資 料

環境負荷化合物の分解・除去における放射線の利用†

呉 行正

福井大学工学部材料開発工学科
910-8507 福井県福井市文京 3-9-1

Key Words : ionizing radiation, electron beam, gamma ray, environmental purification,
degradation of pollutant

1. 緒 言

現在、有機塩素化炭化水素、重金属イオンなどの有害化合物の汚染が地球規模になっており、また、オゾン層を破壊に導くフロンガス、地球温暖化をもたらす二酸化炭素の濃度も大気圏で増加している。これらの有害物及び環境負荷化合物の分解処理には物理的、化学的、生物化学的方法など、幅広く研究されている。一方、電離放射線は高いエネルギーを持つので、それを利用する有害物の分解研究も多くなされている。電離放射線は一般的に α 線、 β 線、 γ 線、X 線、高エネルギー粒子線（電子線、陽子線など）、中性子線など広い意味を持つ¹⁾。ここでは、放射線の中の主に γ 線と電子線を利用する排気及び廃水中の有害物及び環境負荷化合物の分解処理について紹介する。

2. 放射線を利用する排気ガス中の有害物の処理

工場、自動車などからの排気ガスには SO_2 、

NO_x 、炭化水素類化合物、及び芳香族化合物等の有害物が含まれている。これらの有害物の除去に放射線、特に電子線の利用が研究され、火力発電所からの排煙ガス処理ですでに実用化されている²⁾⁻⁴⁾。

電子線を空気に照射すると様々な化学反応、特にラジカル反応が誘導される。空気中の N_2 、 O_2 、 H_2O 等は電子線照射により分解反応を起こし⁵⁾、反応活性種として励起状態の分子、基底状態のラジカル、更に励起状態のラジカル、正イオンなどを生成する。これらの活性種（例えば OH ラジカル等）が有害物の分解に主な役割を果たしていると言われている。

排ガスに電子線を照射することにより NO_x と SO_2 が除去できるのは、 NO_x と SO_2 が放射線酸化により硫酸と硝酸へ変換するからである。また、除去効率をあげる目的で通常アンモニアを少量添加し、それにより生成された硫酸と硝酸は、硫酸と硝酸に転換され、固化除去される。電子線による排ガス中の SO_2 、 NO_x 、芳香族化合物、塩素化炭化水素などの除去は高温領域（数百℃～1200℃）⁵⁾⁻⁸⁾で行われる場合もあるが、現在進められている研究や技術開発のほとんどは室温から 100℃ 以下の低温領域である^{2)-4), 9), 10)}。その詳細は総説²⁾⁻⁴⁾を参照されたい。

† Application of Ionizing Radiation in Decomposition and Removal of Compounds Giving Environmental Impacts.

Xing-Zheng Wu : Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Fukui University, 3-9-1, Bunkyo, Fukui-shi, Fukui Pref. 910-8507, Japan.

3. γ 線によるフロンガスの分解

フロンガスは直接人体に有害ではないが、成層圏でオゾン層を破壊するので、その分解処理も人類にとって一つの課題である。 γ 線を使って、フロンガスの分解処理が研究された。例えば、1,1,2-トリクロロ-トリフルオロエタン (CFC-113) のようなフロンガスをモレキュラーシーブスに吸着してから γ 線で照射分解させることができる¹¹⁾。更に、フロンガス以外の有機塩素系化合物 (例えば、クロロベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン) をモレキュラーシーブスに吸着させ、 γ 線で分解させる研究もされている¹²⁾。結果として、これらの有機塩素系化合物は高温で熱分解するものの、 γ 線照射下では室温でも効率よく分解されることが明らかにされている。

4. γ 線による温室効果ガス CO_2 の還元

二酸化炭素も直接有害物ではないが、大気中の CO_2 濃度が年々上昇しており、地球温暖化を引き起こしていると言われている。放射線による CO_2 の分解研究は以前から報告されている^{13), 14)}。 CO_2 に放射線 (γ 線) を照射すると式

のように分解されるが、その CO と O ラジカルの再結合反応により CO_2 に戻り、結果的に 0.1% 程度の CO_2 しか分解できない。一方、 CO_2 に 0.5% の NO_2 を添加するとその逆反応が抑制され、 CO_2 の分解効率が向上できる¹⁴⁾。

最近、放射線/鉄粉/ CO_2 系における CO_2 の還元が報告されている^{15), 16)}。二酸化炭素で飽和した鉄粉懸濁水に ^{60}Co γ 線を照射すると、低分子量の炭化水素 (C_nH_m) と一酸化炭素 (CO) 及び水素 (H_2) が生成されることが確認された。

