新規粒状マイクロ波励起無電極ランプを用いた 1,4ージオキサンの光分解 堀越 智*.**.1 土田晃大*** 阿部正彦***

Novel Granulation-Shaped Microwave Discharge Electrodeless Lamps Setup for the Photodegradation of an Aqueous 1, 4-Dioxane Solution

Satoshi HORIKOSHI*, **, 1, Akihiro TSUCHIDA*** and Masahiko ABE***

* Department of Material & Life Science, Faculty of Science and Technology, Sophia University, 7-1 Kioicho, Chiyodaku, Tokyo 102-8554, Japan

** Research Institute for Science and Technology, Tokyo University of Science, 2641 Yamazaki, Noda, Chiba 278-8510, Japan

*** Department of Pure and Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science, 2641 Yamazaki, Noda, Chiba 278-8510, Japan

Abstract

A novel setup of granulated microwave discharge electrodeless lamps (MDELs) fabricated using vacuum UVtransparent quartz envelopes was used for treating wastewater, which in the present case was an aqueous solution of 1, 4-dioxane. The granulated MDELs were assessed in the self-ignition of the lamps on irradiation of low microwave power and in the wastewater photodegradation. 1, 4-Dioxane was photodecomposed in a flow reactor containing 20 of such MDELs. The photodegradation was analyzed by decreasing of 1, 4-dioxane concentration and total organic carbon (TOC). A conventional rod-shaped MDEL and a commercial low-pressure mercury lamp electrode were used to compare the performance of the novel granulated MDELs. The dominant performance of the MDELs was established by measuring the photodegradation rate per surface area of the irradiated wastewater and the applied electric power of the lamps. The decomposition dynamics of 1, 4-dioxane was investigated further using the number of passes through the flow reactor with the 20 MDELs under 80 W of microwave power. The photodegradation of 93% was achieved by passing wastewater through the flow reactor three times. Photodegradation intermediates were analyzed by the LC-MS technique. Basically, the photodegradation of 1, 4-dioxane occurs by the 'OH radical attack of the ring, which then leads to ring opening.

Keywords: Granulated microwave discharge electrodeless lamp; MDEL; Microwave; 1, 4-dioxane; Photodegradation

1. 緒言

近年,マイクロ波を化学反応のための熱源として利用 する研究が盛んに行われている。マイクロ波加熱の特徴 は誘電損失(ε^{*})が高い物質ほど効率的に加熱されるこ とから,迅速加熱や選択加熱などの特異的な化学合成を 行うことができ,既存の合成法に比べ数十~数百倍の早 さで物質合成が可能となることが知られている¹⁾。さら に,無溶媒や無触媒²⁾,冷却下でのマイクロ波合成³³など, 特殊反応場による物質合成の研究も進んでいる。一方, 水環境の保全に対するマイクロ波の利用において,光触 媒二酸化チタンの活性がマイクロ波効果によって促進す ることが報告されているが⁴⁾,それ以外の研究は加熱殺 菌や有害汚染物の抽出などが大半を占めている⁵⁾。その 理由として、電子レンジなどに利用されるマイクロ波の 周波数は 2.45 ギガヘルツであり、フォトンエネルギー は 1×10⁵eV であることから、化学結合を切断するには エネルギーが 5 桁小さいためである。

私たちはこの問題を解決すべく、マイクロ波をエネル ギー源とするマイクロ波励起無電極ランプ(MDEL)を 開発した^{6.7)}。このランプはマイクロ波(電波)をエネ ルギー源とすることから、電極や電線を使わない、いわ ゆるワイヤレス送電構造であり、汚染水中で無配線のま ま直接投げ込んで使用できる。そのため、MDELから 発生した真空紫外光や紫外光は空気中の酸素に消費さ れることなく、直接的に汚染物質に照射できる。また、

