

## ポリクロルビフェニール分散水溶液に 対する紫外線照射の影響について\*

萩原 滋子

### Effect of Ultraviolet-rays Irradiation on the Polychlorinated Biphenyl in Water

SHIGEKO HAGIWARA

The photodecomposition of polychlorinated biphenyl (PCB) in water was studied. PCB dispersed in aqueous solution was decomposed with UV-light irradiation, in specially with the irradiation of short wavelength region UV-light.

Kanechlor-300 (KC-300) dispersed in aqueous solution at a concentration of 50 ppm was decomposed about 70% for 60 min. with the UV-light irradiation by low-pressure mercury lamp (10W), and dechlorination of its solute was about 23%.

The decreasing rate of PCB at the initial stage in irradiation was obeyed to first order reaction for the dependence of time (Fig. 5).

The [4, 4'] chlorinated biphenyl were scarcely photolyzed with UV-light irradiation.

#### I 緒 論

近年、科学技術の進歩に伴って製造される数多くの特殊化学物質は、各種産業や人口集中都市の排水中に混在して、通常の下水处理では除去しがたい微量の特殊成分を、公共用水域に混入・放出している。そして、これらが、従来には予測し得なかった毒性の発現をはじめとする種々のトラブルを生活環境の中に惹き起こし、次々と大きな社会問題を提起している。これにつれて、公共用水のこれら特殊成分を除去する種々の適切な三次または高度の水処理法が必要となり、各方面からの基礎的および実用化の研究が要求され、促進されている。

一方、光照射が種々の物質に多くの化学変化をもたらすのに有効な作用をもつことはよく知られており、廃棄物処理においても、光照射が、分解困難なポリマーなど一部の物質の分解に対する有力な手段として、また、水の浄化法における凝集沈澱の効果促進に利用<sup>1)</sup>するなどの研究がなされ報告されている。

水処理への光の利用は、古くは、消毒法として研究

されている<sup>2)</sup>が、多様に複雑化された特殊成分が排水中に混入する現在、高度処理の分野における光の利用は、有効な一つの手段であると考えられる。

筆者は前報<sup>3)</sup>で、水質汚染物質の光分解に対する基礎的研究の一つとして、化学的および微生物学的のいずれにも極めて安定であり、かつ、除去困難な家庭洗剤の主成分であるアルキルベンゼンスルホン酸塩を取り上げ、稀薄水溶液において光照射された場合、紫外線が分解に有効であることを認め報告した。

今回は、これに引き続き、水分散系におけるポリクロルビフェニール（以下PCBと略記する）の紫外線照射下での挙動について、紫外部吸収スペクトル、ガスクロマトグラム、脱塩素量などの測定をもとに検討を試みた。

環境化学の立場からのPCBは有害物質として既に全面的に、その製造および使用、廃棄に対する厳重な制限が課せられている。そして、これに伴って分解処理法についての研究が、既に、放射線<sup>4)5)</sup>、紫外線<sup>4)6)</sup>、太陽光<sup>7)</sup>による照射分解をはじめとして、焼却処理法、水熱分解法、その他幾つかの方法が試みられ<sup>8)</sup>、報告

\* 1975年4月 日本化学会第32春季年会発表

された。

放射線および光による照射分解については、排気されたアルカリ性の2-プロパノールなどの $\alpha$ 位に水素をもつアルコール溶媒中で、脱塩素分解反応が連続的に効率よく進行することが知られ、反応機構を含めて詳細な検討がなされている。

本報告は、生活環境中の汚染物質として存在する生活環境的低濃度レベルの水分散系PCBを対象とした、光照射下での分解挙動を検討した結果である。光化学的变化は、主波長 254nm の低圧水銀灯の照射により、脱塩素分解を連鎖的に促進し、酸化分解作用を有効に導くことを知った。

なお、水中に存在するPCBの分解については、放射線照射による研究がみられ、酸化物に分解され、10~100ppb の分散水溶液のカネクロール-300 (以下KC-300 と略記する) は 10 Mrad の $\gamma$ 線によって、その95%を消失すると報告されている<sup>9)</sup>。

