

(15) 薄膜酸化チタンを用いた光触媒反応による水中フェノールの分解と 大腸菌ファージQ β の不活化

Photocatalytic reaction of phenol and inactivation of phage Q β by
immobilized titanium dioxide

西田継*, 李錫憲*, 武藤真*, 大滝雅寛*, 大垣眞一郎*

Kei NISHIDA, Seockheon LEE, Makoto MUTO, Masahiro OTAKI, Shinichiro OHGAKI

Abstract ; Photocatalytic degradation of phenol and inactivation of phage Q β were investigated in aqueous solution using a batch scale reactor with immobilized TiO₂ catalyst. Phenol was degraded and Q β was inactivated photocatalytically under black light irradiation. The reaction of phenol degradation followed the Langmuir-Hinshellwood kinetics in the range of 0.1–10mg/L, while the inactivation of Q β followed first-order kinetics apparently, in the range of 2.5×10^4 – 3.1×10^6 pfu/ml. Results from the comparative studies using TiO₂ slurry also showed the same characteristics of the reaction kinetics. Under germicidal light irradiation, no noticeable difference was observed in Q β inactivation between with and without immobilized TiO₂ at the light intensity of 0.6×10^{-3} W/cm². However, in the case of phenol degradation with germicidal lamp, photocatalytic effect was distinguished at the relative low intensity of germicidal light (0.46 – 0.88×10^{-3} W/cm²).

KEYWORDS ; Photocatalysis, Titanium dioxide, Phenol, Phage Q β , Inactivation

1. はじめに

水中の汚染物質を除去する新しい手法として、光触媒反応に対する関心が高まっている。この数十年来、二酸化チタン(TiO₂)に代表される半導体触媒を用いた、数多くの有機化合物に関する基礎研究が行われてきた^{1) 2)}。紫外線照射された半導体触媒は非常に強い酸化還元反応を引き起こすため、ほとんどの有機化合物を酸化して二酸化炭素にまで無機化することができる^{3) 4)}。光触媒反応は、波長380nm以下の光によって励起された触媒表面が、正孔(h⁺)と電子を生成する原理に基づいている。光触媒反応を浄水処理として実用化するためには、触媒の固液分離を必要としない固定化触媒の導入が重要である。これまでに、壁面に薄膜コーティングを施す例を初めとして、粒状体やガラス繊維などへの触媒の担持が試みられている^{5) 8)}。また、近年では、光触媒反応を殺菌に応用する研究^{9) 10)}が行われるようになった。殺菌に関しては粉末状の触媒を用いた懸濁系での実験がほとんどであり、反応速度論に関する議論はごくわずかである¹¹⁾。本研究では、薄膜状に酸化チタンを表面コーティングしたタイルを用いて、光触媒反応による有機化合物の分解とウイルスの不活化に関する基礎的な実験を行った。有機化合物のモデルとしてフェノールを、ウイルスのモデルとして大腸菌ファージQ β を用いた。光触媒反応においては、反応に必要な光エネルギーとして太陽光を利用できる^{6) 12) 13)}ことが大きな利点である。一方、紫外線による浄水処理において、最も一般的に用いられる光源は、殺菌線と呼ばれる低波長の紫外線(254nm)を持つ、低圧あるいは中圧の水銀ランプである。微生物の殺菌が当初の目的であったが、近年では有機化合物の分解¹⁴⁾にも関心が寄せられている。ここでは、光触媒におけるブラックライトと殺菌灯の効果の比較も行なった。

2. 実験方法

2. 1. 反応溶液の調整

フェノール分解実験には、和光純薬製特級フェノールを使用した。試薬を純水(Millipore, Milli-Q-treated)に1.0 g/L 溶解させたものを標準原液とし、初期濃度を変える実験において適宜希釈して反応用のフェノール水溶液を調整した。Q β 不活化実験のために、保存用液体培地中のバクテリオファージQ β を純水で希釈して、 10^5 – 10^7 pfu/mLになるように調整した。純水は125℃で15分間オートクレーブ滅菌処理した。Q β 初期濃度を変える実験においては、反応溶液中の培地溶存物質の濃度を一定にするために、まず、保存用培地で段階的に倍率を変えて希釈し、その後純水で5000倍に希釈した。純水による希釈倍率が10000倍を超えるとQ β の不活化は促進されるが、5000倍の条件では水温20℃から37℃の範囲で不活化速度定数–0.1 (/day) 以下で安定していた。Q β 溶液の水温の上昇は、反応中1℃未満であった。

