

底質への高濃度塩素添加におけるダイオキシン類の組成パターンについて

山本 央 阿部 圭恵 佐々木啓行 斉藤 崇*
佐々木裕子 (*東京医薬専門学校)

要 旨

ダイオキシン類による高濃度汚染が都内の河川底質や土壌で複数判明している。その中には、現在は発生源がほとんどないとされている塩素漂白に由来する異性体パターンを持つ事例が見られている。一方、殺菌対策として養魚場の底質に塩素添加をするなど、次亜塩素酸ナトリウムは低コストで取り扱いが容易なため様々な用途で使用されている。そこで、使用状況によっては未知発生源になる可能性があるため、採取した底質に酸性、中性、塩基性の各条件で高濃度の次亜塩素酸ナトリウム溶液を添加してダイオキシン類の生成について調べた。その結果、塩基性条件下では塩素添加量に係らずダイオキシン類の増加は見られなかった。一方、酸性及び中性で塩素を添加した時には、PCDFsのうち特定の異性体濃度に増加が見られた。PCDDsはいずれの条件においても無添加時と比較して濃度の増加はわずかであった。実験から得られた異性体パターンの一つは、過去に都内の河川から発見された底質中の異性体パターンと類似していた。

キーワード：底質、塩素処理、ダイオキシン類、PCDFs、塩素処理パターン

A Study of Isomer Pattern of Dioxins in the Sediment under High Concentration Chlorine

YAMAMOTO Teru, ABE Tamae, SASAKI Hiroyuki, SAITO Takashi *,
SASAKI Yuko * Tokyo College of Medico-pharmaco technology

Summary

Heavily polluted river sediment and soil with dioxin have been found out in Tokyo. Some cases have the isomer pattern of chlorine bleaching that the source measures have been completed enough. Sodium hypochlorite solution has been using by various usage, because of low cost and easy handling, including chlorine disinfection to the pond sediment. Therefore, as there is a possibility of becoming an unknown source according to the usage condition, highly concentrated sodium hypochlorite solution was added to the sampled river sediment under each condition of acidity, neutral and basicity. As a result, drastic increase was observed in the concentration of several PCDF congeners compared with no chlorine samples in the condition of acidity and neutral. Moreover concentration of PCDDs slightly increased under same condition. Increasing trend was hardly observed in the concentration of PCDFs under basicity. One of the isomer patterns generated with these experiment resembled the isomer pattern discovered in the river sediment in Tokyo.

Keywords : sediment, chlorination, dioxin, PCDFs, bleaching pattern

1 はじめに

平成 12 年度に東京湾岸の江東区及び墨田区に位置する河川底質から、現在の環境基準値を超える高濃度のダイオキシン類が検出された^{1, 2)}。底質に含まれるダイオキシン類の異性体組成について詳細に調査した結果、現在は発生源がほとんどないとされている Bleaching パターン（以下、塩素処理パターン）に由来していることが明らかとなった³⁾。その後、都内ではこれと類似する汚染事例が複数判明し、発生源が十分に把握されていないことから原因解明が急務となっている。

一方、コイヘルペスをはじめ病原性微生物対策に、養魚場の底質が原液に近い濃度の次亜塩素酸ナトリウムで殺菌されるケースや、酸化洗浄等の用途に高濃度塩素水を使用する産業プロセスでダイオキシン類が排水基準値を超えた事例などが報告されている⁴⁾。低コストで取り扱いが容易な次亜塩素酸ナトリウムは様々な用途で使用されており、使用条件によってはダイオキシン類の未知発生源になる可能性もあることから、汚染機構や発生原因に関する情報を収集しておく必要がある。

そこで、本研究では底質を例に様々な条件で次亜塩素酸ナトリウム溶液を添加し、その際のダイオキシン類の生成について基礎的な検討を行った。なお、Co-PCB はほとんど変動がなかったため、ここでは

PCDD/Fs について報告する。

2 方法

(1) 試薬

ダイオキシン類の標準品は、Wellington 製を使用した。溶媒はダイオキシン類分析用アセトン、トルエン、ヘキサン、ジクロロメタンを、その他は特級試薬を使用した。シリカゲルは Merck 製を、活性炭埋蔵シリカゲルは和光純薬社製を使用した。

