[Jpn. J. Toxicol. Environ. Health]
衛生化学 (1996)
42 (1) 44-52

二酸化チタンを用いたコーティング法による Polychlorinated Biphenyl (PCB) の半導体光触媒分解

小川俊次郎, 野沢和博, 花崎有紀子, 平山晃久
京都薬科大学公衆衛生学教室

Photocatalytic Decomposition of Polychlorinated Biphenyl (PCB) Coated on Titanium Dioxide as a Catalyst

SHUNJIRO OGAWA, KAZUHIRO NOZAWA, YUKIKO HANASAKI and
TERUHISA HIRAYAMA

*Department of Public Health Sciences, Kyoto Pharmaceutical University, 5,
Nakauchi-cho, Misasagi, Yamashina-ku, Kyoto
607, Japan*

(Received June 7, 1995)

Photocatalytic decomposition of polychlorinated biphenyl (PCB) with semiconductor, titanium dioxide (TiO_2), as a catalyst was investigated. TiO_2 aqueous suspension containing Kanechlor KC-300 (KC-300) as PCB (an aqueous suspension method) or TiO_2 powder coated with KC-300 (a coating method) was illuminated by a 1 kW xenon lamp. KC-300 ($0.05 \mu\text{g}/\text{ml}$) in the TiO_2 aqueous suspension ($0.5 \text{ mg}/\text{ml}$) or $100 \mu\text{g}$ of KC-300 coated on 100 mg of TiO_2 powder were perfectly decomposed within 8 h and 4 h illumination, respectively. The decomposition rate of KC-300 in the coating method was higher than that in the suspension method. No decomposition was observed without illumination in the both methods. Hydroxyl radicals play a main role in the reaction of the suspension method. In the coating method, the presence of a small amount of water in TiO_2 powder promoted the decomposition rate. The results suggested that hydroxyl radicals are also reactive species in the coating method. All of 3 chlorine atoms in a KC-300 molecule were eliminated as chloride ions during the decomposition. The coating method is expected as a simple and effective method for the decomposition of PCB. Sunlight may be available for a light source.

Key words — titanium dioxide ; photocatalytic decomposition ; PCB ; KC-300 ; hydroxyl radical ; dechlorination

緒 言

ポリクロロビフェニル (PCB) は、1974 年 (昭和 49 年) に「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」(いわゆる化審法)による特定化学物質に指定され、¹⁾ 製造、輸入、特殊用途以外での使用が禁止されたが、それまでに製造され廃棄された PCB はその難分解性のゆえに環境や産業廃棄物中に残存し、今だに土壌、河川水、底質、海域などにおける環境汚染源となっている。産業廃棄物や汚染土壌、底質中の PCB の分解処理法として、焼却処理ある

いは触媒を用いた脱塩素処理が行われている²⁾ が、前者は不完全燃焼時に強発癌性、催奇形性物質であるダイオキシン類を副成する可能性があり、安全性に問題を残している。後者はより安全性が高い方法であるが、環境中に極低濃度で存在する PCB に対しては適用が難しい。

一方、最近、有害性環境汚染物質の分解除去法として、半導体である二酸化チタン (TiO_2) を触媒とし、これを光照射することにより発生する活性酸素を利用し汚染物質を分解しようとする、いわゆる半導体光触媒法が注目されている。³⁻⁵⁾ PCB について

も本法の適用が報告⁶⁻¹²⁾されているが、これまでそのほとんどが水質汚濁物質としての PCB の分解を目的とし、 TiO_2 は水懸濁液状態(水懸濁液法)で、PCB 濃度は汚濁レベルの低濃度で検討されている。また、光源には主に紫外線照射が用いられているが、太陽光の利用も検討されている。^{6,8,11)}

