

水中プラズマを用いたジクロロメタンの分解特性

米澤彩子^{*1}, 高橋克幸^{**}, 颯田尚哉^{*}, 高木浩一^{***}

(2010年11月10日受付; 2011年2月9日受理)

Decomposition Characteristics of Dichloromethane by Plasma in Water

Ayako YONEZAWA,^{*1} Katsuyuki TAKAHASHI,^{**} Naoya SATTA^{*} and Koichi TAKAKI^{***}

(Received November 10, 2010; Accepted February 9, 2011)

Radicals generated by high voltage pulsed discharge in water make it possible to decompose organic compounds. In this study, decomposition characteristics of dichloromethane (DCM) by the plasma in water was investigated experimentally. The decomposition efficiency was evaluated by total organic carbon (TOC). The TOC and pH valued decreased and chloride ion (Cl⁻) increased by the discharge with and without gas injection. The solution temperature rose by the discharge and the temperature rise enhanced TOC removal with increasing volatilization of DCM. Amount of decomposition of DCM was calculated from dissolved Cl⁻ in the solution and was almost independent of the temperature change.

1. はじめに

青森県の田子町と岩手県の二戸市にまたがる県境部に、日本最大規模の不法投棄現場が存在する。およそ 130 万 t の産業廃棄物が、27 ha に渡って埋められ、汚泥、有機溶剤、医療廃棄物、堆肥様物、RDF 様物(廃プラスチック類等の可燃性廃棄物を圧縮固形化したもの)など様々なものが投棄されている。現在でも、廃棄物の撤去・処理と、廃棄物から染み出す有害物質により汚染された地下水の処理を主要対策とする原状回復事業が実施中である¹⁾。特に岩手県側現場の特徴として、揮発性有機化合物(VOC)の一つであるジクロロメタン(DCM)が土壌地下水において高濃度で検出され、最大で水質基準値の約 2 万倍の値となることもあった²⁾。平成 20 年度から実施されている、N 地区の地下水土壌汚染対策事業では、揚水曝気処理、活性炭処理、生物処理を組み合わせる水質浄化を行っている。多様な VOC による複合汚染であるこ

とや工区ごとに濃度条件が異なることから、22 年度も浄化を継続中である。また、活性炭処理については、処理後の残渣が発生し、その処理処分も課題である。そこで、浄化処理システムの単位操作を少なく単純化して、時間と費用を低減し、環境に負荷をかけない浄化処理技術の開発と実用化が待たれている。

DCM は合成化学物質であり、主に溶剤に用いられ、その他にも殺虫剤、染料、ニス、ペイントリムーバーなど様々な用途に用いられている³⁾。DCM は高い揮発性の性質を持つため、ほとんどが曝気処理や曝気処理と活性炭処理を組み合わせる処理を行う方法が採用されている。しかし、これは水相からの DCM の除去処理であり、DCM を本質的に分解処理しているわけではない。そのため、DCM を分解するための新しい処理方法を開発する必要がある。

現在、バイオレメディエーション^{4), 5)}、プラズマ⁶⁾、電気分解^{7), 8)}、紫外線照射⁹⁾、光触媒¹⁰⁾などを用いた DCM 分解の研究が始められている。バイオレメディエーションでは微生物が DCM を基質として体内に取り込み分解を行う仕組みである。これ以外の方法を用いた研究⁶⁻¹⁰⁾では、電子やヒドロキシラジカルと DCM を反応させることにより DCM を分解する。

水中プラズマを用いた浄水技術は、水中でパルス放電させ、酸化力の強いヒドロキシラジカル、オゾンなどを生成し、有機物を分解する技術である。ヒドロキシラジカルの反応速度は非常に速く、反応選択性がないため、浄化処理時間の短縮が可能となる¹¹⁾。また、プラズマによりオゾンや紫外線も発生するため、有機物の分解に相乗効果が期待でき¹²⁻¹⁴⁾、薬品を投与せずに排水を処理をすることが可能であるため、環境

キーワード: プラズマ, ジクロロメタン分解, TOC, 塩化物イオン, 溶液温度

* 岩手大学農学部 (020-8550 岩手県盛岡市上田 3-18-8)

Department of Environmental Sciences for Sustainability, Iwate University, 3-18-8, Ueda, Morioka, Iwate 020-8550, 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)

Shishido Electrostatic LTD, 4-7-21, Chigasaki-higashi, Tsuzuki-ku, Yokohama 224-0033, Japan

*** 岩手大学工学部 (020-8551 岩手県盛岡市上田 4-3-5)

Department of Electrical Engineering and Computer Science, Iwate University, 4-3-5, Ueda, Morioka, Iwate 020-8551, Japan

