

食塩電解過程で生成するダイオキシン類の 異性体／同族体組成

東野 和雄*、山本 央**、大浦 健***、雨谷 敬史****、佐々木 裕子*****、橋本 俊次*****、
柏木 宣久*****、嶽盛 公昭*****、高菅 卓三*****、高橋 明宏
(*現・東京都環境局環境改善部、**東京都下水道局、***名城大学、****静岡県立大学、
*****国立環境研究所、*****統計数理研究所、*****島津テクノロジー)

要 旨

ダイオキシン類が生成しないとされるチタン電極を用い、電解液に、過去に黒鉛電極の形成剤に使用されていたとされるコールタールピッチをけん濁させた条件で、電解時間を最短5分から最長7日間までの広い範囲に設定し、ダイオキシン類の消長を詳細調査した。ポリ塩化ジベンゾフラン（以下、PCDFs）が時間と共に高塩素化していくこと、及び生成する主な異性体を明らかにした。また、ピッチを用いずに、ダイオキシン類の前駆物質であるジベンゾパラジオキシン、ジベンゾフラン、及びビフェニルを添加して電解処理した際の生成物についても検討を行った。生成物として、ポリ塩化ジベンゾパラジオキシン（PCDDs）、PCDFs、及びコプラナポリ塩化ビフェニル（Co-PCB）が共に得られたことから、食塩電解過程におけるダイオキシン類の生成は前駆物質の塩素化反応が原因であり、黒鉛電極を用いた場合に PCDFs が特異的に生成した原因は前駆物質が専らジベンゾフランであったことによるものと考えられた。

キーワード：ダイオキシン類、電気分解、塩水、タールピッチ、同族体

Isomer / Homologue Profiles of the Dioxins Formed by Brine Electrolysis

HIGASHINO Kazuo*, YAMAMOTO Teru**, OHURA Takeshi***, AMAGAI Takashi****, SASAKI Yuko*****,
HASHIMOTO Shunji*****, KASHIWAGI Nobuhisa*****, TAKEMORI Hiroaki*****, TAKASUGA Takumi*****,
TAKAHASHI Akihiro

*Bureau of Environment, Tokyo Metropolitan Government, **Bureau of Sewerage, Tokyo Metropolitan Government, ***Meijo University
****University of Shizuoka, *****National Institute for Environmental Studies, *****The Institute of Statistical Mathematics,
*****Shimadzu Techno-Research INC

Summary

So far, we reported that dioxins, which consist mostly of PCDFs, are formed by brine electrolysis using graphite electrode. In this report, the changes of PCDFs homologue / isomer profile are examined on the brine electrolysis, in which a titanium electrode is employed and powder of binder pitch, used in graphite electrode, is added in the brine. The electrolysis was carried out in the range of 5 min to 7 days. Main products at 5 min were M1CDF and D2CDF : 63 and 30 % of total PCDFs, respectively. After 7 days, they decreased to 1 and 8 %, respectively, and the main components were T3CDF (24 %), T4CDF (39 %), and P5CDF (18 %).

Instead of the pitch, on the other hand, precursors of dioxins, such as dibenzo-p-dioxine, dibenzofurane and biphenyl, were added into the brine. After the electrolysis was carried out, PCDDs and PCBs were observed as well as PCDFs. This fact suggests that the predominant production of PCDFs on brine electrolysis using graphite electrode is due to the lack of PCDDs and PCBs precursors in the pitch.

Key Words : dioxins, electrolysis, brine, pitch, homologue

1 はじめに

平成 12 年にダイオキシン類対策特別措置法が施行され対策が進んだ結果、廃棄物焼却場等から排出されるダイオキシン類の量は著しく減少してきた¹⁾。しかし、ダイオキシン類は焼却等の加熱プロセス以外にも発生源があり、都内では過去に生成したと考えられるダイオキシン類による局地的な土壌汚染が問題となっている²⁾。

筆者らは、過去に広く行われていた黒鉛電極を用いる食塩の電解処理による塩素や水酸化ナトリウム生産工程において、高濃度のダイオキシン類が生成すること、及びその主成分は、ポリ塩化ジベンゾフラン（以下、PCDFs という）であり、ポリ塩化ジベンゾ-*p*-ジオキシン（以下、PCDDs という）やコプラナー-PCB（以下、Co-PCBs という）はほとんど生じないことなどを明らかにしてきた^{3,4)}。