(2) 前処理方法

実験には都内河川の湿底質を用いた。底質の性状及び PCDD/Fs の濃度を表 1 に示す。

次亜塩素酸ナトリウム溶液（和光純薬社製、有効塩素 5.0 % 以上）は、添加時に pH4、7、10 の緩衝溶液

表 1 実験に用いた底質の性状

外観	黒色、泥状			
含水率、42.8%	強熱減量、6.1%			
ダイオキシン類 同族体濃度* (pg/g-dry)	TeCDDs	340	TeCDFs	350
	PeCDDs	70	PeCDFs	190
	HxCDDs	70	HxCDFs	200
	HpCDDs	160	HpCDFs	100
	OCDD	1,000	OCDF	110
毒性等量(pg-TEQ/g)	30 (内 PCDDs 10、PCDFs 14)			

*塩素数 4 から 8 までの PCDD/Fs

表 2 実験条件

条件	NaClO (Cl mg/l)	NaClO (Cl mg/g)	pH	残留塩素濃度* (Cl mg/l)	反応時間 (日)
250－酸性	250	5	5.0	<0.5	8
250－中性			7.0	<0.5	
250－塩基性			10.1	<0.5	
1,500－酸性	1,500	50	4.8	1,250	
1,500－中性			7.0	430	
1,500－塩基性			10.0	1,250	
25,000－酸性	25,000	500	4.2	22,000	
25,000－中性			7.0	4,700	
25,000－塩基性			12.3	25,000	
50,000－酸性	50,000	5,000	4.5	22,000	
50,000－中性			7.0	22,000	
50,000－塩基性			13.0	50,000	

*8 日目に測定した値

に溶解し、o-トリジン法で所定の濃度に調製して使用した。

添加条件は表2に示す通り、底質に250～50,000 mg/ℓの溶液を100 ml添加し、底質への有効塩素添加量が最小量（底質1 gに対し、有効塩素量で5 mg）に対して10倍、100倍、1,000倍となるように調製した。次亜塩素酸ナトリウム原液のpHが12.8～13.0であるため、添加直後に酸性及び中性の条件については、塩酸（原子吸光測定用）を加えて速やかにpHを調整した。塩基性については塩酸の添加を行わなかった。

試料混合液は密栓したフラスコ内でアルミホイルにより遮光し、8日間20℃で静置した後、チオ硫酸ナトリウム粉末で脱塩素したものを試料とした。なお、予め調査を実施するにあたり同一の条件で反応を行った結果、残留塩素濃度が7日目以降一定の値で安定したため反応時間は8日間とした。

試料は懸濁態をガラス繊維ろ紙（G/F）で回収し、溶存態についてはC18エムポアディスクによる固相抽出を行った。回収物は合わせてトルエンで16時間以上ソックスレー抽出し、多層カラムによるクリーンアップ、活性炭埋蔵シリカゲルカラムによる分画を行った。

3) ダイオキシン類の分析

ダイオキシン類の分析は、高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計（GC：HP製HP6890、MS：JEOL製JMS-700）を用い、分解能10,000以上でSIM法により行った。キャピラリーカラムは、PCDD/Fsの4～6塩素化物にはCP-Sil88（VARIAN製、60 m×0.25 mm×0.2 μm）、7～8塩素化物にはDB-5MS（Agilent Technologies製、60 m×0.25 mm×0.2 μm）を使用した。

毒性等量はWHO（1998）の毒性等価係数を用いて算出した。

3 結果及び考察

(1) 総濃度及び同族体濃度

図1に塩素添加試料のPCDD/Fs濃度を、無処理試料の濃度を1とした時の濃度（濃度比）で示した。

次亜塩素酸ナトリウムを250 mg/ℓから50,000 mg/ℓの範囲で添加した結果、塩基性条件下ではダイオキシン類の増加は見られなかった。また、全ての条件においてPCDDsの増加はわずかであった。一方でPCDFsは酸性及び中性条件下において著しい濃度の上昇が見られた。

