紫外線照射による化粧品素材の

光分解メカニズムの研究

^{明星大学理工学部} 日高久夫

Studies on the photocatalytic mechanism for cosmetics containing TiO₂ powder is useful for the protection of human skin. The photodegradations of such cosmetic materials as surfactants, amino acids, polymers, et. al. in heterogeneous aqueous TiO₂ suspensions under UV or solar exposure were examined in the present work. The anionic surfactant of DBS can be easily photooxidized in the presence of TiO₂ powder under solar exposure to mineralize into CO₂ gas.

The photodegradation of amino acids and nitrogen-containing surfactants gives NH_4^+ and NO_3^- ions concomitantly. The decomposition of DNA and RNA produces NH_4^+ and NO_3^- ions (4:1) after 5-h irradiation with a maximal formation of $H_2PO_4^-$ ion at 2 h of irradiation. Water-soluble polymers of polyethylene glycols (PEG) and polyvinylalcohol (PVA) were easily photooxidized to evolve CO_2 gas. The CO_2 mineralization process involves the photogeneration of \cdot OH and/or \cdot OOH radicals at TiO₂/H₂O interfaces. These activated radicals attack the organic molecules adsorbed on or near to the TiO₂ surface to form hydroxylated intermediates or peroxides. Subsequently, they were photo- or auto-oxidized to mineralize ultimately into CO_2 via several oxidation steps such as formaldehyde and formic acid.

1 緒 言

酸化チタン(TiO₂) は生体に対して毒性がなく、 さらに隠蔽性や着色性に優れているなどの特徴を 有しているので、化粧品素材として多量に使用さ れている。フロンによるオゾン層破壊に伴い、太 陽光中の紫外線領域(290~320nmのUV-B)の光が 増加し、地表へ到達し、動植物へ影響を与えてい る。免疫低下や角膜炎、白内障など人体への健康 障害、特に皮膚ガン発生の増加が憂慮されている。 このため、化粧品によるスキンケアー(皮膚の保 護)は大切な課題である。クリーム、乳液、ファ ンデーションなどの化粧品中に白色顔料として含 まれるTiO₂粒子は紫外線吸収や光散乱によつて紫 外線の表皮細胞への浸入を遮断(UVカット)する 役割をしている。



Photocatalytic Degradation Mechanism of Cosmetic Materials under UV exposure

Hisao Hidaka

Faculty of Science and Technology, Meisei University

一見相反することであるが、TiO2は紫外線 (378nm以下の短波長)により皮膚の光劣化や化粧 品の光酸化反応も起こつている。すなはちTiO2は n-型半導体の特性があり、紫外線照射により電荷 分離がおこり、化粧品素材の有機化合物の光酸化 反応が起こる1-9)。このような光触媒作用を抑制 するために、触媒活性の低いTiO₂(例えばルチル 型を使用)や表面修飾されたTiO₂(アルコキシ基 されたもの)が用いられている。化粧品中には種 々の有機物質、例えば界面活性剤、高分子、油脂、 炭化水素類、高級脂肪酸、高級アルコール、エス テル、香料、保湿剤などの成分が含有しているが、 TiO2触媒は予想よりはるかに強い光酸化力を示す ため、化粧品中の有機化合物を容易に酸化する。 太陽光線照射下TiO2の触媒作用で化粧品中の水分 や汗などの水分子から・OH や・OOHラジカルが生 成する。このような活性酸素種は皮膚角質を攻撃 して、過酸化物をつくる。触媒活性の高いアナタ -ゼ型Ti02粒子により炭化水素はC02とH20へ、窒 素化合物はNH4+イオンとNO3-イオンへ、リン化合 物はH₂PO₄⁻イオンへ、硫黄化合物はSO₄²⁻イオ ンまで無機化される。

本研究では紫外線照射下で化粧品の構成物質で

ある有機化合物がどの程度酸化されるか、どのような分解生成中間物ができるかなどの基礎的研究 を行つた。実際の化粧品は多種多様の物質の混合 物から構成され、複雑であるので、単品の界面活 性剤や構造の決つた窒素を有するモデル物質(ア ミノ酸やDNA, RNA)に関して光酸化反応の分解メ カニズムを検討した。

