環境化学分野における光化学反応の利用

石川 精一・末富 良次
北九州市環境衛生研究所
(〒804 北九州市戸畑区新池1-2-1)

[平成5年2月4日受理]

Utilization of Photochemical Reaction in Environmental Chemistry

Seiichi ISHIKAWA and Ryoji SUETOMI
Kitakyushu Municipal Institute of
Environmental Health Sciences
(1-2-1 Shinike, Tobata-ku, Kitakyushu 804)

[Received February, 4, 1993]

1. はじめに

環境庁、厚生省、通商産業省を中心とした化学物質に関する総合調査がわが国で実施されて20年が経過したが、その調査・研究の成果として、化学物質が種々の規制項目に追加されつつある。規制項目の増加はそれらの分析を担当する地方衛生公害研究所にとって苦勞の多いところであるが、浄水処理や廃水処理に携わっている者にとっても、新たに定められた基準の達成のために、高度水処理の導入等による削減対策に苦心していることと察する。

化学物質に対する水処理方法としては、活性炭処理が一般的であるが、近年紫外線やオゾンを用いた方法に関する報告も増加している。特に、現在問題となっている有機ハロゲン化合物やニトロ化合物、農業等の処理において、紫外線照射処理が効力を示すという報告は多く、今後水処理に限らず、環境化学分野全般にわたって、光化学反応の利用が考えられる。そこで、光化学反応に取り組む際の参考としていただくため、光化学反応の基礎的原理や反応装置、有機光化学反応例について触れるとともに、環境化学分野における最近の研究報告例を紹介する。

2. 光化学反応の歴史的背景

有機光化学反応について、研究らしい研究が行われ始めたのは今世紀になってからで、1900年から1920年にか

けて、イタリアのG. CiamicianとドイツのP. Silberは数十報の報告を出している。しかし、当時の光源は太陽光で実用的な紫外線ランプが得られなかったことや光化学反応生成物の構造を決定する手段がなかったことなどから、有機化学者による研究に一旦休止符が打たれ、一転して物理化学者の手による光化学反応の基礎的な研究の時代となった。M. PlanckやA. Einsteinによって確立された光量子理論を背景として、多くの物理化学者によって現在の光化学の基礎となる発見がなされた。一方、研究手段の進歩とともに1950年前後から再び有機化学者が光化学分野に進出し、A. SchonbergやG. O. Schenck, D. H. R. Barton, G. S. Hammondらが合成的、機構的な研究に重要な発見をして以来、急速な発展をたどっている¹⁾。

環境化学分野において、光化学反応が注目され始めたのは将に公害問題の勃発時からで、オゾン層での光化学反応や光化学オキシダントの発生、PCBの分解などを始めとして、種々の研究が現在までになされてきた。研究の手本は今までの有機化学分野における有機合成的な報告ではあるが、有機合成では有機溶媒中で反応が行われる場合が多いのに対し、環境化学の分野では水相や気相で行われ、対象となる物質も異なることが多いため、そのまま参考にできるものは少ない。また、詳細な反応生成物についての同定や反応機構の解明もなされていない場合が多く、環境化学分野における光化学研究は今後の課題である。

3. 光化学反応

3.1 電磁波の性質と物質への作用機構

電磁波はその光源と必要な検出器によって表1²⁾のように分類される。1光子のエネルギー ϵ (J) は $\epsilon = h\nu = hc/\lambda$ (h : プランク定数 6.626×10^{-34} Js, ν : 振動数 s^{-1} , c : 光速 $3 \times 10^8 ms^{-1}$, λ : 波長 m), モルエネルギーは $6.02 \times 10^{23} h\nu$ でそれぞれの波長を持つ電磁波では, 表1に示したエネルギー値を与える。

電磁波の物質への作用機構を考える場合, 分子軌道の概念が当てはめられる³⁾。例えば, 紫外線を有機分子に当てると, 光子を吸収した有機分子では, 結合性軌道にある電子が反結合性軌道に励起される。この与えられた励起エネルギーは内部交換や交換交差, 蛍光, リン光によって放出されるが, さらに紫外線を当て続けると, 結合性軌道にあった電子対が反結合性軌道に移るため, 分子内結合の解離が起こる。解離の容易さは分子内の結合エネルギーの大きさによる。すなわち, モルエネルギーが $598 kJ \cdot mol^{-1}$ の紫外線は表2⁴⁾に示すようにほとんどの一重結合の解離の可能性を示し, 二重, 三重結合においても π 電子軌道に作用する。このような作用機構のため, 通常の化学的分解や生分解では大きく影響する原子団の性質や立体障害の影響は結合の切断時点においてはほとんど関係なく, また切断も各部分で同時に起こり得

