超音波照射による水中のクロロエチレン類の 分解の基礎的検討

趙 一先¹⁾, 張 大年¹⁾, 稲津 晃司²⁾, 永田 良雄³⁾,
竹中 規訓⁴⁾, 坂東 博⁴⁾, 前田 泰昭⁴⁾

¹⁾ 中国華東理工大学環境工程研究所 (中国上海市梅隴路130号)

²⁾ 東京工業大学資源化学研究所 (〒226-0026 神奈川県横浜市緑区長津田町4259)

³⁾ 大阪府立大学先端科学研究所 (〒599-8531 大阪府堺市学園町1-1)

⁴⁾ 大阪府立大学工学部 (〒599-8531 大阪府堺市学園町1-1)

[平成11年 5 月 6 日受理]

Fundamental Study on the Decomposition of Chlorinated Hydrocarbons in Aqueous Solutions by Ultrasonic Irradiation

Yi-Xian ZHAO¹⁾, Da-Nian ZHANG¹⁾, Koji INAZU²⁾, Yoshio NAGATA³⁾,
Norimichi TAKENAKA⁴⁾, Hiroshi BANDOW⁴⁾ and Yasuaki MAEDA⁴⁾

¹⁾ Institute of Environmental Engineering East China University of Science & Technology
(130 Meilong Road, Shanghai 200237 P.R.China)

²⁾ Research Laboratory of Resources Utilization, Tokyo Institute of Technology
(4259 Nagatsuda, Midori-ku, Yokohama, Kanagawa 226-0026)

³⁾ Research Institute for Advanced Science and Technology Osaka Prefecture University
(1-1 Gakuen-cho, Sakai, Osaka 599-8531)

⁴⁾ College of Engineering, Osaka Prefecture University
(1-1 Gakuen-cho, Sakai, Osaka 599-8531)

[Received May 6, 1999]

Summary

A treatment process of the decomposition of chlorinated hydrocarbons in aqueous solution by high intensity ultrasonic irradiation has been studied. In this work, the effects of bottom thickness and volume of pyrex-glass reaction vessel, temperature, ultrasound frequency, ultrasound intensity, ultrasound oscillator and reaction atmosphere on the decomposition were investigated. Under the obtained optimum operation condition, over 80% of 10ppm trichloroethylene, tetrachloroethylene and 1,1,1-trichloroethane are decomposed within 10min. The major products were chloride anion, carbon monoxide, carbon dioxide and hydrogen.

Key words: Ultrasonic Irradiation, Chlorinated Hydrocarbons, Ultrasonic Degradation, Wastewater Treatment

1. はじめに

クロロフロロカーボン (CFC) によるオゾン層の破壊は世界的な問題になっているため、国際的な規制が行われている。しかし、クロロエチレン類などの有機塩素化合物は CFC の原料、代替品および洗浄用溶剤として生産量、使用量とも微増傾向にある¹⁾。これらの有機塩素化合物は難分解性、拡散性という大きな汚染能力を持ち、神経障害、内臓障害、あるいは発癌性をもつものが多く、典型的な環境汚染物として大きな問題となっている²⁾。

近年、この有害物質の処理には、過酸化水素と紫外線照射、オゾン処理の組み合わせ³⁾、金属鉄による還元⁴⁾、半導体光触媒による分解⁵⁾、環境適合性に優れた生物分解⁶⁾、超音波処理⁷⁾について様々な研究が行われるようになった。

超音波照射は用いる装置、条件によって効率に差異がある。本研究では、水への高出力超音波照射によって OH ラジカルなどの活性種が生成することに着目し、有機塩素化合物の最適な分解条件の検討を行い、得られた条件下でのクロロエチレン類の分解反応の詳細について研究した。

2. 超音波照射による操作因子の影響

2. 1 原理

超音波とは周波数 20kHz から 2 MHz までの音波であると定義されている。水への超音波照射により式 (1) に示すように水の分解生成物である水素原子と OH ラジカルが生成する^{8,9)}。