2 実 験

2.1 試薬、試料

アナターゼ型TiO₂粒子 (a-TiO₂) はDegussaAG (ドイツ) 製P-25 (表面積55m²/g) を、ナノサイ ズの超微粒子はSachtleben Chemie GmbH(ドイツ) 製UV-100(表面積250m²/g)を、ルチル型TiO₂粒子 (r-TiO₂)は和光純薬製(表面積16m²/g) を、表面 修飾型T-805は日本エアロジル株製 (octyltrimethoxyl silaneで表面改質したもので、37m²/gの 表面積)を、ZnOは和光純薬製(純度9 9.9%で表面 積3.8m²/g,平均粒径約5 μ m)をそれぞれ使用した。 sodium dodecylbenzene sulfonate{DBS;C₁₂H₂₅C₆ H₄SO₄Na}は東京化成㈱を使用した。

各種アミノ酸

 α -Alanine { L- α -Ala, CH₃CHNH₂COOH}

 β -Alanine { β -Ala, NH₂CH₂CH₂COOH}

L-Cystine { L-Cys, HSCH₂CHNH₂COOH}

L-Methionine { L-Met, CH₃SCH₂CHNH₂COOH} は東京化成㈱または味の素㈱のものを使用した。 DNA(Herring sperm から得られた試料、分子量約 1千万、東京化成)およびRNA (Yeastから得られた 試料、分子量約2.5万、東京化成)を用いた。 窒素を有する界面活性剤であるN-dodecanoy1-N-(2-hydroxyethy1)amide {N-DHA;C₁1H₂3CONHCH₂ CH₂OH}は東邦化学工業㈱のものをそのまま使用し た。Sodium N-dodecy1-N, N-dimethy1 ammonium acetate {C₁₂-betaine;C₁₂H₂₅N⁺(CH₃)₂CH₂COONa} およびSodium N-dodecy1amidopropy1-N, N-dimethy1ammonium acetate{C₁₂-amidobetaine;C₁₁H₂₃ CO-NHCH₂CH₂CH₂N⁺(CH₃)₂CH₂COONa} はミヨシ油脂 ㈱のものをエタノール/アセトンで再結晶して使 用した。

polyethylene glycol (PEG) はミヨシ油脂㈱の ものを使用した。

PEG200 (n=4.1), PEG300 (n=6.4),

PEG400 (n=8:7), PEG600 (n=13.2),

PEG1000 (n=22.3), PEG2000 (n=45.0)

ここで、番号は分子量を意味する。nは平均オ キシエチレン付加モル数である。

polyvinyl alcohol (PVA) はクラレ製で、酢酸ビ ニル基を完全にケン化した次の分子量のものを使 用した。

PVA110 分子量45000 (n=1000),PVA117 分子量78000 (n=1700),PVA120 分子量89900 (n=2000),PVA124 分子量105700 (n=2400)

スクワレン(squalane, C₃• H₆₂) は東京化成の 試薬をそのまま使い、乳液はUWwhite (whitening emulsion)でS社のものを使用した。

2.2 光分解および分析方法

TiO₂粒子を固定化させたガラス繊維は次のよう にして作成した。蒸留水(10m1)にTiO₂粒子(1g) を溶解し、ガラス繊維(10×10cm²)に塗布した。 その後、200℃、3時間電気炉中で焼結した。 TiO₂(65mg)固定化ガラス繊維を反応装置(17× 10×1cm²)に入れ、DBS(0.1mM,150mL)の水溶液 を導入した。ローラーポンプを使い172mL/分の流 量で循環しながら、屋外で日中(11AM~3PM)4~6h 太陽光照射を行つた。紫外線強度はTOPCON製 UVR-1紫外線強度計(測定波長域220~390nm、極大 感度波長260nm)を用いて測定した。