次亜塩素酸はpH4以下では分子状塩素、pH4付近から10以下では次亜塩素酸と次亜塩素酸イオンの平

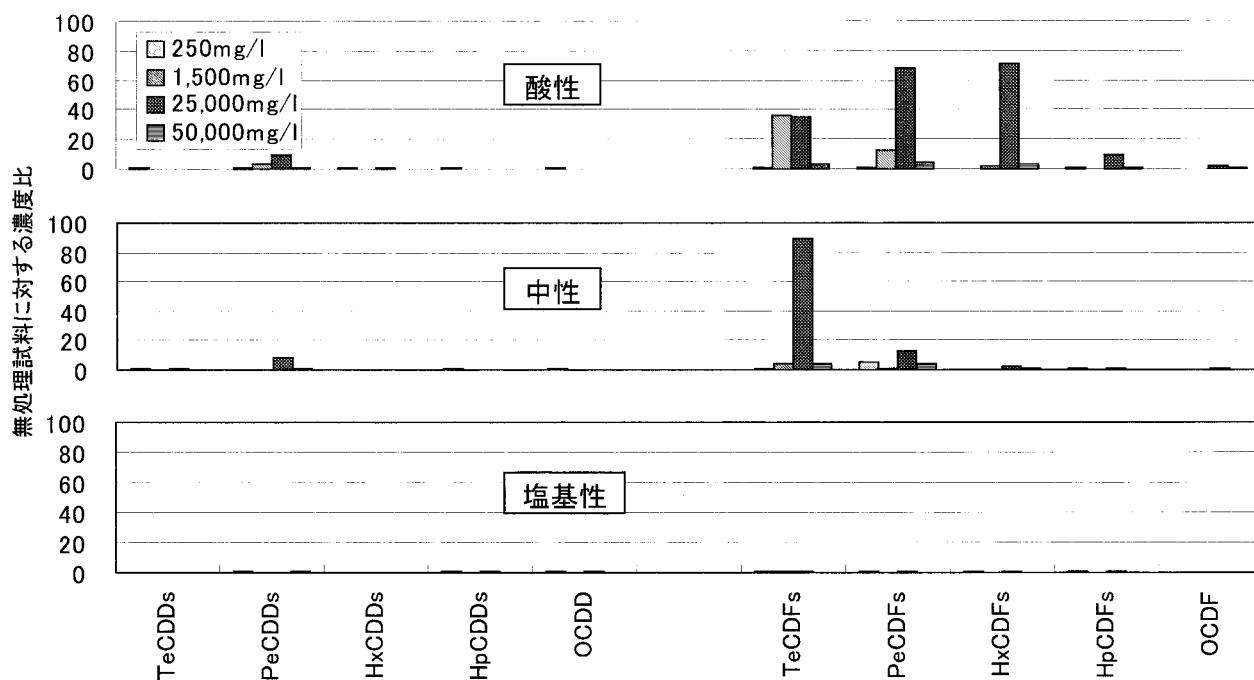


図1 塩素添加率別の生成される同族体とpHの関係

衡状態、pH10 以上では全てがイオン体として存在している⁵⁾。こうした塩素の形態による反応性の差異が、本実験で見られたダイオキシン類生成の違いに影響したと考えられる。

同族体については酸性条件下において、1,500 mg/ℓ を添加した時に TeCDFs と PeCDFs に明らかな増加が見られた。また、同じく酸性条件下において 25,000 mg/ℓ を添加した時には、TeCDFs、PeCDFs、HxCDFs にそれぞれ増加が見られた。一方、中性条件下では 25,000 mg/ℓ を添加した時に TeCDFs の濃度増加が顕著であった。なお、HpCDFs や OCDFs の濃度にはほとんど増加は見られなかった。

吉田ら⁴⁾は試薬のジベンゾフランに pH1 付近で塩素添加を行うと、時間経過に伴い同族体濃度に占める低塩素化 PCDFs の割合が低下し、高塩素化することを示している。小野寺ら⁶⁾も 24 時間の塩素化反応で同様な結果を得ている。

