

大気圧プラズマジェット照射によるマラカイトグリーン 水溶液の脱色

佐藤 大輔^{*1} 小田 慶喜^{*2} 桑畑 周司^{*3}

Decolorization of Malachite Green Aqueous Solution by Atmospheric-Pressure Plasma Jet Irradiation

by

Daisuke SATO^{*1}, Yoshiki ODA^{*2} and Hiroshi KUWAHATA^{*3}

(Received on Mar. 29, 2021 and accepted on Jul. 8, 2021)

Abstract

The decolorization of Malachite green aqueous solution by the irradiation of an atmospheric-pressure argon (Ar) plasma jet was examined by absorbance spectrum measurement and mass spectrometry (MS) analyses. An atmospheric-pressure Ar plasma jet was generated at a frequency of 10 kHz with an applied voltage of 10 kV and an Ar gas flow rate of 10 L/min. When 10 mL of 100 mg/L Malachite green aqueous solution was irradiated with this plasma jet, the blue solution gradually became lighter with increasing irradiation time and was decolorized after 50 min of irradiation. The decolorization was caused by the destruction of a central carbon double bond ($>C=C<$) in a Malachite green molecule. Atmospheric-pressure Ar plasma jet irradiation is useful for the decolorization of colored organic waste water.

Keywords: Atmospheric-pressure plasma, Malachite green aqueous solution, Decolorization, OH radical

1. はじめに

現在、染色工場などから出る有色廃水の処理は、凝集剤を用いた凝集沈殿処理、活性炭などを用いた吸着処理、バクテリアを用いた生物学的処理などを組み合わせて行われている^{1,2)}。この方法では、処理に時間がかかり、発生する汚泥の処理も必要となるなどの問題がある。そのためこれに代わる処理方法として物理的方法^{3,4)}、オゾン酸化法^{5,6)}、光触媒法^{7,8)}、電気化学的方法^{9,10)}などが研究されている。物理的方法では、水中で超音波を発生させるためにピエゾ素子が必要である。オゾン酸化法では、水中でオゾンを発生させるためオゾンナイザーやポンプが必要である。光触媒法では、酸化チタン(TiO_2)光触媒を用いるためスパッタリング装置が必要あるいは複数の薬品を用いた光触媒の作製が必要であり、さらに TiO_2 光触媒への紫外(UV)光照射を行うための UV 光源も必要となる。電気化学的方法では、ダイヤモンド薄膜電極を用いる場合は化学気相成長(CVD)装置やスパッタリング装置を用いた電極の作製が必要であり、酸化金属多層薄膜電極を用いる場合は複数の薬品を用いた電極の作製が必要である。これらの方法にも、一長一短がある。

最近、大気圧プラズマや放電を用いて有色水溶液を脱

色する研究が注目されており、水上での大気圧プラズマによるもの^{11,12)}、水上でのパルス放電によるもの^{13,14)}、水上での気層沿面放電によるもの¹⁵⁾、水中でのパルス放電によるもの^{16,17)}、水中での気泡内放電によるもの^{18,19)}などがある。

我々は、大気圧アルゴン(Ar)プラズマジェットを用いて有色水溶液を脱色する研究を行っている。以前我々は、大気圧 Ar プラズマジェットをフェノチアジン系染料のメチレンブルー($C_{16}H_{18}ClN_3S$)の水溶液(10 mL, 10 mg/L)へ 20 分間照射すると青色の水溶液が脱色されることを見出した²⁰⁾。この脱色はメチレンブルー分子のどの部分の破壊によるものであるのかを明らかにするために、核磁気共鳴(NMR)解析とエレクトロスプレーイオン化質量分析(ESI-MS)を行った。ESI-MS は装置内で試料(液体)に高電圧を印可し帯電させた微細な液滴として噴霧し、更に熱を加えることでイオン化し、そのイオンの質量電荷比(m/z)を測定することができる。NMR 解析と ESI-MS の結果から、この脱色はメチレンブルー分子のフェノチアジン骨格の破壊によるメチレンブルー分子の分解のためであることを報告した²¹⁾。また、アゾ系染料のタートラジン($C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$)の水溶液(10 mL, 100 mg/L)へ 50 分間照射すると黄色の水溶液が脱色されることを見出した²²⁾。NMR 解析と ESI-MS の結果から、この脱色はタートラジン分子のアゾ結合($-N=N-$)の切断によるタートラジ