## I 実験方法

### 1) 試 薬

試料 PCB には、2,4'-ジクロロビフェニール、4,4'-ジクロロビフェニール、2,2',3,3'-テトラクロロビフェニール、KC-300 の市販単一標準試薬および市販特級ビフェニールを使用し、これらの1wt %メタノール溶液を原液とし、この適量を蒸留水中に均一となるよう留意して分散し、各種濃度の試料分散水溶液の調整を行なった。

この他、抽出に用いる n-ヘキサンなど、実験に供する溶媒、試薬は総て市販特級品を用いた。

### 2) 紫外線照射装置

照射実験には前報<sup>3)</sup>と同様の理工社製 UVL 型光学実験装置を用い、光源には、低圧水銀灯 (主波長 254 nm) の出力 10W のもの、および高圧水銀灯 (主波長 365nm) の出力100Wのものを使用した。

### 3) 照射操作

低圧水銀灯照射の場合は、直径 17mmの透明石英硝子試験管を反応器として、試料分散水溶液の 10ml を入れ、光源の中心より 30mmの距離に反応器の中心が来るように固定し、室温で照射を行なった。なお、温度上昇を防ぐために空冷を行なった。

高圧水銀灯照射の場合は、試料分散水溶液の 40 ml を幅 11mm のパイレックス硝子製ドーナツ型反応器に入れ、光源の中心より 25mm の距離で照射を行なった。この場合は光源ランプと反応器の間に水を還流させ、温度上昇を防いだ。

試料に照射された紫外線強度 ( $\epsilon$ ) は、低圧水銀灯：

2.250 erg/cm<sup>2</sup> · min, 高圧水銀灯：0.0585 erg/cm<sup>2</sup> · min であった。

### 4) 分析および測定

光照射によるPCBの変化は、照射前後の各試料分散水溶液について、それぞれ n-ヘキサン抽出により溶質の回収を行ない、ECD検出器付島津 3 AE 型ガスクロマトグラフ分析計 (カラム：U字形ガラス、2 % OV-1/Chromosorb W 60~80メッシュ、2m × 4mm $\phi$ 、温度：193 $^{\circ}$ c、キャリアーガス：N<sub>2</sub> 50ml/min) を用いて、定性および定量的検討を試みた。なお、この際のガスクロマトグラムによる PCB 分析の解析は鶴川らによって詳細に検討された報告<sup>10)</sup>に従った。すなわち KC-300, 400, 500 およびその等量混合物のピーク・パターンによる成分組織の確認を行ない、それぞれの文献と同一パターンであることをたしかめ、各分離ピークに共通同一番号を付し、各ピークの主成分の塩素原子数を対応推定した。そして、塩素数によって生ずる感度補正を行ない、ピーク高さの総和の数値化により濃度を求めた。この方法による照射前後の濃度比を見掛けの分解率とした。

同時にまた、日立139型分光光度計による紫外部吸収スペクトルの検討も併せ行なった。

分解生成物については、脱離塩素を上記の n-ヘキサン抽出処理後の水層部を用い、チオシアン酸水銀法による波長 460nm の比色定量<sup>11)</sup> で求めた。その他、酸性物質の成否は、試料のジアゾメタンによるメチル<sup>12)</sup> 化を行ない、ガスクロマトグラム上での変化の有無を調べると同時に、4-アミノアンチピリン法や Gibbs 法を用いて、フェノール性水酸基の分光光度計による比色分析<sup>13)</sup>を試みた。

## II 結果および考察

### 1) 紫外線吸収スペクトルの変化

ビフェニール誘導体に対する紫外線吸収スペクトルの置換基効果は一般に深色的であり、p-, m-位異性体の K 吸収帯はビフェニールのそれとよく類似し、o-位の場合は立体障害により大きな異りを示すことが知られている。PCB においては、ビフェニールの 2,2',6,6' の位置に 2 個以上の塩素置換基が存在する時の、K吸収極大  $\lambda_{max}$  は特定値を示さず、吸収強度  $\epsilon$  を弱め、1 個の場合は 250nm 附近に、また、1 個も存在しないときには 260nm 附近に極大値を持ち、log  $\epsilon$  はいずれも 4.3 附近であると報告されている<sup>16)</sup>。

