

ニトロ化合物含有廃液の湿式酸化処理 —電解および光触媒を組み合わせた酸化処理—

佐野洋一*, 小林繁夫*, 津留壽昭*,
松本 勝, 吉永俊一*, 永石俊幸*

TNTやDNTを含む着色廃液の脱色酸化処理について電解酸化法とTiO₂光触媒酸化法を組み合わせた、湿式酸化処理法について検討した。その結果、それぞれの単独処理に比べて早く脱色され、酸化分解も速かった。

2つの方法を組み合わせることで、電解酸化法では廃液中のTNTやDNTを容易にマロン酸、クエン酸などの脂肪酸類に酸化分解し、TiO₂光触媒酸化法では脂肪酸類をシュウ酸、酢酸、ギ酸などの低級脂肪酸類にまで酸化し脱炭酸することができ、お互いの酸化に対する長所が有機物の分解効果として現れた。

さらに電解酸化法とTiO₂光触媒酸化法を組み合わせた酸化分解の相乗効果としては、電解により廃液中の溶存酸素が確保され、酸素は紫外線の照射によりオゾン化されることや超活性種の生成があること、また溶存酸素の確保によりTiO₂光触媒酸化法によって生成する電子が酸素と結合し、O₂⁻や・OHを持続的に生成することで効果的な酸化分解が可能となった。

1. 序 論

ニトロトルエン類は爆薬、火薬の原料、染料の中間体、有機合成の原料などに使用されているが、特にトリニトロトルエンやジニトロトルエンは爆薬、火薬の装填、組立などの工程でこれらの化合物を含む着色した廃液の処理が問題となっている¹⁾。これらベンゼン環にニトロ基を有する化合物は環境化学有害物質として取り扱われている²⁾。これらの化合物の水に対する溶解度は微量ではあるが、生物分解が困難であるために食物連鎖による人体への影響が心配される。また近年、環境庁により推進されている有害化学物質移動登録(PRTR)による化学物質の環境リスク対策などの観点から環境への配慮が重要視されており、企業においてもニトロ系芳香族化合物の使用とこれらを含む廃液や廃棄物などの処理に対して早めの対応が必要となってきた³⁾。

有機化合物を含む排水の処理法は燃焼法などによる乾式処理と活性炭やオゾンまたは薬剤などを利用した湿式処理があげられる。乾式処理法では一度に多くの

廃液を処理できるが、燃焼温度や有機物の構造によっては排ガス中にダイオキシンなどの有害な物質を生成する可能性がある。

我々は湿式処理法としてオゾン酸化^{4),5)}、電解酸化^{6),7)}および二酸化チタン(以下TiO₂と略記)光触媒酸化^{8),9)}において水溶性の有害有機物廃液の酸化分解処理について検討してきた。

TiO₂光触媒酸化法とはTiO₂に紫外線が照射され、電子と正孔が生成することでOHラジカルが生成し有機物が酸化分解される¹⁰⁾。しかし、TiO₂光触媒を用いての有機物酸化の問題点として、高濃度や濃色廃液などは酸化に時間を要することなどがあげられる。

電解酸化法とは不溶性の電極を用いて溶液を電気分解すると陽極から酸素が発生し、条件によっては少量のオゾンも生成する、いわゆる陽極酸化法を利用して有機物を酸化分解する方法であり¹¹⁾、染料廃液などの脱色に利用されており^{12),13)}、また水溶性芳香族化合物を含む廃液などは高濃度でも脂肪酸類へと酸化されることが報告されている¹⁴⁾。用いる電極としては酸素過電圧が高く活性酸素が多く発生する二酸化鉛電極が使用されていたが¹⁵⁾、近年の環境問題からこれらに代わる電極の試作がおこなわれており、本実験で用いたPt/Ti電極もこれに該当する。

1999年10月12日受理

*九州産業大学工学部

〒813-8503 福岡市東区松香台2-3-1

TEL 092-673-5662

FAX 092-673-5699

一方、処理の向上を目的としてオゾンとTiO₂光触媒、オゾンと紫外線あるいはTiO₂光触媒と過酸化水素水を組み合わせた処理法についての報告例はなされているが¹⁶⁾、電解とTiO₂光触媒を組み合わせた処理についてはまだ報告例がない。

