

真空紫外光による有害物質の分解過程の計測

田籠 義貴^{a)}・十川 喬^{b)}・亀山 晃弘^{c)}・横谷 篤至^{d)}

Measuring of Decomposition Process of Toxic Substances using Vacuum-Ultraviolet Irradiation

Yoshitaka TAGOMORI, Takashi TOGAWA, Akihiro KAMEYAMA, Atsushi YOKOTANI

Abstract

Vacuum-ultraviolet(VUV) radiation has high photon energy so, it has the feature which causes a strong photochemical reaction. Since it has high photon energy, various organic substances can be decomposed by the irradiation of VUV radiation. In this paper, we proposed decomposing toxic substances using vacuum-ultraviolet irradiation. We chose dioxins as a sample toxic substance. Dioxin such as Coplanar polychlorinated biphenyls(PCBs) are very poisonous and difficult to decompose by conventional chemical reactions to decompose. In this paper, Xe₂* lamp was used biphenyl which has a similar structure as PCB as a model substance. By irradiating with Xe₂* lamp, biphenyl was found to be disassembled and it decomposed. The resultants are 2(H₂), 12(C), 14(CH₂), 16(CH₄) and 28(CO), 32(CH₄O) and 44(CO₂) which are substances with less toxicity. In order to discuss a motion of the chlorine contained in PCBs, paradichlorobenzene was also tried to decompose with the Xe₂* lamp. The chlorine was found to disconnect easily and become hydrogen chloride (hydrochloric acid). It is thought that VUV lamp radiation is very effective in weakening the toxicity of dioxins.

Keywords: Vacuum-ultraviolet radiation, Dioxins, Coplanar polychlorinated biphenyls, Resultants, Hydrogen chloride

1. はじめに

ダイオキシン類は発癌性などの毒性が非常に高い物質であり、二つの六員環を主骨格として各結合手に塩素または水素がついた構造を持っている。中でもコプラナー構造を有するポリ塩化ビフェニル (PCB) は絶縁油などに利用されるために量産されていたが、1968年に起きたカネミ油症事件に代表される中毒事件で極めて強い毒性が指摘され製造が中止された。しかし、他の化学物質、酸、アルカリと反応しにくく、熱分解には700℃以上の高温が必要のために処理が難しく、未だに廃棄作業が難行している。ただし、太陽光の紫外線でわずかに分解されることもわかっており、本研究ではそこに着目し、光子エネルギーが高く光化学反応を強く誘起できる真空紫外光を用いてダイオキシン類の毒性の低下・無害化とその効率を調べることを目的とした。

2. ダイオキシン類の構造

ダイオキシン類の構造式を図1に示す。ダイオキシン類はポリ塩化ジベンゾパラジオキシン、ポリ塩化ジベンゾフラン、コプラナーポリ塩化ビフェニルの総称であり、塩素で置換された2つのベンゼン環という共通の構造を持つ。塩素原子の置換した位置および数により異性体が存在し、それぞれ毒性の強さが異なり、塩素が多いほど

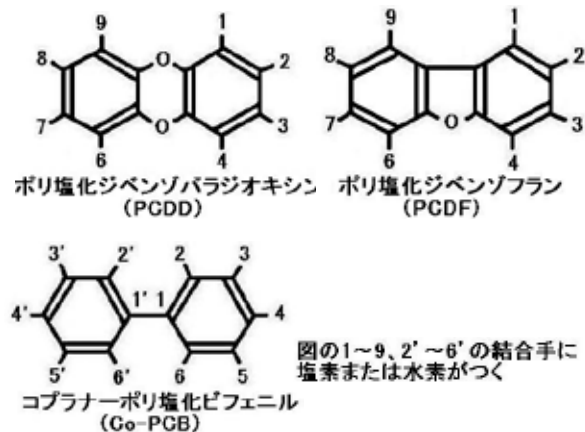


図1 ダイオキシン類の構造式。

a)電気電子工学専攻大学院生

b)電気電子工学科学部生

c)電気電子工学科兼電子物理工学科助教

d)電気電子工学科兼電子物理工学科教授

毒性が強い傾向がある。ダイオキシン類の中でもポリ塩化ジベンゾパラジオキシンの 2,3,7,8 位が塩素で置換された異性体 2,3,7,8-四塩化パラジオキシン (2,3,7,8-TCDD) が最も毒性が強い。ポリ塩化ジベンゾフランの場合は 2,3,7,8 位が塩素で置換された異性体 2,3,7,8-四塩化ジベンゾフラン (2,3,7,8-TCDF) が最も毒性が強く、コプラナーポリ塩化ビフェニルの場合は 3,3',4,4',5 位が塩素で置換された異性体 3,3',4,4',5-五塩化ビフェニル(3,3',4,4',5-PCB)が最も毒性が強い。本研究では、絶縁油など電気機器に多用された PCB に代表されるコプラナーポリ塩化ビフェニルに着目した。