¹ a2310019@iwate-u.ac.jp

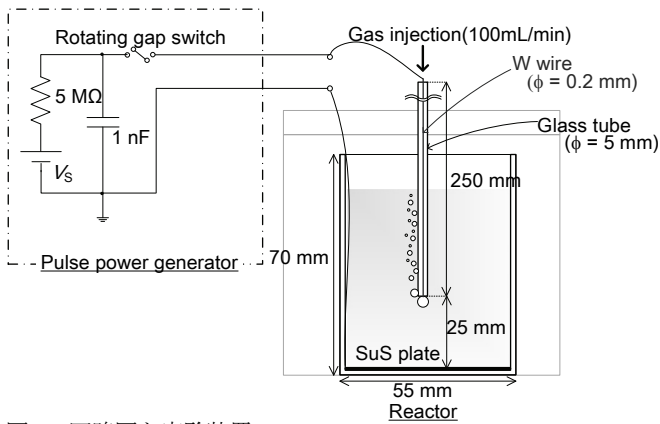
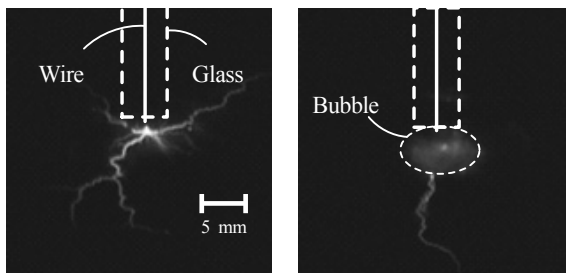


図1 回路図と実験装置

Fig. 1 Schematic of experimental setup.



(a) 気体注入なし (b) 気体注入あり
 (a) No gas injection (b) Gas injection

図2 水中放電の状態

Fig. 2 Photographs of discharge in water without and with gas injection.

への負担が少ない。加えて、パルス放電技術を利用することで、効率よくラジカルを生成でき、有機物分解を高効率化できる¹⁵⁾。放電処理による難分解性の有機化合物の分解に関しては、PCB(ポリ塩化ビフェニル)やLAS(直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム)などに対して有効であることが報告されている^{16,17)}。そこで本研究では、パルス放電を用い水中で生成したプラズマから発生するヒドロキシラジカルによるDCM分解の効果を実験的に検討した。DCMは揮発性を有しており、放電処理による液温の変化により、揮発量が増加する。本研究では、水温の冷却や、塩化物イオンや水素イオンによる評価も行い、放電処理におけるDCM揮発の影響についても、明確な評価を行った。

2. 実験装置

実験装置を図1に示す。1 nFのコンデンサは、パルス発生装置の直流電源 V_s (パルス電子 MODEL-600F)によって14 kVに充電する。ここでロータリーギャップスイッチが導通すると、コンデンサに充電されたエネルギーがパルス電圧となり、反応槽(リアクタ)の電極に印加される。ギャップスイッチの金属部分は、回転盤に等間隔で六ヶ所設置し、回転盤が回転

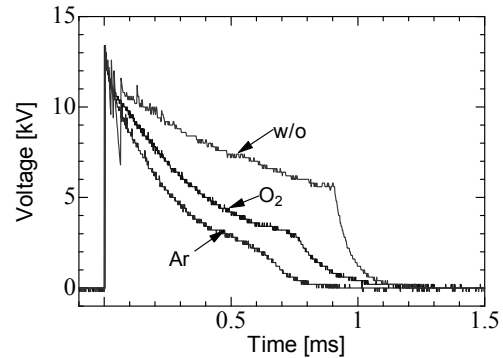


図3 注入ガスを変化した場合の印加電圧波形

Fig. 3 Waveforms of applied voltage for various injection gases.

してスイッチ間が一定距離になると絶縁破壊が生じ、導通される仕組みとなっている。回転盤の回転速度を変化させることで、放電の繰返し速度を調整する。本実験では毎秒200回の放電繰返し速度に定めた。高圧電極は、ガラス管(直径5 mm)の中にタングステン(W)線(直径0.2 mm)を通したものを水中に挿入し、タングステン線先端はガラス管先端より1 mm突出させた。また、接地電極には、SUS316板(32 mm×32 mm)を用い、電極間距離は25 mmとして溶液中に設置した。また、リアクタはガラス製のビーカー(高さ70 mm、直径55 mm)を用いた。この実験装置の利点は、水槽の形状の制約を受けにくいことであり、実用化する場合、既存の処理水槽に取り付けることが可能である¹⁸⁾。

