

# 界面活性剤添加時における水中プラズマ源の特性の検討

後藤 弘輝<sup>a)</sup>・西村 豪志<sup>a)</sup>・土田 潤一郎<sup>a)</sup>・迫田 達也<sup>b)</sup>

## Investigation of Characterization of Underwater Plasma with Surfactant

Hiroki GOTO, Takeshi NISHIMURA, Junichiro TSUCHIDA, Tatsuya SAKODA,

### Abstract

Advanced oxidation process (AOP) with hydroxyl radicals (OH) is considered to be useful for water purification through oxidation; therefore, we proposed an underwater plasma source with a porous glass membrane which functioned in bubble supply and the formation of micro-discharges. We also examined the effect of surfactant Yasaikirei and LAS (Linear Alkylbenzene Sulfonate) on underwater plasma. Additionally, we investigated the decomposition characteristics of LAS by underwater plasma source. Next, we examined whether *B. subtilis* spores could be sterilized by the underwater plasma source with surfactant Yasaikirei and LAS. It was found that the existence of Yasaikirei made the sterilization effect higher and that *B. subtilis* spores could be effectively sterilized. However, a surfactant containing a benzene such as LAS contributed only to decomposition, not to sterilization.

**Keywords:** Ozone, OH radical, Plasma, Surfactant

### 1. はじめに

現在、我国の排水処理場では、主に標準活性汚泥法と呼ばれる処理方法が採用されており、ごみや砂を取り除く作業、活性汚泥による有機物の分解、塩素による細菌類やウイルス等の消毒が行われている。そのなかでも、高濃度の有機物が混入した排水の処理は活性汚泥の機能障害を誘起することが知られており、処理に比較的長時間を必要とすることが問題となっている<sup>(1)</sup>。近年、このような有機化合物を含む一般排水や生活排水の処理法として、生物的な処理法以外に物理・化学的な処理法として O<sub>3</sub> (酸化電位 2.07 V) よりも高い酸化電位を持つ OH ラジカル (以下 OH: 酸化電位 2.81 V) を有効利用した促進酸化処理法 (Advanced Oxidation Processes: AOP's) が注目されている。AOP's は、何らかの方法で発生させたラジカル種により対象物質を酸化、分解、除去するといったものが主であり、オゾン酸化、過酸化水素、過酸化水素-紫外線照射、またはこれらの組み合わせなどの方法が検討されている。特に、工業廃水に含まれるジオキサン、ダイオキシン類、クロロフェノール類、エチレングリコール、農薬・医薬品といった難分解性有機物質の分解が可能である。これらに対して、著者等は、多孔質膜を誘電体兼気泡生成素子として用いた水中プラズマ装置を提案している<sup>(2)(3)</sup>。本研究提案の手法では、水中にパルスパワー等の特殊電源を用いて高電界の形成によるアーク放電を用いる手法と異なり、水中で誘電

体バリア放電を形成しているため液相及びリアクタの冷却装置は不要である。さらに、原料ガスに酸素を用いた場合、OH ラジカルに加えて O<sub>3</sub> や O ラジカルが生成される。前述したように、活性汚泥の負担軽減が切望されており、高効率な水処理技術の確立が求められている。実際の排水には、有機物や細菌類、ウイルスなども含まれているため、同一処理空間において有機物の分解と細菌等の不活化を目指し、標準活性汚泥法と併用して利用することで活性汚泥法にかかる負担の軽減と塩素による残留物質の削減を図る。この時、オゾンを含む気相空間が水中を上昇することにより、処理溶液との接触面積を大きくできる条件下で不活化処理を行うことの有用性を既に示している<sup>(4)</sup>。一方で、処理溶液の多孔質膜近傍が OH ラジカルの生成箇所であり反応域となるため、半減期の短さゆえに局所的な処理に留まり、処理に与える影響がそれほど大きくないことが確認されている。

また、処理溶液に界面活性剤を添加することで、界面活性剤の持つ作用により処理能力が変化すると予想される。界面活性剤は表面自由エネルギーを低下させることから気泡同士の結合を抑制し、気泡の安定剤として機能することが知られている<sup>(5)</sup>。水中プラズマ装置は、処理溶液の多孔質膜近傍が OH ラジカルの生成箇所であり反応域となるため、界面活性剤が気泡の安定剤として機能することにより、OH ラジカルの生成量増加を促すことが予想される。

