

# 水中気泡内放電による混合したジクロロメタンとギ酸ナトリウムの分解

和田 啓太<sup>\*1</sup>, 川野 修太<sup>\*</sup>, 高橋 克幸<sup>\*\*</sup>, 高木 浩一<sup>\*</sup>, 颯田 尚哉<sup>\*\*\*</sup>

(2013年9月10日受付; 2012年10月30日受理)

## Decomposition of Mixed Solution of Dichloromethane and Sodium Formate by Discharge Inside Bubble in Water

Keita WADA<sup>\*1</sup> Shuta KAWANO<sup>\*</sup> Katsuyuki TAKAHASHI<sup>\*\*</sup>

Koichi TAKAKI<sup>\*</sup> and Naoya SATTA<sup>\*\*\*</sup>

(Received September 10, 2013; Accepted October 30, 2013)

Water purification by discharge inside bubble in water containing two organic compounds has been investigated. Dichloromethane (DCM) and sodium formate were employed as specimens to evaluate decomposition efficiency. Argon or oxygen gases were injected into the water near the high-voltage wire electrode to generate plasma to identify the dominant reactions of the decomposition of the organic compounds solutions. The DCM was decomposed successfully by injecting argon gas. In contrast, sodium formate was decomposed by injecting oxygen gas. When each gas was injected, in the amount of decomposition of DCM, there was little difference between solution of DCM alone and the solution mixed with sodium formate. On the other hand, the decomposition efficiency sodium formate decreased in the mixed solution in comparison with that in the sodium formate solution. These results indicate that the DCM addition into the sodium formate solution did not affect decomposition efficiency of sodium formate under the experimental condition.

### 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<sup>1)</sup>。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<sup>1,2)</sup>。

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<sup>3)</sup>。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<sup>4,5)</sup>。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<sup>6)</sup>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<sup>7)</sup>。

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、個別の処理特性が検討されている<sup>7,9)</sup>。しかし、実際の廃水では、汚染物質を複数含有している場合がほとんどである。複数の有機物を混合した溶液の処理については、染料モデル廃水を用いて、検討されている<sup>10)</sup>。しかし環境汚染物質が複数種含まれる条件において、放電で生成される活性種がどのように、それぞれの環境汚染物質との反応に分配され、その結果、単体溶液の処理に対してどのような違いが現れるかについては明らかに

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 岩手県盛岡市上田 4-3-5)

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

\*\* シシ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, Kanagawa 224-0033, Japan

\*\*\* 岩手大学農学部

(〒020-8550 岩手県盛岡市上田 3-18-8)

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

<sup>1</sup> t2312036@iwate-u.ac.jp

されていない。

本研究では、複数の汚染物質が混合された溶液に対する水中気泡内放電による分解効果の確認のため、2種類の有機物を混ぜ合わせた混合溶液の分解処理特性を調べた。水質汚染源には揮発性を有するものと、水溶性を有するものが混在されている状況が考えられる。そのため、処理対象にはそれらを混合した際の分解への影響を検討する目的で、揮発性有機化合物の一つであり、遺伝子毒性、発がん性をもつ疑いがあるジクロロメタン (DCM : Dichloromethane) <sup>11,12)</sup> と、水溶性であるギ酸ナトリウムを用いた。ギ酸ナトリウムと非常によく似た構造を持つギ酸は、ジオキサンやフェノールなど水質汚染の原因となっている多くの有機化合物を分解した際の間生成物として生成されることが知られている <sup>13,14)</sup>。本研究において、ギ酸ではなくギ酸ナトリウムを用いた理由としては、ギ酸ナトリウムは、中性ではギ酸イオンとなり、ギ酸と同じ構造となるため反応に違いがないことや、精製水に溶解した場合、中性時でほとんど pH に影響がなく、実験が容易に行える点などがある。実験では、注入するガスを変えて生成する活性種を変えることで、それぞれの活性種が二種類の処理対象物とどのような割合で反応するか、またその結果、処理効率がどのように変化するかについて検討した。