図2に水中での放電の様子を示す。図より、気体を注入しない場合(図2(a))は、高圧電極である線電極先端よりプラズマがフィラメント状になり、水中に多方向に進展していることがわかる。また、気体を注入した場合(図2(b))、気体は水よりも絶縁破壊電圧が低いため、ガラス管先端において放電が気泡内に広がるように生じていることがわかる。このとき、気泡表面より放電が水中に進展している。これは、放電によって液面に電荷が蓄積することによって、気泡表面の電界が水の絶縁破壊を超えた場合に発生する¹⁴⁾。図3に、リアクタへ印加される電圧波形を示す。電圧は、指数関数的に減衰する。このときパルス幅は、ガス注入無しの場合は0.62 ms、酸素、アルゴンを注入した場合それぞれ0.26, 0.18 msである。これは、アルゴンは絶縁破壊電界が低いことから、放電体積が増加したことが要因であると考えられる。酸素を注入して放電処理を行うと、プラズマにより発生するラジカルや紫外線の影響でオゾンも生成される。生成するラジカルの種類や量の影響を検討するため、注入気体を酸素の場合とアルゴンの場合とでDCM分解を行った。気体は、100 mL/minの流量で注入した。放電処理は、室温で行ったが、後述のように水温が上昇するため、氷水での冷却条件でも実験を行った。メスフラスコを用いて精製水100 mLあたり、ジクロロメタ

ン(和光純薬工業株式会社)を 10 μL 溶解した溶液を、模擬廃水として調整した。模擬廃水は、メスシリンダで 100 mL ずつ分取し、ガラス瓶に保存した。処理実験を行うときは、保存していたガラス瓶からビーカーへ 100 mL 移し、実験を行った。廃水中の DCM は、全有機体炭素計(TOC-V_{CSH} 島津製作所)により TOC 濃度を測定した。ガラス瓶に保存し、処理前 DCM 模擬溶液の TOC 濃度を測定した際、TOC 濃度は平均して 7.70 mg/L となった。計算上、100 mL ビーカー中には 5.45 mg の DCM が存在することになる。式(1)を用いて、処理試料の DCM 除去率(%)を求めた。

$$\text{除去率} = \frac{\text{放電前 TOC 濃度} - \text{放電後 TOC 濃度}}{\text{放電前 TOC 濃度}} \times 100 \quad (1)$$

DCM は分解すると塩化物イオンと水素イオンを生成する。溶液の塩化物イオン濃度は、イオンクロマトグラフィー(DX-320J 日本ダイオネクス)を用いて測定した。溶液の pH は、pH 計(EUTECH INSTRUMENTS pH Tester 30)を用いて測定した。

3. 実験結果と考察

3.1 室温時における DCM の濃度変化

図 4 に、室温で DCM を放電処理した場合の、TOC 濃度除去率の時間変化を示す。ここで、実線は放電処理を行った場合であり、破線は放電処理を行わず、同量の気体を注入したのみ(コントロール)の場合を意味する。凡例は、注入したガスの種類であり、w/o はガス注入なしを示す。また、試料水中の TOC 量は DCM 量のみ由来するため、TOC 濃度の減少は DCM 濃度の減少を意味する。処理時間の経過に伴い、TOC 濃度除去率が増加するのがわかる。この時、放電処理をせずに放置(w/o 破線)するのみでも TOC 濃度除去率が 15 分で 10%まで増加しているが、放電処理を行う(w/o 実線)と、15 分で 60%を示し、より早く TOC が減少し、水から除去できることがわかる。放電なしでガスを注入する(O₂, Ar 破線)だけでも TOC 除去率は、15 分で 60%まで上昇しており、DCM は揮発しやすいことがわかる。ガス注入と同時に放電する(O₂, Ar 実線)と、15 分で 90%まで DCM は減少した。気泡内放電処理は単なる曝気処理よりも有効であることがわかる。

3.2 DCM の分解機構

図 5 に、試料を放電処理した場合(図 4)の温度の経時変化を示す。放電処理を行うと、プラズマを介し溶液に流れる電流によるジュール加熱によって試料は加熱される。放電しない場合水温は約 20°C で変化しないが、放電すると処理時間の経過に伴い、試料の温度が上昇し、15 分後には約 50°C 付近まで達している。温度による TOC 濃度への影響について、恒温槽で温度を 55°C に保ち、放電をせずに 20 分間静置した場

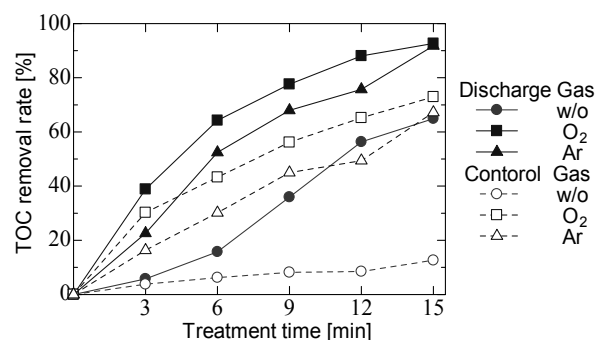


図 4 室温時の TOC 濃度除去率の経時変化

Fig. 4 Effect of discharge treatment time on TOC removal rate under various gas injection conditions in room temperature.