一方、鉄粉以外の化学物質/ CO_2 /水系に γ

線を照射することにより、 CO_2 の還元及びメタンの生成実験も系統的に検討された¹⁷⁾。鉄粉以外の化学物質は硫酸第一鉄、硫酸第二鉄、酸化鉄、四酸化三鉄、銅粉、酸化第一銅、塩化第一銅、硫酸銅、アルミニウム (粉末と粒状)、酸化アルミニウム (活性型と α 型)、ニッケル粉末、硫酸ニッケル、塩化マンガン、塩化カリウム、塩化ルテニウム、硝酸コバルト、硫酸亜鉛、塩化カルシウム、硫酸銀、二酸化チタン、炭酸ナトリウム等を用いた。また、溶存酸素と反応する亜硫酸ナトリウム、亜硝酸ナトリウムも用いた。

結果として、銅粉、塩化銅、硫酸銅、硫酸第一鉄、硫酸第二鉄等の系においても、それぞれメタンガス、 CO を生成することが確認された。また、亜硫酸ナトリウム、亜硝酸ナトリウムを含む系において CO が多量生成された。

更に、亜硫酸ナトリウムと硫酸銅を共存させると、 CO_2 から CO への転換効率が 2 桁以上向上した (G 値が 0.001 から 0.1 に向上)。亜硫酸ナトリウムの効果については亜硫酸イオンが CO_2 の γ 線分解過程で生成した酸素と結合することにより、

CO と O との再結合反応が阻止されたと考えられる。また、硫酸銅の効果はまだわからないが、電気化学法で CO_2 を還元する際も銅電極で最も良好な結果が得られることから^{18), 19)}、銅あるいは銅イオンが CO_2 の還元に関与する触媒作用を果たしていると考えられる。

5. 放射線による水中有害物の分解

近代化及び世界的な人口増により、水の使用量がますます多くなっている。一方、有機塩素系農薬等の化学物質の使用により、地下水を含む水源の汚染が世界的に広がっている。また、飲用水の殺菌に使われている塩素が水中微量のフミン酸などの物質と反応し、様々な塩素化炭

表1 水中 ppb レベルの有機塩素化炭化水素の放射線照射分解（参考文献 20-21 からのデータ）

照射前後	CH ₂ Cl ₂		CHCl ₃		CCl ₄		CCl ₃ CH ₃		CCl ₂ CHCl		CCl ₂ CCl ₂
照射前濃度 (ppb)	50	23	20	32	20	25	50	107	50	361	50
照射後濃度 (ppb)	nd*	nd	nd	nd	nd	1	nd	0.8	nd	nd	nd

*not detected. Detection limits: 0.1 ppb.

化水素を生成することも報告されている。これらの有機塩素系化合物は発がん性であり，通常活性炭フィルタのろ過により除去することができるが，活性炭に吸着される有機塩素系化合物は焼却により処分する。一方，その焼却過程でダイオキシンの発生及び，酸性雨になる塩酸の発生もまた問題になる。

もう一方，放射線照射処理は生物学的及び生物化学的に分解されない有機物の完全分解に有効であることがよく知られている。放射線照射による水中汚染物の分解処理は多数の報告があり，ここでは簡単にまとめる。

5・1 水の放射線化学

水に高エネルギー電子線あるいは γ 線を照射すると，(3) 式に示すように，OH ラジカル，水和電子，水素原子 H，水素分子，過酸化水素などの反応性に富む活性種を生成する²⁰⁾。(3) 式括弧内にそれらの活性種の G 値を示す。また，溶存酸素が存在する場合，水和電子及び水素原子は溶存酸素と反応し，反応活性な perhydroxyl radicals (HO₂) と perhydroxyde radical anion (O₂⁻) も生成する。後者は OH ラジカルとともに，水中有機物の分解反応を誘導する。

5・2 γ 線による水中有機塩素化炭化水素の分解

有機塩素化炭化水素にはジクロロメタン，クロロホルム，四塩化炭素，トリクロロエタン，トリクロロエチレン，テトラクロロエチレンなどがある。これらの化合物はハイテク産業で洗浄剤として使用され，現在地下水にもこれらの化合物が検出されるようになった。また，水中有機塩素化炭化水素の一部の物質は環境ホルモン毒性が疑われており，催奇性，発がん性化合物とも言われている。一方，水中有機塩素化炭化水素は汚泥処理法などの従来の生物化学的な処理法では分解されない。また，活性炭を使う吸着処理も有機塩素化炭化水素の最終的な分解処理法ではないので，有効な分解法が求められている。放射線を利用する水中有機塩素化炭化水素の分解は化学試薬を使わない処理法で，注目されている。