る。こうした特徴が環境において難分解性で毒性を持つ化合物の分解や無害化を引き起こす。環境化学分野で最も問題となる C-X (X: ハロゲン原子) 結合や C-NO₂ 結合を含む化合物は紫外線照射によって容易にその結合部の切断を起こし, それぞれ無害の X⁻イオンや NO₃⁻イオンを生じる⁵⁻⁷⁾。C-NH₂ 結合も光酸化後切断が起こり NO₃⁻イオンを生じる^{5,6)}。

3.2 光化学反応装置⁸⁻¹⁰⁾

(1) 光源

環境中で起こる光化学反応は太陽光によるものであり, そのため太陽光を用いた光分解試験はよく行われるが, 環境中で起こる光化学反応や藻類の増殖を早めたり, 物質の処理を目的とする場合, 種々の光源が用いられる。

a. 水銀ランプ

水銀の不連続なスペクトル線を利用するもので, ランプ内に封入されている水銀の蒸気圧により強度分布比が異なり, 低圧 ($10^{-3} \sim 1$ mmHg), 中圧 ($1 \sim 35$ mmHg), 高圧 ($1 \sim 100$ atm), 超高圧 ($100 \sim 300$ atm) に大別される。

低圧水銀ランプは253.7nmのスペクトル線に約90%のエネルギーが集中しており, この領域に吸収がある化合物の光反応や水銀増感反応に用いられる。また, 殺菌効果大きい。このランプには熱陽極型と冷陽極型があり,

表1 電磁波の分類

	真空中での 波長	真空中での 波数	振動数	光子エネルギー	モルエネルギー
γ 線	10 pm	10^9 cm ⁻¹	30.0 EHz	19.9×10^{-15} J	12.0 GJ $\cdot$ mol ⁻¹
X 線	10 nm	10^6 cm ⁻¹	30.0 PHz	19.9×10^{-18} J	12.0 MJ $\cdot$ mol ⁻¹
真空紫外	200 nm	50.0×10^3 cm ⁻¹	1.50 PHz	993×10^{-21} J	598 kJ $\cdot$ mol ⁻¹
近紫外	380 nm	26.3×10^3 cm ⁻¹	789 THz	523×10^{-21} J	315 kJ $\cdot$ mol ⁻¹
可視	780 nm	12.8×10^3 cm ⁻¹	384 THz	255×10^{-21} J	153 kJ $\cdot$ mol ⁻¹
近赤外	2.5 μ m	4.00×10^3 cm ⁻¹	120 THz	79.5×10^{-21} J	47.9 kJ $\cdot$ mol ⁻¹
中赤外	50 μ m	200 cm ⁻¹	6.00 THz	3.98×10^{-21} J	2.40 kJ $\cdot$ mol ⁻¹
遠赤外	1 mm	10 cm ⁻¹	300 GHz	199×10^{-24} J	120 J $\cdot$ mol ⁻¹
マイクロ波	100 mm	0.1 cm ⁻¹	3.00 GHz	1.99×10^{-24} J	12.0 J $\cdot$ mol ⁻¹
ラジオ波					

表2 結合エネルギー

H-H	436.0	C l-H	431.4	C-F	485
F-F	157	Br-H	366	C-C l	335
C l-C l	242	I-H	299	C-Br	285
Br-Br	193	C-H (メタン)	416	C-I	218
I-I	151	C(脂肪族)-H	412	C-O	356
O=O	493	=C-H	425.1	C=O(アルデヒド)	736
N-N	217	≡C-H	432.6	C=O(ケトン)	749
N=N	376	C-C(黒鉛)	715.1	C-N	305
N≡N	945.2	C-C(ダイヤモンド)	355	C=N	615
N-H	391	C-C	347	C≡N	891
O-H	462.3	C=C	610.0		
F-O	565	C≡C	835.1		

(kJ・mol⁻¹, 25℃)

前者は本質的には蛍光灯と同じで、封入管が石英やVycorで、蛍光物質を塗着していない点異なる。市販の低圧水銀ランプの大部分はこの型であり、比較的低電圧(100V, 10~40W)である。

中圧及び高圧水銀ランプは200~600nmの幅広いスペクトルを与え、輝度も高いので有機光化学反応に最も多く用いられる。市販のランプは100~1000Wのものが多い。著者らの実験では¹¹⁾、数十種類の芳香族有機塩素化合物に対して、低圧水銀ランプ(15W)を用いた場合も高圧水銀ランプ(100W)を用いた場合も分解速度はあまり変わらなかったため、化合物の分解を目的とする場合は低圧水銀ランプの方が低電力ですむ。