そこで、著者らは、光源として太陽光の利用を想定し、産業廃棄物や汚染土壌などのより高濃度に PCB を含むものに対しても本法が適用できないかと考え、PCB として 3 塩素化体であるカネクロール KC-300 (KC-300) をモデル化合物として選び、水懸濁液状態ではなく TiO_2 に KC-300 を直接コーティング(コーティング法)し、太陽光と類似の分光エネルギー分布を示すキセノンランプで照射したところ、微量の水分の存在下で PCB が効率よく分解することを見いだしたので報告する。

実験方法

1. 試薬 PCB は鐘淵化学工業製のカネクロール KC-300 を用い、*n*-ヘキサン又はアセトニトリル溶液として使用した。本品は元素分析の結果、重量化で 42% (理論値; 41.4%) の塩素イオンを含み、ほぼ純粋な 3 塩素化体であった。 TiO_2 は、和光純薬工業製のアナターゼ型酸化チタン (IV)、純度 99.9%、粒子径 $5\ \mu\text{m}$ 以下のものをそのまま、あるいは希硫酸水溶液、次いで水で洗浄し、3000 rpm で遠心分離し沈殿したものを乾燥して用いた。その他の試薬はいずれも特級品に相当する純度のものを用いた。

Fig. 1. Light Energy Spectrum of Xenon Lamp Used

—, xenon lamp; ----, sunlight (300–700 nm).

2. 機器 光照射装置——杉山元医理器製で、光源として東芝製オゾンレスキセノンランプ XD 1000 OL (1 kW, 水平光度 3000 cd, 全光束 31000 lm, 輝度 32000 sb, 相関色温度 6000 K) 付きのものをを用いた。本ランプの分光エネルギー分布は Fig. 1 に示すとおりで、波長 300 nm 以上の光を発する。

電子捕獲型検出器付ガスクロマトグラフ (ECD-GC)——島津製作所製 GC-4 BM 型に ^{63}Ni 電子捕獲型検出器を取り付けたものを用い、以下の条件で分析した。カラム; $2\text{ m} \times 3\text{ mm i.d.}$ ガラスカラムに 3 %Silicone GE SE-30 (Chromosorb W, AW-DMCS, 60–80 mesh) を充填したもの、注入口及び検出器温度; 230°C , カラム温度; 205°C , キャリヤーガス; N_2 , 60 ml/min.

イオンクロマトグラフ——島津製作所製 HIC-6 A 型に伝導度検出器 CDD-6 A 型を取り付けたものを用い、以下の条件で分析した。カラム; 島津製作所製 Shim-pack IC-A 1 ($10\text{ cm} \times 4\text{ mm i.d.}$), カラム温度; 40°C , 移動相; 2.5 mM フタル酸–2.4 mM トリス (ヒドロキシメチル) アミノメタン (pH 4.0), 流量; 1.0 ml/min.

3. 試料の調製 水懸濁液法——パイレックスガラス製の 50 ml の遠心管に水 10 ml を採り、 TiO_2 粉末を 0.5 mg/ml となるよう加え懸濁させ、次いで、種々の濃度の KC-300 を含むアセトニトリル溶液 10 μl を加えよく攪拌し反応液とした。これを水冷却下水温を 25°C に保ち、スターラーで攪拌しながら光照射した。次いで、10%硫酸 0.1 ml を加え酸性としたのち、*n*-ヘキサン 10 ml ずつで 2 回抽出した。2500 rpm で遠心分離して上澄液を分取し、適宜濃縮して ECD-GC 用試験溶液とした。

コーティング法—— TiO_2 粉末 1 g を 50 ml のナスフラスコに採り、種々の濃度の KC-300 を含む *n*-ヘキサン溶液 20 ml を加え、攪拌したのち、ロータリーエバポレーターを用いて減圧下 40°C で溶媒留去し KC-300 をコーティングした。その 100 mg を内径 4 cm のガラス小シャーレに採り均一に広げ蓋をして光照射した。乾燥条件で行う場合は、乾燥剤としてシリカゲルを入れた内径 8.5 cm の中シャーレに小シャーレを蓋をせずに入れ、中シャーレにガラス蓋をして光照射した。飽湿条件で行う場合は、水深 2–3 mm となるよう水を入れた中シャーレに小シャーレを蓋をせずに入れ、中シャーレにガラス蓋をして、しばらく暗所で放置しシャーレ内部を飽湿とした後、光照射した。光照射後、小シャーレ中の TiO_2 粉末を取り出し、*n*-ヘキサン 5 ml を加え、超音

