

流水膜へのパルス DBD 放電により生成された 活性酸素 (OH, H₂O₂) の計測

林 浩之* 植木 創大 赤峰 修一 市來 龍大 金澤 誠司
(大分大学)

Measurement of ROS (OH, H₂O₂) produced by pulsed DBD discharge over running water film

Hiroyuki Hayashi*, Soudai Ueki, Shuichi Akamine, Ryuta Ichiki, Seiji Kanazawa

In this study, we investigated for the measurement of oxygen reactive species such as hydroxyl radical (OH radical, •OH) and hydrogen peroxide (H₂O₂) produced by pulsed DBD discharge over running water film. Moreover, we compared the amount of OH by chemical probe method with that estimated from the H₂O₂.

キーワード : OH ラジカル、過酸化水素、誘電体バリア放電、化学プローブ法、水処理
(keywords : OH radical, Hydrogen peroxide, DBD, Chemical probe method, Waste water treatment)

1. はじめに

近年、地球温暖化や大気汚染、水質汚濁などの環境問題が世界規模で深刻化してきている。難分解性の有機化合物であるダイオキシン類や農薬、抗生物質などの医薬品は、一般的な微生物処理や化学的処理といった下水処理施設では処理が困難であり、塩素やオゾンでも分解できない。これらの問題に対応できるものとして、塩素やオゾンよりも強い酸化力を有するヒドロキシルラジカル (OH ラジカル) がある。そこで、これらを効率良く発生させることができる大気圧ストリーマ放電を用いた水処理が近年注目されている。

水を介して放電を発生させる方法には、水面下に配置された電極から水中放電ストリーマ放電を発生させる方法 [1][2]、気泡内部で放電を起こす方法 [3][4]、水面上での放電 [5]、水中放電と空气中放電の重畳放電 [6] などの方法がある。放電により生成された OH ラジカルはその反応性の高さの反面、通常的环境下では長時間存在することが出来ず生成後速やかに消滅する。そのため、液中での OH ラジカルの検出に利用できる方法は限られている。筆者らはこれまで水を介した放電における OH ラジカルの計測を行ってきた [7][8]。針対球の電極を用いた水中放電では生成した OH ラジカルは水中へと拡散するが、浸透できる距離は OH ラジカルが短命なためにわずかである。そこで我々は水処理への応用、処理効率の向上を目的とし流水膜への DBD 放電を利用したリアクタを開発した [9]。本研究では化学プローブ

法を用いてこのリアクタにより生成された OH ラジカルの量を計測した [10]。さらに OH ラジカルは再結合して過酸化水素 (H₂O₂) を生成するため、化学プローブ法による OH ラジカルの推定量を H₂O₂ の濃度から算出した量と比較して検討も行った。

2. 実験装置および方法

〈2・1〉 実験装置 図 1 にパルス DBD 放電を発生させる円筒状リアクタの概略図を示す。リアクタは石英ガラス管(外径 17.5 mm, 内径 14.5 mm, 長さ 300 mm)の両端をアクリル円筒(外径 88 mm, 内径 82 mm, 深さ 70 mm)に連結したものであり、パルス高電圧電極を石英ガラス管内部のネジ棒(M4, ステンレス製)に接続し、接地電極を外部のガラス管に密着巻したメッシュ電極(30mesh, 長さ 200, ステンレス製)に接続した。リアクタ内を測定溶液(220 mL)で満たし、電源には磁気パルスパワー電源(末松電子製作所, MPC3010-50SP)を使用し、印加電圧を 24 kV, パルス幅を 100 ns, 繰り返しパルス周波数を 100 pps とした。水は上部のアクリル製の容器に供給し、ガラス管の内壁面を流水膜状に落水し放電処理される。その後、下部のアクリル製の容器に溜まった処理溶液は、ポンプにより再び 600 mL/min の流量で再循環する。放電のギャップ長は 5 mm である。また、必要に応じて導入ガス(アルゴン, 窒素等)を 2 L/min の流量でリアクタ下部より供給した。

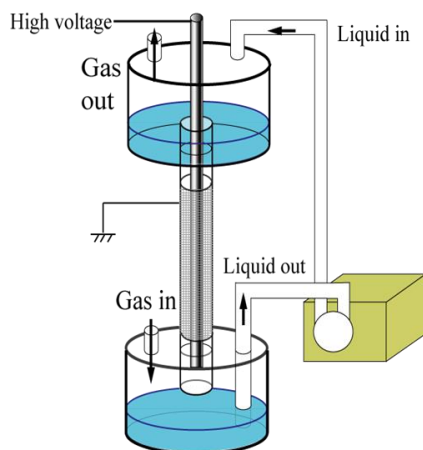


Figure 1. Experimental setup.

