

水中気泡内放電によるジクロロメタンの 分解におけるパルス幅の影響

岩瀨 将史*, 和田 啓太*, 高橋 克幸^{*1}, 高木 浩一*, 颯田 尚哉**

(2015年9月24日受付; 2016年5月12日受理)

Influence of Pulse Width on Decomposition of Dichloromethane by Discharge Inside Bubbles in Water

Masashi IWABUCHI*, Keita WADA*, Katsuyuki TAKAHASHI^{*1},
Koichi TAKAKI* and Naoya SATTA**

(Received September 24, 2015; Accepted May 12, 2016)

Influence of pulse width on decomposition of dichloromethane (DCM) by discharge inside bubbles in water has been investigated. The discharge reactor consists of a glass tube and a tungsten wire inserted into the glass tube, which is immersed in the water. Argon gas is injected into the glass tube to generate bubbles in the water. Two types of pulsed generator, a magnetic pulse compression circuit and an inductive-energy storage system using semiconductor opening switch, are used to generate high voltage pulse with various pulse widths. DCM which is a volatile organic compound is employed as a specimen to evaluate decomposition efficiency. The DCM is decomposed successfully by discharge inside bubbles in water. TOC removal efficiency and DCM decomposition efficiency are similar in each pulse width. Energy efficiency for decomposition increases by decreasing the pulse width.

1. はじめに

水質汚濁は、人の健康だけではなく、生態系全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)}。

ジクロロメタン (DCM: Dichloromethane) 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⁾。また、DCMは、遺伝子毒性、発がん性の疑いを持つことで知られている⁴⁾。さらに、DCMはオ

ゾンとの反応性が乏しいことや、生分解性が低く、従来の活性汚泥法では分解が困難であることから、新しい処理方式が求められている⁴⁾。DCMは高い揮発性を持つ揮発性有機化合物であるため、ほとんどが曝気処理と活性炭処理を組み合わせた方式で処理されている。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。また、活性炭処理後、残渣が発生し、その処理処分も課題である。そのため、現在、バイオレメディエーション^{5,6)}、プラズマ⁷⁾、電気分解^{8,9)}、紫外線照射¹⁰⁾、光触媒¹¹⁾などを用いたDCM分解の研究が始められている。

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^{12,13)}。水中放電により生成される様々な活性種が汚染物質の分解除去に寄与する。特に、ヒドロキシラジカルは、非常に強い酸化力を持ち、有機化合物の選択性がない分解除去が可能である^{13,14)}。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、塩素化合物であるPCB (ポリ塩化ビフェニル) やTCB (トリクロロベンゼン) などに対して有効であることが報告されている¹⁵⁾。

水中放電は、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、様々なリアクタ構造が検討されており¹⁶⁾、気泡を電極付近で生成し、水中放電の生成を助長する方式¹⁷⁾や、

キーワード: 汚水浄化, 気泡内放電, ヒドロキシラジカル, パルス幅

* 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

** 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 ktaka@iwate-u.ac.jp

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などが検討されている¹⁸⁾。水中気泡内放電を用いた DCM の分解において、溶液の温度上昇を抑えることで DCM の分解に効果があることが報告されている¹⁹⁾。また、水中気泡内放電による有機染料の脱色において、印加電圧の短パルス化により、放電の熱損失が抑制され、高い処理効率が得られることが報告されている^{20,21)}。このことから、印加電圧の短パルス化による熱損失の抑制により、溶液の加熱を抑えることで DCM 分解への効果向上が期待できる。

本研究では、水中気泡内放電方式による汚水浄化の高効率化を目的とし、揮発性有機化合物の処理における、印加電圧のパルス幅のエネルギー効率への影響を検討した。処理対象には、揮発性有機化合物の一つである DCM を用いた。パルス発生装置には、マッチングを取る必要がなく扱いが容易で、コストも比較的低い電源である、磁気パルス圧縮 (MPC: Magnetic Pulse Compression) 型パルス電源 (MPC 型電源) と半導体開放スイッチ (SOS: Semiconductor Opening Switch) を用いた誘導性エネルギー蓄積 (IES: Inductive Energy Storage) 型パルス電源 (SOS-IES 型電源) を使用した。