本報告では電解とTiO₂光触媒を組み合わせた処理法によりTNT、2,4-DNTおよび2,6-DNTを含む着色廃液の脱色酸化分解について検討をおこなった。

2. 実験

2.1 試料

トリニトロトルエン(以下TNTと略記)は中国化薬(株)より提供のものを使用した。ジニトロトルエン(以下2,4-DNT、2,6-DNTと略記)は和光純薬工業(株)製の試薬特級品を使用した。TNTおよび2,4-DNT、2,6-DNT着色モデル廃液(以下廃液と略記)の作成は前報と同様におこなった⁸⁾。また今回は酸化分解の効果を確かめるために初濃度を変えた廃液を作成した。廃液の種々の濃度の作成方法と決定はTNTとDNTの水への溶解度が小さいために任意の時間で紫外線を照射し、溶解性を増した廃液を作成して、その時の溶解度を初濃度とした。廃液の初濃度は全有機炭

素(以下TOCと略記)濃度に換算した。3.1項のTNT、DNT廃液の吸光度の減少率と溶液の脱色の実験では、電解酸化処理法(以下EL法と略記)とTiO₂光触媒酸化法(以下TiO₂法と略記)の場合はTNTは22.6 ppm、2,4-DNTは63.7 ppm、2,6-DNTは43.7 ppmとした。また、3.2項のTNT、DNT廃液のTOC除去についての実験では、電解光酸化法(以下EL-UV法と略記)と電解光触媒酸化法(以下EL-TiO₂法と略記)の効果についてTNTは79.7 ppm、2,4-DNTは128.8 ppm、2,6-DNTは49.3 ppmとし、酸化方法の違いによる分解の比較をTNT廃液のTOC初濃度をほぼ同じとした場合で、EL法とEL-UV法は67.9 ppm、TiO₂法は63.9 ppm、EL-TiO₂法は79.7 ppmとしておこなった。

TiO₂光触媒粉末として、富士チタン工業(株)製のアナターゼ型(商品名TP-2Y)を使用した。電極材料は陽極として(株)田中貴金属製の白金メッキチタン板、陰極として(株)ニラコ製のチタン板(純度99%)を用いた。

2.2 実験方法

本実験で用いた湿式酸化方法として、ここでは四通りの方法を採用した。一つめとしてEL法の場合は

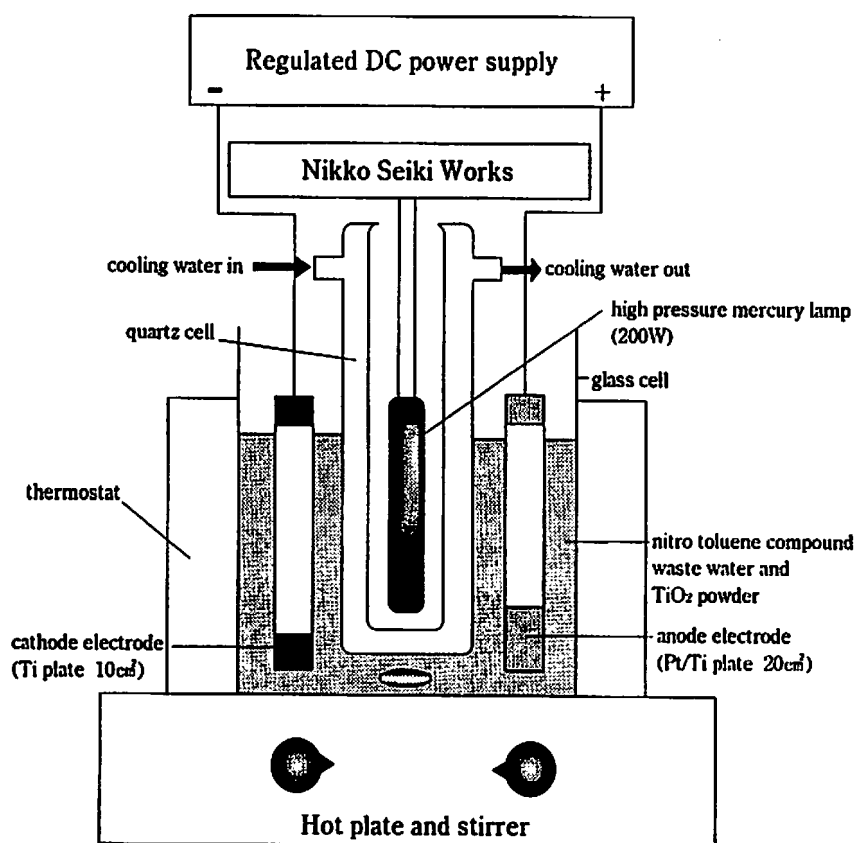


Fig. 1 Experimental apparatus of photocatalytic method combined with electrolysis method

Fig. 1の装置にTiO₂粉末を添加せず、電極を挿入し無照射下でおこなった。二つめとしてTiO₂法の場合はFig. 1の装置に電極を挿入せずにTiO₂光触媒を添加し紫外線を照射しておこなった。三つめとしてEL-UV法の場合はTiO₂粉末を添加せずに電解時に紫外線を照射しておこなった。四つめとしてEL-TiO₂法の場合はTiO₂粉末を添加し、紫外線を照射し電解をおこなった。

