

令和元年9月4日現在

機関番号：53101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06849

研究課題名(和文) ファインバブルによる特異的な超音波分解増強効果を用いた難分解性医薬品の排水処理

研究課題名(英文) Water purification using the specific enhancement of ultrasonic degradation by the microbubbles.

研究代表者

村上 能規 (Yoshinori, Murakami)

長岡工業高等専門学校・物質工学科・教授

研究者番号：70293256

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：アゾ色素(アシッドオレンジ)の超音波分解におけるマイクロバブルの影響について検討し、45kHzの超音波照射時の時に限り、マイクロバブルが存在すると分解速度が加速されることが明らかとなった。さらに、マイクロバブル中の気体を変化させ、そのOHラジカル生成能への影響について調べたが、Ar>O₂>Ne>Heの順序となり、超音波キャビテーションによるOHラジカル生成時の気体の効果と同じ結果となった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

マイクロバブル中に含まれる気体の種類を変化させ比較することで、マイクロバブル/超音波併用系で生成するOHラジカルが超音波キャビテーションに由来するものかの確認実験を行った。OHラジカル生成量に関しては、超音波強度測定としてよく用いられる0.1 M KI水溶液からのI₃⁻生成量、あるいは、クマリン蛍光プローブ法の比較から行った。その結果、I₃⁻の生成量はKr > Ar > O₂ > Heの順序となり、これまでよく知られている溶存気体の違いによる超音波キャビテーション効果の順序と同じとなり、マイクロバブル/超音波併用系によるラジカル生成、有機物分解がキャビテーション効果である事を裏付けられた。

研究成果の概要(英文)：Degradation of azo dye (acid orange 7) was investigated with ultrasonic irradiation of various frequencies under the exisitense of microbbles. It was found that only the 45 kHz ultrasonic irradiation enhances the degradation of azo dye. The effect of gas inside the microbbles have been investigated and it was found that the order of magnitude for OH radical formation are Ar>O₂>N₂>He, which is consistent with OH radical formation by the acoustic cavitation mechanism.

研究分野：反応工学、物理化学、光化学

キーワード：マイクロバブル 超音波 分解 OHラジカル

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

音響キャビテーションは水中に超音波が進行することで発生する圧力変動がある閾値を超え、液体中に空洞（キャビティ）が形成される現象であり、生成したキャビティが崩壊する時に衝撃波が発生し、高温高圧のホットスポットが形成、水分子が熱分解し、H原子とOHラジカルになり、OHラジカルによる酸化反応が進行する仕組みである。超音波を用いた反応プロセスは、

- ◆特別な化学薬品を使用せず、水だけで進行する低環境負荷プロセスであること。
- ◆電磁波や光に比べると遠距離まで伝搬する。他の手法に比べて、適用条件が幅広い。
- ◆溶媒に超音波発振器を取り付けるだけと比較的、簡便に導入できる。

とメリットが多い一方で、

- ◆超音波による反応場（音響キャビテーションの発生場所）が未知である。
- ◆装置の大型化が難しい。反応効率の高い高周波の超音波発振器は高コスト。

等の問題があり、実用化に向けて大きな障壁となっていた。

近年、自身の研究(J.Phys.Chem,B,(2005))により、45kHzの超音波発振器により生成させた音響キャビテーションの崩壊で発生するOHラジカルの生成量が平均泡径1 μm のマイクロバブルを導入することで増大し、超音波の化学反応で使う領域100kHzの超音波発振器で生成するOHラジカル量を凌駕するほどのOHラジカル量が生成する結果を得た。この実験結果は、

- ◆市販超音波洗浄機でよく使用される低コストの低周波の超音波発振器でも高効率超音波化学（ソノケミカル）リアクターを作成可能
- ◆超音波による分解効率をマイクロバブルにより飛躍的に増大させる可能性を秘めている。本研究では、超音波キャビテーションにおけるマイクロバブルの影響を調べるとともに、排水処理で問題となっている医薬品処理分解への展開を検討する。