2. 2. 光触媒

薄膜酸化チタンは、フェノールの分解実験、Q β の不活化実験ともに7.4cm×7.4cmのタイル上に二酸化チタンをコーティングしたもの(TOTO製)を使用した。比較実験として行った粉末酸化チタンは、和光純薬製二酸化チタン/アナターゼ型を用いた。フェノールの実験では、酸化チタン粉末を0.5g/L純水に添加し、30分間超音波処理することで水中に懸濁させた。その後フェノール標準原液と混合して反応に供した。Q β

*東京大学工学部都市工学科 (Department of Urban Engineering, Faculty of Engineering, Tokyo University)

の実験では、酸化チタン粉末を0.1g/L純水に添加し、フェノールの場合と同様に超音波処理した後、オートクレープ滅菌して希釈水とした。

2. 3. 光源および反応装置

実験に用いた光源は、波長300～400nmの領域にスペクトルを持つ20W近紫外ブラックライトランプ（東芝 FL20S-BLB）と、波長290nm以上の太陽光に類似したスペクトルを持つ500Wキセノンランプ（USIO UXL-500D-O）および波長254nmにピークを持つ20W殺菌灯（東芝 GL20）であった。紫外線線量率は、ブラックライトランプとキセノンランプの場合は反応溶液の水面位での波長365nmの値を、殺菌灯の場合は254nm付近の値を、紫外線強度計（TOPCON UVR-1）と受光器（UVR-36およびUVR-25）によって測定した。薄膜酸化チタンによるフェノールの分解実験では、ブラックライトを光源とし、内径5.5cm、高さ0.4cmのシリコンリングを酸化チタンコーティングされたタイルの上にとりつけ、内部を反応溶液で満たして石英カバーガラスで密閉した（リアクター1）。反応溶液の容量は9.4mlであった。Qβの不活化実験では、ブラックライトを光源とし、内径5.5cmのポリプロピレン製円筒容器をタイルにとりつけた（反応溶液の容量30ml）。このとき上部にカバーガラスは設置しなかった（リアクター2）。粉末酸化チタンによるフェノールの分解実験では、キセノンランプを光源とし、内径5.0cm光路長5.0cm（容量84ml）の石英製円筒型セルを用いた。いずれの実験においても、反応中は磁気攪拌子によって水溶液を緩やかに攪拌した。

2. 4. 分析方法

フェノールの残存率の測定には、高速液体クロマトグラフィー（Waters Module1）を使用した。使用したカラムは、SCR(H)をプレカラムとするSCR-101Hである。Qβの生残率の測定においては、寒天重層法によって観測されるプラーク数を計測した¹⁵⁾。

3. 結果と考察

3. 1. フェノールの光触媒分解

薄膜酸化チタンによるフェノール 1.06×10^{-5} mol/L (1.0mg/L) の光触媒分解の過程をFig.1に示す。ここではリアクター1を用いた実験において、水面での線量率を 3.8×10^{-3} W/cm²に設定してブラックライトを照射した。溶存物質の揮発を防ぐため、光照射面上部に石英カバーガラスを取りつけ反応系を密閉した。水中のフェノールは20時間で61% (0.21log) 分解した。このとき暗所の条件では12%のフェノールの減少が見られ、ブラックライト照射のみによる反応では20%の減少が見られた。従って、フェノールの分解に対する光触媒の効果は20時間で41%であったと考えられる。また、暗反応を含むブラックライト照射のみによる反応では、フェノールの初期濃度に関わらず、見かけ上1次反応速度式に従うことを確認した。