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。図中左側のガラス管には高压電極として、直径0.2 mmのタングステン線が挿入されている。右側のガラス管には接地電極として、直径0.2 mmのSUS316線を挿入した。このため、高压電極、接地電極ともにガラス管壁を隔てて空気や溶液に接している。両電極構造の違いは、接地電極の先端を、水中に露出させているのに対し、高压電

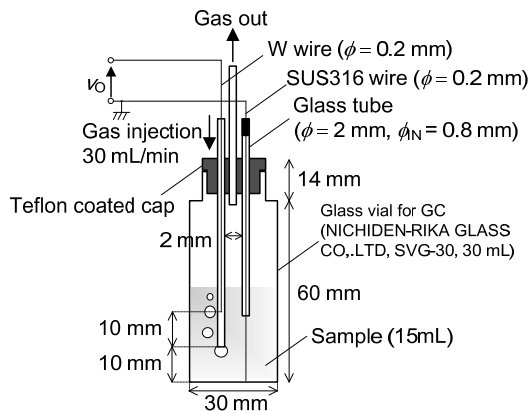


図1 リアクタの概略図  
Fig. 1 Schematic diagram of the reactor.

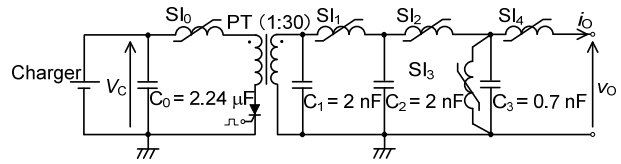


図2 磁気パルス圧縮回路の回路図  
Fig. 2 Schematic diagram of the magnetic pulse compression circuit.

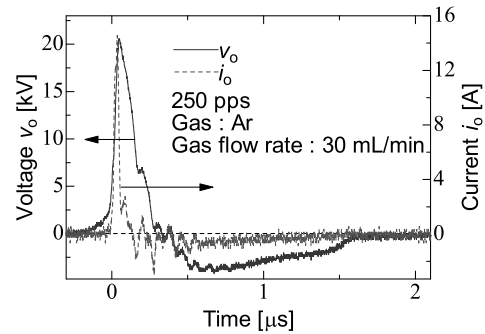


図3 出力電圧・電流波形  
Fig. 3 Waveforms of output voltage and output current.

極の先端は、ガラス管の先端から10 mm内部に配置した点になる。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 (O<sub>2</sub>) を流量30 mL/minで注入した<sup>6)</sup>。注入したガスは、中央のガラス管を通して排出される。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C<sub>0</sub>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、C<sub>1</sub>にエネルギーが転送される。C<sub>1</sub>に転送されたエネルギーが、S<sub>1</sub>、C<sub>2</sub>、S<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>、S<sub>4</sub>による共振にて圧縮され、出力電圧V<sub>0</sub>となり負荷へ出力される。S<sub>3</sub>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20 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160 nsである。

図4、5に、DCMとギ酸ナトリウムの化学構造式を示す。試料には、DCMもしくはギ酸ナトリウムを、それぞれ15 mLの精製水に1 mMの濃度になるように調整し、単体溶液として用いた。さらに、DCMとギ酸ナトリウムを混合させ、DCMを1 mM、ギ酸ナトリウムを1 mMの濃度に調整し、混合溶液として用いた。また、ギ酸ナトリウムの濃度を1 mMとし、DCMの濃度を0から1 mMに変化させた溶液とDCMの濃度を1 mMとし、ギ

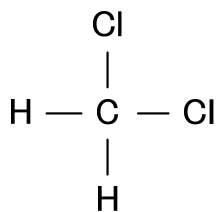


図4 ジクロロメタンの化学構造式  
Fig. 4 Structural formula of dichloromethane.

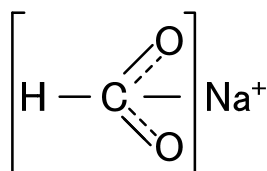
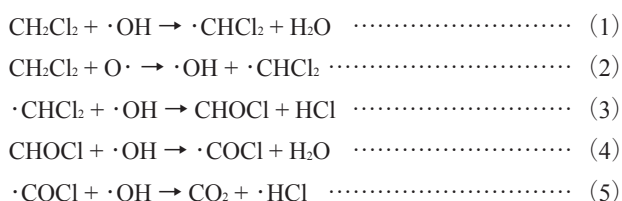


図5 ギ酸ナトリウムの化学構造式  
Fig. 5 Structural formula of sodium formate.

