

励起化学による汚染水浄化技術の開発研究

Development of purification method for polluted water
on the chemical basis of excited states

代表研究者	京都大学工学部教授 Prof., Faculty of Engng., Kyoto Univ. Tsutomu KAGIYA	鍵谷 勤
協同研究者	京都大学工学部助教授 Assoc. Prof., Faculty of Engng., Kyoto Univ. Sei-ichi NISHIMOTO	西本 清一
	京都大学工学部技官 Tech. Special., Faculty of Engng., Kyoto Univ. Hiroschi HATTA	八田 博司

Photolytic, γ -radiolytic, and electrolytic methods were explored for purification of water polluted by organic halogen compounds, especially trihalomethanes. The main results are summarized as follows:

(1) Upon photoirradiation at $\lambda_{ex} > 180$ nm, organic halogen compounds undergo efficient dehalogenation to produce CO_2 or CO along with halide ions.

(2) Although photolysis of $CHCl_3$ in aqueous solution can not be induced by irradiation at $\lambda_{ex} < 220$ nm, photo-induced hydrolysis proceeds at λ_{ex} ranging from 220 to 280 nm.

(3) Photoirradiation at $\lambda_{ex} = 245$ nm of aqueous solution with H_2O_2 causes the decomposition of $CHCl_3$ into CO_2 .

(4) Although trihalomethanes bearing Br produce CO in the photolysis at $\lambda_{ex} = 254$ nm, they are converted to CO_2 in the presence of H_2O_2 .

(5) Semiconductor particles such as Pt-supported TiO_2 show photocatalytic action to decompose $CHCl_3$ to CO_2 at $\lambda_{ex} > 254$ nm.

(6) γ -Radiolysis of $CHCl_3$ in aqueous solution proceeds with increased efficiency in the order of air-saturated system < He-saturated system < N_2O -saturated system.

(7) $CHCl_3$ undergoes reductive decomposition efficiently by γ -irradiation in the presence of $HCOONa$.

(8) Electrolytic decomposition of $CHCl_3$ in aqueous solution proceeds by several types of mechanisms depending on the anode metals.

(9) Using Cu or Pb as an anode, $CHCl_3$ undergoes electrolysis with higher efficiency.

(10) Electrolytic reduction of $CHCl_3$ to CH_4 in diluted (0.6-0.8 mg/l) aqueous solution proceeds efficiently, similar to the more concentrated solution.

研究目的

近年、有機塩素系溶剤が地下水に混入する「地下水汚染」が問題となっている。また、上下水の塩素処理過程において生成するトリハロメタン類に発癌性を有する疑いがもたれ、大きな社会問題に発展している。本研究では、環境保全技術確立

のための基礎的知見を得ることを目的として、水中有機塩素化合物、特にトリハロメタンの各種波長紫外線による分解反応、 γ 線による放射線分解反応、および電気化学的分解反応を行ない、各反応系の特徴を明らかにするとともに、これらの応用性について検討した。

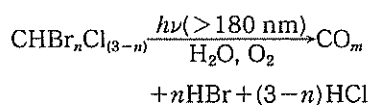
研究経過

1. 水中有機塩素化合物水溶液の紫外線分解反応

次に示す3種類の方法(A)~(C)によって有機塩素化合物の水溶液に紫外線を照射し、紫外線分解反応の詳細な解析を行なった。

(A) 所定濃度の有機塩素化合物の水溶液 30 ml を内容積 50 ml のブレーカー付き技管を有する熔融石英管に入れ、凍結脱気後、アルゴン、酸素、または空気(79%N₂と21%O₂の混合ガス)を満たして常圧とし、封管した。この試料をスペクトルシル製コイル型 60 W 低圧水銀灯の中心部に設置し、周囲から紫外線を照射した。(B) 内容積 450 ml の普通級熔融石英反応容器(厚さ 2 mm) に入れた試料溶液をポンプ循環させながら磁気攪拌し、周囲から紫外線を照射した。(C) 普通級熔融石英製 Liebig 型 10 W 低圧水銀灯を用いて、ポンプ循環させながら紫外線を内部照射し、反応溶液中の溶存酸素濃度、および溶液の pH を測定した。