* 上智大学理工学部物質生命理工学科 〒102-8554 東京都千代田区紀尾井町 7-1

** 東京理科大学総合研究機構 〒278-8510 千葉県野田市山崎 2641

¶ 連絡先:horikosi@sophia.ac.jp

^{***} 東京理科大学大学院理工学研究科工業化学専攻 〒278-8510 千葉県野田市山崎 2641

MDELの構造上,(i)電極の劣化がないためランプの寿命 が著しく長く,(ii)ランプの形状は電極に依存しないこ とから自由度が高く,(iii)容器の外からワイヤレス送電 ができ,(iv)金属やプラスチックに腐食性のあるガスを 封入でき,(v)点灯に伴う電極の温度変化がないことから 点灯までの時間が短く,(vi)電極の劣化などによる光強 度の低下がないなどの利点がある。一方,MDELを排 水などの高誘電体中で利用するには,排水に対するマイ クロ波の浸透深さが数センチであることから,照射され たマイクロ波のほとんどが,排水の加熱によって消費さ れてしまう問題もある。したがって,MDELの点灯に は過飽和のマイクロ波を照射しなければならなかった。 この問題を解決するため,(a)MDELの性能向上⁸⁾および (b)マイクロ波照射装置⁹⁾の観点から改善を試みてきた。

本研究では、MDELの性能向上の点から、粒状に成型した MDELを試作し、その評価を自己点灯効率および1,4-ジオキサンの分解から検討した。モデル水質汚染物質として利用した1,4-ジオキサンは国内で約4,050トン(2001年調べ)使用されている代表的な有機溶媒であるが、水に混和する性質を持つため、地下水や土壌に混入すると選択的に分解を行うことが難しいことが知られている¹⁰⁾。また、化学物質審査規制法において好気的生分解試験による生分解がほとんど進まないことから、浄水処理による除去がされにくい物質とされ、米国環境保護庁の報告からも有毒な環境汚染物質として報告されている¹¹⁾。したがって、自然界に流出した1,4-ジオキサンの迅速分解を行うことは生態系の維持および環境保全の立場から極めて重要であるため、モデル水質汚染物質として使用した。

2. 実験方法

粒状マイクロ波励起無電極ランプ(粒状 MDEL)の作成法は、粒状に形成した合成石英へ真空装置に接続するための石英パイプを取り付け、133×10⁻⁷パスカルまで減圧した後、水銀とアルゴンの混合ガスを1×10³パスカルの圧力条件になるように導入した。この圧力条件を保ったまま減圧用の石英パイプをバーナーで封じ切り、粒状 MDEL とした。粒状 MDEL の形状は直径が5 mmで長さが10 mmの俵の形状である。粒状 MDEL の効果を検討するため、棒状の MDEL(直径:13 mm、長さ:100 mm)や市販の低圧紫外線ランプ(直径:10 mm,長さ)

120 mm, 25 ワット, 型番 PEL-25 LH) を用いて比較実 験を行った。棒状 MDEL は粒状 MDEL と同条件で混合 ガスを封入し, 末端にランプを固定するための石英製の 枝を接続した⁹⁾。

マイクロ波はマグネトロン(最大入力 800 ワット)か ら導波管を通して MDEL に連続照射した。装置には, アイソレーター,パワーモニター,プランジャーを接続 し、マイクロ波の電場が効率的に MDEL へ照射される ように事前に位相を合わせた(Fig. 1a)。また、高誘電 体中(ここではジオキサン水溶液)でも容易に MDEL を点灯させるため、導波管内部にマイクロ波集光金属 製ホーンを接続した⁹⁾(Fig. 1b)。循環式パイレックス製 反応容器(直径:65 mm,長さ:130 mm)は導波管を 貫くように固定し、容器上部にはオーリングを挟んだス テンレス製の蓋を取り付けた。粒状 MDEL は反応容器 へ 20 個入れ、金属製の蓋に取り付けられたテフロンパ イプから1,4-ジオキサン水溶液(0.1 mM; 300 mL)を 循環させながら流し込んだ。排出された水溶液を氷浴す ることで、1,4-ジオキサン水溶液の温度は約40℃以下 に保った。一方,棒状 MDEL を用いた実験では,ジオ キサン水溶液を棒状 MDEL へかけ流すようにテフロン パイプを設置した (Fig. 1c)。低圧水銀ランプを用いた 分解実験においても、同様の循環式反応容器を用いて、 ジオキサン水溶液をランプ表面にかけ流しながら分解を 行った。ジオキサン水溶液の循環にはチュービングポン プを使用し, 流速は 600 mL·min⁻¹ で固定した。