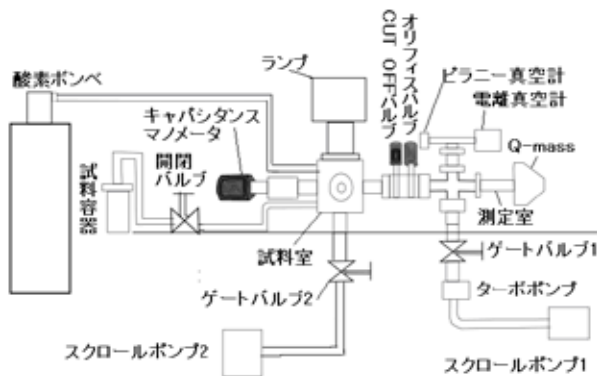
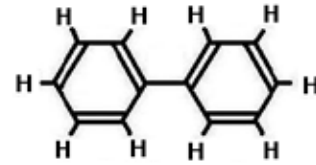


図2 実験装置系統図.

3. 実験装置および方法

実験装置を図2に示す。光源には波長 172 nm の Xe_2^* ランプを使用し、測定装置には四重極型質量分析器(Q-mass)を使用した。光源の真下の位置に試料室があり、試料室、測定室の内容積は排気効率を高めるために、それぞれ約 1000 cm^3 、約 125 cm^3 とした。まず、測定室と試料室のそれぞれの各部屋につながるスクロールポンプを作動させてゲートバルブ 1、2 を開けることで装置全体を 1 Pa 以下まで真空引きを行った。次にゲートバルブ 2 を閉じ、オリフィス(0.1 mm ϕ)、CUT OFF バルブの順に開け、ターボ分子ポンプを用いて装置全体を 3.0×10^{-4} Pa 以下に真空引きした。その後、オリフィスバルブ・CUT OFF バルブを閉じ、試料室側のゲートバルブ 2 を開けて試料室内の真空引きを行った。この時の測定室内の圧力は 5.0×10^{-5} Pa、試料室内の圧力は 0.13 Pa 未満であった。CUT OFF バルブを開け、測定室圧力を 1.0×10^{-3} Pa 以下に保ちながらオリフィスバルブを通じて差動排気を行った。ダイオキシン類は毒性が高いので、本研究ではダイオキシン類の一種であるコプラナーポリ塩化ビフェニルと同じコプラナー構造をもつが、塩素を含まないことで毒性の低いビフェニルを用いて実験を行った。ビフェニルの構造式を図3に示す。試料のビフェニルを、試料容器から試料室に 12 Pa の圧力で導入した。 Xe_2^* ランプ照射を行い、Q-mass スペクトルの時間変化を計測した。また、塩素の挙動を調べるには、試料に p-ジクロロベンゼンを使用した別実験を行った。



ビフェニル($\text{C}_{12}\text{H}_{10}$)

図3 ビフェニルの構造式.

4. 実験結果及び考察

4.1 ビフェニルの分解過程の計測

実験装置は試料室に導入された試料を、オリフィスバルブの穴を通すことでわずかずつ測定室に真空ポンプで送り、それを四重極質量分析計で測定するようにできている。このため、試料室内の試料はランプによって分解されなくても真空ポンプに引かれて減少していく。ランプのみの影響を知るために、真空ポンプの影響で試料が減少した分を計算で補正した。ランプ未照射時の傾きからポンプによる減少量を算出し、実測値に以下の手順で上乘せした。各時刻の測定データを、ポンプのみの影響で減少するとした計算値で割り、ランプ照射直前の測定値にかけることで各時刻における真空ポンプの影響のない各質量数の存在量を求めた。補正後の結果を図4に示す。横軸に時間、縦軸に補正後のイオン電流値をとった。横軸はランプ照射開始時刻を 0 分とした。横軸が負のところは未照射時を表すが、このすべての質量数のカーブがほぼ水平になっており補正が上手くいったことが分かる。ビフェニルの質量数は 154 amu であり、これが Xe_2^* ランプ照射により減少し、分解されたことが分かった。それに伴っていくつかの分解生成物が増加することも分かった。 Xe_2^* ランプ照射によるビフェニルの分解で増加したものは、それぞれ $2(\text{H}_2)$ 、 $12(\text{C})$ 、 $14(\text{CH}_2)$ 、 $16(\text{CH}_4)$ 、 $28(\text{CO})$ 、 $44(\text{CO}_2)$ であった。また、質量数 32 amu のピークが他と少し異なった動きをしており、ランプ照