超高圧水銀ランプは可視光領域ではほとんど連続的なスペクトルを与え、輝度の高い平行光線が得られるため、ESRやNMRに用いられる。

b. 可視領域の光を与える光源

太陽光は310nm以下の光は遮断することができ、480nm付近に最大強度を持つ良い可視光源であるが、実験的には白熱電球や高圧水銀ランプ、タングステナーハロゲンランプ、キセノンランプ、水銀-キセノンランプが用いられる。

タングステナーハロゲンランプは紫外領域の光をほとんど出さず、小型で高輝度(10~1500W)、長寿命であるが、赤外部の放射も多いので冷却する必要がある。特に、色素増感反応には適している。

キセノンランプは可視領域で連続的なスペクトルを与

える。紫外及び可視両領域の光を必要とする場合には水銀-キセノンランプが用いられる。

強力な光を瞬時必要とする場合、閃光ランプやレーザーが用いられる。レーザーは極めて狭い波長幅(1~6.00Å)で、強力な出力を可視及び紫外領域で与える。

(2) フィルター

光化学反応の機構の研究には単色光を必要とする。単色光を得るためには、プリズムや回折格子を用いたモノクロメーターが市販されているが、モノクロメーターで得られた光では光強度が弱すぎるので、ガラスフィルターや化学フィルターが用いられる。図1に各種のガラスの各波長における透過率を示した。狭い波長幅の単色

図1 各種のガラス材料の光透過率

A: Suprasil (10mm), B: 石英 (10mm), C: Vycor No. 791 (1mm), D: Corning 9863 (No. 7-54) (3mm), E: 化学用 Pyrex, F: 窓ガラス (2mm)

図2 光化学反応装置

A：外部照射型，
B：メリーゴーランド型，
C，D：内部照射型

光を取り出すためには、化学フィルターとガラスフィルターまたは干渉フィルターを組み合わせる。

(3) 反応槽及び装置 (図2)

外部照射型と内部照射型に大別され、外部照射型のものは効率良く光を吸収させるよう反応槽の形状の工夫が必要である。メリーゴーランド型のものは多数の反応

系について同時に同じ条件で照射できるので量子収率の測定や消光の動力学的試験を行うときに用いられる。環境化学分野においては、化合物の分解速度の比較などに利用できるが、反応槽の容量が小さいので希薄溶液の場合は化合物の測定が困難な場合がある。

内部照射型は光が効率良く試料溶液を透過でき、反応

槽の容量も比較的大きくできるので、多くの有機合成反応や光分解の経時変化、生成物の同定などに利用できる。フィルターを必要とする場合はランプの回りに円筒型のガラスフィルターを挿入したり、化学フィルターの場合は溶液がランプを囲むような構造にする。発生ガスの捕集やガスの導入、加熱、攪拌ができるものも市販されているが、環境化学分野で利用する場合はさらに様々な工夫が必要である。

(4) その他

光化学実験を行う場合、光の強度や量子収率を測定しておく必要がある。環境化学分野においては、太陽光に換算する場合や化合物の分解挙動に定量性を持たせるため不可欠である。3波長での光強度を測れるものが市販されており、また実際の溶液での量子収率を求める時は、トリオキサラト鉄(Ⅲ)カリウムやシュウ酸ウラニルなどを用いた化学光量計を利用する。

ランプからの紫外線に目や皮膚を曝さないようサングラスや手袋を着用し、反応装置は暗幕やアルミホイルで覆い光を遮断する。260nm以下の強い光を放射するものはすべてオゾンを生ずるので、換気に注意する。高圧及び超高圧水銀ランプは数百Vで使用するので注意をする。可燃性のものや爆発性のものを使用するときは、冷却や取扱いに注意する。

3.3 有機光化学反応例^{1,9,10)}

有機化学の分野では、光還元、光酸化、光付加、光二量化、光環化、光転位、光異性化、光加溶媒分解、光脱離、光開環、光置換反応などが知られている。環境化学の分野においては、反応が強極性の水相や気相で行われ、濃度レベルもppm以下と希薄であり、さらに種々のマトリックスを含むことが多いため、そのまま適用することはできないが、研究を進めて行く上で参考になるので、環境化学分野に関連があると思われる反応例を示す。

(1) カルボニル化合物の光還元

光励起カルボニル化合物は水素供与体RH(アミン類、アルコール類、炭化水素類、フェノール類、アミド類など)の存在下で、RHから水素引き抜き反応を行い、ヒドロキシメチル基とR・ラジカルを与える。最終反応生成物は生成したラジカルの二量化や交差結合により生成される。

水素引き抜き段階の効率は、カルボニル化合物の三重項状態の第一励起状態の性質や構造、R-H結合の解離エネルギー、溶媒の型に支配される。従って、イソプロピルアルコール中では、アセトフェノン、ベンゾフェノン、アセトンは容易に光還元されるが、1-ナフトアルデヒド、2-アセトナフテン、p-フェニルベンゾフェノン