また、水に高出力の超音波を照射すると、超音波により水中に気泡が生成・成長・崩壊し、その際、系内に局部的高温・高圧状態のキャビテーションが生じる¹⁰⁾。

ここで形成されるキャビテーションバブルには二種類のものがある。1 つは、瞬間的に崩壊する transient bubble (以下 t.b. と略記) で、もう 1 つは、穏やかに崩壊する stable bubble (以下 s.b. と略記) である。t.b. は約 1 ~ 2 μsec の寿命をもち、内部に溶存気体をわずかに含むだけで、その溶存気体が衝撃的、断熱的に崩壊することによって、液体分子は大きな加速度をもって互いに衝突するため、t.b. 界面は瞬間的に数千 K、数百から数千気圧という高温高圧状態となる。この瞬間に液体分子の分解やラジカルの生成といった大きなエネルギーを要する化学反応が起こる。s.b. は約数十 μsec の寿命をもち、内部に溶存気体や溶媒や溶質液体の蒸気を含む。このため、崩壊の際の液体分子衝突はやわらげられ、千数百 K、数十気圧が達成されるが、寿命が長いので化学作用、特に加水分解などの分子の衝突が反応進行の大きな

要因である場合に非常に寄与が大きい。これらの水中に生成する高温・高圧反応場を用いて有害物質を処理することができる。

2. 2 実験

2. 2. 1 試薬

水：イオン交換、蒸留により精製した水をさらに、ミリポア工業製 MILLI-Q Labo を用いて精製した超純水を用いた。硫酸アンモニウム鉄 (II) 六水和物 ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, モール塩)：和光純薬工業製試薬一級、硫酸：和光純薬工業製精密分析用、1,1-ジクロロアセトン (以下 1,1-DCA と略記)：Aldrich Chemical 製、ドデシルベンゼンスルホン酸 (ソフト型)：東京化成工業製、インジゴカーミン、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウムと塩化ナトリウムはすべて和光純薬工業製試薬特級を用いた。

2. 2. 2 実験装置

実験は Fig. 1 に示す装置を用いて行った。照射容器は $\phi 50\text{mm}$ 、底面がフラットなパイレックス製のものを用いた。恒温槽は $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 、照射位置は、照射容器の底面を振動子から、水中の照射した超音波波長の約半分である 3.8mm 離れた。

超音波発生装置；海上電機製 (TA-4021 型, 200W)、超音波発振子；海上電機製 4492H 型 (50KHz) と 4611 型 (200KHz, 600KHz)、温度計；横河北辰電機製 2542 型、紫外・可視分光光度計；島津製作所製 UV3100-S 型、ガ

Fig. 1 Typical irradiation apparatus

V: glass vessel, S: sample solution, O: oscillator, G: ultrasound generator, W: cooling water, E: cock or stopper, C: clamp, P: silicone septum, B: bubbling gas, I: cooling water inlet, D: cooling water drain

スクロマトグラフ；横河電機製 HP-5890A 型（TCD 付，ECD 付），イオンクロマトグラフ；横河北辰電機製 IC-100 型を用いた。

2. 2. 3 実験操作

(1) 照射容器の底面の厚さ；0.5mm, 0.7mm, 1.0mm である照射容器それぞれに純水 50g を入れ，周波数 200KHz，強度 6 W/cm^2 の超音波を 1 分間照射し，10 秒ごとに温度を測定し，温度上昇をエネルギーの吸収効率の目安とした。

(2) サンプル溶液量；0.8N 硫酸， 1 mmol/l NaCl， 1 mmol/l $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ を含んだ水溶液をそれぞれの照射容器に 50g, 75g, 100g, 125g 入れ，周波数 200KHz，強度 6 W/cm^2 の超音波を 10 分間照射した。 Fe^{2+} が OH ラジカルや過酸化水素によって Fe^{3+} に酸化させることを利用し， $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ による 304nm の吸光度の変化を紫外・可視分光光度計で測定し，生成した Fe^{3+} の濃度を測定した。

(3) 照射温度；照射容器に純水 65g を入れ，40 分間アルゴンでバブリングし，密栓したのち，冷却水を 20°C ， 25°C ， 30°C にした恒温槽に入れて 30 分間放置した後，それぞれに周波数 200KHz，強度 6 W/cm^2 の超音波を 5 分間照射した。容器上部の気体を 0.5 ml サンプルングし，水素生成量を測定した。

(4) 超音波の周波数による効率の変化；照射容器に純水 65g 入れ，40 分間アルゴンでバブリングした後，密栓し，周波数・強度がそれぞれ 200KHz- 6 W/cm^2 ，600KHz- 6 W/cm^2 ，50KHz- 6 W/cm^2 ，200KHz- 4.8 W/cm^2 ，600kHz- 4.8 W/cm^2 ，50kHz- 4.8 W/cm^2 の超音波を 10 分間照射した後，(3) の操作と同様に水素生成量を測定した。

