率的な分解技術を開発するためには、バブル特性のさらなる解明が必要である。将来、高温高压バブルの前駆体である臨界サイズのバブルの数を増やす方法の探求や、高温かつラジカル濃度の高いバブル内や近傍を有効に利用する分解技術の開発、について検討が必要と考えている。

図1に酢酸 (C1)、プロピオン酸 (C2)、酪酸 (C3)、吉草酸 (C4) の超音波分解速度と有機酸の蒸気圧の関係を示す。図より、有機酸の蒸気圧が高くなるほど分解速度が遅くなる傾向が得られた。過去に我々の研究グループが報告した芳香族化合物の超音波分解の結果を圧力単位を Pa に直してプロットしなおした結果を図2に示す。芳香族化合物では、物質の蒸気圧が高くなるほどバブル内部の反応場に物質が存在する確率が高くなり分解速度が速くなる傾向が報告されたが、本研究の有機酸の分解においては蒸気圧が高いほど分解速度が遅いという異なる結果が示された。

高温高圧のバブル内が最も分解反応に適した反応場であると考えられるが、そのようにならなかった理由が2つ考えられる。1つ目の理由としては、ここで検討した低級有機酸は、 $\log P$ (オクタノール-水分配係数) が芳香族化合物よりも低い値 (有機酸: $-0.17 \sim 1.39$ 、芳香族化合物: $0.9 \sim 3.69$) を持つので、バブル近傍に集まっている有機酸分子の量が少なく、その結果、実際にバブル内に蒸発してくる分子数が少ないことが示唆される。2つ目の理由としては、芳香族化合物の置換基が分解反応性に影響するために、芳香族化合物に関しては蒸気圧の影響があるものとなないものが混在していることが示唆される。

図3に超音波分解速度と $\log P$ の関係を示す。有機酸のアルキル鎖長が長くなるにつれて $\log P$ の値は大きくなる傾向にある。図より、 $\log P$ の値が大きくなるに伴って分解速度が速くなっていることがわかる。この結果は、有機物の疎水性が高くなるほど、有機物はバブル近傍に集まりやすくなり、その結果、分解反応が効率良く進行したものと考えられる。実際、試料水溶液の表面張力を懸滴法で測定を行った結果、 $C4 > C3 > C2 > C1 >$ 超純水の順で表面張力が低下することが確認された (図4)。以上の結果から、有機酸の超音波分解速度は、 $\log P$ が分解速度と最も良好な相関が見られることがわかり、有機酸はバブル近傍で OH ラジカル反応と熱分解反応により分解されていることが示唆された。

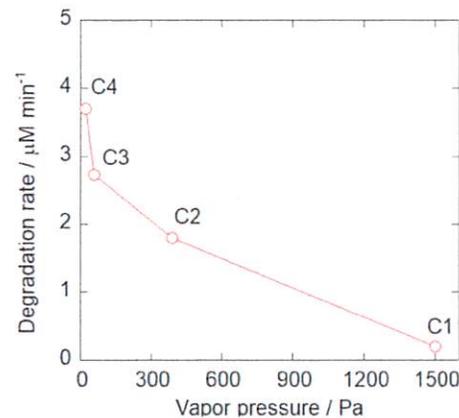


図1 有機酸の蒸気圧と分解速度の関係。

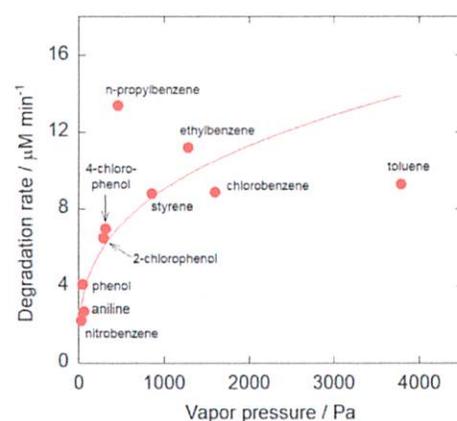


図2 芳香族化合物の蒸気圧と分解速度の関係。

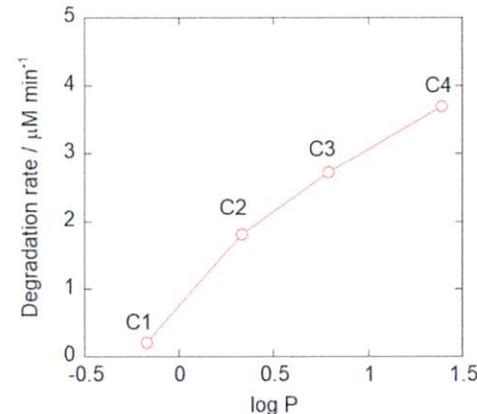


図3 有機酸の $\log P$ と分解速度の関係。

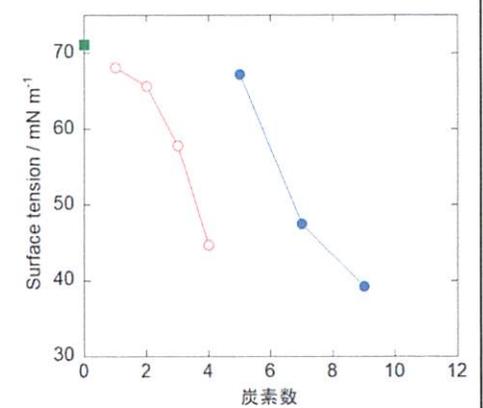


図4 100mM 試料水溶液懸滴を作ってから20秒後の表面張力。