

水中気泡内放電による混合した有機染料溶液の脱色

和田 啓太^{*,1}, 川野 修太^{*}, 高橋 克幸^{**}, 高木 浩一^{*}, 颯田 尚哉^{***}

(2012年9月13日受付; 2013年1月7日受理)

Decolorization of Mixed Solution of Organic Dyes by Discharge Inside Bubble in Water

Keita WADA,^{*,1} Shuta KAWANO,^{*} Katsuyuki TAKAHASHI,^{**}
Koichi TAKAKI^{*} and Naoya SATTA^{***}

(Received September 13, 2012; Accepted January 7, 2013)

Water purification by discharge inside bubble in water containing organic two dyes has been investigated. Indigo carmine and azo phloxine were employed as specimens to evaluate decomposition efficiency. Oxygen or argon gases were injected into the water near the high-voltage wire electrode to generate plasma to identify the dominant reactions of the decolorization of the dye solutions. The energy efficiencies for decolorization of two dyes in single dye solutions were almost same in the case of argon injection. Indigo carmine was decolorized with higher energy efficiency than that of azo phloxine in the case of oxygen injection in single dye solution. Indigo carmine and azo phloxine in the two dyes mixing solution were completely decolorized. Indigo carmine was preferentially decomposed in the case of the mixed solution. These results show reaction rates of indigo carmine and chemical species such as ozone and hydroxyl radical are much higher than that of azo phloxine.

1. はじめに

水質汚濁は、人の健康だけではなく、生態系すべてにおいて悪影響をもたらす深刻な問題である。水質汚濁を引き起こす原因には産業排水、生活排水、投棄廃棄物などがあげられる。これらは近年の様々な法規制や水処理技術により改善されてきている¹⁾。しかし、一部の地域では、水質基準を満たしていない過去の排水による底質汚染や、産業廃棄物の不法投棄などによる、地下水への汚染物質の染みだしが問題となっており、早急な原状回復措置が必要とされている^{1),2)}。

汚染物質の処理には酸化剤を用いる薬品処理などがあるが、環境への配慮やコスト面から、新しい技術が求められている³⁾。新たな処理方法として、パルスパワーを用いて、水中

で生成したプラズマを用いて汚染物質を分解する方法が注目されている^{4),5)}。汚染物質の分解除去の要因は、水中放電により生成されるオゾンやヒドロキシラジカルなどの活性種があげられる。これらは、非常に酸化力が強く、多種の有機化合物の分解が可能である。

水中プラズマは、水中に設置した電極間に急峻で高い電圧パルスを印加することにより生成できるが、水の絶縁破壊電圧が高いことから大容量化が困難である。そのため、気泡を電極付近で生成し、水中プラズマの生成を助長する方式⁶⁾や、電極を気中に設置し、気相放電を気泡内に進展させ溶液の処理を行う気相放電水中進展型リアクタが検討されている⁷⁾。

水中プラズマを用いた汚水処理方式は、様々な物質に対しての、処理特性が検討されている^{7),9)}。しかし、実際の廃水には、複数の汚染物質が含有されていることが多い。そのため、複数の汚染物質が混合された溶液を用いて水質浄化の効果を評価する必要がある。

本研究では、気泡内放電方式による汚水浄化を目的として、2種類の有機染料を混ぜ合わせた混合溶液の脱色における処理特性を調べた。有機染料には、Indigo carmine (CAS No.860-22-0) と Azo phloxine (CAS No. 3734-67-6) を用いた。また、注入するガスを変化させ、脱色に寄与する化学的活性種について検討した。

キーワード: 汚水浄化, 気泡内放電, ヒドロキシラジカル, オゾン

* 岩手大学工学部 (020-8551 盛岡市上田 4-3-5)

Faculty of Engineering, Iwate University, 4-3-5, Ueda, Morioka 020-8551, Japan

** シンド静電気株式会社研究開発センター (224-0033 神奈川県横浜市都筑区茅ヶ崎東 4-7-21)

Research and Development Center, SHISHIDO ELECTROSTATIC LTD., 4-7-21 Chigasaki-higashi, Tsuzuki-ku, Yokohama 224-0033, Japan