実験条件はガラス製の広口容器(容量500ml)にTNTおよび2,4-DNT, 2,6-DNT廃液を500ml入れ、TiO₂粉末は前報⁸⁾と等しい2gを添加した。Fig. 1に示すNikko Seiki Works製の光反応装置に石英製のセルをセットし200W高圧水銀ランプを用いて内部より照射した。それにPt/Ti板(電極面積20cm²)を陽極, Ti板(電極面積10cm²)を陰極として挿入し、直流電源装置により定電流(1.5A)を通電しながら実験をおこなった。なお、電解をおこなう時に添加する電解質として和光純薬工業(株)製の試薬特級品の硫酸カリウム(0.1mol/l K₂SO₄)8.7g/500ml)を用いた。

2. 3 酸化分解後の着色モデル廃液の分析

酸化分解後の溶液(以下処理水と略記)は前報同様⁸⁾の処理と調製をおこなった後、日本分光(株)の可視紫外分光測定装置(Ubest V560 UV/Vis spectrophotometer, 分解能0.002Abs, ±0.1nm/以下UVと略記)により処理水の吸収スペクトルを測定した。酸化時間ごとの処理水のTOCを(株)アナテック・ヤナコ(TOC-800 Total Organic Carbon Analyzer, 精度±2%)のTOC測定装置により測定した。また、酸化生成物の確認については時間毎に採取した処理水をアドバンテック東洋(株)のメンブランフィルター(ADVANTEC CELLULOSE NITRATE A045A031A 0.45μm)でろ過したのち、日本分光(株)の高速液体クロマトグラフ(以下HPLCと略記)(875UV, 880PU, 分解能±0.00005Abs 分析カラムShodex KC811)を使用し、生成物の定性と存在率を求めた。分析条件は溶離液を0.1%リン酸水溶液としUV検出器(測定波長210nm)を用い、流速1.0ml/min, カラム温度60℃で試料注入量を20μlとした。また生成物の同定は内部標準添加法によりおこなった。

3. 結果および考察

3. 1 酸化分解法の違いによる着色廃液の脱色と吸光度変化の比較

EL法による廃液の色の変化は3時間後も目視観察においてはみられなかった。TiO₂法では、EL法と比べて脱色が速く、3時間後ではほぼ透明となった。EL-

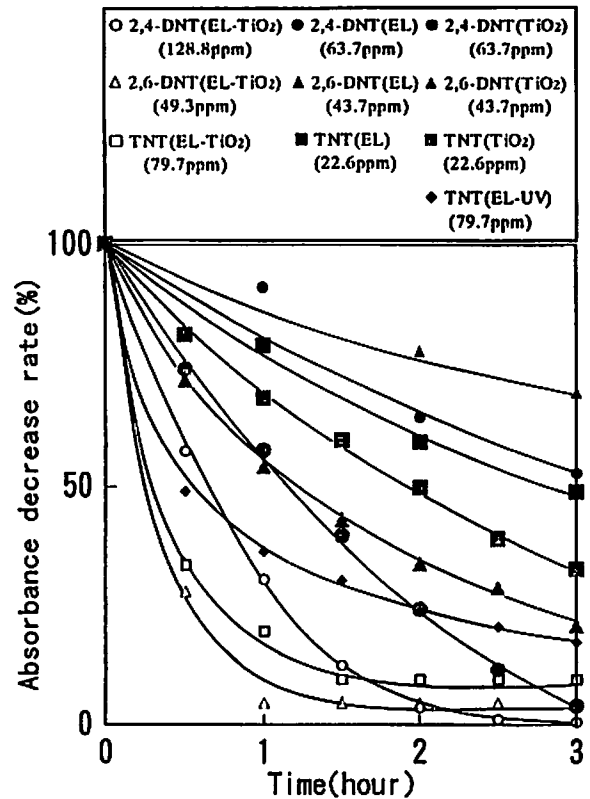


Fig. 2 Time history of absorbance of TNT, 2,4-DNT and 2,6-DNT with four methods (EL method; electrolysis, EL-UV method; electrolysis with UV radiation, TiO₂ method; TiO₂ photocatalyst, EL-TiO₂ method; TiO₂ method combined with EL method)

UV法での脱色はEL法と、TiO₂法の間であった。EL-TiO₂法において、TNTでは1.5時間、2,4-DNTでは2.0時間、2,6-DNTでは1.0時間で透明となり、最も優れていた。

初期有機物の分解を見るために4つの方法において酸化分解後の処理水のUV測定をおこなった。Fig. 2に初期状態で最大の吸収¹⁷⁾を示したニトロ基に起因する波長での吸光度の減少率を示す。