今回の実験では、陽極にはダイオキシン類を生じないチタン電極³⁾を用い、黒鉛電極の形成剤であり、ダイオキシン類前駆物質の供給源と考えられるコールタールピッチ（以下、ピッチと略す。）を共存させた条件下での塩水電解処理を行い、同族体組成の変化について検討した。また、前駆物質として、ダイオキシン類の基本骨格を持つジベンゾ-*p*-ジオキシン、ジベンゾフラン、及びビフェニルを添加した塩水の電解処理実験も行い、生成物の種類と同族体組成の時間変化などについても明らかにしたので報告する。

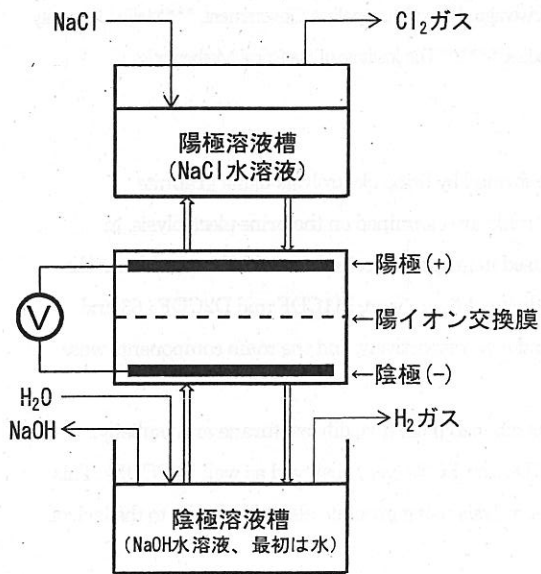


図 1 電解装置の概略図

2 実験方法

(1) 電解装置

図 1 及び表 1 に、それぞれ電解実験に用いた装置の概略図、及び装置の仕様一覧を示す。

陽イオン交換膜で仕切られた電解槽の陽極側の塩水中にはナトリウムイオン (Na^+) 及び塩化物イオン (Cl^-) が存在する。実験開始時、陰極側には水が入っているが、通電により、陽極槽内の Na^+ が陽イオン交換膜を通過し加わってくる。陰極では、水分子が還元されて水素ガス (H_2) 及び水酸化物イオン (OH^-) が生じ、陰極槽内は水酸化ナトリウム (NaOH) 溶液になっていく。

一方、陽極槽内では陽イオン交換膜に遮られた Cl^- から、塩素ガス (Cl_2)、次亜塩素酸、塩酸が生成する。

表 1 電気分解装置の仕様

| 項目 | 内容 |
|----------|-----------------------------------------------------------------|
| セル構成 | 2 室型 (陽極・陰極) |
| 電極 | 陽極: チタン; 陰極: SUS 304 |
| 電極寸法 | 100 x 190 x 6 (mmL x mmH x mmT) |
| 電極有効面積 | 1.0 (dm ²) |
| 装置材質 | ガスケット類 (PTFE)、エンドブロック (PP)、エンドプレート (SUS304) |
| 循環水槽材質 | アクリル樹脂加工、稼働時は上蓋により密閉 |
| 循環水槽容積 | 300 x 300 x 300 (mm: 内寸)、アクリル厚 10mm |
| 電源 | 直流安定化電源 (菊水電子工業製: PAN35-20A) |
| 塩素ガス吸収設備 | NaOH/Na ₂ SO ₃ 吸収液、粒状活性炭筒 (約 100 x 600mm) |
| 定量ポンプ | MasterFlex (Cole Parmer Instrument Company 製) |

(2) 実験条件 (その 1)

黒鉛電極を用いた場合、酸性下で次亜塩素酸が豊富に存在する陽極槽内において、ダイオキシン類の生成が起こる³⁾。今回は、前駆物質と反応時間の関係を詳細に検討するため、実験には単独ではダイオキシン類が生成しないチタン製電極を用いた。

粉末状のピッチを塩水に懸濁させた条件下で電解実験を行い、最短 5 分から最長 7 日間の範囲において、表 2 に示す時間間隔で試料を採取し、ダイオキシン類の分析を行った。試料は陽極槽から約 50mL を採り、活性な塩素を還元除去してから、ガラス繊維ろ紙及び 3M 社製エムポアディスク (C18) に通じて抽出し、風乾後、トルエンでソックスレー抽出した。トルエン抽出物は、公定法に従い処理した。電解条件についての詳細を、表 2 に示す。

