

食塩電解過程から生成するダイオキシン類について

山本 央 東野 和雄 橋本 俊次 *

柏木 宣久** 嶽盛 公昭*** 高菅 卓三*** 佐々木裕子

(*国立環境研究所 **統計数理研究所 ***島津テクノロジー)

要 旨

塩素を製造するために行われる食塩電解時におけるダイオキシン類の生成について検討を行った。現在一般的に行われている二酸化イリジウム/チタン電極を陽極に用いた食塩電解からは、ダイオキシン類の生成は見られなかった。一方、過去の工業過程の中で一般的に行われていた黒鉛電極を用いた食塩電解を、現在市販されている黒鉛電極を用いて行った結果、ダイオキシン類の生成が確認され、電解条件を変えることによって一部の組成が高塩素化する傾向が見られた。また、電極の成型に使用されていたピッチを固体として食塩溶液に共存させて電解を行った場合には、通電後の溶液中から高濃度の PCDFs が検出され、溶液状態で添加した場合にはさらに高濃度になることが確認された。今回の実験よりも高温で電解を行っていた過去のソーダ工業では、電解槽中で溶解した黒鉛由来のピッチと陽極で発生する塩素との反応によって高濃度のダイオキシン類が生成していたことが推定された。

キーワード：ダイオキシン類、塩素反応パターン、PCDFs、食塩電解、ピッチ

Dioxin Formation in Past Brine Electrolysis Process

YAMAMOTO Teru, HIGASHINO Kazuo, HASHIMOTO Shunji*

KASHIWAGI Nobuhisa**, TAKEMORI Hiroaki***, TAKASUGA Takumi***, SASAKI Yuko

*National Institute for Environmental Studies

**The Institute of Statistical Mathematics

***Shimadzu Techno-Research INC.

Summary

We examined dioxin formation during brine electrolysis process to produce chlorine. PCDD/Fs could hardly be detected in anolyte of brine electrolysis by IrO₂(Pt)/Titanium electrode as one of an anode to use widely. PCDFs were detected in anolyte of brine electrolysis by even commercial graphite electrode to previously use as anode, furthermore a shift of PCDF congeners lower to higher were confirmed in high current condition. Concentration of PCDFs was drastically increased in brine electrolysis by graphite electrode with solid pitch moreover, higher concentration could be detected in the anolyte with liquid pitch form. Higher contaminated PCDFs might be formed from the reaction pitch derived from graphite and chlorine produced on anode in brine electrolytic cell during past chlor-alkali processes relatively high temperature compared to this experiment.

Key Words: Dioxin, Chlorine Pattern, PCDFs, Brine Electrolysis, Pitch

1 はじめに

ダイオキシン類対策特別措置法の施行により、東京都内では大気環境等において環境改善が進む一方で、河川底質や住宅地近傍の土壌から高濃度のダイオキシン類汚染が見つかり、原因究明が急がれている¹⁾。これらの汚染では、ダイオキシン類の中でも塩素化ジベンゾフラン(PCDF)の特徴的な異性体の濃度が高くなる”Chlorine Pattem (塩素反応パターン)”が共通の特徴として見られ、過去の工業プロセス等による塩素使用が主要な原因の一つと考えられている。

塩素使用とダイオキシン類生成との関連については、これまで紙パルプ漂白過程^{2,3)}や塩素製造過程^{4,5)}からの非意図的な生成、塩素アルカリ過程を持つ工場の跡地土壌や浄水処理過程で発生する汚泥からの検出例⁶⁾も報告されている。また、筆者らは開放系における塩素使用事例の一つとして、ウイルスや病原性細菌対策のために行われる底質への塩素添加でも、同様のパターンが生成することを示している⁷⁻⁹⁾。

そこで、本研究では土壌汚染を引き起こす原因の一つとして、過去に行われていた黒鉛電極による食塩の電気分解プロセスに着目し、自作の実験装置を用いて電解操作を行い、ダイオキシン類の生成する状況について検証を行った。また、都内の汚染サイトでこれまで見つかった土壌との比較も行った。

