

光触媒併用型マイクロバブルによる汚染海水浄化法の開発

平川 力¹, 村上 能規², 西本 千郁¹, 佐野 泰三¹, 根岸 信彰¹, 竹内 浩士¹

¹ 産業技術総合研究所環境管理技術研究部門

² 長岡工業高等専門学校物質工学科

概要 本研究では、海水中におけるマイクロバブル(mic-B)の自己圧破壊(圧壊)作用により生成する活性酸素の生成能の調査および海水汚染物質除去への展開の可能性を模索することを目的とした。また、mic-B に光触媒を併用することによる汚染海水浄化作用についても検討した。得られた知見をもとに、砂浜などの汚染土壌の洗浄への光触媒—mic-B の積極的な利用についても検討した。

加圧溶解方式により超純水、人工海水に発生させられた気泡平均径が1 μmのマイクロバブル(mic-B)によるヒドロキシルラジカル(OH•)、スーパーオキサイドラジカル(O₂⁻)および過酸化水素(H₂O₂)の生成能についてクマリン(Cm)蛍光プローブ法およびルミノール化学発光プローブ法を用いて調査した。超純水、人工海水中のいずれからも活性酸素種は検出されなかった。pHが2~4の酸性水溶液を用いたmic-B水からは、CmとOH•の反応により生成されるウンベリフェロン(7-OH-Cm)の蛍光が観察された。これら酸性水溶液は装置内部から金属イオンを溶出させていることがICP測定結果から明らかになり、7-OH-Cmの生成は金属イオンによる酸化反応により生成されていると考察された。これらの結果から、加圧溶解方式により発生させられた平均径1 μmのmic-Bから活性酸素種は発生しないと結論つけた。海水汚染物質のモデル化合物としてメチレンブルー(MB)を用いて、mic-Bによる分解反応の試験をおこなった。MBの分解は認められなかったことから、活性酸素種による酸化分解反応およびmic-Bの圧壊による熱分解反応は純水および人工海水において進行しないと結論つけた。また、酸化チタン(TiO₂)表面およびSiO₂表面に吸着したMBは、mic-Bの機械的特性であるスクラビングにより脱離・回収されなかった。これらの結果は、mic-Bの特性を実験的に示したものであり、汚染海水の浄化や汚染土壌の浄化利用方法を模索するために重要な化学的および物理的な知見となると考えている。また、TiO₂光触媒との併用においては、mic-Bの使用により光触媒反応中においても溶存酸素濃度の低減を抑えられることを見出した。

1. 研究背景

近年、直径が10 μm以下の気泡を水中に発生させたマイクロバブル(mic-B)が新しい水浄化システムとして注目されている。^{1,2)} mic-Bは気泡径が10 μm以下であるため、通常の気泡とは異なり水中への滞在時間も長い。その泡の自己圧破壊(圧壊)による衝撃波加熱で水が熱分解し、ヒドロキシルラジカル(OH•)が生成され、水の浄化および殺菌作用があると考えられている。^{1,3)} しかしながら、その作用機構については現在も明らかとなっていない。また、オゾンを含ませることで、水質浄化作用や殺菌作用が増強することも明らかになり、環境汚染有害物質の除

去への応用も期待されている。^{1,2,4,6)} また、mic-Bは、塩が存在することで表面にゼータ電位を有するようになることが報告されており、塩が豊富な海水中で生成したmic-Bはゼータ電位を有することが期待される。⁶⁾ このようなことから、海水中で生成させたmic-Bには、汚染海水中の汚染物質をバブル表面に濃縮・回収を行える可能性がある。すでに、mic-Bの機械的特性として汚染土壌の表面の汚染物質のスクラビングによる洗浄・回収・濃縮・分離が行えることが報告されている。⁷⁾ しかし、mic-Bはその環境によりサイズや寿命などが大きく影響されるため、適用範囲の拡大にはつながっていない。

これとは別に酸化チタン(TiO_2)は光触媒作用を有することから、大気汚染物質の浄化や抗菌に効果的ですが、すでに実用化されている。⁸⁻¹⁰⁾ TiO_2 光触媒を水質浄化に用いようとする試みも古くから行われているが、水中での反応速度が遅いことや酸素濃度の低下による不活性化、バイオフィーム等による表面汚染による効率の低下など、多くの問題があり実用化にはいたっていない。特に海水中においては、塩の影響により TiO_2 光触媒の効率が著しく低下することが知られている。これらの解決策として、 TiO_2 光触媒反応に H_2O_2 、 $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ 等を併用する研究などが展開されている。¹¹⁾

そこで、汚染水や汚染海水の浄化に mic-B と光触媒を併用して用いることで、mic-B 単体での浄化能力に加え、mic-B によるバイオフィームのスクラビングによる光触媒活性の低下を抑制する、汚染物質を濃縮して光触媒表面へ輸送する、酸素欠乏状態の回避などにより、光触媒の効率の向上も期待される。しかしながらこれまでに、これらの技術を融合させた研究は行われていない。