3. 2. フェノールの初期濃度の影響

フェノールの初期濃度を $0.1 \sim 10.6 \times 10^{-5}$ mol/Lまで変化させ、反応速度に与える影響を調べた (Fig.2)。フェノール残存率は時間とともに見かけ上1次反応的に減少するが、その減少速度はこの濃度範囲内で初期濃度が低くなるほど増加する傾向があった。500Wキセノンランプを光源として、粉末酸化チタンを用いたフェノールの光触媒反応においても、薄膜状触媒と同様の減少速度に対する初期濃度依存性が確認されている (Fig.3)。

有機化合物の光触媒反応に対しては、一般にラングミュアー・ヒンシェルウッド (Langmuir-Hinshelwood) 型の速度式に従うことが知られている^{16), 17)}。この速度式においては、基質の初期濃度と初期反応速度の間に次のような関係が導かれる。

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{k} + \frac{1}{kKC_0} \quad (1)$$

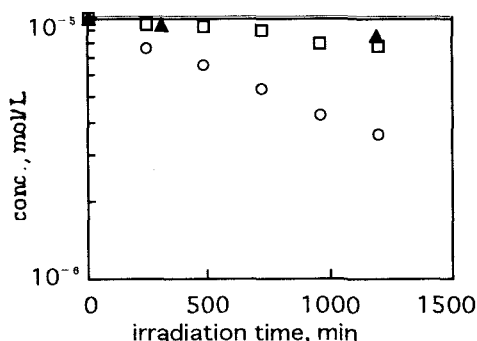


Fig.1 Photocatalytic reaction of phenol by black light and immobilized TiO₂ (light intensity: 3.8×10^{-3} W/cm²; ▲ TiO₂ without light, □ light only, ○ TiO₂ with light)

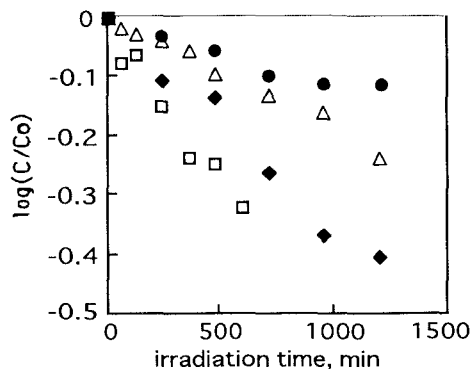


Fig.2 Immobilized TiO₂ mediated reaction of phenol with different initial concentration, irradiated by black light (light intensity: 3.8×10^{-3} W/cm², initial conc. of phenol: ● 10.6, △ 5.30, ◆ 1.06, □ 0.10 × 10⁻⁵ mol/L)

ここで、 r_0 は初期反応速度、 C_0 は初期濃度、 k は基質の反応速度定数、 K は見かけの吸着を含む定数である。懸濁系の場合と異なり、固定化触媒系においては、光触媒粒子による入射光の散乱や遮蔽を無視することができる。ブラックライト照射のみによってフェノールは1次反応的に減少するので、今回の光触媒反応について以下のような(2)式が仮定される。

$$\frac{1}{r_0 - k^* C_0} = \frac{1}{k} + \frac{1}{k K C_0} \quad (2)$$

ここで、 k^* はブラックライト照射のみによるフェノールの減少速度定数である。フェノールの薄膜酸化チタンによる光触媒分解では、Fig.4のように(2)式において直線的な関係が得られた。従って、今回の実験では、フェノールの分解反応はラングミュアー・ヒンシュエルウッド型の反応速度式に従っているといえる。また、粉末酸化チタンを用いた反応に(1)式を適用すると、触媒形態や照射光スペクトルおよび線量率に違いがあるにも関わらず、同様の直線的な関係が得られた(Fig.5)。