2. 実験装置

試料の調整は、30 mL のガスクロ用バイアル瓶 (日電理科学子株式会社, SVG-30) に 15 mL の精製水を採取し、1 μ L 用のシリンジ (SGE Analytical Science, 1 μ L Syringe) を用いて、1 μ L の DCM (和光純薬工業株式会社) を溶解することによって、DCM 濃度を 87.9 mg/L に調整した。その後、バイアル瓶を、テフロンライナー製のキャップによって密閉した後、2 時間振盪したものを用いた。また、室温を 22.5 $^{\circ}$ C とし、初期水温は 22 $^{\circ}$ C とした。

図 1 に、気泡内放電リアクタの概略図を示す。容器には、試料の調整に用いたバイアル瓶を用い、テフロンライナー製のキャップによって密閉し振盪する。その後、図 1 に示す、ガラス管が挿入されたキャップに付け替える。図中左側のガラス管には高圧電極として、直径 0.2 mm のタングステン線が挿入されている。高圧電極は、電極先端をガラス管の先端から 10 mm 内部に配置するように設置した。高圧電極には、放電による摩耗を防ぐため、耐摩耗性に優れているタングステン線を用いた。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。接地電極には、電極先端を水中に露出させていることから、電気分解による金属イオンの溶出を防ぐため、ステンレス鋼 (SUS316) 線を用いた。また、高圧電極のガラス管には、放電の生成を助長する目的で、

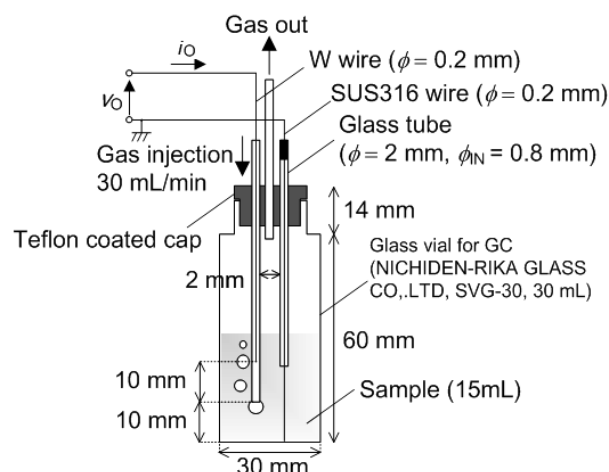


図 1 リアクタの概略図

Fig. 1 Schematic diagram of the reactor.

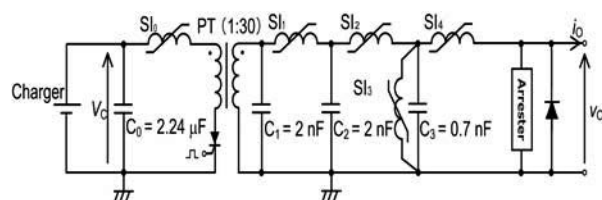


図 2 磁気パルス圧縮回路の回路図

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

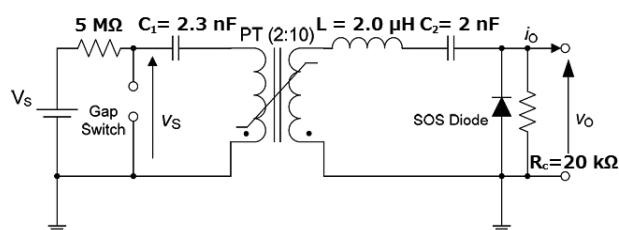


図 3 半導体開放スイッチを用いた誘導性エネルギー蓄積型パルス電源の回路図

Fig. 3 Schematic diagram of the pulsed power generator with IES using SOS.