2. 研究目的

そこで本研究では海水中における mic-B の自己圧破壊(圧壊)作用により生成すると考えられている活性酸素の検出、発生機構、寿命等を測定し、mic-B の海水中での作用機構の解明、海水の汚染物質の分解・除去への展開の可能性を模索することを目的とする。また、mic-B と光触媒反応を併用することで汚染海水の浄化効率の向上について見当するとともに、汚染土壌の洗浄方法に海水・光触媒—mic-B の積極的な利用手法についても検討する。

3. 研究手法

3.1 試料

本試験では人工海水は Instant Ocean Synthetic sea salt (Aquarium Systems) を用いて調製し、超純水として MilliQ-water を用いた。個々の海水成分には NaCl (Wako, Assay 99.5%)、 Na_2SO_3 (Wako, Assay 97%)、 MgCl_2 (Wako, Anhydrous)、KCl (Kanto Chemical, Assay 99.5%)、NaOH (Kanto Chemical, Assay 97%) を用いた。海水汚染物質のモデル化合物には Methylene Blue trihydrate (MB: Wako, Assay 98.5%) および EtOH dehydrated (Wako, Assay 99.5%) を用いた。ESR 測定には

5,5-Dimethyl-1-pyrroline N-Oxide (DMPO: TCI) を用いた。

3.2 光触媒ビーズの調製

TiO_2 光触媒ビーズは次のように調製した。前処理としてガラスビーズ (As-one, BZ-5, ϕ 5 mm) を水:有機溶媒混合液中で 30 分間超音波洗浄した後、所定濃度の NaOH 水溶液中にて 30 分間超音波処理した。その後、ビーズは MilliQ-water にて 30 分間超音波洗浄した。洗浄後のビーズは、tetraethoxy silane (TEOS: Wako, Assay 99.9%) 含有水溶媒に浸漬・乾燥した後、所定温度で 3 時間焼成した。得られたシリカコートビーズは、過酸化チタン液 (PA)¹²⁻¹³⁾ に所定時間浸漬した後、大気中にて所定時間乾燥させた後に 450°C で 3 時間電気炉で焼成した。焼成終了後の TiO_2 ビーズは電気炉内で 12 時間冷却した。この PA への浸漬から冷却までの作業を 4 回繰り返すことで、試験用 TiO_2 光触媒ビーズを調製した。

3.3 分析測定手法

3.3.1 マイクロバブル(mic-B)の活性酸素生成能力の検討

3.3.1.1 ヒドロキシルラジカル(OH•)の生成能の評価

mic-B の圧壊による OH• の生成能の評価には、クマリン(Cm)蛍光(FL)プローブ(PL)法を用いて行った。¹⁴⁾ 試薬として Coumarin (Cm: Wako, Assay 98%) および ウンベリフェロン: 7-hydroxycoumarin (7-OH-Cm: Wako, Assay 98%) を使用した。所定濃度の Cm を 1.5 L の純水または人工海水に調製し、マイクロバブル発生装置(オーラテック社製 OM4-MDG-045: mic-B 平均粒径 1 μm , mic-B 数 10^6 /ml) に循環させた(図 1)。mic-B には空気を用い、反応時間は 3 時間、水温は 25-35 度にクーリングユニット(タイテック)にて設定した。反応中の mic-B 水は、所定時間毎に採水し蛍光分光器 (RF-5300PC, Shimadzu Spectrofluorophotometer) により 7-OH-Cm の蛍光波長 457 nm を、波長 330 nm で励起することで測定した。水溶液の pH は、1 M の塩酸または硫酸および NaOH を用いて調製した。また、mic-B 水を図 2 に示したようにあらかじめ Cm を添加してある縦長の反応セルに入れ、セルの底辺に注がれた mic-B がセル上部に上昇して完全に消失するまでを反応時間とした非循環系による測定も行った。ESR 測定は図 2 と同様の操作で DMPO を用いておこなっ

