

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

下田 喜則 山岡 誠司 竹井 秀夫* 松木 司
矢野 泰正 今村 光徳

ダイオキシン類の測定において、JIS等のマニュアルには遮光の記述がなされていないが、通常の実験室の環境下でダイオキシン類が非意図的に分解することが判明した。本報告では、この分解傾向を明らかにすると共に、その分解を抑制する対策について示す。

キーワード：ダイオキシン類，分解，蛍光灯，透過率，分光分布

はじめに

ダイオキシン類は太陽光や紫外線により分解することが知られており、実験室内における分解についてはトルエン溶液中でのソックスレー抽出による加熱条件で行われている報告がある¹⁾²⁾。

しかし、今回の実験で加熱条件に限らず、室温においてトルエン溶液中及びヘキサン溶液中でダイオキシン類が分解することを明らかにするとともに、室温条件及び加熱条件においても分解が抑制される対策を検討し、そのことについて若干の知見が得られたので報告する。

方 法

図1の実験フローに示すように、ヘキサンあるいはトルエンにクリーンアップスパイクを添加し、ソックスレー抽出あるいは室温放置を行った。ソックスレー抽出あるいは室温放置が終了したものから順次濃縮操作をし、GC-MS用のサンプルを作成した。一連の操作が終了した後、まとめてGC-MS測定を行った。

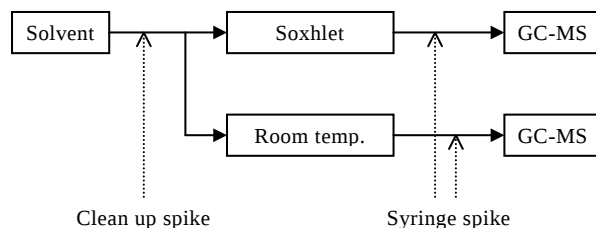


図1 実験フロー

1 試薬

(1) クリーンアップスパイク

全てWellington社製で、PCDDs/Fsは¹³Cでラベル化された17種類の2,3,7,8-位塩素置換異性体、Coplanar PCBsは14種類の異性体が含まれている。その異性体は表1のとおりである。

表1 クリーンアップスパイク

PCDDs	¹³ C-2,3,7,8-T4CDD
	¹³ C-1,2,3,7,8-P5CDD
	¹³ C-1,2,3,4,7,8-H6CDD
	¹³ C-1,2,3,6,7,8-H6CDD
	¹³ C-1,2,3,7,8,9-H6CDD
	¹³ C-1,2,3,4,6,7,8-H7CDD
	¹³ C-08CDD
PCDFs	¹³ C-2,3,7,8-T4CDF
	¹³ C-1,2,3,7,8-P5CDF
	¹³ C-2,3,4,7,8-P5CDF
	¹³ C-1,2,3,4,7,8-H6CDF
	¹³ C-1,2,3,6,7,8-H6CDF
	¹³ C-1,2,3,7,8,9-H6CDF
	¹³ C-2,3,4,6,7,8-H6CDF
	¹³ C-1,2,3,4,6,7,8-H7CDF
	¹³ C-1,2,3,4,7,8,9-H7CDF
	¹³ C-08CDF
Co-PCBs	¹³ C-3,3',4,4'-T4CB (#77)
	¹³ C-3,4,4',5'-T4CB (#81)
	¹³ C-2',3,4,4',5-P5CB (#123)
	¹³ C-2,3',4,4',5-P5CB (#118)
	¹³ C-2,3,3',4,4'-P5CB (#105)
	¹³ C-2,3,4,4',5'-P5CB (#114)
	¹³ C-3,3',4,4',5-P5CB (#126)
	¹³ C-2,3',4,4',5,5'-H6CB (#167)
	¹³ C-2,3,3',4,4',5'-H6CB (#156)
	¹³ C-2,3,3',4,4',5'-H6CB (#157)
	¹³ C-3,3',4,4',5,5'-H6CB (#169)
	¹³ C-2,3,3',4,4',5,5'-H7CB (#189)
	¹³ C-2,2',3,4,4',5,5'-H7CB (#180)
	¹³ C-2,2',3,3',4,4',5-H7CB (#170)

*: 現 (財)広島市産業振興センター先端科学技術研究所

(2) シリンジスパイク

全てWellington社製で、PCDDs/Fsのスパイクとしては¹³Cでラベル化された4種類の異性体、Coplanar PCBsについては3種類の異性体が含まれている。その異性体は表2のとおりである。