アジレント 7890A ガスクロマトグラフィー (FID 検出 器, G1888 ヘッドスペース, GL サイエンス Aquatec2 カ ラム, 昇温温度:50~220℃)を用いて, 照射時間に対 するジオキサンの分解率を検討した。また, 全有機炭素 (TOC: 島津製作所製 TOC-VE)による無機化率について も検討した。中間生成物を同定するため, LC-MS (日本 電子製 ESI-MS および Agilent 製 HPLC: XDB-C カラム) による分析を行った。

3. 結果と考察

3.1 MDEL の点灯効率に対する評価

試作した粒状 MDEL の点灯に必要なマイクロ波消費 電力(入力値)を棒状 MDEL と比較した。実験条件と して,ジオキサン水溶液を循環させながらマイクロ波 照射を行い,安定的に MDEL が点灯する入力値を確認



Fig. 1 (a) Photograph of the global experimental setup showing the MDELs device placed in a single mode microwave apparatus; Sketch for the location of (b) granulated MDELs and (c) rod MDEL inside the MW/UV reactor and the waveguide with the metallic condensing cone to concentrate the microwave.

した。粒状 MDEL は約80 ワットのマイクロ波入力で 点灯したが、棒状 MDEL は約 100 ワットのマイクロ波 入力が必要であり、安定的に点灯させるには160ワッ トのマイクロ波入力が必要であることが示された。棒 状 MDEL は循環式反応容器上部から冷却されたジオキ サン水溶液が不均一に流れ込むため、棒状 MDEL の表 面温度が安定化しない。そのため, MDELを安定的に 点灯させるには160 ワットのマイクロ波入力が必要で あったと考えられる。また,1つの粒状 MDEL の体積は, 棒状 MDEL の体積に比べ著しく小さいため、単位体積 当たりのマイクロ波入力値が高くなる。そのため、低い マイクロ波入力でも MDEL の点灯が可能になったと考 えられる。MDEL 点灯の概略(水銀とアルゴンの反応) を式 i~iv に示す⁷⁾。マイクロ波照射により加速電子が Ar ガスへと衝突し Ar*になる。この Ar*が Hg を励起さ せ光を発生させる。

e^{-} + MW → e^{-} (加速) ······	(i)
e^{-} (加速) + Ar → → Ar [*] ······	(ii)
$Ar^* + Hg \rightarrow Hg^* + Ar$	(iii)
$H\sigma^* \rightarrow H\sigma + hv$	(iv)

放電管を持たない MDEL 方式では自己点灯のために 強い入力のマイクロ波照射が必要である。すべての粒状 MDEL を 80 ワットのマイクロ波で点灯させるには、電 磁界分布の観点から難しいと考えられる。しかし、1つ の粒状 MDEL がマイクロ波により自己点灯すれば、そ の MDEL から発生した真空紫外光が点灯をしていない MDEL 内のアルゴンガス励起のためのトリガーとなり (式 ii に相当)、連続的にすべての MDEL が点灯するこ とができる。このような連鎖的効果から、低いマイクロ 波入力でも容易に MDEL を点灯させることができたと 考えられる。

マイクロ波照射下の MDEL から発生するスペクト ルを Fig. 2 に示す。マイクロ波を吸収して励起した水 銀からは、可視光に加え 185 nm (真空紫外光) および 254 nm (紫外光) の青白い光が主に発生することが、日 本分光製 VUV-201 スペクトロフォトメーター (130~ 260 nm) および相馬光学製 Fastevert S-2400 UV スペクト ロフォトメーター (200~800 nm) による分析から確認



Fig. 2 Vacuum-UV, UV, visible and near-IR wavelengths emitted by the granulated MDELs under microwave irradiation.