酸ナトリウムの濃度をそれぞれ0から1 mMに変化させた溶液を用いた。また、DCMを含んだ溶液については各濃度に調整後、2時間程度振とうし、実験に用いた。本実験条件において、DCM濃度が1 mMの溶液15 mLに含有されるDCM量は、13.8 μmol程度である。理論値である15 μmolより低い理由としては、振とうなどの際に揮発していることが原因として考えられる。ガス種毎に処理開始時にリアクタに印加される1パルス当たりのエネルギーを揃える目的で、硝酸カリウムを用い、初期導電率を95 μS/cmに調整した。硝酸イオンは、ヒドロキシラジカルなどの活性種との反応性が非常に低く、実験結果に影響を与えない<sup>15,16)</sup>。処理開始時の1パルスあたりのエネルギーは、Ar注入時で約9.5 mJ、O<sub>2</sub>注入時で約8 mJである。

DCMは、放電により生成された活性種と反応し、式(1)～(5)に示す反応などによって塩化水素に分解される<sup>10)</sup>。



そのため、DCMが1 mol分解されると、2 molの塩化物イオンが生成される。そこで、試料の塩化物イオン濃度[mg/L]をイオンクロマトグラフィ(日本ダイオネクス, DX-320J)により測定し、式(6)を用いて溶液中のDCM分解量を求めた。

$$\text{DCM分解量} = \text{塩化物イオン濃度} \times \frac{1}{35.5 \times 2} \times \frac{15}{1000} [\text{mmol}] \quad \dots\dots\dots (6)$$

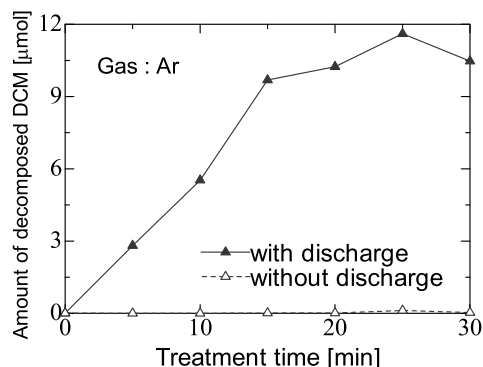


図6 Ar注入時の単体溶液中のDCM分解量の時間変化  
Fig. 6 Amount of decomposition of the DCM in the solution of DCM alone as a function of treatment time for argon gas injection.

式中の35.5 × 2は、1分子あたりのDCMが分解され際に生成される塩化物イオンの分子量、15/1000は溶液の量[L]を表す。また、全有機炭素(TOC: Total organic carbon)計(島津製作所, TOC-VCSH)を用いて溶液中のTOC濃度を測定した。測定したTOC濃度より、初期DCM量を算出し、式(7)を用いて溶液中のDCM分解率を求めた<sup>8,17)</sup>。

$$\text{DCM分解率} = \frac{\text{DCM分解量}}{\text{初期DCM量}} \times 100[\%] \quad \dots\dots\dots (7)$$

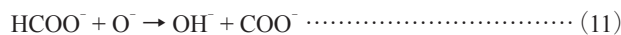
同様に、イオンクロマトグラフィによりギ酸イオン濃度[mg/L]を測定することにより、式(8)を用いて溶液中のギ酸ナトリウム分解量を求めた。

$$\begin{aligned}
 \text{ギ酸ナトリウム分解量} &= (\text{初期ギ酸イオン濃度} - \text{処理後ギ酸イオン濃度}) \\
 &\times \frac{1}{45} \times \frac{15}{1000} [\text{mmol}] \quad \dots\dots\dots (8)
 \end{aligned}$$

式中の45は、ギ酸イオンの分子量、15/1000は溶液の量[L]を表す。また、処理前のギ酸イオン濃度より初期ギ酸ナトリウム量を求めた。更に、式(9)を用いてギ酸ナトリウム分解率を求めた。

$$\text{ギ酸ナトリウム分解率} = \frac{\text{ギ酸ナトリウム分解量}}{\text{初期ギ酸ナトリウム量}} \times 100[\%] \quad \dots\dots\dots (9)$$