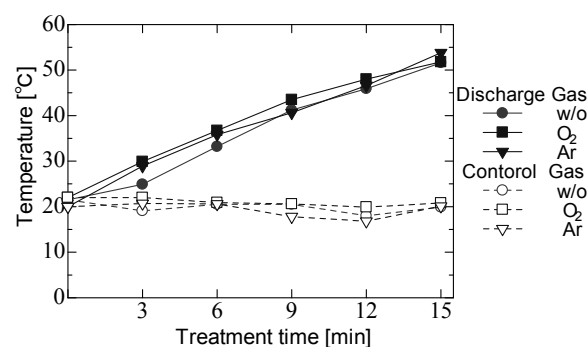
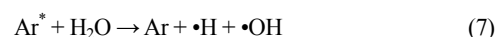
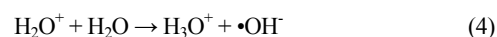
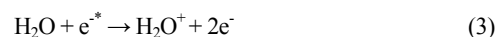
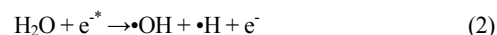


図 5 DCM 処理における水温の経時変化

Fig. 5 Effect of discharge treatment time on water temperature increase under various gas injection conditions.

合、TOC 濃度除去率は約 80%となる報告¹⁹⁾がある。放電処理による TOC 濃度の減少は、水温の上昇に伴う DCM の揮発の増加が影響している可能性がある。TOC 除去率には、揮発と分解による両方の DCM 減少が含まれており、DCM の分解のみを TOC 濃度の変化から明確に把握することは難しい。

水中および気泡内でプラズマが発生すると、高いエネルギーを持った電子や、気体分子の励起種によって水分子が分裂し、ヒドロキシラジカルを生成する。ヒドロキシラジカルの生成反応の一例を式(2)-(7)に示す²⁰⁻²³⁾。



ここで、 e^* は電界によって加速された電子であり、式(2), (3)には約 6.4 eV, (5)には約 6.1 eV 以上の電子エネルギーが必要である^{21),24)}。気泡内で生成された化学的活性種は、気泡表面より溶液に溶解する。また、DCM のヒドロキシラジカルによる DCM 分解機構として、式(8)-(11)に示す反応が考えられる⁹⁾。

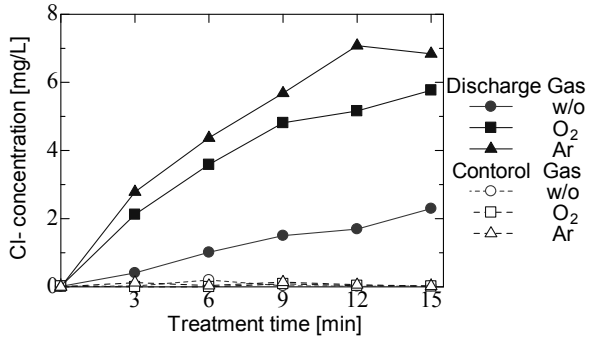


図6 DCM 処理における Cl⁻濃度の経時変化
Fig. 6 Effect of discharge treatment time on Cl⁻ concentration in the solution under various gas injection conditions.

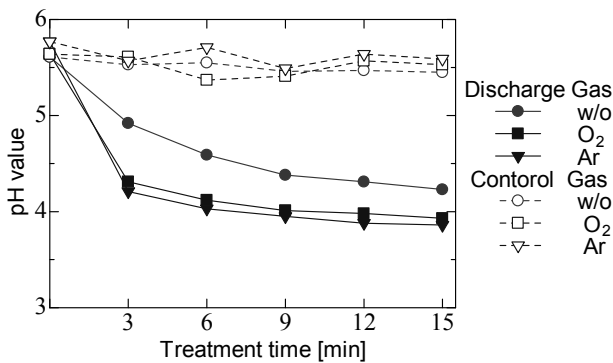
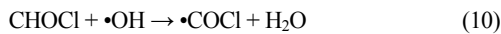
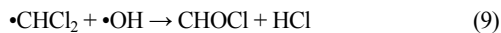
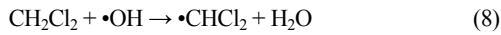


図7 DCM 処理における pH の経時変化
Fig. 7 Effect of discharge treatment time on pH value under various gas injection conditions.



式(9)と(11)から, DCM が分解すると, 塩化物イオンが生成し, 水素イオン濃度が増加して溶液の pH が低下することがわかる.