(5) 超音波の強度による効率の変化；照射容器に $80 \mu\text{mol/l}$ の 1,1-DCA 水溶液 65g を入れ，40 分間アルゴンでバブリングした後，超音波出力強度を変化させ，周波数 200KHz の超音波を 10 分間照射した後，1,1-DCA の濃度と塩化物イオンの濃度を測定した。1,1-DCA を用いたのは，この化合物の分解速度が遅く，1 分子の 1,1-DCA から 2 分子の塩化物イオンが生成するため，塩化物イオンの生成量を測ることによって，その分解率の違いを検討する事ができるので，実験がやり易いためである。

(6) 照射雰囲気；照射容器に純水 65g を入れ，40 分間アルゴン，酸素，窒素，ヘリウム，亜酸化窒素，空気のものそれぞれでバブリングしたものに周波数 200KHz，強度 6 W/cm^2 の超音波を 10 分間照射し，水素生成量を測定した。

(7) 硝酸の生成；照射容器に純水 65g を入れ，40 分間アルゴン，酸素でバブリングしたものおよび空気飽和にしたものそれぞれに周波数 200KHz，強度 6 W/cm^2 の超音波を照射した。15 分または 60 分おきに溶液 1 ml ずつを

サンプルングし，生成した亜硝酸イオンと硝酸イオンを測定した。

(8) 振動子の性能評価；性能評価法に基づき，100ppm のインジゴカーミン水溶液 65g を照射容器に入れ，周波数 200KHz，強度 6 W/cm^2 の超音波を 40 分間照射した。10 分おきにサンプルングし，611nm の吸収の変化を紫外・可視分光光度計で測定した。

(9) 分析方法；水素は GC-TCD で，塩化物イオンと亜硝酸と硝酸イオンはイオンクロマトグラフで，1,1-DCA は GC-ECD でそれぞれの濃度を測定した。

2. 3 結果および検討

2. 3. 1 照射容器の底面の厚さ

Fig. 2 に超音波照射による水の温度上昇の様子を示す。底面 0.5mm の場合が最も温度上昇が大きく，0.7mm と 1.0mm の厚さのものでは大きな差がなく，底面が薄いほどエネルギーの吸収が良くなることが分かった。しかし，厚さの薄いものは破損しやすいため，以後の実験では底面 1.0mm の厚さの容器を用いることとした。

2. 3. 2 サンプル溶液量

Fig. 3 に示したようにサンプル溶液量は少ないほうが収率が上がることになる。溶液の絶対量が増すと，溶液上部では単位量当たりの超音波強度が小さくなるため，生成する Fe^{3+} の絶対量が増してもその濃度は高くない。また，容器底面が平らなものの方が球状底面より約 10 倍効率が良く¹⁰⁾，液高が半波長（200KHz では 3.88 mm）の整数倍の時¹¹⁾，エネルギーの吸収率が最大となる。これらの事から液量は 50ml の場合が効率は良いが，サンプルング（一回当たり約 1.4 ml ）による影響を受けないことから，照射時に用いる試料溶液量を 65g とした。

Fig. 2 Effect of bottom plate thickness on energy absorption in the ultrasonic irradiation of water

○; 1mm, ●; 0.7mm, △; 0.5mm

2. 3. 3 照射時の温度

Table 1 に各温度での照射における水素生成量を示す。実験範囲では水素生成量の温度による大きな変化は見られなかったため、室温に近い25℃を照射温度とした。

2. 3. 4 周波数による効率の変化

周波数はキャビテーションの様子に影響を及ぼす重要な因子の一つである。ソノルミネッセンスの測定からも、周波数が小さければラジカルなどの反応活性種の生成量が減少し、周波数が大きすぎるとキャビテーションバブルの成長、崩壊が十分ににならないため、やはり反応活性種の生成量が減少してしまうことが報告されている¹²⁾。得られた Table 2 より、周波数は3点の内、200KHz (強

度 6 W/cm^2) が最適であった。

2. 3. 5 照射超音波の強度

超音波の強度もキャビテーションの生成に影響がある。Fig. 4 から明らかなように、1,1-DCA の濃度変化は相対強度4付近からほとんど変わっていない。また超音波の脱気作用により1,1-DCA が気相部分へ揮散し、液相の濃度が減少していた。このことより、照射強度4を装置の最大出力とした。