太陽光の紫外線強度は1994年12月6、7、10日晴 天(11時~16時) 3.07~2.47mW/cm²、12月13日曇 り0.43mW/cm²で、および12月15日晴天(9時~11 時)3.28~1.96mW/cm²ある。

320nm以下の波長は反応装置のガラスに吸収 され、TiO₂のバンドギャップである387nm以下の狭 い波長領域の光エネルギーを使用している。室内 では、反応装置(75mLバイアル瓶)中に各測定試 料(0.1mM, 50mL)とTiO₂粒子(100mg)を入れ、酸 素ガス(または空気中)を導入し、撹拌しながら水 銀ランプ(75W、東芝SHL-1002A)で光照射を行つた。 TiO₂粒子をミリボアフィルターまたは遠心分離で 除去した。NH₄⁺イオンはHPLC(JASCO製、検出 CD-5)で、ShodexY-521陽イオンカラム、溶離液 (硝酸4mM)用いて測定し、NO₃⁻およびSO₄²⁻、 H₂PO₄⁻イオンはShodexI-524陰イオンカラム、 溶離液 {フタル酸2.5mMとトリス(ヒドロキシメチ ル)アミノメタン2.3mMの混合溶液} で測定した。 密閉したバイアル瓶の気相中のCO₂はPorapackQカ ラムを用い、ガスクロマトグラフィー(大倉理研 製GC-802、TCD検出)で定量した。過酸化物生 成量(POV)はヨウ化カリ法(Wheeler法)により、 イソオクタン/酢酸(1:4)中で、最大吸収波長



Fig.1 (a) The solar light intensity of 260nm on day times of Dec., 6, 7, 10, 13 and 15, 1994.

(b) The photocleavage of a benzene ring in DBS (0.1mM) against accumulated time of solar exposure. 360nmの吸光度から定量した。全有機炭素計(TOC) は島津製TOC-500を用いて測定した。

3 結果および考察

3.1 太陽光下での光反応とTi02の触媒効果

TiO₂を固定化したガラス繊維を使用した DBSの 太陽光照射による分解をFig.1に示す。日昼4hか ら6h太陽光を照射した時の紫外線強度とDBSの濃 度(ベンゼン環の開環速度)を示した。一日の実験 が終了後、反応装置を室内に持ち込みアルミフォ イルで光を遮断した。次の日屋外実験を続けた。

晴天の時は10~11時から紫外線は強く(2~3mW/ /cm²)、午後(14~15時)は徐々に弱く(0.5mW/ cm²)となった。11時頃から15~16時になるにつれ、 紫外線強度はFig.1(a)に示すように徐々に低下 した。DBSの光分解は累積光照射時間と共に分 解が進行する。曇りの時は分解速度が遅くなる傾 向が認められた。累積照射時間20h後、DBS (0.1mM、150mL)で90%が分解した。

種々の半導体の触媒効果をFig.2に示す。ZnOが DBS のベンゼン環の開環速度が最も早い。表面修 飾されたTiO₂(T-805)は化粧品の白色顔料に良く 使われているが、光酸化の能力を持つている。 ルチル型TiO₂(600℃以上で焼結)はDBSをほとん ど分解しない。一方、アナターゼ型TiO₂(600℃以



Fig.2 Photocatalytic effects of various semiconductors on the ring opening of benzene in DBS surfactant (0.1mM) under UV illumination (75W Hg-lamp).



- Fig. 3 (a) Formation of NH_4^+ and NO_3^- ions for the photomineralization of $L-\alpha$ -Ala and β -Ala(0 1mM, 50mL) in the presence of TiO₂ (100mg) particles.
 - (b) CO₂ evolution
 - (c) Temporal POV changes during photodegradation.