アルゴン (Ar) を流量 30 mL/min で注入した。また、注入したガスは、中央のガラス管を通して排気される。

図 2 に、MPC 型電源 (末松電子製作所, MPC3000S-SP) の回路図を示す。コンデンサ C_0 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 (PT) を介して、 C_1 にエネルギーが転送される。 C_1 に充電されたエネルギーが、 SL_1 , C_2 , SL_2 , C_3 , SL_4 による共振にて圧縮され、出力電圧 v_0 となり負荷へ出力される。 SL_3 は、パルス幅をより圧縮するために設けられている。また、出力端にアレスタ (Mitsubishi Materials Corporation, DSA-362MA) を接続することにより、パルス幅を変化させている。さらに、出力端にダイオードを接続することによって共振による負電圧の発生を抑制した。

図3に, SOS-IES型電源の回路図を示す. 開放スイッチには, SOSダイオード (Voltage Multipliers Inc., K100UF) を4直列2並列に接続し使用している. キャパシタ C_1 が直流電源により充電され, ギャップスイッチが導通すると, C_1 によりパルスが生成される. パルストランスを介して, 2次側に電圧が誘起され, SOSダイオードに順方向電流が流れる. その後, キャパシタ C_2 およびインダクタ L によるLC振動によって, 電流の方向が反転する. SOSダイオードは, 順方向時に蓄積されたキャリア分のみ逆方向電流が流れ, その後, 急激な電流遮断が生じる. この電流遮断により, 誘導起電力が生じ, 出力電圧 v_o が出力される. また, C_2 への電荷残留を抑制するため, 出力端に $20\text{ k}\Omega$ の抵抗 R_c を接続した.

図4に, リアクタ接続時における, SOS-IES型電源,

アレスタ接続時のMPC型電源, アレスタ未接続時のMPC型電源の電圧・電流波形の一例を示す. 本研究においてパルス幅は電圧持続時間とした. 無負荷時におけるパルス幅はSOS-IES型電源, アレスタ接続時のMPC型電源, アレスタ未接続時のMPC型電源において, それぞれ 130 ns , 238 ns , 550 ns である. 出力電圧の最大値は 20 kV , 繰り返し周波数は 250 pps とした. 処理開始時における1パルスあたりのリアクタに投与されるエネルギーは, SOS-IES型電源で約 3.1 mJ , アレスタ接続時のMPC型電源で約 3.7 mJ , アレスタ未接続時のMPC型電源で約 7.1 mJ である.

所定時間放電処理を行った後, 直ちに全有機炭素 (TOC: Total Organic Carbon) 計 (島津製作所, TOC-VCSH) を用いて溶液のTOC濃度 $[\text{mg/L}]$ を測定した. 測定したTOC濃度より, 初期DCM量を算出し, 式(1)を用いてDCM除去量を求めた.

DCM 除去量 =

(放電前 TOC 濃度 - 放電後 TOC 濃度)

$$\times \frac{\text{DCMの分子量}(85)}{\text{炭素の分子量}(12)} \times \frac{15}{1000} [\text{mg}] \quad (1)$$

また, 式(2)を用いて, DCM除去率を求めた.

$$\text{DCM 除去率} = \frac{\text{DCM除去量}}{\text{初期DCM量}} \times 100[\%] \quad (2)$$

気泡内放電において, 式(3), (4)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 ($\cdot\text{OH}$) は, 非常に酸化力が高い^{22,23)}.



DCMとヒドロキシラジカルの水中での反応速度定数は $2.2 \times 10^7\text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ であり²⁴⁾, 反応性が高いためDCMはヒドロキシラジカルによって分解されと考えられる^{4,19,25)}.

DCMは, ヒドロキシラジカルとの反応により, 式(5)~(8)に示す反応などによって塩化水素に分解される¹⁰⁾.



そのため, 1 mol のDCMの分解により, 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 $[\text{mg/L}]$ 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(9), 式(10)を用いてDCM分解量ならびにDCM分解率をそれぞれ求めた^{19,26)}.