5・2・1 水中 ppb レベルの有機塩素化炭化水素の分解

表1には ppb レベルの有機塩素化炭化水素を含む水の放射線照射分解結果を示す。実験は線量が 2 kGy で，水溶液の pH が中性付近で行われている²⁰⁾。表1からわかるように，水中数十 ppb ～ 数百 ppb の有機塩素化炭化水素は照射後ほとんど検出されなくなり，25 ppb の四塩化炭素と 107 ppb のトリクロロエタン水試料のみ照射後 1 ppb 程度残っていることを明らか

図1 生成した塩化物イオンの濃度と吸収線量の関係

試料： 10^{-6} mol/L トリクロロエチレン水溶液 (pH 6.4, 空気飽和)

挿入図： 2.7×10^{-6} mol/L トリクロロエチレンの水溶液の γ 線照射分解と吸収線量の関係 (pH 6.5) (参考文献 20 から引用)

にしている。したがって、放射線照射は水中 ppb レベルの有機塩素化脂肪族炭化水素の分解に有効であることを明らかにした。

また、図1に生成した塩化物イオンの濃度と線量との関係を示す。線量の増加とともに、生成された塩化物イオンの濃度が増えることを明らかにしている。分解中間物として、アルデヒドとカルボン酸が報告された²¹⁾。

また、ジクロロエタンの照射分解もよく検討されている。ジクロロエタン水溶液に生成した塩化物イオン濃度と線量及びジクロロエタン濃度と線量の関係は図1と類似である²²⁾。また、中間物としてアルデヒドも検出され、そのアルデヒドは最終的に CO_2 に分解されることも明らかにしている。

一方、放射線照射により生成した塩化物イオンのG値とジクロロエタンの初期濃度との関係を調べたところ、図2に示すように、ジクロロエタンの濃度が増加すると塩化物イオンのG値も増加することを明らかにした²¹⁾。

5・2・2 水中数千 ppm のような高濃度有機塩素化炭化水素の分解

最近、8 000 ppm までのような高濃度有機塩

図2 塩化物イオンのG値とジクロロエタンの濃度との関係 (空気飽和, 25℃)

(参考文献 21 から引用)

素化炭化水素を含む水溶液の放射線照射分解実験も行われた²³⁾。特にクロロホルム、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンを代表物として検討された。

γ 線照射後の試料溶液中の残留有機塩素化炭化水素の濃度をガスクロマトグラフィで測定し、その結果から計算した分解率と γ 線線量との関係を図3-Aに示す。明らかに有機塩素化炭化水素の分解は照射の初期段階で速い分解速度を有し、次第に遅くなっている。また、一定線量下で、有機塩素化炭化水素の濃度が低いほど、照射分解率が高くなっている。100 kGy の線量下で、8 000 ppm のクロロホルムの分解率は約50%で、その他の塩素化炭化水素の分解率は90%以上であった。

図3-Bはイオンクロマトグラフィで測定した塩化物イオンの濃度から計算した分解率と線量との関係である。図3-Aと3-Bを比較すると、図3-Bの分解率が少し小さい。このことから、分解した有機塩素化炭化水素中の塩素原子の大部分が塩化物イオンとなったが、一部はその他の塩素化中間物になっていると推測される。

また、照射後溶液のpHが小さくなっていることもわかった。これは照射後の溶液でHCl、ギ酸などが生成されているからである。

図3 クロロホルムの γ 線照射分解率と吸収線量の関係

A：照射によるクロロホルムの濃度減少から計算した照射分解率，B：生成した塩化物イオンの濃度から計算した照射分解率（参考文献23から引用）

更に，照射容器の気相中のメタン，エタン，CO，CO₂などの生成物も測定された。これらの生成物は線量及び塩素化炭化水素の濃度とともに増加している。つまり，塩素化炭化水素分子中の炭素原子がこれらの分子に変換されたことを意味する。

また，照射容器の気相中の水素と酸素の濃度も測定した。図4に水素，酸素濃度と線量の関係を示す。図4-Aからわかるように，水素の発生量は塩素化炭化水素の濃度，線量とともに増加している。この水素の増加は水の放射線分解効率が向上したか塩素化炭化水素中の水素原子

図4 照射したクロロホルム試料の気相中の水素(A)と酸素(B)の吸収線量依存性（参考文献23から引用）

を水素分子に転換したものと考えられる。また，酸素についてはクロロホルムの濃度，線量とともに減少している（図4-B）。減少した酸素は塩素化炭化水素の分解過程でCOやCO₂などの生成に使われていると推測できる。

図4-Bからわかるように，クロロホルムの濃度が8000 ppmの時，酸素濃度はきわめて低下していることがわかった。照射容器内の酸素は気相と液相の間で平衡状態になっているので，気相中の酸素濃度の低下は液相中の酸素濃度も低下していることを意味する。一方，図3からわかるように，クロロホルムの濃度が8000 ppmのとき，線量が100 kGyに達しても，分解率が50%前後しかない。したがって，この低分解率は溶液で酸素が不足したことが原因ではないかと考えられる。そこで，酸素の供給源として過酸化水素を添加してみた。