表2 シリンジスパイク

for	¹³ C-1,2,7,8-T4CDF
PCDDs/Fs	¹³ C-1,2,3,4,6-P5CDF
	¹³ C-1,2,3,4,6,9-H6CDF
	¹³ C-1,2,3,4,6,8,9-H7CDF
for	¹³ C-2,3',4',5'-T4CB (#70)
Co-PCBs	¹³ C-2,3,3',5,5'-P5CB (#111)
	¹³ C-2,2',3,4,4',5'-H6CB (#138)

2 実験室

実験室は業務の都合上、2箇所の部屋を使用した。各実験室とも同一施設内の前処理室であり、実験に際し外光を遮蔽したため、室内環境も同等であると考えられる。それぞれの実験室の概要を表3に示す。

表3 実験室の概要

	実験室A	実験室B
床面積	33.16m ²	29.03m ²
実験室内の蛍光灯の本数	22本	18本
蛍光灯から実験台までの高さ	1750mm	1750mm

3 ソックスレー抽出条件の操作方法

ソックスレー抽出操作は実験室Aにて行った。Pyrexガラスの300mL丸底フラスコにトルエン300mL入れ、これにクリーンアップスパイクを500pg (08CDD/Fについては1,000pg) 添加した。これをソックスレー抽出器に取り付け、16時間ソックスレー抽出操作を行った。操作終了後、濃縮してシリンジスパイクを添加後、GC-MS測定を行った。

なお、ソックスレー抽出器はディーンスターク型のものであるが、抽出部は保温のためアルミ箔で覆っている。丸底フラスコについては、実験条件により遮光が必要なものはアルミ箔で遮光した。

4 室温放置試験の操作方法

室温放置試験は実験室Bにて行った。300mL容量のSPCなす型フラスコにトルエンまたはヘキサンを200mL入れ、これにクリーンアップスパイクを500pg (08CDD/Fについては1,000pg) 添加した。このフラスコをSPC栓で密栓した後、蛍光灯を常時照射した状態で放置した。放置期間が終了したもの

から順次濃縮し、シリンジスパイクを添加後、GC-MS測定を行った。

5 GC-MS測定

GCはAgilent 6890、MSはJEOL JMS-700Dを使用し、分解能10,000以上で測定を行った。

結果及び考察

1 ソックスレー抽出条件での分解傾向

ソックスレー抽出条件における蛍光灯の影響を調べるため、丸底フラスコ部分に遮光を施したものと、遮光していないものを用いてソックスレー操作を行った。結果は図2のとおりである。