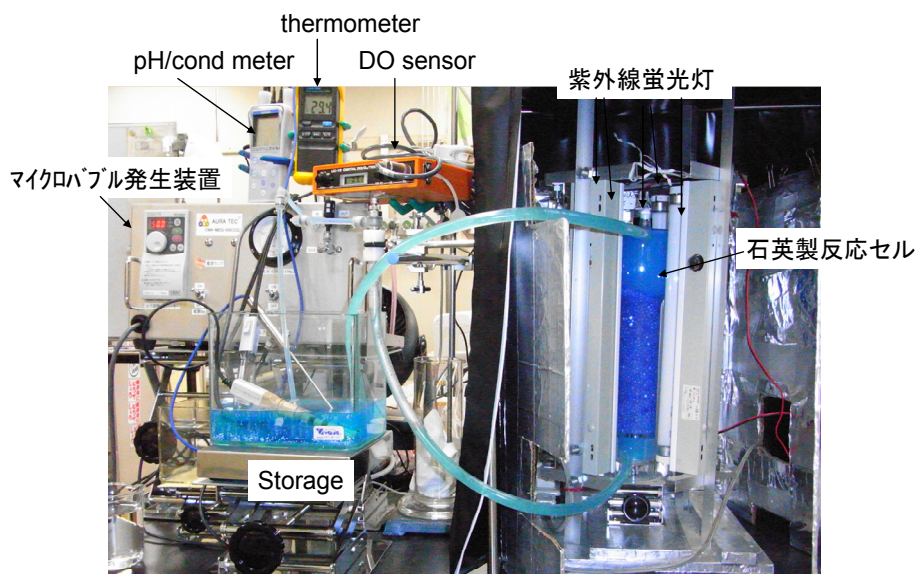


図 1. マイクロバブル発生装置および石英製反応セル

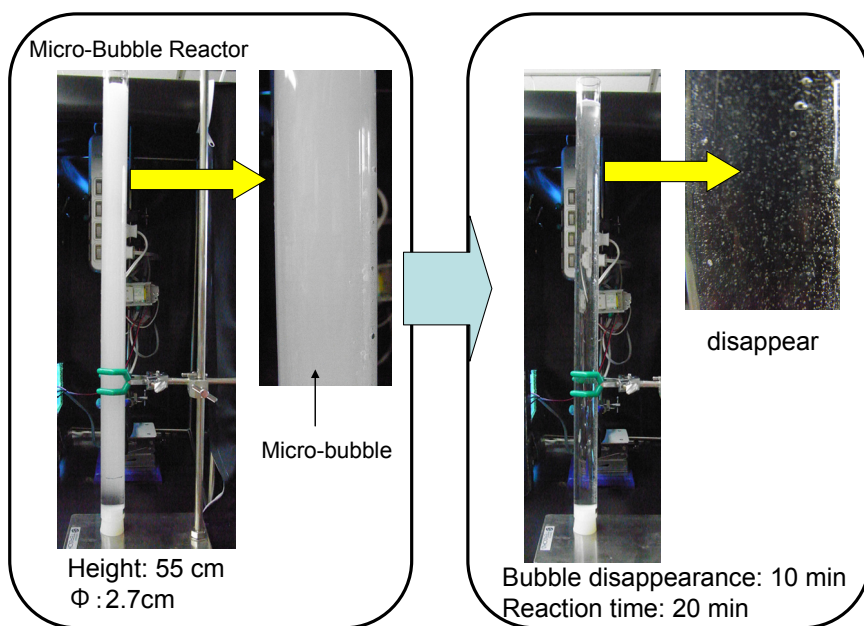


図 2. マイクロバブル反応セル: 石英製、高さ 55 cm、内径 2.7 cm、マイクロバブル水量 300 mL (300 mL のマイクロバブル水添加後の Cm の濃度は 0.1 mM)

た。反応後の水溶液は水溶液用平板セルにいれ ESR 分光装置 (JEOL JES-TE100, X-band) にて OH-DMPO のスペクトル観察を行った。

3. 3. 1. 2 スーパーオキシドイオン (O_2^-) および過酸化水素 (H_2O_2) の生成能の評価

mic-B の圧壊による O_2^-/H_2O_2 の生成能の評価にはルミノール (L) 化学発光 (CL) プローブ (PL) 法を用いて行った。

¹⁵⁾ 試薬として Luminol (Wako, Assay 99%) および Hemoglobin (Wako, from Bovine Blood, Assay 80%) を使用した。pH を 10 に調製した 1.5 L の NaOH 水をマイクロバブル発生装置に循環させた。mic-B は空気により調製し、水温は 25 - 35 度に設定した。 O_2^- は循環水をフォトカウンティングシステム (Hamamatsu C9692-04 ユニットシステム) に注入し、添加後の濃度が 0.1 mM になるように L 水溶

液を添加することで測定した。化学発光は5分間計測した。 H_2O_2 については、所定量のHemoglobinをLの添加前に注入することで行った。

3. 3. 2 マイクロバブル(mic-B)による汚染物質の分解および塩の効果

mic-Bの圧壊における海水汚染物質の分解反応について検証した。所定濃度のMBを1.5 Lの純水または人工海水に調製し、マイクロバブル発生装置に循環させた。mic-Bは空気により調製し、反応時間は3時間、水温は25-35度を設定した。MBの分解は、反応中のmic-B水を所定時間毎に採水して可視吸収分光光度計(UV-2500PC, Shimadzu UV-VIS Spectrophotometer)によりMBの吸収スペクトルの変化を計測した。モデル物質にEtOHを用いる場合には分解過程で生成される中間体についてHPLC(Shimadze LC-10AT)により誘導体法により測定した。モデル化合物の総分解量についてはTOC(Shimadze TOC-V)により計測した。