図5に過酸化水素の添加効果を示す。図5からわかるように，過酸化水素を添加することに

図5 クロロホルムの γ 線照射分解及び酸素濃度に対する過酸化水素の添加効果（クロロホルム濃度：8 000 ppm）（参考文献 23 から引用）

より、溶液中の酸素濃度がほぼ一定となり、8 000 ppm のクロロホルムの分解率も 100% に近くなっている。したがって、水中高濃度有機塩素化炭化水素あるいはその他の有機物の放射線分解で過酸化水素の添加が高分解率に繋がると考えられる。

水中有機塩素化炭化水素の γ 線による分解機構は非常に複雑で、多数のラジカル反応が関与している。例えば、クロロホルム溶液で少なくとも 55 個の反応が関与していると報告されている²⁴⁾。また、メタン、エタンの生成反応機構も提出された²³⁾。(1) 式で示された活性反応種は塩素化炭化水素の分解にかかわっていると考察されている^{23), 24)}。

5.3 水中芳香族化合物の放射線照射分解

5.3.1 フェノールの放射線照射分解

水中フェノールの放射線照射分解も広く検討されている。酸素飽和した 0.02 M フェノール水溶液の放射線照射分解の G 値は濃度と線量率に依存する。例えば、線量率が 100 Gy/h から 13 Gy/h に下がると、G 値は 2.6 から 250 に上昇する²⁵⁾。空気飽和した溶液でも、低線量率の方が高い G 値を得たと報告された。

酸素存在下でフェノール溶液の放射線照射により生成した生成物は pyrocatechol (G 値 = 1.42), hydroquinone (G 値 = 0.94), 及び微量の resorcinol と phloroglucinol であった²⁶⁾。ま

た、 10^{-3} mol/L フェノール溶液に 2 MeV の電子線を 5 kGy 照射すると 90% のフェノールが分解された²⁷⁾。

一方、Waite, T.D. et al は高エネルギー電子線 (1.5 MeV) を使い、 0.75×10^{-3} mol/L フェノール水溶液の放射線分解を検討し、7 kGy の線量で全てのフェノールが分解されたと報告した²⁸⁾。Lin, K. et al も 1.5 MeV (50 mA) の電子線を使い、 $0.01 \sim 0.95 \times 10^{-3}$ mol/L フェノール水溶液の分解検討を行った²⁹⁾。低線量の時、フェノールの分解生成物は主に catechol, hydroquinone, resorcinol で、線量の増加とともに、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、グリオキサル、ギ酸なども検出された。フェノールは分解されたにもかかわらず、全有機炭素量は少ししか減少していないことから、ポリマーも形成されたと考察された。したがって、放射線あるいは電子線照射によるフェノールの分解生成物は複雑で、フェノールの濃度、線量、酸素の濃度など様々な実験条件に影響されると考えられる。

フェノールの放射線分解機構も詳しく検討された²²⁾。一般的には、水の放射線分解で生成した OH ラジカルがフェノールを攻撃し、OH 付加物である hydroxycyclohexadienyl radicals という中間物を生成する。これらの中間物は更に酸素と付加反応し、peroxyl ラジカルを生成する。これらの peroxyl ラジカルは更にベンゼン環を開環すると同時に、 $\text{HO}_2^{\cdot-}$ あるいは $\text{O}_2^{\cdot-}$ を放出する。また、 $\text{HO}_2^{\cdot-}$ あるいは $\text{O}_2^{\cdot-}$ は OH ラジカルと類似な反応をする。フェノールの濃度が低いとき、これらのラジカル反応により、ギ酸などの有機酸、最終的には CO_2 に分解される。

一方、溶存酸素濃度に対しフェノールの濃度が高いとき、ラジカル重合反応も発生し、ポリマーの生成も誘導される。

5.3.2 クロロフェノールの分解

クロロフェノールは塩素化芳香族化合物のモデルとして放射線分解研究によく使用されてい

図6 10^{-4} mol/L 4-クロロフェノール水溶液 (pH 6.5) の放射照射分解 (A) 及び各生成物の G 値 (B)
 (I) 空気飽和; (II) 酸素飽和及びオゾン添加 (オゾンの濃度 1.1×10^{-5} mol/L)
 (a) クロロフェノールの分解; (b) 塩化物イオンの生成; (c) アルデヒドの生成 (参考文献 20 から引用)