ビフェニールと [2,4'], [4,4'], [2,2',3,3'] の各クロロビフェニールおよび異性体の混合物である KC-300 の各 10ppm 分散水溶液に、低圧水銀灯によ

る紫外線を30分照射し、溶質の紫外線吸収スペクトル変化を未照射のものとの比較して、Fig.1の(I)(II)に示した。未照射の各溶質は上記のスペクトル吸収を

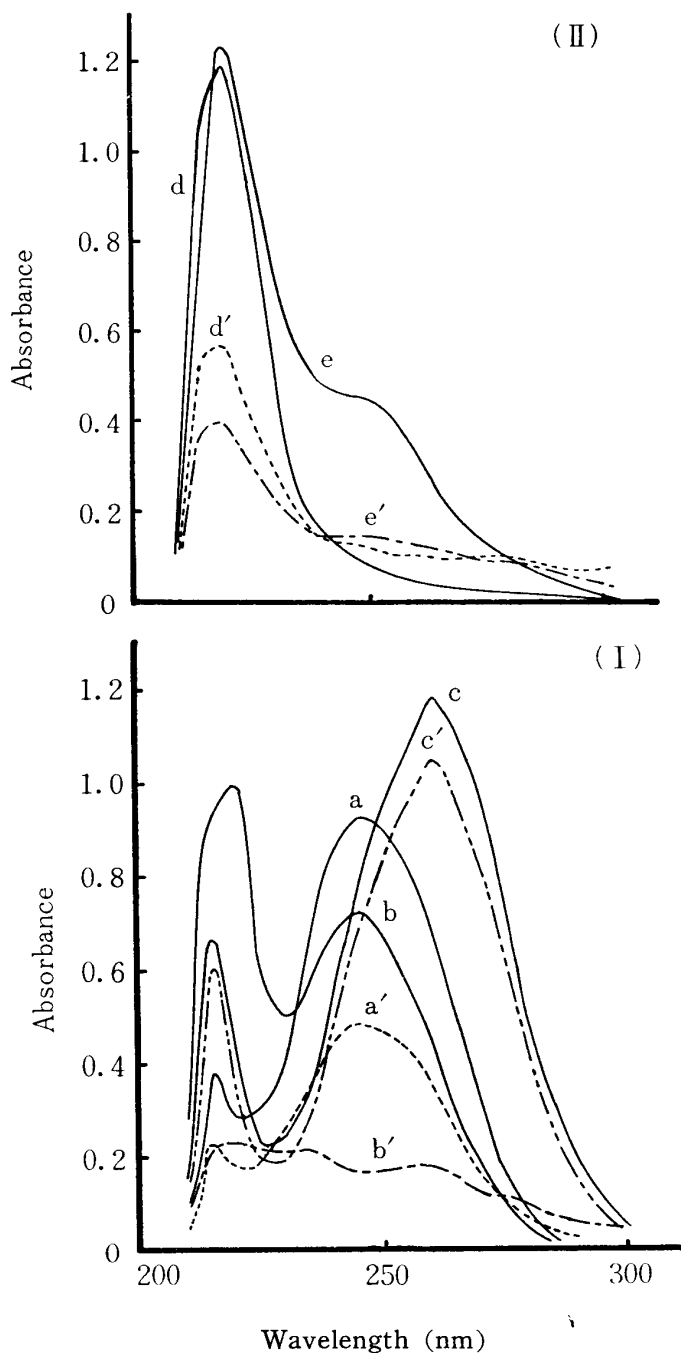


Fig. 1 Changes in UV spectra of PCB dispersed in aqueous solutions by photoirradiation (low-pressure mercury lamp). Irradiated time : 30 min, Sample conc. : 10 ppm, a: biphenyl, b: 2,4'-dichlorobiphenyl, c: 4,4'-dichlorobiphenyl, d: 2,2',3,3'-tetrachlorobiphenyl, e: KC-300. Solid line : non irradiated solution, Broken line: photoirradiation solution.