ギ酸イオンと活性種の反応過程としては、式(10)～(12)に示す反応などが考えられる<sup>18,19)</sup>。



### 3. 実験結果

#### 3.1 Ar注入時における分解効果

図6に、DCMの単体溶液を処理した場合の、分解量

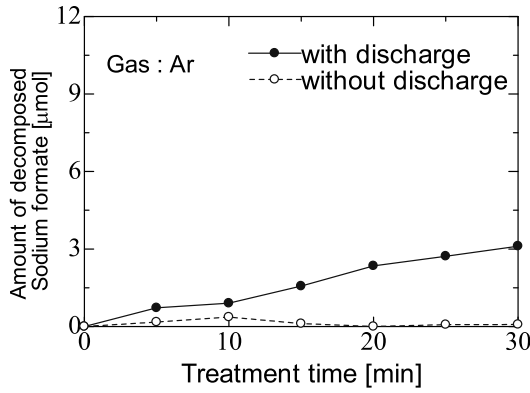


図7 Ar 注入時の単体溶液中のギ酸ナトリウム分解量の時間変化

Fig. 7 Amount of decomposition of the sodium formate in the solution of sodium formate alone as a function of treatment time for argon gas injection.

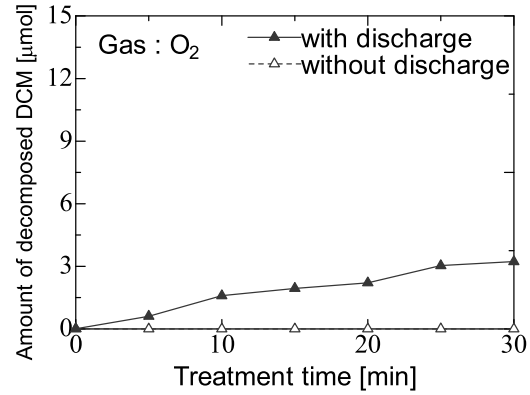


図9 O<sub>2</sub> 注入時の単体溶液中の DCM 分解量の時間変化

Fig. 9 Amount of decomposition of the DCM in the solution of DCM alone as a function of treatment time for oxygen gas injection.

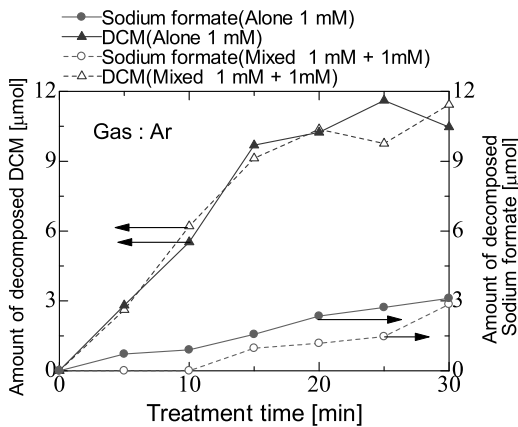
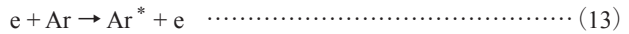


図8 Ar 注入時の混合溶液中の DCM とギ酸ナトリウム分解量の時間変化

Fig. 8 Amount of decomposition of the DCM and sodium formate in the mixed solution as a function of treatment time for argon gas injection.

の処理時間による変化を示す。注入ガスは Ar とした。実線は放電処理を、破線は放電処理を行わず、バブリングのみをした場合である。図より、バブリングのみでは、DCM が分解されていないことがわかる。しかし、DCM の一部は揮発し、分解されずにリアクタ外に排出される。また、リアクタを冷やすことにより、水温の上昇が抑えられ、DCM の揮発量が減少し、分解量を増加させることが可能であることが報告されている<sup>8,17)</sup>。一方で、30 分間の放電処理により、DCM が 10 μmol 程度分解できていることがわかる。この時の DCM 分解率は 81% となっており、このことから溶液中の DCM が良く分解されていることがわかる。Ar 注入時に、式 (13)、(14) に示す反応式などによって生成されるヒドロキシラジカルは、非常に酸化力が強く、また DCM との反応性が高い<sup>8,12,20,21)</sup>。