2. 3. 6 照射雰囲気による水素の生成量

種々の雰囲気下での照射による水素生成量を Table 3 に示す。酸素および空気雰囲気の場合は、酸素濃度が高いため、式(2)に示すように酸素分子と水素ラジカルが、水素ラジカル同士の再結合反応よりも速く反応するた

Fig. 3 Effect of content volume on formation of ferric ion in the ultrasonic irradiation of ferrous solution

○; 125ml, ●; 100ml, △; 75ml, X; 50ml

Table 1 Yields of hydrogen under various temperatures^{a)}

20℃	25℃	30℃
10.53	10.61	10.45

^{a)} $\mu\text{mol}/\ell \cdot \text{min.}$

Fig. 4 Effect of ultrasound intensity on degradation rate of 1,1-DCA in the ultrasonic irradiation of aqueous solution under argon

○; 1,1-DCA, ●; chloride ion

Table 2 Yields of hydrogen in ultrasonic irradiation with various frequency^{a)}

	50kHz	200kHz	600kHz
6 W	0.53	10.61	4.45
4.8W	0.34	6.23	3.46

^{a)} $\mu\text{mol}/\ell \cdot \text{min.}$

Table 3 Yields of hydrogen under various gases^{a)}

Ar	He	N ₂	N ₂ O	O ₂	air
10.61	^{b)}	4.42	0.0	^{c)}	^{c)}

^{a)} $\mu\text{mol}/\ell \cdot \text{min.}$

^{b)} failure of measurement,

^{c)} failure of quantification

め、水素は検出できなかった。

ヘリウムの場合もヘリウムと水素のピークが重なったため、やはり水素の定量はできなかった。これを除くと、アルゴン雰囲気下で最大の水素生成量が得られた。また、アルゴンは熱伝導度、比熱比、溶解度が大きいので、キャビテーションバブルの温度も高く、超音波照射に最も有利であった¹³⁾。

2. 3. 7 硝酸の生成

硝酸は雰囲気中に用いる気体によってキャビテーションバブル内の反応から生じたものである。空気雰囲気下の場合には酸素と窒素の反応で、Fig. 5 に示すように超音波照射によって、硝酸および亜硝酸を生ずる。ほかの雰囲気下の照射ではこれらは、ほとんど生成しなかった。

2. 3. 8 振動子の性能評価

インジゴカーミン水溶液の濃度は超音波照射時間に伴い速やかに分解するため、新しい振動子を用いて照射した場合、分解速度は $3.3 \mu\text{mol}/\ell \cdot \text{min}$ であった。この方法による性能評価においては振動子は少なくとも6か月間は劣化しなかった。

2. 4 結論

用いる系における超音波照射については底面が薄く、照射溶液が少ないほど単位溶液量あたりのエネルギー吸収量が大きくなるが、液面の高さが、半波長の整数倍であるとき定常波が形成されることにより吸収効率が良くなった。超音波照射による反応は、キャビテーションバブルの温度により支配されるため、照射時の溶液の温度は反応活性種の生成には影響を及ぼさなかった。照射超

音波の周波数と強度は超音波照射により形成される2種のキャビテーションバブルの割合に影響を及ぼす。空気雰囲気下での照射では酸素と窒素の反応により亜硝酸と硝酸が生成した。また、アルゴンの雰囲気下が最もキャビテーション生成に有利であることが分った。

3. クロロエチレン類有機塩素化合物の超音波分解

得られた最適条件でクロロエチレン類水溶液の超音波分解を行った。

3. 1 実験

3. 1. 1 試薬

トリクロロエチレン (以下はTCEと略記)、テトラクロロエチレン (以下はPCEと略記)、1,1,1-トリクロロエタン (以下はTCAと略記)、*t*-ブチルアルコール、*n*-デカンは和光純薬工業製試薬特級を用いた。水は2.2.1に同じ。

3. 1. 2 装置

実験装置は2.2.2に同じ。

3. 1. 3 実験操作

(1) 試料水溶液の調製; 照射容器に純水65gを入れ、照射雰囲気とする気体を40分間バブリングし、所定量の有機塩素化合物をマイクロシリンジで注入し、攪拌後、恒温槽に45分間放置し、試料の濃度をGC-ECDによって確認した。*t*-ブチルアルコールの添加は、アルゴン雰囲気下のTCE水溶液を調整する際、はじめに純水とともに、*t*-ブチルアルコールをTCEの1000倍モル量添加して調製した。空気雰囲気下の照射に用いる試料は、1ℓの三角フラスコに調整したものをそれぞれ用いた。