蛍光灯が照射されている条件においてソックスレー抽出操作を行った場合、特にPCDFsが分解されているが、PCDDsはほとんど分解されていないといえる。

なお、この試験においてシリンジスパイクと同じものがクリーンアップスパイクの分解生成物と

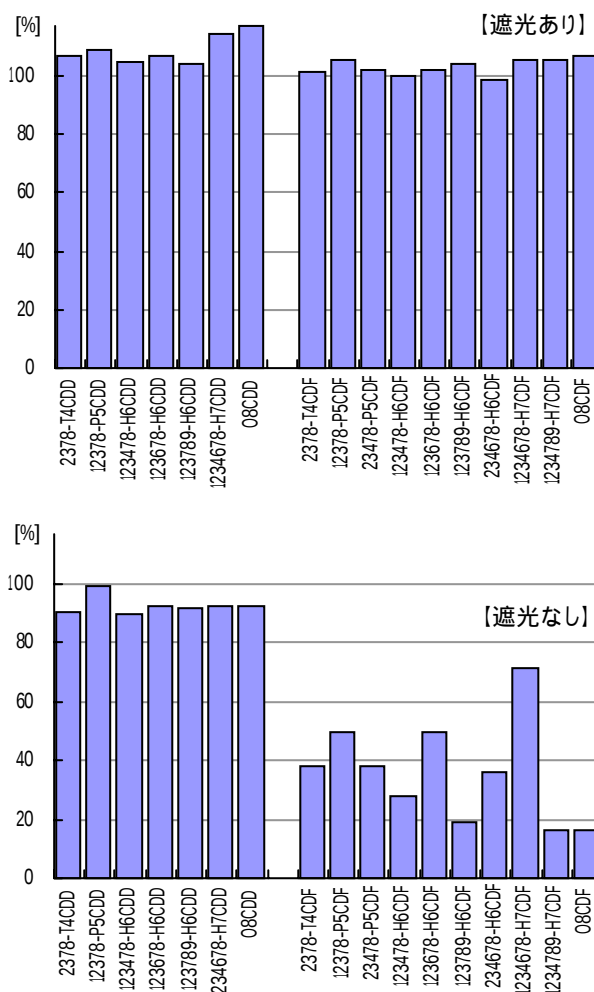


図2 ソックスレー抽出条件での回収率

して生成していることも考えられるが、同様の試験をクリーンアップスパイクの代わりにNativeを用いて行ったが1,2,7,8-T4CDFがスパイク添加量に対して2%生成される程度であり、分解傾向をみる試験には支障はないと思われる。

なお、Coplanar PCBsの回収率は良好であり、分

解は認められなかった。

2 室温条件での分解傾向

Coplanar PCBsについては10日間放置した場合にも、分解は認められなかった。PCDDs及びPCDFsについては、放置日数に対する回収率を図3及び図4に示す。

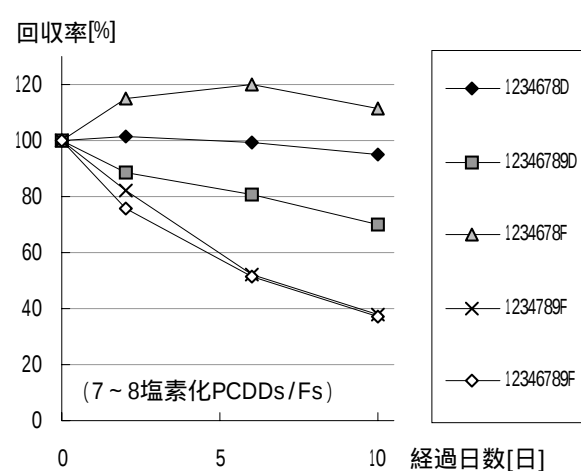
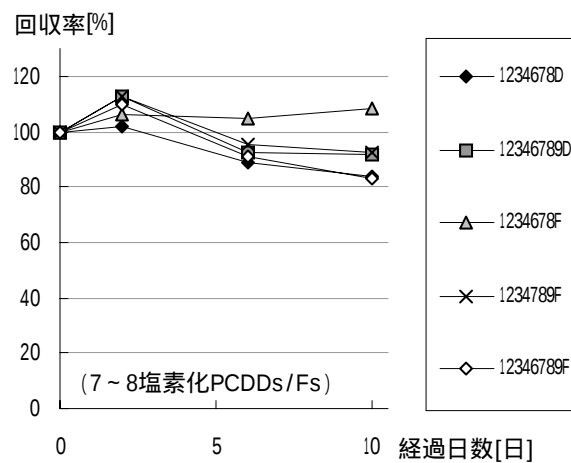
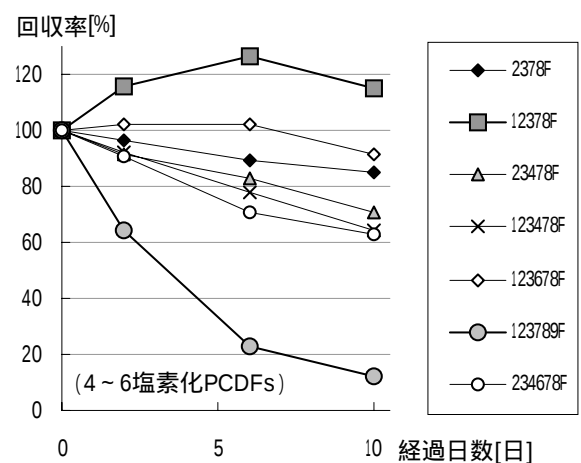
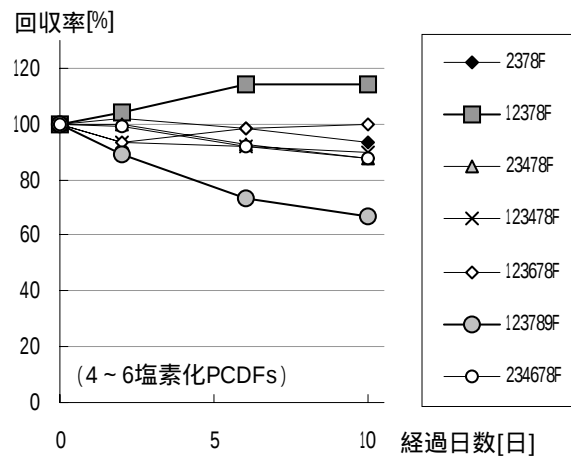
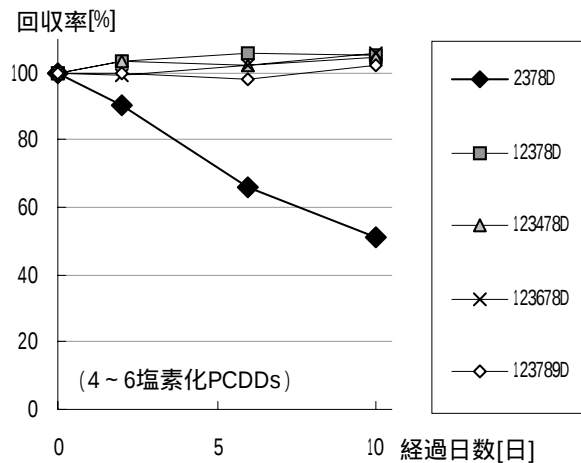
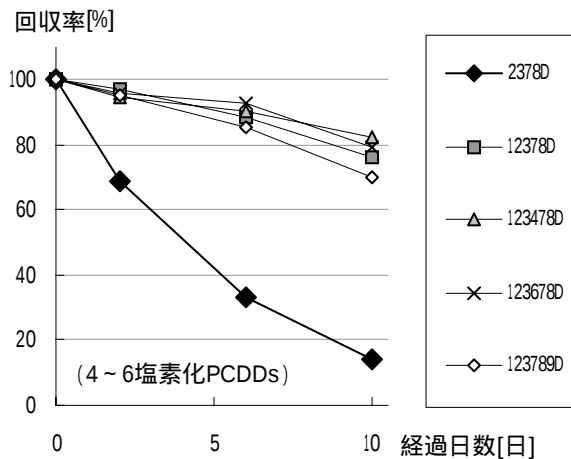