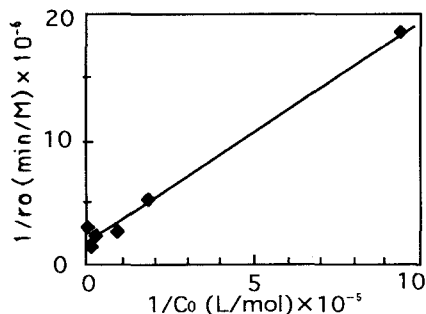


Fig.4 Plots of reciprocal initial reaction rate of phenol versus reciprocal initial concentration with immobilized TiO_2 , irradiated by black light

3. 3. $Q\beta$ の光触媒的不活化

水中ウイルスの浄水処理における挙動を考える場合、そのモデルとして大腸菌ファージ $Q\beta$ が有効である¹⁸⁾。ここでは、薄膜酸化チタン上でのウイルスの光触媒的不活化反応の特性を調べるために、フェノールの分解実験と同様にブラックライト照射下で、リアクター2を用いて実験を行った。水面での線量率は $3.6 \times 10^{-3} \text{ W/cm}^2$ に設定した。リアクター2では光照射面上部を開放系にしている。照射面積はフェノール分解実験に用いたリアクター1と等しく、どちらの反応溶液においても紫外線の吸収を無視することができる。薄膜酸化チタンを用いた大腸菌ファージ $Q\beta$ の不活化反応に対する光触媒効果をFig.6に示す。 $Q\beta$ は1時間で $2.2 \log$ 不活化された。ブラックライト照射なしでは $Q\beta$ の生残数はほとんど変化しなかった。また、ブラックライト照射のみによって、 $0.5 \log$ の $Q\beta$ が不活化されており、ブラックライト照射のみによる $Q\beta$ の不活化は

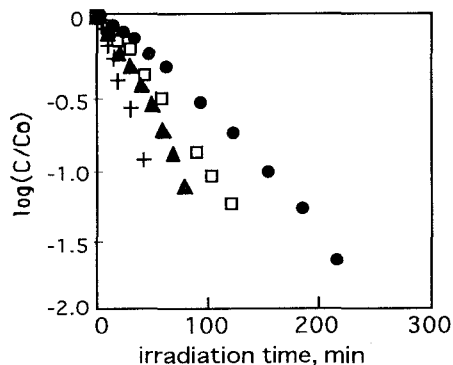


Fig.3 Slurry TiO_2 mediated reaction of phenol with different initial concentration, irradiated by xenone light (light intensity: $8.0 \times 10^{-3} \text{ W/cm}^2$, initial conc. of phenol: ● 11.9, □ 7.05, ▲ 5.19, + $2.70 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$)

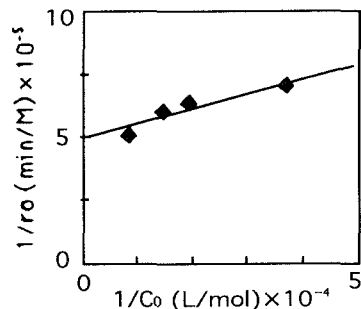


Fig.5 Plots of reciprocal initial reaction rate of phenol versus reciprocal initial concentration with slurry TiO_2 , irradiated by xenone light

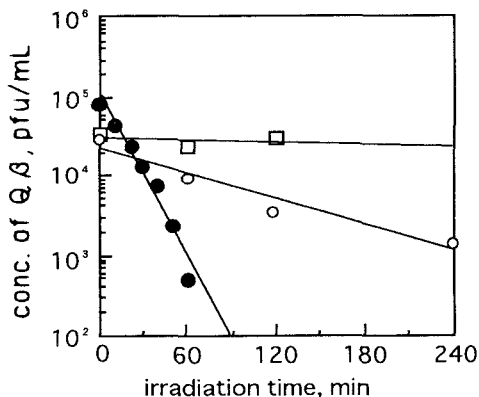


Fig.6 Photocatalytic inactivation of $Q\beta$ by black light and immobilized TiO_2 (light intensity: $3.6 \times 10^{-3} \text{ W/cm}^2$; □ TiO_2 without light, ○ light only, ● TiO_2 with light)