本研究では、実際の排水を想定し、処理溶液に界面活性剤が混入した場合の水中プラズマ源の基礎特性と殺菌・分

a) 工学専攻エネルギー系コース大学院生

b) 電気電子工学科教授

解特性を検討した結果について述べる。

## 2. 界面活性剤添加時の水中プラズマ源の基礎特性

### 2.1 実験装置

図1に水中プラズマ源の装置構成を示す。実験装置は、反応容器、電力測定用コンデンサ、制限抵抗、高電圧電源から成る。高電圧電源（ハイデン研究所、PHF-2K）は、半値全幅  $3.2 \mu\text{s}$  の正負パルスを繰り返し周波数  $6 \text{ kHz}$  で出力可能である。多孔質ガラス膜を介して液相側で気泡を生成し、そこで高電圧電極に電圧を印加することで気泡の気液界面で放電を生成して  $\text{O}_3$  や  $\text{OH}$  ラジカル等の活性種を生成する。また、液相側から排出される排オゾン、オゾンモニター（EBARA, EG-2001）を用いて測定した。本研究では界面活性剤として、ライオンハイジーン株式会社のMB 野菜キレイ A(以下、野菜キレイと表記)と和光純薬の直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム(以下、LAS と表記)を使用した。

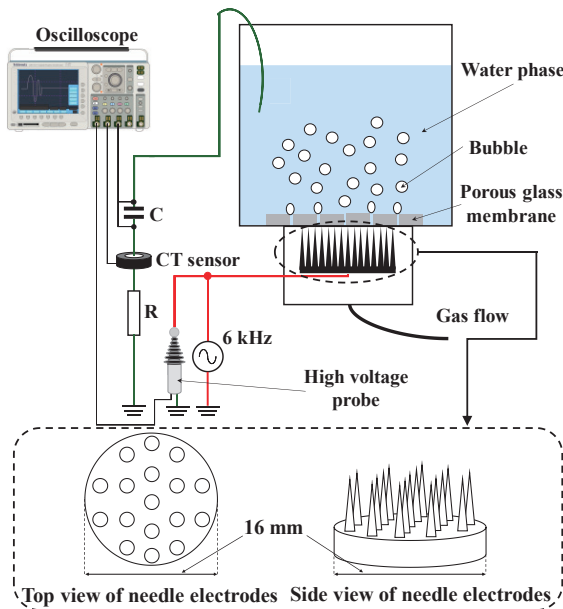


図1 水中プラズマ源の装置構成

### 2.2 界面活性剤添加時における気泡の直径と上昇速度の変化

#### 2.2.1 実験方法

液相側多孔質膜表面に生じる気泡を反応容器の側面より高速度カメラで撮影した。 $\text{O}_2$  の供給圧力は  $136 \text{ kPa}$  とし、界面活性剤無添加・野菜キレイ・LAS 添加の3通りで行なった。各条件において、生成された気泡から結合しない個体を任意に20個選択し、気泡径と上昇速度を測定した。上昇速度は、気泡が液相を通過し終わるまでの気泡の水中での滞在時間と処理溶液の水深  $34 \text{ mm}$  から求めた。野菜キレイを添加する場合は、滅菌水  $300 \text{ ml}$  に  $450 \mu\text{l}$  を添加し、LAS 添加時は、 $5 \text{ mg/L}$  とした。

#### 2.2.2 実験結果

図2に界面活性剤の添加による気泡径と上昇速度の変化を示している。また、表1に算出した各条件における気泡径と上昇速度の平均を示す。同表より、気泡径は、界面

活性剤無添加に比べて野菜キレイ添加時は  $54 \%$  となり、LAS 添加時は  $64 \%$  縮小されてされることが分かった。また、反応容器内に滞在する時間が野菜キレイの場合は  $1.21$  倍、LAS の場合は  $1.19$  倍増加する。従って界面活性剤は、気泡の安定剤として機能することが示唆された。反応容器に送り込まれる放電生成用ガスの流量は界面活性剤の有無によらず一定であるため、界面活性剤の添加により、気泡径の縮小と同時に気液界面も増加していることが分かった。以上のことから、処理溶液と気液界面の接触確率が増加することが示唆された。