そのため、放電処理により、DCM が分解されたと考えられる。

図7に、ギ酸ナトリウムの単体溶液を処理した場合の分解量の処理時間による変化を示す。図より、DCM の場合と同様に、バブリングのみではギ酸ナトリウムが分解されていないことがわかる。一方で、30 分間の放電処理により、ギ酸ナトリウムが 3 μmol 程度分解できていることがわかる。この時のギ酸ナトリウム分解率は 21% であった。

図8に、DCM とギ酸ナトリウム混合溶液を処理した場合の、分解量の処理時間による変化を示す。実線は単体溶液、破線は混合溶液のものである。図より、混合溶液中のギ酸ナトリウムは、処理開始後 10 分間では分解されず、30 分間の処理後においても、分解量が単体溶液に比べ減少傾向にあることがわかる。しかし、DCM の分解量の時間変化に関しては、ばらつきはあるが、単体溶液と混合溶液にて、分解量の時間変化の傾向に変化がないことがわかる。DCM は、揮発性が非常に高い物質であるということが知られている<sup>11,12,17)</sup>。そのため、DCM の多くは溶液中から気泡内に揮発した際に、気泡内にて分解されていると考えられる<sup>17)</sup>。その結果、放電処理開始直後の混合溶液では、放電により生成された活性種が、気泡内にて揮発した DCM と優先的に反応し、単体溶液と混合溶液で DCM の分解量は変わらず、ギ酸ナトリウムは単体溶液に比べ混合溶液の分解量が減少したと考えられる。

### 3.2 O<sub>2</sub>注入時における分解効果

図9に、DCM の単体溶液を処理した場合の、分解量

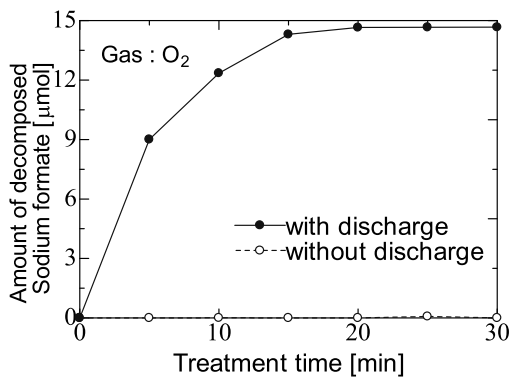
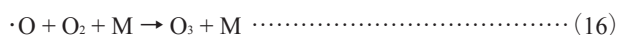
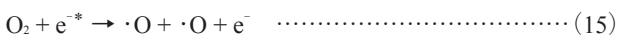


図 10 O<sub>2</sub> 注入時の単体溶液中のギ酸ナトリウム分解量の時間変化

Fig. 10 Amount of decomposition of the sodium formate in the solution of sodium formate alone as a function of treatment time for oxygen gas injection.

の処理時間による変化を示す。注入ガスは O<sub>2</sub> とした。実線は放電処理を、破線は放電処理を行わず、バブリングのみをした場合である。図より、Ar 注入時と同様にバブリングのみでは、DCM が分解されていないことがわかる。一方で、30 分間の放電処理により、DCM が 3 μmol 程度分解できていることがわかる。この時の DCM 分解率は 24% であった。

図 10 に、ギ酸ナトリウムの単体溶液を処理した場合の分解量の処理時間による変化を示す。図より、バブリングのみではギ酸ナトリウムが分解されていないことがわかる。一方で、30 分間の放電処理により、ギ酸ナトリウムが 15 μmol 程度分解できていることがわかる。この時のギ酸ナトリウム分解率は 99% となっており、このことから溶液中のギ酸ナトリウムがほぼ完全に分解されていることがわかる。O<sub>2</sub> 注入時には、式 (15)、(16) に示す反応式などによってオゾンが生成される<sup>22)</sup>。



硝酸カリウムにより、導電率を 95 μS/cm に調整した精製水に放電した際に、リアクタより排出される気体のオゾン濃度を、検知管 (GASTEC 18M) によって測定したところ、酸素注入時において 200 ppm 以上であった。また、ギ酸はオゾンによる分解が有効であることが知られている<sup>18)</sup>。そのため、放電処理により、ギ酸ナトリウムが分解されたと考えられる。