2. 研究の目的

マイクロバブル（ファインバブル）が存在すると、ある特定の発振周波数の超音波において、生成するラジカル量が大幅に増えることを発見した。この研究成果に基づき、微生物への分解処理の適用が難しい医薬品由来の生理活性物質を含む排水処理へ課題解決を目指し、マイクロバブルと超音波併用プロセス技術の実用化を目指す。そのために必要な超音波周波数、ファインバブルの泡サイズの条件最適化（OHラジカル量が最大になる条件探査）、OHラジカル量生成のメカニズムの解明のみならず、酸化力の強いオゾンを経に取り込ませたオゾンファインバブルと超音波の組み合わせ、さらに、紫外光照射によるオゾン光分解の活用なども検討課題に加える。

3. 研究の方法

実験はガラス容器に水を所定量（300~400 mL）入れた後、加圧溶解方式でマイクロバブルを水中に発生させた（平均粒子径1 μm 、 $\sim 10^{11}$ 個/s）。マイクロバブルが十分に生成したのを目視により確認した後、ガラス容器の底部に配置した超音波振動子により、マイクロバブル水に超音波振動を30分間照射、照射後の水溶液を各種分析（吸光度測定、蛍光測定）により分析した。医薬品の分解の検討の代わりに、水処理で問題となっているアゾ色素の分解処理を検討し、その効果を調べた。ガラス容器中の水は恒温槽に入れることで、一定温度（約10 $^{\circ}\text{C}$ ）を保つようにした。

4. 研究成果

4-1. 超音波・マイクロバブル系におけるアゾ色素の分解速度の測定

本研究では、0.05mM アシッドオレンジ7溶液 300mLをビーカーに注ぎ、マイクロバブル発生器に循環することで溶液中にマイクロバブルを発生させた。その状況において更に、各周波数の超音波を照射、溶液中のアシッドオレンジ7の濃度の変化を吸光度測定により調べた。その結果をFig.1に示す。Fig.1に示すように、色素アシッドオレンジ7のマイクロバブルへの吸着による急激な色素濃度の変化の後、45 kHzの超音波の周波数を照射した時のみ、アシッドオレンジ7の色素濃度が徐々に低下している。この傾向をさらに、確認するため、マイクロバブル導入の時間と超音波照射のタイミングを50分ずらして、(a) 45kHz超音波照射のみ、(b) マイクロバブルのみ、(c) 45 kHz 超音

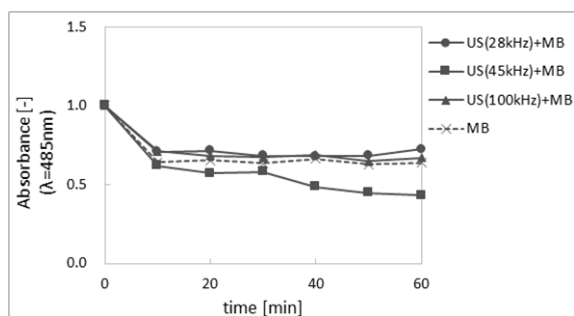


Fig.1. Degradation of azo dye (acid orange 7). Temporal profiles of absorbance with (a) 28 kHz ultrasound, (b) 45 kHz ultrasound and (c) 100 kHz ultrasound with microbubble azo dye solution.

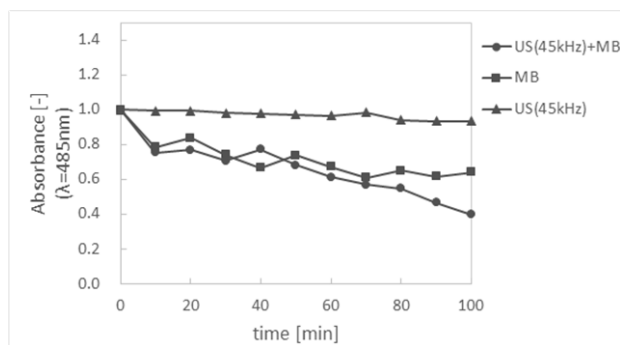
波照射およびマイクロバブル導入の3種類の比較を行った。気泡の表面電位が溶液のpHに大きく影響することから、HClあるいはNaOHを加え、pH3とpH10の場合のアシッドオレンジ7の吸光度の時間変化を測定した。Fig. 2に示すように、45 kHzの超音波照射のみでは吸光度の変化は見られないこと。マイクロバブルを導入すると即座に吸光度の減少がみられ、色素アシッドオレンジ7のマイクロバブルへの吸着が起きている様子が観測されたこと、最後に、マイクロバブル導入50分後に45kHz超音波を照射するとpH3、pH10ともに吸光度が再び減少に転じ、アシッドオレンジ7の分解が起きることが読み取れる。我々はKI法、クマリン蛍光プローブ法、硫酸チタン法の3つの方法で、マイクロバブルに45kHz超音波の照射をするとOHラジカル、OHラジカル同士の反応で生成する過酸化水素H₂O₂の生成が増大する様子を観測しており(3)、本研究のアゾ色素の分解がマイクロバブル存在下、45kHzの超音波照射時のみ見られる現象はこれまでのOHラジカル、H₂O₂生成の観測結果と対応していることが分かる。