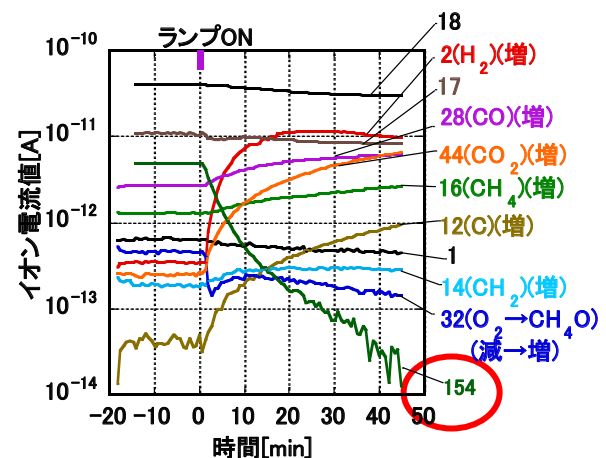


図4 ビフェニルの Xe_2^* ランプ照射時の主ピーク.

(質量数 154 amu) とその他のピークの時間変化

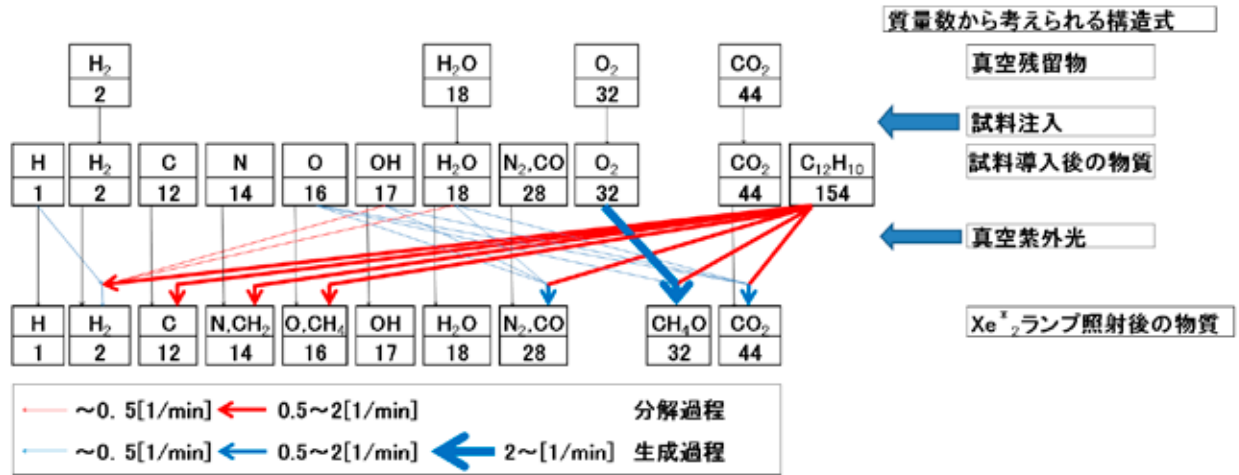


図5 ビフェニルの分解・生成のフローチャート。

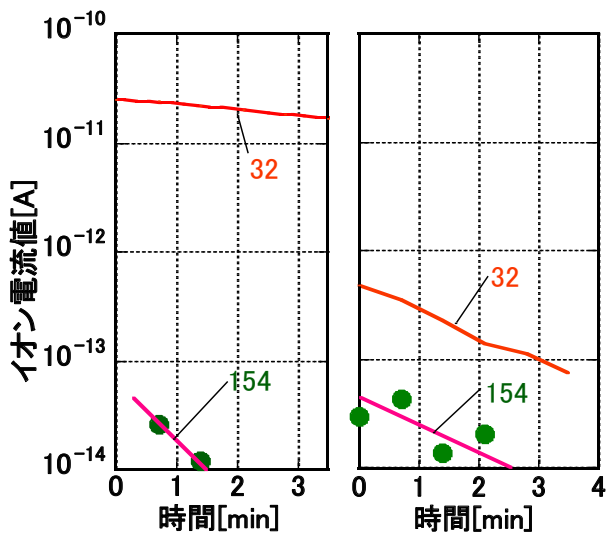


図6 異なる酸素存在量におけるビフェニル分解実験。

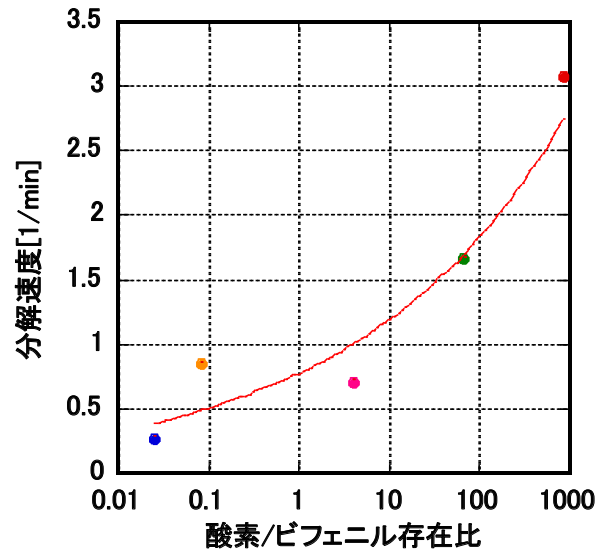


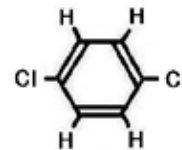
図7 酸素とビフェニル存在比に対する分解速度の関係。

射直後に一旦減り、2分以降に再び増加する傾向があった。32 amu の増減にともなった他の分解・生成物の挙動から最初に O₂ が減少し、その後 CH₄O が増えたものであると判断できた。154 amu に代表されるイオン電流値の傾から分解速度、その他のピークから生成速度を求めた。