EL法では酸化時間とともに吸光度が徐々に減少していき3時間の処理ではどの廃液も約30%~50%の減少率であった。TiO₂法による吸光度の減少率は時間とともに各廃液とも吸光度の減少が見られ、3時間の処理で約70%~90%となりEL法に比べてTNTは15%, 2,4-DNTおよび2,6-DNTは48%ほど減少率が良くなった。

EL-TiO₂法による吸光度の減少率では、どの廃液も1.0時間から2.0時間の処理で90%以上の減少率となり、四つの方法の中で一番良い結果が得られた。

これらの酸化方法によってTNTやDNTはπ共役系の開裂にともないTNTやDNTの初期構造が分解する

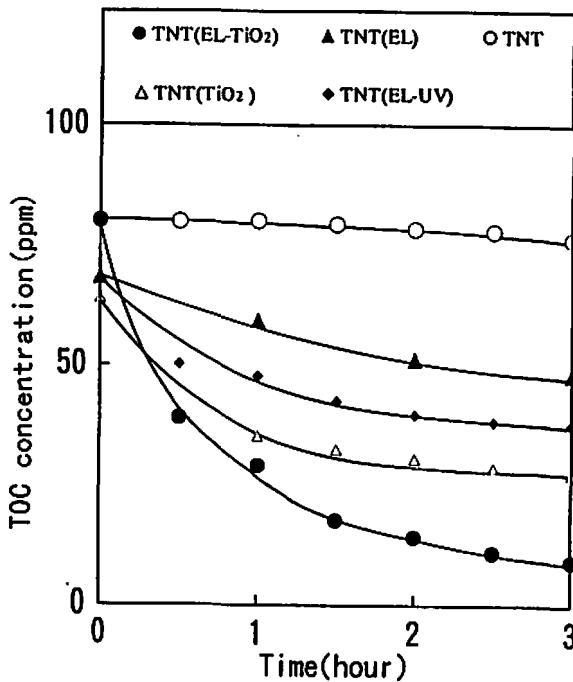


Fig. 3 Time history of TOC concentration of TNT with four methods

ことにより吸光度が減少すると考えられる。

また、TNT廃液のEL-UV法では吸光度の減少率は約80%となり、TiO₂法の約65%に比べて良いのだが、目視による脱色はTiO₂法が良い。これは、TNT廃液の波長と吸光度の関係から350nm付近の小さな吸収ピークがTiO₂法では酸化とともに減少するが、EL-UV法ではその減少が小さいことから、350nmの吸収が目視による脱色と関係している可能性が大きい。

3. 2 酸化分解法の違いによる着色廃液のTOC除去率の比較

廃液の処理時間に対する処理水のTOC濃度について検討した。Fig. 3にTNT廃液についてTOC初濃度をほぼ一定とし、異なった酸化方法によるTOCの濃度変化を示す。TNTに紫外線を照射しただけではTOC濃度の減少はみられなかったが、各酸化方法ではTOC濃度の減少がみられ、またTOC濃度の減少速度が各方法によって異なっていることがわかる。

EL法では3時間の処理でTOC濃度は48ppm、EL-UV法とでは3時間の処理で36.5ppm、TiO₂法では3時間の処理で27ppmとなった。さらにEL-TiO₂法では3時間の処理で9ppmとなりTOC除去はEL-TiO₂法>TiO₂法>EL-UV法>EL法の順となった。

Fig. 4に酸化方法の違いによる処理水のTOC除去率を示す。TOC除去率がEL法では3時間で約20%~30%、TiO₂法は3時間では約50%~70%、EL-TiO₂法に

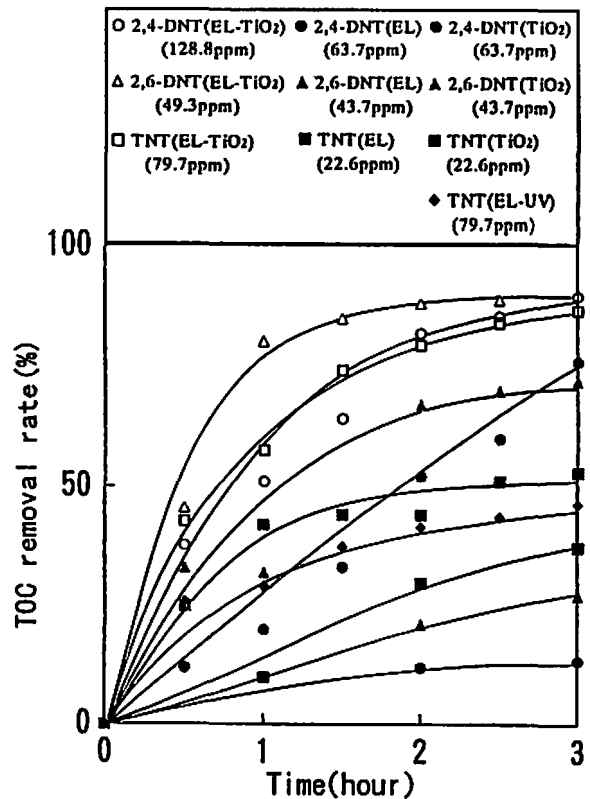


Fig. 4 Time history of TOC removal extent of TNT, 2,4-DNT and 2,6-DNT with four methods