3. 3. 3 マイクロバブル(mic-B)と光触媒の併用試験

mic-Bと TiO_2 光触媒の併用による海水汚染物質の分解反応について検証した。所定濃度のMBを1.5 Lの純水または人工海水に調製し、マイクロバブル発生装置に今回製作した石英製反応セルを接続して循環させた(図1)。前処理として TiO_2 光触媒ビーズは、2 Lのmic-B水を循環させながら石英製反応セル中で光洗浄した。光洗浄終了後に1.5 LのMB水溶液に切り替え、MBが TiO_2 光触媒ビーズ表面で吸着平衡に達するまで暗所で循環させた。吸着平衡を確認後、紫外光を照射した。光源にはBlack

light bulbs FL10B(Toshiba)を5本用いた。反応中のmic-Bの温度、pH、溶存酸素濃度はそれぞれD-54 pH/Cond Meter(HORIBA)およびDO Sensor UC-12-SOL(Central Kagaku Co.)を用いて計測した。MBの分析はセクション3. 3. 2と同様に行った。 TiO_2 光触媒表面でのmic-Bによる反応、またmic-Bと TiO_2 光触媒の併用による表面反応機構についてはフーリエ変換赤外吸収(FTR)分光法を用いて行う。FTIR(JASCO 660-PLUS F/V, equipped MCT unit)に全反射測定法(ATR)を用いてmic-B水中の有害物の*in-situ*観察を行う。本試験では必要に応じて光触媒シリカゲル(光触媒研究所)も使用した。

4. 研究成果

4. 1 マイクロバブル(mic-B)の活性酸素生成能力の検討

4. 1. 1 $\text{OH}\cdot$ 生成能評価

mic-Bの局所的な圧壊熱のエネルギーは水を分解するのに十分であり、活性酸素である $\text{OH}\cdot$ を生成すると報告されている。¹⁻²⁾ 実際には、超音波発生器などにより生成されるmic-Bからは $\text{OH}\cdot$ の生成は求められている。¹⁻²⁾ そこで本試験では、加圧溶解方式により発生させたmic-Bの $\text{OH}\cdot$ 生成能について調査した。

図3には超純水中(pH 6.5)および人工海水中(pH 8.3)に発生させたmic-BにCmを添加して60分間反応させた後の水溶液から観測された蛍光スペクトルを示した。図から明らかなように7-OH-Cmが観察されなかったことか

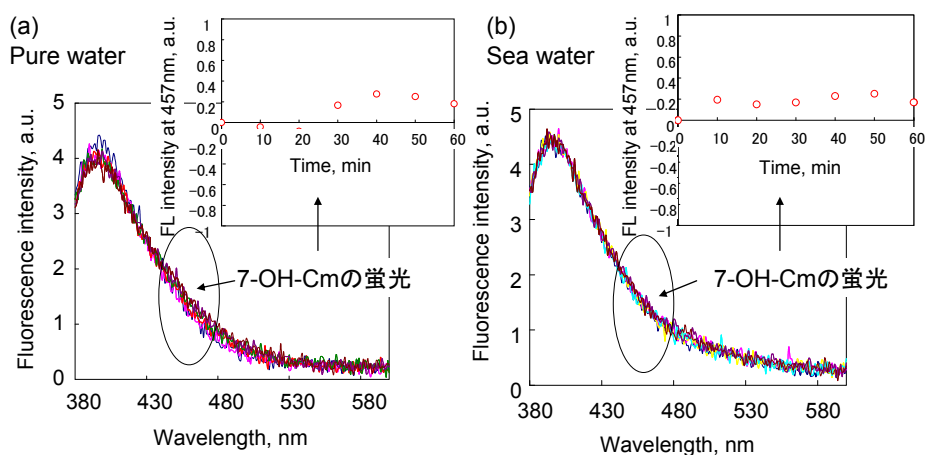


図3. マイクロバブル発生装置により60分間反応させた場合に観察されたCmの蛍光スペクトル。(a)純水中 (b)人口海水:Cmの濃度は0.1 mM。7-OH-Cmの蛍光は753 nmに現れる。

ら、中性および人工海水中では $\text{OH}\cdot$ が生成されないと考えられる。mic-B のサイズが $50\ \mu\text{m}$ の mic-B からは、pH を酸性に調製することで $\text{OH}\cdot$ の生成が確認されている。³⁾ そこで、pH を 2 - 4 に調製して同様の試験を行った。