図 11 に、DCM とギ酸ナトリウム混合溶液を処理した場合の、分解量の処理時間による変化を示す。実線は単体溶液、破線は混合溶液のものである。図より、単体溶液と比較すると、混合溶液中のギ酸ナトリウムの分解量が大きく減少していることがわかる。また、DCM の分解量の時間変化に関しては、Ar 注入時と同様にばらつ

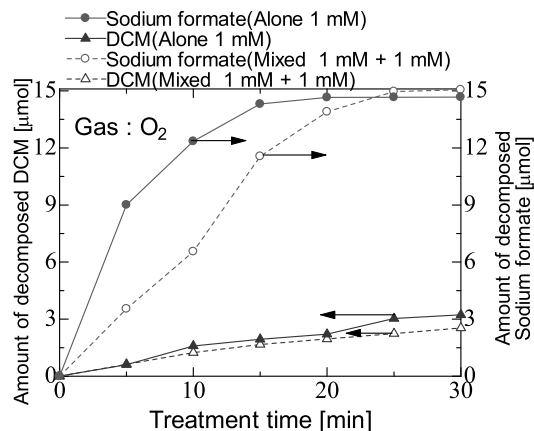


図 11 O<sub>2</sub> 注入時の混合溶液中の DCM とギ酸ナトリウム分解量の時間変化

Fig. 11 Amount of decomposition of the DCM and sodium formate in the mixed solution as a function of treatment time for oxygen gas injection.

きはあがるが、単体溶液と混合溶液にて、分解量の時間変化の傾向に変化がないことがわかる。これは放電により生成された活性種が気泡内にて、揮発した DCM との反応により消費されたため、混合溶液中のギ酸ナトリウムの分解量の時間変化が単体溶液と比較し、大きく減少したと考えられる。これらの結果より、注入ガスによらず混合溶液中の DCM の分解には、ギ酸ナトリウムは影響しないことがわかる。

#### 4. 検討

図 6、7 より、Ar 注入時の DCM、ギ酸ナトリウム単体溶液に放電処理を行った際の 5 分後の分解量の時間変化の傾きは、DCM の方が 4 倍程度大きいことがわかる。一方、図 9、10 より、O<sub>2</sub> 注入時の DCM、ギ酸ナトリウム単体溶液に放電処理を行った際の 5 分後の分解量の時間変化の傾きは、ギ酸ナトリウムの方が 14 倍程度大きいことがわかる。このことから Ar 注入時に生成される活性種により DCM が効率良く分解でき、O<sub>2</sub> 注入時に生成される活性種によりギ酸ナトリウムを効率良く分解できていることがわかる。また、図 8、11 よりいずれのガスを注入した場合においても、混合溶液中のギ酸ナトリウムの分解量の時間変化の傾きは単体溶液に比べ大きく減少していることがわかる。

溶液中の共存物質の影響をより詳しく検討する目的で、混合溶液中の DCM 及びギ酸ナトリウムの濃度をそれぞれ変化させ実験を行った。図 12 に、ギ酸ナトリウムの濃度を 1 mM とし、DCM の濃度を 0 から 1 mM と変化させた場合の混合溶液の分解結果を示す。注入ガスは O<sub>2</sub> とし、処理時間は 15 分に固定した。図より、ギ酸

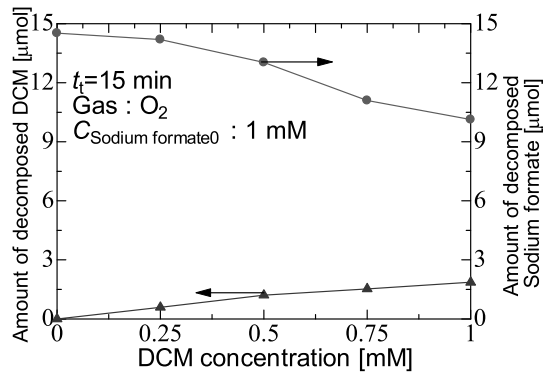


図 12  $\text{O}_2$  注入時の DCM の濃度を変化させた際の DCM とギ酸ナトリウム分解量

Fig. 12 Amount of decomposition of DCM and sodium formate as a function of DCM concentration for oxygen gas injection.