おいては、TOC除去率は2時間でTNTおよびDNT廃液とも約85%以上を示した。したがってEL-TiO₂法が一番良いことがわかる。

ここでEL法とTiO₂法におけるTOC初濃度がTNTは22.6ppm、2,4-DNTは63.7ppm、2,6-DNTは43.7ppmであり、3時間後の処理水の濃度がTNTは10.6ppm (TiO₂法)、14.0ppm (EL法)、2,4-DNTは15.9ppm (TiO₂法)、55.4ppm (EL法)、2,6-DNTは12.7ppm (TiO₂法)、32.3ppm (EL法)となった。それに対してEL-TiO₂法はTNTは79.7ppm、2,4-DNTは128.8ppm、2,6-DNTは49.3ppmにおけるTOC初濃度が大きいにもかかわらず、3時間後の処理水のTOC濃度がTNTは9ppm、2,4-DNTは12.3ppm、2,6-DNTは4.12ppmとなり、TOC初濃度が高くても処理能力が向上している。

3. 3 生成物の確認

HPLCにより前報⁸⁾で酸化生成物として酒石酸、シュウ酸、マロン酸などが確認されたことからEL-TiO₂法により酸化された処理水中の主生成物として、これらの脂肪酸類に加えてグリコール酸、コハク酸、アジピン酸、フマル酸、マレイン酸、酢酸、ギ酸、クエン酸の11種類を考え、定性分析をおこなった。

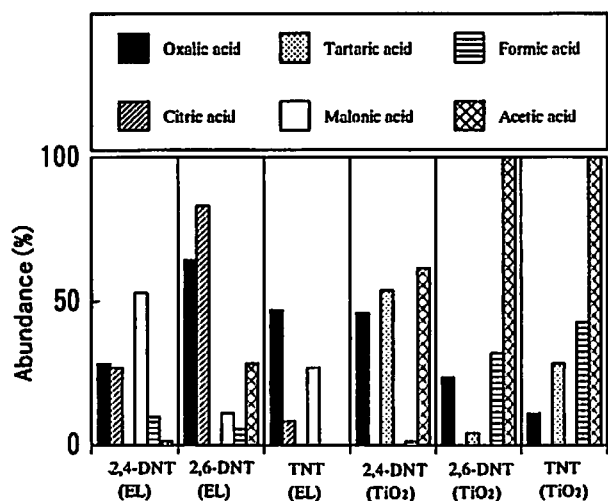


Fig. 5 Comparison of reaction products of TNT, 2,4-DNT and 2,6-DNT with two methods

まず、廃液の酸化方法による酸化の違いを比較するために、TiO₂法、EL法およびEL-TiO₂法での生成物の挙動を検討した。

Fig. 5にEL法により6時間の処理をおこなったとき、TiO₂法により3時間の処理をおこなったときの処理水中の生成物の存在率を示す。定性をおこなった11種類の標準物質の内、マロン酸、クエン酸、シュウ酸、酢酸、ギ酸の5種類が内部標準法により確認された。図中の存在率は確認された一番大きなピークを100として、それに対する割合である。EL法ではマロン酸、クエン酸とシュウ酸の存在率が高く、酢酸とギ酸の存在率はこれらに比べて低かった。それに対してTiO₂法ではマロン酸、酒石酸とシュウ酸の存在率がEL法より低く、酢酸とギ酸が高い。これはEL法では初期物質からマロン酸、クエン酸とシュウ酸までは容易に酸化されるが、それ以後の酸化や脱炭酸は遅いことを意味する。一方、TiO₂法ではTiO₂粉末表面上に吸着された初期物質からマロン酸、クエン酸とシュウ酸までは酸化され、その後も酸化分解がすみやかに起こり、酢酸とギ酸が生成し、さらに脱炭酸が起こることを意味する。

EL-TiO₂法によって処理した2,4-DNT、2,6-DNTとTNT着色廃液の酸化時間ごとの存在率をFig. 6～Fig. 8に示す。縦軸にクロマトグラムより得られた試料中でのピーク中のトップピークを基準として、Fig. 5と同様な存在率で表現した。また2,4-DNT、2,6-DNTとTNTの存在率はUVIによる吸光度の減少率から求めた。