*** 岩手大学農学部 (020-8550 盛岡市上田 3-18-8)

Faculty of Agriculture, Iwate University, 3-18-8, Ueda, Morioka 020-8550, Japan

¹ t2312036@iwate-u.ac.jp

2. 実験装置

図1に、使用した気泡内放電リアクタの概略図を示す。高压電極に、直径0.2 mmのタングステン線を用い、図1(a)のように中央の接地電極を囲むように、4本配置した。接地電極には、直径0.2 mmのSUS316線を用い、4本の高压電極の中心に配置した。高压電極、接地電極ともにガラス管に覆われているが、接地電極の先端を、15 mm水中に露出させているのに対し、高压電極の先端は、ガラス管の先端から20 mm内部に配置した。また、高压電極のガラス管には、放電の生成を助長させる目的で、アルゴン (Ar) もしくは酸素 (O₂) を流量2.0 L/minで注入した⁹⁾。生成される気泡の直径は約1.6 mmである。注入したガスは、ウレタンチューブを通して排出される。このとき、排出された気体のオゾン濃度をオゾン計(荏原実業株式会社, PG-320L)を用いて測定した。高压電源には、磁気パルス圧縮 (MPC : Magnetic Pulse Compressor) 型電源(末松電子製作所 MPC3000S-PS)を用いた。図2にMPC型電源の回路図を示す。コンデンサC₀が直流電源により充電された後、サイリスタがONになると、パルストランスを介して、C₁にエネルギーが転送される。C₁に転送されたエネルギーが、SI₁, C₂, SI₂, C₃, SI₄による共振にて圧縮され、出力電圧v₀となり負荷へ出力される。SI₃は、パルス幅をより圧縮するために設けられている。

図3に、リアクタに印加される電圧・電流波形の一例を示す。出力電圧を16 kV、繰り返し周波数を250 ppsとした。パルス幅は出力電圧の半値幅とし、リアクタ接続時において約280 nsである。

図4, 5にIndigo carmineとAzo phloxineの化学構造式を示す。試料には、Indigo carmineもしくはAzo phloxineを、それぞれ100 mLの精製水に20 μmol/Lの濃度になるように調整し、単体溶液として用いた。また、Indigo carmineとAzo phloxineを混合させ、それぞれ10 μmol/Lまたは、20 μmol/Lの濃度に調整し、混合溶液として用いた。

脱色率 (DR) とエネルギー効率 (ED) は、溶液の吸光度より、それぞれ式(1), (2)により求めた。

$$DR = \frac{\text{初期吸光度} - \text{処理後吸光度}}{\text{初期吸光度}} \times 100 [\%] \dots\dots (1)$$

$$ED = \frac{DR \times c \times 3.6}{J_T} [\mu\text{mol/Wh}] \dots\dots (2)$$

ここで、cは溶液の初期濃度 [μmol/L]を示す。また、J_Tはリアクタへの総投与エネルギー [J]であり、印加電圧 (v₀) とリアクタに流れる電流 (i₀) の積を時間積分して求めた。有機染料の吸光度は、吸光計 (MILTON ROY SPECTRONIC 301) を用いて測定した。Indigo carmineは、最大吸収波長である610 nmの吸光度、Azo phloxineは、531 nmの吸光度を測定した。

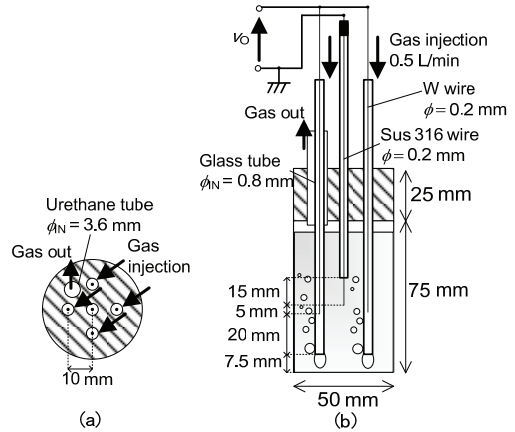


図1 リアクタの概略図: (a)上面図, (b)正面図

Fig. 1 Schematic diagram of the reactor : (a) top view, (b) side view.

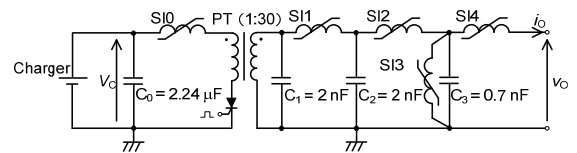


図2 磁気パルス圧縮回路の回路図

Fig. 2 Schematic diagram of the magnetic pulse compression circuit.

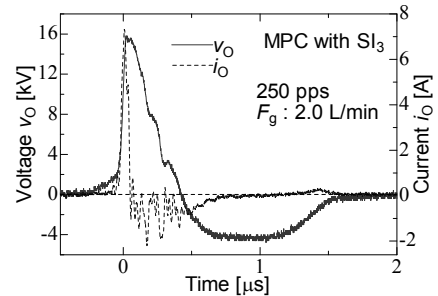


図3 出力電圧・電流波形

Fig. 3 Waveforms of output voltage and output current.