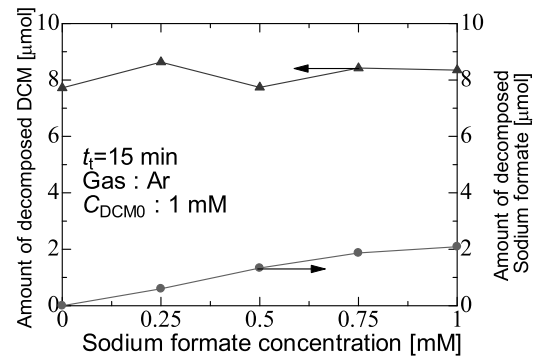


図 13 Ar 注入時のギ酸ナトリウムの濃度を変化させた際の DCM とギ酸ナトリウム分解量

Fig. 13 Amount of decomposition of DCM and sodium formate as a function of sodium formate concentration for argon gas injection.

ナトリウムの分解量は、DCM の初期濃度の増加に伴い減少していることがわかる。また、DCM の分解量は、DCM の初期濃度の増加に伴い増加した。これは、DCM の濃度が増加にするにつれ、DCM の気泡内への揮発量が増加し、放電により生成された活性種が気泡内にて DCM と反応し、ギ酸ナトリウムとの反応が減少したことが原因として考えられる。図 13 に、DCM の濃度を 1 mM とし、ギ酸ナトリウムの濃度を 0 から 1 mM と変化させた場合の混合溶液の分解結果を示す。注入ガスは Ar とし、処理時間は  $\text{O}_2$  注入時と同様に 15 分に固定した。図より、ギ酸ナトリウムの分解量は、ギ酸ナトリウムの初期濃度の増加に伴い増加した。一方で DCM の分解量は、ギ酸ナトリウムの濃度によらずほぼ一定であることがわかる。この結果からもこれまでの結果と同様に、DCM の分解量は溶液中のギ酸ナトリウムの影響を受けないことがわかった。以上の結果より、揮発性有機化合物の分解に対し、溶液中の水溶性の物質は影響しないということがわかる。

また、近年 DCM が分解した際に生成される塩化物イオンがラジカルスカベンジャーとして作用し、処理対象の分解が抑制されることが報告されている<sup>23)</sup>。しかし、今回の実験条件において生成される塩化物イオン濃度では、混合溶液中のギ酸ナトリウムの分解には影響がないことを確認した。更に、ギ酸は pH によりオゾンとの反応性が大きく変わることが報告されている<sup>18)</sup>。しかし、こちらについても、今回の実験条件ではギ酸ナトリウムの分解に影響しないことを確認した。

これらの結果より、水中気泡内放電方式は、揮発性有機化合物を含んだ排水の処理に有効であるということが示唆された。

## 5. まとめ

本研究では、水中気泡内放電により、ジクロロメタンとギ酸ナトリウムの単体溶液とこれらを混合させた混合溶液の分解を行い、処理特性を調べた。この結果、混合溶液中のジクロロメタンとギ酸ナトリウムを分解することができた。注入ガスをアルゴンとした場合に、ギ酸ナトリウムに比べジクロロメタンをより分解することができた。また、注入ガスを酸素とした場合には、ジクロロメタンに比べギ酸ナトリウムをより分解することができた。

単体溶液と混合溶液の分解量の時間変化を比較すると、混合溶液では、いずれのガスを注入した場合においても、ジクロロメタンは単体溶液と混合溶液で分解量の時間変化の傾向に変化がなかった。一方、ギ酸ナトリウムは、単体溶液に比べ、混合溶液の分解量が減少した。ジクロロメタンの濃度を固定し、ギ酸ナトリウムの濃度を変化させ処理した結果、ジクロロメタンの分解量はギ酸ナトリウムの濃度に影響しなかった。また、ギ酸ナトリウムの濃度を固定し、ジクロロメタンの濃度を変化させ処理した結果、ジクロロメタンの濃度の増加に伴い、ギ酸ナトリウムの分解量は減少した。