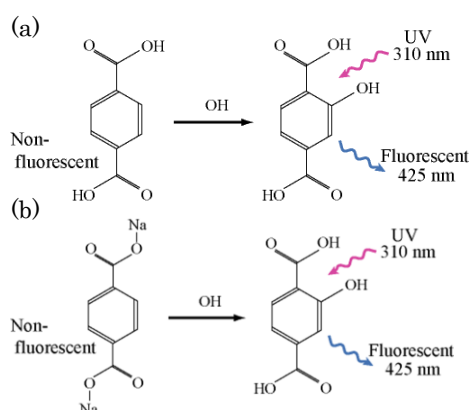


Fig.2 Mechanism of the formation of HTA from (a) TA and (b) NaTA.

(2・2) 化学プローブ法 化学プローブ法とは液中の蛍光試薬をラジカルと反応させ、生成した物質に励起光を照射し得られた蛍光を測定し、間接的に OH ラジカルを検出する手法である。今回、試薬には他の活性酸素(O₂⁻, HO₂, H₂O₂等)に反応しないテレフタル酸二ナトリウム (NaTA) を用いた。通常、粉末状のテレフタル酸 (TA) は溶かす際に水酸化ナトリウム (NaOH) を加えアルカリ性にする必要があり、導電率の変化に大きな影響を及ぼす。しかし、NaTA は中性であっても高い可溶性を示すため、導電率の変化が放電に大きな影響を及ぼすパルス放電システムにおいて適している [11]。この試薬による OH ラジカル検出原理を図 2 に示す。NaTA 溶液中では OH ラジカルはテレフタル酸 (TA) と水酸化反応することにより 2-ヒドロキシテレフタル酸 (HTA) が生成する。生成した HTA に波長 310 nm の励起光を入射すると波長 425 nm の蛍光を発する。図 3 に示すように実験では放電時間の経過に伴い UV LED 光源 (UVIX, λ=310 nm, FWHM = 10 nm, power = 400 μW) による励起光を照射し、90°の位置にある簡易分光器 (Ocean Optics, USB2000) を用いて蛍光強度の測定を行った。定量化には HTA の標準物質を用いて検量線を作成し、それとの比較で絶対量を推定した。この時の NaTA 溶液の濃度は 2 mM, 導電率は 340 μS/cm, pH は 6.2 であった。

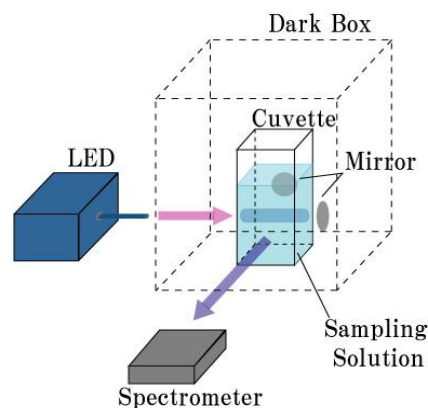
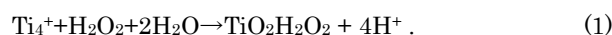


Fig.3 OH radical measurement setup.

(2・2) 硫酸チタン比色法 円筒状リアクタに生成した過酸化水素の分析は硫酸チタン比色法を用いた[12]。これは、次式に示すような過酸化水素と硫酸チタンの錯体形成反応である。



過酸化水素と硫酸チタンの反応によって生成されたペルオキシチタン錯体は黄色～橙色であり、波長 410 nm の吸光度を分光光度計 (ASONE, ASV11D) で測定した。また過酸化水素は OH ラジカルの再結合によって生成する[13]。



この反応は液中における過酸化水素生成の主要な反応であるので、得られた過酸化水素の濃度より OH ラジカルの推定量を算出できると考えている。溶液の導電率は塩化カリウム (KCl) を用いて NaTA 溶液とほぼ同じになるように調節した。この時の KCl 溶液の導電率は 350 μS/cm, pH は 6.4 であった。