下で焼結)は触媒活性が高い。この活性の違いの 理由はまだ明らかでないが、・OHや・OOHラジカル の生成がルチル触媒表面で抑制されていると推察 される。Pt坦持TiO₂触媒は光酸化は低下する。こ れは伝導帯 (CV)の電子がO₂分子への移動(光還 元)が抑制され、Pt金属の方に移動するため光酸 化が抑えられる。

アナターゼ型の粒径に対する触媒効果を比較し た。P-25(55m²/g)に比較して、UV-100(250m² /g)表面積は大きくなるが、ナノサイズの粒子は バンドギャツプが小さくなり、電荷分離された電 子とホールの再結合が起こり易くなる。酸素分子 により伝導帯にある電子が捕獲(光還元)が起こり にくくなる。従つてホールと基質(有機化合物)の 光酸化が抑制される。

3-2 アミノ酸およびDNA, RNAの光分解

Fig.3(a)にL- α -Alaと β -Alaの光分解による NH₄⁺とNO₅⁻イオンを示す。共に、NH₄⁺イオンがNO $_3^-$ イオンより圧倒的に生成しやすい。NO₃⁻イオン は β -Alaの方が生成しやすい。しかしNH₄⁺イオン はL- α -Alaの方が生成しやすい。8h照射後L- α -Alaと β -Alaの窒素はほとんどNH₄⁺とNO₃⁻イオ ンに無機化されることが分つた。

Fig. 3(b) にCO₂の生成を表わす。CO₂の発生は L-α-Alaの方が早い。これはNの位置がカルボニ ル基に近いので、Nの分解が早いためである。 8h 照射後L-α-Alaは約96%、β-Alaは約81%CO₂ へ無機化された。

Fig.3(c) にパーオキサイドの生成を示す。L- α -Alaは初期生成から約3hで減少が始まる。 β -Ala の初期生成時間は、 α -Alaと変わらないがその後 の生成量があまり伸びず約5hまで持続する。また L- α -Ala、 β -Ala共に二段階で反応が進行し、初 期では α 位が00H化され、続いて β 位などが00H化 されていると思われる。

硫黄を含むアミノ酸である L-CysとL-Met の光 分解の結果をFig.4 に示す。NH₄+イオンとNO₃-イ オンは他のアミノ酸と同様な傾向が認められたが、 SO₄²⁻イオンは末端にあるL-Cysの方が分解が早い ことがわかった。一方、L-MetのSO₄²⁻イオンが初 期で少ないのは α 炭素からラジカルの攻撃が始ま るためであると思われる。

Fig.5 (a) と (b) にDNAとRNA の光分解の結果を 示す。初期過程でリン酸イオン(H₂PO4⁻)が生成し、



- Fig.4 (a) Formation of NH4⁺, NO3⁻ and SO4²⁻ ions for the photodecomposition of L-Cys (0.1mM, 50mL) catalyzed by TiO2⁻ particles (100mg).
 - (b) Formation of NH_4^+ , NO_3^- and $SO_4^2^$ ions for photodecomposition of L-Met (0. 1mM, 50mL).

2時間の照射後最大値を与える。リン酸基が二重 らせんの外側に存在するので、・OHラジカルの活 性酸素の攻撃を受けやすいためである。その後の リン酸イオンの減少はTiO₂粒子表面に吸着による ものである。光酸化が進むと分解溶液は酸性 (H₂O+h⁺→・OH+H⁺)になり、吸着のためバルク 溶液に存在するリン酸イオン濃度が低下する。次 にNH₄⁺イオンが生成し、徐々に増加した。一方、 タイムラグがあり3hの光照射後から NO₃⁻イオン が生成し始めた。NH₄⁺/NO₂⁻イオンの生成比は 8時間の光照射後では約4.6であり、15h後は約 3.7であった。このことから、OHラジカルが表 面にあるリン酸基を攻撃し、続いてDリボースの塩 基部を攻撃するためである。またリン酸イオンが 減少する理由は、光化学反応が進むにつれて、酸 性になりプロトンH⁺が生成し、TiO₂の表面電荷プ ラスにチャージするためアニオンであるリン酸イ



- Fig. 5 (a) Formation of NH₄⁺, NO₃⁻and H₂PO₄⁻ ions for the photodegradation of DNA (0.05%) catalyzed by TiO₂ particles (100mg) in aerated aqueous solutions.
 - (b) Photomineralization of RNA (0.05%) under the same ondition as shown in Fig. 5(a).
 - (c) Temporal POV changes for the photooxidation of DNA and RNA (0.05%).