波抽出したのち、2500 rpm で遠心分離し、得られた上澄液を ECD-GC 用試料溶液とした。残渣は窒素気流で残存する溶媒を留去したのち、0.1% 硫酸水溶液 5 ml を加え超音波洗浄し、3000 rpm で遠心分離後、洗液をイオンクロマトグラフィー用試料溶液とした。

結果及び考察

1. KC-300 の ECD-ガスクロマトグラムと添加回収率

Fig. 2 に、用いた KC-300 の ECD-GC のクロマトグラムを示す。

GC 条件は 90 年版衛生試験法・注解¹³⁾ 記載のものに準じた。(A) は標準品のもので、異性体が 10 本の主ピークとして認められた。(B) は、水懸濁液法において KC-300 を 0.1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 含む反応液を 120 分間光照射したものの抽出物の一例で、光照射により 10 本の主ピークが揃って減少することがわかった。その際、新しいピークの出現は用いた GC 条件下では

特に認められなかった。そこで、これら 10 本のピークに注目し TiO_2 水懸濁液中の、あるいは TiO_2 にコーティングされた KC-300 について添加回収率を調べた。水懸濁液法では、反応液をそのまま遠心分離したとき TiO_2 は完全には沈殿しなかったが、遠心時に液性を硫酸酸性としたところ完全に沈殿するようになり除去できた。Table I 及び II に示すように、各ピークの高さの比で求めた回収率は、 TiO_2 水懸濁液に KC-300 を 0.05 $\mu\text{g}/\text{ml}$ となるよう添加した場合 69—85%、 TiO_2 100 mg あたり 10 μg となるようコーティングした場合 73—100% と各々ほぼ満足のいくものであった。

また、各ピークの検量線は量依存的な直線性を示した。

2. 水懸濁液法による KC-300 の分解

KC-300 を 0.05 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 及び TiO_2 を 0.5 mg/ml 含む水懸濁液 (0.1 μg KC-300/mg TiO_2 に相当) を用いて、光照射時間と KC-300 の残存量との関係を調べた。反応液の pH はほぼ中性であり、pH 調整は

Fig. 2. Typical ECD-Gas Chromatograms of KC-300 before (A) and after (B) Photocatalytic Decomposition with TiO_2

A: authentic KC-300 *n*-hexane solution (50 ng/ml). B: sample photocatalytically decomposed by the aqueous suspension method; aqueous suspension (10 ml) containing 0.1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ of KC-300 and 0.5 mg/ml of TiO_2 was illuminated with a 1 kW xenon lamp for 120 min, then extracted with *n*-hexane. The extract was finally made up the volume to 20 ml.

Gas chromatographic conditions: column; glass column (2.6 mm i.d. $\times$ 1.5 m) packed with 3% Silicone GE SE-30 on Chromosorb W (AW-DMCS, 60—80 mesh), column temp.; 205°C, detection and injection temp.; 230°C, carrier; N_2 60 ml/min.

TABLE I. Recoveries of Components of KC-300 Giving 10 Main Peaks in the ECD-Chromatogram from TiO_2 Aqueous Suspension

Peak No.	Peak height (cm)		Recovery (%)
	Initial	Found	
1	2.9	2.0	69.0
2	4.8	3.5	72.9
3	3.9	2.9	74.4
4	7.6	6.1	80.3
5	3.0	2.4	80.0
6	2.0	1.7	85.0
7	1.5	1.1	73.3
8	1.6	1.2	75.0
9	1.9	1.4	73.7
10	1.1	0.8	72.7

Aqueous suspension containing 0.5 mg/ml of TiO_2 and 0.05 $\mu\text{g/ml}$ of KC-300 was extracted by *n*-hexane under H_2SO_4 acidic condition.