図3 ヘキサン溶液中での室温放置

図4 トルエン溶液中での室温放置

4～6塩素化PCDDsについてはヘキサン及びトルエン何れの溶液中においても2,3,7,8-T4CDDの分解が特に起こっているが、トルエン溶液に比べてヘキサン溶液中の方が多く分解されている。このことについては、高塩素化PCDDsの分解生成物が2,3,7,8-T4CDDとして現れていることも考えられるが、このことは、4塩素化よりも高塩素化のPCDDsの分解が顕著に起こっていないことから、高塩素化PCDDsが分解して2,3,7,8-T4CDDとなる反応も少ないと考えられる。

一方、4～6塩素化PCDFsについては特に1,2,3,7,8,9-H6CDFが多く分解されているが、ヘキサン溶液に比べトルエン溶液中の方が多く分解されている。また、何れの溶液においても1,2,3,7,8-P5CDFの回収率が上昇しているが、このことは、1,2,3,7,8,9-H6CDFが1つ脱塩素化した分解生成物として1,2,3,7,8-P5CDFが現れてくることが原因であり、1,2,3,7,8-P5CDF自身が分解する速度よりも1,2,3,7,8-P5CDFが生成される速度の方が早いためと考えられる。

7～8塩素化PCDDs/Fsについては、ヘキサン溶液に比べ、トルエン溶液の方が多く分解されている。

ここで10日目の回収率に着目し、ヘキサン溶液の回収率からトルエン溶液の回収率を差し引いたものを図5に示した。この図においてマイナス領域にある物質は比較的ヘキサン溶液で分解されやすいもの、プラス領域は比較的トルエンで分解されやすいものである。O8CDDについてはトルエン溶液中でよく分解が起こっており、その分解生成物がH7CDDに現れてくると考えられる。従って、少なくとも7,8塩素化を除く4～6塩素化のPCDDsについては差も大きく、トルエン溶液に比べヘキサン溶液の方が分解しやすいといえる。また、PCDFsについては概ねトルエン溶液の方が、より多く分解している。