3. 実験結果および考察

(3・1) 放電基礎特性 磁気パルス圧縮型パルスパワー電源を用いて円筒状リアクタで放電させたときの代表的な電圧電流波形を図 4 に示す。印加電圧は 24kV, パルス電圧のパルス幅は 100ns (半値幅), 周波数は 100pps である。電流の最大値は 100A であり、放電 1 回あたりの消費エネルギーは約 84mJ であった。

図 5 にリアクタの側面からデジタルカメラ (Nikon, D90) で撮影した放電写真 (露光時間:10s) を示す。暗室下での肉眼による観測に近い状況を示しており、リアクタ全体に放電が発生していることが確認できる。石英管の内壁には水膜状にして流量 0.5L/min で水道水を循環させている。水膜の流れが不均一になると放電の発生も不安定となり、水膜の均一性が放電の安定性には重要となっている。実際、水の供給を止めると通常のバリア放電となるが、石英管中心にあるネジ棒電極と石英管内壁までの距離が約 5mm であり、通常のバリア放電での 1mm 程度のギャップ長におけるバリア放電と比較すると電極長方向に放電のバラツキが見られた。

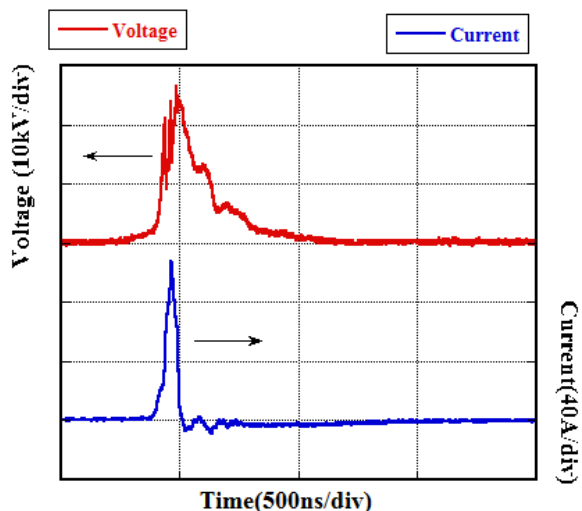


Fig.4 Typical waveforms of the applied voltage and discharge current ($V=24$ kV).

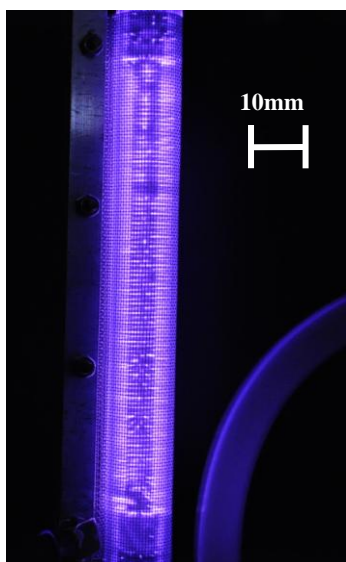
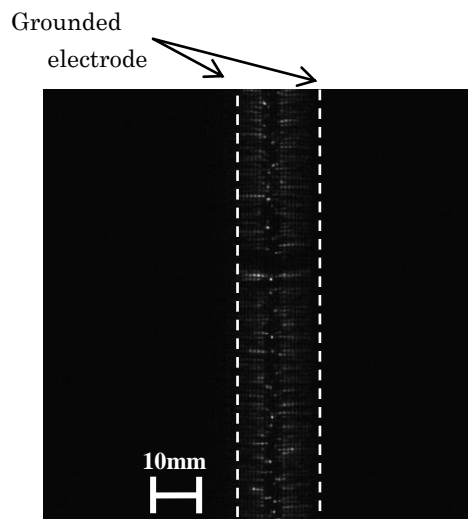
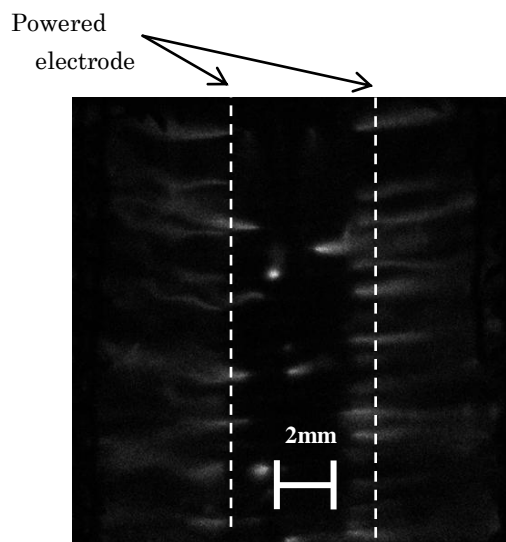