した。185 nm (6.7eV) および 254 nm (4.9 eV) の光は エネルギーが高いため、これらの光が 1,4-ジオキサン の分解を進行すると予想される。

3.2 各分解法による 1,4-ジオキサンの分解効率の 比較

各光源を用いた1,4-ジオキサンの分解に伴う濃度減 少を Fig.3 に示す。粒状 MDEL を用いた1,4-ジオキサ ンの分解では初期3分間の分解で約65%の分解率が示 され、さらに照射後7分間で1,4-ジオキサン由来のピー クが確認されなくなった。一方、棒状 MDEL では5分 間で約40%,10分間で約86%の分解率であった。予備 実験として、MDEL を含まない条件でのマイクロ波単 独照射を行ったが、分解は全く進行しなかった。市販の 低圧水銀ランプを用いた光分解では、初期照射3分間ま で分解が進行しなかった。その後、15分間の光照射で 約15%の分解率が観測された。

各分解方法を用いた 1,4-ジオキサンの分解に伴う TOC の減少率を Fig. 4 に示す。粒状 MDEL を用いた 13 分間のマイクロ波照射による TOC 減少率は約 96%で あった。一方,棒状 MDEL を用いた TOC の減少率では 13 分間で約 34%,30 分間で約 71%が進行した。低圧水 銀ランプを用いた光分解では,照射 6 分間まで TOC の 減少が確認されず,30 分間の光照射で約 10%の TOC の 減少が確認された。



Fig. 3 Photodegradation of 1, 4-dioxane by using twenty granulated MDELs, a rod MDEL and a commercial low presser Hg lamp light sources.



Fig. 4 Decrease of total organic carbon (TOC) for photodegradation of 1, 4-dioxane.

 Table 1
 Decrease rate of TOC for the 1, 4-dioxane using the twenty granulated MDELs, a rod MDEL and a commercial low pressure Hg lamp light.

	Granulated MDEL	Rod MDEL	Hg lamp
Decrease rate of TOC (mg·L ⁻¹ ·min ⁻¹)	0.334	0.117	0.010
Decrease rate of TOC per unit surface area of lamp $(mg \cdot L^{\cdot 1} \cdot min^{\cdot 1} \cdot cm^{\cdot 2})$	7.11×10^{-3}	$2.49 imes 10^{-3}$	$0.17 imes 10^{-3}$
Decrease rate of TOC per unit applied electric power $(mg \cdot L^{\cdot 1} \cdot min^{\cdot 1} \cdot W^{\cdot 1})$	$4.18 imes 10^{-3}$	$0.73 imes 10^{-3}$	$0.40 imes 10^{-3}$



Fig. 6 Photodegradation mechanism of 1, 4-dioxane.

各光源を用いた15分までのジオキサン分解に対す る, TOC の減少速度を Table 1 に示す。減少速度の算 出は、15分までの TOC データに対する近似一次式の傾 きから算出した。粒状 MDEL を用いた分解による TOC の減少速度は 0.334 mg·L⁻¹·min⁻¹, 棒状 MDEL は 0.117 mg·L⁻¹·min⁻¹, 低圧水銀ランプは0.010 mg·L⁻¹·min⁻¹で あった。また、各光源の光照射総表面積に対する TOC の減少速度(ランプ照射単位面積に対する減少速度) を算出した。粒状 MDEL の平均表面積は約 2.34 cm² で、実験には20個使用したことからその総表面積は約 47 cm² になる。一方,棒状 MDEL の表面積も約 47 cm², 低圧水銀ランプは約 60 cm² であった。粒状 MDEL の照 射単位面積に対する TOC の減少速度は、棒状 MDEL に 比べ約 2.9 倍, 低圧水銀ランプに比べ 42 倍の促進であっ た。粒状 MDEL を用いた分解では、MDEL 間の隙間を 通りながらジオキサン水溶液へ光が照射されるため、棒 状 MDEL や低圧水銀ランプに比べ効率よく光照射が進 んだことから、分解が向上したと考えられる。次に、ラ ンプを駆動させるために必要な消費電力に対する分解速 度を算出した。粒状 MDEL の消費電力に対する分解速 度は,棒状 MDEL の約 5.7 倍早い減少速度であり,低 圧水銀ランプに対しては約11倍分解速度が向上した。 消費電力の観点からも粒状 MDEL が最適な光源である ことが示された。

