

室内光条件下におけるダイオキシン類の光分解

小澤 秀明^{1,2}・佐々木 一敏^{1,3}

ダイオキシン類の測定分析の観点から、分析実験室の室内光条件下での光分解実験を行い、PCDDs/DFs や DL-PCB の安定性やその影響を検討した。長期露光実験で減少の程度が大きいのは、PCDDs では 2,3,7,8-TeCDD (アセトンを除く)、PCDFs では 6 塩素化物以上の高塩素化物の特に 1,9-位塩素置換体、DL-PCBs では #114, #156, #118 であった。一方、短期露光実験から求めた 2,3,7,8-TeCDD(¹³C 体)の見かけの半減期($t'_{1/2}$)は、トルエン中で 7.5 d, ヘキサン中で 4.8 d, エタノール中で 15 d, ジクロロメタン中で 30 d であり、DL-PCB の変化は小さかった。ダイオキシン類、さらには PCBs まで含めて、実験室内の分析過程や分析標準溶液の取り扱いに注意が必要と考えられる。また、定量において内標準物質として用いる ¹³C ラベル体の適正な回収率の確保も分析精度上重要と考えられた。

キーワード：PCDDs, PCDFs, DL-PCBs, 光分解, 実験室内光, 見かけの半減期

1 はじめに

ダイオキシン類の測定分析を行う中で、内標準物質として用いた ¹³C₁₂-2,3,7,8-TeCDD の原因不明の損失がみられることがあった。ダイオキシン類は難分解性の有機汚染物質として知られる^{1),2)}が、一方で光により徐々に分解する¹⁾。この光分解は PCDDs/DFs や DL-PCB を含む PCBs の汚染処理対策の一手法^{3),4)}としても研究されている。

本研究ではダイオキシン類の測定分析の観点^{5)~7)}から、分析実験室内光条件下での PCDDs/DFs や DL-PCB の安定性やその影響をみるために、光分解実験を行った。ダイオキシン類の光安定性について若干の興味深い知見を得たので報告する。

2 実験方法

2.1 試薬

PCDDs, PCDFs 及び DL-PCB は ¹²C 体, ¹³C 体ともすべて Wellington 社製の標準品を用いた。PCDDs/PCDFs の ¹²C 体は 2,3,7,8-位に塩素を持つ 4~8 塩素化物の 17 種類 (7/10), ¹³C 体は 17 種の 2,3,7,8-位塩素置換体に加え、1,3,6,8-TeCDD, 1,2,3,4-TeCDD, 1,2,3,4-TeCDF 及び 1,2,3,4,6,8,9-HpCDF を用いた。また、DL-PCB は 4~7 塩素化物の 14 種類 (ノンオルト体 4 種, モノオルト体 8 種, ジオルト体 2 種) (#77, #81, #126, #123, #118,

#105, #114, #169, #167, #156, #157, #189, #180, #170) の ¹²C 体及び ¹³C 体を用いた。

溶媒はダイオキシン類等の測定分析でよく用いられるトルエン, ヘキサン, ジクロロメタン, アセトン (ダイオキシン類分析用) およびエタノール (残留農薬試験・PCB 試験用) の 5 種類を用いた。

2.2 長期露光実験

ダイオキシン類分析室における通常の室内照明条件を利用して露光実験を行った。室内照明は東芝高周波点灯専用蛍光ランプ FHF32EX-N 8 本 (メロウライン N 3 波長形昼白色) を使用した。露光条件は、点灯時の露光試料付近の照度を 900-1000 lx (光量子計で ~14 $\mu\text{E s}^{-1}\text{m}^{-2}$) とし、点灯時間は昼夜間欠的に約 150 h/月で、実験期間は 16 ヶ月間とした。

2.3 短期露光実験

長期露光実験で用いた蛍光灯照明条件に加えて、追加的にナショナル直管蛍光ランプ FL15EX-N (バルック 3 波長形昼白色) 1 本を用いた蛍光灯スタンドを使用して、連続露光した (露光試料付近の照度は約 2000 lx)。