は反応しない。しかし、R-H結合の解離エネルギーが低ければ(例えばトリブチルスズなど)光還元される。

p-アミノベンゾフェノンのようにp-位に強い電子供与性基がある場合、カルボニル基へ電荷移動をもたらす、励起状態において次の構造をもたらす。この構造は極性溶媒中で安定化され、酸素原子上の負電荷は水素引き抜きを阻害し、光還元は起こらない。

その他、o-置換されたアルキルベンゾフェノン類で六員環遷移状態を形成し得る場合には、分子内水素引き抜きを起こすことができる。

(2) 光酸化

有機化合物を増感剤と酸素の存在下で光照射すると、酸化生成物を与える。反応は増感剤の存在が不可欠であり、基質から水素を引き抜いてラジカルを生成し、ついで酸素と反応するI型過程と酸素を活性化して酸素と基質間の直接的な反応を起こさせるII型過程で起こる。

< I型過程 >

< II型過程 >

(3) 光付加

光付加とは、電子的励起分子が別種の基底状態分子と結合して、1:1の光付加物を与えることを意味し、オレフィンの混合物を光照射するとき、ごく普通に起こることである。キノン、アルデヒド、ケトン、オレフィン、芳香族炭化水素の混合二分子付加が知られている。

カルボニル-オレフィン系の場合、光励起したカルボニルのオレフィンへの求電子攻撃が起こり、オキセタン構造が造られる。

ベンゼン環への光付加は、1,2-, 1,3-あるいは 1,4-付加が起こり得るが、1,2-付加が最も多い。ベンゼンとマレインイミド間の反応は次のように起こり、付加物は三重項増感剤の有無にかかわらず生成し、酸素は増感反応においては付加物生成を阻害するが、非増感反応では阻害しない。また、ベンゼンは単環式芳香環系とは1:2付加物を形成するが、多環式芳香族炭化水素とは1:1付加物のみができる。

(4) 光二量化

光二量化とは、電子的励起分子が同種の基底状態分子と結合して、1:1の光付加物を与えることを意味し、多くの芳香族炭化水素やモノオレフィン、共役ジエン、 α 、 β -不飽和カルボニル化合物について、光二量化が起こることが知られている。オレフィン化合物の光二量化は1,2-1,2付加、1,2-1,4付加、1,4-1,4付加のいずれかで起こり得る、アントラセンは1,4-1,4付加方式で進行する。この二量化は酸素の存在により影響を受けない。

(5) 光転位

電子的に励起した分子は、基底状態の分子よりかなり、

過剰のエネルギーを有し、分子内で結合系の変化や骨格を形成する原子の位置の変化が起こり、構造異性体や原子価異性体を生成することがある。スチルベン、cis-trans異性化やオレフィン化合物の分子内光環化反応、置換芳香族化合物の光Fries転位、ベンゼン環内の転位などがある。

(6) 光分解

光分解は、環境化学分野では最も関連が深い反応であろう。光分解生成物の種類は、その反応が気相で行われたか、液相で行われたかに依存することが多い。第一解離段階 $R-R' \rightarrow R \cdot + R' \cdot$ から得られるラジカルはホトトラジカルであることが多く、気相中では他のラジカルあるいは分子と衝突する前に分子内で反応するが、溶液中の場合には「溶媒かご」に囲まれ、反応を起こす前に互いに衝突して原分子を再生したり、溶媒分子と反応することがある。水素を有する溶媒の場合、水素引き抜きが起こり、 $R-H$ あるいは $R'-H$ 型の生成物ができる。以下、各種化合物の光分解の例を示す。

ハロゲン類の塩素、臭素、ヨウ素は可視光線でも解離し、ハロゲンラジカルを生じる。オレフィンの存在下では連鎖反応が起こる。この付加反応における反応性は、塩素>臭素>ヨウ素の順に減少する。ハロゲン化水素も紫外線で解離し、同様な付加反応を行う。

第一吸収バンド(200~300nm)の波長の光でハロゲン化アルキルを光分解するとC-X結合の切断が起こる。また、第二吸収バンド(170~200 nm)で光分解するとHXを脱離する。

芳香族ハロゲン化物を光照射すると、第一段階でC-X結合が切断する。

パラフィン炭化水素の最低エネルギー吸収は真空紫外領域(120~200nm)で分解し難いが、この吸収バンド内の光を照射すると、主に水素の脱離を起こす。

気相中でのオレフィン炭化水素の光分解では、主に水素脱離が起こるが、液相中では異性化のみを起こすこと

が多い。

芳香族炭化水素は脂肪族炭化水素に比べて光に対してより安定である。気相中、第一吸収バンド (253.7nm) 領域の光でベンゼンを照射しても分解は起こり難いが、第二、第三吸収バンド (185~200nm) 領域の光を用いるとかなりの分解が起こり、アセチレン、水素、メタン、エタン及び重合体が生成する。