本調査で同族体毎の生成状況に違いが見られた原因は、塩素化反応の進み方が pH と塩素添加量によって異なったためと推定される。なお、ジベンゾフランを用いた前述の実験に比べ、本実験が塩素化に時間を要した原因は、底質中に塩素の置換反応を阻害する様々な無機及び有機物質が共存していたこと、同じ酸性でも pH 値が比較的高めであったことなどが挙げられる。

また、HpCDFs や OCDF の生成が少ないことについては、反応時間を長く設定した時の生成状況について、さらなる検証が必要と考えられる。

(2) 異性体濃度

酸性及び中性条件下では、主に 4 から 6 塩素化体の異性体に増加が見られたが、焼却時のパターンなどとは異なり、特定の異性体が生成する傾向を示した。

TeCDFs については酸性及び中性条件において、25,000 mg/ℓ までは塩素添加率の増加に伴い、特に 1, 2, 7, 8 体、2, 3, 7, 8 体のピークが顕著であった。PeCDFs の場合も、図 2 に示すように酸性及び中性では塩素添加率の増加に伴い、1, 2, 4, 6, 8 体、1, 2, 4, 7, 8 体、1, 2, 3, 7, 8 体、2, 3, 4, 7, 8 体のピークが高まった。また、中性に比べて酸性条件の方が低い添加率でピークが高まる傾向を示した。同様に HxCDFs では 1, 2, 3, 4, 7, 8 体、1, 2, 3, 6, 7, 8 体、1, 2, 3, 4, 8, 9 体の異性体ピークが高まった。すなわち、検出された異性体は、TeCDF の 3 種の異性体である 1, 2, 4, 8 体、1, 2, 7, 8 体、2, 3, 7, 8 体に塩素が 1～2 個付加した PeCDF、HxCDF が多くの割合を占めた⁷⁾。

パルプの塩素漂白過程では、2, 3, 7, 8-TeCDD をはじめ、1, 2, 7, 8-TeCDF や 2, 3, 7, 8-TeCDF などの異性体が主に生成すると報告されている⁸⁾。図 3 に示すように、本調査において異性体の増加が最も大きか