満足している。従って、2,2',3,3'-テトラクロロビフェニールについては、K吸収帯による照射変化の検討は行ない得ないが、ビフェニールをはじめ、その他の溶質については、いずれもE, K両吸収帯の消失傾向が認められ、光によって影響を受けることが予測される。ここで、ビフェニールの変化率は約50%, 2,4'-ジクロロビフェニールでは $\lambda_{max}$ の消失と共に吸収波長の移動が観察される。一方、*p*-位の4,4'-ジクロロビフェニールの変化は $\lambda_{max}$ の10%程度の消失で非常に小さく、このものゝ光に対する抵抗性の強いことを示し、塩素置換基の位置による光分解の難易性が存在することを示唆している。また、異性体の混合物であるKC-300に関しても、両吸収帯の消失および明瞭ではないが、吸収波長の移動が認められた。しかし、全般的にいずれの試料も紫外線吸収スペクトルがE, K吸収帯は共に、照射により平行して消失傾向を示す。従って、E吸収帯のみを示す2,2',3,3'-テトラクロロビフェニールも他の溶質と同様、光の影響を受けているものと推察出来る。

2) ガスクロマトグラムの変化

次に、PCBの光分解について、ガスクロマトグラムによる分離ピーク・パターンの変動を調べた。

まず、溶媒にアルカリ性アルコールを用いた場合と

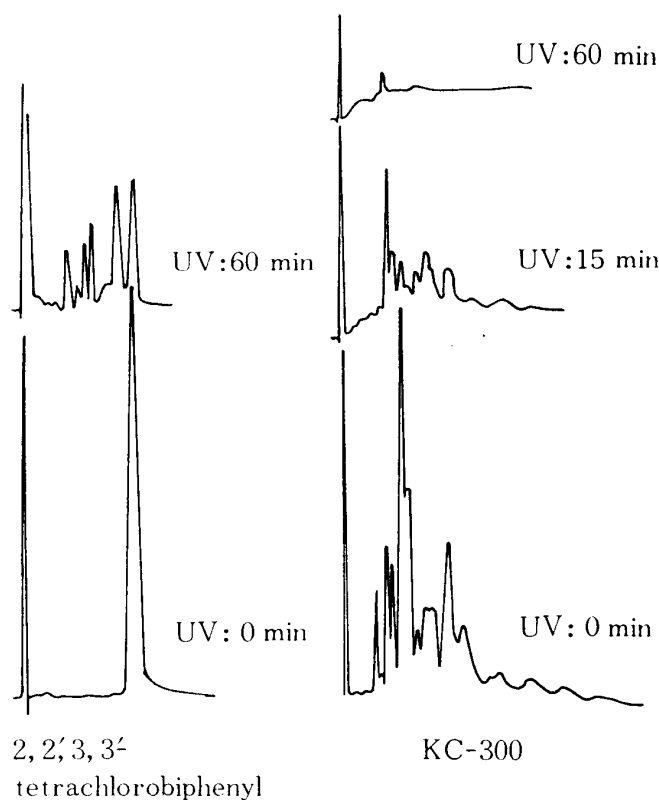


Fig. 2 Changes in GLC of PCB in 0.01N-KOH methanol solutions by photoirradiation (low-pressure mercury lamp). Sample conc.: 100 ppm