アルキルベンゼン類の第一吸収バンド領域の光を照射すると、アルキル基内での結合切断が起こる。

脂肪族カルボニル化合物を最長波長吸収バンド (270~300nm) 領域の光で分解すると、カルボニル基の α 結合の切断と CO の脱離する段階が含まれる Norrish Type I 過程及び γ 水素原子がカルボニル基の酸素原子に結合するような六員環遷移状態が含まれる Norrish Type II 過程を経て生成物が得られる。

<Norrish Type I>

環式ケトン類では、カルボニル基の α 結合の開裂によりピラジカルが生成し、CO を脱離後、分解や環化する。カルボニル化合物からの CO の脱離は気相では容易に起こるが、液相では環の張力の程度に影響されるため、小あるいは中員環化合物以外は光分解しない。

<Norrish Type II>

脂肪酸及びエステルを最長波長吸収バンド内で光照射すると、官能基内で結合開裂が起こる。生成したラジカルが反応して、炭化水素、オレフィン、CO₂、CO を生成する。RCOOR' 型のエステルが R に γ 水素あるいは

R' に β 水素を有していれば、Norrish Type II 過程の反応が進行する。

短波長光 (<200nm) による脂肪族アルコール類及びエーテル類の気相光分解では、C-O 及び O-H 結合の開裂を起こすが、液相光分解では気相のような複雑な反応を起こすことはない。

アルキルペルオキシドは第一吸収バンド (200~350nm) の光を吸収して、弱い RO-OR' 結合位で開裂する。230nm 以下の波長光を用いると第二の解離段階が重要となる。

アルキル亜硝酸エステル類の主な光分解過程は、RO-NO 結合の解離である。

脂肪族アミドは 200~230nm の波長領域の光で分解すると、C-N あるいは C-C 結合の切断が起こる。

脂肪族第一アミンの主な光分解過程は、N-H 結合の切断とアミノ基の α 位の C-H 結合の切断である。

芳香族化合物は発光過程を経てエネルギーを失うことができるので、脂肪族アミンよりも安定である。しかし、芳香族アミン類の光解離はある程度起こっている。

アゾアルカンは気相では容易に分解するが、液相では異性化が優先する。

ジアゾ化合物及び脂肪族アジド類は次のように分解する。

4. 環境化学分野における最近の光化学反応実験例

最後に、環境化学分野における光化学反応に係わる最近の研究報告例を紹介する。

大気関係の報告は多く、オゾンや過酸化水素、 NO_x 、 SO_x 、PANに関するものが目立つ。Shu ら¹²⁾はテフロンスモッグチャンバーを用いて、多環芳香族炭化水素類の一次分解速度定数を求めており、速度定数は光強度や水蒸気濃度に比例し、多環芳香族炭化水素類の半減期は冬期で数日間、夏期で数時間であることを報告している。Derwent ら¹³⁾は69種類の炭化水素類を対象として、オゾンやPANの生成について調べており、Zhang ら¹⁴⁾はキセノンランプを用いて、空気、酸素、窒素中でのシリカゲル表面上の1-ニトロピレンの分解速度や生成物について調べ、ピレンキノンが主生成物で、その他ポリニトロヒドロキシピレンが検出されたことを報告している。また、大内ら¹⁵⁾は粒子状物質へのフロン11の吸着着における光や水の影響について調べている。 NO_x との反応については、Pandis ら¹⁶⁾が生物由来の物質であるイソプレレン、 β -ピネンについて、Sakamoto ら¹⁷⁾がシクロヘキセンについて、Lai ら¹⁸⁾が肺胞表面活性剤成分の β -オレオイル- γ -パルミトイル-L- α -ホスファチジルコリンについて、Cox ら¹⁹⁾がメタン、イソブテン、ベンゼン等の揮発性物質について報告している。その他、アルミニウムポリフィリン錯体を用いた大気中の CO_2 の除去に関する報告²⁰⁾も見られる。

水関係では、水環境中での挙動や水処理、脱色、殺菌等についての報告が見られる。著者らは低圧及び高圧水銀ランプを用いて、数十種類の芳香族有機塩素化合物^{5,6,11)}と7種類の有機リン酸エステル類^{7,21)}の分解挙動並びに生成物を同定している。白山ら²²⁾はトリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、1,1,1-トリクロロエタンの紫外線照射による分解速度と曝気拡散方式による除去速度を比較しており、Akhlag ら²³⁾は藻類由来のポリウロン酸のモデル物質として多糖類アルギン酸について、Guittonneau ら²⁴⁾はオゾンの過酸化水素への紫外線による分解性について研究している。また、ベンゼンスルホン酸^{25,26)}やフミン酸²⁷⁾、フェノール²⁸⁾、クロロニトロベンゼン類²⁹⁾、p-ニトロフェノール、m-アミノフェノール³⁰⁾について、オゾンや過酸化水素との併用による分解挙動についての報告や硝酸イオン、亜硝酸イオンの共存下での除草剤のプロモキシニル³¹⁾やクロロフェ