図 4 には pH を 2.4、3.4、4.2 に調製した水を用いた場合の結果を示した。図からわかるように、7-OH-Cm に帰属される蛍光が観察された。本試験ではマイクロバブル発生装置に酸性水溶液を循環させていることから、装置由来の金属の影響が避けられない。そこで、同様の試験を Cm を添加しないで、3 時間後の水溶液を ICP 測定にかけたところ、Zn、Fe、Cu が金属イオンとして検出された。そのイオンの量は図 5 に示したように $\text{pH}: 4.2 < 3.4 < 2.4$ であった。また、本装置に使用されている SUS も影響しており、pH を 2.4 - 4.2 の Cm 酸性水溶液に SUS の粉末およびワイヤーに浸漬させたところ 7-OH-Cm の蛍光が観察された。これらの結果から、装置に使用されている SUS や金属部位の溶解による金属イオンにより、Cm が 7-OH-Cm に酸化されていると考察した。実際に Cm は種々の金属イオンにより容易に 7-OH-Cm に酸化される。そこで、装置の影響を避けるために、300 mL になったところで pH が 3 になるようにあらかじめ HCl 水溶液を Cm と共に添加したセル(図 2)に、mic-B 水は中性で発生させ注入した。20 分間反応させたが、7-OH-Cm は観察されなかった。同様に $\text{OH}\cdot$ を検出するために DMPO を用いて ESR 測定も行ったが、DMPO と $\text{OH}\cdot$ の反応により生成される OH-DMPO に帰属されるシグナルは得られなかった。本実験結果から、加圧溶解方式により発生させられた $1\ \mu\text{m}$ の mic-B からは $\text{OH}\cdot$

は発生しないと結論つけた。本研究から、mic-B を使用する場合に、mic-B を発生させるための装置の機械的構造から使用する環境によっては金属イオンの混入が避けられないことを示しており、化学的な分析に使用する場合には注意が必要であることが示された。

4. 1. 2 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 生成能評価

加圧溶解方式により生成された mic-B は $\text{OH}\cdot$ を生成しないと結論つけられた。すなわち、反応: $\text{OH}\cdot + \text{OH}\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ および $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}\cdot \rightarrow \text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$ の進行もおこらないと推測される。そこで、 $\text{OH}\cdot$ は検出されるまえに迅速に H_2O_2 になっている可能性について検討した。

本試験では H_2O_2 を蓄積させるために 6 時間循環させた

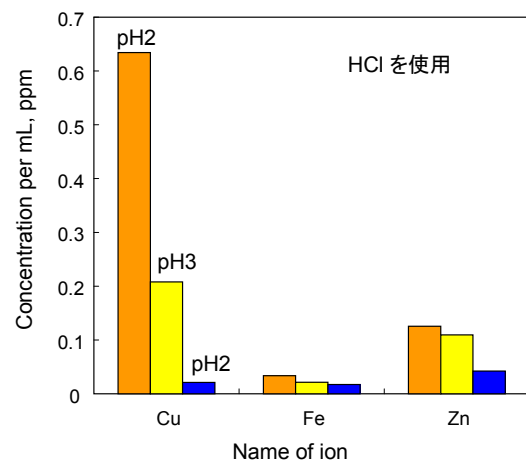


図 5. pH を 2.4 - 4.2 に調製した水をマイクロバブル発生装置により 180 分間反応させた場合に観察された水溶液の ICP 測定結果

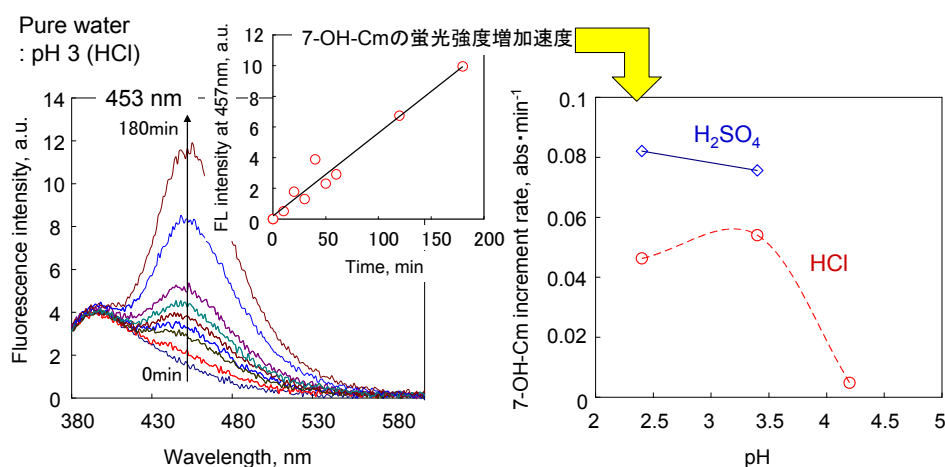


図 4. pH を 2.4 - 4.2 に調製した Cm 水をマイクロバブル発生装置により 60 分間反応させた場合に観察された Cm の蛍光スペクトル(Cm の濃度は $0.1\ \text{mM}$ 。7-OH-Cm の蛍光は $453\ \text{nm}$ に現れる)

mic-B 水を測定対象とした。しかし、L の添加後において O_2^- および H_2O_2 と L の化学発光は観察されなかった。これは H_2O_2 および O_2^- の生成に必要な $OH\cdot$ の生成がなされないためと考察された。これらの結果から、加圧溶解方式による $1\ \mu\text{m}$ の mic-B からは O_2^-/H_2O_2 は発生しないと結論つけた。