2.4 供試試料

PCDD/DFs は 17 種の 2,3,7,8-位塩素置換体の ¹²C 体および同じ 17 種に 1,3,6,8-TeCDD, 1,2,3,4-

1 長野県環境保全研究所 環境保全部 〒380-0944 長野市安茂里米村 1978

2 現：長野県環境保全研究所 水・土壌環境部 〒380-0944 長野市安茂里米村 1978

3 〒381-1224 長野県長野市松代町城東 119

TeCDD を加えた 19 種の ^{13}C 体, DL-PCBs は ^{12}C 体, ^{13}C 体とも 14 種(初濃度は各々 20 pg/mL, 但し, OCDD /DF は ^{13}C 体も含めて 40 pg/mL)の混合溶液 (50~100 mL) を調製し, 無色透明のほう珪酸ガラス製メスフラスコ (柴田科学製) 中で露光した. 対照は褐色メスフラスコを用い, さらにアルミ箔で覆ったものを箱中に入れ遮光した. 溶媒の揮発による減分は新しい溶媒を微量添加し, 重量管理した. 経時的に試料溶液から 5 mL ずつ試験管に採取し, 窒素を穏やかに吹き付けて濃縮した後, シリンジスパイクを添加して分析試料とした. シリンジスパイクに対するピーク面積比から各異性体の残存率を求めた. さらに, ^{13}C 体に対するピーク面積比から ^{12}C 体の各異性体の定量を試みた.

シリンジスパイクは以下のとおりとした. ^{13}C -1,2,3,4-TeCDF を PCDDs/DFs の 4, 5 塩素化物および DL-PCBs に対して用い, ^{13}C -1,2,3,4,6,8,9-HpCDF を PCDDs/DFs の 6, 7, 8 塩素化物に対して用いた.

2. 5 測定

高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計(HRGC-HRMS) は JEOL 製 JMS-700 を使用し, 高分解能 SIM 法(分解能 $R>10000$) により測定を行った. MS の測定には, EI イオン化法(イオン化電圧: 40 V, イオン化電流: 600 μA) を用いた. GC 条件は以下のとおりとした.

PCDDs/DFs の 4, 5 塩素化物について
カラム: スペルコ製 SP-2331 (30 m \times 0.25 mm, 膜厚 0.2 μm), 昇温条件: 120°C(1 min)–20°C/min–180°C(0 min)–3°C/min–260°C(8.5 min), 注入口温度: 260°C, イオン源温度: 260°C.

PCDDs/DFs の 6, 7 塩素化物について
カラム: スペルコ製 SP-2331 (30 m \times 0.25 mm, 膜厚 0.2 μm), 昇温条件: 120°C(1 min)–20°C/min–260°C(16 min), 注入口温度: 270°C, イオン源温度: 260°C.

PCDDs/DFs の 8 塩素化物について
カラム: スペルコ製 PTE-5 (30 m \times 0.25 mm, 膜厚 0.25 μm), 昇温条件: 120°C(1 min)–30°C/min–200°C(0 min)–5°C/min–270°C(12.34 min), 注入口温度: 270°C, イオン源温度: 275°C.

DL-PCBs の 4~7 塩素化物について
カラム: SGE 製 HT-8 (50 m \times 0.22 mm, 膜厚

0.25 μm), 昇温条件: 120°C(1 min)–20°C/min–220°C(1 min)–3°C/min–280°C(10 min), 注入口温度: 280°C, イオン源温度: 280°C.

3 結果および考察

3. 1 長期露光実験

^{13}C 体の PCDDs/DFs と DL-PCBs の 16 か月間欠露光後の残存状況を図 1 に示す. 全般に PCDDs /DFs は暗条件では比較的安定であったが, 明条件で全体的に PCDFs が PCDDs に比べ不安定であり, 高塩素化物側で減少傾向が強かった. PCDFs はヘキサン, アセトン中では高塩素化物側で 1,9-位塩素置換体の減少と 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF の増加が窺えた. 光分解物として高塩素化物から低塩素化物への変化⁵⁾が起きたと推測される. 一方, PCDDs はトルエン, ヘキサン, エタノール溶液で 2,3,7,8-TeCDD が特に不安定であった.

DL-PCBs についてみると, 全 14 種の平均残存率は各溶媒で 90%以上を示し, PCDDs/DFs に比べると安定であったが, 溶媒によっては#114, #156, #118 などのモノオルト体が減じ, ノンオルト体である #169, #126, #81, #77 は減少の程度が小さいか, むしろ増加した. 例えばヘキサン中のノンオルト体の光分解は遅いことが報告⁸⁾されており, このことは PCDDs/DFs と同様に, 光分解反応による高塩素化物から低塩素化物への変化による減少とともに生成が生じた^{8),9)}結果と考えられる.