TABLE II. Recoveries of Components of KC-300 Giving 10 Main Peaks in the ECD-Chromatogram from TiO_2 Coated with KC-300

Peak No.	Peak height (cm)		Recovery (%)
	Initial	Found	
1	3.3	2.4	72.7
2	5.3	4.1	77.4
3	4.4	3.5	79.5
4	8.3	7.1	85.5
5	3.2	2.9	90.6
6	1.1	1.0	90.9
7	1.7	1.7	100.0
8	2.0	1.7	85.0
9	2.0	1.7	85.0
10	1.3	1.1	84.6

TiO_2 powder (100 mg) coated with KC-300 (10 μg) was extracted by *n*-hexane.

Fig. 3. Disappearance of the 10 Main Peaks in ECD-GC Chromatogram of KC-300 during Photocatalytic Reaction in the Aqueous Suspension Method

Aqueous suspension containing 0.05 $\mu\text{g/ml}$ of KC-300 and 0.5 mg/ml of TiO_2 was illuminated by a 1 kW xenon lamp. Initial peak height of each peak is indicated as 100.0%.

特に行わなかった。KC-300の残存量は、反応前の10本のピーク高さを各々100%としてピーク高きの比で示した。結果をFig. 3に示す。

いずれのピークも、光照射時間とともに高さが減少し、180分間照射後には、約30%からN.D.となった。以後、各ピーク高きの減少の度合は鈍くなった

が徐々に減少を続け、480分間照射までに全ピークはほぼ完全に消失した。いずれの反応時間の試料についてもECD-ガスクロマトグラム上に新たなピークの出現は認められなかった。一方、ピーク高きの減少は、光照射しない試料ではまったく認められなかった。 TiO_2 を含まないKC-300水溶液に光照射し

た場合では若干の減少が見られたが、180 分間照射後でも各ピーク高さは 70% 以上維持されていた。

これらの結果から、水中の KC-300 は、キセノンランプ照射下において TiO_2 の光触媒効果により分解されることが示された。

TiO_2 を用いた半導体光触媒分解では、 TiO_2 を光励起させ電荷分離を起こさせるために波長 310–420 nm の光のエネルギーが必要¹⁴⁾であり、従来より紫外線照射が用いられている。今回用いたキセノンランプは、同波長領域の光を含む (Fig. 1) ことから光触媒反応が進んだと考えられる。また、その分光エネルギー分布は太陽光のそれと類似することから、光源として太陽光を利用することが充分可能であると考えられる。

Carey ら¹²⁾ は、UV 照射による水懸濁液法において、 $0.005 \mu\text{g}/\text{mg}$ TiO_2 に相当する PCB (Aroclor 1254) が 30 分間で消失したと報告している。この結果と単純に比較すれば、今回の結果は、 TiO_2 1 mg 当たり 20 倍量の PCB (KC-300) が 16 倍の時間で消失したことになる。照射の方式、光量、用いた PCB の異性体の違いなどを考慮すれば単純には比較できないものの、UV 照射と比べ、キセノンランプ照射の分解効率が極端に劣るということはないように思える。以上の検討結果から、PCB の光触媒分

解に際し、分解効率を大きく低下させることなく紫外線照射に代え太陽光を利用できると結論した。

3. コーティング法による KC-300 の分解

水懸濁液法では、検討した条件下で $0.05 \mu\text{g}/\text{ml}$ ($0.1 \mu\text{g}/\text{mg}$ TiO_2 に相当) の KC-300 を分解するのに 480 分間の光照射を要し、分解効率は良いとはいえなかった。そこで、産業廃棄物など高濃度の PCB の分解を考慮し、分解効率の向上を図る試みを行った。