有機塩素化合物の水溶液に照射方法(A)によって低圧水銀灯の紫外線(>180 nm)を1時間照射した場合、ジクロロベンゼンを除くすべての有機塩素化合物の変化率が70%以上であった。また、これらの減少量と等量~4倍量のハライドイオン(Cl⁻+Br⁻)が生成し、効率良く脱ハロゲン化反応が進行することが分かった。他方、クロロホルムやブromジクロロメタンなどのトリハロメタン類の場合には、これらの減少量と等量の酸化炭素(CO, CO₂)、および3倍量のハライドイオン(Cl⁻, Br⁻)が生成した。この化学変化は次の反応式で表される。



ここで、CO_mはCOとCO₂の総量に等しく、CHCl₃からはCO₂が、CHBrCl₂からはCOが主として生成した。

CHCl₃の分解反応は220 nmより長波長の紫外線を照射しても起こらなかったことから、水の真空紫外線(<200 nm)分解によって生じる水酸

ラジカル(·OH)がCHCl₃と反応してCO₂を生成するものと考えられる。CHBrCl₂の場合は、220~280 nmの紫外線を吸収してCOを生成し、電子励起したCHBrCl₂の加水分解が進行することが示唆された。後述するように、近紫外線-H₂O₂系、γ線照射系、あるいはフェントン試薬系のように·OHが効率良く発生する系では、CHBrCl₂の分解によって生成するCO₂の収量はCOと比較して著しく増大した。以上の結果から、トリハロメタン類が·OHと反応すると、主としてCO₂が生成することが明らかになった。

H₂O₂を添加したCHCl₃水溶液に熔融石英(>180 nm)、バイコールガラス(>220 nm)、あるいはパイレックスガラス(>280 nm)フィルターを透過させた低圧水銀灯の紫外線を空気中で10分間照射し、CHCl₃の分解速度を調べた。石英透過光およびバイコールガラス透過光のいずれの照射系においても、H₂O₂添加量を増すとともにCHCl₃減少量が増大したが、パイレックスガラス透過光の場合には、H₂O₂を添加してもCHCl₃はほとんど分解しなかった。石英透過光の場合には、H₂Oが185 nmの紫外線を吸収して分解し、生成する·OHとの反応によってCHCl₃が分解する。他方、バイコールガラスフィルターを用いた場合には、185 nmの紫外線がフィルターによって吸収されるため、H₂O₂添加系におけるCHCl₃の分解促進は主として220 nmより長波長の紫外線によるものと考えられる。

次に、H₂O₂を添加してバイコールガラス透過光を照射した系ではCOは生成せず、H₂O₂添加量を増すと主生成物であるCO₂とHClの生成量が増大した。CHCl₃減少量に対してCO₂生成量およびHCl生成量の1/3量をプロットすると原点を通る勾配が1.0の直線が得られた。この結果から、CHCl₃の分解量と等量のCO₂および3倍量のHClが生成していること、およびCHCl₃の分解が·OHによって開始される場合には、ほぼ定量的にCO₂が生成することが分かった。他方、CHCl₃分解の量子収量はH₂O₂添加量とともに減少した。H₂O₂の光分解によって生じる·OHの濃度が高まると、CHCl₃を分解する反応と競争的に

起こる再結合の割合が増大するものと考えられる。

反応速度に及ぼす溶存酸素の影響を明らかにするために、アルゴン中において $\text{CHCl}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 系の光反応を行ない、 O_2 生成反応および CHCl_3 分解反応の量子収量を調べた。 $14 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ の H_2O_2 水溶液 30 ml を内容積 55 ml の照射管に入れ、真空凍結脱気後、アルゴンを満たして常圧とし、低圧水銀灯を用いてバイコールガラス透過光を 10 分間照射すると、反応系内に $139 \mu\text{mol}$ の O_2 が生成し、その量子収量 ϕ_{O_2} は 0.55 であった。この反応系に CHCl_3 を添加すると、添加量とともに ϕ_{O_2} は減少し、それにともなって CHCl_3 分解反応の量子収量 ($\phi_{-\text{CHCl}_3}$) は増大した。 CHCl_3 無添加系では H_2O_2 の光分解で生成した $\cdot\text{OH}$ によって O_2 を生成するが、 CHCl_3 が共存すると生成した $\cdot\text{OH}$ が CHCl_3 と反応して消費されることにより、 O_2 生成の量子収量が減少したのと考えられる。そこで、 CHCl_3 無添加系および添加系における O_2 生成反応の量子収量差 $\phi_{\text{O}_2}^0 - \phi_{\text{O}_2}$ を求めたところ、この値は $\phi_{-\text{CHCl}_3}$ とほぼ等しいことが分かった。