Fig.5 Discharge image captured by the digital camera.
Tap water flow rate : 0.5 L/min. Exposure time: 10 s.

次に ICCD カメラ(Andor,i-star)で撮影した放電写真を図 6 に示す。(a)はリアクタ全体を撮影したが、放電は分岐せずに石英管内壁に直線上に進展していることが確認できる。(b)は、石英管の外部に巻きつけているメッシュ電極の中央部を観察するために約 $15\text{mm} \times 20\text{mm}$ で切り取り、内部の様子を拡大撮影したものである。ストリーマの直径は約 $0.2\sim 0.5\text{mm}$ であり、水膜に近づくほど太くなっている。



(a)



(b)

Fig. 6 Single shot discharge image captured by the ICCD camera.

Tap water flow rate : 0.5 L/min., Air flow rate : 1L/min, applied voltage: 24 kV

(a)Gate time: 2 μs , (b)Gate time: 100 ns

〈3・2〉 OH ラジカル生成特性 OH ラジカル生成量を調べるための実験として、濃度 2 mM の NaTA 溶液 220 mL を図 1 に示したリアクタに入れ、ポンプ流量 600 ml/min で循環した。放電開始から任意の時間にリアクタから放電処理した溶液をサンプリングし、キュベットに入れ LED を照射し蛍光観測を行った。その時の結果を図 7 に示す。HTA からの蛍光(中心波長 425 nm)を観測することができる。放電初期段階ではほとんど蛍光を発していないが、時間経過とともに蛍光が強くなることが確認できた。さらに HTA の標準溶液より作成した校正曲線を用いることで OH ラジカル生成量を算出した。

Table1. Concentration of O₃ in pulsed DBD discharge

Introduced Gases	Air	N ₂	N ₂ (high purity)	Ar
Without running water [ppm]	177	0.43	0.10	0.010
With running water [ppm]	128	73	84	127

Gas flow rate : 2 L/min high purity N₂ : 99.9995 %, O₂ < 0.5 ppm

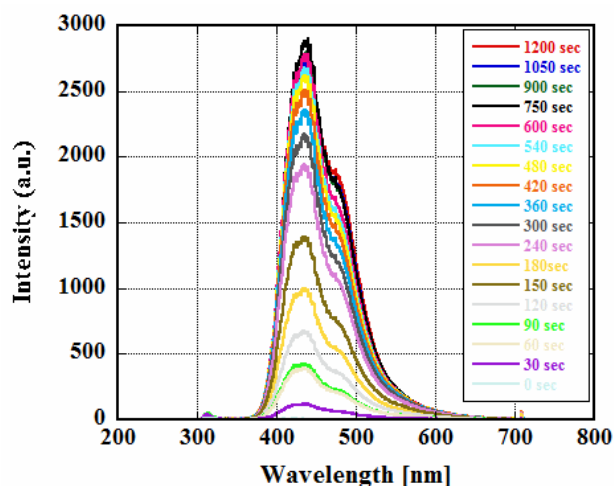


Fig. 7 Fluorescence spectra of aqueous NaTA solutions exposed to the discharge. (V=24 kV, 100 pps).