表2 電解条件 (その1: ピッチ共存下)

| 項目 | 内容 |
|--------|------------------------------------------------------------|
| 陽極槽 | 0.5gのピッチをけん濁させた4.4L (濃度約100ppm) の飽和食塩水 (電解後、適宜、食塩及び蒸留水を追加) |
| 温度 | 室温 (陽極槽内温度: 約30℃) |
| 試料採取時間 | 5分、10分、20分、45分、60分、90分、150分、300分、1日、2日、4日、7日 |

(3) 実験条件 (その2)

ピッチ共存下での電解実験で生成するダイオキシン類の大部分はPCDFsであった。そこで、PCDFs生成の原因と前駆物質の関連を検討するため、図2に示すダイオキシン類の基本骨格を持つ化合物を塩水に添加して電解を試みた。これらは、各100mgをアセトン50mLに溶解し、その2mLを塩水4Lに添加し、1mg/Lの濃度とした。

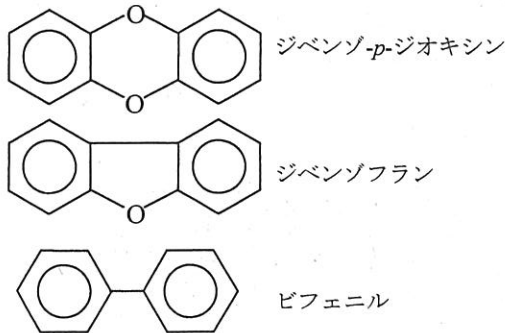


図2 ダイオキシン類の基本骨格を持つ化合物

(4) ダイオキシン類の分析

4-8 塩素化物は公定法⁵⁾に、1-3 塩素化物は Nakanoらの方法⁶⁾に準拠して実施した (図3参照)。

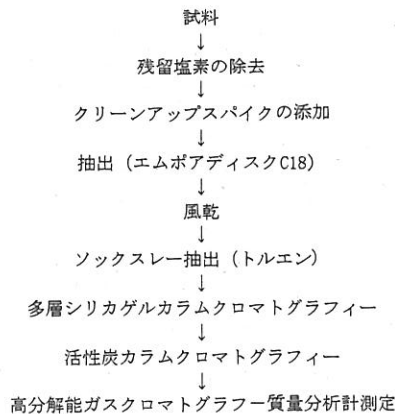


図3 ダイオキシン類分析手順

3 結果と考察

(1) ピッチ共存下における電解実験

ピッチ共存下での電解処理では、生成したダイオキシン類のほぼ全量がPCDFsであった。

経過時間ごとに測定された1塩素化物から8塩素化物までの8つの同族体の組成比率を求め、その変化について調べた。結果を図4に示す。1塩素化物は、5分後に63%に達した後順次減少し、1時間で40%、1日で9%、7日間で1%となった。

2塩素化物は、5分後の30%から10分で36%まで増加し、その後5時間まで40%台を維持し、それ以降減少に転じ、7日目には8%となった。3塩素化物(T3CDF)は、初期値3%から2日目の32%まで単調に増加した後減少し始め、7日目には24%となった。

4~8塩素化物は、いずれも電解開始前(0分)には検出されなかったが、それぞれ5分、90分、90分、300分、2日後から検出され始め、組成比は増加し続けた。

最終的に最も大きな比率となったのは4塩素化物で、約40%であった。3塩素化物がこれに次いで多く24%であった。5塩素化物は18%であり、これら3~5塩素化物で全体の約80%を占めた。

以上から、ピッチに含まれるPCDFsの前駆物質は、電解により容易に塩素化されて低塩素化物を生じ、時間と共に次第に高塩素化されていくことが明らかとなった。

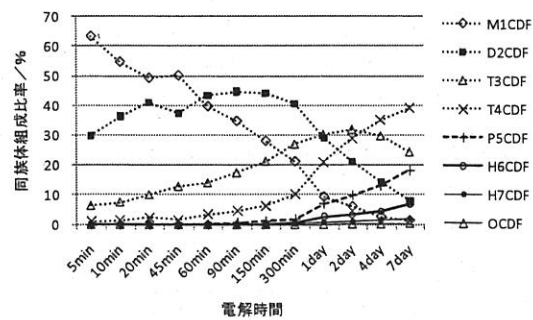


図4 ピッチ共存下での塩水の電解処理におけるPCDFs同族体組成比率の変化

次に、同族体ごとに、主たる異性体の占める比率を求めた。結果を表3に示す。主要な異性体を塩素数順に並べてみると、PCDFsを生じる塩素化反応の主要な経路として、2- → 2,8- → 2,3,8-及び1,2,8- → 2,3,7,8-及び