*1 工学研究科電気電子工学専攻修士課程

*2 研究推進部技術共同管理室

*3 工学部電気電子工学科准教授

ン分子の分解のためであることを報告した．さらに，アゾ系染料のアマランス ($C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$) の水溶液 (10 mL, 100 mg/L) へ 70 分間照射すると赤色の水溶液が脱色されることを見出した²³⁾．ESI-MS の結果から，この脱色もアマランス分子のアゾ結合 ($-N=N-$) の切断によるアマランス分子の分解のためであることを報告した．これらの分子の分解は，プラズマ中の高エネルギー電子が水溶液表面の水 (H_2O) 分子と衝突し発生した水酸 (OH) ラジカルによる酸化分解 (電子の引き抜き) であると考えられている．これまでの研究結果から，染料の約 65% を占めるアゾ系染料やフェノチアジン系染料の水溶液の脱色が可能であることがわかってきた．これら以外の染料の水溶液に対しても，この大気圧 Ar プラズマジェット照射で脱色が可能であるのかを明らかにするために，アゾ系染料やフェノチアジン系染料以外の染料としてよく使用されるトリフェニルメタン系染料の一つであるマラカイトグリーンを照射対象とした．

マラカイトグリーンは，トリフェニルメタン系青緑色塩基性染料である．Fig. 1 に分子構造を示す．(a) はマラカイトグリーン ($C_{23}H_{25}ClN_2$)，(b) はトリフェニルメタン ($C_{19}H_{16}$) である．マラカイトグリーンの分子量は 364.911 で，青緑色の粒または粉末状の固体である．米国化学会 (American Chemical Society) の Chemical Abstracts Service (CAS) 登録番号は，569-64-2 である．マラカイトグリーン分子は，国際純正・応用化学連合 (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) 名が「4-[(4-ジメチルアミノフェニル) -フェニル-メチル]-N,N-ジメチルアニリン」であり，(b) のトリフェニルメタンを基本骨格とし二つのジメチルアミド ($-N(CH_3)_2$) を側鎖としている．このトリフェニルメタン骨格中央の炭素二重結合 ($>C=C<$) が発色団であり，呈色の主原因となる²⁴⁻²⁶⁾．水溶液中では，マラカイトグリーン分子は正にイオン化し，塩素イオン (Cl^-) は離れている．マラカイトグリーンは，着色力が強く安価であることからよく用いられ，羊毛・綿などの繊維の他に紙やプラスチック製品などにも用いられている^{27,28)}．また殺菌剤として魚の水カビ病にも用いられているが，発がん性が示唆されているため²⁹⁾，米国では 1981 年に，EU では 2002 年に食品関連への使用が禁止され，ウナギへの残留が問題になった中国でも，2002 年に食用動物への使用が禁止された³⁰⁾．日本では食品衛生法により食品中から検出されてはならないと規定されている³¹⁾．そのため種々の方法を用いたマラカイトグリーン分子の分解 (マラカイトグリーン水溶液の脱色) が研究されている．Parshetti らは，濃度 50 mg/L のマラカイトグリーン水溶液を *Kocuria rosea* 菌を用いて 5 時間で脱色できたことを報告した²⁷⁾．Chen らは，濃度 50 mg/L のマラカイトグリーン水溶液を TiO_2 光触媒を用い 4 時間の UV 光照射で脱色できたことを報告した³²⁾．Berberidou らは，濃度 10 mg/L のマラカイトグリーン水溶液を TiO_2 光触媒への UV 光照射と超音波照射を組み合わせ 2 時間で脱色できたことを報告した²⁸⁾．Ju らは，濃度 20 mg/L のマラカイトグリーン水溶液を TiO_2 光触媒への UV 光照射とマイクロ波照射を組み合わせ 3 時間で 85% 脱色できたことを報告した³³⁾．Zhou らは，濃度 100 mg/L のマ

ラカイトグリーン水溶液を超音波照射とオゾン酸化法を組み合わせ脱色できたことを報告した³⁴⁾．Putri らは，濃度 20 ppm のマラカイトグリーン水溶液を TiO_2 光触媒への UV 光照射と酸素 (O_2) ガスバブリングを組み合わせ 6 時間で 60% 脱色できたことを報告した³⁵⁾．上記のように様々な方法が研究されているが，それぞれ時間や手間がかかる．

本研究では，大気圧 Ar プラズマジェットを用いてマラカイトグリーン水溶液の脱色が可能であるのかを明らかにする．マラカイトグリーン水溶液の吸光度スペクトル測定と EIS-MS 測定を行い，マラカイトグリーン分子の分解過程を調べた．さらにサーモカメラを用いてプラズマ照射に伴うマラカイトグリーン水溶液の温度の変化を調べた．これまでの我々が行ったアゾ系染料やフェノチアジン系染料水溶液の脱色において，それぞれの分子の破壊箇所を明らかにしてきた．本研究においては，トリフェニルメタン系染料では分子のどこが破壊されるのかを明らかにする．

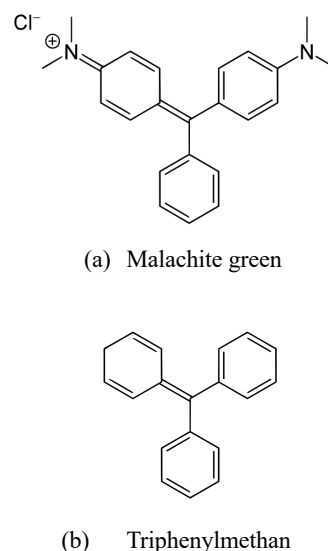


Fig. 1 Molecular structures.