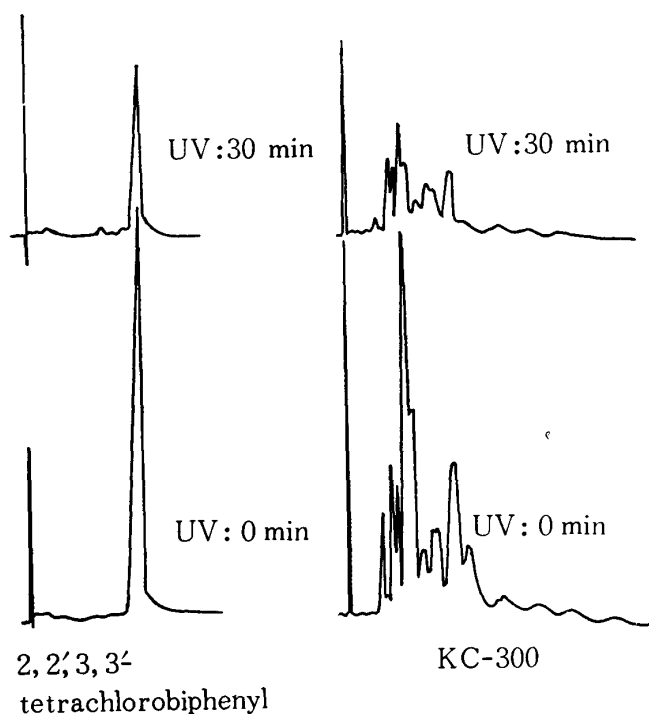


Fig. 3 Changes in GLC of PCB dispersed in aqueous solutions by photoirradiation (low-pressure mercury lamp).  
Sample conc.: 10 ppm

水を用いた分散系での各分解状態を比較した。

アルコール溶媒中では、紫外線照射によって励起されたPCB分子は塩素原子を解離して、2種類のラジカルを生じ、これがアルコールラジカルをつくる。この際、溶液がアルカリ性であれば、反応は連鎖的に進められ、PCBの脱塩素化を置換塩素の多いものから順次少ないものへと移動させながら塩素原子を放出して、ビフェニールに至ることが知られている<sup>8) 6)</sup>。Fig. 2は0.01N-KOHのメタノール溶媒中における2,2',3,3'-テトラクロロビフェニールおよびKC-300の各照射試料のガスクロマトグラフィーによる変化を示したものである。これに対し、Fig. 3に示した水分散系(10ppm)における照射では、2, 3のピーク成分に消失速度の差がみられるものゝ、全般的に照射前後のピーク・パターンの変動は小さく、量的には照射時間に伴って各ピーク高さがほぼ均等に減少傾向を示している。これは上述の塩素数を順次減しながら、中間生成物として、より塩素数の少ないPCBを経て、脱塩素分解を展開するアルコール溶媒中での光分解とは異なった分解であることを示唆している。

Fig. 4は、各種PCBの初濃度50ppm分散水溶液に低圧水銀灯による照射を行なった場合の照射前後の濃度比を上記のガスクロマトグラムから求め、分解率と照射時間との関係で示したものである。これによると

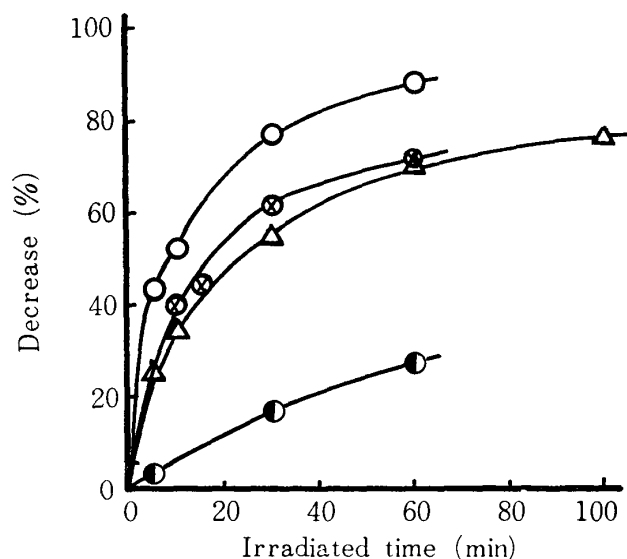


Fig. 4 Decreases of PCB dispersed in aqueous solutions by photoirradiation (low-pressure mercury lamp).  
Sample conc.: 50 ppm  
—○— 2,4'-dichlorobiphenyl  
—●— 4,4'-dichlorobiphenyl  
—⊗— 2,2',3,3'-tetrachlorobiphenyl  
—△— KC-300

