

海水オゾン処理による OH ラジカル生成メカニズム解明

近畿大学 理工学部理学科化学コース

河野 七瀬

1. はじめに

現在、世界規模で抱える水不足の問題を解決し、持続可能な社会を実現するためには、海水の高効率な利用は不可欠である。本研究では、海水の浄化処理のひとつである O₃ 曝露による有機物処理に着目し、その正確な反応メカニズムを解明することで、高効率な有機物分解法や、新規な浄化プロセスの考案を目指し実験を行う。

2. 溶液中の OH ラジカル検出手法

本研究では化学プローブ法を用いて溶液中 OH ラジカルの検出を行った。化学プローブ法は分析対象の物質と蛍光試薬を反応させて生成した蛍光物質に励起光を照射して得られた蛍光を測定することで間接的に検出を行う手法である。本研究では OH ラジカルを検出する試薬にテレフタル酸 (TA) を用いた。TA は OH ラジカルと反応するとヒドロキシテレフタル酸 (HTA) を生成する。HTA は紫外光を照射することで 420 nm 付近の蛍光を発することが知られており、この蛍光をファイバー分光器を用いて検出することで間接的に溶液中の OH ラジカルの観測を行った。

3. 実海水へのオゾン曝露による OH ラジカル生成観測

実海水中の物質がオゾンと水の反応により生成する OH ラジカルに与える影響を調べるために 2023 年 8 月 28 日に大阪湾で採取した海水(共同研究者より提供)を用いて実験を行った。採水地点は、図 1 に示す。また、用いた海水は全て表層のものである。

各海水試料 100 mL に TA を 0.2 mM となるように加えてガス洗浄瓶に入れ、オゾン/N₂/O₂ 混合気体を流速 3 L/min で 90 分間バブリングし、5 分ごとに蛍光強度の検出を行った(図 2)。

その結果、海水試料では超純水に比べて、オゾン

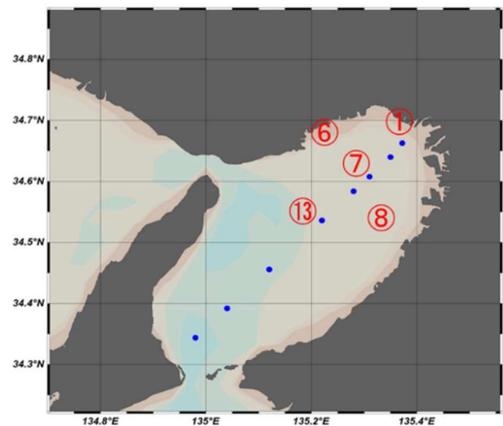


図 1 採水地点

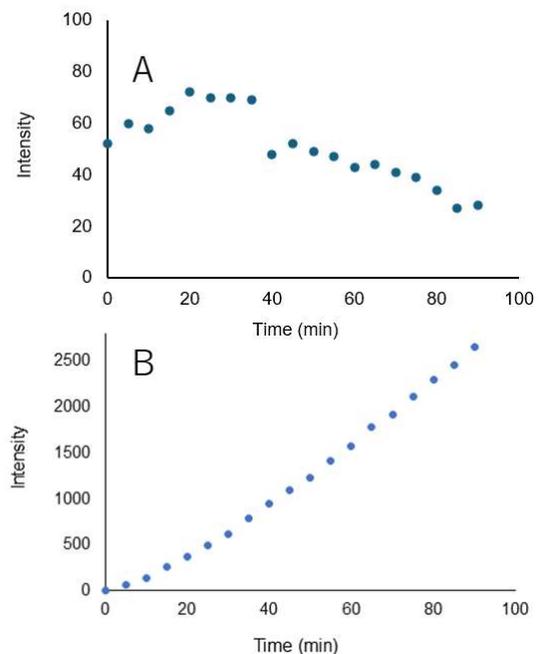


図 2 HTA 蛍光強度のオゾンバブリング時間依存性

溶解由来の OH ラジカルによる蛍光強度が小さく、オゾンのバブリング時間が増加しても蛍光強度の増加はみられなかった。これは、溶解したオゾン、または生成した OH ラジカルが海水中に溶存する有機物等を酸化して分解するために使われており、TA と反応する OH ラジカルの量が減少したためであると考えられる。

4. 海水中フミン酸の蛍光特性とオゾン処理による分解過程観測

オゾン溶解による海水中の有機物の挙動を調べるために、蛍光光度計 (HITACHI, F7100) を用いて蛍光性有機化合物の検出を行った。図 3(A) は採水地点①の海水の蛍光スペクトルである。励起/発光波長が 240/410 nm, 310/410 nm という特徴的な蛍光スペクトルが観測されたことから、これらは溶存腐植物質のひとつであるフミン酸であると考えられる¹⁾。各採水地点の蛍光スペクトルから、腐植物質濃度が海岸付近で高くなっていることも明らかになった。さらに、

