

O₃ ファインバブルによる酸素種活性種の生成と ビスフェノール A の分解促進

日大生産工(院) ○徐 康健

日大生産工 佐藤 敏幸, 岡田 昌樹, 日秋 俊彦, 松本 真和

1 緒言

液相中での有機物の促進酸化法において、O₃は有機物の電子密度の高い部位（二重結合など）との反応性が高く、電子吸引性の高い置換基を持つ物質や飽和脂肪族との反応性は乏しいことが知られている。一方、O₃とOH[•]との反応より逐次的に生じる酸素種活性種（OH[•]、OOH[•]、O₂[•]など）は、有機物の置換基や結合様式によらず速やかに反応することから、酸素種活性種を効率的に生成可能な手法の開発が望まれている。そこで、本研究ではO₃をファインバブルとして液相内に導入し、酸素種活性種の生成および難分解性有機物の分解を促進する技術の開発を行った。気泡の微細化がもたらす現象・効果として、i) 気-液界面積の増大にともなう物質移動・反応吸収の促進、ii) 浮力減少にともなう気泡の平均滞留時間の増加、iii) 気泡の表面電位による気-液界面での相互作用、iv) 気泡の圧壊による局所的な高温・高圧場の形成が挙げられる¹⁾。したがって、反応系内にO₃ファインバブルを導入すれば、気-液界面近傍に濃縮されるOH[•]とO₃の反応および圧壊にともなう高温・高圧場の形成による酸素種活性種の生成促進が期待できる。本稿では、O₃気泡の微細化が酸素種活性種の生成およびビスフェノール A (BPA) の分解に及ぼす影響について述べる。

2 実験装置および方法

2.1 実験装置

実験装置の概要をFig. 1に示す。O₂モル供給速度 F_{O_2} が0.28 mmol/(l・min)で誘電体バリア放電反応器（昭和システムサービス社製）に供給し、一次電圧を60 Vで印加した。得られるO₃モル供給速度 F_{O_3} は0.014 mmol/(l・min)である。生成したO₃/O₂混合ガスを平均気泡径 d_{bbi} が50 μmのファインバブルとして液相に連続供給した。ファインバブルはモーターの回転によってインペラー背面に生じる負圧とインペラーの剪断力を利用した自吸式装置（Tech Ind.製）を用いて発生させた。また、比較として、 d_{bbi} が500または5000 μmの気泡を F_{O_3} が同一の条件下で分散式装置（散気板孔径：65 -

160 μm)を用いて発生させた。攪拌速度はいずれの装置においても1500 min⁻¹である。

2.2 全酸素種活性種濃度およびOH[•]濃度の測定

初濃度が10.0 mmol/lのサリチル酸 (SA) 水溶液 2 lに d_{bbi} が異なるO₃/O₂気泡を80 min連続供給した。2,3-ジヒドロキシ安息香酸はSAとOH[•]の反応により生成するため²⁾、2,3-ジヒドロキシ安息香酸濃度はOH[•]濃度 $C_{OH\cdot}$ と等しいと仮定した。2,3-ジヒドロキシ安息香酸の濃度はHPLC（日立製作所製）を用いて定量した。また、比色O₃濃度計（O3-3F, 笠原理化製）を用いて測定したO₃濃度は、酸素種活性種の全濃度 C_{OS} と見なした。

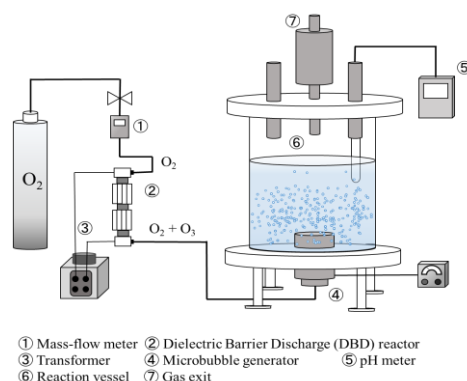


Fig. 1 Experimental apparatus

2.3 BPAの分解

初濃度が0.2 mmol/lのBPA水溶液 2 lに d_{bbi} が異なるO₃/O₂気泡を80 min連続供給し、残存BPA濃度 C_{BPA} 、分解生成物であるヒドロキノン (HQ) 濃度およびヒドロキシアセトフェノン (HAP) 濃度 C_i (i=HQ, HAP)をHPLC（日立製作所製）によって測定した。

3 実験結果および考察

3.1 平均気泡径を変化させた場合の酸素種活性種濃度の時間変化

d_{bbi} が異なるO₃/O₂気泡を連続供給した場合の C_{OS} および $C_{OH\cdot}$ の時間変化をFig. 2に示す。供給時

Acceleration of Oxygen Species Generation and Bisphenol A Degradation by O₃ Fine Bubbles

Kouken JO, Toshiyuki SATO, Masaki OKADA,
Toshihiko HIAKI and Masakazu MATSUMOTO

間が同一下では、 d_{bbi} の減少にともない C_{OS} および $C_{\text{OH}\cdot}$ がともに増大することがわかる。また、初期における $C_{\text{OH}\cdot}$ の増加速度 $r_{\text{OH}\cdot}$ は、 d_{bbi} が50, 5000 μm でそれぞれ5.3, 1.1 $\mu\text{mol}/(\text{l}\cdot\text{min})$ であり、 d_{bbi} を1/100に低下させると $r_{\text{OH}\cdot}$ が5倍程度に増大した。

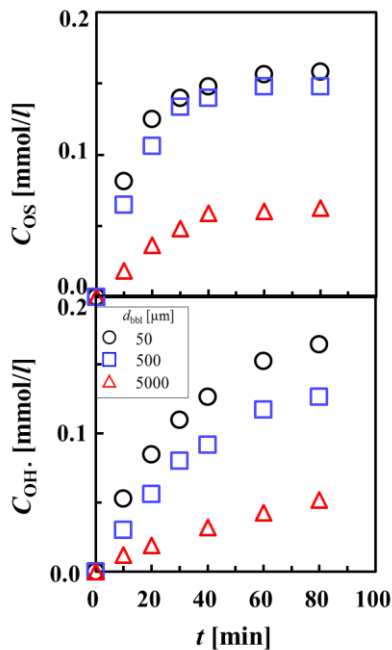


Fig. 2 Time change in C_{OS} and $C_{\text{OH}\cdot}$.