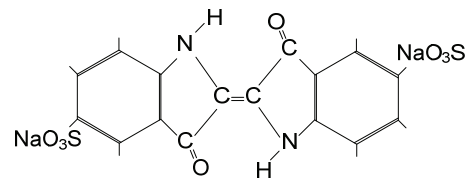


図4 Indigo carmineの化学構造式

Fig. 4 The structural formula of indigo carmine.

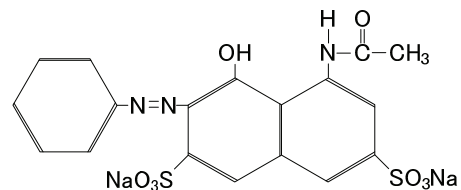


図5 Azo phloxineの化学構造式

Fig. 5 The structural formula of azo phloxine.

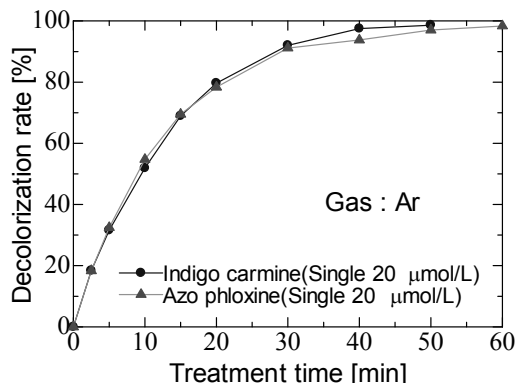


図6 Ar注入時の単体溶液のDRの時間変化
Fig. 6 Decolorization rate of two dye solutions as a function of treatment time in the case of argon injection.

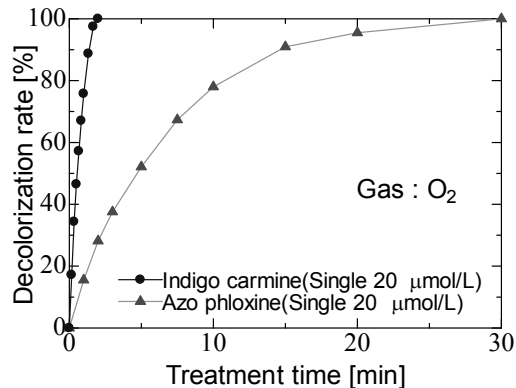


図8 O₂注入時の単体溶液のDRの時間変化
Fig. 8 Decolorization rate of two dye solutions as a function of treatment time in the case of oxygen injection.

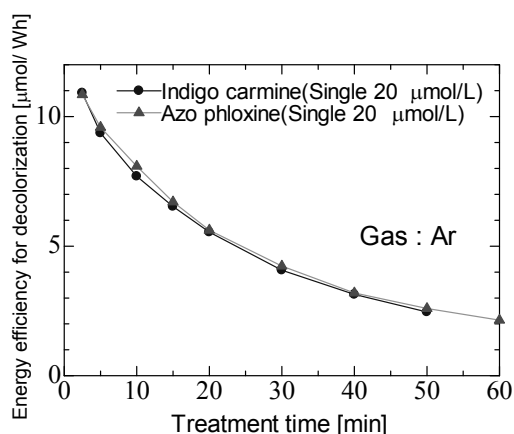


図7 Ar注入時の単体溶液のEDの時間変化
Fig. 7 Energy efficiency for decolorization of two dye solutions as a function of treatment time in the case of argon injection.

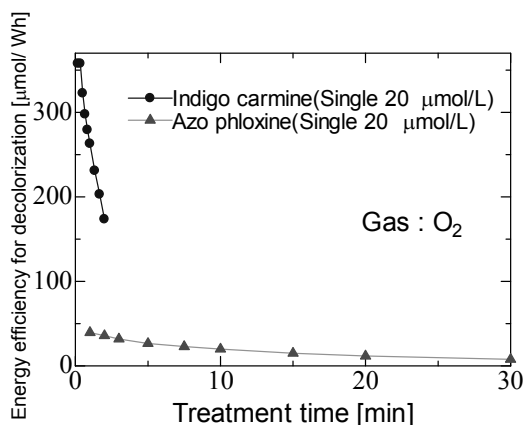


図9 O₂注入時の単体溶液のEDの時間変化
Fig. 9 Energy efficiency for decolorization of two dye solutions as a function of treatment time in the case of oxygen injection.