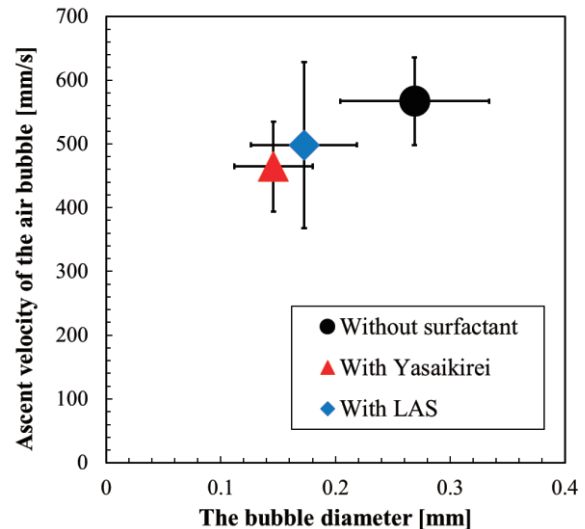


図2 界面活性剤添加時における気泡径と上昇速度の変化

表1 気泡径と上昇速度の平均

	無添加	野菜キレイ	LAS
気泡径の平均	2.69 mm	1.46 mm	1.73 mm
上昇速度の平均	567 mm/s	465 mm/s	498 mm/s

### 2.3 気泡内放電の観測

#### 2.3.1 実験方法

本実験では、水槽に水中プラズマ源を配し、多孔質膜から押し出される気泡が膜上の放電の観測を妨げないように、反応容器を傾けて行った。放電生成ガスは  $\text{O}_2$  よりも放電を視認しやすい  $\text{Ar}$  とした。界面活性剤を添加しない場合は、被処理水には導電率  $16.8 \text{ mS/m}$  の滅菌水 221 を使用し、 $V_{p-p} = 9.4 \text{ kV}$  を印加した。 $\text{Ar}$  の供給圧力は、多孔質膜上で気泡結合が比較的確認されにくい  $132 \text{ kPa}$  とした。野菜キレイを添加して水中プラズマを生成する場合は、導電率  $15.2 \text{ mS/m}$  の滅菌水 221 に界面活性剤を  $30 \text{ ml}$  添加した状態で  $V_{p-p} = 8.0 \text{ kV}$  を印加し、 $\text{Ar}$  の供給圧力は  $136 \text{ kPa}$  とした。LAS を添加して水中プラズマを生成する場合は、導電率  $17.2 \text{ mS/m}$  の滅菌水に  $5 \text{ mg/L}$  添加した状態で  $V_{p-p} = 7.0 \text{ kV}$  を印加し、 $\text{Ar}$  の供給圧力は  $136 \text{ kPa}$  とした。

### 2.3.2 実験結果

図3に観測された気泡内放電の様子を示す。図中の○印は、界面活性剤無添加、野菜キレイ・LAS添加の場合における代表的な気泡の状態を示している。同図より、野菜キレイ・LASを添加時は、気泡同士の結合が抑制されるために2.2項で示したように無添加時に比べて小さな気泡が生成されていることがわかる。また、界面活性剤の有無に関係なく、個々の小さな気泡において放電を観測することが可能である。従って、野菜キレイ・LASの添加により小さな気泡及び気泡数を増加させることで、気液界面で起こる放電と液相との接触面積が増加する。すなわち、界面活性剤を添加した水中プラズマでは、活性種が増加することから、同一処理空間における有機物の分解と細菌等の不活化の処理能力の向上が見込まれる。