(2) 超音波照射; 照射容器に10ppmの有機塩素化合物水溶液を65g入れ、10~20分間超音波照射を行った。サンプリングは1~2分おきに1.4mlの試料溶液をガラス製シリンジを用いて採取した。

採取した試料溶液を10mlの栓付試験管に入れ、1.4mlの*n*-デカンを加え、振とうし、有機塩素化合物を抽出した後、*n*-デカン層の有機塩素化合物の濃度をGC-ECDで、水層の塩化物イオンおよび硝酸イオンの濃度をイオンクロマトグラフでそれぞれ測定した。同時に照射容器内の気体を有機塩素化合物はGC-ECDで、水素、メタン、一酸化炭素、二酸化炭素はGC-TCDでそれぞれ測定した。

3. 2 結果および検討

3. 2. 1 クロロエチレン類の超音波分解

TCE, PCE, TCAの種々の雰囲気下での超音波照射に

Fig. 5 NO_2^- and NO_3^- ion formations in the ultrasonic irradiation of water under various gases

Nitrate ion. ○; under air, ●; under Ar, O_2 , N_2 , N_2O , He Nitrite ion. △; under air

よる分解の様子を Fig. 6, 7 に示す。いずれの化合物もアルゴン雰囲気下での分解が最も速く、10分間で80%以上が分解された。これらの分解における、OH ラジカルの作用を確かめるため、TCE のアルゴン雰囲気下の照射の系に OH ラジカル捕捉剤である *tert*-ブチルアルコール¹⁴⁾ を TCE の1000倍モル量添加して分解を行った。Fig. 8 に示すように分解量には捕捉剤の効果はほとんど見られなかった。さらに、三つの化合物が共存しても、それぞれがほぼ同じ速度で減少した。これらのことから、TCE, PCE, TCA の超音波照射による分解には、OH ラジカルとの反応以外の反応、即ち超音波照射によるキャビテーションの内部およびその界面において、アルゴン雰囲気

下では熱分解、酸素および空気雰囲気下では燃焼反応が起こっていると考えることができた。

3. 2. 2 クロロエチレン類の超音波分解生成物

Fig. 9 に TCE のアルゴン雰囲気下の照射における、TCE の分解生成物の様子を示す。分解生成物として塩化物イオン、一酸化炭素、二酸化炭素、水素、極少量のメタン、エチレンが同定された。Table 4 に各化合物、各条件における超音波照射による完全脱塩素化率、無機炭素転化率を示す。どの場合も超音波照射によって非常に効率良く脱塩素化が達成されたことが分かる。

Fig. 6 Time-profiles of decomposition of chlorinated hydrocarbon in the ultrasonic irradiation of aqueous solution under air
○: TCE, ●: PCE △: TCA

Fig. 8 Time-profiles of decomposition of trichloroethylene in the ultrasonic irradiation of aqueous solution added *tert*-butyl alcohol
○: only TCE, ●: added *tert*-butyl alcohol

Fig. 7 Time-profiles of decomposition of chlorinated hydrocarbon in the ultrasonic irradiation of aqueous solution under argon
○: TCE, ●: PCE △: TCA

Fig. 9 Time-profiles of decomposition of trichloroethylene and product formation in the ultrasonic irradiation of aqueous solution under argon
○: trichloroethylene, ●: chloride ion ($\times 1/3$)
□: hydrogen, △: carbon monoxide, ▲: carbon dioxide

Table 4 Dechlorination ratio and conversion ratio to inorganic carbon in the sonolysis

%	under	argon	under oxygen	under air
	Cl ^{a)}	CO ^{b)}	Cl ^{a)}	Cl ^{a)}
TCE	91	81	85	83
PCE	82	82	80	82
TCE	87	73	81	82

^{a)} Dechlorination ratio, determined by $[\text{Cl}^-_{\text{prod}}]/[\text{Cl}^-_{\text{initial}}]$.

^{b)} Conversion ratio to inorganic carbon, determined by $[\text{CO} + \text{CO}_2]/[\text{C}_{\text{initial}}]$.