3. 実験結果

3.1 単体溶液の脱色

図6に、Indigo carmine と Azo phloxine の単体溶液を、それぞれ処理した場合のDRの処理時間による変化を示す。注入ガスはアルゴンとした。図より、Indigo carmineは、50分間でほぼ完全に脱色されたことがわかる。Azo phloxineは、60分間でほぼ完全に脱色されている。このとき完全脱色に要したエネルギーは、それぞれ、2.89, 3.30 kJである。このことから、Indigo carmine と Azo phloxine を同程度の処理時間にて脱色できることがわかる。

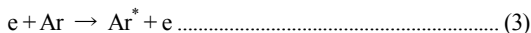
図7に、各単体溶液のEDの時間変化を示す。図より、処理時間の増加に伴い、EDが減少していることがわかる。これは処理時間の増加に伴い、処理対象が減り、処理対象と反応せず消滅する活性種が増加するためである⁹⁾。また、EDに関してもIndigo carmine と Azo phloxine でほぼ等しいことがわかる。

図8に、Indigo carmine と Azo phloxine の単体溶液を、それ

ぞれ処理した場合のDRの処理時間による変化を示す。注入ガスは酸素とした。図より、完全脱色に必要な時間は、Indigo carmineは、2分間、Azo phloxineは、30分間であることがわかる。このとき完全脱色に要したエネルギーはそれぞれ、41.5, 929 Jである。このことから、Indigo carmineは、Azo phloxineと比較するとより少ないエネルギーで脱色できていることがわかる。

図9に、各単体溶液のEDの時間変化を示す。Azo phloxineと比べ、Indigo carmineのEDが9倍程度大きくなった。また、アルゴンを注入した場合と比較し、非常にEDが高いことがわかる。

注入したガス種によりEDに差がでた原因としては、放電により生成される活性種の違いが考えられる。アルゴン注入時、脱色に寄与する主な化学的活性種は、ヒドロキシラジカルであると考えられる。ヒドロキシラジカルを生成する反応式の一例を式(3)、(4)に示す^{10), 11)}。



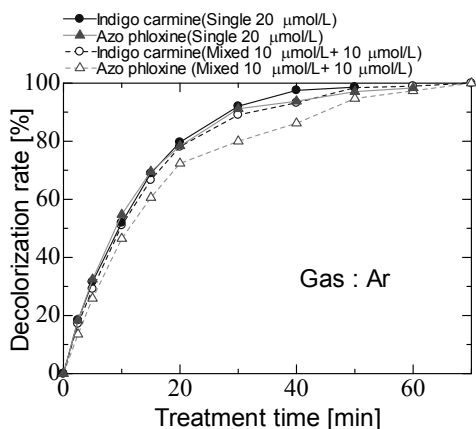
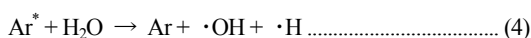


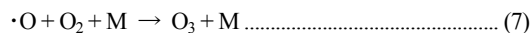
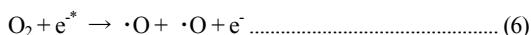
図 10 Ar 注入時の単体溶液と混合溶液の DR の時間変化
Fig. 10 Decolorization rate of the single dye solutions and the mixed solution of two dyes as a function of time in the case of argon injection.



さらに、生成されたヒドロキシラジカルにより、式(5)などの反応式によって、過酸化水素が生成される^{12),13)}。



一方で、酸素注入時に脱色に寄与する主な活性種は、オゾンであると考えられる。オゾンを生成する反応式の一例を式(6), (7)に示す¹⁴⁾。



放電した際に生成される過酸化水素濃度は、アルゴンを注入した場合、酸素を注入した場合と比べ、一桁以上高い^{9),13)}。一方で、本実験条件において、精製水に放電した際に、リアクタより排出されるオゾン濃度は、アルゴン注入時では検出されず、酸素注入時では 250 ppm 程度である。

Indigo carmine および Azo phloxine はそれぞれ、炭素二重結合を有する H 型発色団および、窒素二重結合を有するアゾ結合が発色要因となっている。ヒドロキシラジカルと染料との反応速度は、オゾンと比較し、4 桁以上高い。Indigo carmine とオゾンおよび、ヒドロキシラジカルとの反応速度はそれぞれ、 5×10^6 , $1.8 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ である^{15),16)}。また、オゾンおよびヒドロキシラジカルのヘンリー定数は、それぞれ 298 K において、0.011, 30 M/atm である。ヒドロキシラジカルはオゾンと比較し 2700 倍程度、溶解度が高い¹⁷⁾。上記より、脱色にはヒドロキシラジカルが有効であると考えられる。しかし、ヒドロキシラジカルの水中での寿命は数 ns 程度であり、生成後すぐに再結合し、消滅する。また、ヒドロキシラジカルは発色団以外の二重結合とも高い反応係数で反応を生じるため¹⁸⁾選択性が小さい。一方、一般的に、オゾン酸化は求電子反応であ