ここで溶媒による違いを PCDDs/DFs でみることにする. 長期露光実験では揮発性の高いジクロロメタンは用いず, 他の 4 種類の溶媒を使用した.

トルエン溶液では PCDFs は露光により全異性体が 90%以上消失した. PCDDs では特に 2,3,7,8-TeCDD がほとんど消失し, また, 6 塩素化物以上の高塩素化物を中心に 60~80%程度に減じた.

ヘキサン中ではトルエンの場合と比べて PCDFs の残存が多くなった. しかし, 2,3,7,8-TeCDD はほとんど消失し, それ以外の PCDDs の残存はやや少なくなった.

アセトンを用いた場合は平均して残存率は他の溶媒より高く, ^{13}C -2,3,7,8-TeCDD はほとんど減じなかった. PCDFs の中では, 1,2,3,7,8,9-HxCDF, 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF および OCDF が比較的多く減じた.

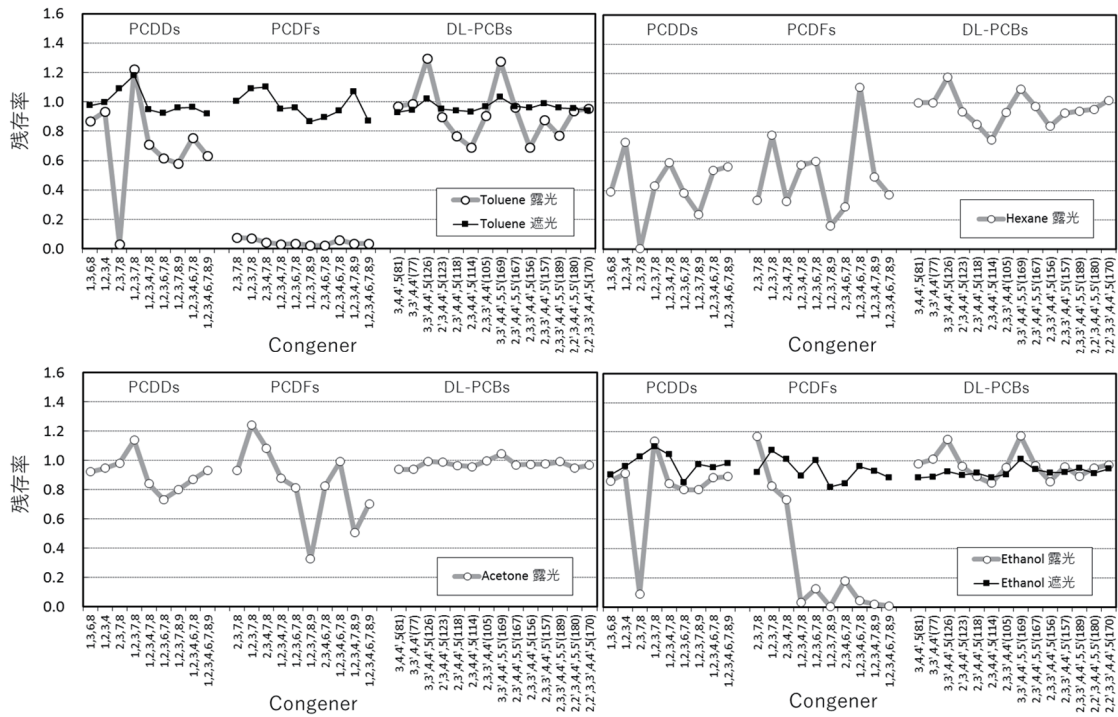


図1 各種溶媒中のPCDDs/DFs (¹³C₁₂ラベル体) に対する長期露光の影響

エタノール中ではPCDDsの残存は2,3,7,8-TeCDDを除いて比較的高く、アセトンの場合とほぼ同程度であったが、PCDFsでは6塩素化物以上の高塩素化物が4,5塩素化物に比べ、大きく減じた。

次に、DL-PCBsについて溶媒による違いをみる。トルエン溶液においては、DL-PCBsのモノオルト体が#114≒#156>#189≒#118>#157の順に減少した。一方、ノンオルト体の#126, #169では増加傾向が顕著であった。ヘキサン、エタノール中での異性体の減少あるいは増加はトルエンの場合とほぼ同様であったが、変化の度合いはやや小さかった。アセトンでは全体的に異性体の減少あるいは増加はあまり見られず、14異性体の異性体ごとの残存率の平均は97%であった。