Fig. 6～8の結果から各廃液に共通してマロン酸、クエン酸、シュウ酸、酢酸とギ酸が認められ、クエン酸は生成後すぐに減少し、その存在が認められなく

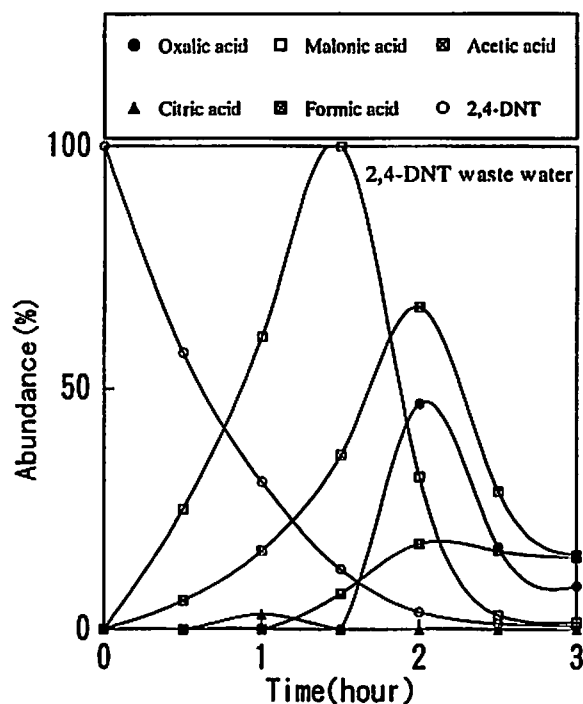


Fig. 6 Time history of 2,4-DNT and reaction products with EL-TiO₂ method

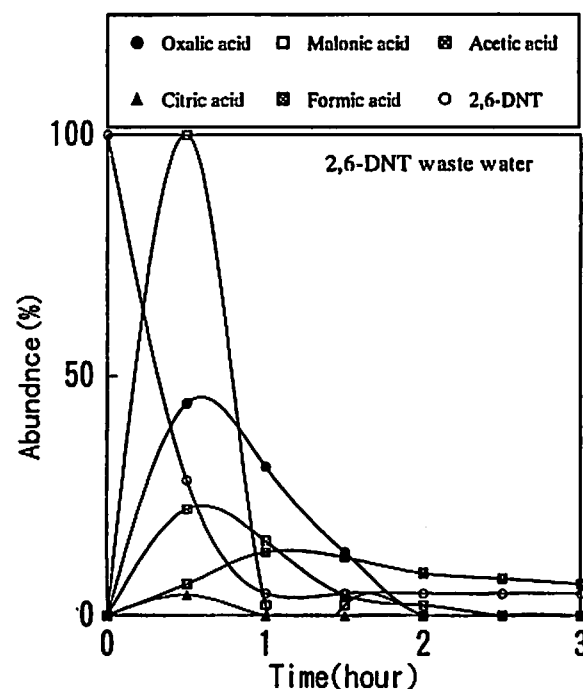


Fig. 7 Time history of 2,6-DNT and reaction products with EL-TiO₂ method

なった。2,4-DNTとTNTはマロン酸の生成がピークに達したあと除々に減少し、その後シュウ酸、酢酸とギ酸の存在が増加し、これらもピークに達したあとシュウ酸が先に減少し、次いで酢酸からギ酸の順に存在率が小さくなっていった。同様に2,6-DNTはマロ

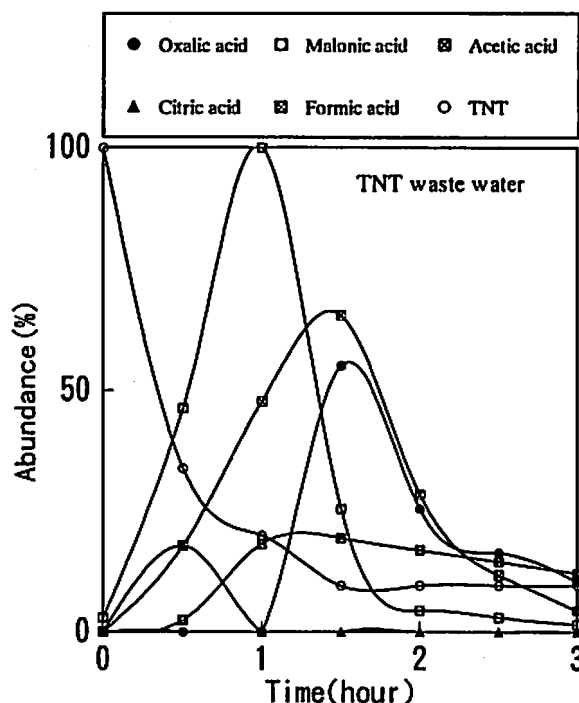


Fig. 8 Time history of TNT and reaction products with EL-TiO₂ method

ン酸、クエン酸、シュウ酸と酢酸の生成が0.5時間の処理でピークを示したあと減少し、その後ギ酸が生成してピークに達したあと徐々に減少していく傾向を示した。EL法およびTiO₂法に比べてEL-TiO₂法では脂肪酸類が生成してもすぐに酸化され、低級脂肪酸類になるがこれも酸化されていくことがわかった。