In the presence of:	G(-4-ClPhOH)	G(Cl ⁻)	G(Aldehyd.)*
Argon	2.6	2.47	0.28
0.25 mM O ₂	2.0	1.50	0.23
1.25 mM O ₂	2.8	1.30	0.22
1.25 mM O ₂ 0.011 mM O ₃	3.7	8.30	1.00

る。図6は 10^{-4} mol/L 4-Cl-phenol (pH 6.5) の放射線照射分解結果である³⁰⁾。図6-Aでは、空気飽和 (溶存酸素濃度 0.25×10^{-3} mol/L) と酸素 (1.25×10^{-3} mol/L) 飽和及びオゾン (1.1×10^{-5} mol/L) が溶解した場合の照射分解結果を示す。空気飽和の場合、全てのクロロフェノールを分解するのに約 12 kGy の線量が必要であるが、酸素及びオゾンが含有する場合、1.5 kGy の線量があれば分解できる。

また、図6-Aに中間物としてのアルデヒドの濃度と線量の関係も示した。図6-Bには各成分の G 値も示している。

もう一方、パルス放射線照射技術により、クロロフェノールの分解に関して、より深い知見を得た³¹⁾。まず、OH ラジカルはクロロフェノールを攻撃し、OH 付加物を生成する (反応定

数 1.5×10^{10} L mol⁻¹ s⁻¹)。次に、その OH 付加物に酸素が付加し、ペルオキシラジカルを形成し、更に HO₂ ラジカルあるいは O₂ ラジカルを放出する。その HO₂ ラジカルあるいは O₂ ラジカルは更にクロロフェノールと反応する。反応機構は前述のフェノールの反応と類似である。

更に、クロロフェノールの放射線照射分解に塩素原子の置換位置の影響も検討された³²⁾。表2には各種クロロフェノールの放射線照射分解半減期と線量の関係を示す。表2からわかるように、クロロフェノールの分解半減期は塩化物イオンの生成半減期より短い。これは有機塩素系脂肪酸化合物と同様に、クロロフェノール中の塩素原子が塩化物イオンになる前に、色々な中間物を生成したからである。

表2から塩化物イオンの生成速度は塩素原子

表2 各種クロロフェノールの放射線照射分解及び塩化物イオン生成の半減期とそれらの速度定数の比 (K_{de} はクロロフェノールの分解速度定数で, K_{Cl} は塩化物イオンの生成速度定数である。線量率は 50 Gy/53 s である。参考文献 29 から)

	50% decomposition		50% chloride formation*		Ratio k_{de}/k_{Cl}
	Half life (s)	Gy	Half life (s)	Gy	
5×10^{-4}					
2-CIP	1484	1400	2862	2700	1.9
3-CIP	901	850	2862	2700	302
4-CIP	1166	1100	2862	2700	2.4
5×10^{-5}					
2-CIP	170	160	276	260	1.6
3-CIP	95	90	276	260	2.9
4-CIP	127	120	276	260	2.2
2,4-DCIP	127	110	233	220	1.8
2,4,6-TCIP	117	110	170	160	1.4

*クロロフェノール中の塩素原子が完全に塩化物イオンに分解した濃度に対する 50% の意味。

の置換位置とあまり関係ないことを明らかにした。一方、塩素原子の数が多いほど、塩化物イオンの生成速度が大きくなっていることも明らかにしている。

また、放射線照射処理によりクロロフェノール溶液の生物毒性の変化についても検討された³²⁾。生物毒性評価は発光性細菌試験により行われた。発光性細菌 *strain Vibrio fischeri* NRRL-B-11177 を 15℃ で試料溶液に 30 分間培養し、その発光強度を測定し、また 2% NaCl 水溶液で培養した時の発光強度と比較した。試料溶液で培養した細菌の発光強度の減少率 %H₃₀ を生物毒性として評価した。結果として、低線量の放射線照射を行うと、いずれのクロロフェノールも生物毒性が増加し、線量が 400 Gy を超え

ると生物毒性が急激に減少し、最終的には生物毒性がなくなることがわかった。

5.3.3 農薬アトラジンの放射線分解

アトラジンは農薬として広く使われていた。最近濃度が 11.63 $\mu\text{mol/L}$ のアトラジン水溶液に ⁶⁰Co からの γ 線を照射し、その分解研究が報告された³³⁾。結果として、アトラジンは γ 線照射で完全に分解されたことを明らかにした。

5.3.4 ポリ塩素化ビフェニル (PCB) の放射線分解

PCB はカネミ油症事件の原因物質で、今でも古いトランスなどに多量に残っている。一方、PCB を焼却処理すると、ダイオキシンが容易に発生することが考えられる。したがって、より安全な高度処理法が要求されている。