1,2,7,8- → 1,2,3,7,8- → 1,2,3,4,7,8-位異性体への経路 (図5参照) が想定され、既報⁴⁾と同様であった。また、各同族体中の異性体組成は電解時間によらずほぼ一定であった。

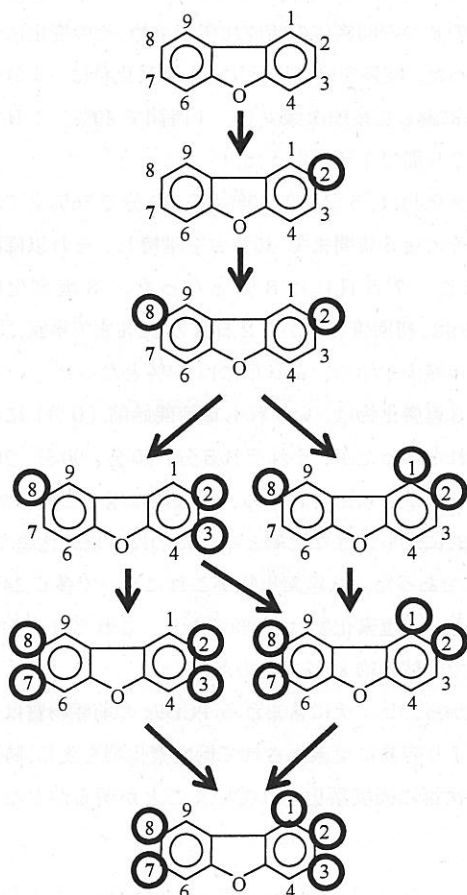


図5 ピッチ存在下におけるPCDFsの主な生成経路 (太丸印：塩素置換位置)

(2)ダイオキシン類前駆物質共存下における電解実験 電解の際、ピッチの代わりにダイオキシン類の前駆物質であるジベンゾ-*p*-ジオキシン、ジベンゾフラン、及びビフェニルを各1 mg/L となるよう添加した場合のダイオキシン類生成物を分析した。ピッチ存在下ではPCDFsのみが検出されたが、前駆物質存在下では、PCDDs、PCDFs及びCo-PCBsがいずれも検出された。

生成したPCDDs、PCDFs、及びPCBsの組成比を調べたところ、電解時間30分以降のPCDDs、PCDFs、及びCo-PCBsの比率は、それぞれほぼ一定で、20~44%、28~45%、及び22~48%の範囲で推移した(図6参照)。3種の前駆物質に由来するPCDDs、PCDFs及びCo-PCBsの生成量に大きな違いがないことから、食塩電解によりPCDFsが特異的に生成する原因は、反応槽に存在する前駆物質、すなわち黒鉛電極やそのバインダーであるピッチには、ジベンゾフランが約1%含まれることが報告⁷⁾されているように、PCDFsの前駆物質のみが含まれるためであることが強く示唆された。

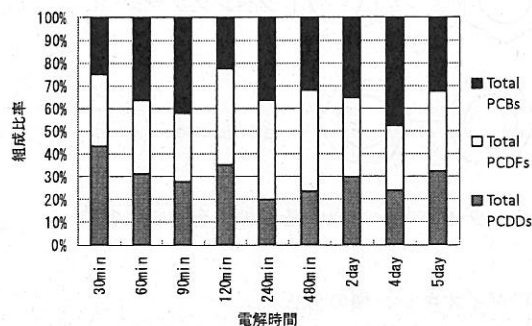


図6 前駆物質を添加し電解処理した際に検出されたダイオキシン類の組成変化

表3 ピッチ共存下の電解処理における、各同族体ごとの主な異性体の存在比率(異性体/同族体)