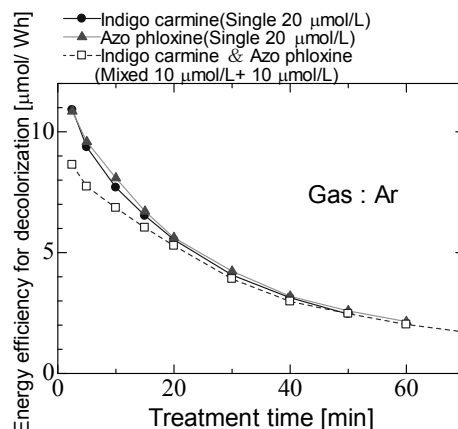


図 11 Ar 注入時の単体溶液と混合溶液の ED の時間変化
Fig. 11 Energy efficiency for decolorization of the single dye solutions and the mixed solution of two dyes as a function of time in the case of argon injection.

る。炭素二重結合および窒素二重結合は電子密度が高いことから、オゾンとの反応性が高いことが知られている。そのため、Indigo carmine および Azo phloxine はオゾンとの反応により、優先的に発色団が壊され、脱色が進展する。これらのことから、アルゴンを注入した場合と比較し、酸素を注入した場合に高い効率で脱色されたことが考えられる。酸素を注入した場合の脱色におけるエネルギー効率が、Indigo carmine の場合、Azo phloxine の場合よりも高い。これは、H 型発色団を形成するオレフィン基がアゾ基と比較し、オゾンとの反応性が高いことが要因として考えられる¹⁹⁾。

3.2 混合溶液の脱色

図 10 に、注入ガスをアルゴンとした場合の単体溶液と混合溶液の DR の時間変化を示す。図の実線は単体溶液、破線は混合溶液を示している。混合溶液の Indigo carmine および、Azo phloxine の濃度は $10 \mu\text{mol/L}$ としている。図より、混合溶液中における Indigo carmine および、Azo phloxine は、70 分間で完全に脱色されている。このとき混合溶液の完全脱色に要したエネルギーは、4.20 kJ である。Indigo carmine の DR の時間変化は、単体溶液と比較し、ほぼ同様であることがわかる。しかし、Azo phloxine では、単体溶液と比較し脱色の進展が遅れた。

図 11 に、単体溶液と混合溶液の ED の時間変化を示す。処理開始直後の ED を比較すると、単体溶液と比べ混合溶液の ED は減少した。これらの要因として、混合溶液では生成された活性種が Indigo carmine との反応に優先的に寄与し、Azo phloxine との反応が減少し、全体の分解量が減少したことが考えられる。このことから、Indigo

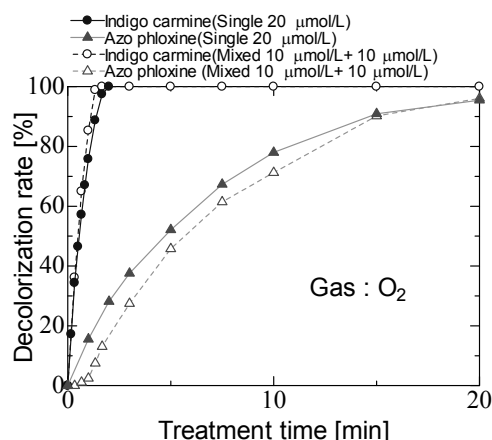


図 12 O₂ 注入時の単体溶液と混合溶液の DR の時間変化
Fig. 12 Decolorization rate of the single dye solutions and the mixed solution of two dyes as a function of time in the case of oxygen injection.

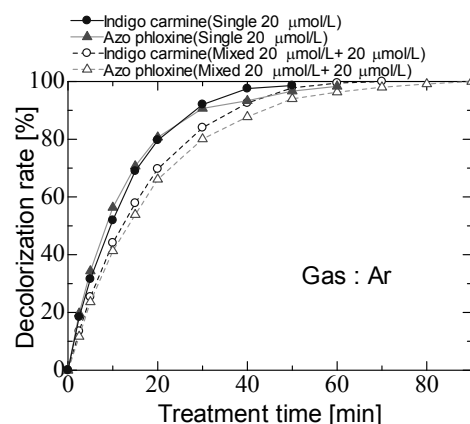


図 14 Ar 注入時の単体溶液と混合溶液の DR の時間変化
Fig. 14 Decolorization rate of the single dye solutions and the mixed solution of two dyes as a function of time in the case of argon injection.