ノール類³²⁾の分解生成物についての報告も見られる。Hawari ら³³⁾はメチルアルコール-水混合溶液中、 $\text{CH}_3\text{SiO}_2\text{Na}_3$ の存在下で紫外線を照射し、4-クロロビフェニル及びAroclor 1254の分解性について調べており、Lipczynska-Kochany ら³⁴⁾は過酸化水素-Fenton 試薬存在下で4-ニトロフェノールの分解性を調べている。

金属に関しても報告が見られ、Helz ら³⁵⁾は太陽光によるクロム(VI)の光還元反応について、Fukasawa ら³⁶⁾は1 M 硝酸中、尿素、Pt-TiO₂あるいはヒドラジン、Pt-SiC存在下でネブツニウム(V)の光酸化還元反応について調べている。

McCloskey ら³⁷⁾はアントラセン水溶液に疑似太陽光を当て、LC₅₀と溶存酸素との関係を求めており、Kagan ら³⁸⁾は α -ter-チエニルに近紫外線を照射した溶液が強い魚毒性を示すことを報告している。

実試料を用いた水処理実験については、Lewis ら³⁹⁾が揮発性有機化合物に汚染された地下水について、オゾンや過酸化水素を併用した紫外線照射による処理を行っており、Wekhof⁴⁰⁾がキセノンフラッシュランプを用いて、トリクロロエチレン及び芳香族縮合化合物に汚染された水、土壌及び空気の処理を行っている。下水の処理水については、大瀧ら⁴¹⁾が塩素を併用した紫外線照射によるCODの削減やクロラミンの分解について調べている。その他、オゾンや過酸化水素を併用しての漂白廃水中の有機ハロゲン化合物の処理⁴²⁾やPCBを使用している蓄電器の事故によるダイオキシン汚染対策⁴³⁾の報告がある。

紫外線による脱色も行われており、市川ら⁴⁴⁾はアゾ染料のオゾン、過酸化水素併用紫外線照射による窒素の挙動について、Matthews⁴⁵⁾は酸化チタン、過酸化水素存在下での中圧水銀ランプや太陽光によるメチレンブルーやローダミンB、メチルオレンジの脱色について報告している。

紫外線による殺菌に関しては、Wolfe⁴⁶⁾が地下水について、堺ら⁴⁷⁾、中村⁴⁸⁾が下水処理水中の大腸菌の不活性化について行っている。

その他、フローインジェクション方式の水中リンの分析法で酸化分解に紫外線を用いたり⁴⁹⁾、アオコ対策に紫外線照射法を用いた⁵⁰⁾報告がある。

5. おわりに

人類初期の物質への作用手段は、切る壊す等の物理的力によっていたが、その後燃焼や薬剤による化学的手段が用いられ、近年では紫外線、赤外線、放射線等の電磁波を各分野で用いるようになった。物質は原子や分子間の振動でその状態を維持しているが、ある振動数以上の電磁波を与えれば切断が選択的に、効率良く、各部分で同時に起こり得るので、化学物質を含む用・廃水処理や

廃ガス処理等における分子レベルでの破壊には好都合である。また、薬剤使用のように未反応の薬剤や薬剤の分解物、薬剤との反応生成物の心配もなく、環境分野に応用していく上で利点もある。物質と電磁波の反応は水圏や大気圏でも起こっており、環境化学分野に電磁波を用いるのは理にかなった方法とも言える。しかし、実用化して行くには分解補助剤の添加や経済性、反応生成物の毒性等の問題も残されており、今後の研究成果に期待したい。その点、キャピラリーカラム-GC/MS や HPLC/MS などの最近の分析技術の発達は、光化学反応機構を解明して行く上で大いに貢献するものと考えられる。