3.2 短期露光実験

長期露光実験では、特にPCDDs/DFsにおいて溶媒によっては残存率が大きく低下するものがみられたため、数日間(2週間以内)スケールの露光での光分解挙動を検討した。

トルエン中のPCDDs残存率の経時変化(図2)をみると、2,3,7,8-TeCDDの減少が顕著であった。また、溶媒ごとに0,1および6日後のPCDDs/DFsの残存率を示した(図3)。PCDDsではトルエンとともにヘキサン中で2,3,7,8-TeCDDの減少傾向が強かった。PCDFsではトルエン、ジクロロメタン、エタノール中で、高塩素化物側の減少傾向が強かった。その一方で、短期露光実験ではDL-PCBについてはPCDDs/DFsと異なり、あまり大きな変化は見られなかった。

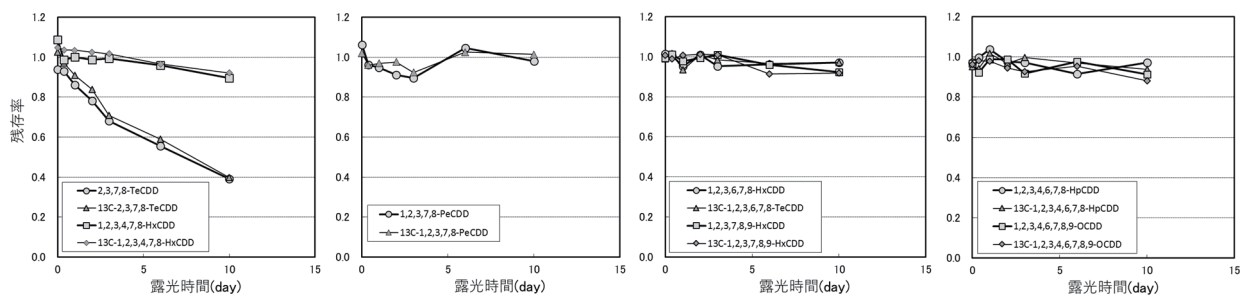


図2 トルエン中のPCDDs/DFs残存率の経時変化

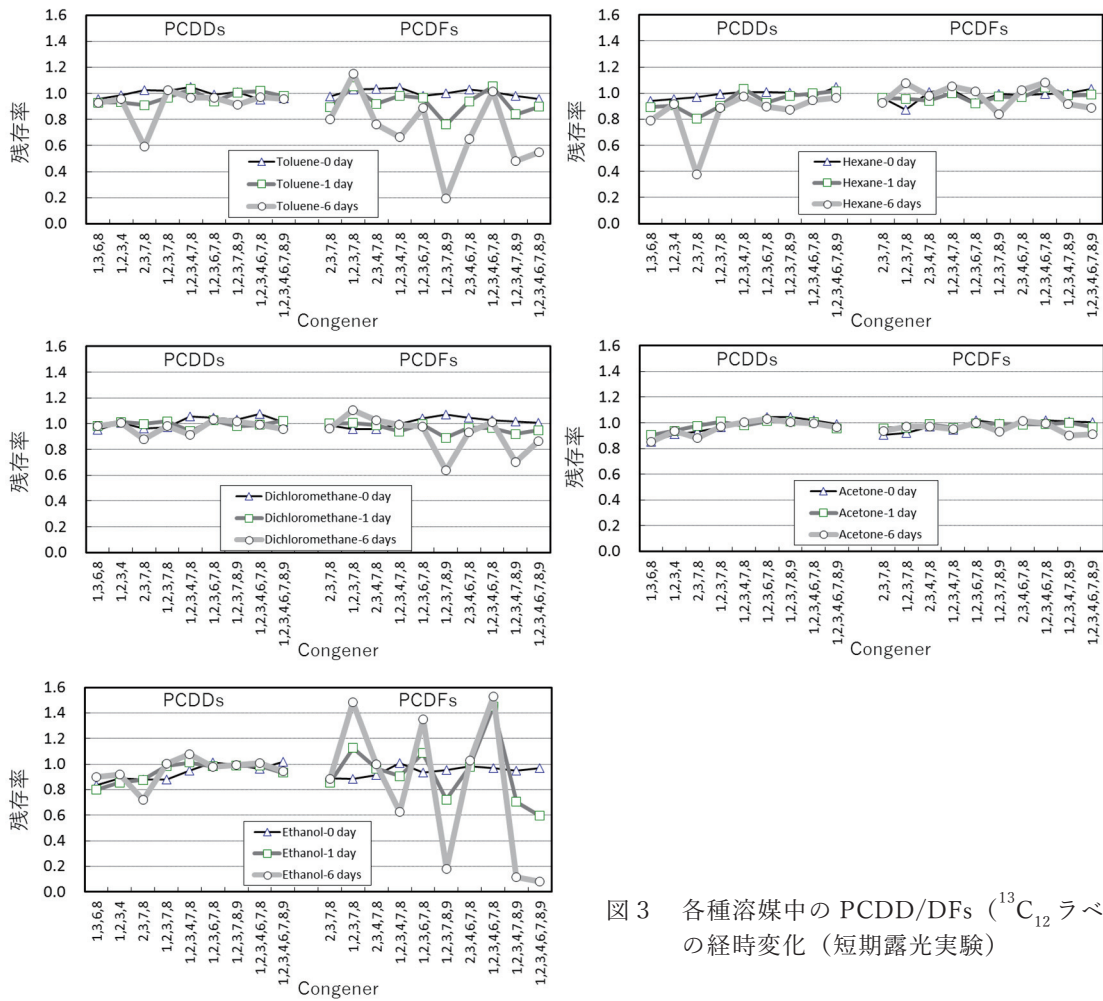


図3 各種溶媒中のPCDD/DFs (¹³C₁₂ラベル体)の経時変化(短期露光実験)

そこで、一定程度以上(RSD>5%)の変化があるものについて各溶媒中の各異性体の見かけの半減期(t'_{1/2})を算出することとした。PCDDs/DFs^{10)~12)}

やPCBs^{8),9),13)}の光分解反応は一次反応式(または擬一次反応式)で表されることが知られているため、一次速度式への当てはまりをTime:ln(Ct/C₀)プロ

表1 各溶媒中におけるPCDDs/DFsの見かけの半減期(day)

Solvent		Toluene		Hexane		Dichloromethane		Acetone		Ethanol	
Congener		t' _{1/2}	r ²	t' _{1/2}	r ²	t' _{1/2}	r ²	t' _{1/2}	r ²	t' _{1/2}	r ²
¹³ C-TeCDD	1,3,6,8-	57	0.728*	40	0.913						