分解速度、生成速度を図5のフローチャートにまとめた。質量数が小さいものから大きいものになる場合を生成過程とした。赤の矢印が分解過程、青の矢印が生成過程を示す。分解・生成速度が遅い場合では矢印を細く、速い場合では矢印を太く、中ぐらいの場合では矢印を中間の太さで示した。32 amu の O₂ はすみやかになくなるので、ビフェニルの分解に関与している可能性があると考えた。そこで次に、ビフェニル分解における酸素の影響を調べた。

4.2 酸素の影響

異なる酸素存在量で分解実験を行った。結果を図6に示す。左側の図は酸素存在量が多い場合、右側の図は酸素存



p-ジクロロベンゼン(C₆H₄Cl₂)

質量数 146、148、150 amu

図8 p-ジクロロベンゼンの構造式と分子式。

在量が少ない場合の Xe⁺ランプ照射によるビフェニルの分解実験である。図中の直線はビフェニルの分解速度を求めるために最小自乗法で導き出したものである。酸素存在量に対して分解速度を求めた結果を図7に示す。縦軸は分解速度であり、横軸は酸素とビフェニルの存在比である。このグラフより酸素存在量が多いほどビフェニルの分解速度が速いことが分かった。酸素を用いればダイオキシン類も効率のよい分解が行える可能性があると考えられる。

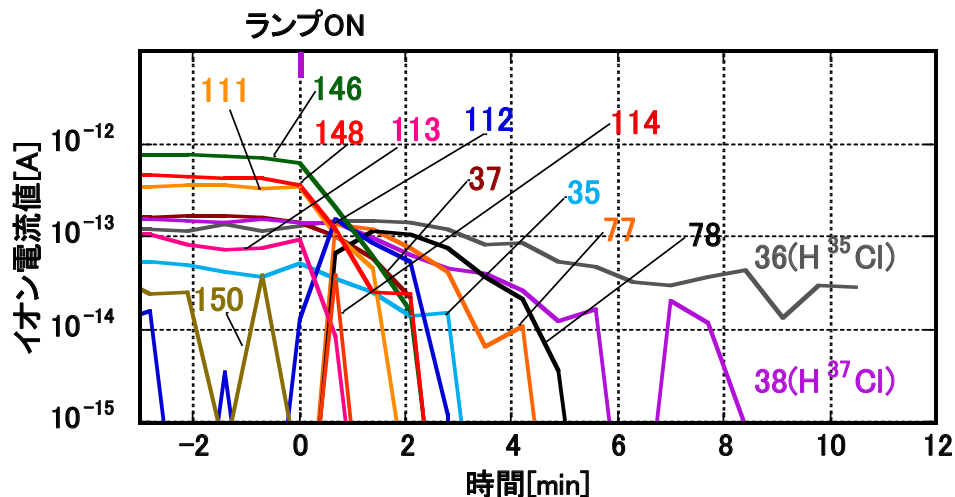


図9 Xe₂*ランプ照射時の塩素の挙動.