前述のように、 CHCl_3 水溶液 ($2 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$) にバイレックスガラス透過光 ($>280 \text{ nm}$) を 24 時間照射しても CHCl_3 変化率は 10% 以下であり、ほとんど分解しないが、この系に TiO_2 粉末を懸濁させると変化率は 40% に増大した。また、Pt を 8% 担持した TiO_2 が共存するとさらに変化率が増大し、主として CO_2 と HCl が生成した。また、光照射を行なわなかった場合には、いずれの系でも反応は全く進行しなかった。他方、 CHBrCl_2 系では、 TiO_2 や Pt が共存しない場合でも変化率は 64% であり、主として CO と HCl および HBr を生成した。この系に TiO_2 または Pt を共存させると変化率は減少し、 TiO_2/Pt 系だけが増大した。また、 CHCl_3 および CHBrCl_2 いずれの系においても、Pt が共存すると CO 生成量が著しく減少し、 CO_2 が増加した。これらの結果から、 TiO_2/Pt の光触媒作用により、太陽光 ($>300 \text{ nm}$) によってもトリハロメタン酸化分解が進行して CO_2 を生成することが分かった。

2. 水中有機塩素化合物水溶液の放射線分解

所定濃度のクロロホルム (CHCl_3) 水溶液 10 ml を内容積 25 ml のブレーカー付きバイレックス製アンプルに入れ、凍結脱気後、空気、ヘリウムまたは亜酸化窒素 (N_2O) を満たして常圧とし、封管後、 ^{60}Co の γ 線 (線量率 23 krad/hr) を照射した。

各種気体を飽和させた CHCl_3 水溶液に γ 線を照射すると、 CHCl_3 の変化率は照射線量とともに直線的に増大した。 CHCl_3 分解の G 値 (吸収エネルギー 100 eV 当たり消失または生成する分子数) は空気飽和系 (0.83) < He 飽和系 ($G=0.90$) < N_2O 飽和系 (0.96) の順に大きくなった。また、He 飽和系では CHCl_3 分解量の約半量、 N_2O 飽和系では 3/4 倍量、空気飽和系では等量の CO_2 が生成した。これらの系ではいずれも水の放射線分解によって $\cdot\text{OH}$ が生じ、これが CHCl_3 を分解して CO_2 を生成するものと考えられる。

上記の気体飽和水溶液にギ酸ナトリウム (HCOONa) が共存すると、空気飽和系における低線量領域を除いて、いずれも照射線量とともに CHCl_3 分解率は急激に増大した。 CHCl_3 分解の G 値は HCOONa 無添加の場合と比較して、空気飽和系 (照射線量 $>40 \text{ krad}$) で 3.3 倍、 N_2O 飽和系で 3.7 倍、He 飽和系で 13 倍にも達した。 HCOONa は初期ラジカル活性種である $\cdot\text{OH}$ および $\text{H}\cdot$ を還元性の炭酸ガスアニオンラジカル ($\text{CO}_2^{\cdot-}$) に変換する作用があるため、これらの HCOONa 共存系では CHCl_3 の還元分解が極めて効率良く進行するものと考えられる。また、いずれの HCOONa 共存反応系においても、 CHCl_3 減少量と等量の CH_2Cl_2 が生成し、 CHCl_3 変化率が 90% 以上になった後に生成物である CH_2Cl_2 の二次的な分解が優勢になった。