オン吸着しコンプレックスを形成し、ろ過される ため減少する。NH₄⁺イオンはNO₃⁻イオンよりも多 いが、NO₃⁻イオンは約3hの光照射から生成を 始める。

Fig. 5(c) は、DNAやRNA (25mg)の光分解によるパ ーオキサイドの生成量を示す。DNA、RNA共に初期 過程で急速にパーオキサイドが生成しその後減少 する。さらにその後徐々にパーオキサイドが増加 し、約3~4hで極大値を与えた。

3-3 窒素含有界面活性剤の光酸化

窒素を有する非イオン界面活性剤(N-DHA)と両 性界面活性剤(C_{12} -betaineと C_{12} -amidobetaine) の光無機化におけるNH₄+とNO₃-イオンの生成量を Fig. 6(a)に示す。 C_{12} -amidobetaineはN-DHA と C_{12} -betaineよりNH₄+イオンの生成量は少ない。 C_{12} -betaineは照射時間の増加とともに4hまでは 増加し、8hで一定になる。N-DHAからのNH₄+イ オンの生成は8hまで1次反応で増加する。NH₄+イオ ンへの無機化率はN-DHA(76%)> C_{12} -betaine



Irradiation time (h)

Fig.6 (a) Formation of NH₄⁺ and NO₃⁻ions as a function of irradiation time at a concentration of 0.1mM in the photo mineralization of nonionic N-DHA and amphoteric C₁₂-betaine and C₁₂-amidobetaine.
 NH₄⁺ion: ●N-DHA, ■C₁₂-betaine, ▲C₁₂-amidobetaine,

NO₃⁻ion: ON-DHA, $\Box C_{12}$ -betaine, $\triangle C_{12}$ -amidobetaine (57%)>C₁₂-amidobetaine (30%)の順である。 両性界面活性剤の第4級の窒素基はベプチド結合 の窒素基よりNH₄+イオンへ無機化は遅い。NH₄+イ オンの生成は初期段階で C-N結合が切断され、続 いて、この窒素誘導体が光酸化され、さらにNH₄+ イオンへ加水分解される。1個の窒素基を含有し ている活性剤と比較して、2個以上を持つ C₁₂-amidobetaineの光分解は長時間の光照射を必 要とする。その理由は活性剤構造中の2つの窒素 基が酸化力のある・OHラジカルによつて、競争的 に攻撃される。NH₄+イオンはNO₃-イオンと同時に 生成し、4~12倍多い。アミド結合や第4級窒素は NO₃-イオンよりNH₄+イオンへ優先的に光無機化さ れる。

光励起TiO₂の伝導帯(cv)中の電子がO₂分子によ り捕獲され、O₂⁻を与え、H⁺ プロトンと結合して 活性酸素種・OOHラジカルを与える。Fig. 6(b) に 照射時間に対する光酸化中間体のPOVの値を示す。 C₁₂-amidobetaineとC₁₂-betaineは2h照射で最大 のPOV値を与えた。この結果は2h照射のCO₂発 生の増加と一致している。

非イオン系活性剤(N-DHA)の過酸化物の量は比 較的少ない。この過酸化物誘導体はさらに光酸化 され、アルデヒドやカルボン酸へ酸化が進行する。



(b) Temporal formation of peroxide (POV) at a starting concentration of 1mM. ●N-DHA, ■C12-betaine, ▲C12-amidobetaine N-DHAの過酸化誘導体は C_{12} -amidobetaineと C_{12} -betaineより分解されやすいことがわかった。 $CO_2発生量をFig.6(c)に示す。CO_2は照射時間$ とともに増加し、3~4hで最大の一定値を与えた。



Irradiation time (h)

 (c) Relationships between CO₂ mineralization chemical yield and illumination time at a concentration of 0.1mM.
 ●N-DHA, ■C1₂-betaine, ▲C1₂-amidobetaine

