

## 2P02 ポリ塩化ジベンゾパラジオキシンの光分解経路の予測

○大塚宜寿（埼玉県環境科学国際センター）

### はじめに

有毒なダイオキシン類の処理法のひとつに、毒性の低い化合物へ光分解させる方法がある。ダイオキシン類のポリ塩化ジベンゾパラジオキシン(PCDD)には、75もの化合物が存在する。しかし、光分解性に関して報告されている化合物は少ない。そこで、すべての PCDD の光分解反応速度定数を推算し、光分解経路を予測した。

### 方法

#### 反応のエンタルピー変化

B3LYP/3-21G により PCDD, ヘキサン, 3-塩化ヘキサンの構造最適化を行い、さらに生成エンタルピーを求めた。PCDD の塩素-水素置換光反応のエンタルピー変化( $\Delta H_f$ )は、式(1)の反応における生成エンタルピーの差として算出した。



#### 電子スペクトル

PM3 により PCDD の構造最適化を行い、INDO/S により電子スペクトルの吸収波長および振動子強度を求めた。

#### 八塩化ジベンゾパラジオキシンの光分解

100ng の八塩化ジベンゾパラジオキシン(OCDD)を含有するヘキサン溶液 10cm<sup>3</sup> を入れた内径 50mm のビーカーに、25°C で上方から主波長 254nm あるいは 312nm の紫外線を照射した ( $2.1 \times 10^{-10}$  mol 光量子 cm<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup>)。照射後に内標準物質を添加し、濃縮して GC/MS で PCDD を定量した。

### 結果

PCDD の塩素-水素置換光反応における Arrhenius の式の頻度因子は、用いる光の波長でのモル吸光係数に比例すると考えられる。また、活性化エネルギーは Polanyi-Evans の式で近似でき、反応の  $\Delta H_f$  が負に大きいほど、活性化エネルギーは小さくなると考えられる。以上より反応速度定数  $k$  は、 $k = A(\lambda) \exp(-B - C \Delta H_f)$  で近似できると考えた。ここで  $A(\lambda)$  は、波長  $\lambda$  でのモル吸光係数に比例する値であり、 $B$  および  $C$  は一定温度下で定数となる。

OCDD のヘキサン溶液に 254nm または 312nm の紫外線を照射すると OCDD は減少した。一次反応速度式により OCDD の波長  $\lambda$  での分解の反応速度定数  $k_d(\lambda)$  を算出した。短時間の照射では、七塩化ジベンゾパラジオキシン(HpCDD)が生成し、六塩化ジベンゾパラジオキシンはほとんど生成しない。そこで、254nm の紫外線を短時間照射した結果を用いて、OCDD から 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, 1,2,3,4,6,7,9-HpCDD への反応速度定数、OCDD の骨格構造の変化による分解の反応速度定数を、OCDD からの並発反応として算出した。

電子スペクトルの形状  $A(\lambda)$  は、各吸収帯を重ね合わせることで推測した。吸収帯の形状は、吸収波長を中心とするガウス関数に振動子強度を乗じて近似した。なお、ガウス関数はエネルギーの関数とし、半値幅は、 $k_d(254\text{nm}) / k_d(312\text{nm}) = A(254\text{nm}) / A(312\text{nm})$  を満たす値とした。

OCDD から 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, 1,2,3,4,6,7,9-HpCDD への  $\Delta H_f$ , 254nm の紫外線照射による反応速度定数  $k(254\text{nm})$ , および OCDD の  $A(254\text{nm})$  の値から、 $k(\lambda) = A(\lambda) \exp(-B - C \Delta H_f)$  の関係を用いて、25°C における  $B$ ,  $C$  の値を算出した。

以上から得られた  $B$ ,  $C$  の値、各 PCDD の  $A(254\text{nm})$  および塩素-水素置換光反応の  $\Delta H_f$  から、各反応の  $k(254\text{nm})$  を算出した。得られた速度定数と報告されている反応性の大小に矛盾はなかった。また、PCDD の骨格構造の変化による分解の反応速度定数は、PCDD の  $A(254\text{nm})$  に比例すると仮定して算出した。得られたこれらの PCDD の反応速度定数は、OCDD に 254nm の紫外線を照射した実験の結果を良好に再現することができた。