

大気圧プラズマを用いた水溶液中の微量ビスフェノール A の除去に関する研究

日大生産工 (院) ○永倉 拓也

日大生産工 岡田 昌樹, 佐藤 敏幸, 日秋 俊彦

【緒言】

ビスフェノール類は内分泌攪乱物質と考えられている化学物質の一つであり, 近年, 生態系への影響が危惧されている。特にビスフェノール A (BPA) はポリカーボネートやエポキシ樹脂の原料として用いられており, 環境中に廃棄された高分子材料から環境中への溶出が問題となっている。また, 生体に対する高い蓄積性を有することから, 環境中の微量 BPA の除去技術の開発が求められている。その様な背景のもと, 光触媒を用いる方法¹⁾, 高温高压水を用いる方法²⁾, そして酵素反応を用いる方法³⁾などが試みられてきた。

一方, 放電プラズマは局所的に高エネルギーを付与できることから難分解性環境物質の除去技術として注目されている。これまで我々の研究グループでは気液界面放電により, 水溶液中に高い酸化力を持つヒドロキシラジカルを形成できること, また, 気液界面放電により容易に水溶液中の色素分子を分解除去できることを確認している。

そこで, 本研究では水に溶解した微量 BPA の分解除去技術として, 気液界面放電を利用することを考えた。

また, これまで気液界面への放電を用いてきたが, この手法では, 活性種の形成が気液界面の限られた領域でしか起こらず, 反応効率を向上させることが難しい。そこで, 今回, 新たな試みとして試料溶液を霧化し, 擬気相系として放電場に導入することで効率を向上させること

を考えた。

本報告では, 回分式の反応装置を用い, BPA の除去を試みた結果について報告するとともに, 新たに構築した擬気相系放電反応装置の装置性能を過酸化水素生成量ベースで評価し, 回分式の気液界面放電装置との性能の比較を行った結果について報告する。

【実験】

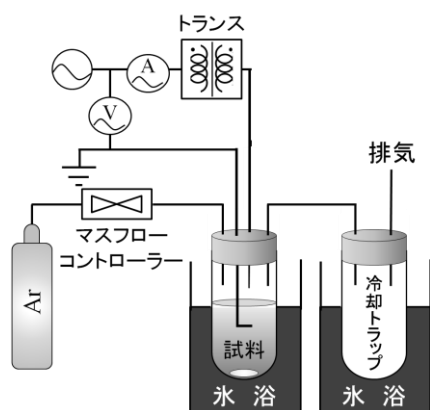
Fig.1 に BPA 分解除去装置を示す。**Fig.1(a)**は回分式気液界面放電装置 (回分式装置), **(b)**は擬気相系放電反応装置 (擬気相系装置) である。反応容器として放電用鉄製針電極 (直径 0.8 mm) およびアース極用の Au 線 (直径 1.0 mm) を備えた丸型遠沈管 (外径 45 mm, 全長 120 mm, 容器容積 100 ml) を用いた。試料溶液として 100 ppm (0.1 mol dm^{-3}) に調製した BPA 水溶液 60 cm^3 を用いた。実験中, 気相酸素の影響を排除するため, 被放電ガスとしてマスフローコントローラ (KOFLOC 社製 MODEL3650) で流量制御した Ar ガス ($20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) を流通させた。回分式装置における針電極の先端と試料溶液液面の距離, ならびに擬気相系装置における電極間距離は, 共に 2 mm で一定とし, 作動電極に昇圧トランス (ロジエ電子社製 LHV10AC-TL) を介して低周波高電圧 (ピーク電圧 10.0 kV, 10.0 kHz) を印加することで試料へ放電を開始した。なお, 反応は氷浴中に行った。実験には 100 ppm に調製した BPA 水溶液を用い, 仕込みの BPA 濃度と反応後の試料水溶液中に残存した BPA 濃度の差か