いずれにしても、溶媒によって分解傾向が異なっていることから、ダイオキシン類の分解の際に、それぞれの溶媒が異なる作用を及ぼしていると考えられる。

3 ソックスレー抽出と室温放置との分解傾向の比較

トルエン溶液における、ソックスレー抽出での回収率及び室温で10日間放置したときの回収率を図6に示す。

PCDFsについてはいずれの条件ともパターンが

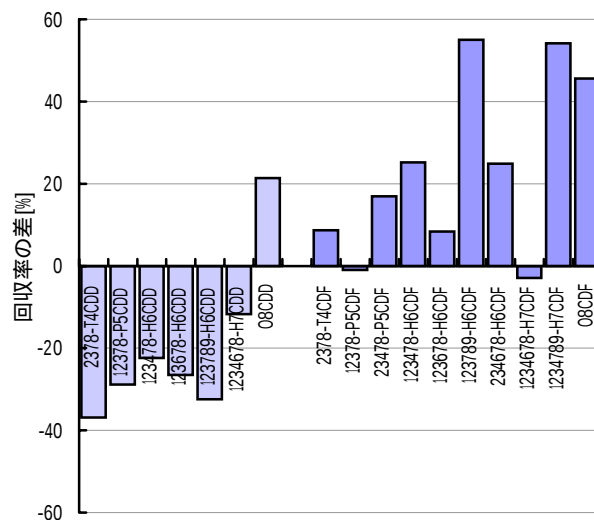


図5 異なる溶液での回収率の差

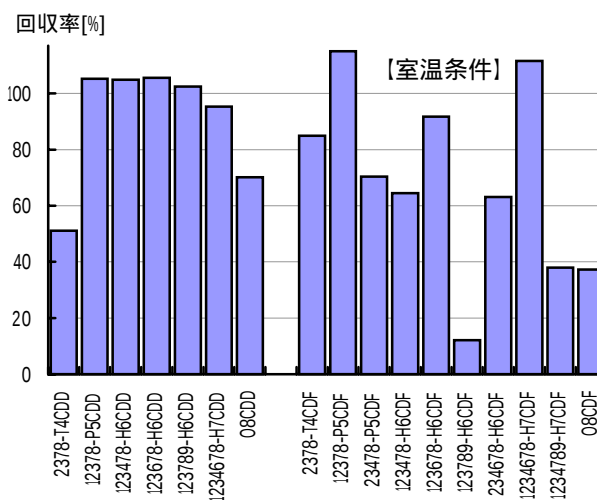
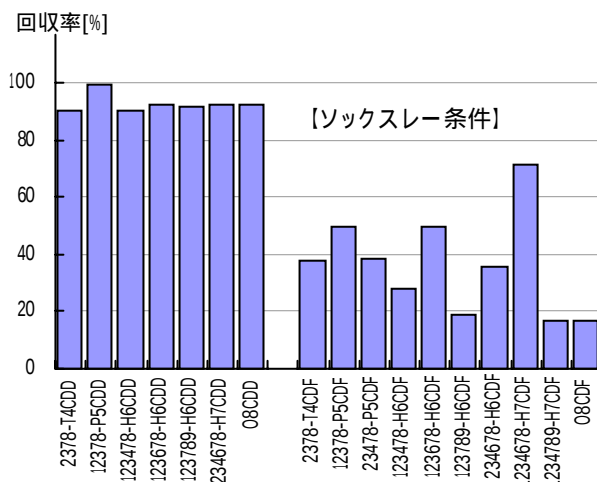


図6 ソックスレー条件と室温条件の回収率

類似しており、室温で長時間かかる分解反応が、加熱条件により分解速度が早くなることがいえる。一方、PCDDsについては2,3,7,8-T4CDD及びO8CDDが室温条件において分解しているが、ソックスレー条件ではほとんど分解しておらず、加熱により分解速度が早くなるといえる。従ってPCDDsとPCDFsとでは、分解要因が異なる可能性が示唆される。

4 PCDFsの分解について

図6などにおいて1,2,3,7,8,9-H6CDF、1,2,3,4,7,8,9-H7CDF、O8CDFの3物質が特に分解していることについて考察する。

図7に示すように、3物質共通しているのは1,9-位に塩素が置換していることである。このことは1,9-位に塩素が置換していることによる立体障害により、脱塩素化が起こりやすいためと考えられる。O8CDFの脱塩素化は何通りか考えられるが、実際にO8CDFの分解生成物と考えられる1,2,3,4,6,7,8-H7CDFが比較的高い回収率であることから1,9-位の脱塩素化が起こりやすいといえる。