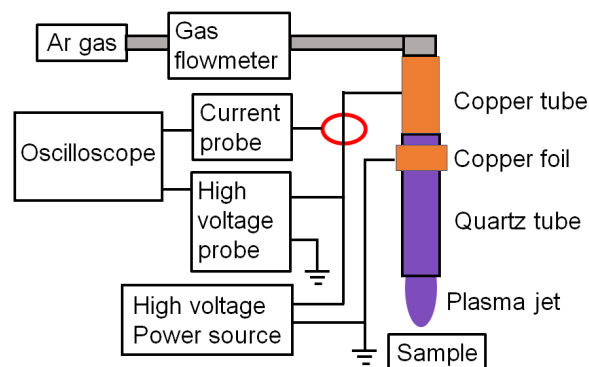


Fig. 2 Schematic of experimental setup.

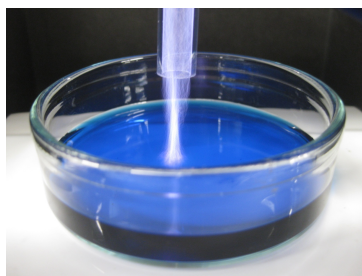


Fig. 3 Photograph of plasma jet irradiation onto Malachite green aqueous solution.

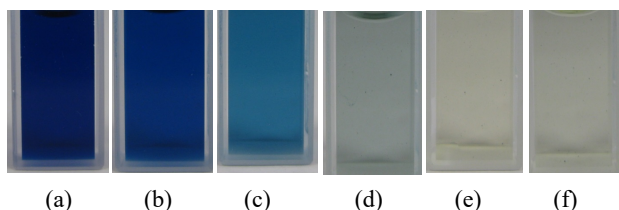


Fig. 4 Change in color of Malachite green aqueous solution irradiated with plasma jet: (a) before irradiation and after (b) 10, (c) 20, (d) 30, (e) 40, and (f) 50 min of irradiation.

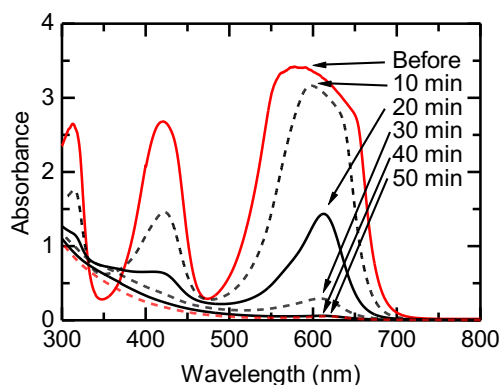


Fig. 5 Dependence of absorbance spectra of Malachite green aqueous solutions on plasma irradiation time.

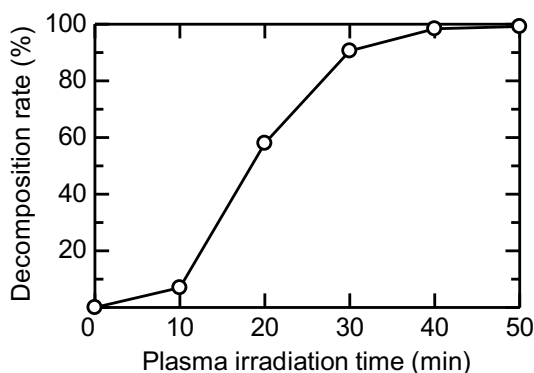


Fig. 6 Dependence of decomposition rate of Malachite green molecules on plasma irradiation time.

2. 実験

Fig. 2 に実験装置の概略図を示す．装置は，誘電体の石英管(長さ 50 mm，内径 6 mm，外径 8 mm)に放電電極の銅管(内径 4 mm，外径 6 mm)を挿入し，石英管の外側に接地電極の銅箔(厚さ 0.05 mm，幅 10 mm)を巻いた構造である．交流高電圧を印加することで，電極間の石英管内部に誘電体バリア放電を生成し，流入した Ar ガスをプラズマ化し，そのプラズマが大気中にジェット状に噴出する．プラズマジェットは，Logy 製高電圧電源 LHV-10AC を用いて周波数 10 kHz，印加電圧 10 kV，Ar ガス流量 10 L/分間で発生させた．印加電圧と電流の測定には，Tektronix 製オシロスコープ TDS10001B および高電圧プローブ P6015A および電流プローブ A621 を用いた．プラズマ照射中の消費電力は，SANWA SUPPLY 製の消費電力計 TAP-TST8N を用いて測定され約 20 W であった．Ar ガス流量は，Koflok 製 Ar ガス流量計 RK-1250 を用いて調節された．このプラズマジェットを，直径 60 mm のガラス製ペトリ皿内の濃度 100 mg/L(100 ppm)のマラカイトグリーン水溶液 10 mL に 10～50 分間照射した．照射距離(石英管先端から水溶液までの距離)は，15 mm で行った．マラカイトグリーン試薬は，富士フィルム和光純薬製のものをを用いた．