4. 2 マイクロバブル(mic-B)による MB の分解と塩の効果の検討

加圧溶解方式による mic-B から活性酸素種が生成されていないことを確認した。次に mic-B の圧壊により局所的に発生する崩壊熱による汚染化合物分解の可能性について検討した。

図 6 には MB を mic-B に 3 時間反応させたときの MB の吸収スペクトルの変化を示した。図からわかるように、mic-B との反応により MB の吸収スペクトルは減少しなかった。また、あらかじめ MB を添加してあるセル(図 2)に mic-B 水を注入したが MB の吸収スペクトルの減少は観察されなかった。人工海水中においても同様の結果であった。これらの結果は、圧壊熱による MB の熱分解が進行しないまたは分解するほどのエネルギーを有する圧壊はしないことを示している。

4. 3 マイクロバブル(mic-B)と光触媒の併用

mic-B による化学的作用として活性酸素の生成や熱分解反応は発現しないことが示された。すなわち、mic-B 単体による海水汚染物質の分解は期待されない。そこで、mic-B によるスクラビング効果、汚染物質を濃縮して光触

媒表面へ輸送する、酸素欠乏状態の回避などによる光触媒の効率の向上について調査した。

本研究では mic-B と TiO_2 光触媒反応を組み合わせるといふこれまでにない試みであることから、mic-B と光触媒表面を効率よく接触させる必要がある。また、光触媒への効率的な紫外線の照射がされなくてはならない。そこで、図 1 に示したような反応セルを構築した。mic-B の長い寿命を考慮して mic-B 水は下部から上部へ流れるようにした。セルの中心部に紫外蛍光灯を設置できるようにし、セルの外部周辺に 4 本の紫外蛍光灯をもうけることで光触媒へ効果的に紫外線を照射できるようにした。また入射光が内部に位置する光触媒にも届くように、光触媒はガラスビーズに調製した。発生させた mic-B は外部ポンプにより流通すると、ポンプの輸送動作部により失われてしまい、光触媒反応セル内に到達する前には消失していることが確認された。そこで、マイクロバブル発生装置を反応セルに直接に接続することで試験を行うこととした。(図 1)

図 7-a には、 TiO_2 光触媒反応を併用した純水中に発生させた mic-B による MB の吸収スペクトルの変化を示した。図 7-b には MB の 660 nm の吸収強度の時間変化を示した。図 7-b の暗所部分からわかるように MB は TiO_2 光触媒ビーズに吸着され 2 時間で吸着平衡に達した。このような傾向は、mic-B の有無に関わらず吸着平衡濃度が同じで合ったことから、mic-B により吸着平衡は影響されず、 TiO_2 光触媒表面に吸着した MB は mic-B の圧壊やスクラビングによって脱離・回収されないと考えられる。そこで、

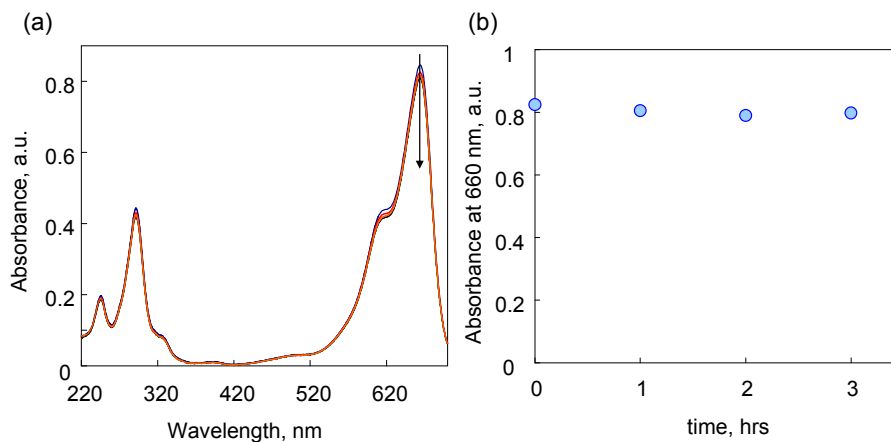


図 6. (a) 純水に調製した MB 水をマイクロバブル発生装置により 180 分間反応させた場合に観察された MB の吸収スペクトル (b)660 nm の吸収強度を時間に対してプロットした。