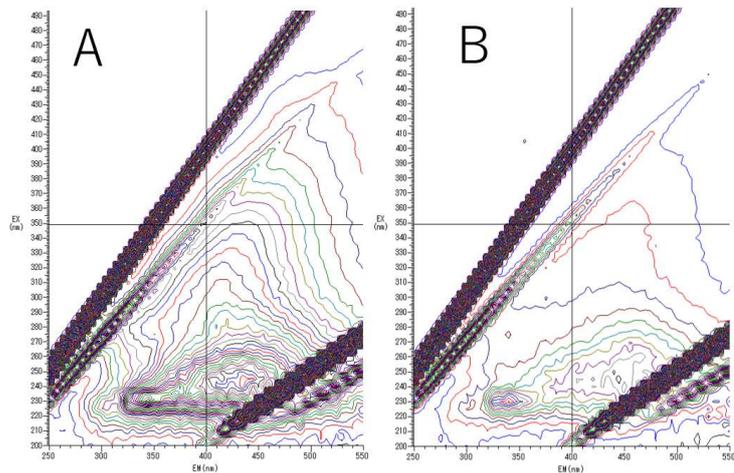


図 3 採水地点①における海水の蛍光スペクトル。オゾンバブリング前(A)と後(B)。

これらの試料にオゾン/N₂/O₂ 混合気体を 90 分間バブリングするとフミン酸由来の蛍光強度が全ての採水地点で減少した図 3(B)。これは海水中でオゾンまたは OH ラジカルがフミン酸を分解したためだと考えられる。また、O₃ 暴露によるフミン酸の蛍光強度の減衰の割合は海岸に近いほど大きいことが分かった。

5. 鉄イオン添加による OH ラジカル生成促進とフミン酸分解挙動

オゾンバブリングによる腐植物質分解の度合いに採水地点依存が観測されたため、フミン酸試薬 (富士フィルム和光純薬) を用いて水溶液を調整し、採水地点依存の原因を調査した。本実験では、これまででも海岸付近で相対的な濃度が高いと報告されている鉄イオンに着目をして実験を行った。

図 4 は超純水(黒点), および, 30 μg/L フミン酸水溶液(赤×)に TA を 0.2 mM となるように溶解させ、にオゾン

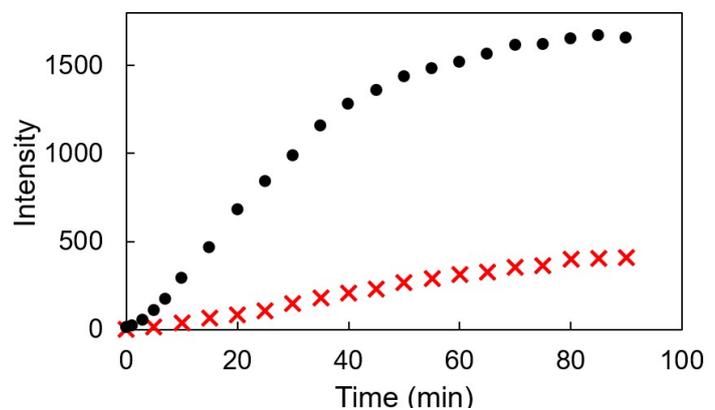


図 4 HTA 蛍光強度のオゾンバブリング時間依存性。

●: 超純水, ×: フミン酸水溶液。

N_2/O_2 混合気体を 90 分間バブリングしたときの HTA 蛍光強度、つまり、OH ラジカルの相対濃度の時間変化である。超純水試料に比べ、フミン酸水溶液のほうが OH ラジカル相対濃度が劇的に減少している。これはオゾンまたは OH ラジカルがフミン酸の分解に使われていることが原因である。一方、図 5 は同様のフミン酸水溶液に硫酸鉄および TA を加えた水溶液の OH ラジカル相対濃度の時間変化である。硫酸鉄を加えることで OH ラジカル相対濃度はおよそ 7 倍に増加した。この原因としては、有機物の分解で生成した過酸化水素から鉄イオンが触媒となり OH ラジカルの生成が促進された可能性が考えられる^{2,3}。また、実海水を用いた実験でも、海岸に近い程鉄イオンが多いため、オゾンバブリングによる有機物の分解率が高まったと考えられる。