DCM 処理時間に対する塩化物イオン濃度の変化を図6に, DCM 処理時間に対する pH の変化を図7に, それぞれ示す. 放電しない場合, 図6に示すように塩化物イオン濃度は上昇せず, また図7に示すように pH も低下しないため, 図4に示す TOC の減少は DCM の分解に起因するものではないことがわかる. 気体を注入しないで放電した場合(w/o 実線), 塩化物イオンは 15 分で 2.2 mg/L まで上昇し(図6), pH は 4.3 まで低下した(図7). この時, 水温は 50°C になっている(図5). 一方, 55°C の水温で放電せず 20 分放置しても, 塩化物イオンは検出されず, pH も変化しなかった. よって, 放電した場合には水温は上昇するが, 単なる DCM の揮発だけでなく,

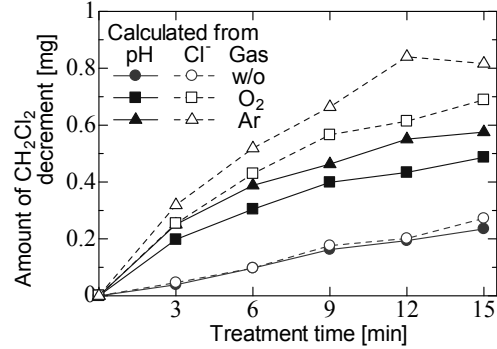


図8 室温時の放電処理による DCM 分解量の経時変化
Fig. 8 Amount of DCM decrement as a function of discharge treatment time various gas injection conditions.

DCM の分解が生じていることがわかる. しかしながら, 気体を注入せずに 15 分放電処理した場合, TOC 除去率は 60%(図4)を超えても, 塩化物イオンは約 2.2 mg/L(図6)しか生成しない. TOC の減少には放電による温度上昇に伴う揮発と, DCM の分解の両方が寄与している. 気体を注入して放電処理を行うと, 塩化物イオン濃度は 15 分処理で 6-7 mg/L に上昇(図6)し, pH も 4 より低くなる(図7). 分解生成物の濃度が上昇し, TOC 除去率(図4)も上昇することから, 気体を注入して放電処理を行う方が同じ時間でより多くの DCM を分解することがわかる. また, 約 65% の TOC 除去(図4)するために必要なリアクタに投与されるエネルギーは, ガスを注入しない場合で 15 kJ, 酸素, アルゴンを注入した場合はそれぞれ, 6.4, 6.8 kJ となる. このことから, 気体を注入した場合において, エネルギー損失が少なく, 効率良くヒドロキシラジカルなどの活性種を生成するため, より多くの DCM を除去すると考えられる.

3.3 室温時の DCM 分解量

模擬廃液中の TOC 濃度から DCM の減少量を計算すると, 気体注入なしの 15 分処理の場合で, 2.71 mg-DCM となった. この評価値には, 正味の DCM 分解量に加え, 温度上昇に伴う揮発による DCM の減少量も加わっているため, 過大評価となる. そこで, DCM 分解量は, 分解生成物である水素イオン(pH)や塩化物イオンから計算するのが適切である. 式(8)-(11)に示すように 1 個の DCM が分解すると, 2 個の水素イオンと塩化物イオンが生成するため, 水中放電による DCM の分解量は, 式(12)と(13)から模擬廃液中の DCM 分解量をそれぞれ計算できる. 図8に, 式(12)(実線), 式(13)(破線)で評価した DCM 分解量の経時変化を示す.

$$\begin{aligned} \text{DCM 分解量}(\text{H}^+) &= \text{水素イオン濃度} \\ &\times \frac{\text{DCM の分子量}(85)}{\text{水素の分子量}(1 \times 2)} \times \frac{100}{1000} \quad [\text{mg}] \quad (12) \end{aligned}$$

DCM 分解量(Cl⁻) = 塩化物イオン濃度

$$\times \frac{\text{DCM の分子量}(85)}{\text{塩素の分子量}(35.5 \times 2)} \times \frac{100}{1000} \text{ [mg]} \quad (13)$$

図8より、気体を注入せずに放電した場合、水素イオンと塩化物イオンから算出したDCMの分解量がほぼ一致し、分解生成物濃度からDCM分解量を計算することが可能である。また気体を注入した場合、注入しない場合に比べ、分解量は増加しており、気泡内放電のほうが効率よくDCMを分解したことがわかる。TOCによるみかけのDCM除去は、図4に示すように酸素の方がアルゴンよりもやや良い。しかし、図8に示すように分解量はアルゴンの方が酸素よりも多く、アルゴンを注入した場合の方が分解効率が良いと考えられる。このことから、DCMの分解には、酸素から発生するオゾンは積極的に関与しないことがわかる。また、約0.5 mgのDCMを分解するために必要なリアクタに投与されるエネルギーは、酸素を注入した場合9.9 kJ、アルゴンを注入した場合6.8 kJとなる。このことから、アルゴンを注入した場合の方が効率良くDCMを分解していることがわかる。