マラカイトグリーン水溶液の吸光度スペクトル測定には，日本分光製分光光度計 V-630 を用いた．ESI-MS 測定には，日本電子製 Accu TOF LC-plus JMS-T100LP を用い，測定モードはポジティブで行った．プラズマ照射中のマラカイトグリーン水溶液の温度測定には，NEC Avio 製のサーモカメラ F30 を用いた．

3. 結果および考察

Fig. 3 にマラカイトグリーン水溶液へのプラズマジェット照射の様子を示す．石英管内のプラズマ中に多数のストリーマが見られ，それらが水溶液にあたっていた．ストリーマは電子の流れであるため，電子は水溶液表面の H_2O 分子にあたっていると考えられる．従って，水溶液中には H_2O 分子が解離した OH ラジカルが発生していると考えられる．この OH ラジカルによりマラカイトグリーン分子が酸化分解されることが期待される．

Fig. 4 にプラズマジェット照射に伴うマラカイトグリーン水溶液の色の变化を示す．プラズマ照射前では青色であったものが，プラズマ照射時間の増加に伴い徐々に薄くなり，50 分間照射後には透明になった．この結果から，マラカイトグリーン水溶液は大気圧 Ar プラズマジェット照射により脱色されることがわかった．

Fig. 5 にマラカイトグリーン水溶液の吸光度スペクトルのプラズマ照射時間依存性を示す．プラズマ照射前のスペクトルにおいて波長 580 nm 付近に極大ピークが，波長 420 nm 付近および波長 310 nm 付近にもピークが観測された．プラズマ照射時間の増加に伴いこれらのピークの吸光度は減少した．吸光度はマラカイトグリーン分子の濃度に比例するため，この吸光度の減少はマラカイトグリーンの濃度が減少したことを示している．

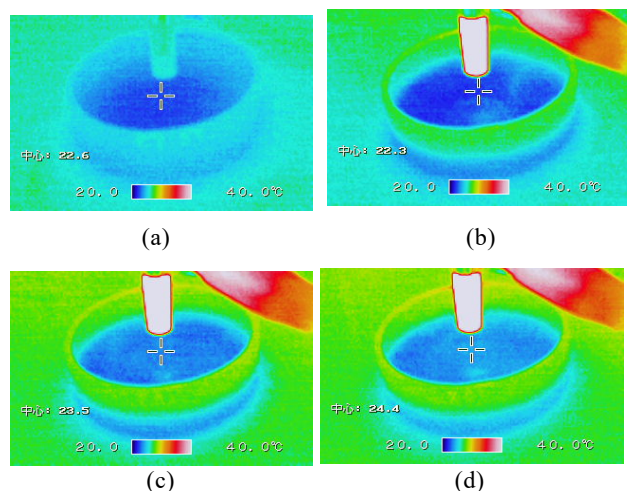


Fig. 7 Thermographic images of Malachite green aqueous solution irradiated with plasma jet: (a) before irradiation, and after (b) 10, (c) 30, and (d) 50 min of irradiation.

Fig. 6 にマラカイトグリーンの分解率のプラズマ照射時間依存性を示す。吸光度スペクトルにおける 580 nm 付近の極大ピークによる光の吸収(赤色)が、この水溶液の呈色(青色)の主な原因となっている。310 nm および 420 nm 付近の吸光度ピークは、水溶液の呈色にはほとんど関係がない。水溶液の色が薄くなり脱色されるのは、主にこの極大ピークの吸収が減少し消失するためである。吸光度の変化は、マラカイトグリーン分子の濃度の変化に依存する。従って、この極大ピークでの吸光度の減少は、マラカイトグリーン分子の分解による濃度の減少を示すことになる。分解率は、Fig. 5 中の吸光度スペクトル中の極大ピークにおけるプラズマジェット照射前後の吸光度の比から求めた。プラズマジェット照射時間の増加に伴いマラカイトグリーン分子の分解が進み、50 分間照射後にはほぼ 100% 分解されたことがわかった。マラカイトグリーンの呈色の原因である発色団はトリフェニルメタン骨格中央の炭素二重結合(>C=C<)であるので、脱色されたということはこの炭素二重結合(>C=C<)が切断され、トリフェニルメタン骨格が破壊されたことを示している。