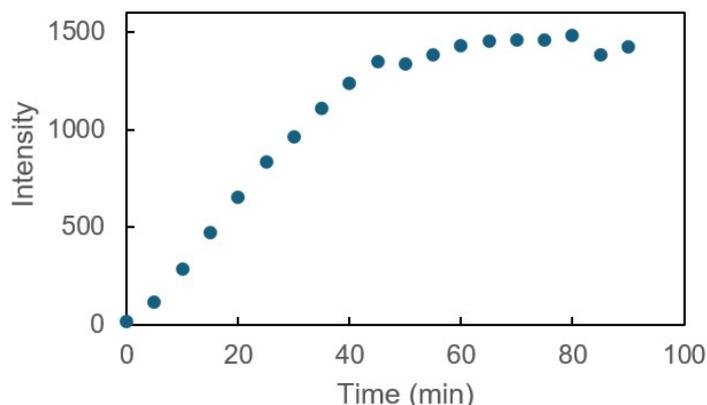


図 5 硫酸鉄を加えたフミン酸水溶液の HTA 蛍光強度のオゾンバブリング時間依存性

6. OH ラジカル捕捉実験によるフミン酸分解機構の解明

オゾンバブリングによるフミン酸の分解反応において、オゾンと OH ラジカルのどちらがより影響しているのかを明らかにするために、フミン酸水溶液に OH ラジカルの捕捉剤であるジメチルスルホキシド ($(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, DMSO) を添加することでフミン酸由来の蛍光強度がどのように変化するか調査を行った。フミン酸溶液は、フミン酸 30 mg を 0.28 mL の NaOH 溶液に溶解し、純水を加えて 30 $\mu\text{g}/\text{L}$ を調製した後、50 倍に希釈した。

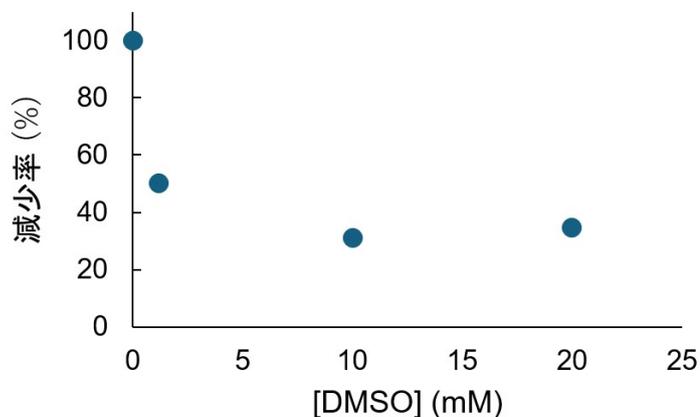


図 6 フミン酸濃度のオゾンバブリングによる減少率の DMSO 濃度依存性

図 6 はフミン酸水溶液にオゾン/ N_2/O_2 混合気体を 90 分間バブリングしたときのフミン酸の蛍光強度の減少率の DMSO 添加量依存性である。本実験では、DMSO を加えなかった場合、オゾンを 90 分間バブリングするとピークがすべて見えなくなり、減少率は 100 % となった。しかしながら、DMSO を加えることで減少率はおよそ 30 % にまで低下した。これは、オゾンバブリングによって水溶液中で生成した OH ラジカルが DMSO と反応することで、競争的にフミン酸の分解反応が抑制されたためであると考えられる。つまり、これらの実験から、オゾンバブリングによる有機物の分解は、オゾンのみによるものではなく、オゾンと水の反応により生

成した OH ラジカルが寄与していることが明らかとなった。

7. まとめ

本研究では、海水中におけるオゾン (O_3) 曝露による OH ラジカルの生成と、それによる有機物分解メカニズムの解明を目的とし、化学プローブ法を用いた検出手法を確立した。大阪湾の海水を用いた実験により、OH ラジカルの生成量は溶存有機物の存在により抑制される一方、フミン酸などの腐植物質はオゾンまたは OH ラジカルにより分解されることが確認された。特に鉄イオンを添加した場合、フェントン反応により OH ラジカル生成が促進され、有機物の分解効率が大きく向上した。また、OH ラジカル捕捉剤を用いた検討から、オゾン単独ではなく OH ラジカルの寄与が主要であることが示された。これらの成果は、今後の海水浄化プロセスの高効率化や新たな水処理技術の開発に資する基礎的知見として重要であり、持続可能な水資源利用の一助となることが期待される。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、天野工業技術研究所から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。

参考文献

1. Chen et al., “Characterization of Chromophoric Water-Soluble Organic Matter in Urban, Forest, and Marine Aerosols by HR-ToF-AMS Analysis and Excitation–Emission Matrix Spectroscopy”, *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**, 10351–10360
2. Paulson1 et al., “A light-driven burst of hydroxyl radicals dominates oxidation chemistry in newly activated cloud droplets”, *Sci. Adv.*, 2019, **5**, eaav7689
3. Wu et al., “Oxidation and coagulation removal of humic acid using Fenton process, *Colloids and Surfaces*” *A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2011, **379**, 151–156