PCB の γ 線照射処理が試みられた。PCB を 2-プロパノールに溶かして γ 線を照射すると、PCB が連鎖反応により効率よく (G 値約 200 ~ 1500) 分解され、ビフェニル及びアセトン等に生成することが明らかにされた³⁴⁾。この方法によれば、常温常圧で、しかも閉鎖系で分解反応を行わせることができ、原料も回収されるので、多量の PCB を無害処理できる。また、分解処理費も紫外線分解法により安くすむと試算されている。PCB のほか、PCB 入りトランス油、PCB 入り感圧紙、更に DDT、クロロベンゼン等有機塩素系化合物の放射線分解についても検討されている。

電子線照射により PCB の分解処理も報告された³⁵⁾。2-プロパノールのアルカリ溶液に PCB を 0.3 ~ 1.0 vol% 溶解し、4.5 MeV の電子線照射処理を行った。PCB の分解は線量の増加とともに増加する。また、アセトン及び酸素がその分解に抑制効果があることもわかった。

5・4 水中重金属イオンの還元除去

放射線を利用した水中重金属イオンの還元及び除去も報告された^{36) - 39)}。電子線及び γ 線が水中 Pb^{2+} 及び Hg^{2+} の除去に利用できることを明らかにした³⁶⁾。また、 γ 線で水素存在下で Ni^{2+} の還元も検討された³⁷⁾。更に、 γ 線照射下で Ag クラスタ、Cd/Cu クラスタ微粒子の形成も報告されている^{38), 39)}。これらの実験では OH ラジカルの捕獲剤としてアルコール類を添加し、放射線照射により生じた水素原子及び水和電子による金属イオンの還元が効率よく進むと推測された。最近、 $NaSO_3$ の存在下で γ 線による水中 Ag^+ , Zn^{2+} , Cu^{2+} , 及び Co^{2+} の還元と除去も報告された⁴⁰⁾。

5・5 生活排水の浄化処理

ロシアで低エネルギー加速器 (0.3 MeV, ビーム出力 15 kW) からの電子線を実際の生活排水処理に利用できるかどうか研究された⁴¹⁾。生活排水を空気で噴霧し、微小液滴から構成さ

れるエアロゾルの流れに電子線を照射することにより、生活排水の微小液滴中における有害物の分解が特に効率的と報告された。

加速器からの電子線を使用し、排水処理能力は $500 m^3/d$ である。生活排水の噴霧により形成したエアロゾルの密度は $0.02 \sim 0.05 g/cm^3$ である。電子線を直接排水に照射する場合と比べると、そのエアロゾルに照射する時電子の飛程が 20 ~ 50 倍も増加するので、有害物の分解効果が強い。一方、そのエアロゾルの密度は空気より遥かに大きいので、電子エネルギーは空気よりほとんど液滴に吸収される。ロシアの Raduzhnyi という町からの生活排水を予めろ過と沈降法で固溶物を除去した後、噴霧し、電子線照射処理を行った。表 3 には電子線照射前後の水指標を表している⁴¹⁾。

表 3 からわかるように、水の色、透明度、浮遊物質量、匂い、COD、BOD、硫化物イオン濃度、リン酸塩濃度、塩化物イオン濃度、硝酸イオン、亜硝酸イオン濃度、細菌数等全ての水指標が電子線照射処理により、大幅に改良され、しかもロシアの安全指標範囲内に収まったことがわかった。線量は 1 kGy 前後で、低線量であった。

また、線量が増加すると COD の値が小さくなり、生活排水中の有機物が分解されていることを明らかにした。高有機物を含有する生活排水、例えば COD が 400 mg/L の生活排水でも線量が 4 ~ 5 kGy あれば、ロシアの安全指標まで達することができる。

一方、合成洗剤は生物化学的な方法で分解しにくいことが知られている。生活排水中の合成洗剤の電子線照射分解効果も検討した。図 7 には合成洗剤の濃度と線量の関係を示した。合成洗剤の濃度が 13.25 mg/L から 0.2 mg/L まで低下させるのに、線量は 4 ~ 5 kGy 程度のみ必要である。