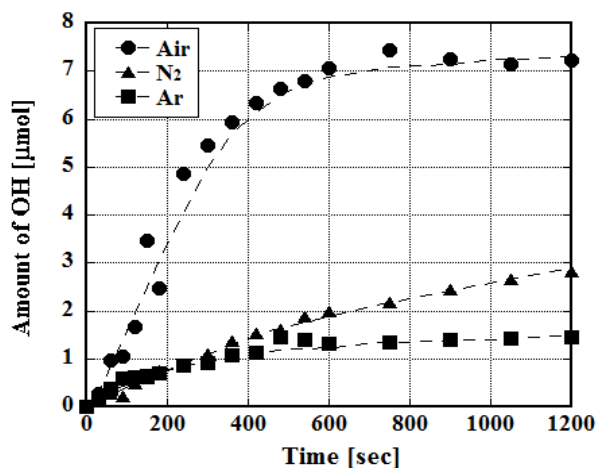
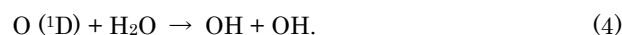


Fig. 8 Formation of OH radicals in aqueous NaTA solutions as a function of treatment time (V=24 kV, 100 pps).

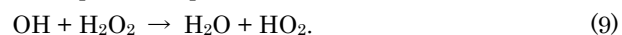
この場合、発生した OH ラジカルが TA, NaTA にトラッピングされる確率を 35 % と設定した[14]。このとき、大気圧中あるいは導入ガス(窒素, アルゴン)雰囲気における OH ラジカル生成量を示すグラフを図 8 に示す。放電開始から約 400 秒までは OH ラジカルの生成量は時間に伴い増加した。

その後、OH ラジカル生成量は飽和状態に至った。この原因の一つとして考えられるのは放電時間の経過に伴う過酸化水素の増加による反応である。

一般に OH ラジカルの生成には主に次の反応が考えられる。



その後、生成された OH ラジカルは再結合反応により水や過酸化水素を形成し、溶液中に存在するプローブや過酸化水素等と反応し消費される。



このように放電時間の経過に伴う過酸化水素の増加は図 8 に見られる OH ラジカル生成量の飽和の原因の一つとして考えられる。さらに HTA の増加時に、放電により生成した HTA の分解も考えられる。

また導入ガスによって OH ラジカル生成量に変化が現れた。今回、実験に用いた放電リアクタは気液界面下の誘電体バリア放電であるので、放電雰囲気中には低濃度のオゾンが存在し、それらオズンの影響は無視できないと考えられる。Table1 に今回実験に用いた流水膜への DBD 放電により生成されたオゾン濃度を示す。導入ガス(アルゴン, 窒素, 高純度窒素等)はそれぞれ 2 L/min の流量でリアクタ下部より供給された。オゾン濃度は乾燥空気, 窒素, 高純度窒素, アルゴンの順に高いことが分かった。また流水膜があるとき、流水膜がないときではオゾン生成量に大きな差が現れることがわかった。乾燥空気を 2L/min の流量でリアクタに供給し、24 kV のパルス電圧を 100 pps のパルス周波数で印加したときのオゾン濃度は 177 ppm であった。同じ条件下で流水するとオゾン濃度は 128 ppm まで減少した。これは水がある条件下でのオゾン生成の低下によるものであるが、それ以外にも生成されたオゾンが流水することにより水に溶解していることも考えられる。この場合、オゾン干渉により OH ラジカル生成量は高く見積もられる。

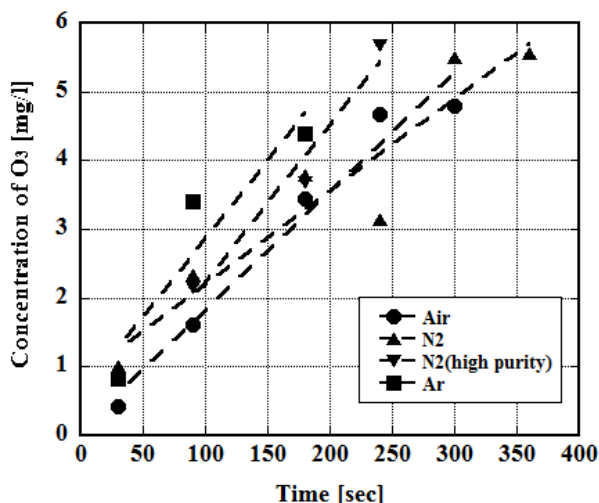


Fig.9 Dissolved ozone concentration.