3.2 平均気泡径を変化させた場合の残存BPA濃度および分解生成物濃度の時間変化

BPA水溶液に d_{bbi} が異なる O_3/O_2 気泡を連続供給した場合の C_{BPA} の時間変化をFig. 3に示す。また、分解生成物として、HPLCにより定量が可能であった C_{HQ} および C_{HAP} の時間変化も示す。 d_{bbi} が5000 μm では、分解開始後80 minにおいて、BPAが約23%分解され、HQとHAPの生成が確認された。一方、 d_{bbi} が50 μm での C_{BPA} は時間増加にともない顕著に減少し、 C_{HQ} および C_{HAP} は分解開始40 minで極大を示した。これより、分解開始後40 min以降では、 $\text{OH}\cdot$ およびその他の酸素種活性種は、原料BPAの一次分解および分解生成物の二次分解で消費されることが示唆された。

3.3 $\text{OH}\cdot$ の生成割合とBPA分解速度および分解生成物の生成速度の関係

d_{bbi} と全酸素種活性種に対する $\text{OH}\cdot$ の生成割合 $r_{\text{OH}\cdot}/r_{\text{OS}}$ 、BPAの分解速度 r_{BPA} および分解生成物の生成速度 r_i ($i=\text{HQ}, \text{HAP}$)の関係をFig. 4に示す。 r_{BPA} 、 r_{HQ} および r_{HAP} は、時間変化における初期の傾きより算出した。 d_{bbi} の減少にともない $r_{\text{OH}\cdot}/r_{\text{OS}}$ および r_{BPA} が増大した。また、HQおよびHAPは、 O_3 とBPAとの反応ではほとんど生成されず、 $\text{OH}\cdot$ とBPAの反応による分解生成物であることから³⁾、 O_3 気泡の微細化にともなうBPAの分解促進が

$r_{\text{OH}\cdot}/r_{\text{OS}}$ の増大に起因することを裏付ける結果となった。

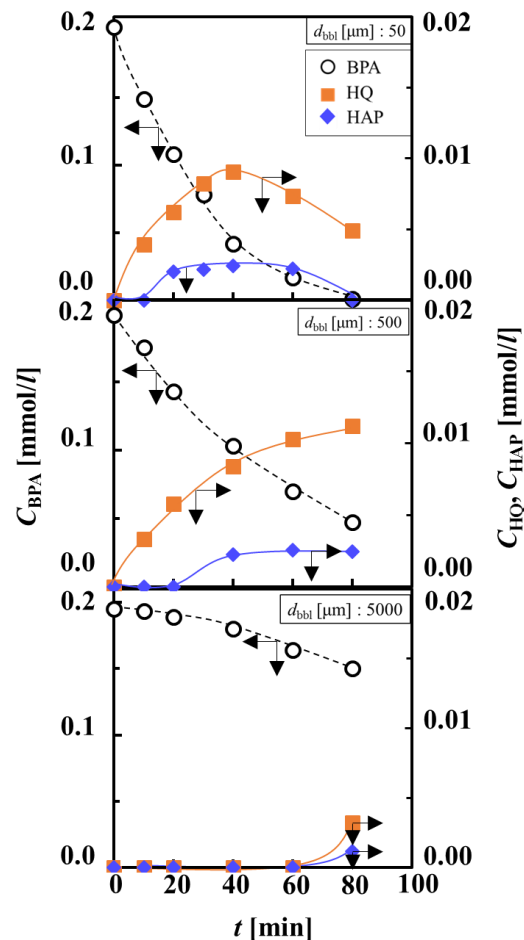


Fig. 3 Time change in C_{BPA} , C_{HQ} and C_{HAP}

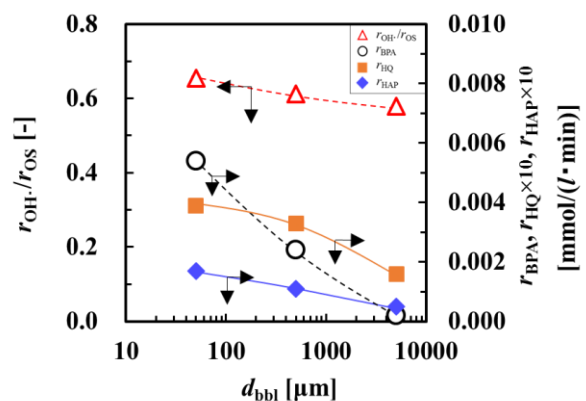


Fig. 4 Effects of d_{bbi} on $r_{\text{OH}\cdot}/r_{\text{OS}}$, r_{BPA} and r_i

「参考文献」

- 1) K. Onoe and M. Matsumoto, Micro- and Nanobubbles: Fundamentals and Applications (H. Tsuge Ed.), Singapore, (2014) pp.207-215
- 2) McCabe DR *et al.*, J. Chromatogr B, 691, (1997) pp. 23-32
- 3) Ricardo A. Torres *et al.*, Ultrasonics Sonochemistry, 15, (2008) pp.605-611