粒状 MDEL を含んだ循環式反応容器の通過回数による 分解評価を行った。1,4-ジオキサン水溶液は MDEL を マイクロ波(80 ワット)で事前に点灯させた状態で、反 応容器上部から 50 mL を流し入れ、反応容器下部から排 出されたサンプルを分析し、分解率を算出した(Fig. 5)。



Fig. 5 Photodegradation of 1, 4-dioxane against pass through the twenty granulated MDELs under microwave (80 W).

粒状 MDEL に一度通過した 1,4-ジオキサンは約 9.2% の分解率であった。この時,導入された水溶液は 2 秒以 内で排出することを確認した。排出された水溶液をす ぐに上部から流し込むと,その分解率は 55%に増加し, 3 回の通過実験では約 93%の分解率が示された。

各照射時間に対するサンプルの LC-MS による分析を 行い,検出された複数のピークの中から強度の高いピー クを帰属し,初期中間生成物を推定した(Fig. 6)。真 空紫外光(185 nm)は水に照射されるとH・および・OH を発生させ¹²⁾,この・OH ラジカルが分解活性種となり, 1,4-ジオキサンの分解を行うと考えられる。初期分 解では1,4-ジオキサンへ1つまたは2つヒドロキ シル化が進行した分解中間生成物(LC-MS によると 1, 4-dioxane-2-ol および 1, 4-dioxane-2,3-diol)を経て、更 なる分解により開環が進行する。開環後はエチレング リコール(LC-MSで帰属)などのアルコール類やカル ボニル化合物を経由して二酸化炭素ガスに無機化され る。この分解プロセスは、私たちがすでに報告したマイ クロ波と二酸化チタン光触媒法を組み合わせた分解メカ ニズムに類似している¹³⁾。1,4-ジオキサンの分解では MDELから発生する真空紫外光によって直接分解に加 え、OH ラジカルによる分解も進行すると考えられる。 また、MDELによって水中のオゾン濃度が増加するこ とが分かっており⁸⁾、これらも分解中間生成物の分解な どに寄与するものと予想される。

4. 結論

マイクロ波励起無電極ランプ MDEL を小型化し, 複 数個用いることで, マイクロ波による自己点灯効率を向 上させた。また, 一種のカラムのように粒状 MDEL を 用いることで, 1,4-ジオキサン水溶液に対する光照射 効率を向上させ, 分解効率を著しく促進させることに成 功し, 新しい水環境における高度酸化プロセスとしての 可能性を見出した。

謝 辞

本研究を行うにあたり, 文部科学省科学研究費補助 (No. B-21750210)のご援助をいただき深く感謝申しあ げる。

> (原稿受付 2010年 9月24日) (原稿受理 2011年 3月24日)

参考文献

 Loupy, A. (2002) Microwaves in Organic Synthesis, pp.61-114, Wiley-VCH Verlag Weinheim, Germany.

2) Kappe, O. and Stadler, A. (2005) Microwaves in organic and

medical chemistry, pp.1-28, Wiley-VCH Verlag Weinheim, Germany.