5 ダイオキシン類の分解抑制対策

紫外線によりダイオキシン類が分解するといわれていることから蛍光灯の紫外線領域をカットすることにより、ダイオキシン類の分解が抑制できると考えた。またこれには、実現可能なコストであり、さらに対策を施しても作業環境に影響しないものを選択する必要があることから、以下の対策について検討した。

(1) 褐色ガラスによる分解抑制効果

紫外線領域の光透過率を軽減させるため、図8のような光透過性を示す褐色ガラスを使用した300mLの丸底フラスコを作成し、ソックスレー抽出

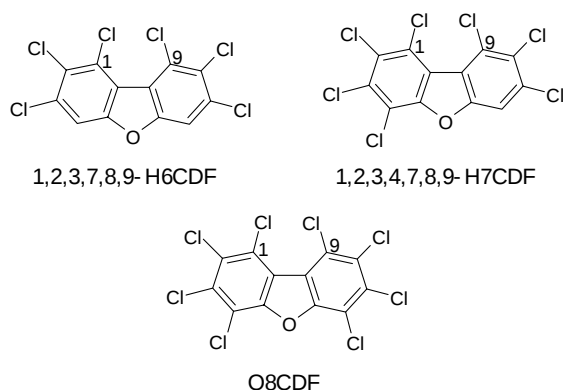


図7 特に分解の起こりやすいPCDFs3物質

条件での分解試験を行った。また対照試験として、Pyrexガラスの丸底フラスコ(以下、透明フラスコ)及びアルミ箔で遮光した丸底フラスコ(以下、遮光フラスコ)を用いて同様の試験を行った。

結果は図9に示すとおり、フラスコを褐色にすることにより分解が大幅に抑制されていることが判る。しかし、前述のとおり室温でもダイオキシン類が分解することが確認されたため、ダイオキシン類の前処理において長時間光に暴露する段階の

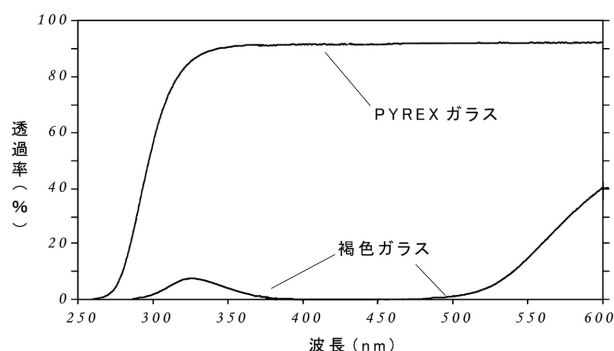


図8 褐色ガラスの光透過性

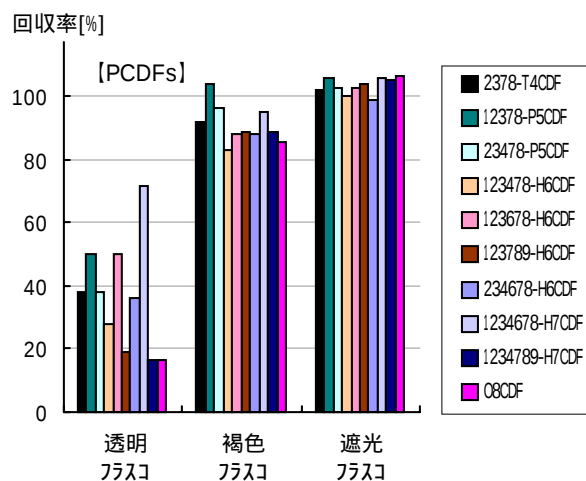
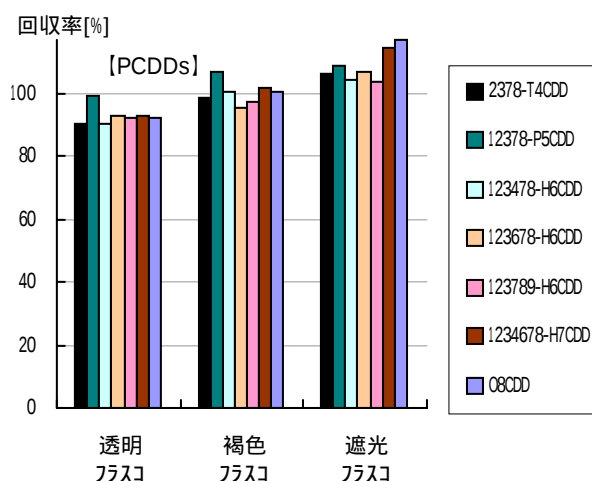