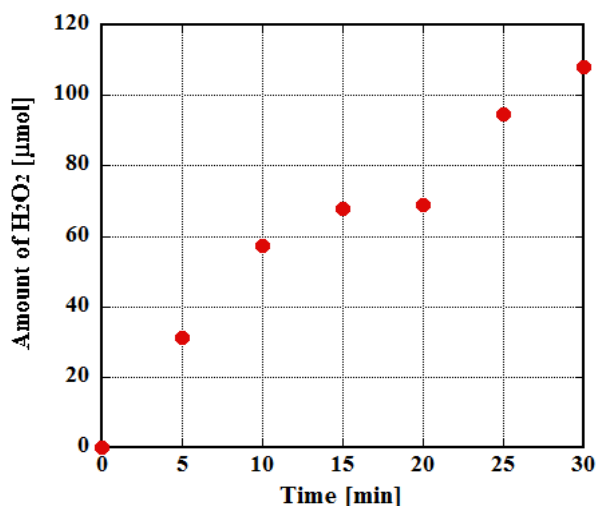


Fig.10. The concentration of H₂O₂.

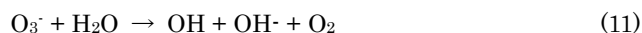
ここでオゾン干渉とは、OH ラジカルを検出のために照射した紫外線(波長 310 nm, 光子エネルギー $h\nu = 4 \text{ eV}$)によりオゾンが解離して次のように励起状態酸素原子が生成される。



さらに $\text{O}(^1\text{D})$ と H_2O から(4)の反応により OH ラジカルが新たに生成される。オゾン干渉により生成された OH ラジカルは溶液中の TA や NaTA と反応し、HTA となって蛍光を発生する要因となる。

しかし、Table1 により流水した条件下ではすべてのガスにおいてオゾンが生成されることがわかった。したがって、流水した条件下では水分子から解離した酸素原子によるオゾン生成が支配的であるのではないかと考えられる。図 9 に円筒状リアクタにおいて液中に溶存したオゾン濃度を示す。溶存オゾン濃度の測定にはパックテスト(酵素を用いた 4-アミノアンチピリン比色法)を用いた。どのガスを用いた場合でも溶存したオゾン濃度にあまり変化見られないことがわかった。さらに最近の報告によると放電から離れたところでの OH ラジカルの生成には、次のオゾナイド(O_3)によることが

指摘されている[15]。



オゾナイドは、オゾンに電子付着することや O_2 と O_3 の反応で生成され、その寿命は数秒もあるとされている。したがって、このようなオゾン経由のいくつかの反応や本来の OH 生成反応が気液界面に複雑に作用しているものと考えられる。

〈3・3〉 過酸化水素生成特性 図 10 に円筒状リアクタに生成された過酸化水素の濃度を示す。過酸化水素は硫酸チタン比色法を用いて測定した。放電処理時間にもない過酸化水素濃度は増加していることが分かる。先ほど述べたように過酸化水素は主に OH ラジカル同士の再結合により生成されると考えられるので、化学プローブ法による OH ラジカル推定量を過酸化水素量の濃度から算出した量と比較した。図に示すように化学プローブによる OH ラジカル濃度は、20 分の放電処理で $7.2 \mu\text{mol}$ であった。一方、過酸化水素濃度は 20 分の放電処理で $69 \mu\text{mol}$ であり、OH ラジカル量に換算すると $138 \mu\text{mol}$ である。したがって、過酸化水素の測定値から算出した OH の量は化学プローブ法によって得られた OH の推定量の約 19 倍であった。この 2 つの方法による OH ラジカル生成量の違いに考えられる理由としては、テレフタル酸が OH ラジカルをトラップする確率を 35 %としていること、さらに過酸化水素生成には OH ラジカルの再結合以外にも多くの反応が関与していることが考えられる。

4. まとめ

今回、水処理への応用を目的としたリアクタを試作し、その流水膜へのパルス DBD 放電により生成された OH ラジカルの量および過酸化水素の量を測定した。導入したガスによって OH ラジカル生成量に変化が現れることがわかった。この結果の一つの要因として考えられるのはオゾン干渉であったが、すべてのガス条件下において溶存したオゾン濃度にほとんど差はないことがわかった。またオゾンは気相中でオゾナイドになると長寿命由来の反応による OH ラジカルの生成も考えられる。気液界面での放電による OH ラジカル生成には、水分子の解離から生成されたオゾンによる反応も寄与していると考えられる。