Fig. 7 にプラズマ照射されたマラカイトグリーン水溶液のサーモ像を示す。像中には+印での測定温度(水面の温度)が表示されている。温度を表すカラーバーは、最低が 20.0 °C で最高が 40.0 °C である。Fig. 7(a)のようにプラズマ照射前のマラカイトグリーン水溶液の温度は 22.6 °C であり、Fig. 7(b)のように 10 分間プラズマ照射後では 22.3 °C であり、Fig. 7(c)のように 30 分間プラズマ照射後では 23.5 °C であり、Fig. 7(e)のように 50 分間プラズマ照射後では 24.4 °C であった。この結果から、マラカイトグリーン水溶液の温度はプラズマジェット照射ではほとんど変化しないことがわかった。従って、上記で述べられたマラカイトグリーン水溶液の脱色は、プラズマ照射による熱のためではないことがわかった。

Fig. 8 にマラカイトグリーン水溶液の MS スペクトルのプラズマ照射時間依存性を示す。Fig. 8(a)のようにプ

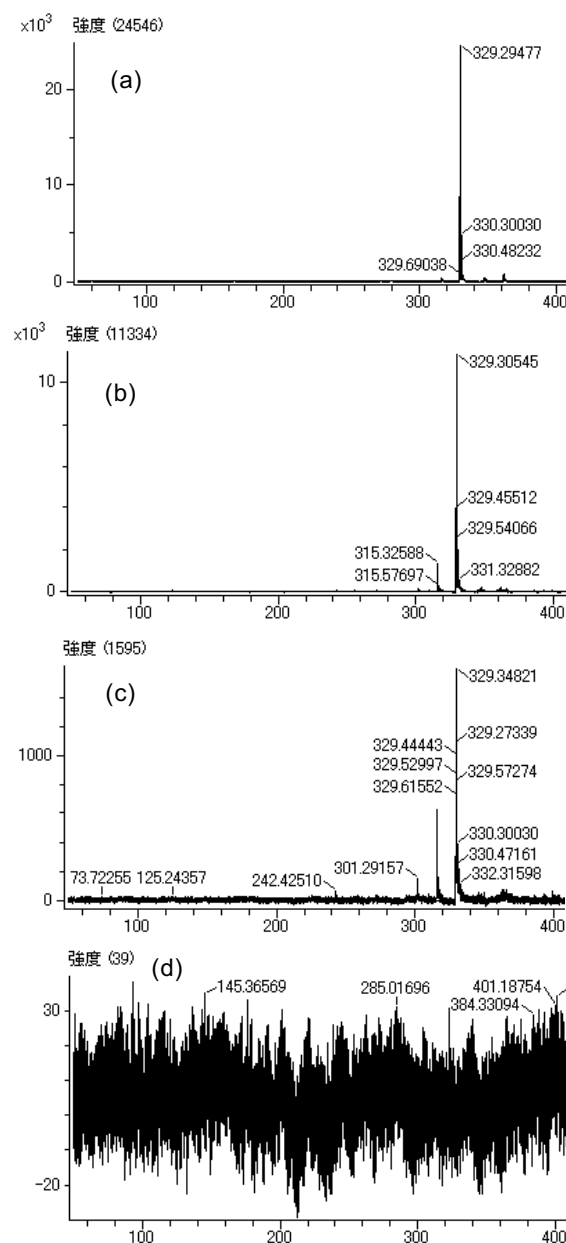


Fig. 8 Dependence of MS spectrum of Malachite green aqueous solution on plasma irradiation time. (a) before irradiation and after (b) 10, (c) 20, and (d) 40 min of irradiation.

ラズマ照射前のスペクトルには質量電荷比(m/z)=329 にピークが見られた。この $m/z=329$ のピークは、質量 364 のマラカイトグリーン分子から質量 35 の塩素イオン(Cl^-)が取れたものである。Fig. 8(b)のように 10 分間プラズマ照射後では、 $m/z=329$ のピーク以外に $m/z=315$ にピークが見られた。この $m/z=315$ のピークは、 Cl^- が取れたマラカイトグリーン分子からさらに質量 15 のメチル基($-\text{CH}_3$)が取れ、そこに質量 1 の水素(H)原子が付いたものであると考えられる。 $m/z=329$ のピーク強度は減少した。この結果は、10 分間のプラズマ照射で水溶液中のマラカイトグリーン分子は分解され始めていることを示してい

