

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 (その2)

山本 央 阿部 圭恵 齊藤 崇* 小倉 栄二* 佐々木裕子

(*東京医薬専門学校)

要 旨

都内の土壌等から、ダイオキシン類の典型的な発生源組成の一つである Bleaching パターン (以下、塩素処理パターン) を示す汚染が複数発見されている。我々は殺菌対策として底質に塩素溶液を添加した事例を基に底質への塩素添加試験を行い、幾つかの実験条件下で上記の汚染と同様な組成パターンが得られることを確認した。そこで、本研究では従来行われている 4~8 塩素化 PCDFs に加えて 1~3 塩素化 PCDFs を分析し、PCDFs の生成に関するさらに詳細な検討を行った。PCDFs は低塩素化物の生成割合が全体の中で多くを占め、同族体の高塩素化は中性より酸性でより進みやすいことが確認された。また、特定の異性体が高い割合を占め、2,3,7,8-体を主体とした塩素処理パターンを生成する過程が確認された。塩素添加濃度の増加で高塩素化が進むため、反応の進行によって塩素処理パターンの組成が変化することが示された。

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(2)

YAMAMOTO Teru, ABE Tamae, SAITO Takashi *

OGURA Eiji *, SASAKI Yuko

* Tokyo College of Medico-pharmaco technology

Summary

Typical isomer pattern of dioxins observed in past bleaching process has been discovered from the several polluted soil and river sediment in Tokyo. In previous study, much attention was paid on chlorination to the river sediment as disinfection, so PCDFs similar to such an environmental contaminated isomer profile could be formed in several water condition by the experiment. The purpose of this study was further to examine the formation of PCDF including mono-, di- and tri-CDF on various condition as a function of chlorination time. Consequently, the result indicated the lower chlorinated PCDFs easily formed in all chlorine and pH condition and formation of the higher chlorinated PCDFs was easily more advanced in acidity and high chlorine concentration. Analysis of PCDF including the lower chlorinated compounds established the specific isomer mainly composed of the 2,3,7,8-substituted isomer priorly formed. These data suggested several bleaching pattern could be obtained because of advancing to higher chlorinated PCDF congener according to induction of chlorine reaction.

Key word : sediment, chlorination, Dioxin, PCDFs, bleaching pattern

1 はじめに

近年、工場の廃止や再開発事業などにより、土壌汚染の顕在化するケースが増加している。都内の公園等から、ダイオキシン類の典型的な発生源組成の一つである Bleaching パターン（以下、塩素処理パターン）を示す汚染が複数発見され¹⁾、汚染原因及び発生源の早期究明が急務の課題となっている。従来は主な原因として、塩素漂白を伴う工程が指摘されていたが、既にこれらについては 20 年以上前に抜本的な対策が完了している²⁾。

しかしながら、塩素処理パターンの原因となる塩素の使用は多岐にわたっており、洗浄・酸化・殺菌などの各種産業プロセスに加え、病原性微生物への殺菌対策や農業用途を含む開放系での利用も報告されている。環境中で見られる高濃度汚染とこうした使用事例との因果関係を明らかにすることは、過去に蓄積されたダイオキシン類の汚染源解明だけでなく、新たなダイオキシン類の生成を防止する観点からも重要と考えられる。

われわれはコイヘルペス等に対する殺菌対策として、底質に高濃度の塩素溶液を添加したとされる事例を取り上げ、河川から採取した底質への塩素添加実験を行った。その結果、酸性条件および中性条件下において、2, 3, 7, 8-体の PCDFs（ポリクロロジベンゾフラン）が高濃度で生成することを見いだした³⁾。

そこで、本研究では塩素処理パターンが生成される種々の条件を整理し、汚染生成のメカニズムを推定するために、通常的环境試料において行われている 4~8 塩素化物の分析に加え、1~3 塩素化 PCDFs の分析を行った。また、これらの結果を基に、塩素処理で生成する異性体・同族体組成の検討および生成に関わる主要因や生成順序の推定を行った。

2 方法

(1) 試薬類

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 PCB 分析用および特級試薬等を使用した。シリカゲルは Merck 製を、活性炭埋蔵シリカゲルは和光純薬製を使用した。