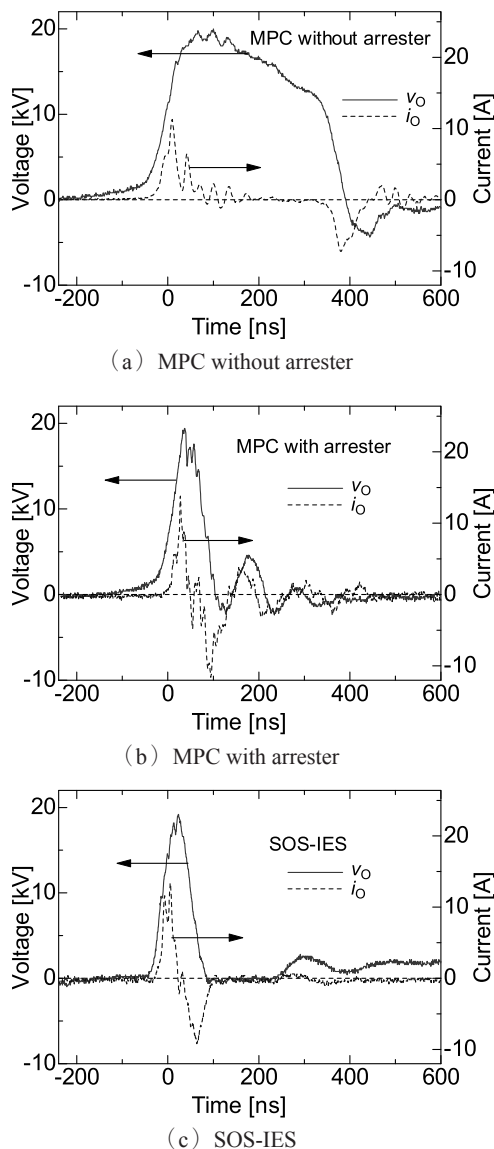


図4 出力電圧・電流波形

Fig.4 Waveforms of output voltage and output current.

$$\text{DCM 分解量} = \text{塩化物イオン濃度の増加量} \times \frac{1}{2} \\ \times \frac{\text{DCMの分子量}(85)}{\text{塩素の分子量}(35.5)} \times \frac{15}{1000} [\text{mg}] \quad (9)$$

$$\text{DCM 除去量} = \frac{\text{DCM除去量}}{\text{初期DCM量}} \times 100 [\%] \quad (10)$$

また, 分解におけるエネルギー効率を, 式(11)により求めた.

$$\text{エネルギー効率} = \frac{\text{DCM分解量} \times 3600}{J_t} [\text{mg/Wh}] \quad (11)$$

ここで, 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 (v_0) とリアクタに流れる電流 (i_0) の積を印加電圧が持続している範囲について時間積分して求めた.

3. 実験結果

図5に, 放電処理を行った場合の DCM 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, 破線は放電を発生させず, バブリングのみを行った場合を示している. 図より, いずれの電源においても, 30分の処理により, DCM がほぼ全て除去されていることがわかる. また, 放電を発生させた場合, いずれの電源においても DCM 除去率の時間変化に大きな差がないが, バブリングのみの場合と比較し, より早く DCM が除去されることがわかる.

図6に, DCM 分解率の時間変化を示す. 図より, 放電を発生させた場合, いずれの電源においても, DCM は分解されていることがわかる. DCM 分解率の時間変化の傾向はほぼ同様である. しかし, 図5より, 処理時間が10分の時点の除去率は, 放電処理をした場合, バブリング時と比較し, 20%程度増加しており, 除去量は約 $13 \mu\text{mol}$ となる. 一方, 図6より, 10分の処理時間では, 分解率は53%程度であり, 分解量は約 $8.2 \mu\text{mol}$ となる. このことから, 除去された DCM のうち約63%が分解されていることがわかる. これらのことから, DCM はバブリングによる揮発と同時に, 分解反応が進んでいるものと考えられる. 一方, バブリングのみの場合, DCM が分解されていないことがわかる. このことから, 図5に示す, バブリングのみの場合における DCM 除去は, DCM の揮発によるものであると考えられる.

図7に, DCM 分解率による, 分解におけるエネルギー効率の変化を示す. 図より, いずれの電源においても DCM 分解率の増加に伴い, エネルギー効率が減少していることがわかる. これは DCM 分解率の増加に伴い,

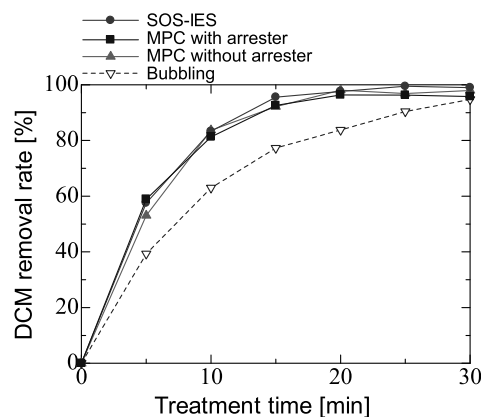


図5 DCM 除去率の時間変化

Fig.5 DCM removal efficiency as a function of treatment time.