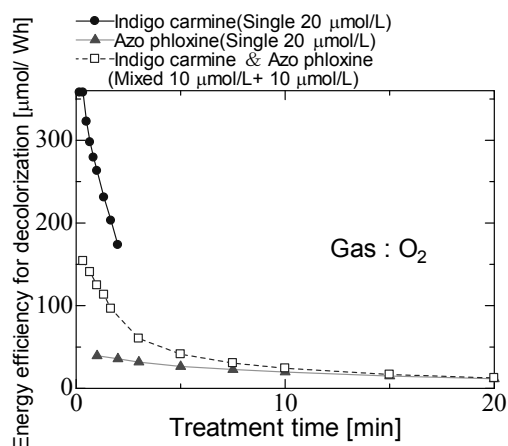


図 13 O₂ 注入時の単体溶液と混合溶液の ED の時間変化
Fig. 13 Energy efficiency for decolorization of the single dye solutions and the mixed solution of two dyes as a function of time in the case of oxygen injection.

carmine と Azo phloxine のそれぞれのヒドロキシラジカルとの反応性を比較すると、僅かに Indigo carmine の方が高いと考えられる。

図 12 に、注入ガスを酸素とした場合の単体溶液と混合溶液の処理開始から 20 分までの DR の時間変化を示す。混合溶液中における Indigo carmine は、1.7 分間で完全に脱色され、Azo phloxine は、30 分間で完全に脱色された。混合溶液の完全脱色に要したエネルギーは、904 J である。図より、Indigo carmine は、単体溶液と比較し、脱色の進展が速まった。また、Azo phloxine は、処理開始直後から 15 分まで単体溶液と比べ、脱色の進展が遅れたが、その後、単体溶液と等しくなった。

図 13 に、単体溶液と混合溶液の ED の時間変化を示す。

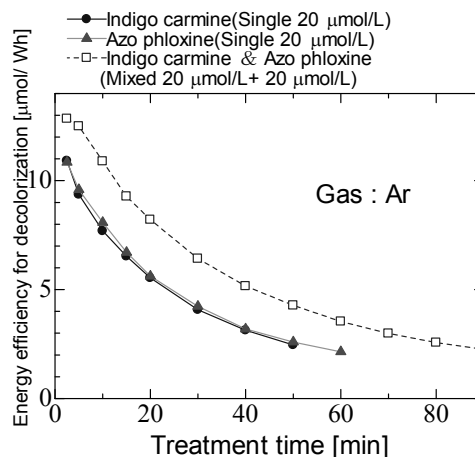


図 15 Ar 注入時の単体溶液と混合溶液の ED の時間変化
Fig. 15 Energy efficiency for decolorization of the single dye solutions and the mixed solution of two dyes as a function of time in the case of argon injection.

図より、処理開始直後の ED は、Indigo carmine の単体溶液と比べ、混合溶液の ED が減少していることがわかる。また、Indigo carmine の DR の増加に伴い、混合溶液の ED が減少し、15 分間の処理後には Azo phloxine の単体溶液とほぼ等しくなった。これは、生成されたオゾンが Indigo carmine とより多く反応し、Indigo carmine が先に完全脱色され、その後、Azo phloxine とオゾンが反応したことが要因として考えられる。

図 14 に、染料の濃度をそれぞれ 20 μmol/L とした場合の単体溶液と混合溶液の DR の時間変化を示す。注入ガスはアルゴンとしている。混合溶液中における Indigo carmine は、70 分間で完全に脱色され、Azo phloxine は、90 分間で完全に脱色されている。混合溶液の完全脱色に要したエ

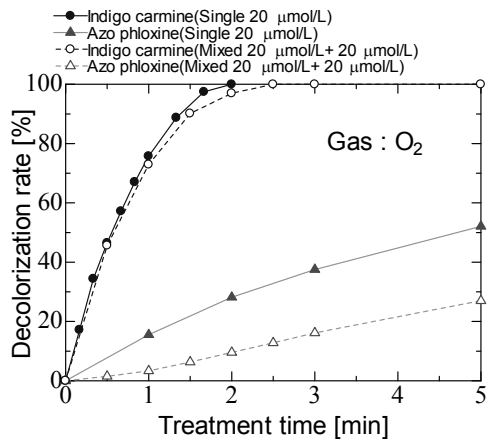


図 16 O₂ 注入時の単体溶液と混合溶液の DR の時間変化
Fig. 16 Decolorization rate of the single dye solutions and the mixed solution of two dyes as a function of time in the case of oxygen injection.