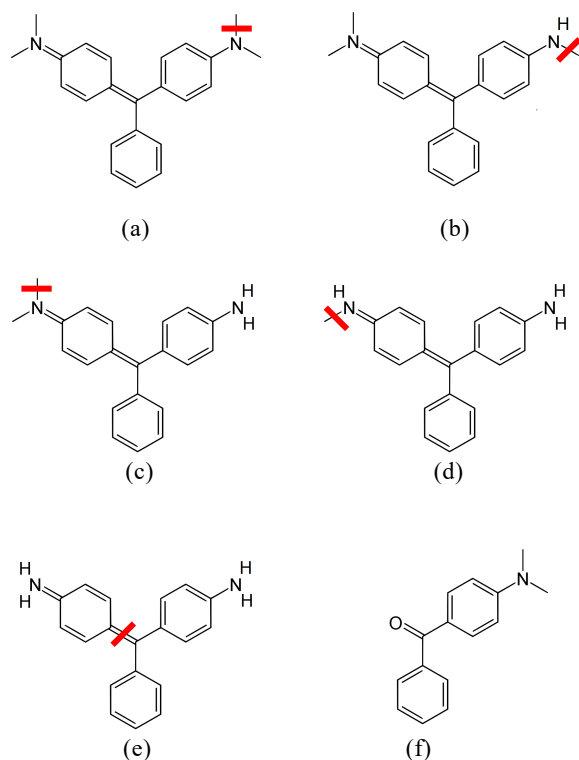


Fig. 9 Decomposition of Malachite green molecules: (a) $m/z=329$, (b) $m/z=315$, (c) $m/z=301$, (d) $m/z=287$, (e) $m/z=273$, and (f) $m/z=225$.

る。Fig. 8(c)のように 20 分間プラズマ照射後では、 $m/z=301$ にもピークが見られた。この $m/z=301$ のピークは、上記の $m/z=315$ の分子からさらに質量 15 のメチル基($-\text{CH}_3$)が取れ、そこに質量 1 の水素(H)原子が付いたものであると考えられる。Fig. 8(d)のようにこれらのピークは消失した。Fig. 8(b)~(d)のようにプラズマ照射時間の増加に伴い $m/z=329$ のピーク強度は減少した。この結果は、40 分間のプラズマ照射によりマラカイトグリーン分子は分解され、検出感度以下になったことを示している。但し、マラカイトグリーン分子の分解に伴い生じる分解生成物のピークは見られなかった。これは、分解生成物がイオン化しづらいため検出できなかったと考えられる。以上より、プラズマ照射に伴う $m/z=329$ のピーク強度の減少はマラカイトグリーン分子の減少を示しており、水溶液の脱色の原因がマラカイトグリーン分子の分解であることがわかる。

Chen らは、 TiO_2 光触媒を用いてマラカイトグリーン水溶液の脱色を行い、ESI-MS 測定において $m/z=329$, $m/z=315$, $m/z=301$ の他に $m/z=287$ も検出している²⁹⁾。彼らは、この $m/z=287$ は $m/z=301$ からメチル基($-\text{CH}_3$)が取れ、そこに質量 1 の H 原子が付いたものであると考察している。この結果は我々の結果と同様であり、マラカイトグリーン分子の分解過程では、メチル基($-\text{CH}_3$)の解離が生じていることがわかった。Putri らは、 TiO_2 光触媒と O_2 ガスバブリングを組み合わせマラカイトグリーン

水溶液の脱色を行い、ガスクロマトグラフィー質量分析(GC-MS)において、 $m/z=330$, $m/z=329$, $m/z=316$ の他に $m/z=225$ を検出している³²⁾。彼らは $m/z=225$ はマラカイトグリーン分子の左半分が取れたもの(マラカイトグリーン分子からジメチルアミド($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$)が付いたベンゼン環が一つ取れたもの)に酸素(O)原子が付いたものであると考察している。

Fig. 9 にマラカイトグリーン分子の分解を示す。これらの分子構造の変化は、我々の MS 解析の結果(質量の変化)、Chen ら³²⁾および Putri ら³⁵⁾の考察を合わせて考えられた。赤色の実線は切断部分を示している。(a) $m/z=329$ はマラカイトグリーン分子から塩素イオン(Cl^-)が取れたもの、(b) $m/z=315$ は $m/z=329$ からメチル基($-\text{CH}_3$)が取れたもの、(c) $m/z=301$ は $m/z=315$ からメチル基($-\text{CH}_3$)が取れたもの、(d) $m/z=287$ は $m/z=301$ からメチル基($-\text{CH}_3$)が取れたもの、(e) $m/z=225$ は(a) $m/z=329$ から左半分が取れたもの(マラカイトグリーン分子からジメチルアミド($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$)が付いたベンゼン環が一つ取れたもの)に酸素(O)原子が付いたものである。従って、マラカイトグリーン分子の分解過程では、トリフェニルメタン骨格中央の炭素二重結合($>\text{C}=\text{C}<$)が切断されトリフェニルメタン骨格が破壊され、同時に四つあるメチル基($-\text{CH}_3$)が解離していくと考えられる。以上より、マラカイトグリーン水溶液の脱色は、(e)に示すトリフェニルメタン骨格中央の炭素二重結合の切断によるマラカイトグリーン分子の分解のためであることがわかった。