文 献

- 1) 松浦輝男：「有機光化学」，化学同人，京都，(1974)
- 2) Alberty, R.A.：「アルバーティ物理化学(下)」，妹尾 学他訳，東京化学同人，東京，(1991)
- 3) Streitwieser, A.：「ストライトウィーザー有機化学解説 2」，湯川泰秀監訳，廣川書店，東京，(1992)
- 4) Morrison, R.T. and Boyd, R.N.：「モリソン・ボイド有機化学(上)」，第 4 版，中西香爾他訳，東京化学同人，東京，(1985)
- 5) 石川精一，末田新太郎，城戸浩三：低圧水銀ランプを用いた有機塩素化合物の水における光分解性。第22回水質汚濁学会講演集，pp 375-376，(1988)
- 6) Ishikawa, S., Baba, K., Hanada, Y., Uchimura, Y. and Kido, K.：Photodecomposition of o-chloroaniline in aqueous solution with low pressure mercury lamp. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **42**, 65-70, (1989)
- 7) Ishikawa, S., Uchimura, Y., Baba, K., Eguchi, Y. and Kido, K.：Photochemical behavior of organic phosphate esters in aqueous solutions irradiated with a mercury lamp. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **49**, 368-374, (1992)
- 8) 斎藤 烈：有機光化学反応の研究の進め方，pp 2615-2629，「新実験化学講座14」，高橋武美編集，丸善，東京，(1978)
- 9) Wells, C.H.J.：「有機光化学序論」，東京化学同人，東京，(1977)
- 10) 安藤 亘：「有機合成における光化学反応」，三共出版，東京，(1983)
- 11) 石川精一，末田新太郎：有機塩素化合物の水における光分解性，第21回水質汚濁学会講演集，pp 201-202，(1987)
- 12) Shu, Y., Li, J. and Wang, W.：The study for polyaromatic hydrocarbons decay on Chinese coal soot particles in atmosphere. *J. Environ. Sci.*, **3**, 71-80, (1991)
- 13) Derwent, R.G. and Jenkin, M.E.：Hydrocarbons and the long-range transport of ozone and PAN across Europe. *Atom. Environ. Part A*, **25**, 1661-1678, (1991)
- 14) Zhang, Z., Jin, Z., Zhu, N. and Xu, X.：Photochemical reaction of particle-bound 1-nitropyrene under simulated atmospheric condition. *J. Environ. Sci.*, **1**, 15-22, (1989)
- 15) 大内日出夫，指宿堯嗣，竹内浩士，忽那周三：不活性化学物質の不均一系光反応による変換・分解に関する研究。環境保全研究成果集 1，pp 42.1-42.16，(1988)
- 16) Pandis, S.N., Paulson, S.E., Baltensperger, U., Seinfeld, J.H., Flagan, R.C., Palen, E.J. and Allen, D.T.：Biogenic hydrocarbons as aerosol precursors, an outdoor smog chamber study. *Aerosols*, **2**, 974-977, (1990)
- 17) Sakamoto, K., Nakajima, M., Otsuka, S., Iwamoto, I. and Yamaki, N.：Strong dependence of aerosol organic carbon yield on the initial hydrocarbon/nitrogen oxides concentration ratio in the photochemical reaction of cyclohexene-NO_x-air system. *Chem. Express*, **5**, 921-924, (1990)
- 18) Lai, C.C. and Finlayson-Pitts, B.J.：Reactions of oxidant air pollutants with model compounds for pulmonary surfactant. *Am. Chem. Soc. Natl. Meet. Div. Environ. Chem.*, **30**, 50-52, (1990)
- 19) Cox, R.A.：Chemical reactivity in the troposphere as applied to organic molecules. *Atmos.*, **33**, 9-18, (1991)
- 20) 井上祥平：いま問題のCO₂を考える，CO₂の化学的固定最前線，CO₂の光化学的固定，化学，**46**, 310-312，(1991)
- 21) 石川精一，重住研一，安田和彦，重森伸康：有機リン酸エステル類の各種水処理過程における挙動。水質汚濁研究，**8**, 799-807，(1985)
- 22) 白山 肇，安念 清，坂森重治：有機塩素化合物の分解に関する研究(第1報)，紫外線照射によるテトラクロロエチレン等の光分解。富山県公害センター年報，**19**, 141-150，(1991)
- 23) Akhlaq, M.S., Schuchmann, H.-P. and Von Sonntag, C.：Degradation of the polysaccharide alginic acid, A comparison of the effects of UV light and ozone. *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 379-383, (1990)
- 24) Guittoneau, S., De Laat, J. and Dore, M.：Etude cinétique de la photodecomposition de l'ozone en solution aqueuse par irradiation U.V. a 253.7 nm. *Environ. Technol. Lett.*, **11**, 477-490, (1990)
- 25) 松本久男，村上和也：アルキルベンゼンスルホン酸