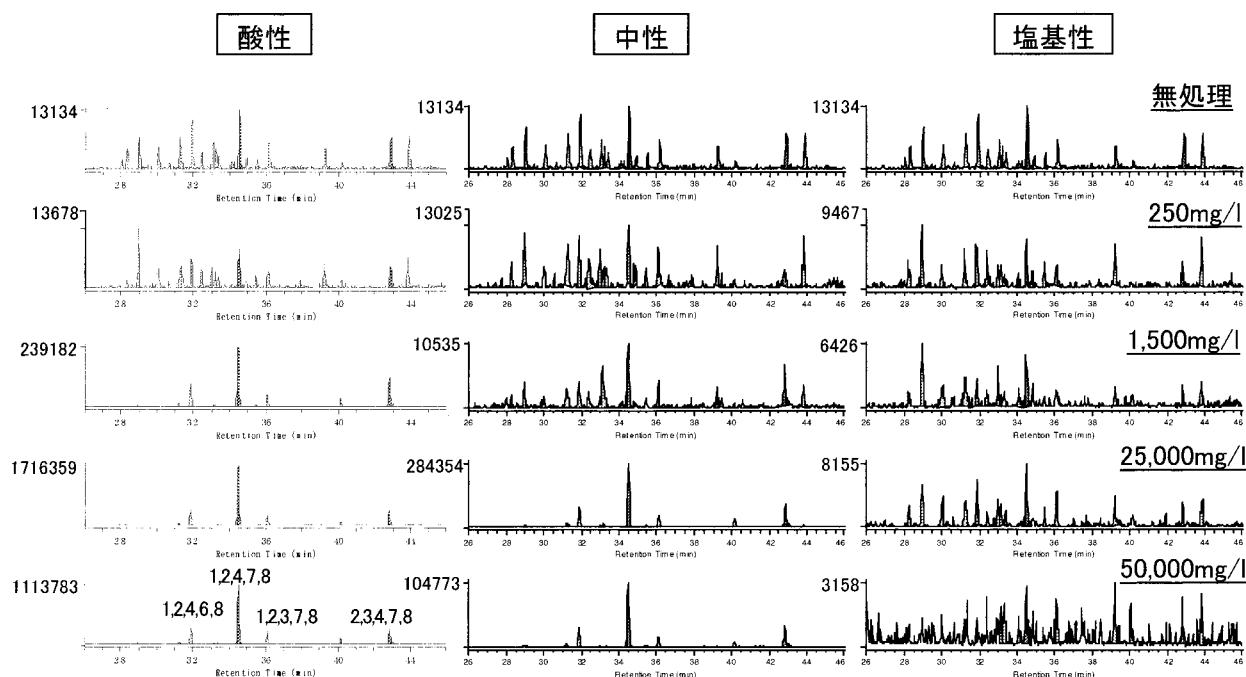


図 2 PeCDFs のクロマトグラム（縦軸はイオン強度を示す）

ったのは、中性条件で 25,000 mg/ℓ を添加した時で、2, 3, 7, 8-TeCDF は無処理の試料と比較して 430 倍に増加した。一方、図には示していないが 2, 3, 7, 8-TeCDD は、中性条件で約 30 倍、酸性条件では約 20 倍の増加が見られ、PCDFs の方がより増加しやすい傾向を示した。

ダイオキシン類生成で特定の異性体が生成する原因としては、配向性や立体障害など化学構造上の影響が挙げられる。塩素化の優先順位はパラ位、オルト位、メタ位の順であるため、2 及び 8 位の塩素化が優先し、さらに立体障害の影響で 1, 9 位や 4, 6 位には置換されにくいと考えられる。実際に TeCDFs で著しい濃度増加が見られた 1, 2, 7, 8 体及び 2, 3, 7, 8 体は、この条件を満たしており、他の塩素数の異性体も同様な構造を持つものが多かった。

(3) 毒性等量

表 3 に酸性及び中性条件下で塩素添加した底質中における PCDFs の毒性等量を示す。

25,000 mg/ℓ の酸性では 2, 3, 7, 8 体で 4 から 6 塩素化体の増加が著しく、無処理試料 (14pg-TEQ/g) と比べて最大で 2,200pg-TEQ/g に増加した。中性条件の場合も最大 1,700pg-TEQ/g まで増加したが、塩

基性の場合は表 3 には示していないが、添加量に係わらず増加が見られなかった。

塩素漂白過程では、添加直後に PCDF の低塩素化体が生成し、時間経過とともに高塩素化していくという報告がある⁸⁾。そのため、今回得られた毒性等量は反応時間や反応条件によって、変動する可能性があると考えられる。

(4) 底質汚染事例との比較

図 4 に都内の底質から過去に発見された汚染事例の PCDFs の異性体組成パターンと、今回の実験で毒性等量が最も高かった条件 (酸性の 25,000 mg/ℓ) の PCDFs の異性体パターンを併せて示した。

既に報告しているように江東内部河川は、塩素処理パターンを示す高濃度汚染が判明している。同河川は汚染の分布状況などからも底質を塩素処理したとは考えられないが、異性体パターン^{3,7)}は、今回の実験で得られた異性体パターンと類似していた。また、両者は毒性等量濃度に占める特定の 2, 3, 7, 8 体 (2, 3, 7, 8-TeCDF、1, 2, 3, 7, 8-PeCDF、1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF) だけで、全体の 90 % を占めることも共通の特徴として挙げられる。