水懸濁液法の反応効率が低い原因の一つとして、 TiO_2 の懸濁のため反応液内部への光の透過が妨げられ、用いた TiO_2 のうち溶液内部に懸濁する部分は反応に有効に関与していないためではないかと考えられた。そこで、水懸濁液ではない状態、すなわち、PCB を TiO_2 粉末に直接コーティングし、粉末を平にならし全体に光照射する方法 (コーティング法) を考えた。

まず、KC-300 の量が水懸濁液法と同じ $0.1 \mu\text{g}/\text{mg}$ TiO_2 となるよう、 TiO_2 粉末 100 mg に KC-300 を $10 \mu\text{g}$ コーティングし、これに直接光照射し、光照射時間と KC-300 の残存量との関係を調べた。結果を Fig. 4 に示す。

10 本のピークの高さは、いずれも懸濁水溶液法と比べ速やかに減少し、ピーク 6 を除く他のピークは

Fig. 4. Disappearance of the 10 Main Peaks in ECD-GC Chromatogram of KC-300 during Photocatalytic Reaction in the Coating Method

KC-300 ($10 \mu\text{g}$) coated on 100 mg of TiO_2 powder was illuminated by a 1 kW xenon lamp. Initial peak height of each peak is indicated as 100.0%.

いずれも 120 分間の照射で消失した。ピーク 6 は 180 分間の照射で消失した。したがって、コーティング法は、水懸濁液法と比較し、1/2 以下の時間で消失させ得ることが明らかとなった。

次に、コーティング量を種々に変化させ、各々について残存量と照射時間の関係を調べた。残存量は、反応開始時の 10 本のピーク高さの総和を残存量 100.0% とし、各時間でのピーク高さの総和と比較して求め、 TiO_2 1 mg 当たりの量で示した。Fig. 5 に示すように、 $0.1 \mu\text{g}/\text{mg TiO}_2$ の KC-300 が約 180 分で、 $1.0 \mu\text{g}/\text{mg TiO}_2$ では約 240 分間の照射でほぼ完全に消失した。

分解反応は一次反応に従う¹⁵⁾ように思えたが、各濃度について直線部分から TiO_2 1 mg 当たりの反応速度定数を求めた結果、コーティング量の増加に従い反応速度定数が減少する傾向を示した (Table III)。

水懸濁液法についても同様に反応速度定数を求め、結果を Table III に併記した。水懸濁液法の反応速度定数はコーティング法に比べ小さく、 $1.0 \mu\text{g}/\text{mg TiO}_2$ のとき約 1/27 の値であった。

これらの結果から、コーティング法は、コーティング量に上限がある傾向を示すものの、水懸濁液法

Fig. 5. Decomposition of KC-300 Coated on TiO_2 with Various Amount in the Coating Method

Various amount of KC-300 was coated on 100 mg of TiO_2 powder and illuminated by a 1 kW xenon lamp. Remaining amount of KC-300 was calculated from total peak height of 10 main peaks by comparing that before and after photocatalyzed reaction. Initial amount of KC-300 ($\mu\text{g}/\text{mg TiO}_2$): ■, 0.1; ●, 1.0; ▲, 2.5; ◆, 5.0.

TABLE III. Reaction Rate Constants of Photocatalytic Decomposition of KC-300 in the Coating Method or the Aqueous Suspension Method

KC-300 added ($\mu\text{g}/\text{mg TiO}_2$)	k_{ob} (/min)	
	Coating method	Aqueous suspension method
0.1	7.36×10^{-2}	1.19×10^{-2}
0.2	—	0.98×10^{-2}
0.5	—	0.08×10^{-2}
1.0	5.37×10^{-2}	0.02×10^{-2}
2.5	1.19×10^{-2}	—
5.0	0.57×10^{-2}	—

TiO_2 powder (100 mg) coated with KC-300 in the coating method, or aqueous suspensions containing 0.5 mg/ml TiO_2 and KC-300 in the suspension method were illuminated by a 1 kW xenon lamp. Observed reaction rate constants (k_{ob}) were calculated from the data on straight lines as shown in Fig. 5.