気体を注入して放電した場合、時間が経つにつれて、塩化物イオンから算出した DCM の分解量が水素イオンから算出した DCM 分解量よりも多くなる。これは、溶液中の水素イオン濃度が高くなると、DCM の分解過程で式(14)のような反応が式(8)-(11)に加えて生じることが考えられる⁷⁾。



式(14)の反応により、DCM の分解で生じた溶液中の一部の水素イオンが減少してしまうため、水素イオンからの評価値(式(12))が塩化物イオンからの評価値(式(13))よりも小さくなると考えられる。

また、塩化物イオンから評価した 15 分処理後の DCM 分解率をみると、気体注入無しの場合 4.43%、酸素とアルゴンを注入した場合はそれぞれ 11.1%、13.2%となった。

3.4 冷却時における DCM 濃度変化

これまでの検討で、水中放電による温度上昇が TOC の除去率に影響を及ぼすことがわかった。そこで、リアクタの周りを氷水で囲い、室温時と同じ電圧(同量のエネルギーを投与)で放電処理を行った。放電処理時間に対する水温の経時変化を図9に示す。氷水で冷却することにより、放電処理を15分行っても、溶液温度を30℃未満に抑えることができた。放電しない場合は、水温は約5℃まで低下する。

図10に、この時の TOC 濃度除去率の経時変化を示す。冷却した場合でも、処理時間経過に伴い TOC 濃度除去率が増加しているのがわかる。しかしながら、図4の室温時での放電処理に比べて、各条件の TOC 除去率は小さくなり、その中でも気体を注入せず放電処理を行う場合が最も低下して

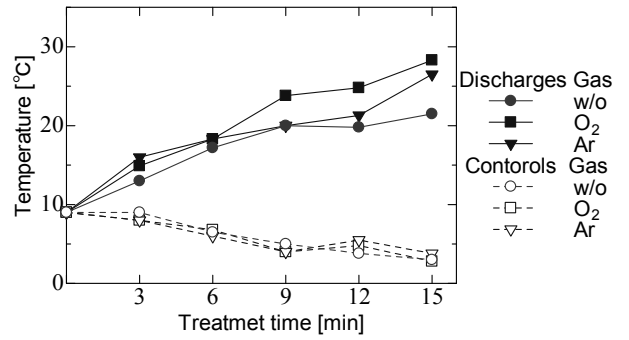


図9 冷却した場合の水温の変化

Fig. 9 Temperature of water as a function of discharge treatment time with cooling by 0 Celsius degree water.

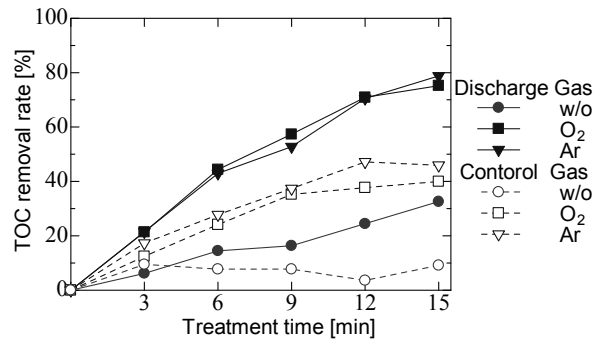


図10 冷却時の放電処理による TOC 濃度除去率の経時変化

Fig.10 Effect of removal of TOC by discharge treatment on cool temperature.

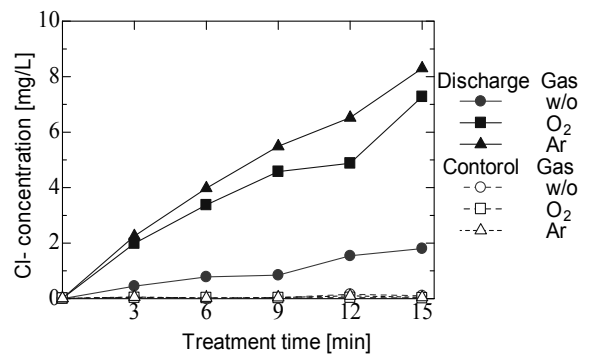


図11 冷却時の放電処理による Cl⁻濃度の経時変化

Fig.11 Effect of discharge treatment time on Cl⁻ concentration under various gas injection conditions with cooling by 0 Celsius degree water.