したがって、生活排水を噴霧し、エアロゾルにさせてから電子線照射処理すると低いエネルギーの電子線でも有効に利用できる。

表3 電子線照射処理前後の生活排水の各種指標及びロシアの安全指標（参考文献 33 から）

Parameter	Before irradiation	Dose, kGy	After irradiation	Requirements of Russian State Standards for service water, not more
Color (units)	160	1.3	20	20
Transparency (cm)	1.3	1.3	20	-
Suspended solids (mg/dm ³)	156	1.3	5	-
Odor (force)	4.5	1.4	0	-
COD (mg/dm ³)	40-100 100-150 150-450 412	0.9-1.4 0.9-1.3 1.0-1.4 2.5-4.6	4-12 21-34 40-100 4-12	30 (15)*
BOD (mg/dm ³)	18-24	0.8-1.3	7.9-9.2	9.8
Sulfates (mg/dm ³)	283	0.8-1.3	160	260
Phosphates (mg/dm ³)	8.8	0.8-1.3	4.3	8.7
Chlorides (mg/dm ³)	48	0.8-1.3	23	300
Nitrites (mg/dm ³)	Not detected	1.0-1.4	Not detected	0.02
Nitrates (mg/dm ³)	Not detected	1.0-1.4	3.0	9.1
Total number of microbes (cell/cm ³)	10 ⁵	1.3	<1	-

*The permitted limit for water basins for fish farming

6. 放射線照射処理の経済性及び今後の展開

排気ガス及び排水中の有害物の処理に放射線

を利用することの経済性について、具体的なコスト試算のデータがまだ無い。放射線源の建設及び維持は大きなコストが必要と思われやすい

図7 生活排水中の合成洗剤の濃度と吸収線量の関係 (参考文献41から引用)

が、化学処理法や生物化学的な処理法では副生成物の発生問題及びそれに由来する新たな環境問題の処理を考慮すると、放射線照射処理法は経済性にも勝ると考えられる。近い将来経済性に関する具体的なデータも報告されるのであろう。

また、放射線照射による有機物の分解技術は更にその他の廃水処理技術と結合できる。例えば、放射線照射処理後、化学処理法あるいは生物処理法で処理することにより水中有機物が完全に除去できる。放射線処理はその他の廃水処理で除去できない有機物の除去に最適である。

今後、放射線による有害物の分解は次の二方面から更なる発展が期待できる。

- 1) 学術的な面から様々な有害物の放射線分解機構が解明される。
- 2) 放射線照射を用いる環境浄化の実用的なパイロット実験、更に実際の排水、排気処理への応用研究が進む。

文 献

- 1) 近藤正春, 放射線化学 (篠崎善治, 著), コロナ社(1980)
- 2) 小嶋拓治, 放射線を利用した環境浄化技術, 放射線, **29**(2), 77-85(2003)
- 3) 小嶋拓治, 電子ビームを用いた排煙排水処理技術とその実例, 応用物理, **72**(4), 405-414(2003)
- 4) Chmielewski, A. G., 世界における放射線利用の現状と将来 中東欧における放射線利用の現状, 放射線と産業, **100**, 55-56(2003)
- 5) Medina Rojas, I. and Thomson, M. J., High-temperature radiation-induced removal of gaseous air pollutants, *Radiat. Phys. Chem.*, **60**, 223-235 (2001)
- 6) Miller, J. A. and Bowman, C. T., Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion, *Prog. Energy Combust. Sci.*, **15**, 287-338(1989)
- 7) Lyon, R. K., Kinetic and mechanism of thermal DeNox: a review, 194th Annual ACS Meeting, *Div. Fuel Chem.*, **32**, 433(1987)
- 8) Rojas, I. M. and Thomson, M. J., High-temperature radiation-induced removal of gaseous air pollutants, *Radiat. Phys. Chem.*, **60**, 223-235(2001)
- 9) Hirota, K., Woletz, K., Paur, H.-R. and Matzing, H., Removal of butylacetate and xylene from air by electron beam a product study, *Radiat. Phys. Chem.*, **46**, 1093-1097(1995)
- 10) Hirota, K., Matzing, H., Paur, H.-R. and Woletz, K., Analyses of products formed by electron beam treatment of VOC/air mixtures, *Radiat. Phys. Chem.*, **45**, 649-655(1995)
- 11) Yamamoto, Y. and Tagawa, S., *Chem. Lett.*, 47-48 (1998)
- 12) Yamamoto, Y. and Tagawa, S., *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 2122(2001)
- 13) Harteck, P. and Dondes, S., *J. Chem. Phys.*, **23**, 902 (1955)
- 14) Harteck, P. and Dondes, S., *J. Chem. Phys.*, **26**, 1727(1957)
- 15) Fujita, N. and Matsuura, C., Radiation induced reduction of CO₂ in iron containing solution, *Radiat. Phys. Chem.*, **43**, 205(1994)
- 16) Fujita, N., Morita, H., Matsuura, C. and Hiroishi, D., Radiation induced CO₂ reduction in an aqueous medium suspended with iron powder, *Radiat. Phys. Chem.*, **44**, 349(1994)
- 17) Wu, X.-Z., Hatashita, M., Enokido, Y. and Kaki-hana, H., *Chem. Lett.*, 572-573(2000)
- 18) Cook, R. L., MacDuff, R. C. and Sammells, A. F., *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 1320(1998)
- 19) Frese, K. W. and Leach, S., *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 259(1985)