図9 褐色フラスコの分解抑制効果

み、褐色ガラスを用いるか、あるいは遮光する処置を施せば、蛍光灯の光による分解は大幅に抑制されると思われる。

(2) 紫外線吸収膜付蛍光灯による分解抑制効果

蛍光灯から発する光のうち、紫外線領域をカットすることによりダイオキシン類の分解が抑制されるかについて検討を行った。

ここで、蛍光灯の紫外域のみの影響を検討するため、紫外域がカットされ、さらに紫外域をのぞく部分はほぼ同一のスペクトルを持つ蛍光灯を選定した。使用した蛍光灯は、ダイオキシン類の分解が確認された汎用蛍光灯(FHF32EX-N-H：東芝ライテック)に対して、紫外領域をカットした紫外線吸収膜付蛍光灯(FHF32EX-N・P・NU：東芝ライテック)を使用した。これらの明るさを示す全光束はほぼ同程度であり、実際に使用しても違いを感じるものではなかった。

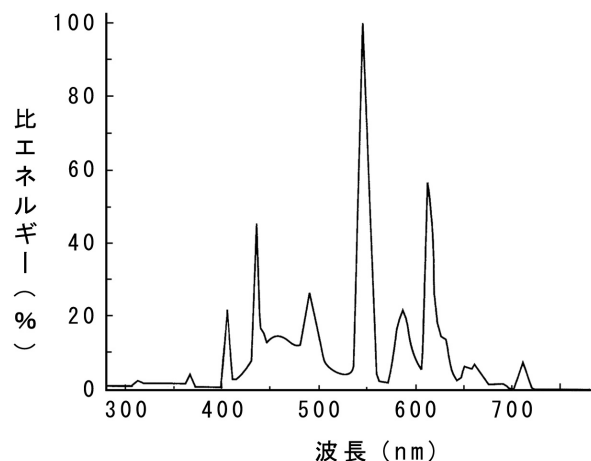


図10 汎用蛍光灯の分光分布図

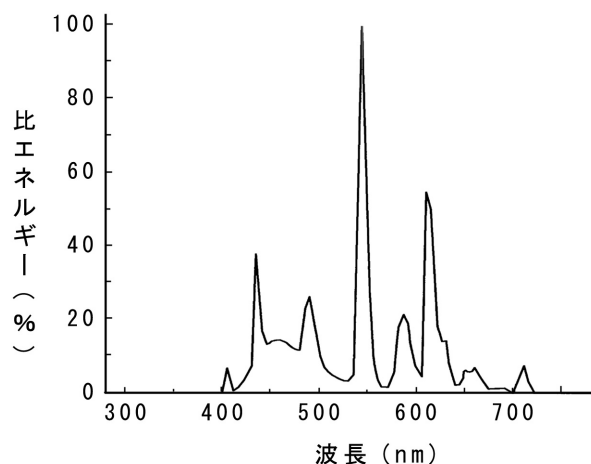


図11 紫外線吸収膜付蛍光灯の分光分布図

これらの蛍光灯の分光分布図は図10、図11に示すとおりである。なお、この分光分布の測定は東芝ライテック株式会社に依頼した。

この紫外線吸収膜付蛍光灯に付け替えた実験室にてソックスレー抽出操作を行った。フラスコはPyrexガラスの300mL透明丸底フラスコ(以下、UVカット蛍光灯 透明フラスコ)を使用した。図12に示すように、蛍光灯の紫外線領域をカットすることにより、ダイオキシン類の分解が抑制されたといえる。

また、紫外線吸収膜付蛍光灯に付け替えた実験室にて、室温条件で10日間放置したときの回収率を図13に示す。この結果においても、ダイオキシン類の分解が抑制されていることが示されており、いずれの結果からもダイオキシン類の分解抑制対策として、紫外線吸収膜付蛍光灯が有効であることがいえる。

