

ESRを用いた促進酸化反応系における ヒドロキシルラジカルの検出

京都大学工学部 学生員 越後信哉 京都大学工学部 正員 〇山田春美
京都大学工学部 正員 松井三郎 京都大学医学部 川西正祐
(株) タクマ 栄田健一

1. はじめに

水中の難分解性有機物を分解する方法として O_3/H_2O_2 , O_3/UV （紫外線の主波長は254nm）, O_3/VUV （主波長は185nmと254nm）, H_2O_2/UV などの促進酸化処理（advanced oxidation processes）が注目を集めており、これらの方法の高い処理能力について数多くの報告がなされている。これらの処理系ではヒドロキシル（以下OH）ラジカルが生成され、その高い酸化力（オゾンの酸化還元電位は2.07Vであるのに対しLOHラジカルは2.78V）によって有機物が酸化分解されると考えられているが、現在までのところ各プロセスのOHラジカルの生成能を比較検討した例はなく、またOHラジカルの生成が確認されていないプロセスすらある。そこで本研究では各種促進酸化反応系においてスピントラッピング法を用いてESR（electron spin resonance：電子スピン共鳴）スペクトルを測定し、促進酸化処理反応系におけるOHラジカル生成の確認を行った。

2. 実験方法

本研究では O_3/H_2O_2 , O_3/UV および O_3/VUV の3種の促進酸化処理と、比較対象として O_3 単独処理と VUV 単独処理の2種、合計5種類の反応系についてOHラジカルの検出を試みた。OHラジカル等の活性酸素種は、常温においては寿命が非常に短く、直接検出することは困難なので、スピントラップ剤に付加捕捉し、安定なラジカルに転換してから測定するスピントラッピング法を用いた。スピントラップ剤として5,5'-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide (DMPO)を、蒸留水で3倍に希釈して用いた（図1）。反応は内径8mm、厚さ0.8mm、高さ2cmの石英反応容器で行った。

実験順序としては、まず反応容器にDMPO水溶液、必要に応じてリン酸緩衝液（pH7.5）を入れた後に、飽和オゾン水（11mg/L）あるいは蒸留水を加え、その後紫外線照射（図2）、あるいは過酸化水素添加を行い、一定時間経過後ESRスペクトルの測定を行った。ESRスペクトルの測定は日本電子社製ESR検出器JES-FE-3XGを用いて常温（24.9℃）にて行った。磁場変調は100kHz、マイクロ波出力は16mW、amplitudeは1000とした。また、紫外線および真空紫外線照射にはそれぞれ日本フोटサイエンス社製低圧水銀ランプAY-19およびAY-20を用いた。これらのランプの表面における出力は3Wに設定した。

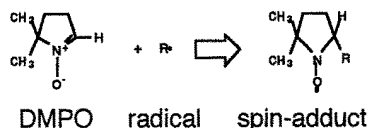


図1 DMPOによるラジカルの
トラップの様子

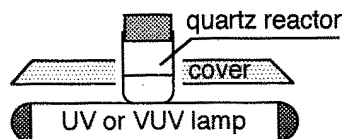


図2 紫外線および真空紫外線
照射の模式図

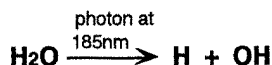
3. 実験結果および考察

図3に測定したESRスペクトルを示す。これらのスペクトルから O_3/UV と O_3/H_2O_2 の促進酸化反応系ではオゾン処理反応系よりも多量のDMPO-OHが検出されており、この結果は、OHラジカルが難分解性有機物を酸化分解するためオゾン単独処理よりもはるかに分解効率がよいとする従来の説を裏付けるものである。

また、図3(c)と(d)に示すようにVUVランプを用いたO₃/VUVとVUV単独処理反応系においては他の処理に比して非常に短時間で明確なDMPO-OHのスペクトルが得られた。このことからVUVランプはOHラジカルを生成するための非常に有効な手段といえることができる。