¹³ C-TeCDD	1,2,3,4-										
¹³ C-TeCDD	2,3,7,8-	7.5	0.992	4.8	0.998	30	0.942			15	0.949
¹³ C-PeCDD	1,2,3,7,8-			38	0.709*						
¹³ C-HxCDD	1,2,3,4,7,8-			49	0.754*						
¹³ C-HxCDD	1,2,3,6,7,8-			46	0.883						
¹³ C-HxCDD	1,2,3,7,8,9-			29	0.979						
¹³ C-HpCDD	1,2,3,4,6,7,8-										
¹³ C-OCDD	1,2,3,4,6,7,8,9-			66	0.722*						
¹³ C-TeCDF	2,3,7,8-	20	0.974								
¹³ C-PeCDF	1,2,3,7,8-										
¹³ C-PeCDF	2,3,4,7,8-	14	0.957								
¹³ C-HxCDF	1,2,3,4,7,8-	8.4	0.988							10	0.967
¹³ C-HxCDF	1,2,3,6,7,8-	24	0.878								
¹³ C-HxCDF	1,2,3,7,8,9-	2.5	0.9997	22	0.978	9.5	0.983			2.4	0.999
¹³ C-HxCDF	2,3,4,6,7,8-	9.8	0.996								
¹³ C-HpCDF	1,2,3,4,6,7,8-										
¹³ C-HpCDF	1,2,3,4,7,8,9-	5.6	0.997	40	0.968	13	0.988	50	0.885	2.1	0.998
¹³ C-OCDF	1,2,3,4,6,7,8,9-	6.9	0.997	44	0.625*	24	0.905			1.8	0.997

1%有意水準の相関関係により算出した半減期(但し、*は5%有意水準)