エネルギーは、6.36 kJ である。混合溶液でも単体溶液の場合と同様に、Azo phloxine に比べ、Indigo carmine がより速く脱色することがわかる。また、混合溶液は、単体溶液と比較し、脱色により多くの時間が必要であることがわかる。これは混合溶液の染料の濃度が単体溶液と比べ 2 倍になっていることが要因である。

図 15 に、単体溶液と混合溶液の ED の時間変化を示す。図より、処理開始直後の混合溶液の ED が、単体溶液の場合より増加していることがわかる。これは混合溶液の濃度が単体溶液と比べ 2 倍となっているため、処理対象が増加し、ヒドロキシラジカルの再結合による消滅が減少したことや、処理対象と活性種が反応する量が増加したことが要因として考えられる⁹⁾。

図 16 に、注入ガスを酸素とした場合の単体溶液と混合溶液の DR の時間変化を示す。Indigo carmine は、2.5 分間で完全に脱色され、Azo phloxine は、60 分間で完全に脱色された。混合溶液の完全脱色に要したエネルギーは、2.15 kJ である。図より、アルゴンを注入した場合と同様に、混合溶液では、いずれの染料も単体溶液に比べ、脱色により多くの時間が必要であることがわかる。

図 17 に、単体溶液と混合溶液の ED の時間変化を示す。図より、Indigo carmine の単体溶液と比較すると、処理開始直後では、混合溶液の ED が減少している。これは混合溶液では、生成された活性種が難分解性の Azo phloxine の分解にも寄与し、処理開始直後の Indigo carmine の分解量が、単体溶液と比べ減少したためであると考えられる。さらに、Indigo carmine の脱色が進むにつれ、混合溶液の ED は著しく減少した。また、混合溶液において、脱色の

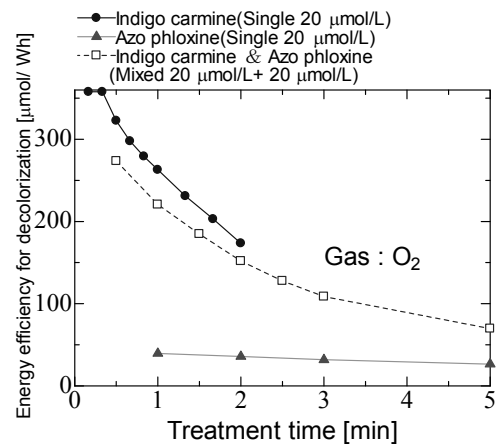


図 17 O₂ 注入時の単体溶液と混合溶液の ED の時間変化
Fig. 17 Energy efficiency for decolorization of the single dye solutions and the mixed solution of two dyes as a function of time in the case of oxygen injection.

進展が単体溶液と比べ遅れた原因に関しては、本実験において生成される活性種の量がそれほど多くはなかったという可能性も考えられる。

4. まとめ

本研究では、水中気泡内放電により、単体溶液と 2 種類の有機染料を混合した溶液の脱色を行い、処理特性を調べた。この結果、混合溶液中の Indigo carmine と Azo phloxine を完全脱色することができた。また、注入ガスを酸素とした場合に、Indigo carmine を短時間で分解することができた。

単体溶液とそれぞれ 10 μmol/L で混合させた溶液の脱色率を比較すると、混合溶液では、単体溶液と比べ、アルゴンを注入すると、Azo phloxine の脱色の進展が遅れた。酸素を注入すると Indigo carmine の脱色の進展が速まり、Azo phloxine の脱色の進展が遅れた。

単体溶液とそれぞれ 20 μmol/L で混合させた溶液の脱色率を比較すると、いずれのガスを注入した場合においても、混合溶液の Indigo carmine および Azo phloxine の脱色の進展が遅れた。エネルギー効率に関しては、処理開始直後においてアルゴンを注入した場合、単体溶液と比べて増加したが、酸素を注入した場合、単体溶液の Indigo carmine 比べて減少した。