各条件における超音波照射による完全脱塩素化率、無機炭素転化率を示す。どの場合も超音波照射によって非常に効率良く脱塩素化が達成されたことが分かる。

3. 3 結論

クロロエチレン類有機塩素化合物は、その水溶液への超音波照射によって極わめて速やかに分解し、10分間の照射でおよそ80%以上が分解した。この分解には、キャビテーションに大きな影響を及ぼす照射時の雰囲気の影響は少なく、キャビテーション内およびその界面の領域で熱分解あるいは燃焼反応により分解していることが分かる。分解の主生成物は、塩化物イオンおよびCO、CO₂などの無機炭素であり、微量の炭化水素も生成した。完全脱塩素率は、ほとんどの場合80%以上であった。本実験では10ppmの試料について検討したが、分解速度は有害化学物質濃度に1次反応であるので、さらに低濃度または高濃度の対象についても分解率は変わらず、十分に分解できるものと考えられる。

謝 辞

本研究は科学技術庁振興調整費“協奏反応場の増幅制御を利用した新材料創製に関する研究”の援助を受けて行った。ここに深く感謝する。

要 約

超音波照射を用いた廃水処理過程では、処理装置および操作条件によって処理効果が異なる。本研究では、照射容器、照射温度、超音波周波数および強度、振動子の性能、アルゴン、空気、酸素、窒素、亜酸化窒素、ヘリウムなどの照射雰囲気について諸因子の処理効果に及ぼす影響を検討した。得られた最適な条件下でクロロエチレン類の水溶液の分解を行った。初濃度10ppmのトリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、1,1,1-トリクロロエタンに対して10分間超音波照射すると、それぞれの有機塩素化合物の80%以上が分解した。分解の主生成物は、塩化物イオンと無機炭素(COとCO₂)であった。

文 献

- 1) 財団法人公害防止センター, 「トリクロロエチレン等有機塩素化合物使用実態調査報告書」, P.11 (1991)
- 2) 環境庁環境化学物質研究会, 「環境化学物質要覧」, 丸善 (1988)
- 3) Glaze, W.H., Kang, J.W. and Chapin, D.H.: *Ozone*, **9**, 335 (1987)
- 4) 矢崎哲夫, 熊谷裕男: 還元処理による有機塩素化合物の除去(第2報) — 鉄粉によるトリクロロエチレンの処理 —, 工業用水, **369**, 19-25 (1989)
- 5) 田中啓一: 有機塩素化合物の処理方法, 水処理技術, **32**, 61-65, 553 (1991)
- 6) Lage, G.B., Persons, F.Z. and Nassar, R.S.: Kinetics of the Depletion of Trichloroethene. *Environ. Sci. Technol.*, **21**, 366-370 (1987)
- 7) 稲津晃司, 永田良雄, 前田泰昭: Decomposition of Chlorinated Hydrocarbons in Aqueous Solutions by Ultrasonic Irradiation. *Chem. Lett.*, 57-60 (1993)
- 8) Anbar, M. and Pecht, M.: *J. Phys. Chem.* **40**, 608 (1964)
- 9) Makino, K., Mossaba, M. and Riesz, P.: Chemical Effect of Ultrasound on Aqueous Solution. *J. Phys. Chem.*, **87**, 1369-1377 (1983)
- 10) Lorimer, J.P., et al., "Sonochemistry-The Use of Ultrasound in Chemistry" Edited by Mason, T.J., Royal Society of Chemistry (1990)
- 11) Suslick, K.S., Flint, E.B. and Zakin, M.R.: Cavitation Thermometry Using Molecular and Continuum Sonoluminescence. *J. Phys. Chem.*, **100**, 6612-6619 (1996)
- 12) 畑中信一, 辻内 亨, 小塚晃透, 三留秀人: Proc. 7th Annual Meeting of the Japan Society of Sonochemistry, 17 (1998)
- 13) Buttner, J., Gutierrez, M. and Henglein, A.: Sonolysis of Water-Methanol Mixtures. *J. Phys. Chem.* **95**, 1528-1530 (1991)
- 14) Nagata, Y., Hirai, K., Bandow, H. and Maeda, Y.:

Decomposition of Hydroxybenzoic and Humic Acids
in Water by Ultrasonic Irradiation. *Environ. Sci.*

Technol., **30**, 1133-1138 (1996)