| PCDFs 塩素置換位置 | | 単位:% | | | | | | |
|-----------------|-----------------|------|-------|--------|------|------|------|------|
| | | 5min | 60min | 300min | 1day | 2day | 4day | 7day |
| 1塩素体 | 2- | 78 | 76 | 78 | 73 | 72 | 70 | 65 |
| 2塩素体 | 2,8- | 42 | 43 | 49 | 50 | 52 | 51 | 47 |
| 3塩素体 | 1,2,8- | 22 | 28 | 30 | 35 | 34 | 36 | 38 |
| | 2,3,8-* | 37 | 46 | 43 | 43 | 41 | 37 | 36 |
| 4塩素体 | 2,3,7,8- | 41 | 19 | 24 | 30 | 32 | 31 | 32 |
| | 1,2,7,8- | 24 | 18 | 14 | 21 | 20 | 22 | 24 |
| 5塩素体 | 1,2,3,7,8-** | - | - | 43 | 37 | 41 | 40 | 40 |
| | 2,3,4,7,8- | - | - | 14 | 10 | 15 | 16 | 17 |
| 6塩素体 | 1,2,3,4,7,8-*** | - | - | 44 | 50 | 48 | 47 | 46 |
| | 1,2,3,6,7,8- | - | - | 15 | 8 | 7 | 8 | 9 |

* 今回のGC条件では、2,3,4-異性体と分離せず、合計値で表した
 ** 今回のGC条件では、1,2,3,4,8-異性体と分離せず、合計値で表した
 *** 今回のGC条件では、1,2,3,4,7,9-異性体と分離せず、合計値で表した

次に、これら3つのグループ(PCDDs、PCDFs、及びCo-PCBs)について、同族体の比率の変化を調べた。

PCDDsは、図7に示すとおり、電解30分後において1及び2塩素化物で全体の約80%を占め、塩素数5以上の同族体は見られなかった。しかし、1塩素化物は電解後240分ではほぼ消失し、2塩素化物も120分までは全体の50%程度を占めたものの、240分からは減少に転じ、480分後には13%、5日後には1.5%まで減少した。3～5塩素化物は、一度増加した後、減少した。6塩素化物は240分までは見られなかったが、480分には出現し5日目まで比率はほぼ一定の15%前後であった。7及び8塩素化物も480分以降に検出され、全体に対する比率は増加傾向を見せ、最終的に20%前後まで達した。

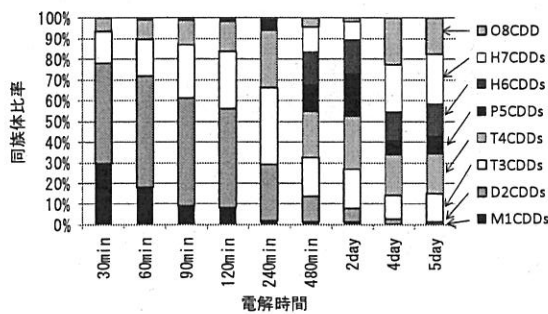


図7 前駆物質添加時のPCDDs同族体の組成変化

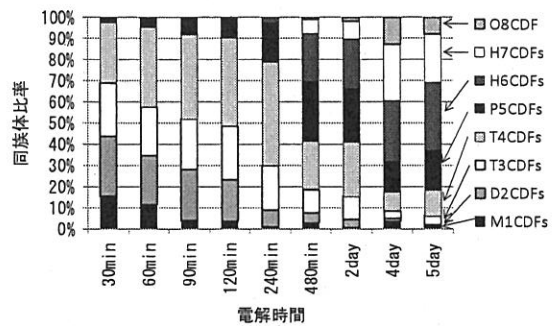


図8 前駆物質添加時のPCDFs同族体の組成変化

PCDFs(図8参照)も、PCDDsと類似の傾向であった。PCDFsについて、ピッチ共存下での7日目の結果と比較すると、480分後～2日後における組成が類似しており、3、4、及び5塩素化物が、全体の75%程度を占めた。

PCDDs及びPCDFsについて、各同族体における主要な異性体の存在割合を求め表4に示した。

これによれば、PCDFsについては、ピッチ共存下で見られたケースと類似していた。一方、PCDDsでは、各同族体の主要な異性体から2- → 2,7- / 2,8- → 2,3,7- → 2,3,7,8- → 1,2,3,7,8- → 1,2,3,4,7,8-位異性体の順に進行する反応が主たる経路と考えられた(図9参照)。