3. 4 EL-TiO₂法による酸化処理の効果

EL-TiO₂法によるTNTとDNT着色廃液の脱色酸化分解に対する酸化分解効果は、UV測定による吸光度の減少率とTOC除去率およびHPLC分析からの生成物の種類とその存在率から、TiO₂法やEL法に比べて高いことがわかった。このことは、EL法とTiO₂法それぞれ単独の効果だけではないことが考えられる。

EL法は陽極で生成する原子状酸素や電極表面に生成する単分子状の酸化膜が電荷移動反応に対し触媒として作用することで、H₂OまたはOH⁻から1つの電子を引き抜き、 $\cdot\text{OH}$ が生じ¹⁹⁾これが溶液中の芳香族化合物などを拡散反応により短時間で脂肪酸類にまで酸化する。しかし、脂肪酸類から低級脂肪酸類、さらに脱炭酸される過程は時間がかかるために、数種類の脂肪酸類が溶液中に残存したと推測される。

EL-UV法では、電気分解で陽極に酸素が発生し、そのときに紫外線が照射されることで酸素がオゾン化されることや電極に光照射することで、超活性種の生成や高活性化エネルギー反応の生起により²⁰⁾、EL法

のみに比べて酸化がよかったと考えられる。

TiO₂法ではTiO₂粉末に紫外線が照射され電子と正孔の生成によりO₂⁻、 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{HO}_2$ 、 $\cdot\text{O}$ 、 $\cdot\text{O}_3$ 、 $\cdot\text{HO}_3$ 、H₂O₂、O₂などを生成する²⁰⁾。有機物の酸化には主に $\cdot\text{OH}$ が寄与し、ベンゼン、フェノール、ニトロベンゼンなどの芳香族化合物はTiO₂粉末に吸着もしくはその表面に近づくことで、 $\cdot\text{OH}$ がベンゼン環に置換しヒドロキシル化され、さらに $\cdot\text{OH}$ によりOH基が置換しているところからベンゼン環を開裂させ脂肪酸類となり、最終的には脱炭酸となる²¹⁾。しかし濃色、高濃度廃液では光の透過性が悪くなること、触媒性能に限界があることから酸化分解速度は遅くなる。

EL法とTiO₂法を組み合わせる(EL-TiO₂法)と、TiO₂法では初期物質が濃色、高濃度廃液である場合は酸化分解に時間を要するという欠点をEL法により初期物質をすみやかにマロン酸やクエン酸などの脂肪酸類にまで酸化することで補うことができ、逆にEL法の欠点は生成した脂肪酸類を酸化分解するのに時間を要するが、TiO₂法によりシュウ酸、酢酸やギ酸にまで酸化し、さらには炭酸ガスにまですみやかに酸化分解させることでお互いの欠点を補い合える。すなわち初期物質から脂肪酸類まではEL法が、脂肪酸類から低級脂肪酸類までの酸化とさらに炭酸ガスまでの酸化はTiO₂法が担い、それぞれの単独処理での欠点を補い合うことで効率的な処理が得られたと考えられる。さらにオゾンがTiO₂に吸着されてオゾンド($\cdot\text{O}_3$)を生成し、オゾンドはプロトンと反応してOHラジカルをより多く生成すること、またEL法による酸素の生成で廃液中の溶存酸素が確保され、TiO₂光触媒により生成される電子は溶液中の溶存酸素と反応して多くのO₂⁻を生成する。よって電子は酸素と反応することで正孔との再結合が少なくなるため、正孔と有機物との反応性が促進されること²²⁾など、これらの廃液中での反応が活性種を失活させることなく新たに多くの活性種を生成させ、また持続的にOHラジカルを生成させることが考えられ、相乗効果も生じたと考えられる。

4. 結 論

TNT、DNT着色廃液の酸化分解を電解法とTiO₂光触媒法を組み合わせさせておこなった結果、次のことがわかった。

電解酸化およびTiO₂光触媒酸化を組み合わせることで酸化分解をおこなうことでTNT、DNT廃液は単独で処理をおこなう場合よりも短時間で脱色酸化分解され、その時にマロン酸、クエン酸を生成しながら、さらに酸化されることでシュウ酸、酢酸、ギ酸となり、これらの酸化生成物も酸化されて脱炭酸していくことがわ