に比べ KC-300 をより効率良く分解することが明らかとなった。

4. コーティング法における KC-300 の分解速度に及ぼす水分の影響

ここまでコーティング法は、 TiO_2 粉末として通常に保存したものをを用い、室内湿度条件 (25°C で相対湿度 35% 前後) で行ったが、この条件下で TiO_2 は重量比で約 1% の水分を含むことがわかった。そこで、KC-300 の分解速度に及ぼす水分の影響を検討する目的で、あらかじめ 120°C で 3 時間恒量乾燥した TiO_2 を用いシリカゲルで乾燥状態を保ちつつ光照射した場合、また、 TiO_2 を飽湿とした容器内に置き水分の多い雰囲気中で光照射した場合を比較検討した。 TiO_2 はいずれも 100 mg を用い、 $10 \mu\text{g}/\text{mg TiO}_2$ となるよう KC-300 をコーティングして 1 時間光照射し、残存する 10 本の主ピークの高さを比べた。

Table IV に示すように、恒量乾燥し水分を除去したものでは水分を含むものと比べ明らかに分解効率が低下することがわかった。一方、容器内の雰囲気水を飽湿とし、 TiO_2 に水分を充分付着させた場合は、同じ 1 時間の光照射で全ピークの消失が認められた。したがって、コーティング法では、分解反応の促進に微量の水分が重要な働きをしていると考えられた。

5. KC-300 からの塩素原子の脱離と分解生成物

ECD-GC において主ピーク高が揃って低下した (Fig. 1) ことから、KC-300 は光触媒反応によって脱

TABLE IV. Effect of Water on Decomposition of KC-300 in the Coating Method

Peak number	Relative peak height (%) ^{a)}		
	Usual TiO ₂ powder ^{b)}	Dry TiO ₂ powder ^{c)}	TiO ₂ powder saturated with moisture ^{d)}
1	t	12.5	t
2	8.5	22.0	t
3	8.6	21.4	t
4	5.6	16.9	t
5	t	15.5	t
6	30.0	40.0	t
7	17.6	26.5	t
8	17.6	29.4	t
9	11.7	26.5	t
10	9.1	22.7	t

Ten μg of KC-300 coated on 100 mg of TiO₂ was illuminated with a 1 kW xenon lamp for 1 h. t, trace.

a) Initial peak height of each peak is indicated as 100%. b) TiO₂ powder containing about 1% (w/w) water was used. The reaction was carried out under about 35% humidity in a room condition. c) TiO₂ powder dried for 3 h at 120°C was used. The reaction was carried out in a vessel keeping dry condition with a drying agent, silica gel. d) The reaction was carried out in a vessel keeping saturated humidity.

塩素化される^{8,16)}ことが示唆された。そこで、KC-300の分解量と塩素イオンの生成量との関係を調べる目的で、最も反応効率の良かった飽湿条件下でのコーティング法を用いて240分までの光照射を行い、反応後TiO₂の水抽出物をイオンクロマトグラフィーで分析した。KC-300は1.0 $\mu\text{g}/\text{mg}$ TiO₂を用いた。

Fig. 6に示すように、光照射時間の増加に従い、KC-300の残存量が減少すると共に塩素イオンの生成量が増加することがわかった。TiO₂のみを光照射したものでは、塩素イオンの増加は認められなかったことから、塩素イオンはKC-300に由来することが確認された。