表4 前駆物質共存下での電解処理における各同族体ごとの主な異性体の存在比率(異性体/同族体) 単位: %

| PCDDs/PCDFs 塩素置換位置 | 30min | 120min | 480min | 2day | 5day | 数値内訳 (異性体/同族体) |
|-------------------------|-------|--------|--------|------|------|-------------------|
| | | | | | | |
| 1 塩素体 2- | 98 | 99 | 100 | 87 | 100 | 2D/M1CDDs |
| 2 塩素体 2,7- | 41 | 55 | 67 | 40 | 71 | 27D/D2CDDs |
| 2 塩素体 2,8-* | 54 | 41 | 27 | 35 | 29 | 28D/D2CDDs |
| 3 塩素体 1,2,4- | 10 | 9 | 9 | 6 | 2 | 124D/T3CDDs |
| 3 塩素体 2,3,7-** | 68 | 69 | 77 | 74 | 95 | 237D/T3CDDs |
| 3 塩素体 1,2,8- | 9 | 9 | 4 | 3 | 1 | 128D/T3CDDs |
| 4 塩素体 2,3,7,8- | 66 | 51 | 55 | 50 | 76 | 2378D/T4CDDs |
| 5 塩素体 1,2,3,7,8- | 71 | 49 | 21 | 17 | 34 | 12378D/P5CDDs |
| 6 塩素体 1,2,3,4,7,8- | 100 | 100 | 22 | 14 | 21 | 123478D/H6CDDs |
| 1 塩素体 3- | 13 | 13 | 24 | 18 | 19 | 3F/M1CDFs |
| 2 塩素体 2- | 81 | 79 | 43 | 50 | 50 | 2F/M1CDFs |
| 2 塩素体 2,7- | 12 | 10 | 11 | 6 | 9 | 27F/D2CDFs |
| 2 塩素体 2,8- | 69 | 69 | 81 | 73 | 78 | 28F/D2CDFs |
| 3 塩素体 1,2,8- | 37 | 33 | 30 | 29 | 28 | 128F/T3CDFs |
| 3 塩素体 2,3,8-*** | 45 | 43 | 45 | 43 | 44 | 238F/T3CDFs |
| 4 塩素体 2,3,7,8- | 32 | 33 | 23 | 20 | 25 | 2378F/T4CDFs |
| 4 塩素体 1,2,7,8- | 33 | 34 | 28 | 37 | 28 | 1278F/T4CDFs |
| 5 塩素体 1,2,3,7,8-**** | 25 | 27 | 38 | 32 | 32 | 12378F/P5CDFs |
| 5 塩素体 2,3,4,7,8- | 16 | 15 | 10 | 8 | 9 | 23478F/P5CDFs |
| 6 塩素体 1,2,3,4,7,8-***** | 100 | 37 | 41 | 32 | 33 | 123478F/H6CDFs |

* 今回のGC条件では、2,3-異性体と分離せず、合計値で表した
 ** 今回のGC条件では、1,3,9-異性体と分離せず、合計値で表した
 *** 今回のGC条件では、2,3,4-異性体と分離せず、合計値で表した
 **** 今回のGC条件では、1,2,3,4,8-異性体と分離せず、合計値で表した
 ***** 今回のGC条件では、1,2,3,4,7,9-異性体と分離せず、合計値で表した

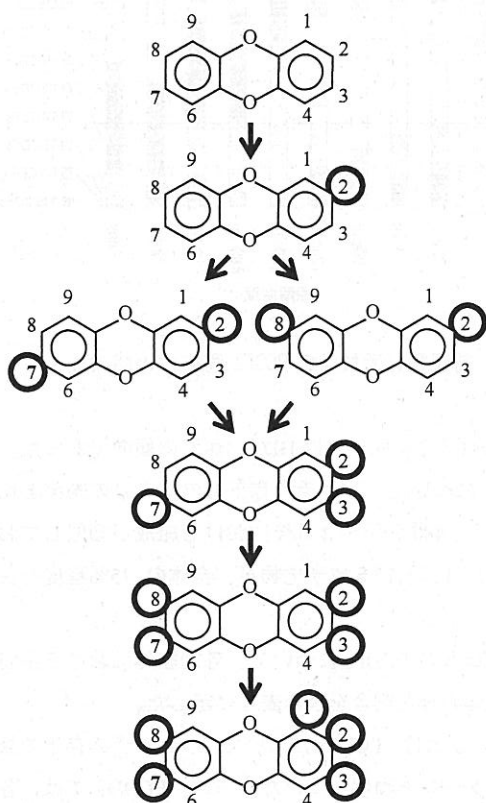


図9 ジベンゾ-*p*-ジオキシンを前駆物質として加えた塩水の電解反応における PCDDs の主な生成経路 (太丸印：塩素の置換位置)