また過酸化水素の測定値から算出した OH の量は化学プローブ法によって得られた OH の推定量の約 19 倍であることがわかった。この原因についても調査中であるが、試薬の OH ラジカルのトラップ率を 35 %と設定していること、さらに過酸化水素生成には OH ラジカルの再結合以外にも多くの反応が関与していることが考えられる。

文 献

- (1) M.A. Malik, A. Ghaffar, and S. A. Malik : "Water purification by electrical discharges " , Plasma Sources Sci. Technol., Vol.10, pp.82-91 (2001)
- (2) M. Sato, T. Ohgiyama, and J. S. Clements "Formation of Chemical

- Species and Their Effects on Microorganisms Using a Pulsed High-Voltage Discharge in Water”,IEEE Trans.Ind. Appl., Vol.32, No.1,pp.106-112(1996)
- (3) T. Miichi, N. Hayashi, S. Satoh, and C. Yamabe:”Generation of Radicals using Discharge inside Bubbles in Water for Water Treatment” Ozone-Sci.Eng., Vol.24, pp.471-477(2002)
- (4) M. Kurahashi, S. Katsura, and A. Mizuno :”Radical formation due to discharge inside bubble in liquid”, J. Electrostat, Vol. 42, pp.93-105(1997)
- (5) N. Sano, D. Yamamoto, T. Kanki, and A. Toyoda :”Decomposition of Phenol in Water by Cylindrical Wetted-Wall Reactor Using Direct Contact of Gas Corona Discharge” Ind. Eng. Chem. Res., Vol.42, No.22,pp.5423-5428(2003)
- (6) F. Holzer and B. R. Locke”Multistage Gas-Liquid Electrical Discharge Column Reactor For Advanced Oxidation Processes”Ind.Eng. Chem. Res., Vol.47, No.7,pp.2203-2212(2008)
- (7) 金澤誠司, 平尾迪彦, 赤峰修一, 市來龍大, 大久保利一, M. Kocik, J.Mizeraczyk: “水面上放電で生成された OH ラジカルの LIF 法による検出” 静電気学会誌, Vol.34, No.1, pp14-18(2010)
- (8) S.Kanazawa, H. Kawano, S. Watanabe, T. Furuki, S.Akamine, R.Ichiki, T.Ohokubo, M.Kocik and J.Mizeraczyk: “Observation of OH radicals produced by pulsed discharges on the surface of a liquid”, Plasma Sources Sci., Technol., Vol.20, 034010 (8pp) (2011)
- (9) 金澤誠司, 大川友和, 林浩之, 赤峰修一, 市來龍大 : “円筒状リアクタによる気液界面放電プラズマの OH ラジカル生成特性” 平成 25 年度電気学会・材料・共通部門大会, 13-B-p-5, pp.74-79(2013).
- (10) S.Kanazawa, T.Furuki, T.Nakaji, S. Akamine, and R.Ichiki: “Application of chemical dosimetry to hydroxyl radical measurement during underwater discharge”, J.Phy: Conf.Ser., Vol.418, 012102(2013)
- (11) M.Sahni and B.R.Locke: “Quantification of Hydroxyl Radicals Produced in Aqueous Phase Pulsed Electrical Discharge Reactors”, Ind. Eng. Chem. Res., Vol.45, No.17, ppp.5819-5825(2006)
- (12) G. M. Eisenberg: “Colorimetric Determination of Hydrogen Peroxide”,Ind. Eng. Chem., Vol.15, No.5, pp327-328 (1943).
- (13) B.R. Locke and Kai-Yuan Shih: “Review of the methods to form hydrogen peroxide in electrical discharge plasma with liquid water”, Plasma Sources Sci. Technol., Vol.20, 034006 (15pp) (2011).
- (14) X.Fang, G.Mark and C. von Sonntag: “OH radical formation by ultrasound in aqueous solutions Part I:the chemistry underlying the terephthalate dosimeter” , Ultrasonics Sonochemistry., Vol.3, pp.57-63(1996)
- (15) S.Reed Plimpton, Mark Golkowski, Deborah G. Mitchell, Chad Austin, Sandra S.Eaton, Gareth R. Eaton, Czeslaw Golkowski, Martin Voskuil: “Remote delivery of Hydroxyl radicals via secondary chemistry of a nonthermal plasma effluent”, Biotechnology and Bioengineering, Vol. 110, No.7, pp.1936-1944, (2013).