8h後のCO₂への無機化率はC₁₂-betaine(68%) >N-DHA(53%)>C₁₂-amidobetaine(51.5%)で ある。界面活性剤の炭化水素部分からのCO₂生 成は窒素部分からのNO₃⁻イオンおよびNH₄⁺イオン の生成より早い。



(d) Total organic carbon (TOC) in the residual solutions in the photomineralization at a concentration of 0.1mM.
 ●N-DHA, ■C₁₂-betaine, ▲C₁₂-amidobetaine

光照射時間に対するのTOC変化量をFig.6(d) に示す。TOC測定により界面活性剤の光酸化を 評価できる。TOC測定結果から光分解溶液中の 残留有機中間生成物の全炭素量がわかる。両性の C₁₂-amidobetaineとC₁₂-betaineのTOC値は1h 照射までは増加する。その後、TiO2表面に吸着さ れた活性剤は光酸化され、バルク溶液中へ移動す る。非イオン系N-DHAにはこの様な現象は認めら れなかつた。このことはTiO2への活性剤の静電気 的吸着の違いによるものと思われる。光照射時間 が長くなるにつれて、CO2ガスが発生するため、 TOC値は減少し、5hで一定値になつた。光照射 をしない暗反応での、TOC値より予測された TiO₂ 表面への活性剤の吸着はC12-betaine(36.2%) >C12-amidobetaine(15.4%)>N-DHA(8.3%)の順 である。

3-4 その他の化粧品原料(高分子PVA, PEG, スクアレン)

Fig.7(a)(b)化粧品の素材によく使用されて いる水溶性高分子PEGおよびPVAの光酸化について 調べた。Fig.7(a)は、オキシエチレン付加モル 数の異なるPEGの光酸化のCO₂への無機化率を示し た。0~4hの初期照射ではCO₂の発生が遅いが、4h 以後CO₂の発生が急速に増加した。分子量が増 加するにつれ無機化率は低下した。10hの光照射 後の結果は、PEG200(46%)>PEG300(25%)> PEG400(23%)>PEG600(16%)である。

Fig.7(b)はPVA のCO₂ への無機化率を示した。 PVAの酸化プロセスも同様に・OHラジカル攻撃から 光酸化が始まり、多くの酸化過程を経てCO₂ にな る。PVA(1µM、50mL)の無機化率は PVA-110 (37%)>PVA-117(31%)>PVA-120(28%)>PVA-124(27%)で分子量が大きくなるにつれ無機化 率は低下した。

過酸化物(POV)は紫外線照射1~5時間で化粧品(100mg)に対して2µgの過酸化物が生成した。 化粧品原料としてよく使われているスクワレンの モデル化合物としてのスクアラン炭化水素は20~ 30分後、POVが最大になつた。引き続き酸化が 進行し、別の中間生成物に変わるためはPOVは 減少する。



- Fig.7 (a) CO₂ evolution for the photomineralization of PEG homologues (0.1mM, 50mL) in the presence of TiO₂ particles (100mg) in aerated aqueous solutions.
 - (b) CO₂ evolution for the photodegradation of PVA solutions (0.1mM,50mL) in the presence of TiO₂ particles (100mg).

4 半導体光触媒による光酸化メカニズム^{4.8-12)}

光分解速度の観点から見ると、①Ti02の粒子表 面への界面活性剤の吸着、②紫外線照射による Ti02中の正孔と電子への電荷分離、および・0Hや ・00Hラジカルの生成とこれら活性酸素種の有 機分子への攻撃、③ベンゼン環開環、パーオキサ イド(過酸化物)生成、アルデヒドおよびカルボ ン酸を経て最終的にCO2まで無機化する二次的 酸化過程が考えられる。Ti02半導体は 3.2eVのハ ンドキャップを有し、すなわち387nm以下のエ ネルギーの紫外線を照射することにより電荷分離 が起こり、価電子帯(VB) に正孔が、伝導帯(CB) に電子がそれぞれ生成する。正孔は、TiO2表面に 吸着したH20またはOH-イオンから電子を捕獲し、 ・OHラジカルを生成する。同時に溶存酸素は伝導 帯より電子を受けとり・O2-ラジカルとなり、 溶液中のプロトンと反応し・OOHラジカルを生 成する。