なお、1980年代まで行われていた紙・パルプの次亜塩素酸による漂白では、2,3,7,8-及び1,2,7,8-TCDFに加え、2,3,7,8-TCDDが生成することが報告されている⁸⁾。今回、塩水にジベンゾ-*p*-ジオキシンを添加した電解処理(塩素化)により4塩素化物では2,3,7,8-TCDDが特徴的に生成した。したがって、紙・パルプにはジベンゾフラン骨格だけでなくジベンゾ-*p*-ジオキシン骨格を持つ前駆物質も含まれていたために、ピッチを含む黒鉛電極を用いた塩水の電解による塩素化反応と次亜塩素酸による紙・パルプの漂白処理におけるダイオキシン類の組成の違い(前者ではPCDFsのみが生成し、後者ではPCDFsとPCDDsが生成した。)を生んだものと推定された。

PCBの同族体組成変化を図10に示す。1塩素化物の比率は最大でも6%であった。2及び3塩素化物は、電解後30分で約30%となり、その後減少した。4塩素化物は、一度約40%まで増加した後、徐々に減少した。

塩素数6以上のものは480分以降に見られ、5日目まで比率は増加した。

いずれの化合物グループにおいても、低塩素化物は初期に多く出現するが、次第に減少した。一方、高塩素化物は、電解時間の経過と共に増加した。これらの結果から、投入されたダイオキシン類の前駆物質であるジベンゾ-*p*-ジオキシン、ジベンゾフラン、ピフェニルは、電解処理過程で容易に塩素化反応を生じ、時間と共に高塩素化していくことが明らかとなった。

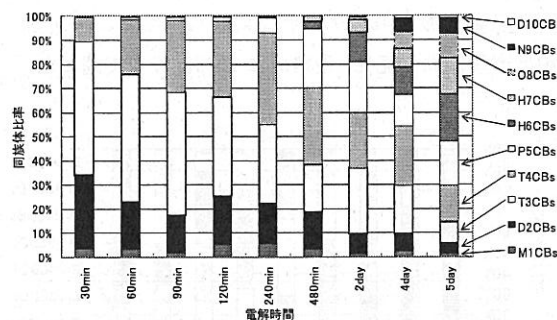


図10 前駆物質添加時のPCB同族体の組成変化

4 まとめ

(1) ピッチ共存下における電解実験

近年食塩電解に用いられ、ダイオキシン類が生成しないチタン電極の場合でも、電解液にピッチ等の前駆物質が共存すると、ダイオキシン類の生成が確認された。生成する塩素反応パターンの特徴は、電解の進行に伴い高塩素化による同族体組成の変化が見られるが、各同族体中の異性体組成にはほとんど変化がないことが確認された。

(2) 前駆物質共存下における電解実験

電解液に、ジベンゾ-*p*-ジオキシン、ジベンゾフラン、及びピフェニルを添加した場合、それぞれの塩素化物であるPCDDs、PCDFs、及びPCBの生成量は、いずれも20~40%の範囲であった。そのため、PCDFs、PCDDs、Co-PCBsいずれも塩素化の反応性には大きな違いがないことが示唆された。また、PCDDs、PCDFs、及びPCBの各同族体組成の変化を見ると、時間経過と共に高塩素化していくことが明らかになった。

以上から、タールピッチを含む電極による塩水の電解処理では、ダイオキシン類の前駆物質としてジベンゾ-

ラン骨格を持つものが専ら含まれおり、それが電解液中に生じた塩素と反応し、結果として PCDFs が特徴的に生成したものと考えられた。

【参考文献】

- 1) 東京都環境局：東京の環境 2009, p.51(2009)
- 2) URL : <http://www.kankyo.metro.tokyo.jp/>
- 3) 山本ら：東京都環境科学研究所年報 2008, 30-37
- 4) 山本ら：東京都環境科学研究所年報 2009, 33-40
- 5) 日本規格協会：工業用水・工場排水中のダイオキシン類の測定方法 (JIS K 0312:2008)
- 6) Nakano T., Weber R., Organohalogen compounds 46, 558-561(2000).
- 7) Weber : Abstract book of the BioDetectors 2008 conference.
- 8) Dimmel et al. : Environ. Sci. Technol. 27, 2553-2558 (1993).