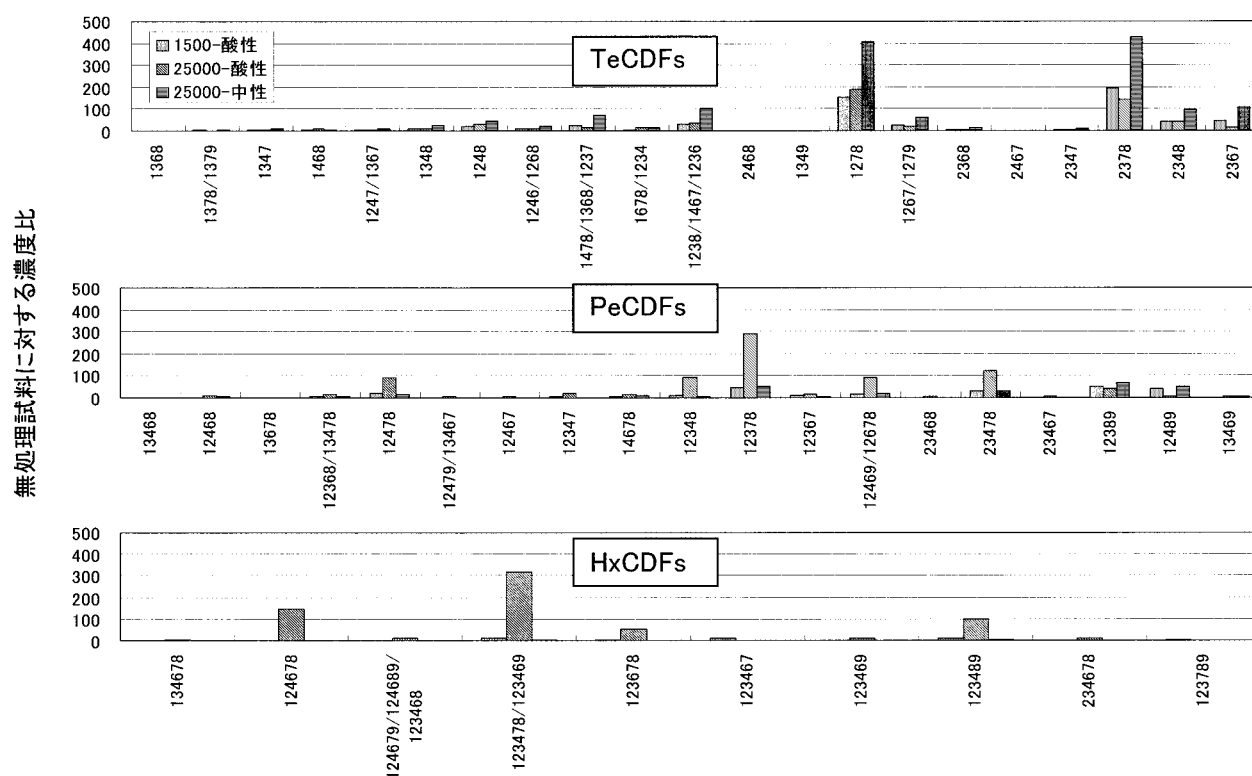


図 3 濃度増加が大きい 3 条件における TeCDFs、PeCDFs、HxCDFs の主な異性体

表 3 各条件における底質中の PCDFs 毒性等量濃度

		単位: pg-TEQ/g									
	異性体	無処理			酸性			中性			
		Cl mg/l	0	250	1,500	25,000	50,000	250	1,500	25,000	50,000
TeCDFs	2,3,7,8		3.6	2.8	690	510	41	4.1	36	1,500	75
PeCDFs	1,2,3,7,8		2.3	2.1	100	670	43	1.0	3.2	120	43
	2,3,4,7,8		1.6	1.1	50	190	14	0.78	2.6	46	15
HxCDFs	1,2,3,4,7,8		0.90	0.44	9.2	780	23	0.76	0.78	6.6	8.6
	1,2,3,6,7,8		5.9	5.0	17	47	29	3.4	2.4	11	8.0
	1,2,3,7,8,9		0.12	—*	0.86	2.6	0.89	—	—	—	0.50
	2,3,4,6,7,8		1.4	1.8	1.6	16	1.3	1.7	0.7	1.9	0.7
HpCDFs	1,2,3,4,6,7,8		0.48	0.32	0.21	4.7	0.72	0.28	0.21	0.57	0.15
	1,2,3,4,7,8,9		0.060	0.041	0.078	3.6	0.44	0.038	0.029	0.080	0.13
OCDF	1,2,3,4,6,7,8,9		0.006	0.007	0.006	0.048	0.013	0.009	0.007	0.012	0.003
PCDFs			14	14	870	2,200	150	12	45	1,700	150