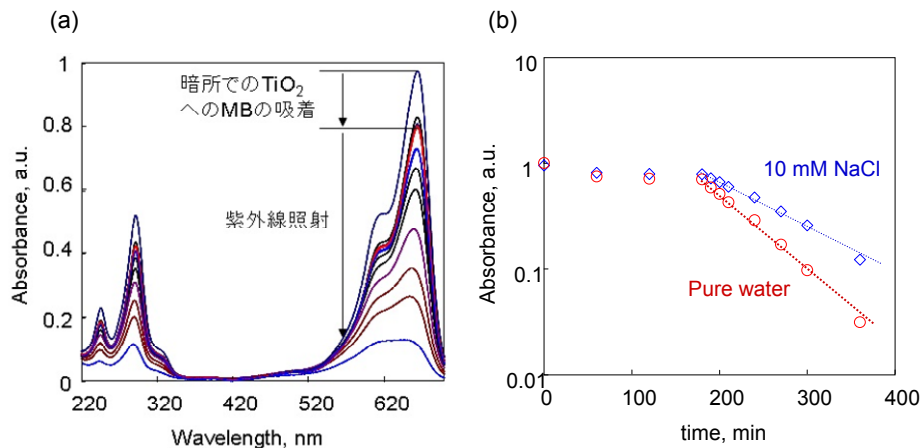


図7. 光触媒反応とマイクロバブルの同時反応。(a) 純水に調製したMB水をマイクロバブル発生装置にて光触媒反応を180分間行った際に観察されたMBの吸収スペクトル変化。(b) 660 nmの吸収強度を時間に対してプロットした。純水を用いた場合と10 mM NaCl水溶液を用いた場合の試験結果を示した。

吸着されたMBがmic-Bにより回収されるか否かについて、光触媒シリカゲルを用いて試験を行った。光触媒シリカゲルにはあらかじめMBを吸着させmic-B水の吸収スペクトルの増加を調査することで行った。660 nmの吸収強度の増加は観察されなかったことから、酸化物表面に吸着した分子の回収はmic-Bでは進行しないと考察される。10 mMのNaClおよび人工海水においても同様な結果であったことから、mic-Bは酸化物表面に吸着したMBを脱離・回収できないと結論づけられる。

図7-bにはmic-B中におけるTiO₂光触媒反応によるMBの分解をしめした。光照射を開始するとMBの吸収スペクトルが減衰し3時間でほとんどのMBが分解された。MBの分解反応中において溶存酸素濃度の減少は確認されず、mic-Bによる溶存酸素濃度の定常的な維持が可能であることが示された。mic-B水の場合においてMBが分解される速度定数は0.017 min⁻¹であった。10 mMのNaClを添加した場合には、速度が0.01 min⁻¹まで減速した。これは、Cl⁻により光触媒反応において酸化反応を進行させる正孔と反応するため、MBの分解速度が低下したものと考えられる。海水においては塩素イオンなどが正孔と反応し、光触媒反応速度は著しく低下する。しかしながら、反応速度の低下とは別に塩素ラジカルの発生によるラジカル連鎖反応による分解も報告されている。今後、人工海水を用いて光触媒反応によるラジカル連鎖反応とmic-Bの関係について詳しく調査する必要がある。また、海水汚

染物質の光触媒反応による分解速度を、mic-Bにより向上できるか否かについて検討する必要がある。

本研究結果から、土壌成分に含まれる酸化物粒子の表面に吸着した汚染物質をmic-Bのスクラビングにより脱離・回収・除去することは難しいことが示された。今後、海水汚染物とし種々のモデル化合物および砂浜土壌成分の使用による詳細な検討が必要であろう。また、塩の種類・組み合わせ・濃度の効果についての詳細な検討も必要となるだろう。

5. まとめ

本研究では、海水汚染物質の浄化方法を開発するために、加圧溶解方式により生成された1 μmのmic-Bの活性酸素生成能や光触媒反応との併用について調査した。純水中および海水中で発生させたmic-BからのOH[•]を含め種々の活性酸素の生成は認められなかった。また、mic-Bには海水汚染モデル化合物として用いたMBを熱的にも分解しないことが確認された。すなわち、mic-Bには海水汚染物質を分解する能力が無いことが実験的に示された。また、酸化物表面に吸着したMB分子が、mic-Bの圧壊やスクラビングによって脱離・回収させられないことが明らかになった。これにより、mic-Bの圧壊やスクラビングでは分子レベルでの吸着基質を回収する能力が無いことが実験的に示された。このような加圧溶解方式により生成された1 μmのmic-Bの化学的および物理的な知見は、

mic-B の特性を正確に把握し科学的根拠にもとつた利用方法を模索するために重要であると考えている。砂浜などの汚染された土壌の浄化手法についても、得られた情報から、砂の成分である SiO₂ などの酸化物表面に吸着した汚染分子は mic-B では浄化できない可能性を示しており、吸着している分子を脱離させる過程の必要性など、その方向性を決めるひとつの指針を見出したと考えている。mic-B と光触媒は共に不均一反応場であり、これらの併用による効率的な利用にはセルおよび触媒の形状を最適化することで、海水中における TiO₂ 光触媒反応と mic-B の効率的な併用による汚染物質除去法を見出せると考えている。