2 方法

【食塩電解について】

食塩電解の原理を図1に示した。

食塩水溶液と水が入った二つのセルを陽イオン交換膜で分離した状態で電圧をかけると、陽極側では酸化反応によって塩素イオンから塩素ガスが(=塩素の製造)、陰極側では還元反応によって水素イオンから水素ガスがそれぞれ生成される。また、溶液中ではナトリウムイオンが選択的に陰極側へ移動するため、陰極室においてNaOHが生成される(=苛性ソーダの製造)。これらに加えて陽極側では次亜塩素酸、塩酸及び酸素ガス等が、陰極側では水素ガス等が副次的に生成される。化学工業の原材料として使用される塩素や苛性ソーダは、隔膜の種類・性能等に違いは見られるが、現在はほとんどがイオン交換膜法によって製造されている。

【実験装置】

工業的に行われる現在の食塩電解では、陽極にチタンや

白金等が用いられるが、本研究では過去に利用されていた電極の影響を確認するために、市販の人造黒鉛電極を陽極に用いた図2のような実験系を作製した。装置は陽極室と陰極室からなる電極部、ポンプ等を含む循環部、溶液槽及び塩素ガスの回収部から構成され、NaCl溶液を一定流量で循環させながら通電を行うフローセル方式とした。装置の仕様及び運転条件を表1に示した。なお、本研究における電解操作は全てドラフトチャンバー内において実施した。

【試料作製】

実験条件として、市販の黒鉛電極を陽極に使った電解、同様の条件で電流密度のみを変えた電解、電極の成型に使

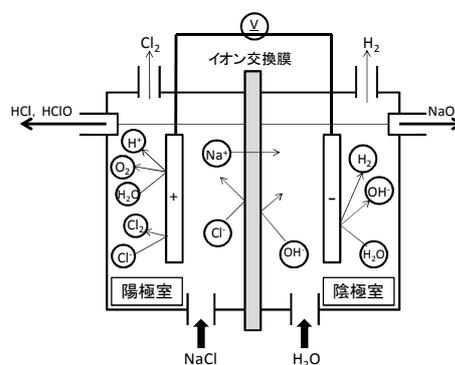


図1 食塩電解の原理

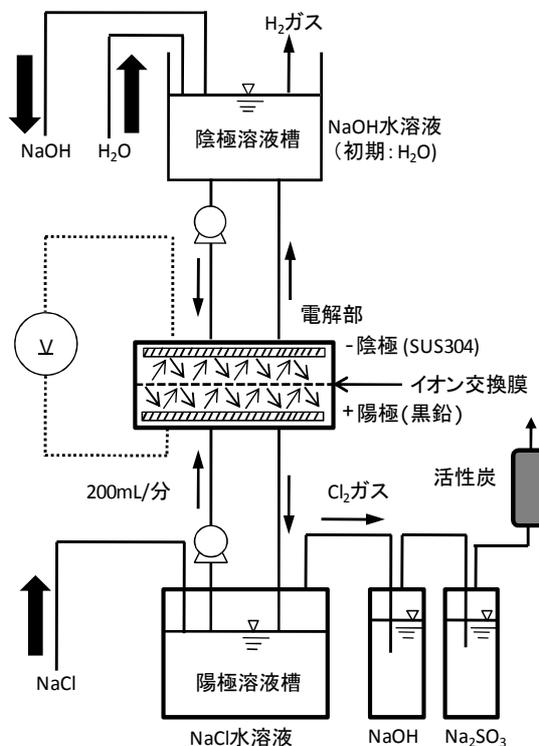


図2 食塩電解装置

用されるピッチ（軟化点：74℃）を固体および液体として陽極の NaCl 溶液に共存させた場合の電解を行った。実験に使用した固体のピッチは、予め細かく粉砕させて 2mm メッシュを通過した破片を用いた。また、溶液のピッチは軟化点以上に加熱させたトルエンを用いてソックスレー抽出を行った抽出液を用いた。分析用の試料として、通電後に陽極側の溶液槽から得られる固形分を含む溶液を採取した。また、黒鉛電極との比較を行うためにチタン電極を陽極に用いた電解も行った。