- 塩のUV照射とオゾン処理による分解(第2報), ベンゼンスルホン酸の分解生成物. 第23回水質汚濁学会講演集, pp 31-32, (1989)
- 26) 村上和也, 松本久男: アルキルベンゼンスルホン酸塩のUV照射とオゾン処理による分解, 第2報, ベンゼンスルホン酸の分解生成物. 衛生化学, **36**, 62-68, (1990)
 - 27) Kusakabe, K., Aso, S., Hayashi, J.-I., Isomura, K. and Morooka, S.: Decomposition of humic acid and reduction of trihalomethane formation potential in water by ozone with u.v. irradiation. *Water Res.*, **24**, 781-785, (1990)
 - 28) Takahashi, N.: Ozonation of several organic compounds having low molecular weight under ultraviolet irradiation. *Ozone*, **12**, 1-17, (1990)
 - 29) Guittonneau, S., De Laat, J., Dore, M., Duguet, J.P. and Bonnel, C.: Oxidation of parachloronitrobenzene in dilute aqueous solution by $O_3 + UV$ and $H_2O_2 + UV$, comparative study. *Ozone*, **12**, 73-93, (1990)
 - 30) 市川広保, 和田真二, 辰巳憲司: 化学酸化法によるフェノール類の酸化分解. 工業用水, **401**, 26-32, (1992)
 - 31) Kochany, J.: Photochemistry of halogenated benzene derivatives. *Toxicol. Environ. Chem.*, **27**, 225-239, (1990)
 - 32) Schedel, G., Lenoir, D. and Boule, P.: Phototransformation of monochlorophenols induced by excitation of nitrate ions. *Chemosphere*, **22**, 1063-1069, (1991)
 - 33) Hawari, J., Demeter, A., Samson, R., Tronczynski, J. and Mourato, D.: Photodechlorination of chlorobiphenyls by sodium methyl silicate. *Chemosphere*, **22**, 189-199, (1991)
 - 34) Lipczynska-Kochany, E.: Novel method for a photocatalytic degradation of 4-nitrophenol in homogeneous aqueous solution. *Environ. Technol.*, **12**, 87-92, (1991)
 - 35) Helz, G.R. and Kieber, R.J.: The role of photochemistry in the bioavailability of toxic substances in estuaries, implications for monitoring. PB Rep., PB-89-207484, 449, (1988)
 - 36) Fukasawa, T., Takahashi, M., Ikeda, T. and Kawamura, F.: Photochemical redox behaviors of neptunium in nitric acid solution. *Proc. RECOD 91*, **2**, 803-808, (1991)
 - 37) McCloskey, J.T. and Oris, J.T.: Effect of water temperature and dissolved oxygen concentration on the photo-induced toxicity of anthracene to juvenile bluegill sunfish. *Aquatic Toxicol.*, **21**, 145-156, (1991)
 - 38) Kagan, J., Stephens, N., Kulakkattölickal, A. T. and Wang, T.P.: Variables affecting the phototoxicity of α -terthienyl toward fish in the laboratory. *Chemosphere*, **22**, 699-703, (1991)
 - 39) Lewis, N., Topudurti, K., Welshans, G. and Foster, R.: A field demonstration of the UV / Oxidation technology to treat ground water contaminated with VOCs. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **40**, 540-547, (1990)
 - 40) Wekhof, A.: Treatment of contaminated water, air and soil with UV flashlamps. *Environ. Prog.*, **10**, 241-247, (1991)
 - 41) 大瀧雅寛, 大垣真一郎: 下水処理における紫外線照射と塩素注入との併用処理. 土木学会年次学術講演会講演概要集, 第2部, 45th, 900-901, (1990)
 - 42) Smith, P.W.: AOX reduction in bleach plant effluent using enhanced oxidation. TAPPI Proc. Environ. Conf., 1990, Book 2, 769-772, (1990)
 - 43) Borwitzky, H. and Schramm, K.-W.: Reduction of dioxin concentrations on contaminated surfaces. *Chemosphere*, **22**, 485-493, (1991)
 - 44) 市川広保, 和田真二, 辰巳憲司: アゾ染料を過酸化水素添加紫外線照射法により酸化したときの窒素の挙動. 公害, **25**, 145-153, (1990)
 - 45) Matthews, R.W.: Photooxidative degradation of coloured organics in water using supported catalysts, TiO_2 on sand. *Water Res.*, **25**, 1169-1176, (1991)
 - 46) Wolfe, R.L.: Ultraviolet disinfection of potable water. *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 768-773, (1990)
 - 47) 堺 好雄, 中尾彰夫, 布施達夫: 下水二次処理水の紫外線消毒. 下水道研究発表会講演集, 27th, 423-425, (1990)
 - 48) 中村宗一郎: 塩素, オゾン及び紫外線処理による懸濁粒子化した糞便性大腸菌群不活化の定量化. 下水道協会誌, **28**, 40-46, (1991)
 - 49) Mckelvie, I.D., Hart, B.T., Cardwell, T.J. and Catrall, R.W.: Spectrophotometric determination of dissolved organic phosphorus in natural waters using in-line photo-oxidation and flow injection. *Analyst*, **114**, 1459-1463, (1989)
 - 50) 佐々木吉彦: 紫外線による水質浄化. 建設電気技術, **96**, 50-57, (1992)