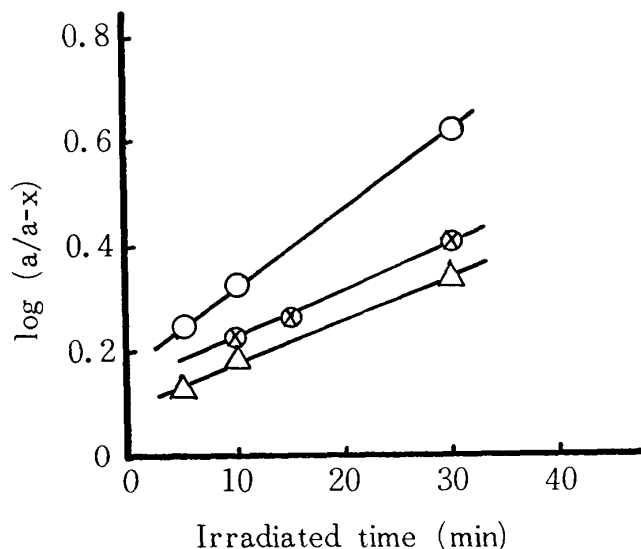


Fig. 5 Reproduction of Fig. 4 with use of the reaction of first order on irradiated time.  
a: Initial conc. of PCB (m mol/l)  
x: PCB eliminated at time t (min)

照射60分で2,4'-ジクロロビフェニールは88%、2,2',3,3'-テトラクロロビフェニールおよびKC-300はそれぞれ70%前後の分解率を示し、4,4'-ジクロロビフェニールのそれは27%と極めて低い。これは、先に述べた紫外線吸収スペクトル変化にみられたと同様、p位のクロロビフェニールの抵抗性の強いことと一致する。

そして、この他の試料においても、光照射によって受けるガスクロマトグラフィーによる測定値を一応PCBの光分解量として用い、これらの実測値をもとに光分解の時間依存による反応次数を求めた結果、照射初期

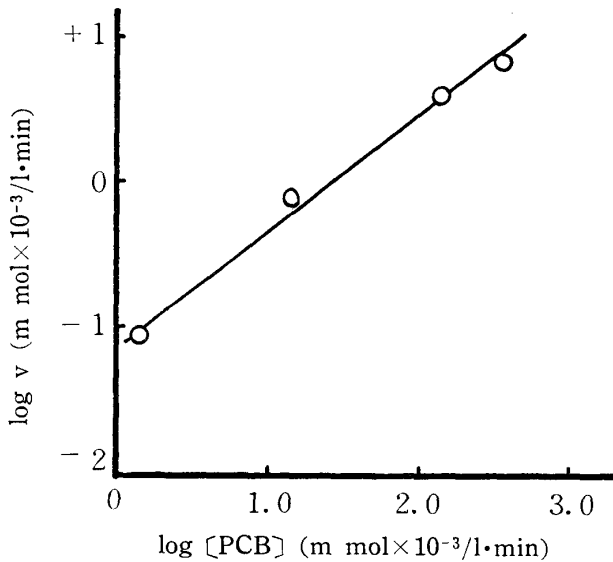


Fig. 6 Effect of initial PCB concentration on the rate of decrease of PCB dispersed in aqueous solution with low-pressure mercury lamp.  
PCB: 2, 2', 3, 3'-tetrachlorobiphenyl