次にDMPOが真空紫外線照射の系においてOHラジカルのアタックを経由せずにDMPO-OHとなる可能性があるか否かを検討した。OHの捕捉剤（スカベンジャー）としてエタノール、DMSO（dimethyl sulfoxide）およびギ酸ナトリウムをそれぞれ添加しVUV照射を行った後のESRスペクトルを測定した。一例としてO₃/VUV反応系にエタノールを添加した場合は図4に示す。これと図3(c)を比較するとDMPO-OHのピークが減少し、α-ヒドロキシエチルラジカルのDMPO付加体の生成が確認できる。これは生成したOHラジカルがエタノールと反応してα-ヒドロキシエチルラジカルが生成していることを意味する。したがって、VUV反応系においてはDMPO-OHの生成はOHラジカルの生成を経由するといえる。捕捉剤をDMSOおよびギ酸ナトリウムとした場合にもDMPO-OHのピークが減少し、それぞれメチルラジカル、CO₂ラジカルの生成が確認された。以上の議論よりO₃/VUV及びVUV反応系においては多量のOHラジカルが生成していると結論できる。

また、図中○はDMPO-H、すなわち水素原子のアダクトである。これは水が波長185nmの光を直接吸収して



のように反応した際の水素原子がDMPOにトラップされたものと考えることができる。これもOHラジカル生成の傍証となろう。

なお、難分解性物質の分解効率との関係を見るとVUVを用いる処理は非常に有効ではあるが、他の処理に比して反応速度定数のオーダーが異なるというほどではなかった。これはVUVを用いれば大量のOHラジカルを生成することは可能だがその反応はランプの表面付近に限られ実際に利用される率が低いためと考えられる。

4.まとめと今後の課題

ESR検出器を用いてO₃/H₂O₂、O₃/UVおよびO₃/VUVの3種の促進酸化処理反応系でOHラジカルの検出を試みた結果、OHラジカルの生成を確認することができた。

今後は数値計算等の結果も含めて促進酸化プロセスにおける活性酸素種を中心とした化学反応の総合的理解が可能となることが期待される。

- 参考文献 1) K. Yamamoto and S. Kawanishi, The Journal of Biological Chemistry, Vol. 266, No. 3, p.1509 (1991)
2) 内海英雄, 濱田 昭, 衛生化学, Vol. 40, No. 3 p.213 (1994)

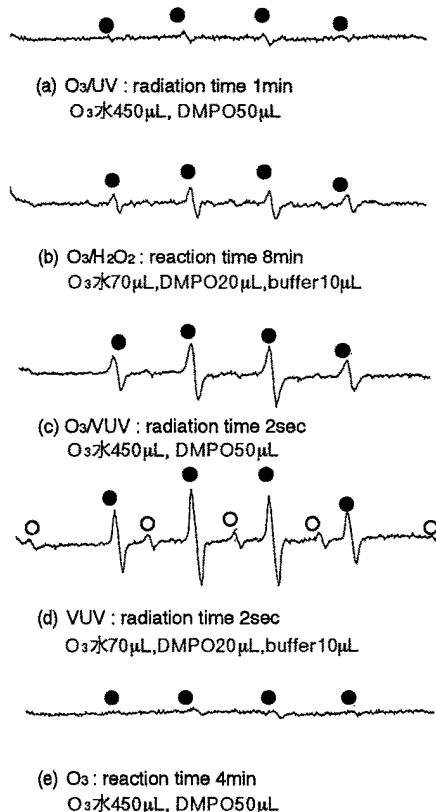


図3 O₃/UV、O₃/H₂O₂、O₃/VUV、VUVおよびO₃処理の各反応系におけるESRスペクトル



図4 O₃/VUV反応系にエタノールを添加した場合のESRスペクトル（反応時間 5sec）
O₃水450μL, DMPO50μL

- DMPO-OH
- DMPO-H
- △ α-hydroxyethyl-DMPO