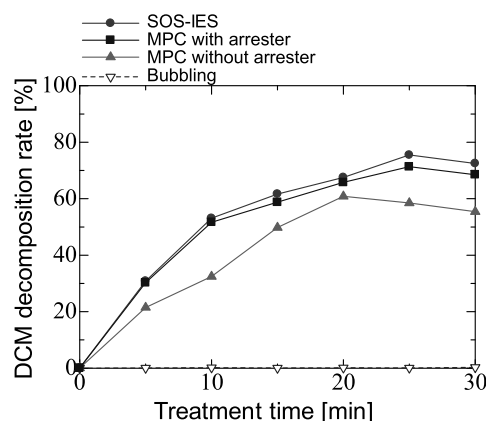


図6 DCM 分解率の時間変化

Fig.6 DCM decomposition efficiency as a function of treatment time.

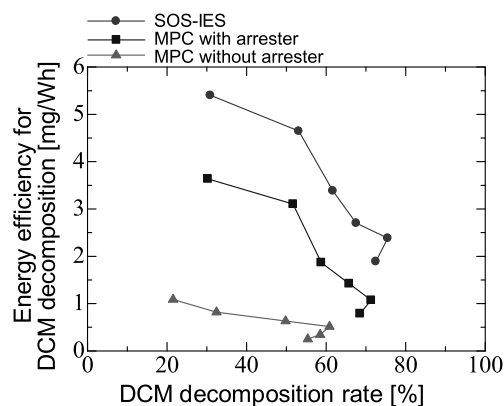


図7 DCM 分解率によるエネルギー効率の変化

Fig.7 Energy efficiency for DCM decomposition as a function of decomposition efficiency.

溶液中の処理対象が減少し, 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²⁷⁾. また, DCM の除去により, DCM 分解率が飽和すると反応対象物がなくなるため, 分解に寄与しないエネルギーの増加によりエネルギー効率は低下する. 図より, 各電源におけるエネルギー効率を比較すると, SOS-IES 型電源, アレスタ接続

時の MPC 型電源, アレスタ未接続時の MPC 型電源の順でエネルギー効率が低いことがわかる。これは、短パルス化により、活性種の生成に寄与しない導電電流などによるエネルギー損失を抑えられたためと考えられる。

4. 検討

溶液温度の増加は、DCM の揮発を促進させる¹⁴⁾。溶液に流れる導電電流による溶液の過熱は、DCM の処理特性に影響を及ぼす可能性がある。図 8 に、放電処理を行った場合の溶液温度の時間変化を示す。図より、放電処理を行わず、バブリングのみの場合では、水温は初期水温である約 22℃で変化がないことがわかる。一方、放電処理を行った場合は処理時間の増加に伴い、試料の温度が上昇している。30分の処理時間で、SOS-IES 型電源の場合は 28℃、アレスタ接続時の MPC 型電源の場合は 33℃、アレスタ未接続時の MPC 型電源の場合は 42℃まで加熱される。また、いずれの電源においても処理時間 15分までは温度に大きな差はないが、15分以降においてパルス幅の長い電源ほど、より温度が上昇することがわかる。

図 9 に、電源を接続せずに、バブリングのみを行った場合の初期水温による DCM 除去率の変化を示す。処理時間は 5分とした。図より、水温の増加により DCM 除去率が増加していることがわかる。水温の上昇により DCM 除去率が増加すると考えられるが、図 5 より、各電源において DCM 除去率に差はない。これは、放電処理をした場合、処理時間 15分以降で電源による水温の差が生じるが、この時点で DCM 除去率が 90%以上と既にほとんどの DCM が除去されていることが要因として考えられる。また、DCM 分解率においても同様に、いずれの電源においても大きな差がないことがわかる。このことから、本実験においては、水温の上昇による DCM の分解におけるエネルギー効率への影響は、ほぼないものと考えられる。

図 10 に、放電処理を行った場合の溶液の導電率およびリアクタへの総投入エネルギーの時間変化を示す。図より、いずれの電源においても、処理時間の増加により導電率および、総投入エネルギーが増加していることがわかる。また、パルス幅の長い電源ほど総投入エネルギーが大きいことがわかる。導電率の増加は、式(5)～(8)に示す反応によって生成された塩化水素から加水分解した水素イオンや塩化物イオンが主な要因である。