以上の放射線化学反応の研究によってトリハロメタン類は還元分解しやすいことが明らかになった。

3. 水中有機塩素化合物水溶液の電気分解反応

前述の放射線化学的知見に基づいて、 CHCl_3 水溶液の電気化学的還元反応に着目し、 CHCl_3 の電解還元及ぼす陰極材料の影響を調べるととも

に、 CHCl_3 の還元分解反応機構について考察した。また、低濃度の反応挙動についても考察した。

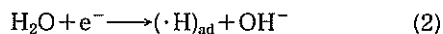
陰極として Cu, Pb, Ni, Fe, Pt, Sus-304 鋼などを、陽極として Sus-304 をそれぞれ用いた。電解セルの内容積は 10 ml である。両極間を陽イオン交換膜 (アイオナック: 室町化学工業(株)製) で仕切り、それぞれの間にゴムパッキンを挿入してボルトで締めた。電極板断面積 (S) は 52 cm^2 、電極間隔は 2 mm であった。電解セル、内容積 450 ml の容器、および循環ポンプをそれぞれテフロンチューブで接続した。

分液漏斗中に所定量の蒸留水を入れて所定量の CHCl_3 を加え、よく振り混ぜた後、それぞれ陽極および陰極反応槽に入れた。反応水溶液をポンプ循環 (1.2 l/min) させながら、閉鎖系でガルバノスタット (HA-305; 北斗電工(株)製) を用いて定電流電解を行ない、所定時間ごとに液相および気相部分の反応試料をマイクロシリジンを採取した。

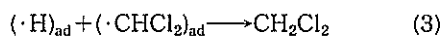
陰極として Pb、陽極として Sus-304 を用い、 CHCl_3 水溶液の定電流電解 (30 mA) を行なって陰極反応槽の CHCl_3 残存量と還元電解による生成物の経時変化を調べた。 CHCl_3 は通電時間とともに減少し、4 時間通電後における変化率は 91% であった。主生成物として二塩化メタン (CH_2Cl_2) が生成するとともに、通電後 2.5 時間経過した時点から少量の CH_4 が副生し、微量の CH_3Cl 生成も認められた。また、通電 1 時間後から水素生成量が直線的に増大した。4 時間通電における陽極側の CHCl_3 変化率は 10% であった。なお、通電せずに 4 時間放置しても系内の CHCl_3 はまったく減少しなかった。

本反応系における CHCl_3 減少量と生成物量の炭素収支を調べたところ、主生成物である CH_2Cl_2 の生成量は CHCl_3 減少量の 90% (通電量 432 クーロン当たり) であり、還元生成物の合計量は CHCl_3 減少量とほぼ等しかった。このことから、本反応系においては CHCl_3 が還元的に分解し、多量の CH_2Cl_2 と少量の CH_4 および微量の CH_3Cl が生成していることが分かる。すなわち、本反応系の主反応は (1) 式で示される還元的脱塩

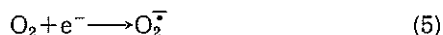
素反応であり、これと競争的に溶媒である水の還元分解 (2) 式が進行していると考えられる。



ここで $(\cdot\text{CHCl}_2)_{\text{ad}}$ および $(\cdot\text{H})_{\text{ad}}$ は陰極板上に吸着した反応中間体を表す。また、 CH_2Cl_2 が主生成物 (> 90%) であったことから、 $(\cdot\text{H})_{\text{ad}}$ は $(\cdot\text{CHCl}_2)_{\text{ad}}$ と陰極板上で効率良く反応 ((3) 式) し、一部は H_2 生成 ((4) 式) に導くことが推察される。



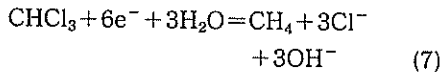
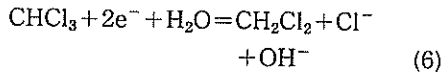
通電初期に CHCl_3 は漸減しているにもかかわらず CH_2Cl_2 および H_2 の生成量が少ないのは、系内の溶存酸素の一電子還元反応 ((5) 式) によって水の還元分解 ((2) 式) が抑制され、 CH_2Cl_2 生成に必要な水素原子 $(\cdot\text{H})_{\text{ad}}$ が供給されないためであると考えられる。



先に述べた HCOONa 添加 CHCl_3 水溶液の放射線分解においては、 H_2 と CH_4 はまったく生成せず、 CH_2Cl_2 が定量的に生成した。これに対し、電解還元では H_2 と少量の CH_4 が生成するという特徴がある。