4-2. マイクロバブル中の気体の種類による超音波・マイクロバブル系におけるOHラジカル生成能の変化

超音波照射で生成する音響キャビテーションの圧壊による高温高圧場の生成において、音響キャビテーション中の気体の種類は熱伝導度、気体の溶解度などが異なるため、大きく影響することが知られている。(4) 本研究において、マイクロバブル中の気体の種類を変更し、生成するOHラジカルの量の比較を行った。本観察結果がマイクロバブルによる気体飽和の効果と異なることを確認するため、マイクロバブルに超音波を照射するだけでなく、ガラスキャピラリーによる気体をガスシリンダーより直接導入し、気体が十分飽和したのち、超音波を照射、クマリン蛍光プローブ法によるOHラジカル生成を示す7-ヒドロキシクマリンの蛍光強度を比較した。Fig. 3にその結果を示すが、ガラスキャピラリーによる気体飽和とその状況下での45kHz超音波照射(Fig. 3における破線)では、45kHz超音波照射のみ(黒色実線)と大きな違いがない。一方、マイクロバブルを導入したクマリン水溶液に45kHzを照射するとHe、Arのいずれの気体においても大きく、OHラジカル生成を示す7-ヒドロキシクマリンの蛍光強度が増大した。

次に、マイクロバブルの気体をHe、Ar以外に、酸素O₂、窒素N₂に変化させ、マイクロバブル存在下で45kHz超音波を照射し、7-ヒドロキシクマリンの蛍光強度を比較した。その結果、気体の種類により7-ヒドロキシクマリンの蛍光強度がAr>O₂>N₂>Heと含有気体により異なり、O₂がOHラジカル生成の最大でない

pH=3



pH=10

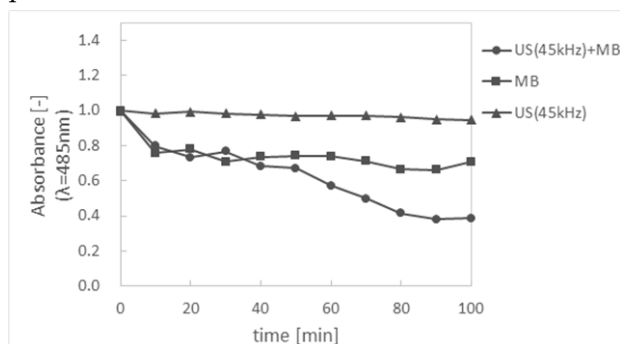


Fig.2 Degradation of azo dye (acid orange 7). Temporal profiles of absorbance. Left: pH=3,