図 11 に、各溶液の導電率による 1パルスあたりのリアクタへの投入エネルギーを示す。図より、パルス幅の長い電源ほど投入エネルギーが大きいことがわかる。さ

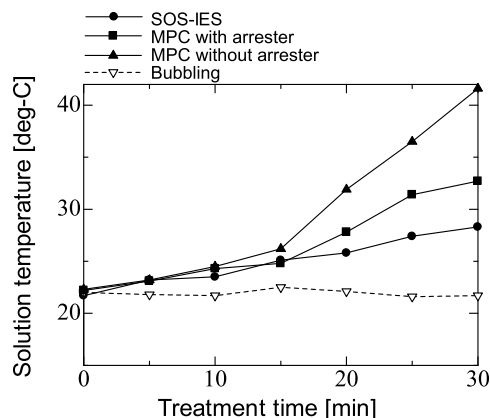


図 8 溶液温度の時間変化

Fig.8 Solution temperature as a function of discharge treatment time.

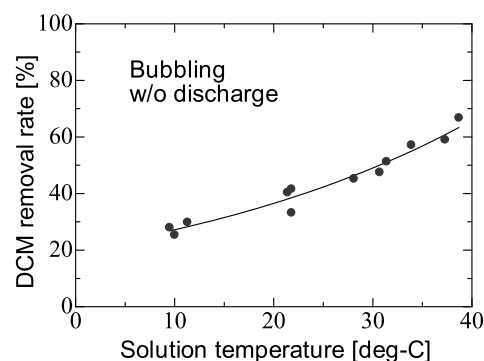


図 9 バブリング時の初期水温による DCM 除去率の変化

Fig.9 DCM removal efficiency as a function of solution temperature without discharge.

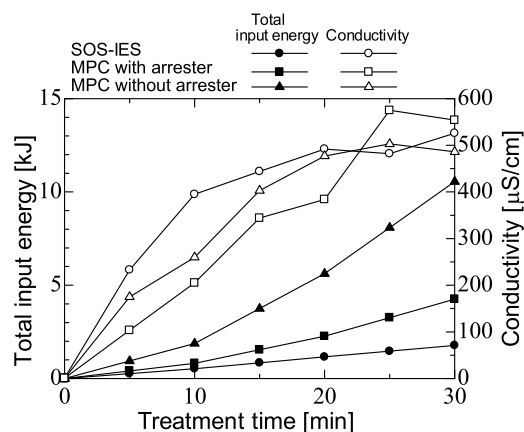


図 10 導電率およびリアクタへの総投入エネルギーの時間変化

Fig.10 Total input energy and conductivity as a function of treatment time.

らに、パルス幅の長い電源ほど導電率の増加による投入エネルギーの増加量が大きく、導電率による影響が大きいことがわかる。そのため、図 8 に示したように、溶液温度が上昇したと考えられる。図 12 に、様々な処理時間における放電電流波形を示す。図より、アレスタ未接続時の MPC 型電源、アレスタ接続時の MPC 型電源に

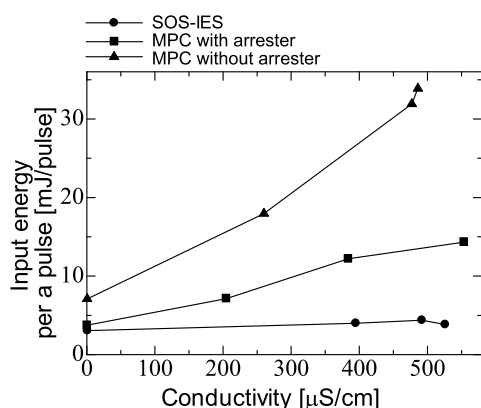


図 11 導電率による 1 パルスあたりのリアクタへの投入エネルギー

Fig.11 Input energy per a pulse as a function of solution conductivity.