次に、陰極として Pb の代わりに Cu を、陽極として Sus-304 鋼を用いて CHCl_3 水溶液の定電流電解を行ない、陰極反応槽における CHCl_3 減少量および還元生成物の経時変化を調べた。この場合、通電時間とともに CHCl_3 は急速に減少し、それに伴って主として CH_2Cl_2 、 CH_4 および H_2 が生成した。 CH_2Cl_2 生成量は反応開始後 2 時間 (216 クーロン) までは反応時間とともにゆるやかに増加したが、その後ははだいに減少した。 CH_4 生成量は反応開始後直線的に増加し、系内における CHCl_3 濃度の低下とともに一定となった。また、 H_2 生成量は通電後直線的に増大した。

陰極として Cu を用いた場合、反応初期においては CH_4 生成量と CH_2Cl_2 生成量はほぼ等しく、量論式 (6) と (7) によって表される CHCl_3 の還元分解反応がほぼ同程度起きていることが分かる。



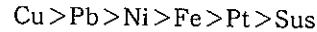
他方、反応後期(432 クーロン通電)には CH_4 生成量が増大し (CH_2Cl_2 生成量の 3.4 倍), CH_2Cl_2 の生成量は逆に減少した。これらのことから、陰極として Cu 板を用いると、 CH_4 に還元される反応(7)が優先的に起こることが分かる。

以上のように、 CHCl_3 の電解還元反応において、Pb 陰極を用いた場合には CH_2Cl_2 が生成し、Cu 陰極を用いた場合には CH_4 と CH_2Cl_2 が主として生成し、これら以外に少量のエチレン (C_2H_4), エタン (C_2H_6), プロピレン (C_3H_6), 塩化メタン (CH_3Cl) などの還元生成物が副生することが分かった。また、Cu 陰極を用いて CH_2Cl_2 水溶液の電解還元を行なった結果、 CH_2Cl_2 の変化率は 432 クーロン当たり 13% にすぎないことが分かった。このことから、Cu 陰極を用いた場合、 CHCl_3 の還元によって生成した CH_2Cl_2 が逐次的に CH_4 まで還元されるのではなく、 CH_2Cl_2 生成と同時に CHCl_3 からの直接的な CH_4 生成反応が進行していると推察される。

Cu 陰極を用いた反応系の炭素収支を調べた結果、反応初期から中期には CHCl_3 減少量と比べて生成物の合計量はやや少なく、反応後期には CHCl_3 減少量と生成物生成量がほぼ等しくなった。したがって、本反応系の場合、反応初期から中期にかけて、未確認の中間生成物が生成していることが示唆される。

以上の結果から、陰極材料の種類によって CHCl_3 の還元反応性が異なり、Cu 陰極は Pb 陰極よりも還元力が大きく、 CHCl_3 は CH_4 まで還元されることが分かった。

陽極として Sus-304 を用い、Cu, Pb, Ni, Fe, Pt, Sus-304 などを陰極とした場合の CHCl_3 水溶液の定電流電解を行ない、陰極側の CHCl_3 変化率の経時変化を調べた。いずれの陰極の場合にも、通電時間とともに CHCl_3 変化率が増大した。通電量 200 クーロン当たりの CHCl_3 変化率を比較すると、



の順序となり、Cu を陰極に用いた場合に變化率が最大になった。これらの反応系においても CHCl_3 分解反応と同時に水素生成反応が進行していることから、各反応系における 216 クーロン当たりの H_2 生成量と CHCl_3 分解量の関係を調べた。 H_2 生成量の少ない Cu あるいは Pb 陰極の場合に CHCl_3 分解量が多く、 H_2 生成量の少ない陰極金属ほど CHCl_3 の分解効率が大きくなることが分かった。

そこで、陰極に各種の金属を用い、 CHCl_3 が共存しない系(水の電解反応)における水素生成の電流効率を求め、 CHCl_3 共存系の場合の電流効率(水素生成量と CHCl_3 分解量の合計量)と比較した。水の電解における水素生成の電流効率が大きい陰極金属を用いるほど、 CHCl_3 水溶液の電解における電流効率が大きいという比例関係が得られた。水の電解による水素生成の電流効率が最大でも 45% 程度であるのは、系内の溶存酸素が電子を効率良く捕獲するためと考えられる。