4.3 塩素の挙動

最後にビフェニルで分からない塩素の挙動について調べた結果を示す。サンプルに用いた p-ジクロロベンゼンの分子式を図 8 に示す。塩素には自然同位体存在比として ³⁵Cl と ³⁷Cl が 75.8:24.2 の比で存在することが分かっている。これを用いると例えば p-ジクロロベンゼンには C₆H₄³⁵Cl₂、C₆H₄³⁵Cl³⁷Cl、C₆H₄³⁷Cl₂ の 3 種類の同位体が 10:6:1 で存在することになり、このような比率に着目することで比較的容易に塩素由来のピークを同定することができる。図 9 に p-ジクロロベンゼンに Xe₂*ランプを照射したときのマススペクトルの時間変化を示す。146、148、150 amu が Xe₂*ランプ照射により減少し、塩素原子がベンゼン環から脱離したことが分かる。36、38 amu のピークが最終的に残り、脱離した塩素原子は塩化水素(塩酸)になったと考えられる。また、77(C₆H₅)、78(C₆H₆)などのベンゼン由来の物質もできるが、すみやかに分解されてなくなることも確認できた。よって、コプラナー構造をもつポリ塩化ビフェニルなどを分解したときも、二酸化炭素や塩化水素(塩酸)など害の少ない物質に分解できると考えられる。

5. 結論

Xe₂*ランプを照射することで、ビフェニル(C₁₂H₁₀)は分解され、2(H₂)、12(C)、14(CH₂)、16(CH₄)、28(CO)、32(CH₄O)、44(CO₂)に変化すると考えられる。ダイオキシン類のコプラナー構造は Xe₂*ランプ照射で危険度の少ない物質に分解できると考えられる。効率のよいビフェニルの分解には、酸素が消費される。酸素がなくてもビフェニルは分解されるが、酸素が多いほど分解速度は速くなる。ポリ塩化ビフェニルなどのダイオキシン中の Cl は容易に脱離され、害の少ない塩化水素(塩酸)になると考えられる。

よって、Xe₂*ランプ照射はダイオキシン類の毒性を弱めるのに有効であり、酸素を多くすることで分解の効率化を図れると考えられる。

今後の課題については、同様の分解実験を行い、波長による違いを調べることや、コプラナー構造以外のジベンゾパラジオキシンなどの構造をもつ化合物の分解実験も重要であると思われる。

参考文献

- 『化学』編集部編：環境ホルモン&ダイオキシン，化学同人株式会社，1999.
- 安藤 亘：有機化合物事典，朝倉書店，1987.
- 和佐本 真：難気化材料を用いた真空紫外光による薄膜の作製，宮崎大学工学部卒業論文，2006.
- ウシオ電機技術製品情報：http://www.ushio.co.jp/products/tech/le/le27/27_04111.htm.
- J.R. Chapman：有機質量分析法，丸善株式会社，1995.
- 伯東 科学機器 取扱製品紹介：http://www.g5-hakuto.jp/mass/index_qms.html.
- 大村 孝幸，山口 晴久：質量分析計の検出器—二次電子増倍管，J. Vac. Soc. Jpn. (真空) Vol. 50, No. 4, pp34-39, 2007.
- 和佐本 真：真空紫外光を用いた新しい分析技術の開発，宮崎大学大学院工学研究科修士論文，2008.
- 中南 元，上杉 ちず子，三島 圭子：もっと減らせる！ダイオキシン，神戸学生青年センター出版部，2000.
- 環境省 水・大気環境局 総務課ダイオキシン対策室編：関係省庁共通パンフレット ダイオキシン類，2009.
- Edmond DE HOFFMANN, Jean CHARETE, Vincent STROOBANT：Mass Spectrometry Principles and Applications, Jhon Wiley&Sons, 1996.
- 丁野 博史：ダイオキシン類の無害化を目指した真空紫外光によるビフェニルの分解過程の計測，宮崎大学工学部卒業論文，2010.
- 佐山 将平：真空紫外光によるダイオキシン類似物質の分解過程の観察，宮崎大学工学部卒業論文，2011.