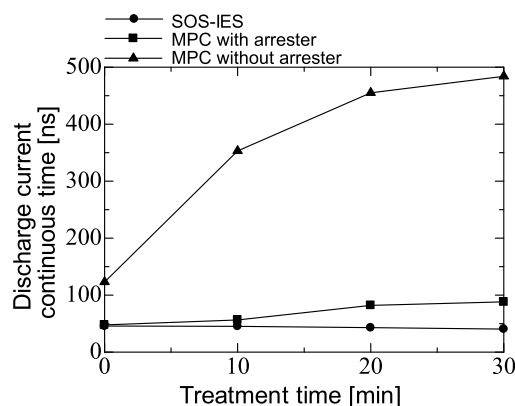
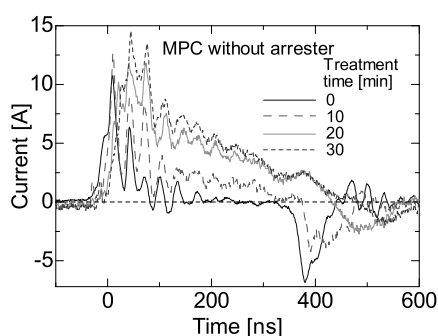
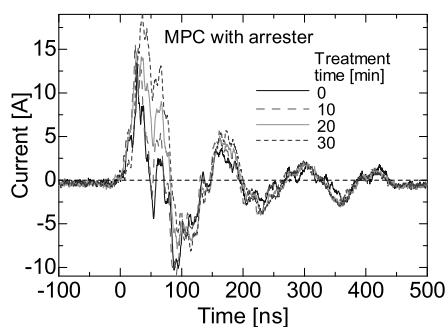


図 13 放電電流持続時間の時間変化

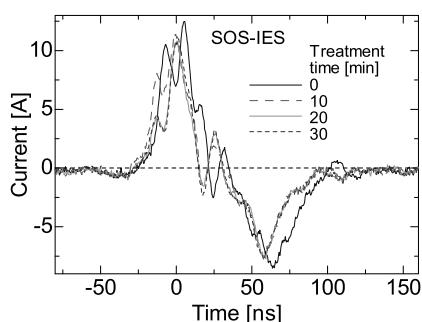
Fig.13 Discharge current continuous time as a function of treatment time.



(a) MPC without arrester



(b) MPC with arrester



(c) SOS-IES

図 12 様々な処理時間における放電電流波形

Fig.12 Waveforms of discharge current for various treatment times.

において、処理時間の増加により放電電流が増加していることがわかる。また、図 13 に放電電流持続時間の時間

変化を示す。図より、処理時間の増加により、放電電流持続時間が増加していることがわかる。これらは、図 10 に示したように、導電率の増加により導電電流が増加したためだと考えられる。水中気泡内放電では、放電は気液界面に到達後、熱化が生じ、放電のインピーダンスが低下する²⁸⁾。そのため、放電電流は、溶液の抵抗成分に大きく依存する²⁰⁾。印加電圧が放電維持電圧を保つ間、放電が維持されるため、パルス幅が長い方がよりエネルギーが投与される²⁹⁾。これらのことから、パルス幅の長い電源ほど、導電率の増加により投与エネルギーが増加し、活性種の生成に寄与しない導電電流が増加するため、図 7 において、パルス幅の短い電源ほどエネルギー効率が高くなったと考えられる。

これらの結果より、水中気泡内放電方式は、ジクロロメタンの処理において最大 80% の分解が可能であり、温度上昇による揮発により除去されるよりも多くの量を分解することが可能であることがわかった。また、揮発性有機化合物の処理において、微生物処理や²⁶⁾、UV/H₂O₂を用いた処理¹⁰⁾などと比べて、pH の調整が必要なく、十分に早く除去だけでなく分解が可能であることが示唆された。

また、水中気泡内放電方式における DCM の分解において放電による溶液の温度上昇により DCM が揮発し、放電との接触機会が減少し、パルス幅が長いほどその影響が大きい。今後は溶液中の DCM 濃度を考慮して検討をする必要がある。

5. まとめ

水中気泡内放電方式による水質浄化の高効率化を目的とし、揮発性有機化合物の分解における、パルス幅の影響を検討した。パルス幅の変化によるジクロロメタンの除去率、分解率は変化しなかった。また、パルス幅を短くすることにより、溶液の温度の加熱を抑制し、ジクロ