参考文献

1. マイクロバブルの世界－水と気体の織りなす世界－ DMT: 工業調査会 2007.
2. マイクロバブルの最前線－機械工学最前線 3－ 2009.
3. Takahashi, M.; Chiba, K.; Li, P. *J. Phys. Chem. B* 2007, *111*, 1434-1437.
4. 水－基礎・ヘルスケア・環境浄化・先端応用技術－ NTS: 東京、2006. PP425-435.
5. Tasaki, T.; Wada, T.; Fujimoto, K.; Kai, S.; Ohe, K.; Oshima, T.; Baba, Y.; Kukizaki, M. *J. Hazard. Mater.* 2009, *162*, 1103-1110.
6. Takahashi, M.; Chiba, K.; Li, P. *J. Phys. Chem. B* 2007, *111*, 11443-11446.
7. Tanaka, H.; Izumi, M.; Serizawa, A.; Gotoh, Y.; Eguchi, T. *クリモト技法 No.53*, 36-43.
8. Fujishima, A.; Rao, T. N.; Tryk, D. A. *J. Photochem. Photobiol., C* 2000, *1*, 1-35.
9. Fujishima, A.; Hashimoto, K.; Watanabe, T. *Photocatalysis*; BKC Inc.: Tokyo, 1999.
10. Mills, A.; Hunte, L. S. *J. Photochem. Photobiol., A* 1997, *108*, 1-35.
11. Saïen, J.; Ojaghloo, Z.; Soleymani, A.R.; Rasoulifard, M.H. *Chem. Eng. J.* 2011, *167*, 172-182.
12. Ichinose, H.; Kawahara, A.; Katsuki, H. *J. Ceram. Soc. Jpn.* 1996, *104*, 914-917.
13. Ichinose, H.; Terasaki, M.; Katsuki, H. *J. Ceram. Soc. Jpn.* 1996, *104*, 715-718.
14. 電気化学会第 75 回大会 2008 年 3 月 29 日 山梨大学、甲府市 Application of Fluorescent Probe to Monitoring Hydrogen Peroxide Produced at Surface of TiO₂ in Photocatalysis、長尾朋子、平川力、根岸信彰
15. Hirakawa, T.; Nosaka, Y. *J. Phys. Chem. C* 2008, *112*, 15818-15823.

Hybrid Method of Micro-Bubble and Photocatalyst to Purify Polluted Seawater

Tsutomu Hirakawa¹, Yoshinori Murakami², Chifumi K. Nishimoto¹,
Taizo Sano¹, Nobuaki Negishi¹, Koji Takeuchi¹

¹ Research Institute for Environmental Management Technology (EM-Tech.),
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

² Department of Material Engineering, Nagaoka National College of Technology

Summary

Ability to produce active oxygen species such as hydroxyl radical (OH•), super-oxide radical (O₂⁻) and hydrogen peroxide (H₂O₂) on 1 μm of micro-bubble (mic-B) generated by pressurized dissolution pump have been studied by luminol (L) chemiluminescent and coumarin (Cm) fluorescent probe methods to develop polluted sea water purification system. No these active oxygen species could be observed from these methods in the pure water and an artificial sea water. Umberiferon, which is 7-hydroxyl-coumarin (7-OH-Cm) produced from reaction of Cm with OH•, was observed from the mic-B reaction in condition of pH 2 to 4. The several kinds of metal ion was analyzed by ICP on the mic-B after 180 min reaction at pH 2 to 4, indicating that acidic solution dissolved metal ion from the micro-bubble generator and the metal ion oxidized Cm to 7-OH-Cm. No methylene blue (MB) decomposition was observed by mic-B reaction, indicating that the thermal decomposition by calorific value generated by collapse of mic-B was few in pure water and artificial sea water. The effect of mic-B to scrub MB molecules adsorbed at the surface of TiO₂ and SiO₂, which were model metal oxide of sand of sea, was also studied and the lack of ability to scrub on of mic-B was observed. On the basis of these results, we conclude that the 1 μm of mic-B generated by pressurized dissolution pump have a lack of ability to purify the polluted sea water. These results grounded by scientific verification give us reliable information to utilize the mic-B generated by pressurized dissolution pump and exploring the utilization of hybrid system of mic-B with photocatalyst for decomposing pollution can pave the way for designing novel polluted sea water purification systems.