 $TiO_{2} + h \nu \rightarrow e_{CB}^{-} + h_{VB}^{+}$ $[OH^{-}]_{ads} + h_{VB}^{+} \rightarrow [\cdot OH]_{ads} (\mathcal{T} \mu \pi J) 溶液中)$ $[H_{2}O]_{ads} + h_{VB}^{+} \rightarrow [\cdot OH]_{ads} + H^{+} (酸化溶液中)$ $[O_{2}]_{ads} + e_{CB}^{-} \rightarrow [\cdot O_{2}^{-}]_{ads}$ $[\cdot O_{2}^{-}]_{ads} + H^{+} \rightarrow [\cdot OOH]_{ads}$



Fig. 8 Peroxide formation (POV) during the photodecomposition of squalane in a TiO₂ suspension (50mL) containing squalane (50mg) or a UV white whitening emulsion cosmetics (50mg) and T-805 catalyst (100mg).

TiO₂粒子と溶液の界面で生成する・OHまたは ・00Hラジカルは、光酸化過程における主要な 活性酸化種である。・00Hラジカルは特に酸性溶液 において多く生成する。反応性の強いこれらのラ ジカルはDMPOスピントラッピング剤によるESR 法で確認した。・OHや・OOHラジカルは、TiO₂表面 に吸着した界面活性剤を攻撃し、ヒドロキシル化 合物、パーオキサイドの誘導体をそれぞれ生成し、 その後、さらに光酸化および自動酸化によってア ルデヒド(HCHO)、カルボン酸(HCOOH)を経てCO₂ を発生する。ヘテロ分子はNH4⁺ やNO₃⁻, H₂PO4⁻, S04²⁻などのイオンへ無機化される。光酸化反応には、Ti0₂触媒、紫外線、酸素(空気)および水分の4つの因子が光分解の必須条件である。実際に化粧品に使用されている粒子は光触媒活性が抑制されているが、光酸化反応、特に角質表面での電子移動についてさらに詳細に検討する必要がある。

謝 辞

本財団より研究援助を賜わり、研究成果(引用 文献1~9)を国内外の専門雑誌に発表できたこと に厚く御礼申し上げます。

引用文献

- H. Hidaka, K. Takashima, K. Nohara, J. Zhao,
 E. Pelizzetti and N. Serpone, *New J. Chem*, 18 541 (1994)
- K. Waki, L. Wang, K. Nohara and H. Hidaka, J. Mol. Catal., 95 53 (1994)
- 3) H. Hidaka, J. Zhao, Y. Satoh, K. Nohara,
 E. Pelizzetti and N. Serpone, J. Mol. Catal.,
 88 239 (1994)

- 4) H. Hidaka, Y. Asai, J. Zhao, K. Nohara, N. Serpone and E. Pelizzetti, J. Phys. Soc., 99 8244 (1995)
- 5) H. Hidaka, K. Nohara, K. Ooishi, J. Zhao,
 N. Serpone and E. Pelizzetti, *Chemosphere.*,
 29 2619 (1994)
- 6) H. Hidaka, J. Zhao, S. Horikoshi, N. Serpone and E. Pelizzetti, J. Jpn. Oil Chem. Soc., 44 121 (1995)
- 7) H. Hidaka, K. Nohara, J. Zhao, E. Pelizzetti and N. Serpone, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., in press. (1995)
- H. Hidaka, J. Zhao, E. Pelizzetti and N. Serpone, J. Phys. Chem., 96 2226 (1992)
- 9) J. Zhao, H. Hidaka, A. Takamura,
 E. Pelizzetti and N. Serpone, *Langmuir.*, 9 1646 (1993)
- 10)H. Gerischer and A. Heller, J. Phys. Chem., 95 5261 (1991)
- 11)H. Gerischer and A. Heller, J. Electrochem. Soc., 139 113 (1992)
- 12)H. Gerischer, Electrochem. Acta., 38 3 (1993)