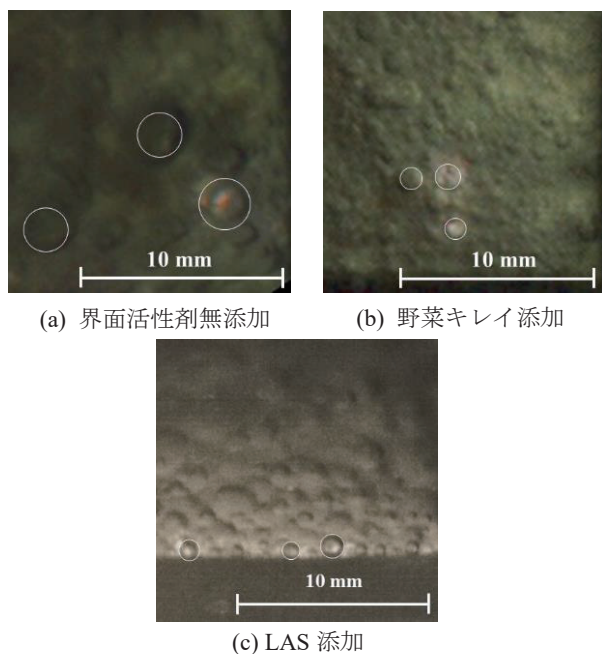


図3 気泡内放電の様子

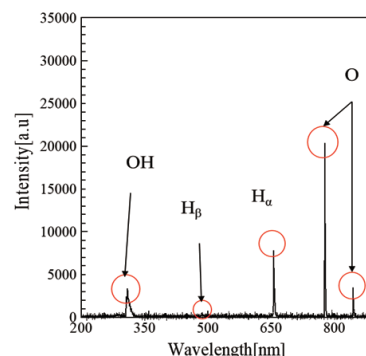
### 2.4 OH ラジカルの検出

#### 2.4.1 実験方法

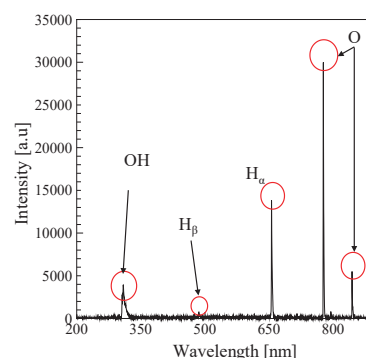
本実験では、反応容器の側面からファイバー分光器 (Ocean Optics, USB-4000) を用いて発光スペクトルの観測し、OH ラジカルの検出を行った。界面活性剤無添加、野菜キレイ、LAS 添加時の3通りで行い、野菜キレイを添加する場合は、滅菌水 300 ml に 450  $\mu$ l を添加し、LAS は、5 mg/L 添加した。各条件において露光時間を 5 s とした。印加電圧は  $V_{p-p}=7$  kV とし、放電生成ガスは  $O_2$  ガスを用い、ガス供給圧力は 136 kPa に設定した。

#### 2.4.2 実験結果

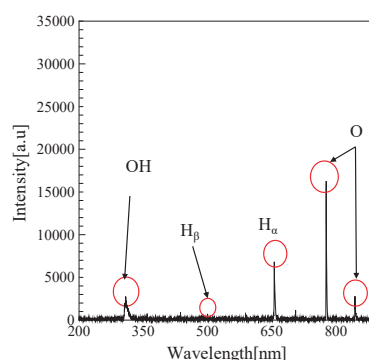
図4に各条件における観測された発光スペクトルを示す。同図より、界面活性剤の有無に関係なく、309 nm 付近に OH ラジカルの発光スペクトル ( $A^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$ )、O(777.4 nm, 844.6 nm),  $H_\alpha$ (656.3 nm),  $H_\beta$ (486.1 nm) が観測された。従って本装置において、O ラジカルと OH ラジカルの生成が可能であることが確認された。



(a)界面活性剤無添加



(b)野菜キレイ添加



(c) LAS 添加

図4 各条件における観測された発光スペクトル

### 3. 界面活性剤添加時における水中プラズマ源の分解・殺菌特性

#### 3.1 水中プラズマ源を用いた LAS の分解試験

##### 3.1.1 実験方法

本実験に用いる実験装置は、図5に示す。処理溶液は、LAS の濃度 5 mg/L の水道水を使用した。気泡生成ガスは  $O_2$ 、供給圧力は 136 kPa とした。オゾン濃度は、処理溶液中を通過した排オゾンをおゾンモニタにて測定し、50 ppm になるように印加電圧を調整して行った。処理時間は 0~120 min とし、10 min 毎に各 2 mL をサンプル管に採取した。採取したサンプル管を LC-MS(高速液体クロマトグラフィー)を用いて分析を行った。LAS 濃度 0, 3, 5 mg/L で検量線を作成し、ピーク高さ法により作成した検量線を用いて LAS 濃度の定量化を行った。また、LAS はアルキル基の炭素数が 10~14 の混合物であり、測定対象とした LAS は、表2のように対応している。