4. 結論

トリフェニルメタン系青緑色塩基性染料であるマラカイトグリーンの水溶液(10 mL, 100 mg/L)が、周波数 10 kHz, 印加電圧 10 kV, Ar ガス流量 10 L/分間で発生させた大気圧 Ar プラズマジェットでの 50 分間照射で脱色されることがわかった。

脱色の過程では、マラカイトグリーン水溶液の呈色の原因(発色団)であるトリフェニルメタン骨格の中央にある炭素二重結合($>\text{C}=\text{C}<$)が切断され骨格の破壊が生じ、同時に側鎖の四つあるメチル基が解離していくと考えられる。

以上のことから、大気圧 Ar プラズマジェット照射は、有色有機廃水の脱色に有用であることがわかった。

謝辞

本研究において、ご協力頂きました研究推進部技術共同管理室の蟹江善美博士に感謝致します。

参考文献

- 1) 塚林和雄: 染色排水処理, 有機合成化学, Vol. 33, No. 5, pp. 377-383 (1975).
- 2) 杉本太, 磯野禎三: 繊維染色系排水の脱色処理技術とその動向, 環境技術, Vol. 29, No. 9, pp. 71-81 (2000).
- 3) N. H. Ince and G. Tezcanli-Güyer: Impacts of pH and