光触媒系に比べて無視できない量であった。紫外線によるQβの不活化については、その反応が1次速度式に従うことが確かめられており¹⁸⁾、今回の実験についても同様の反応であると考えることができる。Qβ実験における反応溶液の容量はフェノール実験の3倍であった。Qβ溶液の容量を半分に別途行なった実験において、薄膜酸化チタンによる不活化速度にほとんど変化が見られなかったことは、Qβの光触媒的な不活化反応が1次速度式に従うことを裏づけている。光源・線量率・触媒が同一である反応系においてフェノールとQβの反応を比較すると、濃度 1.06×10^{-5} mol/L (1.0mg/L) のフェノールが1時間で0.0105log分解されているのに対して、濃度 8.4×10^5 pfu/mlのQβは1時間で2.2log不活化されている。

3. 4. Qβの初期濃度の影響

フェノールの分解実験と同様な反応物質の初期濃度の影響を、Qβの不活化についても調べる実験を行った。このとき、ブラックライトの線量率は 3.0×10^{-3} W/cm²であり、Qβ濃度は $3.0 \times 10^4 - 1.5 \times 10^5$ pfu/mlの範囲で変化させた。Fig. 7に示したように、薄膜酸化チタン上の光触媒反応によるQβの生残率の減少は、この実験の濃度範囲で1次的な反応速度式に従うことを確認した。比較実験として、粉末酸化チタンを用いて、Qβの初期濃度を $2.5 \times 10^4 - 3.1 \times 10^5$ pfu/mlの範囲で変化させた実験の結果をFig. 8に示す。粉末酸化チタン系においても薄膜酸化チタン系と同様の反応速度式に従ってQβの生残率は減少しており、触媒形態によっては見かけ上反応様式に違いがないという点で、フェノールの分解実験の結果と類似していた。

薄膜酸化チタン上での光触媒反応において、光源や照射面積が同一の反応系であるにも関わらず、見かけ上のフェノールの分解とQβの不活化は反応速度論的に異なっていた。光触媒反応における主要な反応活性種はOHラジカル¹⁶⁾や正孔(h⁺)¹⁸⁾であると考えられる。有機化合物に対するラングミュアー・ヒンシュウッド型の反応速度式では、線量率、反応活性種の生成速度、基質と共存物質の競合を考慮したモデルとなっている。有機化合物の光触媒反応は、基質の吸着の有無に関わらずラングミュアー型の速度式によって説明することができる¹⁶⁾。このとき、基質が極低濃度である系においては1次反応に近似されるので、仮にQβの不活化がラングミュアー型の速度式に従うとしても、見かけ上は一次的に進行する可能性がある。さらに、Qβの触媒への吸着に関しては次のような考察ができる。水中における二酸化チタンの表面はpH4~9までの広い範囲でTi-OHという電荷的に中立な形態をとっていると考えられる²⁰⁾。Qβの等電点(pH_{Iep})は5.3であるが、本実験における反応溶液のpHは6.4であったのでQβ自体は負に帯電していることになり、Qβの触媒表面への吸着は起こりにくいと推測される。Qβと有機化合物の濃度の概念が異なるため、両者の反応速度論を議論する場合は、不活化における光触媒反応の機構についてさらに詳しい検討が必要である。

3. 5. 殺菌灯による光触媒反応

光触媒反応に使用される光源は、そのほとんどが300~400nmのUV-Aと呼ばれる領域か、それ以上の波長を持つものである。これは太陽光の利用を考慮しているためと思われる。これまでに、殺菌線と呼ばれる254nm付近の波長の効果を検討した例はいくつかあるが^{21), 22)}、今回はブラックライト照射と同様の装置を用いて、殺菌灯を光源としたフェノールとQβの光触媒反応を確認する実験を行った。水面から酸化チタン