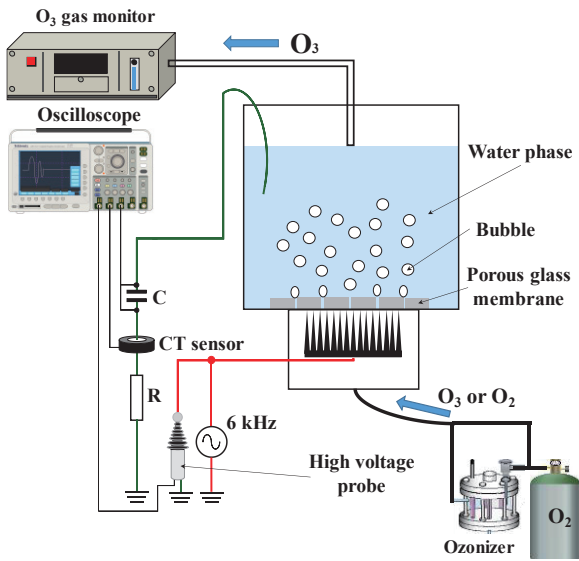


図5 LASの分解試験の装置構成図

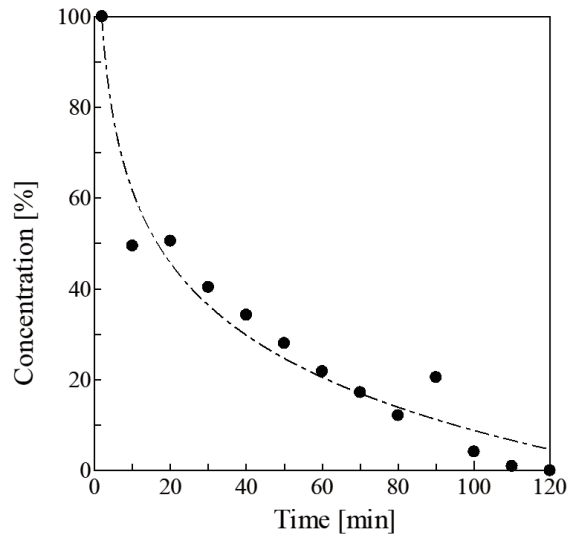


図7 LASの濃度の経時変化

表2 測定対象としたLAS

C10	デシルベンゼンスルホン酸	(C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub> S)
C11	ウンデシルベンゼンスルホン酸	(C <sub>17</sub> H <sub>28</sub> O <sub>3</sub> S)
C12	ドデシルベンゼンスルホン酸	(C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>3</sub> S)
C13	トリデシルベンゼンスルホン酸	(C <sub>19</sub> H <sub>32</sub> O <sub>3</sub> S)
C14	テトラデシルベンゼンスルホン酸	(C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> O <sub>3</sub> S)

3.1.2 実験結果

図6に処理時間0, 60, 120分のLC-MSによるLASのクロマトグラフを示す。同図よりC10~C13のそれぞれのピークを確認できるが、C14は、確認されなかった。また処理時間の増加に伴いC10~C13のピークが減少しており、120分処理時ではC10~C13のピークは確認できなかった。このことより120分処理時ではLASが完全に分解されていることが明らかとなった。図7にクロマトグラフより算出したLASの濃度変化を示す。同図よりLASの濃度は指数関数的に減少していることがわかる。処理時間経過に伴い分解率が飽和する原因として、分解が進むと共に気泡径が大きくなり、OHラジカルの生成量が減少し、分解速度が遅くなったのではないかと考えられる。従って、水中プラズマ源によりLASのような難分解性有機物を分解可能であることが分かった。