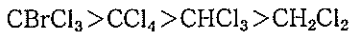
これらの反応系における陰極金属の水素過電圧と電流効率の関係を調べた。陰極に用いた金属の水素過電圧に対して電流効率をプロットすると、水の電解における水素生成の電流効率は水素過電圧 0.57 V の Cu を最大とする山型の関係が得られた。 CHCl_3 共存系においても、 CHCl_3 分解の電流効率と H_2 生成の電流効率の和が同様の傾向を示した。

CHCl_3 分解の電流効率は、Pt, Ni, および Fe の場合には H_2 生成の電流効率よりかなり小さく、Cu および Pb の場合には H_2 生成の電流効率より少し大きい。すなわち、Cu や Pb の場合には、陰極電子が効率良く CHCl_3 分解のために消費されていることが分かる。

次に、各種陰極金属を用いた場合の 432 クーロン当たりの CHCl_3 変化率、還元生成物の生成量、 CH_4 の選択率、および CHCl_3 減少量に対する還元生成物生成量の炭素収支を比較した。Fe や Pb を陰極として用いた場合には、主として CH_2Cl_2 (>90%) が生成した。これに対し、Ni や Cu 陰極の場合には、 CH_2Cl_2 生成量よりも CH_4 が多く生

成 (>60%) した。Ni あるいは Cu を陰極とした場合には、主として反応 (7) が進行し、 CH_2Cl_2 などの中間還元生成物が少ないことが分かる。また、これらの系では、 CHCl_3 減少量に対して還元生成物の合計量が 70% であり、他の未確認生成物の生成が示唆される。

ハロゲン化メタンの肝障害の強さを血中トランスアミラーゼ (GPT) 活性から求めたデータによると、毒性の強さは、



であり、ハロゲン置換数が少ないほど毒性が低いことが報告されている。このことを考えると、 CHCl_3 から CH_2Cl_2 あるいはその他のハロゲン置換化合物に還元し得る電解還元は毒性の低減化という視点から有用な方法であると考えられる。また、完全な無害化のためには CH_4 生成反応が優先的に起こることが望ましく、 CHCl_3 変化率と CH_4 選択率が共に高い Cu や Ni が優れた陰極材料であると結論される。

先に述べた反応系の CHCl_3 濃度を約 1/100 ($0.8 \sim 0.6 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$) に下げ、 CHCl_3 の分解効率が最も高い Cu を陰極に用いて、低濃度における CHCl_3 の電解還元反応の挙動について調べた。

溶媒として蒸留水を用いた場合、30 mA で 1 時間通電すると CHCl_3 濃度は $0.8 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ から $0.15 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ まで急速に減少し、その後もゆっくりと減少した。 CHCl_3 の減少に伴って CH_4 が増大し、通電 4 時間後においては、 CHCl_3 分解量の 70% が CH_4 に変換されていることが分かった。そこで残留塩素やフミン質などの有機物が含まれていると考えられる水道水を用いて調べたところ、蒸留水と同様の結果が得られた。

以上のことから、Cu を陰極とする CHCl_3 電解還元反応は低濃度においても進行し、効率良く CH_4 にまで脱塩素分解されることが分かった。

研究成果

以上の研究成果をまとめると次のようになる。

(1) 有機塩素化合物の水溶液に紫外線 (波長 >180 nm) を照射すると、効率良く脱ハロゲン化反応が進行してハライドイオンが生成するとともに、 CHCl_3 からは CO_2 が、 CHBrCl_2 からは CO

が主として生成する。

(2) CHCl_3 の光分解反応は 220 nm より長波長の紫外線では起こらないが、 CHBrCl_2 は 220 ~ 280 nm の紫外線を吸収して光加水分解する。

(3) H_2O_2 を含む CHCl_3 水溶液に 254 nm の紫外線を照射すると、 H_2O_2 の光分解によって生成した $\cdot\text{OH}$ と反応して CO_2 と HCl が生成し、 O_2 が共存しない場合には CHCl_3 は 2 分子の $\cdot\text{OH}$ と反応して CO_2 に分解する。

(4) 水溶液中の含臭素トリハロメタンに 254 nm の紫外線を照射すると光励起した反応基質が加水分解して CO を生成するが、 $\cdot\text{OH}$ と反応する場合には CHCl_3 と同様の反応が進行して CO_2 が生成する。