【測定】

試料は懸濁態をガラス繊維ろ紙（G/F）、溶存態は C18 エムポアディスクで回収し、乾燥させた後に両者を併せてトルエンでソックスレー抽出した。精製操作は通常のダイオキシン類と同様に行い、内部標準法により高分解能 GC/MS で 1~8 塩素化 PCDD/Fs の定量を行った¹⁰⁾。なお、毒性等量は WHO の TEF(1998)を用いて計算した。また、電解液中の水質成分として、水温、pH、有効塩素濃度、SS 濃度、NaOH 濃度、NaCl 濃度を公定法等に準拠して測定した。

3 結果及び考察

3-1 電解の進行について

電解開始から数分程度で陽極液内において気泡の発生が見られ、溶液には次亜塩素酸由来と見られる黄色い着色が徐々に確認された。着色に伴って陽極液の有効塩素濃度にも増加が見られ、最大で 6,000ppm まで上昇した。pH は通電開始直後に 1~2 程度であったが徐々に上昇し始め、pH4 前後で安定した。また、陰極液中に生成された NaOH 濃度から算出した電流効率は 63~92% であり、これらのことから電解は概ね良好に進んでいると考えられた。

3-2 ダイオキシン類の測定結果

図 3 に黒鉛電極を用いた食塩電解時における PCDD/Fs

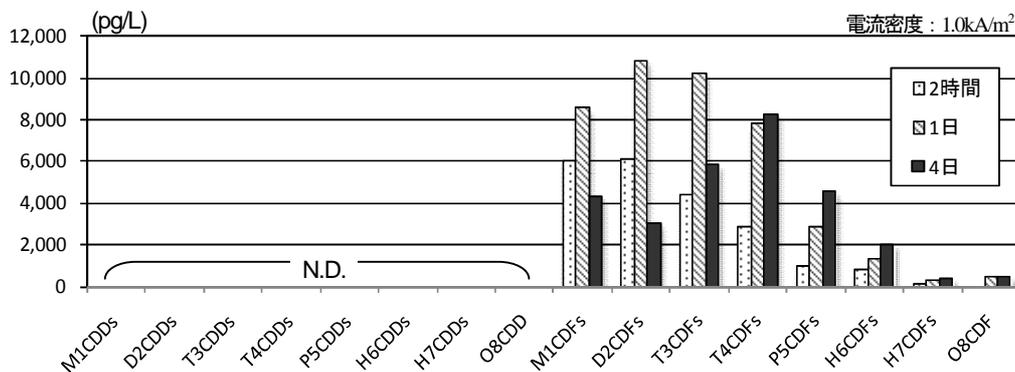


図 3 黒鉛電極を用いた食塩電解時における PCDD/Fs の同族体濃度

表 1 電解装置の仕様及び運転条件

諸元	仕様及び運転条件
セル構成	2室型 (陽極：黒鉛等、陰極：SUS304)
槽内部材質	テフロン (枠体は PTFE)
電極サイズ	100×190×6 (mmL×mmH×mmT)
隔膜	陽イオン交換膜: Nafion324 (交換基: SO ₄ ²⁻)
供給水(陽極)	200g/L NaCl 溶液
電解温度	25~37℃
電流密度	1.0kA/m ² (高電流時は 1.5 kA/m ²)