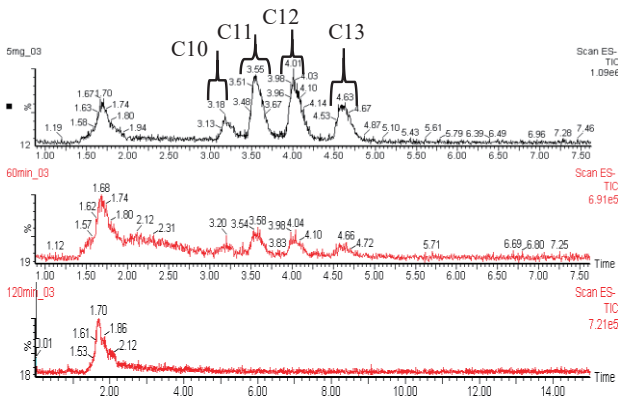


図6 LC-MSによるLASのクロマトグラフ

3.2 界面活性剤添加時の水中プラズマ源による芽胞菌の不活化

3.2.1 実験方法

芽胞菌の不活化試験に用いる実験装置は、図5と同様である。被処理水は滅菌水200 mlに、枯草菌芽胞液 (Mesa Laboratories Inc, B.Subtilis ATCC6633) を150 μl 供試したものを使用した。ガス供給圧力は136 kPaに設定した。界面活性剤添加時は、処理溶液の導電率が界面活性剤無添加の場合と同程度になるように、野菜キレイ添加時は250 mL, LAS添加時の濃度は5 mg/Lとした。処理時間10 min毎に採取した被処理水を寒天平板表面塗抹法により普通培地に塗布し、培養温度30 °Cで48時間培養した。なお、排出されるO<sub>3</sub>濃度をO<sub>3</sub>モニターで測定し、界面活性剤無添加時の水中プラズマでは200 ppm, 野菜キレイ・LAS添加時の水中プラズマでは50 ppmとなるように印加電圧を調整した。なお、(1)式に示すように、殺菌剤がO<sub>3</sub>に限られる場合は、O<sub>3</sub>濃度と処理時間の積により不活化のために使用されるO<sub>3</sub>の総量が求められる。CT値が同等であれば、得られる不活化効果も同等になる<sup>(6)</sup>と理解されている。

$$CT \text{値}(\text{ppm} \cdot \text{min}) = O_3 \text{濃度}(\text{ppm}) \times \text{処理時間}(\text{min}) \quad (1)$$

まず、外部オゾンナイザで生成したO<sub>3</sub>による殺菌(以下、O<sub>3</sub>バブリング)試験、OHラジカルのスカベンジャーであるマンニトールを被処理水に添加してOHラジカル並びにH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>による影響を除外した殺菌試験を行った。なお、被処理水に添加したマンニトールの濃度は5 g/Lとした。以上2つの試験結果と、従来の水中プラズマによる試験結果を比較することでOHラジカルが芽胞菌に与える影響を検討した。殺菌効果は、コロニーカウント法により評価した。菌を培養することで1つの生菌からはコロニーが1つ形成されることから、培養後のコロニーを計数し、基準液1 mlあたりの菌数を算出した値で殺菌効果を評価することができる。また、コロニー数から、微生物の耐性を示す指標となるD値(decimal reduction time)を計算した。D値は生菌数を1/10低下させるのに必要な抗菌処理時間のことであり<sup>(7)</sup>, 次式で与えられる<sup>(8)</sup>。

$$D = -\log(m/N) = kCT \quad (2)$$

m はプラズマ照射後の生菌数, N は未照射サンプルの生菌数, k は速度定数, C は O<sub>3</sub> やラジカルなどの密度あるいは紫外線の照射量を表し, T は照射時間を表している。

以上の試験結果と, 従来の水中プラズマによる試験結果を比較することで界面活性剤添加による影響を検討した。

### 3.2.2 実験結果

図8に各条件における芽胞菌の残存菌数とCT値の変化を示す。まず, O<sub>3</sub>バブリングでは D 値=6240 ppm・min となり, 野菜キレイを添加することで D 値=1770 ppm・min で殺菌可能だと確認された。野菜キレイ添加により 3.53 倍の殺菌力が伴った。これは, 野菜キレイ添加により, 2.2 項の結果から予想されたように O<sub>3</sub> と被処理物の接触確率の増加によるものだと考えられる。次に, 殺菌要因に O ラジカルが加わるマンニトール添加の水中プラズマによる殺菌試験では, D 値=4500 ppm・min で殺菌可能であり, 野菜キレイを添加することで, D 値=975 ppm・min となった。これは, O<sub>3</sub>バブリングの時と同様に, O ラジカルとの接触確率の増加によって 4.63 倍の処理能力が伴ったと考えられる。最後に, 殺菌要因に OH が加わる水中プラズマによる殺菌は, D 値=4080 ppm・min で殺菌可能であり, 野菜キレイを添加することで, D 値=890 ppm・min となった。OH ラジカルの生成は気液界面で行われるため, 気液界面の増加により OH ラジカルの生成量も増加し, 界面活性剤を添加していない場合の 4.58 倍の処理能力が伴ったと考えられる。一方, LAS 添加時では, どの条件においても生菌数の変化は確認できなかった。O<sub>3</sub> と OH ラジカルの反応において, ベンゼン環を持つ有機物は急速に分解されると報告されている<sup>(6)</sup>。従って LAS は, ベンゼン環を含むため, O<sub>3</sub> と OH ラジカルにより LAS は, 優先的に分解され, 芽胞菌の殺菌に寄与できなかった可能性が示唆された。