水中気泡内放電方式では、揮発性有機化合物であるジクロロメタンを溶液中のギ酸ナトリウムの影響を受けずに処理できることがわかった。

## 謝辞

本研究の遂行に当たり、有益なご助言をいただきました。岩手大学工学部の向川政治先生、伊藤孝徳様に感謝申し上げます。

## 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, pp.1-114, 北海道大学出版会 (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-, pp.41-52, 地域環境再生委員会 (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., **72** (1998) 289-302
- 4) H. Akiyama: "Streamer Discharge in Liquides and their Applications", IEEE Trans. Dielectrics and Electrical Insulation, **7** [5] (2000) 646-653
- 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 (2010) 57-62
- 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., **38** (2010) 2694-2700
- 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, **35** [1] (2011) 31-37
- 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, **47** (2010) 507-514
- 10) 和田啓太, 川野修太, 高橋克幸, 高木浩一, 颯田尚哉: 水中気泡内放電による混合した有機染料溶液の脱色. 静電気学会誌, **37** [1] (2013) 34-40
- 11) 平田 彰, 石井 純, 常田 聡: 紫外線照射と過酸化水素逐次添加を併用したジクロロメタンの高速分解処理. 水環境学会誌, **22** [5] (1999) 396-402
- 12) (独)製品評価技術基盤機構, (財)化学物質評価研究機構: 化学物質の初期リスク評価書 Ver.1.0 ジクロロメタン. (独)新エネルギー・産業技術総合開発機構 委託事業, **15** (2005) 19-56
- 13) M.I. Stefan and J.R. Bolton: "Mechanism of the degradation of 1,4-dioxane in dilute aqueous solution using the UV/hydrogen peroxide process", Environ Sci. Technol., **32** (1998) 1588-1595
- 14) Yongjun Shen, Lecheng Lei, Xingwang Zhang, Minghua Zhou, Yi Zhang: "Effect of various gases and chemical catalysts on phenol degradation pathways by pulsed electrical discharges", J. Hazard, Mater., **150** (2008) 713-722
- 15) Richard A. Graham and Harold S. Johnston, "The Photochemistry of NO<sub>3</sub> and the Kinetics of the N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-O<sub>3</sub> System", J. Phys. Chem., **82** [3] (1978) 254-268
- 16) A.Mellouki, G. Le Bras, and G. Poulet, "Kinetics of the Reactions of NO<sub>3</sub> with OH and HO<sub>2</sub>", J. Phys. Chem., **92** [3] (1988) 2229-2234
- 17) 高橋克幸, 川野修太, 米沢彩子, 晴山 渉, 高木浩一, 颯田尚哉: 水中気泡内放電によるジクロロメタンの分解と微生物処理方式との併用, 電気学会 A 部門大会講演論文集, XV-4, pp. 339-344 (2011)
- 18) N. A. Aristova, N. Karpel Vel Leitner and I. M. Piskarev: "Degradation of Formic Acid in Different Oxidative Processes", High. Energy. Chem., **36** [3] (2002) 197-202
- 19) DANIEL J. JACOB: "Chemistry of OH in Remote Clouds and Its Role in the Production of Formic Acid and Peroxymonosulfate", J. Geophys. Res., **91** [D9] (1986) 9807-9826
- 20) 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, **1** [1] (2007) 96-101
- 21) C. Wang and N. Srivastava: "OH number densities and plasma jet behavior in atmospheric microwave plasma jets operating with different plasma gases (Ar, Ar/N<sub>2</sub>, and Ar/O<sub>2</sub>)", Eur. Phys. J. D, **60** (2010) 465-477
- 22) 田畑則一: 2. オゾンの発生と生成効率: オゾナイザの最近の動向. プラズマ・核融合学会誌, **74** [10] (1998) 1119-1126
- 23) N. Sano, T. Fujimoto, T. Kawasaki, D. Yamamoto, T. Kanki, A. Toyoda: "Influence of dissolved inorganic additives on decomposition of phenol and acetic acid in water by direct contact of gas corona discharge", Separat. Purif. Technol., **37** (2004) 169-175