(5) CHCl_3 のように 250 nm より長波長領域に吸収帯を持たないトリハロメタンの場合でも、Pt を担持した TiO_2 粉末を用いることにより、その光触媒作用により容易に分解して CO_2 を生成する。

(6) CHCl_3 水溶液に ^{60}Co - γ 線を照射した場合、 CHCl_3 分解の G 値は、空気飽和系 < He 飽和系 < N_2O 飽和系の順に大きくなり、水の放射線分解による $\cdot\text{OH}$ 発生量が多い系ほど CHCl_3 の分解効率が增大する。

(7) CHCl_3 の放射線分解は HCOONa を添加することによって著しく促進され、 CHCl_3 は還元分解しやすい。

(8) 陰極に用いた金属材料の違いによって、水溶液中の CHCl_3 の還元分解挙動は異なる。陰極に Pb を用いた場合の主生成物は CH_2Cl_2 であり、Cu を用いた場合には CH_4 である。

(9) CHCl_3 の陰極還元分解効率は用いた陰極金属の種類によって大きく変化し、溶媒である水の還元分解による H_2 生成量の小さい金属 (Cu, Pb) ほど CHCl_3 分解効率が大きい。

(10) CHCl_3 水溶液の陰極還元分解を低濃度 ($0.8 \sim 0.6 \text{ mg/l}$) で行なった結果、高濃度系と同様に CHCl_3 が分解し、その 70% が CH_4 まで脱塩素分解される。水道水を溶媒とした場合にもこれと同様の結果が得られた。

今後の課題と発展

昭和60年度から62年度にわたる3か年の研究を通じ、水中に含まれる有機塩素化合物の紫外線分解、放射線分解、および電気分解の反応設計論的データが集積され、実用技術開発のための基礎が確立された。実用的観点から判断すると、 $\cdot\text{OH}$ ラジカルによる有機塩素化合物の酸化分解を促進する H_2O_2 添加紫外線照射法、および電極界面で電子を付与して有機塩素化合物を還元分解する電解還元法が有望である。今後、これらの方法を汚染水浄化技術に応用すべく、反応工学的研究を進めることが重要な課題である。

研究発表

- 1) 荻田 堯, 八田博司, 西本清一, 鍵谷 勤: 紫外線による水中クロロホルムの分解反応, 日本化学会第51春季年会(1985).
- 2) 荻田 堯, 八田博司, 西本清一, 鍵谷 勤: 水中トリハロメタンの電気化学的分解反応, 日本化学会第51春季年会(1985).
- 3) 荻田 堯, 八田博司, 渥美貴司, 西本清一, 鍵谷 勤: γ 線照射による水中のクロロホルム分種反

- 応, 第28回放射線化学討論会(1985).
- 4) 荻田 堯, 八田博司, 渥美貴司, 西本清一, 鍵谷 勤: 水中有機塩素化合物の室温分解反応, 廃棄物処理対策全国協議会第36回全国大会(1985).
- 5) 西本清一, 渥美貴司, 八田博司, 荻田 堯, 大谷文章, 鍵谷 勤: 水中トリハロメタンの電気化学的還元分解に及ぼす各種陰極金属の影響, 日本化学会第52春季年会(1986).
- 6) 大谷文章, 渥美貴司, 八田博司, 西本清一, 鍵谷 勤: トリハロメタン類の各種金属板上での陰極還元分解, 電気化学秋季年会(1986).
- 7) 八田博司, 傳 宏達, 渥美貴司, 西本清一, 鍵谷 勤: 放射線あるいは電解によるトリハロメタン水溶液の室温分解反応, 環境シンポジウム(1986).
- 8) 荻田 堯, 八田博司, 西本清一, 鍵谷 勤: 放射線によるクロロホルム水溶液の分解反応, 日本化学会誌, 1987, 248.
- 9) 西本清一, 八田博司, 西田 慎, 傳 宏達, 米井脩治, 鍵谷 勤: 食塩含有大腸菌汚染水の電気化学的殺菌, 日本化学会誌, 1988, 823.
- 10) 西本清一, 八田博司, 傳 宏達, 渥美貴司, 鍵谷 勤: 水中有機塩素化合物の室温分解反応—クロロホルム水溶液の電解還元反応—, 水質汚濁研究, 11, 107 (1988).