- 3) Horikoshi, S., Tsuzuki, J., Kajitani, M., Abe, M. and Serpone, N. (2008) Microwave-enhanced radical reactions at ambient temperature Part 3: Highly selective radical synthesis of 3-cyclohexyl-1-phenyl-1-butanone in a microwave double cylindrical cooled reactor, *New J. Chem*, **32**, 2257-2262.
- 4) 堀越智 (2009) マイクロ波光触媒による新しい高度酸化プロセス、ケミカルエンジニアリング, 4, 255-265.
- 5) 堀越智,阿部正彦 (2009) マイクロ波を用いた化学 環境保全 への展開, J. Jpn. Soc. Colour Mater, 82, 69-75.
- 毎越智,阿部正彦 (2008) マイクロ波励起無電極紫外線ランプ (MDEL)を用いた環境保全, J. Jpn. Soc. Colour Mater, 81, 449-458.
- 7) Horikoshi, S., Abe, M. and Serpone, N. (2009) Novel designs of microwave discharge electrodeless lamps (MDEL) in photochemical applications. Use in advanced oxidation processes, *Photochem. Photobiol. Sci*, 8, 1087-1104.
- 8) Horikoshi, S., Miura, T., Kajitani, M. and Serpone, N. (2008) Microwave discharge electrodeless lamps (MDEL). III. A novel tungsten-triggered MDEL device emitting VUV and UVC radiation for use in wastewater treatment, *Photochem. Photobiol. Sci*, **7**, 303-310.
- 9) Horikoshi, S., Tsuchida, A., Sakai, H., Abe, M., Sato, S. and Serpone, N. (2009) Microwave discharge electrodeless lamps (MDEL) Part IV. Novel self-ignition system incorporating metallic microwave condensing cones to activate MDELs in photochemical reactions, *Photochem. Photobiol. Sci*, **8**, 1618-1625.
- 10) Kelly, S. L., Aitchison, E. W., Deshapande, M., Schnoor, J. L. and Alvarez, P. J. J. (2001) Biodegradation of 1,4-dioxane in planted and unplanted soil: effect of bioaugmentation with amycolata sp. CB1190, *Water Res*, 35, 3791-3800.
- 11) Sittig, M. (1991) Handbook of toxic and hazardous chemicals and carcinogens, pp.965, Noyes Publishers, Park Ridge, NJ.
- Gonzalez, M. G., Oliveros, E., Wörner, M. and Braun, A. M. (2004) Vacuum-ultraviolet photolysis of aqueous reaction systems, J. Photochem. Photobiol. C: Rev, 5, 225-246.
- 13) 堀越智, 梶谷正次, ニックセルフォン, 阿部正彦 (2009) マイク ロ波光触媒法を用いた1, 4 – ジオキサンの迅速分解メカニズム の解明, J. Jpn. Soc. Colour Mater, 82, 51-55.

[論 文 要 旨]

マイクロ波をエネルギー源とする粒状の無電極紫外線ランプ (microwave discharge electrodeless lamp: MDEL)を試作し、マイクロ波によるランプの自己点灯効率や1,4-ジオキサン水溶液の光分解速度から、水処理の性能評価を行った。粒状 MDEL を 20 個入れた循環式反応容器を用いて、ジオキサン水溶液を循環させながら分解し、濃度や全有機炭素量の減少から分解効率を検討した。比較実験として、棒状 MDEL や有電極低圧水銀ランプを用いた分解実験も同様に行い、MDEL の表面積や消費電力の観点から、粒状 MDEL の優位性を明らかにした。一方、反応容器の通過回数に対するジオキサン水溶液の分解率を求めた結果、3 回の流通で93%の分解率が観測された。分解時間に対するジオキサン水溶液の LC-MS 測定から、分解中間生成物の分析を行った結果、初期分解メカニズムとして、OH ラジカルによる攻撃と、それに伴う環状構造の分解が進行することを明らかにした。

キーワード:粒状マイクロ波励起無電極ランプ;MDEL;マイクロ波;1,4-ジオキサン;光分解