(2) 試料の調製

実験には前報と同じ風乾前の河川底質（含水率 42.8%、強熱減量 6.1%、ダイオキシン類濃度 30pg-TEQ/g）を用いた。

実験条件は表 1 に示したとおり、塩素添加率、反応時の pH、反応時間を変化させて行った。底質に添加する次亜塩素酸ナトリウム溶液は 100ml とし、事前の予備試験を基に底質 1g に対して有効塩素量で 50mg または 500mg となるように調製した。次亜塩素酸ナトリウム原液（有効塩素 5.0%以上）の pH が 12.8~13.0 であることから、希釈溶液を試料へ添加した直後に酸性及び中性の条件について、それぞれ 10M および 0.5M の塩酸を加えて速やかに pH を調整した。

次亜塩素酸ナトリウム溶液と混合した試料は、密栓したフラスコ内でアルミホイル等により遮光した状態で所定の時間静置した。その後、残留塩素濃度の 2 倍当量のチオ硫酸ナトリウム粉末を加えて脱塩素したものを試料とした。

(3) 前処理

調製した試料にアセトンで溶解した内部標準物質を添加し、懸濁態成分をガラス繊維ろ紙（G/F : GA-100 及び GC-50）で回収し、溶存態成分については C18 (Octadecyl) エムボアディスクによる固相抽出を行った。回収物は風

表 1 実験条件

条件	NaClO	NaClO	pH	温度 (°C)	反応時間(h)	残留塩素(Clmg/l)	
	(Clmg/l)	(Clmg/g)				1 日	20 日*
1,500—酸性	1,500	50	2.8~3.5	20	1~720	250	<0.5
1,500—中性	1,500	50	6.2~6.7		24~720	1,000	60
25,000—酸性	25,000	500	2.0~4.5		24~480	≒25,000	
25,000—中性	25,000	500	3.0~8.4				

*1,500mgCl/l は 30 日を示す。

乾させた後、合わせてトルエンで16時間以上ソックスレー抽出した後、多層シリカゲル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い、トルエン画分を回収して分析試料とした。

なお、多層シリカゲルカラムに使用する硫酸シリカゲル(44%)によって低塩素化PCDFsの一部に回収率の低下が見られたことから、本実験では有機物等のクリーンアップ用として硫酸シリカゲル(22%)のみを使用した。

(4) 分析方法

PCDFs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。GCキャピラ

リーカラムは、1~3塩素化物については、SP-2331(SUPELCO、60m×0.25mm×0.2μm)、4~6塩素化物はCP-Si188(VARIAN、60m×0.25mm×0.2μm)、7~8塩素化物はDB-5MS(Agilent Technologies、60m×0.25mm×0.2μm)を使用した。1~3塩素化PCDFのGC昇温条件、異性体の溶出順位等についてはNakano et al.⁴⁾に準拠した。

3 結果及び考察

(1) 総濃度及び同族体

表2、3に底質に異なる塩素添加濃度で処理を行った時の、1~8塩素化PCDFs濃度をpH別に示した。

表2 PCDFs同族体濃度のpH別時間推移(塩素添加濃度:1,500mgCl/l)

同族体	無添加	(pg/g)									
		酸性					中性				
		1日	2日	4日	8日	30日	1日	2日	4日	8日	30日
M1CDFs	70	5800	5800	6200	7800	5300	21000	33000	66000	72000	11000
D2CDFs	90	5900	7100	7000	7000	4600	8300	28000	51000	67000	34000
T3CDFs	130	6200	6000	5700	6300	5600	3100	7600	19000	20000	15000
T4CDFs	80	2300	2000	1900	1900	2400	420	1100	3800	2600	2200
P5CDFs	90	500	580	580	500	840	100	110	390	280	200
H6CDFs	120	270	240	230	140	190	90	110	160	130	130
H7CDFs	150	200	230	150	140	200	140	200	140	180	180
O8CDF	160	180	240	120	170	250	210	210	160	210	140
PCDFs計	880	21000	22000	22000	24000	19000	33000	71000	140000	160000	63000

表3 PCDFs同族体濃度のpH別時間推移(塩素添加濃度:25,000mgCl/l)

同族体	無添加	(pg/g)									
		酸性					中性				
		1日	2日	4日	8日	20日	1日	2日	4日	8日	20日
M1CDFs	70	6000	4800	22000	2500	1800	3900	4000	29000	14000	280
D2CDFs	90	5900	2400	33000	4800	3600	15000	38000	20000	7500	370
T3CDFs	130	13000	7300	30000	12000	18000	15000	38000	21000	5800	1300
T4CDFs	80	41000	15000	42000	51000	140000	4100	41000	59000	19000	9300
P5CDFs	90	8100	5700	18000	18000	93000	300	5600	12000	23000	6400
H6CDFs	120	5000	4600	16000	17000	47000	220	1600	6700	21000	9300
H7CDFs	150	1700	1700	5300	5300	7300	170	330	1300	8200	2600
O8CDF	160	480	890	3700	4900	1900	140	170	510	11000	1100
PCDFs計	880	80000	43000	170000	120000	320000	38000	130000	150000	110000	31000