- 20) Getoff, N., Radiation-induced degradation of water pollutants-state of the art, *Radiat. Phys. Chem.*, **47**, 581-593 (1996)
- 21) Getoff, N., Radiation and photoinduced degradation of pollutants in water. A comparative study, *Radiat. Phys. Chem.*, **37**, 673-680 (1991)
- 22) Getoff, N., Decomposition of biological resistant pollutants in water by irradiation, *Radiat. Phys. Chem.*, **35**, 432-439 (1990)
- 23) Wu, X.-Z., Yamamoto, T. and Hatashita, M., Radiolytic degradation of chlorinated hydrocarbons in water, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75**, 2527-2532 (2002)
- 24) Taghipour, F. and Evans, G. J., Radiolytic dechlorination of chlorinated organics, *Radiat. Phys. Chem.*, **49**, 257-264 (1997)
- 25) Micic, O., Nenadovic, Markovic, Radiation chemical destruction of phenol in oxygenated solutions, Radiation for a Clean Environment, pp.233-239, IAEA, Vienna, Austria (1975)
- 26) Hashimoto, S., Miyata, T., Washimo, M. and Kawakami, W., A liquid chromatographic study on the radiolysis of phenol in aqueous solution, *Environ. Sci. Technol.*, **13**, 71-79 (1979)
- 27) Hashimoto, S., Miyata, T. and Kawakami, W., Radiation-induced decomposition of phenol in flow system, *Radiat. Phys. Chem.*, **16**, 59-69 (1980)
- 28) Waite, T. D., Kurucz, C. N., Cooper, W. J. and Nickelsen, M., High energy electrons, Innovative treatment for detoxify waste streams and contaminated industrial sites, Applications of Isotopes and Radiation in Conservation of the Environment, p.171, IAWA, Vienna, Austria (1992)
- 29) Lin, K., Cooper, W. J., Nickelsen, M. G., Kurucz, C. N. and Waite, T. D., Proc. Radtech Europe 93, pp. 403-413, Italy (1993)
- 30) Getoff, N. and Solar, S., Radiation-induced decomposition of chlorinated phenols in water, *Radiat. Phys. Chem.*, **31**, 121-129 (1988)
- 31) Getoff, N. and Solar, S., Radiolysis and pulse radiolysis of chlorinated phenols in aqueous solution, *Radiat. Phys. Chem.*, **28**, 443-453 (1986)
- 32) Zona, R., Schmid, S. and Solar, S., Detoxification of aqueous chlorophenol solutions by ionizing radiation, *Water Res.*, **33**, 1314-1319 (1999)
- 33) Angelini, G., Bucci, R., Carnevaletti, F. and Colosimo, M., Radiolytic decomposition of aqueous atrazine, *Radiat. Phys. Chem.*, **59**, 303-307 (2000)
- 34) Sawai, T., Shimokawa, T. and Shinozaki, Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47**, 1889-1995 (1974)
- 35) Mucka, V., Silber, R., Kropacek, M., Pospisil, M. and Klisky, V., Electron beam degradation of polychlorinated biphenyls, *Radiat. Phys. Chem.*, **50**, 503-510 (1997)
- 36) Chaychian, M., Al-Sheikhly, M., Silverman, J. and McLaughlin, W. L., The mechanisms of removal of heavy metals from water by ionizing radiation, *Radiat. Phys. Chem.*, **53**, 145-150-364 (1998)
- 37) Fujita, N., Matsuura, C., Hiroishi, D. and Saigo, K., Radiation-induced precipitation of nickel ion in aqueous solution saturated with hydrogen gas, *Radiat. Phys. Chem.*, **52**, 603-609 (1998)
- 38) Kumar, M., Kapoor, S. and Gopinathan, C., Study on the radiolytic reduction of mixed Cd^{2+}/Cu^{2+} ions in aqueous medium, *Radiat. Phys. Chem.*, **54**, 30-44 (1999)
- 39) Kumar, M., Varshney, L. and Francis, S., Radiolytic formation of Ag clusters in aqueous polyvinyl alcohol solution and hydrogel matrix, *Radiat. Phys. Chem.*, **73**, 21-27 (2005)
- 40) Wu, X.-Z., Takami, T., Somekawa, K. and Nishio, S., Gamma ray-induced reduction and removal of heavy metal ions in aqueous solution, *RADIOISOTOPES*, **54**, 179-184 (2005)
- 41) Podzorova, E. A., Pikaev, A. K., Belyshev, V. A. and Lysenko, S. L., New data of electron-beam treatment of municipal wastewater in the aerosol flow, *Radiat. Phys. Chem.*, **52**, 361-364 (1998)