Study on Removal of a Slight Amount of Bisphenol A

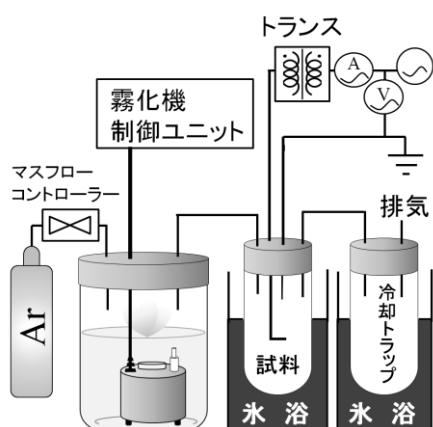
in Aqueous Solution Using Atmospheric Pressure Plasma

Takuya NAGAKURA, Masaki OKADA, Toshiyuki SATO and Toshihiko HIAKI

ら除去率を算出した。反応溶液の定性および定量には HPLC (SHIMADZU 社製 Angilent1100) ならびに GC-MS (SHIMADZU 社製 GC:GC-2010, MS:GCMS-QP2010) を用いた。



(a) 回分式気液界面放電装置



(b) 擬気相系放電反応装置

Fig.1 BPA 分解除去装置

擬気相系装置の評価は、所定量の超純水を仕込んだ容器に投入霧化器（本多電子株式会社製 HM-303N）を設置し、スライダックを介して電圧（40.0 V）を印加することで試料を霧化した。霧化量は印加電圧により制御し、放電部へは Ar キャリアにより導入した。過酸化水素の生成量は過マンガン酸法により定量した。なお、放電により形成されたヒドロキシラジカル量は得られた過酸化水素生成量の 2 倍と見積もり評価した。

【結果および考察】

Fig.2 に回分式装置を用いた際の BPA 除去率の経時変化を示す。放電開始直後から除去が

起こり、放電時間の増加と共に放電時間 60 min（除去率 45 %）まではほぼ直線的に除去率が向上した。しかし、その後、放電時間に対する除去率の変化量は小さくなり、放電時間 240 min における除去率は約 55 %にとどまった。放電を継続する間は反応溶液中に、連続的にヒドロキシラジカルをはじめとする含酸素活性種が供給されていることを考えると、BPA と活性種が反応して形成される副生成物が含酸素活性種の酸化反応を阻害していることが推測された。また、放電後の溶液は時間経過と共に薄黄の着色を示すことから副生成物の濃度が次第に増加し、反応を顕著に阻害したと推測される。

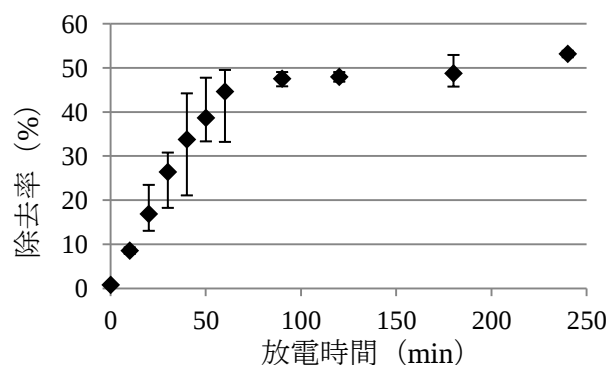


Fig.2 BPA 除去率の経時変化

回分式装置と擬気相系装置でのヒドロキシラジカル生成量の比較を行ったところ、放電時間 10 h で大きな差は確認できなかった。

今後、擬気相系装置における BPA 除去実験を試みるとともに、霧化した試料の導入量および導入方法、電極形状や印加電圧などの操作因子の最適化をはかる必要があると考えられる。また、生成物の同定により放電場における BPA の反応を明らかにすることで、より効率の良い除去技術の開発が実現すると思われる。

【参考文献】

- 1) R. Wang, D. Ren, S. Xia, Y. Zhang and J. Zhao, *Journal of Hazardous Materials*, 169, 926–932(2009)
- 2) P. E. Savage, S. E. Hunter, K. L. Hoffee, T. J. Schuelke and M. J. Smith, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45(23), 7775–7780(2006)
- 3) C. Watanabe, A. Kashiwada, K. Matsuda and K. Yamada, *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 30(1), 81–91(2011)