ットの相関係数により評価し、その近似式の傾きから $t_{1/2}$ を算出した(表 1)。なお、DL-PCB は変化が小さいため除いた。

$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TeCDD の $t_{1/2}$ はトルエン中で 7.5 d、ヘキサン中で 4.8 d、エタノール中で 15 d、ジクロロメタン中で 30 d であり、2,3,7,8-TeCDD はトルエン、ヘキサン、エタノール中で比較的に不安定であった。他の異性体についてみると、ヘキサン、アセトンを除いて 1,2,3,7,8,9-HxCDF、1,2,3,4,7,8,9-HpCDF および OCDF の $t_{1/2}$ が 2,3,7,8-TeCDD より短かった。PCDFs の 1,9-位塩素置換体の不安定さは既報^{5)~7)}と同様であった。

3.3 定量値への影響

短期露光実験の経時的試料の測定値から ^{12}C 体と ^{13}C 体のピーク面積比により ^{12}C 体の濃度を算出し、定量性をみた(図 4)。トルエン中では定量値の変化はほとんどみられなかったが、エタノール中の PCDFs について、1,2,3,4,7,8,9-HpCDF および OCDF で露光 10 日時点において約 20%以上の定量値の減少がみられた。この時点での ^{12}C 体と ^{13}C 体の残存率をみると初期値の 5%を下回っており、このことが分析精度の低下、即ち定量値のずれの原因となったと考えられる。 ^{12}C 体濃度の定量値は、 ^{12}C 体と ^{13}C 体の残存率が著しく低下した場合以外は、初期値からあまり変わらなかった。

長期露光実験での測定値から同様に定量性を検討した(図 5)。 ^{12}C 体濃度の定量値の状況を見ると、 ^{13}C 体の残存率が著しく低下した場合に定量値が初期値から大きくずれることがあった。これは光分解反応による高塩素化物から低塩素化物への変化⁵⁾が影響したと考えられる。

両者の結果から、測定分析の定量性の確保のためには、クリーンアップスパイクとして用いられる内標準物質 (^{13}C ラベル体) の回収率を適正に確保することが重要と考えられる。

4 結論

ダイオキシン類の公定分析法(JIS など)では、室内光の影響については光分解に注意するよう促されているが、詳しい条件は不明である。DL-PCBs を含めたダイオキシン類、さらには PCBs まで含めて、実験室内での分析過程や分析標準溶液の保存など、測定分析上の取り扱いには注意が必要と思われる。

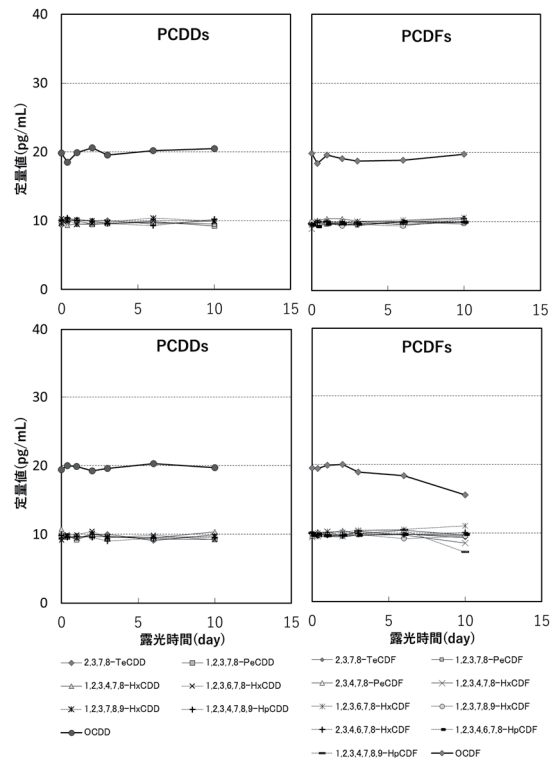


図 4 PCDDs/DFs の定量値の比較 (短期露光実験)
上段：トルエン、下段：エタノール
(各異性体の初濃度 = 10pg/mL, 但し OCDD/DF は 20pg/mL)