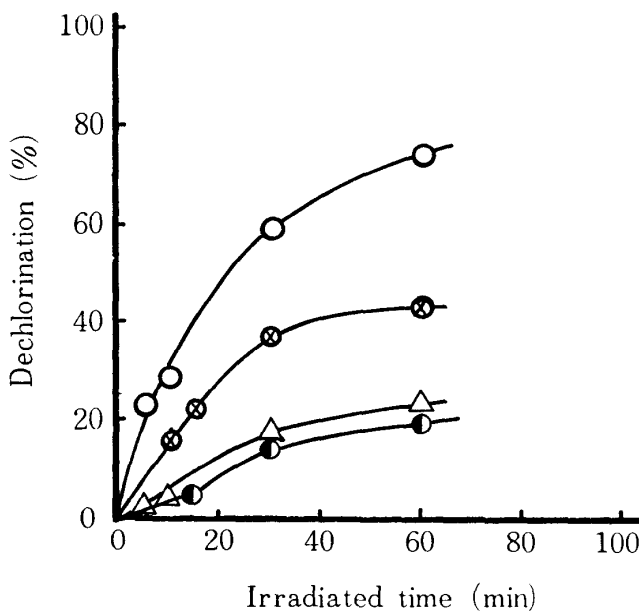


Fig. 7 Dechlorination of PCB dispersed in aqueous by photoirradiation with low-pressure mercury lamp.  
Sample conc.: 50 ppm  
—○— 2, 4'-dichlorobiphenyl  
—●— 4, 4'-dichlorobiphenyl  
—⊗— 2, 2', 3, 3'-tetrachlorobiphenyl  
—△— KC-300

の段階で一次式に従い (Fig. 5), 速度定数  $k$  ( $\text{min}^{-1}$ ) は [2, 4'] : 0.0336, [2, 2', 3, 3'] : 0.0200, KC-300 : 0.0188を得た。

Fig. 6は、初濃度と分解速度との関係について2, 2', 3, 3'-テトラクロロビフェニールを用いた場合の結果を示したものである。分解の濃度依存は0.7次の近似値を得た。

### 3) 脱塩素量

上記の各照射処理試料中に光分解生成物として検出される塩素イオンの生成量から脱塩素化率を算出し、照射時間との関係を Fig. 7 に示す。脱離塩素は時間に依存して増加し、未照射試料の含有塩素量に対する脱塩素化率は先のガスクロマトグラフィーで求めた分解率に準じた結果を示した。

そこで分散系をアルカリ性にした場合の効果を調べた。Fig. 8は0.01N-KOH水溶液を溶媒とした時のKC-300 (50 ppm)の結果である。分解作用は促進され、脱離塩素量の増加およびガスクロマトグラフィー

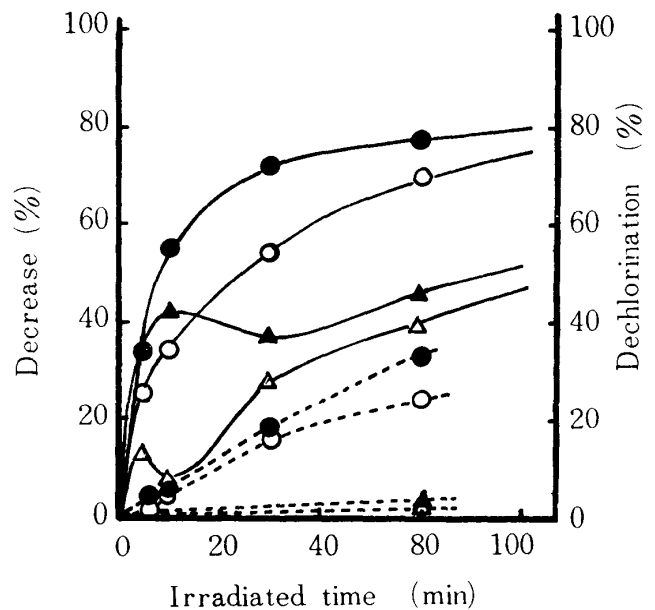


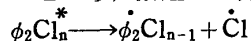
Fig. 8 Photodecomposition of KC-300 dispersed in alkali aqueous solutions by low- and high-pressure mercury lamp.  
Sample conc.: 50 ppm  
—○— Decrease of KC-300 aqueous solution by irradiation with low-pressure mercury lamp.  
—●— Irradiation in 0.01N-KOH aqueous solution.)  
—△— Decrease of KC-300 aqueous solution by irradiation with high-pressure mercury lamp.  
—▲— Irradiation in 0.01N-KOH aqueous solution.)  
..... Dechlorination of KC-300.