- molecular structure on ultrasonic degradation of azo dyes, *Ultrasonics* 42, pp. 591- 596 (2004).
- 4) S. P. Pavanelli, G. L. Bispo, C. C. Nascentes, and R. Augusti: Degradation of Food Dyes by Zero-Valent Metals Exposed to Ultrasonic Irradiation in Water Medium: Optimization and Electrospray Ionization Mass Spectrometry Monitoring, *J. Braz. Chem. Soc.* 22, pp. 111-119 (2011).
- 5) N. Daneshvar, S. Aber, V. Vatanpour, and M. H. Rasouli-fard: Electro-Fenton treatment of dye solution containing Orange II: Influence of operational parameters, *J. Electroanal. Chem.* 615, pp. 165-174 (2008).
- 6) M. F. Elahmadi, N. Bensalah, and A. Gadri: Treatment of aqueous wastes contaminated with Congo Red dye by electrochemical oxidation and ozonation processes, *J. Hazard. Mater.* 168, pp. 1163-1169 (2009).
- 7) M. Karkmaz, E. Puzenat, C. Guillard, and J. M. Herrmann: Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth Mineralization of the azo group to nitrogen, *Appl. Catal. B: Environ.* 51, pp. 183-194 (2004).
- 8) M.-C. Rosu, C. Socaci, V. Floare-Avram, G. Borodi, F. Pogacean, M. Coros, L. Magerusan, and S. Pruneanu: Photocatalytic performance of graphene/TiO₂-Ag composites on amaranth dye degradation, *Mater. Chem. Phys.* 179, pp. 232-241 (2016).
- 9) M. Panizza and G. Cerisola: Electrocatalytic materials for the electrochemical oxidation of synthetic dyes, *Appl. Catal. B* 75, pp. 95-101 (2007).
- 10) W. R. P. Barros, J. R. Steter, M. R.V. Lanza, and A. J. Motheo: Degradation of amaranth dye in alkaline medium by ultrasonic cavitation coupled with electrochemical oxidation using a boron-doped diamond anode, *Electrochim. Acta*, 143, pp. 180-187 (2014).
- 11) G. Chen, M. Zhou, S. Chen, and W. Chen: The different effects of oxygen and air DBD plasma byproducts on the degradation of methyl violet 5BN, *J. Haz. Mater.* 172, pp. 786-791 (2009).
- 12) F. Huang, L. Chen, H. Wang, and Z. Yan: Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma, *Chem. Eng. J.* 162, pp. 250-256 (2010).
- 13) 生駒晋, 佐藤孝紀, 伊藤秀範: 大気圧パルス放電によるメチレンブルー分解, *電学論 A*, 129, pp. 237-244 (2009).
- 14) Wahyudiono, S. Machmudah, and M. Goto: Pulsed Discharge Plasma over a Water Surface Induces Decoloration of Dyes, *J. Phys.: Conference Series* 441, pp. 012008-1~7 (2013).
- 15) 見市知昭: 気層沿面放電を用いたインジゴカルミン水溶液の脱色処理, *電学論 A*, 126, pp. 851-856 (2006).
- 16) A. T. Sugiarto, S. Ito, T. Oshima, M. Sato, and J. D. Skalny: Oxidative decoloration of dyes by pulsed discharge plasma in water, *J. Electrostat.* 58, pp. 135-145 (2003).
- 17) E. Njatawidjaja, A. T. Sugiarto, T. Ohshima, and M. Sato: Decoloration of electrostatically atomized organic dye by the pulsed streamer corona discharge, *J. Electrostat.* 63, pp. 353-359 (2005).
- 18) T. Maehara, H. Toyota, M. Kuramoto, A. Iwamae, A. Tadokoro, S. Mukasa, H. Yamashita, A. Kawashima, and S. Nonura: Radio frequency plasma in water, *Jpn. J. Appl. Phys.* 45, pp. 8864-8868 (2006).
- 19) I. Miyamoto, T. Maehara, H. Miyaoka, S. Onishi, S. Mukasa, H. Toyota, M. Kuramoto, S. Nomura, and A. Kawashima: Effect of the temperature of water on the degradation of methylene blue by the generation of radio frequency plasma in water, *J. Plasma Fusion Res. SERIES*, 8, pp. 627-631 (2009).
- 20) H. Kuwahata, K. Kimura, and R. Ohyama: Decolorization of methylene blue aqueous solution by atmospheric-pressure plasma jet, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* 8, pp. 381-383 (2010).
- 21) 内田雅人, 毛塚智子, 小田慶喜, 磯村雅夫, 桑畑周司: プラズマジェット照射によるメチレンブルー水溶液の脱色: NMR および MS 解析, *東海大学工学部紀要*, Vol.56, No. 1, pp. 9-14 (2016).
- 22) T. Inoue, T. Tsugane, Y. Oda and H. Kuwahata: Decolorization of tar dye aqueous solution by atmospheric-pressure plasma jet, *J. Adv. Sci.* 30, pp. 30107-1~-6 (2018).
- 23) H. Kuwahata, D. Sato, Y. Kezuka, and Y. Oda: Decolorization of Amaranth aqueous solution by atmospheric-pressure plasma jet irradiation, *Jpn. J. Appl. Phys.* 59, SAAB06-1~-7 (2020).
- 24) J. R. Dyer: Applications of absorption spectroscopy of organic compounds (Prentice-Hall Inc., New Jersey, 1965) pp. 9.
- 25) J. March: Advanced organic chemistry: reactions, mechanisms, and structure 2nd Ed., (McGraw-Hill, New York, 1977) pp. 212.
- 26) 中原勝儼: 色の科学 (培風館, 東京, 1985) pp. 101
- 27) G. Parshetti, S. Kalme, G. Saratale, and S. Govindwar: Biodegradation of Malachite Green by *Kocuria rosea* MTCC 1532, *Acta Chim. Slov.* 53, pp. 492-498 (2006).
- 28) C. Berberidou, I. Poullos, N. P. Xekoukoulotakis, and D. Mantzavinos: Sonolytic, photocatalytic and sonophotocatalytic degradation of malachite green in aqueous solutions, *Appl. Catal. B: Environ.* 74, pp. 63-72 (2007).
- 29) S. Srivastava, R. Sinha, and D. Roy: Toxicological effects of malachite green, *Aquat. Toxicol.* 66, pp. 319-329 (2004).
- 30) 内閣府食品安全委員会: マラカイトグリーンについて, 平成 22 年 8 月 17 日 (2010).
- 31) 厚生省告示第 370 号: 食品、添加物等の規格基準, 昭和 34 年 12 月 28 日 (1959), マラカイトグリーン, 平成 29 年 11 月 24 日告示 (2017).
- 32) C. C. Chen, C. S. Lu, Y. C. Chung, and J. L. Jan: UV light

- induced photodegradation of malachite green on TiO_2 nanoparticles, *J. Hazard. Mater.* 141, pp. 520-528 (2007).
- 33) Y. M. Ju, S. G. Yang, Y. C. Ding, C. Sun, A. Q. Zhang, and L. H. Wang: Microwave assisted rapid photocatalytic degradation of malachite green in TiO_2 suspensions: mechanism and pathways. *J. Phys. Chem. A* 112, pp. 11172–11177 (2008).
- 34) X.-J. Zhou, W.-Q. Guo, S.-S. Yang, H.-S. Zheng, and N. N.-Q. Ren: Ultrasonic-assisted ozone oxidation process of triphenylmethane dye degradation: Evidence for the promotion effects of ultrasonic on malachite green decolorization and degradation mechanism, *Bioresour. Technol.* 128, pp. 827-830 (2013).
- 35) E. M. M. Putri¹, M. Rachimoellah, C. S. Rahendaputri, Y. Adisti, and Y. Zetr: Photocatalytic Degradation of Malachite Green using TiO_2 and O_2/UV , *AIP Conf. Proc.* 2049, 020092-1~8 (2018).