次に、塩素イオンの生成量と、KC-300の分解消失量とのモル比を求めたところ、照射開始後30分では1:1、90分では2:1、KC-300がほぼ消失する120分以降では3:1であった。用いたKC-300はほぼ純粋な3塩素化体であることから、得られた結果は、光触媒分解に伴いKC-300の分子内の塩素原子が一つずつ脱離し塩素イオンとなり、最終的に3原子すべてが脱離することを示す、と考えられた。

塩素原子の脱離した分解生成物の構造については目下不明であるが、Perizzettiら⁸⁾は、水懸濁液法によるPCBの分解生成物としてフェノール類やキノ

Fig. 6. Relation between Decomposition of KC-300 and Elimination of Chloride Ion in the Coating Method under the Saturated Humidity Condition

KC-300 (100 μg , 0.39 μmol) coated on 100 mg of TiO₂ powder was illuminated by a 1 kW xenon lamp under the saturated humidity condition described in Table IV. $\blacktriangle$, KC-300; $\bullet$, Cl⁻.

ン類を示唆している。今回、KC-300をコーティングしたTiO₂の表面は光照射開始後徐々に淡黄色を呈し、照射時間とともに再び照射開始時の白色に戻ることが観察された。反応物の*n*-ヘキサン抽出物には、ECD-GCにおいて、また、予試験的に測定したFID-GCにおいても新たなピークの出現は認められなかった。一方、淡黄色中間体はアルカリ性水溶液で抽出され、酸性下でエーテル、酢酸エチルに転溶した。これらの知見から、今回コーティング法で観察された分解生成物も、フェノール類やキノン類を含む可能性が高く、目下同定中である。

この淡黄色中間体は、生成にともなってTiO₂表面を覆い光を遮り、先に述べたコーティング量の増加に伴う反応速度定数の減少の一因をなすのではないかとと思われる。この着色性中間体を除去すればKC-300の分解効率が更に向上する可能性もあり、興味深い。

6. 反応機構と反応に関わる活性酸素種

TiO₂水懸濁溶液を用いた光触媒反応において主に機能する活性酸素種は、溶存酸素及び水の水酸イオンの還元由来するヒドロキシルラジカルとされている。^{3,4,8,17-19)}そこで、今回の水懸濁液法において、ヒドロキシルラジカルの代表的なスカベンジャーであるマニトールを共存させKC-300の分解に及ぼす影響を調べた。Table Vに示すように、KC-

300 の分解はマニトールの添加により明らかに阻害され、今回の分解反応においてもヒドロキシルラジカルが関与していることが示された。

ヒドロキシルラジカルは寿命が短く、水懸濁液法では水中に分散した KC-300 分子との接触の確率が反応を制限すると考えられる。

コーティング法においても反応における水分の存在の重要性が示されたことから、分解反応機構は水懸濁液法に類似すると考えられる。コーティング法における推定反応機構を Fig. 7 に示す。

すなわち、水懸濁液法と同様、光励起された TiO_2 表面で発生した電子により、表面に付着した水滴中の溶存酸素が還元され、スーパーオキシドアニオンラジカル、過酸化水素を経てヒドロキシルラジカルを生成する。また、水滴中の OH^- はポジティブホール（正孔）により酸化されヒドロキシルラジカルを生成する。これが近傍に付着した KC-300 と速やかに反応し塩素ラジカルを脱離させる。塩素ラジカルは 1 電子還元され塩素イオンを生ずる、と考えられる。

コーティング法では、 TiO_2 表面上で、ヒドロキシルラジカルの発生と基質との反応が同時に起こるため、水懸濁液法よりも反応効率がよいと考えられる。

結 論

TiO_2 を用いた半導体光触媒法による PCB (KC-300) の分解法として、従来より検討されてきた水懸濁液法に加え、今回、新たにコーティング法が有効であることを見いだした。また、光源として、従来の紫外線照射に加え、キセノンランプ照射も有効であることを確認した。