かった。

EL法では脂肪酸類を低級脂肪酸類に、さらには炭酸ガスにまで酸化分解するのに時間がかかっている。一方、TiO₂法では初期物質が濃色であったり高濃度廃液であれば酸化分解が困難であったり、時間がかかるという欠点を互いに補い合うことができる。

さらに、オゾンの生成、超活性種の生成、高活性化エネルギー反応の生起、溶存酸素の確保による正孔の活性が相乗効果になったとわかった。

文 献

- 1) CP Staff, "Chemical Processing", October, 24 (1983)
- 2) 環境庁化学物質研究会, 「環境化学物質要覧」, 環境庁化学物質研究会編, (1988), 丸善
- 3) 環境庁環境保険部環境安全課, 「PRTRパイロット事業中間報告」, (1998), 環境庁
- 4) 松本勝, 佐野洋一, 永石俊幸, 吉永俊一, 磯村計明, 谷口宏, 九州産業大学工学部研究報告, 第26号, 65(1989)
- 5) 佐野洋一, 松本勝, 永石俊幸, 吉永俊一, 磯村計明, 谷口宏, 日本化学会第59春季年会講演予稿集 I, 886(1990)
- 6) 磯村計明, 松本勝, 佐野洋一, 北九州工業高等専門学校研究報告, 第25号, 103(1993)
- 7) 三木良太, 佐野洋一, 松本勝, 永石俊幸, 吉永俊一, 磯村計明, 谷口宏, 九州産業大学工学部研究報告, 第33号, 151(1996)
- 8) 佐野洋一, 西頭一, 松本勝, 吉永俊一, 永石俊幸, 火薬学会誌, vol. 58, No. 2, 47(1997)
- 9) Youichi SANO, Masaru MATSUMOTO, Shunichi YOSHINAGA and Toshiyuki NAGAISHI, "Proceedings of the Twenty-Third International Pyrotechnics Seminar", 741, (1997)
- 10) 竹内浩士, 村澤貞夫, 指宿堯嗣, 「光触媒の世界」(1998)
- 11) 太田健一郎, 鈴木匠, 神谷信行, 表面技術, vol. 42, No. 8, 773(1991)工業調査会
- 12) 中島保夫, 関本正生, 平尾和宏, 島宗孝之, 松田好晴, 電気化学, vol. 62, No. 11, 1086(1994)
- 13) 海賀信好, 水環境学会誌, vol. 20, No. 4, 218 (1997)
- 14) 三木良太, 九州産業大学工学研究科工業化学専攻修士論文(1996)
- 15) 渡辺昭雄, 植田稔, 島宗孝之, 関本正生, 亀山哲也, 福田健三, 電気化学, vol. 57, No. 2, 139 (1989)
- 16) 田中啓一, PPM, 10, 66(1996)
- 17) 佐野洋一, 松本勝, 吉永俊一, 永石俊幸, 火薬学会1999年度年会講演予稿集, 183, (1999)
- 18) 田島栄, 「電気化学通論-第3版-」, (1986)共立出版
- 19) 化学工学協会, 「水質汚濁防止技術と装置-物理および化学的水処理技術と装置-」, (1980)培風館
- 20) 昆野昭則, 電気化学, vol. 67, No. 8, 866(1999)
- 21) 吉田隆, 「最新高度水処理技術」, (1999), (株)エヌ・ティー・エス
- 22) 金子正夫, 「光化学エネルギー変換」, (1998)(株)アイピーシー

Wet oxidation treatment of wastewater containing nitro compounds
—Oxidation treatment by combination of electrolysis
and photocatalyst—

Youichi SANO^{*}, Shigeo KOBAYASHI^{*}, Toshiaki TSURU^{*},
Masaru MATSUMOTO^{*}, Shun-ichi YOSHINAGA^{*},
and Toshiyuki NAGAISHI^{*}

Decolorization and oxidation decomposition of TNT and DNT brown waste water were studied with photocatalytic method, electrolysis method and the combined method of the two. It was observed that the rate of decolorization and oxidation decomposition was faster for the combined method than for two methods. When two methods are combined, the defect is supplemented to each other, and the organic substance is effectively oxidized and decomposed. It was suggested for additional merits of the combined method that ozone, super active species, and OH radicals due to activity of positive holes were continuously formed.

(^{*}Faculty of Engineering, Kyushu Sangyou University 2-3-1 Matsukadai, Higashi-ku,
Fukuoka 813-8503, JAPAN)