PCDFs の総濃度は、19,000~320,000pg/g の範囲で推移し、1,500mgCl/l の酸性条件を除くと、反応時間経過後の総濃度に大きな違いは見られなかった。

同族体別の濃度をみると、全体には低塩素化物の占める割合が高いが、1,500mgCl/l に比べると 25,000mgCl/l では高塩素化物の生成が見られた。pH 別では、両添加濃度とも中性に比べて酸性条件の方がわずかに高塩素化物の生成が多く見られた。また、反応時間との関係では、酸性の 1,500mgCl/l を除くと時間経過に伴って同族体組成が高塩素側に進み、25,000mgCl/l では最終的に 8 塩素化物まで生成することが認められた。なお、中性条件下において各同族体濃度が反応時間 8 日に比べ、20 日又は 30 日で低下した現象については、検討課題と考えられる。

吉田ら⁵⁾は、試薬のジベンゾフランを用いた塩素化を同様な条件で行い、時間経過に伴って 4~8 塩素化 PCDFs が順次生成することを報告している。本実験の底質では存在する種々の前駆物質や共存物質、長時間反応による残留塩素濃度の低下などによって、必ずしも同じ挙動は確認されなかった。しかし、実際の環境中ではむしろこうした諸条件の影響を受けながら反応が進むと考えられる。

(2) 異性体について

図 1 に 1,500mgCl/l の中性条件において生成される主要な異性体濃度の経時変化を示した。MICDFs の中では 1 体および 2 体、D2CDFs では 2,8 体および 2,7 体などが多くを占めた。T3CDFs は 2,3,8 体や 1,2,8 体が時間の経過に

伴って増加したが、4 以上の塩素化物の生成はわずかであった。酸性条件において生成された主要な異性体も中性と同様であったが、塩素化の進行によって 1~3 塩素化物の濃度には低下が見られた。

図 2 に 25,000mgCl/l の中性および酸性条件下において生成される主要な異性体濃度の経時変化（一例）を示した。両条件においても、1,500 mgCl/l の場合と同様な異性体が主要な生成物となったが、中性の 1~2 日を図 1 の 1,500mgCl/l と比較すると、25,000mgCl/l の方がより塩素化が進んでいた。酸性条件下では、さらに塩素化が進んだ 2,3,7,8 体と 1,2,7,8 体の 4 塩素化物が生成され、1,2,3,7,8 体の 5 塩素化物なども確認された。

図 3 に今回の実験結果から推定される塩素処理パターン³⁾の生成順序を示した。筆者らは、塩素化反応が立体障害等の影響を受けることで、パラ位>メタ位>オルト位の順に進むため、2 及び 8 位が塩素化した異性体が優先して生成しやすいと前報で推定した³⁾。本研究の 1~3 塩素化 PCDFs を加えた実験結果から 2 及び 8 位の塩素化を経て、2,3,7,8-体を主要な異性体組成とする塩素処理パターンの生成が確認された。

(3) 塩素処理パターンとの関係

塩素処理による組成パターンは、同族体すなわち塩素数毎に優先する置換位置が明らかとなった。しかしながら、置換塩素数は反応の進行度に応じて変化することから、総濃度に占める各異性体の組成割合は異なることがわかった。