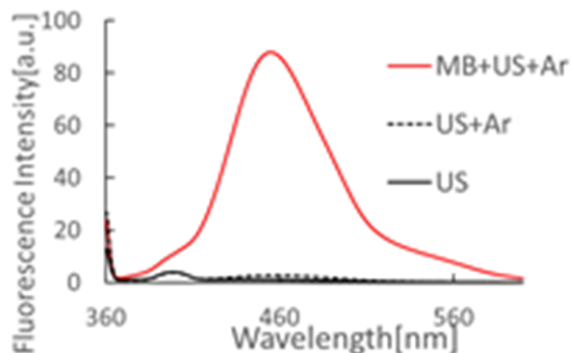
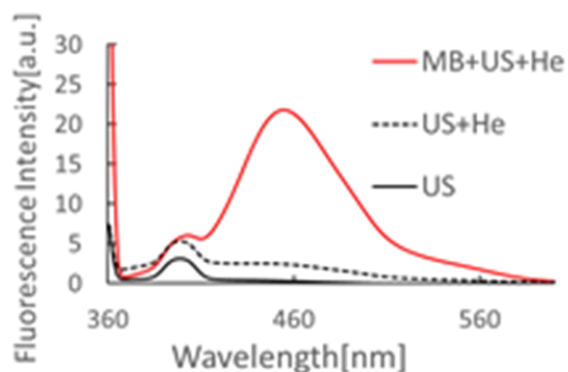


Fig.3. Fluorescence of 7-hydroxycoumarin formed by (a) only the ultrasonic irradiation, (b) ultrasonic with gas saturation and (c) ultrasonic with microbubbles. Upper: He, Lower: Ar

ことが分かる。Ar が最大、He が最小の OH ラジカル生成量になる結果は超音波キャビテーションによる OH ラジカル生成の気体の種類の違いについて検討した過去の研究の傾向(4)と一致しており、本実験のクマリン蛍光プローブ法で検出を試みた OH ラジカルはキャビテーションにより生成したことを支持する結果となった。

このように、ある特定の周波数(45kHz)で分解速度のみならず、OH ラジカル生成量が増える事、また、マイクロバブル中に気体を変えることで OH ラジカルの生成量 y が変化し、気体の変化による OH ラジカル生成量の関係が超音波キャビテーションと同じ傾向を持っていることなど、マイクロバブルがある特定の周波数においてのみ超音波作用を増強させることを確認できた。アゾ色素ではあるが、45 kHz 超音波とマイクロバブルの併用で有機物の分解加速も確認できており、医薬品の排水処理への活用も実用可能な技術であることを示唆する結果となった。

[雑誌論文] (計 2 件)

1. 村上能規、「マイクロバブルの化学—紫外線、光触媒および超音波との併用効果—」、JATFF ジャーナル、vol 4 37-42 (2016)

2. 村上能規、小林 祐馬、丸山 亮太、「マイクロバブル/超音波系における OH ラジカル生成への気体の種類による影響」、平成 30 年度衝撃波シンポジウム講演論文集、1 B2-3(2018)

[学会発表] (計 6 件)

1. 村上能規、小林 祐馬、丸山 彩、“マイクロバブルで誘起される超音波キャビテーションからのラジカル生成機構に関する研究”、化学工学会第 82 年会 (東京)、G301 (2017) 2017 年 3 月

2. 村上能規、丸山彩、増田七絵、“超音波キャビテーションによるラジカル生成のマイクロバブルによる影響に関する研究”、日本化学会第 96 回春季年会 (東京)、1E3-32 (2016) 2016 年 3 月

3. 村上能規、“マイクロバブルによる超音波キャビテーション増強効果の検証 [招待]”、平成 28 年度「農林水産・食品産業マイクロバブル技術研究組合」シンポジウム (東京) (2016) 2016 年

4. 村上能規、丸山彩、小林祐馬、増田七絵、“マイクロバブル導入による超音波キャビテーションからのラジカル生成増強機構についての研究”、第 25 回ソノケミストリー討論会 (富山)、A02 (2016) 2016 年

5. 増田七絵、村上能規、“超音波キャビテーション気泡の圧壊により生成する活性酸素のマイクロバブル気泡による影響”、平成 26 年度衝撃波シンポジウム (東京)、2B2-5 (2015) 2015 年 3 月

6. 増田七絵、村上能規、“超音波/マイクロバブル併用プロセスで生成する活性酸素種の測定”、化学工学会第 80 年会 (東京)、D221 (2015) 2015 年 3 月

[図書] (計 1 件)

平川力、村上能規、「マイクロバブル (ファインバブル) のメカニズム・特性制御と実際応用のポイント」、第 4 項“マイクロバブル存在下における光化学反応プロセス設計”, 情報機構 (2014)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年：
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：

発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8桁）：

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。