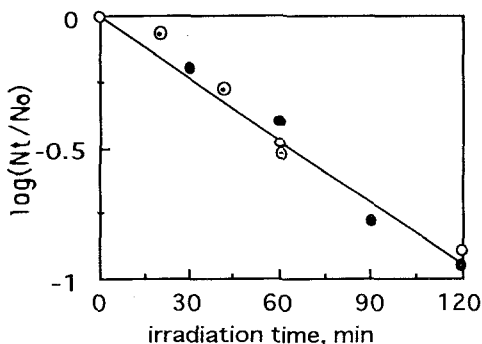


Fig.7 Immobilized TiO₂ mediated inactivation of Qβ with different initial concentration (light intensity : 3×10^{-3} W/cm², initial concentration of Qβ : ○ 3×10^4 , ● 5×10^4 , ⊙ 1.5×10^5 pfu/mL)

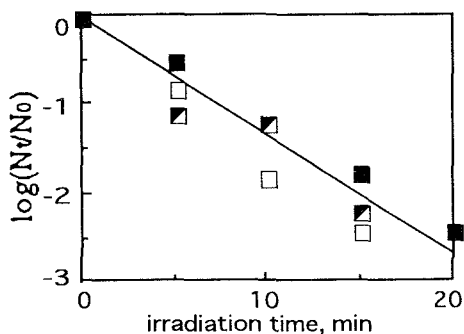


Fig.8 Slurry TiO₂ mediated inactivation of Qβ with different initial concentration (light intensity : 3×10^{-3} W/cm², initial concentration of Qβ : □ 2.5×10^4 , ■ 7.4×10^5 , ■ 3.1×10^6 pfu/mL)

表面までの波長254nmの透過率は、フェノール溶液で99.5%、Qβ溶液で99.1%であった。Fig.9は殺菌灯によるフェノールの結果である。フェノールの分解においては、殺菌灯照射により大幅に反応時間が短縮されたが、線量率が高いとき ($4.9 \times 10^{-3} \text{ W/cm}^2$) は光触媒的な効果が明らかではなかった。ところが、線量率を低くすると、殺菌灯照射のみと触媒を導入した系の反応速度に差が現れた。Qβの不活化においては、 $0.6 \times 10^{-3} \text{ W/cm}^2$ とかなり低い線量率で実験を行ったにも関わらず、触媒を導入した反応と光のみによる反応速度に差は認められなかった。ブラックライトを用いた実験で見られたように、今回の実験における光触媒反応は比較的緩やかな条件であったため、Qβの殺菌灯による不活化に対して光触媒の効果は顕著でなかったと考えられる。反応の効率性は、触媒能の改良^{23), 24)}や曝気による酸素の供給^{25), 26)}によって大きく向上するため、光触媒による反応を高めるといふ点では今後改善の余地がある。

フェノール実験では線量率が $4.9 \times 10^{-3} \text{ W/cm}^2$ の時に光触媒効果が明らかではなかったが、同じ反応をベンゼンで行った実験では、フェノールに比べ顕著な差が現れた (Fig.10)。フェノールとベンゼンにおいてこのような違いが観測される原因は、殺菌灯照射によって光化学的な反応と光触媒反応が同時に起こるためと考えられる。すなわち、光化学的な反応が遅く、かつ基質に対する触媒能力が高い場合は、光触媒の効果が明確な差となって現れる。Matthewsら⁶⁾によるサリチル酸を対象とした実験では、光源として15W殺菌灯を使用しているにもかかわらず、基質の光分解性が非常に低いために光触媒の導入によって反応が著しく促進されている。フェノールの場合、線量率が減少して行くと光のみによる反応と光触媒反応の差が表面化するので、触媒存在下での反応全体のうち、殺菌灯のみによって分解される割合の高い物質であったと考えられる。以上のような観点から、低波長の紫外線の利用についてはより多くの物質を対象に反応性を検討する必要があるといえる。

4. まとめ

薄膜状酸化チタンを用いた光触媒反応実験により、次のような知見が得られた。

ブラックライトによる照射実験において、

(1) フェノールの分解、Qβの不活化のいずれについても、薄膜状の触媒において粉末触媒を用いた系と同様の反応様式が観察された。

(2) フェノールの分解とQβの不活化反応は、速度論的に見かけ上異なっていることを確認した。初期濃度を変化させた実験により、フェノールの減少はラングミュアー・ヒンシェルウッド型の速度則に良く適合するが、Qβの不活化は一次反応に従うことが分かった。