コーティング法は、 TiO_2 の表面で活性酸素種の発生と付着した基質との反応が同時に起こるため水懸濁液法に比べ効率がよい、分解生成物は KC-300 の毒性の原因である塩素が脱離したものであり毒性軽減が期待できる、光源として太陽光の利用が可能である、などの理由から、安全かつ簡便な PCB 分解法として期待できる。今後、分解効率の更なる向上、より多塩素化された PCB への適用性、分解生成物の同定とその毒性評価などの検討が必要と考える。

謝辞 KC-300 の元素分析をして頂いた株式会社カネカテクノロジー高砂分室に深謝いたします。

本研究の一部は日本私学振興財団私立大学等経常費補助金特別補助のうち「特色ある教育研究」の補

TABLE V. Inhibitory Effect of Mannitol on Photocatalytic Decomposition of KC-300 in the Aqueous Suspension Method

Mannitol added ($\mu\text{g}/\text{vessel}$)	KC-300 ($\mu\text{g}/\text{vessel}$)				Inhibition Ratio (%)
	Added	Found ^{a)}	Decomposed	[%]	
0	1.0	0.061	0.939	[93.9]	0.0
10		0.068	0.932	[93.2]	0.7
100		0.508	0.492	[49.2]	47.6

Aqueous suspensions containing 0.5 mg/ml of TiO_2 , 0.1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ of KC-300 and mannitol were illuminated by a 1 kW xenon lamp for 180 min. a) Calculated from total peak height of 10 main peaks by comparing that before and after photocatalyzed reaction.

Fig. 7. Proposed Mechanisms for Active Oxygens Generation and Degradation of KC-300 in the Coating Method

助金の助成を得て行われた。

引 用 文 献

- 1) 化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律施行令, 政令第 202 号, 昭和 49 年 6 月 7 日.
- 2) 細見正明, 用水と廃水, **35**, 1105 (1993).
- 3) O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, *Chem. Rev.*, **93**, 671 (1993).
- 4) D.F. Ollis, E. Pelizzetti, N. Serpone, *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 1522 (1991).
- 5) 田中啓一, 水処理技術, **32**, 61 (1991).
- 6) P.-C. Zhang, R.J. Scrudio, J.J. Pagano, R.N. Robrets, *Chemosphere*, **26**, 1213 (1993).
- 7) E. Pelizzetti, C. Carlin, C. Minero, M. Gratzel, *New J. Chem.*, **15**, 351 (1991).
- 8) E. Pelizzetti, M. Borgarello, C. Minero, E. Pramauro, E. Borgarello, N. Serpone, *Chemosphere*, **17**, 499 (1988).
- 9) Y.M. Xu, P.E. Menassa, C.H. Langford, *Chemosphere*, **17**, 1972 (1988).
- 10) S. Tunesi, M.A. Anderson, *Chemosphere*, **16**, 1447 (1987).
- 11) M. Barbeni, E. Paramauro, E. Pelizzetti, E. Borgarello, N. Serpone, M.A. Jamieson, *Chemosphere*, **15**, 1913 (1986).
- 12) J.H. Carey, J. Lawrence, H.M. Tosine, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **16**, 697 (1976).
- 13) 日本薬学会編, “衛生試験法・注解,” 金原出版, 東京, 1990, pp.113—122.
- 14) I.U. Haque, J.F. Rusling, *Chemosphere*, **26**, 1301 (1993).
- 15) K. Okamoto, Y. Yamamoto, H. Tanaka, A. Itaya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 2023 (1985).
- 16) K. Tanaka, T. Hisanaga, K. Harada, *New J. Chem.*, **13**, 5 (1989).
- 17) H. Hidaka, J. Zhao, E. Pelizzetti, N. Serpone, *J. Phys. Chem.*, **96**, 2226 (1992).
- 18) H. Kawaguchi, *Chemosphere*, **22**, 1003 (1991).
- 19) K. Okamoto, Y. Yamamoto, H. Tanaka, M. Tanaka, A. Itaya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 2015 (1985).