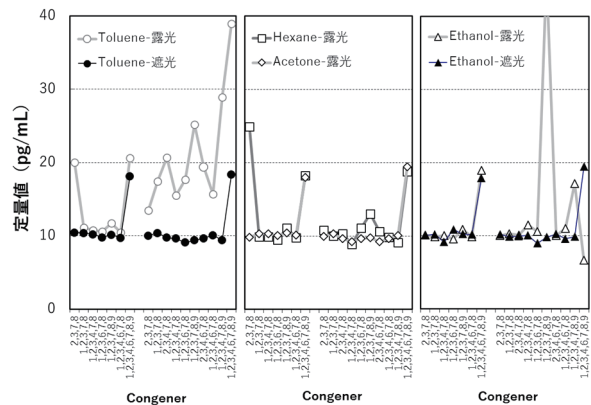


図 5 実験前後の定量値の比較 (長期露光実験)
(各異性体の初濃度 = 10pg/mL, 但し OCDD/DF は 20pg/mL)

また、測定分析の定量性の確保のためには、内標準物質としてクリーンアップスパイクに用いられる ^{13}C ラベル体の回収率を適正に確保することが重要である。

文献

- 1) ダイオキシン類(関係省庁共通パンフレット)
(2012) 環境省ダイオキシン対策室
- 2) POPs 残留性有機汚染物質(パンフレット)
(2012) 環境省 環境安全課
- 3) Kanan, S. and Samara, F. (2018) Dioxins and furans: A review from chemical and environmental perspectives, Trends Environ. Anal. Chem., 17 : 1-13
- 4) Vallejo, M., San Roman, M. F., Ortiz, I. and Irabien, A.(2015) Overview of the PCDD/Fs degradation potential and formation risk in the application of advanced oxidation processes (AOPs) to wastewater treatment. Chemosphere, 118 : 44-56
- 5) 鈴木 滋・中村朋之・清野陽子・加藤謙一・高橋正弘・橋本俊次・伊藤裕康・森田昌敏 (2003) PCDs, PCDFs分析過程での光分解による内標準法の問題点, 環境化学, 13(3) : 705-718
- 6) 宮脇 崇・松田壮一・濱田典明・本田克久 (2003) 蛍光灯下ソックスレー抽出中に生じるダイオキシン類の光分解特性, 環境化学, 13(2) : 417-426
- 7) 下田喜則・山岡誠司・竹井秀夫・松木 司・矢野泰正・今村光徳 (2002) 実験室内の蛍光灯によるダイオキシン類の分解傾向及び分解抑制対策, 広島市衛研年報, 22 号
- 8) Miao, X. S., Chu, S. G. and Xu, X. B. (1999) Degradation pathways of PCBs upon UV irradiation in hexane, Chemosphere, 39(10) : 1639-1650
- 9) Chang, F. C., Chiu, T. C., Yen, J. H. and Wang, Y. S. (2003) Dechlorination pathways of ortho-substituted PCBs by UV irradiation in n-hexane and their correlation to the charge distribution on carbon atom, Chemosphere, 51 : 775-784
- 10) Kim, M. and O'Keefe, P. W. (2000) Photodegradation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in aqueous solutions and in organic solvents, Chemosphere, 41 : 793-800
- 11) Wu, C. H., and Ng, H. Y. (2008) Photodegradation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans: Direct photolysis and photocatalysis processes, J. Hazard. Mater., 151 : 507-514
- 12) Dung, M. H. and O'Keefe, P. W. (1994) Comparative rates of photolysis of polychlorinated dibenzofurans in organic solvents and in aqueous solutions, Environ. Sci. Technol., 28 : 549-554
- 13) Lin, Y., Gupta, G. and Baker, J. (1995) Photodegradation of polychlorinated biphenyl congeners using simulated sunlight and diethylamine, Chemosphere, 31(5) : 3323-3344

Photodegradation of Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, Polychlorinated dibenzofurans and Dioxin like polychlorinated biphenyls under the Laboratory Lighting Conditions

Hideaki OZAWA^{1,2} and Kazutoshi SASAKI^{1,3}

1 Environmental Conservation Division, Nagano Environmental Conservation Research Institute, 1978 Komemura, Amori, Nagano 380-0944, Japan

2 Water and Soil Environment Division, Nagano Environmental Conservation Research Institute, 1978 Komemura, Amori, Nagano 380-0944, Japan

3 Present address:, 119 Joutou, Matsushiromachi, Nagano 381-1224, Japan

Key words : Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins(PCDDs), Polychlorinated dibenzofurans (PCDFs), Dioxin like polychlorinated biphenyls(DL-PCBs), Photodegradation, Laboratory lighting condition, Apparent half-life time