による分解率の結果も共に高進を示した。

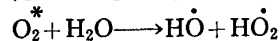
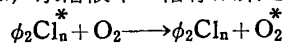
#### 4) 分解生成物

照射によって生じた脱離塩素の他の生成物として、FID-ガスクロマトグラフによるビフェニールの確認を試みたが検出されなかった。また、照射処理後の試料に、中間生成物の存在が予測される紫外線吸収スペクトルの深色移動が僅かにみられることから、各試料のジアゾメタンによるメチル化を行ない、ガスクロマトグラム上に現われる変化の有無を調べ、酸性物質、フェノール性物質の成否の検討を行ったが、ピーク・パターンおよび量的変化は共に認め得なかった。しかし、4-アミノアンチピリン法および Gibbs 法によるフェノール性水酸基のインドフェノール化合物反応を試みた結果、いずれの分析法においても照射後の試料は陽性を示し、この呈色物質は試料の照射処理時間に伴って一たん増加した後、次第に消失に向うことが認められた。

以上の結果から、水分散系PCBの紫外線照射下の挙動は、PCBが 300nm 以下の短波長領域に強い吸収帯を持つことから、励起PCB分子が塩素を放出するか、



または、水溶液中の溶存酸素との反応



などの開始反応に関与していると考えられる。更に、水溶液中に HClO の存在を仮定するならば、このもの、光分解によって生ずる発生期の酸素なども含めて、PCB は光酸化物に分解するものと考えられる。

このことは分解生成物中にビフェニールを検出しなかったこと、4-アミノアンチピリン法および Gibbs 法によるフェノール性水酸基の定性で一過的に陽性を示したことなどからも示唆されると考える。

しかし、これらの分解中間生成物については、更に詳細な検討による個々の確認が必要であろう。

しかし、本来、PCB の水に対する溶解度は極めて小さく、ppb 濃度レベルであることを考慮すれば、250 nm 附近の短波長領域紫外線が酸化分解を完結の方向に導くことから、汚染水質の浄化に有効な利用手段として期待することが出来よう。

なお、参考のために Fig. 8 に KC-300 に対して高圧水銀灯による 310nm 以上の長波長領域紫外線を照射した場合の結果を併せて示したが、試料濃度50ppm に60分照射で、見かけの分解率は40%となるが、この時の脱塩素化率は2%と著しく低く、未照射試料分子に含有されている塩素のほとんどが何らかの形で放出されずに残留しているものと考えられ、この場合には酸化物などの複雑な二次的生成物の発生を考えねばならないようである。この時の紫外線吸収スペクトルは吸光曲線に明瞭な深色移動を現わした。従って、太陽光の照射下にあるPCBは水中にあっては、脱塩素することなく、かなり安定した状態で存続するものと予測される。(1977年7月29日受理)

#### 文 献

- 1) 鍵谷 勤, 松井由廣; 環境技術, **6**, 419 (1977)
- 2) 宮島忠雄, 片山寿次; 満鉄理学試験所試験報告, 第61号, 1 (昭6)
- 3) 萩原滋子; 京都府立大学学術報告(理学・生活科学), **No. 25**, 19 (1974)
- 4) 荒井重義, 松井正夫, 森口二郎, 今村 晶; 理研報告, **48**, 186 (1972)
- 5) T. Sawai, Y. Shinozaki; *Chem. Lett.*, **1972**, 865
- 6) 西脇 徹, 二宮淳行, 山中静夫, 案田欣二; 日化, **1973**, 2326
- 7) 沢井 健, 沢井照子; 公害, **8**, 49 (1973)
- 8) 今村 晶; 化学, **28**, 581 (1973)
- 9) S. Kinoshita, T. Sunada; *Proc 16th Int. Water Pollution Research*, 1972
- 10) 鶴川晶弘, 中村彰夫, 榎本 隆; 食衛誌, **14**, 415 (1973)
- 11) 広瀬孝六郎編“工場廃水とその処理”3版, 技報堂(1968) p. 565.
- 12) 日本化学会編“実験化学講座20”丸善(1956) p. 373
- 13) 広瀬孝太郎編“工場廃水とその処理”3版, 技報堂(1968) p. 744
- 14) 佐伯清太郎, 筒井昭代, 小栗一太, 吉村英敏, 浜名政和; 福岡医誌, **62**, 20 (1971)