謝辞：本研究の脱色率の測定において大変なご協力をいただきました。岩手大学農学部の小出章二先生に感謝申し上げます。

なお、本研究は科学研究費補助金(課題番号:2038013)の助成を受けていることを付記する。

参考文献

- 1) 田中俊逸・沖野龍文・藏崎正章・高橋洋介・東條卓人・新岡正・山崎健一・安住薫・石塚真由美：「環境修復の科学と技術」, 北海道大学出版会, pp.1-114 (2007)
- 2) 橋本良二・中澤廣：「地域のための環境再生読本-県境廃棄物投棄サイト-」, 地域環境再生委員会, pp.41-52 (2006)
- 3) P. C. Vandevivere, R. Bianchi and W. Vestraete : “Treatment and Reuse of Wastewater from the Textile Wet-Processing Industry : Review of Emerging Technologies”, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, Vol. 72, pp. 289-302 (1998)
- 4) H. Akiyama : “Streamer Discharge in Liquides and their Applications”, *IEEE Trans. Dielectrics and Electrical Insulation*, Vol. 7, No. 5, pp. 646-653 (2000)
- 5) P. Lukes : Water treatment by pulsed streamer corona discharge, Ph. D. Thesis (2001)
- 6) 高橋克幸・高木浩一・颯田尚哉・秋山雅裕：「水中気泡内放電による有機染料の脱色におけるエネルギー効率の改善」, 電気学会パルスパワー放電合同研究会資料, PPT-10-35 ED-10-33, pp.57-62 (2010)
- 7) K. Takahashi, Y. Sasaki, S. Mukaigawa, K. Takaki, T. Fujiwara and N. Satta : “Purification of High-Conductivity Water Using Gas-Liquid Phase Discharge Reactor”, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, Vol. 38, pp. 2694-2700 (2010)
- 8) 米沢彩子, 高橋克幸, 颯田尚哉, 高木浩一：「水中プラズマを用いたジクロロメタンの分解特性」, 静電気学会誌, Vol.35, No.1, pp.31-37 (2011)
- 9) 高橋克幸, 高木浩一, 颯田尚哉, 秋山雅裕：「水中気泡内放電を用いた 1,4-ジオキサンの分解」, 環境工学研究論文集, Vol.47, pp.507-514 (2010)
- 10) M. J. Kirkpatrick, B. Dodet, E. Odic: “Atmospheric Pressure Humid Argon DBD Plasma for the Application of Sterilization – Measurement and Simulation of Hydrogen, Oxygen, and Hydrogen Peroxide Formation”, *I. J. PEST*, Vol.1, No.1, pp.96-101 (2007)
- 11) C. Wang and N. Srivastava: “OH number densities and plasma jet behavior in atmospheric microwave plasma jets operating with different plasma gases (Ar, Ar/N₂, and Ar/O₂)”, *Eur. Phys. J. D*, Vol. 60, pp. 465-477 (2010)
- 12) Y. S. Chen, X. S. Zhang, Y. C. Dai and W. K. Yuan: “Pulsed High-Voltage Discharge Plasma for Degradation of Phenol in Aqueous Solution”, *Separ. Purif. Tech*, Vol.34, pp.5-12 (2004)
- 13) K. Takahashi, K. Takaki and N. Satta: “Water remediation using pulsed power discharge under water with advanced oxidation process”, *J. Adv. Oxidat.*, Vol. 15, No. 2, pp.365-373 (2012. 6)
- 14) 田畑則一：「2.オゾンの発生と生成効率:オゾンナイザの最近の動向」, プラズマ・核融合学会誌, Vol.74, No.10, pp.1119-1126 (1998)
- 15) K. Takeuchi and T. Ibuki: “Quantitative Determination of Aqueous-Phase Ozone by Chemiluminescence Using Indigo-5,5'-disulfonate”, *Anal. Chem.* Vol. 61, pp. 619-623 (1989)
- 16) H. Liao, D. Stenman and M. Jonsson: “Study of Indigo carmine as radical probe in photocatalysis”, *J. Photoch. Photobio. A*, Vol. 202, pp. 86-91 (2009)
- 17) E.M. Knipping and D. Dabdub: “Modeling Cl₂ formation from aqueous NaCl particles: Evidence for interfacial reactions and importance of Cl₂ decomposition in alkaline solution”, *J. Geophys. Res.*, Vol.107, No. D18, p. 4360 (2002)
- 18) Cs.M. Földváry and L. Wojnárovits: “The effect of high-energy radiation on aqueous solution of Acid Red 1 textile dye”, *Radiat. Phys. Chem.*, Vol. 76, pp.1485-1488 (2007)
- 19) A Reife, D Betowski and HS Freeman: “Environmental Analysis and Remediation”, Wiley, New York, p.46 (1998)