いる。気体を注入せずに放電処理を行う場合、溶液の温度上昇が TOC 濃度除去率に大きく影響することを支持している。

冷却放電処理をした場合の、放電処理時間に対する塩化物イオン濃度と溶液の pH の変化を、それぞれ図 11、図 12 に示す。冷却して放電処理を行った場合でも、塩化物イオン濃度は上昇し、溶液の pH は低下していることから、DCM は分

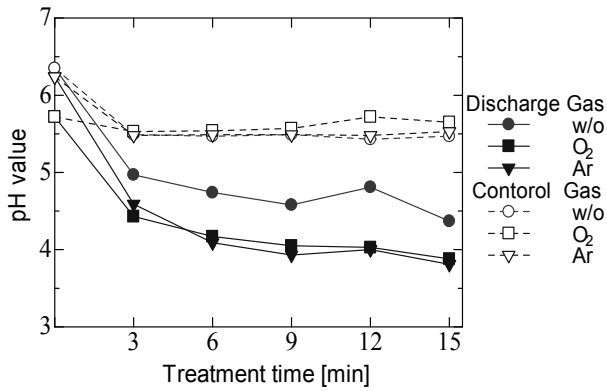


図12 冷却時の放電処理による溶液 pH の経時変化

Fig. 12 Effect of discharge treatment time on pH value under various gas injection conditions with cooling by 0 Celsius degree water.

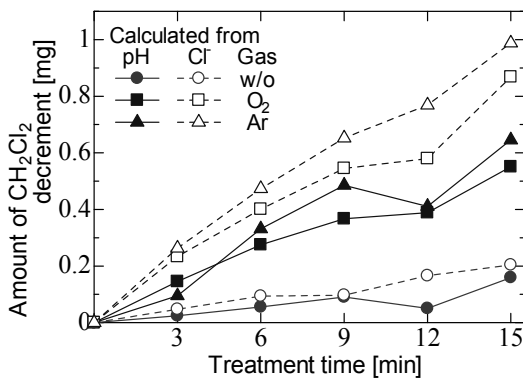


図13 冷却時の放電処理による DCM 分解量の経時変化

Fig.13 Effect of discharge treatment time on amount of DCM decrement under various gas injection conditions with cooling by 0 Celsius degree water.

解されていることが確認できる。また、図6・7と図11・12をそれぞれ比較すると、室温時と冷却時で塩化物イオン生成濃度、溶液 pH の低下はほとんど差がない。従って、塩化物イオンと水素イオンの生成については、あまり水温上昇の影響を受けないことがわかる。

3.5 冷却時の DCM 分解量

冷却時の DCM 分解量を式(12), (13)から求め、図13に示す。気体注入なしでは、式(12)と式(13)の評価はほぼ一致し、気体注入では、分解量が増加するとともに、式(13)の評価が式(12)の評価よりも大きくなった。また、酸素よりもアルゴンの方が同じ処理時間において分解量は大きくなっている。冷却放電処理をした場合も、水素イオンと塩化物イオンで評価した DCM 分解量は、ほとんど図8の室温時での放電処理の場合と同様の結果を示した。また、塩化物イオンから評価した15分処理後の DCM 分解率をみると、気体注入無しの場合2.87%、酸素とアルゴンを注入した場合はそれぞれ11.6%、13.2%となった。従って、式(8)-(11)の反応による DCM の分

解には、水温はあまり影響しないと考えられる。気体を注入して放電処理を行った場合に DCM 分解量が増加することや、アルゴンの方が酸素よりも分解量が高くなるのは、室温時と同様であると考えられる。

冷却放電処理をした場合、TOC 濃度から求めた DCM 減少量は、15分の放電処理で気体を注入しない場合1.48 mg、酸素を注入した場合2.22 mg、アルゴンを注入した場合2.07 mgとなった。式(12), (13)から求めた値と異なっているが、室温時よりも揮発量が抑えられたため、図13に示す DCM 分解量との差が少なくなる。

室温時での DCM 分解量は、図8に示すように、15分の放電処理で DCM の分解量が頭打ちになっているのがわかる。一方、冷却時での DCM 分解量は、図13に示すように、15分の放電処理でまだ増加傾向がみられる。これは、冷却時での放電処理では、水温が相対的に低いため DCM が液中に高濃度で存在し、DCM の分解が促進されるためと考えられる。冷却して60分放電処理をしたところ、塩化物イオン濃度から算出した DCM 分解量は、気体注入なしの場合0.90 mg、酸素を注入した場合1.02 mg、アルゴンを注入した場合1.28 mgとなり、15分の場合(図13)より増加した。このことから、DCM を本質的に分解する目的では、冷却して放電処理の方が、効果は高いと考えられる。

4. まとめ

水中放電を用い、ジクロロメタン廃液を分解処理する実験を行なった。溶液の TOC 濃度の低下、塩化物イオンの生成、溶液の pH の低下から、水中放電処理によって、揮発だけでなく、ジクロロメタンの分解を確認できた。放電処理を行う際、気体を注入して放電処理を行う方が、気体を注入せずに放電した場合と比較し、TOC 濃度が低下し、塩化物イオンが増加し、pH がより低下することから、より分解が促進されることがわかった。酸素よりもアルゴンの方がやや分解効果が高く、オゾンよりもヒドロキシラジカルが分解に大きく寄与していると思われる。