殺菌灯による照射実験において、

(3) Qβの不活化に対しては光のみによる反応と触媒を導入した系の反応速度に差が見られなかったが、フェノールの分解では線量率を低くした場合にその差が明瞭になった。

参考文献

- 1) Ollis, D.F., Al-Ekabi, H., Photocatalytic purification and treatment of water and air, Proceedings of the 1st international conference on TiO₂ photocatalytic purification and treatment of water and air, London, Ontario, Canada, 8-13 Nov., 1992
- 2) Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W., Bahnemann, D.W., Environmental Application of Semiconductor

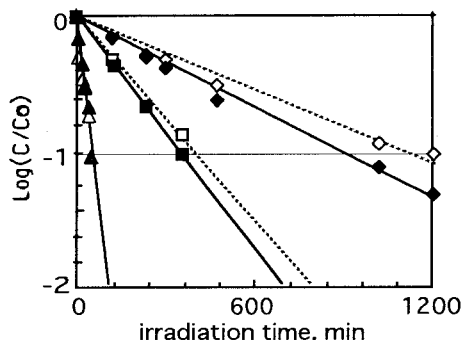


Fig.9 Reduction of phenol with germicidal lamp and immobilized TiO₂ (light intensity: $0.46 \times 10^{-3} \text{ W/cm}^2$, $0.80 \times 10^{-3} \text{ W/cm}^2$, initial conc.: $1.06 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, dot lines: light only, solid lines: TiO₂ with light)

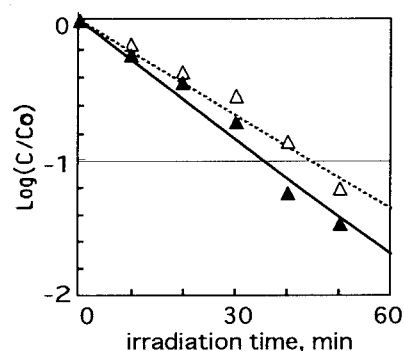


Fig.10 Reduction of benzene with germicidal lamp and immobilized TiO₂ (light intensity: $4.9 \times 10^{-3} \text{ W/cm}^2$, initial conc.: $1.01 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, Δ light only, $\blacktriangle$ TiO₂ with light)