以上から, 処理溶液と気泡内の気相空間の接触確率が増加すること, 気液界面の増加を図ることが可能となる酢酸由来である野菜キレイ添加時の水中プラズマ装置においては, 従来の水中プラズマ装置よりも促進酸化処理の有用性が示された。特に, 短寿命である O ラジカルと OH ラジカルを用いた殺菌処理において, 顕著に処理能力の向上が確認された。一方, LAS のようにベンゼン環を持つような界面活性剤では, 分解にのみ寄与し, 殺菌にほとんど寄与しない場合があると明らかになった。

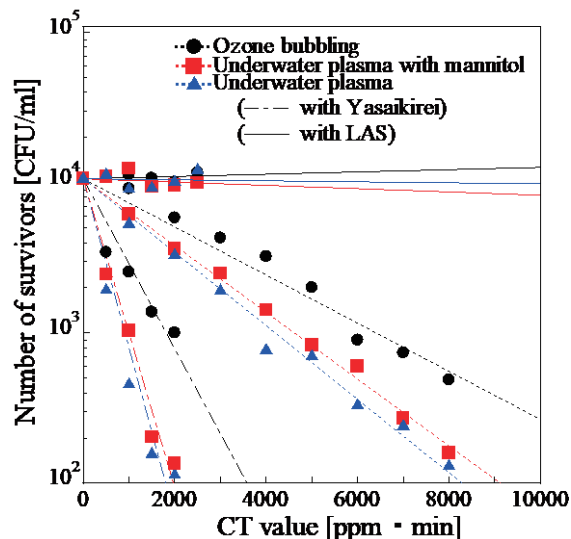


図8 芽胞菌の残存菌数とCT値の変化

### 4. まとめ

本報では, 細菌・界面活性剤等が含まれる排水を模擬した際の水中プラズマ源によって得られる基礎特性及び処理能力の変化を検討した。結果を以下に示す。

1. 界面活性剤添加により, 気泡径が縮小と同時に浮遊時間が増加し, 処理溶液との接触確率が増加し, OH ラジカルの生成量が増加すると示唆された。
2. 野菜キレイ・LAS 添加時のいずれにおいても個々の小さな気泡においても放電が発生していることが確認され, 界面活性剤添加により小気泡を増加させることは気液界面で起こる OH ラジカルの生成量が増加し, 殺菌・分解効果が向上すると示唆された。
3. OH ラジカルの発光スペクトルが観測され, 水中プラズマ源において, OH ラジカルの生成が可能であることが確認された。
4. 水中プラズマ源により LAS のような難分解性有機物を分解可能であることが明らかとなった。
5. 酢酸由来である野菜キレイ添加時の水中プラズマ源においては, 従来の水中プラズマ源よりも顕著な処理能力の向上が確認できた。一方, LAS のようにベンゼン環を持つような界面活性剤では, 分解にのみ寄与し, 殺菌にほとんど寄与しないと明らかになった。

### 参考文献

- 1) 谷野孝徳, 中村ふみ, 大嶋孝之, 佐藤正之: 「マイクロバブルを用いた水中放電プラズマによる界面活性剤の分解」, 静電気学会誌, Vol.34, pp.31-36 (2010)
- 2) T. Sakoda, Y. Matsuda, and S. Baba: “Development of Novel Ozonizer Using Micro-Barrier Discharges Formed in Water”, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.47, No.10, pp.8030-8032 (2008)
- 3) T. Sakoda, Y. Matsuda, and S. Baba: “Ozone Generation Using Micro Barrier Discharge in Water”, J. Plasma Fusion Res., Series, Vol.8, pp.623-626(2009)
- 4) 峰大樹: 「多孔質膜利用の水中プラズマによる殺菌技術の開発」, 宮崎大学電気電子工学専攻修士論文 (2016)
- 5) 藤井秀司, 村上良: 「微粒子で安定化された泡」, 表面技術 59(1), 33-38 (2008)
- 6) 宗宮功・特定非営利活動法人日本オゾン協会: 「オゾンハンドブック」, サンユー書房 ,pp.10-12, pp.57-58, pp.67-85, pp.73-78(2004)
- 7) 松村吉信・中田訓浩: 「知っておきたい殺菌・除菌・滅菌技術」 生物工学会誌, Vol.89, No.12, pp.739-743, (2011)
- 8) 伊藤昌文: 「非平衡大気圧プラズマを用いたミドリカビ殺菌メカニズムに関する研究」名城大学理工学部研究報告 No.50 (2010)