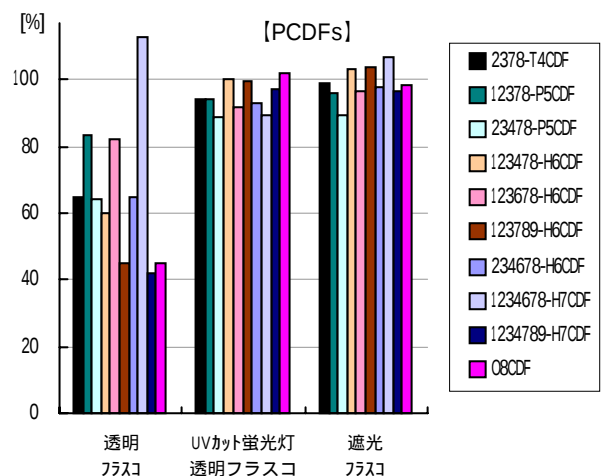
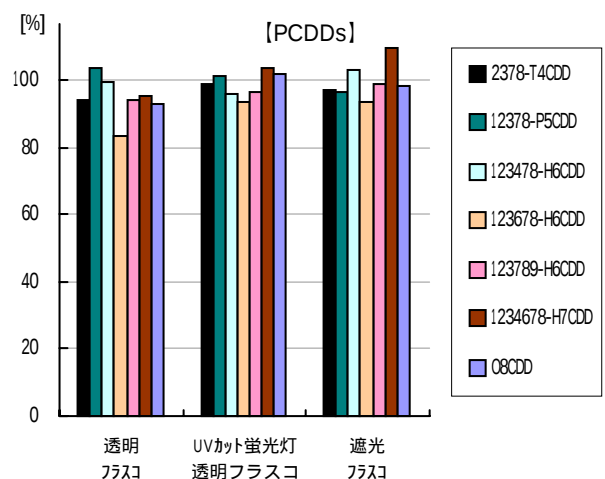


図12 ソックスレー抽出条件における紫外線吸収膜付蛍光灯の分解抑制効果

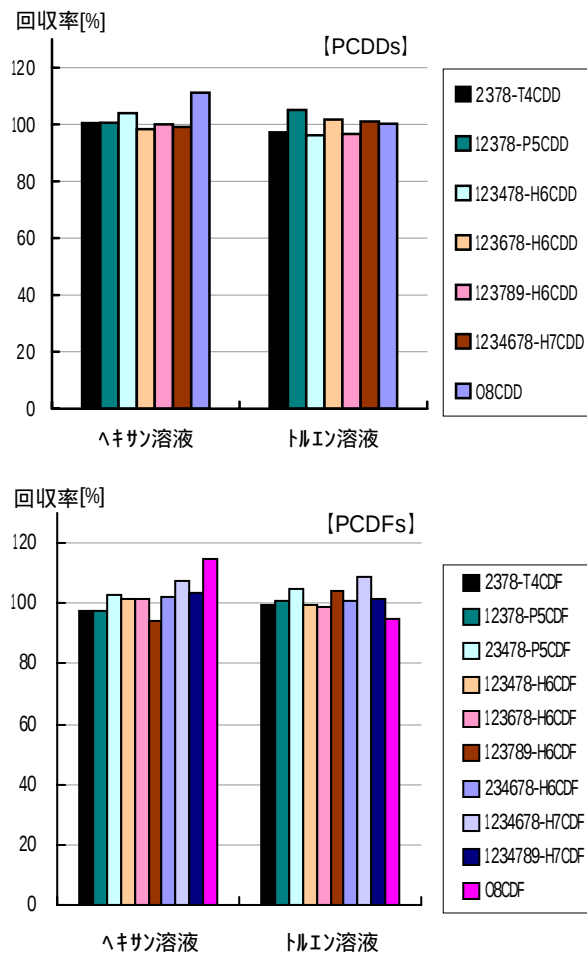


図13 室温条件における紫外線吸収膜付蛍光ランプの分解抑制効果

謝 辞

蛍光ランプの分光分布の測定を快諾していただきました東芝ライテックの関係者各位に感謝いたします。

文 献

- 1) 角脇 怜 他：ソックスレー抽出における2,3,7,8-位塩素置換ダイオキシン類の消失(1)消失に及ぼす抽出時間と溶媒の極性の影響，第10回環境化学討論会講演要旨集，192～193(2001)
- 2) 角脇 怜 他：ソックスレー抽出における2,3,7,8-位塩素置換ダイオキシン類の消失(2)消失のメカニズムの推定，第10回環境化学討論会講演要旨集，194～195(2001)