ロメタンの分解におけるエネルギー効率が向上されることがわかった。今後は、より短パルスにした際の揮発性有機化合物の分解について検討する必要がある。

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、志田寛様、奥村賢直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ー県境廃棄物投棄サイトー, pp. 41-52, 地域環境再生委員会 (2006)
- 3) 日本環境管理学会: 改定 2 版水道水質基準ガイドブック, 丸善株式会社 (2000) 65
- 4) (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
- 5) D.R.M.M Disk, S.P.P. Ottengraf & A.H.C. van den Oever: The influence of NaCl on the degradation rate of dichloromethane by *Hyphomicrobium* sp. *Biodegradation*, **5** (1994) 129
- 6) R. Galli: Biodegradation of dichloromethane in waste water using a fluidized bed bioreactor. *Appl. Microbiol Biot*, **27** (1987) 206
- 7) C. Fitzsimmons, F. Isami, J. C. whitehead, J. J. Wilman: The Chemistry of Dichloromethane Destruction in Atmospheric-Pressure Gas Streams by a Dielectric Packed-Bed Plasma Reactor. *J. Phys. Chem. A*, **104** (2000) 6032
- 8) N. Sonoyama, K. Ezaki, T. Sakata: Continuous electrochemical decomposition of dichloromethane in aqueous solution using various column electrodes. *Adv. Environ. Res.*, **6** (2001) 1
- 9) A. Kotsinaris, G. Kyriacou, Ch. Lambrou: Electrochemical reduction of dichloromethane to higher hydrocarbons. *J. Appl. Electrochem*, **28** (1998) 613
- 10) 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
- 11) S. Malato Rodríguez, J. Blanco Gálvez, Manuel I. Maldonado Rubio, P. Fernández Ibáñez, W. Gernjak, I. Oller Alberola: Treatment of chlorinated solvents by TiO₂ photocatalysis and photo-Fenton: influence of operating conditions in a solar pilot plant. *Chemosphere*, **58** (2005) 391
- 12) H. Akiyama: Streamer Discharge in Liquides and their Applications. *IEEE Trans. Dielectrics and Electrical Insulation*, **7** (2000) 646
- 13) P. Lukes: Water treatment by pulsed streamer corona discharge, Ph. D. Thesis (2001)
- 14) 飯島崇文, 牧瀬竜太郎, 村田隆昭: 難分解性有害有機物処理への適用を目指す OH ラジカル発生装置, *東芝レビュー*, **61** [8] (2006) 40
- 15) 田中 良, 山本 剛, 笹井 亮, 板谷義紀: マイクロ波非平衡プラズマを用いた難分解性廃液の直接処理. *化学工学論文集*, **36** (2010) 571
- 16) M.A. Malik: Water Purification by Plasmas: Which Reactors are Most Energy Efficient?. *Plasma Chem. Plasma Process*, **30** (2010) 21
- 17) 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
- 18) 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
- 19) 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** (2011) 31
- 20) 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有機染料の脱色におけるパルス幅の影響についての検討. *静電気学会誌*, **36** (2012) 43
- 21) S. Kawano, K. Wada, T. Kakuta, K. Takaki, N. Satta, K. Takahashi: Influence of pulse width on decolorization efficiency of organic dye by discharge inside bubble in water. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **441** (2013)
- 22) 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** (2007) 96
- 23) 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*, **60** (2010) 465
- 24) W. R. Haag and C. C. D. Yao: Rate Constants for Reaction of Hydroxyl Radicals with Several Drinking Water Contaminants. *Environ. Sci. Technol.*, **26** (1992) 1005
- 25) L. Huang, K. Nakajo, S. Ozawa, and H. Matsuda: Decomposition of Dichloromethane in a Wire-in-Tube Pulsed Corona Reactor. *Environ. Sci. Technol.*, **35** (2001) 1276
- 26) 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, (2011) 339-344
- 27) 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, *環境工学論文集*, **47**, (2010) 504
- 28) T. Namihira, D. Wang, S. Katsuki, R. Hackam and H. Akiyama: Propagation velocity of pulsed streamer discharges in atmospheric air. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **31** (2011) 1091
- 29) K. Takahashi, I. Yagi, K. Takaki and N. Satta: Development of Pulsed Discharge inside Bubble in Water. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **39** (2011) 2654