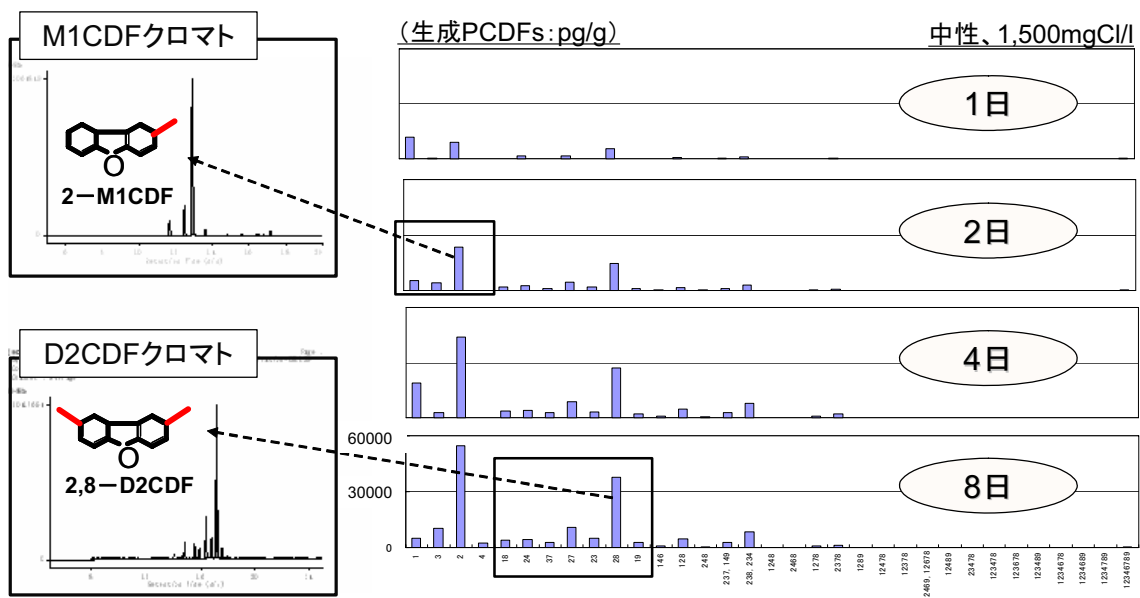


図 1 PCDF 異性体濃度の経時変化 (中性、1,500mgCl/l)

図4に2条件で塩素化反応を行った時の塩素処理パターンを示した。①は4～8塩素化PCDFs濃度が高かった過去の汚染底質等で認められたパターンと同様な傾向を示している。一方で②では、1～3塩素化PCDFが主要な組成を占める塩素処理パターンとなっている。

当所では各種発生源の組成パターンを基に発生源解析を進めているが、塩素処理の発生源組成として、塩素化反応の進行度を考慮した複数のパターンを用いる必要があることが明らかとなった。また、汚染原因との関係においても、塩素漂白のように液体中での均一な反応に対し、底泥の殺菌などを目的とした不均一な塩素化反応が行われた場合、採取位置によって塩素化の進行度が異なると考えられる。このため、通常的环境試料で行われている4塩素化物以上の分析に加えて1～3塩素化物を分析することは、反応時の状況等を推測するための重要な情報となり、汚染範囲の推定や汚染原因の究明に活用できると考えられる。