Photocatalysis, Chem. Rev., 95, 69–96, 1995

- 3) Pramauro, E., Vincenti, M., Photocatalytic Degradation of Monuron in Aqueous TiO₂ Dispersions, Environ. Sci. Technol., 27, 1790–1795, 1993.
- 4) Mills, A., Davies, R.H., Worsley, D., Water Purification by Semiconductor Photocatalysis, Chem. Soc. Rev., 417–425, 1993.
- 5) Al-Ekabi, H., Serpone, N., Kinetic studies in heterogeneous photocatalysis. 1. photocatalytic degradation of chlorinated phenols in aerated aqueous solutions over TiO₂ supported on a glass matrix, J. Phy. Chem., 92, 5726–5731, 1988.
- 6) Matthews, R.W., McEvoy, S.R., Destruction of phenol in water with sun, sand and photocatalysis, Solar Energy, vol.49, No.6, 507–513, 1992.
- 7) Hostadler, K., Bauer, R., New reactor for photocatalytic wastewater treatment with TiO₂ immobilized on fused – silica glass fibers: photomineralization of 4 – chlorophenol, Environ. Sci. Technol., 28, 670–674, 1994.
- 8) Peill, N.J., Hoffmann, M.R., Development and optimization of a TiO₂ coated fiber – optic cable reactor: photocatalytic degradation of 4 – chlorophenol, Environ. Sci. Technol., 29, 2974–2981, 1995.
- 9) Ireland, J.C., Klostermann, P., Rice, E.W., and Clark, R.M., Appl. Environ. Microbiol., vol.59, no.5, pp1668–1670, 1993.
- 10) Sjogren, J.C. and Sierika, R. A., Inactivation of phage MS2 by iron – aided titanium dioxide photocatalysis, Appl. Environ. Microbiol., vol. 60, no.1, pp344–347 1994.
- 11) Wei, C., Lin, Z., Zainal, Z., Williams, N.E., Zhu, K., Kruzic, A.P., Smith, R.L., and Rajeshwar, K., Bactericidal activity of TiO₂ photocatalyst in aqueous media; toward a solar – assisted water disinfection system, Environ. Sci. Technol., vol.28, no.5, pp934–938, 1994.
- 12) Water Environ. Technol., vol.7, No.2, 15–16, 1995.
- 13) Suri, R.P.S., Liu, J., Hand, D.W., Crittenden, J.C., Perram, D.L., Mullins, M.E., Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water, Water Environment Research, vol.65, No.5, 665–673, 1993.
- 14) 大瀧雅寛, 水処理における紫外線殺菌とその副次的効果に関する研究. 東京大学工学部博士論文, 1994
- 15) Ketatanakul, A. and Ohgaki, S., Indigenous coliphages and RNA – F – specific coliphages associated with suspended solids in the activated sludge process, Wat. Sci. Tech., vol. 21, no. 3, pp73–78, 1989.
- 16) Turchi, C.S., Ollis, D.F., Photocatalytic Degradation of Organic Water Contaminants: Mechanisms Involving Hydroxyl Radical Attack, J. Catalysis, 122, 178–192, 1990.
- 17) Nishida, K., and Ohgaki, S., Photolysis of aromatic chemical compounds in aqueous TiO₂ suspensions, Wat. Sci. Tech., vol. 30, no. 9, pp39–46, 1994.
- 18) Kamiko, N. and Ohgaki, S., RNA coliphage Q β as a bioindicator of the ultraviolet disinfection efficiency, Wat. Sci. Tech., vol. 21, no. 3, pp227–231, 1989.
- 19) Sun, Y., Pignatello, J.J., Evidence for surface dual hole – radical mechanism in the TiO₂ photocatalytic oxidation of 2,4 – dichlorophenoxyacetic acid, Environ. Sci. Technol., 29, 2065–2072, 1995.
- 20) Kormann, C., Bahnemann, D.W., and Hoffmann, M.R., Photolysis of chloroform and other organic molecules in aqueous TiO₂ suspensions, Environ. Sci. Technol., vol.25, no. 3, pp494–500, 1991.
- 21) Matthews, R.W., McEvoy, S.R., A comparison of 254nm and 365nm excitation of TiO₂ in simple photocatalytic reactors, J. Photochem. Photobiol. A: Chem, 66, 355–366, 1992.
- 22) D'Oliveira, J.C., Al – Sayyed, G., Pichat, P., Photodegradation of 2 – and 3 – chlorophenol in TiO₂ aqueous suspension, Environ. Sci. Technol., 24, 990–996, 1990.
- 23) 陳大器, 古島仁, 伊藤公紀, 村林眞行, 酸化チタン光触媒によるクロロフォルムの分解II, 横浜国大環境研紀要, 18, 43–49, 1992.
- 24) Alberici, R.M., Jardim, W.F., Photocatalytic degradation of phenol and chlorinated phenols using Ag – TiO₂ in a slurry reactor, Wat. Res., vol.28, No.8, 1845–1849, 1993.
- 25) Barreto, R.D., Gray, K.A., Anders, K., Photocatalytic degradation of methyl – tert – butyl ether in TiO₂ slurries: a proposed reaction scheme, Wat. Res., vol.29, No.5, 1243–1248, 1995.
- 26) Glaze, W.H., Kenneke, F., Ferry, J., Chlorinated byproducts from the TiO₂ – mediated photodegradation of trichloroethylene and tetrachloroethylene in water, Environ. Sci. Technol., 27, 177–184, 1993.