*検出下限値未満

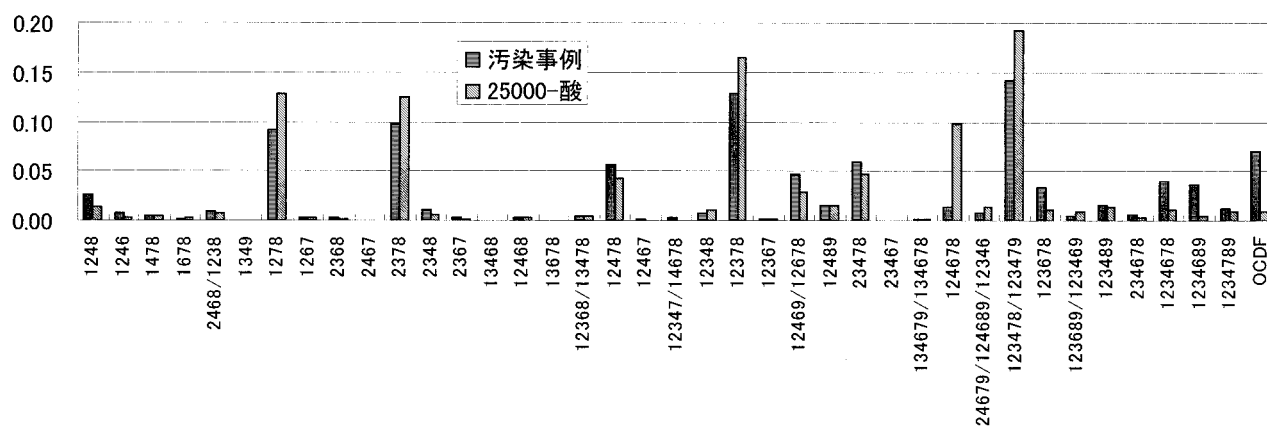


図 4 都内の底質で見られた異性体パターンと実験試料から得られた異性体パターン (PCDD/Fs の合計濃度を 1 とした場合)

4 おわりに

高濃度の次亜塩素酸ナトリウム溶液を底質に添加することで、酸性及び中性条件下でダイオキシン類の生成が認められた。一方、塩基性の場合には、添加量に係わらずダイオキシン類の生成は見られなかった。塩素添加によるダイオキシン類の生成は、PCDDs ではわずかであったが、PCDFs では特定の異性体の増加によって、大きな上昇が見られた。

また、最も毒性等量が高まる酸性条件下において生成された異性体の組成パターンは、過去に河川底質から発見された汚染事例の組成パターンと類似していた。

今回の調査結果は単一の実験から得たものであるため、今後さまざまなケースを想定した検証を重ね、現

象の解明および高濃度汚染事例の原因解明を進めていく予定である。

参考文献

- 1) 飯村文成ら：都内運河におけるダイオキシン類の堆積状況、東京都環境科学研究所年報 2002、pp105-112
- 2) 東京都建設局河川部計画課：横十間川底質関連対策検討会中間のまとめ、2004 年 10 月
- 3) Yuko Sasaki et al : Specific Congener Profile of Dioxin in Contaminated Canal Sediment in Tokyo, China-Japan Joint Symposium on Environmental Chemistry, 185-186, 2004

- 4) 吉田香織ら：水中微量ジベンゾフランの高濃度塩素添加によるダイオキシン類生成反応の解析、第 38 回水環境学会年会予稿集、2005、pp536
- 5) 日本薬学会編：衛生試験法・注解 2005、金原出版
- 6) 小野寺祐夫ら：塩素処理におけるダイオキシン類生成の前駆物質に関する研究、環境化学討論会予稿集、pp240-241、2000
- 7) 佐々木啓行ら：東京都内における環境中のダイオキシン類の組成について、東京都環境科学研究所年報 2004、pp.117-123
- 8) Donald R Dimmel et al : Formation Mechanism of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans during Pulp Chlorination, Environ. Sci. Technol., vol27, pp2553-2558, 1993