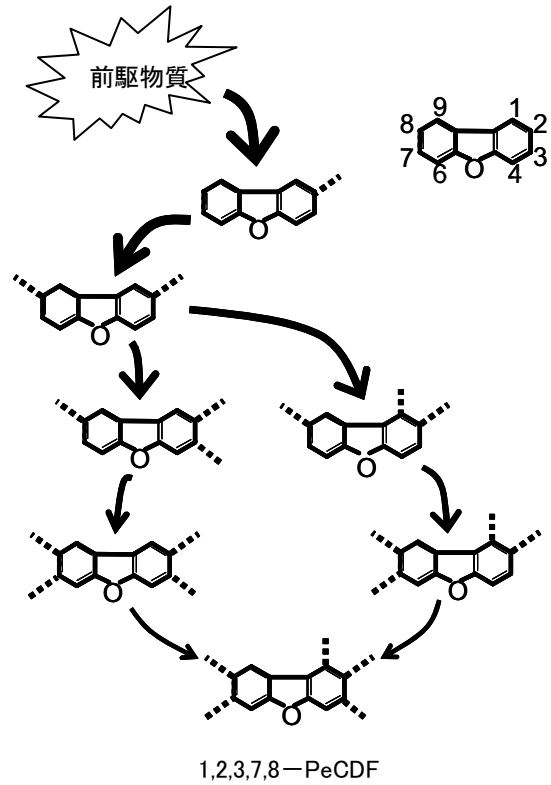


図3 塩素化の推定反応順序

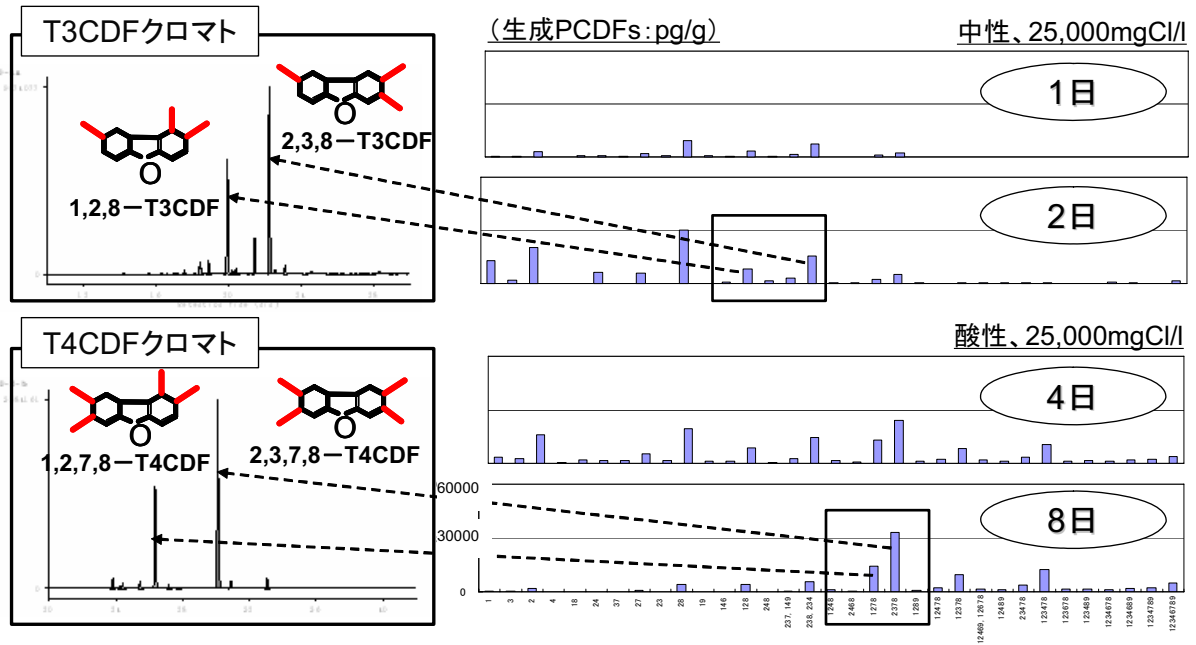


図2 PCDF異性体濃度の経時変化（中性・酸性、25,000mgCl/l）

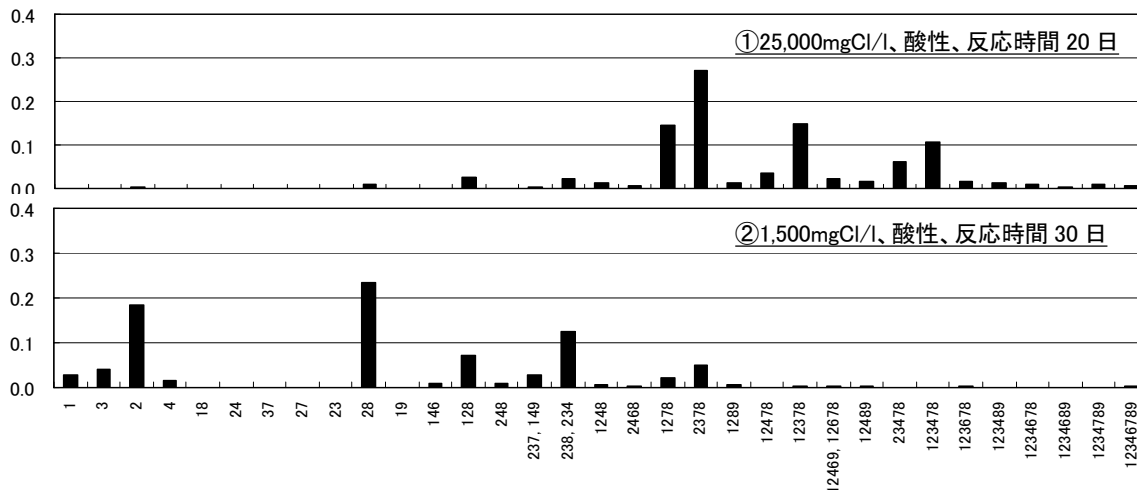


図4 塩素処理パターンの異性体組成
(縦軸は総 PCDFs 濃度に占める割合)

参考文献

- 1) Yuko Sasaki et al : Specific Congener Profile of Dioxin in Contaminated Canal Sediment in Tokyo, China-Japan Joint Symposium on Environmental Chemistry, pp.185-186, 2004
- 2) 矢口時也 : 製紙工場で発生するダイオキシン対策、繊維と工業、Vol.59、No.6、pp.24-28、2003
- 3) 山本央ら : 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、東京都環境科学研究所年報 2005、pp.183-189(2005)
- 4) Nakano, et al: Isomer Specific Analysis of Mono- to Trichlorinated Dibenzofurans and Dibenzodioxins- Analysis of Ambient Air, p558-561, Organohalogen Compounds
- 5) 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、pp.536