また、気体を注入せず放電した場合、TOC 除去率は水温上昇に大きく影響を受けて増加する。しかし実際の分解量は15分の処理ではほとんど変化しないことがわかった。さらに、気体を注入しての放電では、溶液の温度上昇を抑えた方が、DCM の分解に効果があることがわかった。

今後は、DCM 以外の揮発性有機化合物について、水中放電処理による分解が可能であるかを検討し、最終的には不法投棄現場から発生する汚染水を放電処理できるかを検討する必要がある。また、今回用いた水中放電システムでは、加えたエネルギーが、DCM の分解だけでなく、水温の上昇にも使われるため、印加電圧の短パルス化でジュール加熱を抑

えるなど装置を改良し、水温上昇を招かずに、効率良くラジカルを発生させるように検討する必要がある。

本研究の一部は、平成22年度岩手大学学系プロジェクト経費、科学研究費補助金(20380130)の助成を受けていることを付記する。

参考文献

- 1) 岩手県, 岩手・青森県不法投棄事案(岩手県エリア)における特定産業廃棄物に起因する支障の除去等の実施に関する計画案 (2004),
<http://www.pref.iwate.jp/list.rbz?nd=2690&ik=1&pnp=50&pnp=2648&pnp=2690>
- 2) 橋本良二, 中澤 廣(2006): 地域のための環境再生読本—県境廃棄物投棄サイト—, 地域環境再生研究会
- 3) 日本環境管理学会: 改訂2版水道水質基準ガイドブック, p.65, 丸善株式会社, 平成12年発行
- 4) R.M.M. Disk, S.P.P. Ottengraf & A.H.C. van den Oever: *Biodegradation*, **5** (1994) 129
- 5) R. Gälli: *Appl Microbiol Biot*, **27** (1987) 206
- 6) C. Fitzsimmons, F. Isami, J. C. whitehead, J. J. Wilman: *J. Phys. Chem. A*, **104** (2000) 6032
- 7) N. Sonoyama, K. Ezaki, T. Sakata: *Adv. Environ. Res.*, **6** (2001) 1
- 8) A. Kotsinaris, G. Kyriacou, Ch. Lambrou: *J. Appl. Electrochem*, **28** (1998) 613
- 9) 平田 彰, 石井 純, 常田 聡: *水環境学会誌*, **22**, (1999) 396
- 10) S. Malato Rodríguez, J. Blanco Gálvez, Manuel I. Maldonado Rubio, P. Fernández Ibáñez, W. Gernjak, I. Oller Alberola: *Chemosphere*, **58** (2005) 391
- 11) 中山繁樹, 小坂浩司, 水野忠雄: OHラジカル類の生成と応用技術 特性・反応・シミュレーションから環境浄化・衛生管理・製造プロセスへの応用まで, NTS (2008)
- 12) 秋山秀典, 勝木淳, 浪平隆男, 石橋和生, 清崎典昭: *J. Plasma Fusion Res*, **79** (2003) 26
- 13) 渡辺隆行: *プラズマ・核融合学会誌*, **75** (1999) 651
- 14) 高橋克幸, 米澤彩子, 高木浩一, 颯田尚哉: 2010年度静電気学会春期講演会論文集, p.27 (2010)
- 15) 高橋克幸, 向川政治, 高木浩一, 藤原民也, 颯田尚哉: *プラズマ応用科学*, **16** (2008) 57
- 16) 田中良, 山本剛, 笹井亮, 板谷義紀: *化学工学論文集*, **36**(2010),571
- 17) 谷野孝徳, 中村ふみ, 大嶋孝之, 佐藤正行: *J. Inst. Electrostat. Jpn*, **34**(2010)31
- 18) 高橋克幸, 高木浩一, 颯田尚哉, 秋山雅裕: 電気学会パルスパワー研究会資料, **PPT-08-67** (2010) 57
- 19) 米澤彩子, 高橋克幸, 颯田尚哉, 高木浩一: 第16回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会要旨集, **S2-18** (2010) 181
- 20) P. Lukeš: IPPAS CR. Ph.D. Thesis (2001)
- 21) 田畑則一: *プラズマ・核融合学会誌*, **74** (1998) 1119
- 22) M. J. Kirkpatrick, B. Dodet, E. Odic: *International of Plasma Environment Science & Technology* (2007) 96
- 23) 高橋克幸, 高木浩一, 颯田尚哉, 秋山雅裕: *環境工学研究論文集*, **47** (2010)507
- 24) M. Magureanu, N.B. Mandache and V.I. Parvulescu: *Plasma Chem. Plasma Process*, **27** (2007) 589