の同族体濃度を示した。PCDD/Fs の総濃度は 1 日経過後に最大となり、PCDFs の各同族体については通電開始からの時間経過に伴って低塩素化物から高塩素化物に組成が移行していく傾向が見られた。一方で PCDDs の生成はほとんど見られなかった。また、電流密度を増加させて電解を行った場合 (1.0kA/m²→1.5kA/m²) には、同じ通電時間において総濃度には差が見られなかったが、PCDFs 同族体の高塩素化が進む傾向が見られた。図 3 の各時間帯における PCDFs の総濃度は実測濃度で 18,000~43,000pg/L、毒性等量で 210~870pg-TEQ/L であった。また、黒鉛の代用として近年食塩電解で使用される二酸化イリジウム/チタン電極を用いて行った電解溶液中からは、PCDD/Fs が確認されなかった。Strandell ら¹¹⁾は、チタン電極を用いた電解過程から PCDF の特徴的な組成パターンを見出しているが、その原因として電解槽に使用されていたラバーライニング中に含まれる多環芳香族炭化水素類を原因物質と指摘している。本実験ではラバーライニングなどこうした化学物質の供給源が存在しないことから、検出された PCDD/Fs は電解時の黒鉛に由来すると考えられた。

3-3 電解時における陽極液及び電極の状況

黒鉛電極を用いた食塩電解時における陽極溶液と電極の様子を写真 1, 2 に示した。

電解開始から 1 日経過後には陽極液の着色と堆積物が徐々に発生していく様子が見られ、さらに 8 日目には溶液が黒く変色し、細かな微粒子の浮遊及び堆積が確認された。電解時の陽極室では水に由来する酸素と黒鉛由来の炭素との反応から CO_2 等も発生するが、主な着色成分として反応初期は塩素や次亜塩素酸などの有効塩素類、時間経過に伴って黒鉛微粒子の影響が考えられた。SS の濃度から系内における全堆積量を算出し、電解中に剥離した黒鉛の量を求めた結果、実験に用いた電極の約 1 割相当が 8 日間で剥離・堆積したことが確認された。また、黒鉛の剥離は通電開始直後から徐々に進行していくため、電極の交換を頻繁に実施した場合でも同様の現象が起これと考えられた。

3-4 固体ピッチ共存時の電解過程

電解の進行に伴う電極の剥離は、黒鉛だけでなく黒鉛のバインダーや強度保持のために含浸剤として利用されているピッチの剥離を伴うと考えられる。このため、黒鉛の剥離により陽極溶液中には、多くのピッチが含有される可能性がある。

実験に使用したピッチを写真 3 に示した。ピッチそのものはもともと固形物として存在しているが、熱によって軟化する性質を持っている（写真 3 中央：粘着質となりプラスチック内壁に付着したピッチ）。また、細かく粉碎した状態で NaCl 溶液に添加すると、溶解せずに水槽内に拡散していく様子が確認された。

過去の工業的な塩素製造過程では、電解時の温度を約

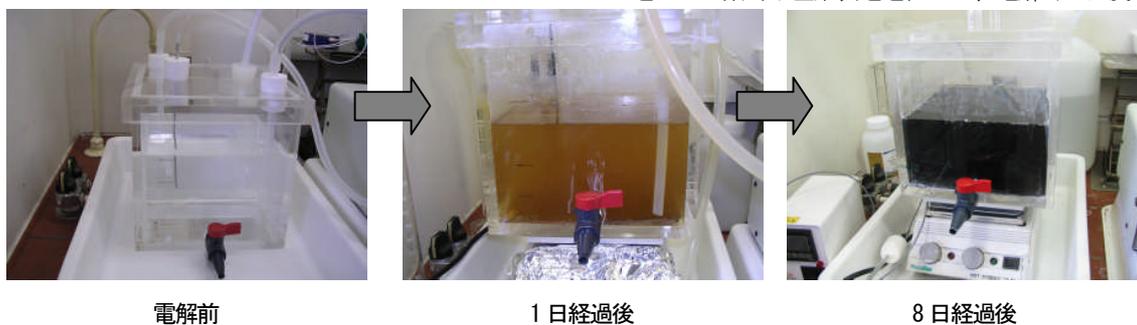


写真 1 黒鉛電極を用いた食塩電解時における陽極液の様子



写真 2 食塩電解に用いた黒鉛電極（左：実験前、右：実験後）

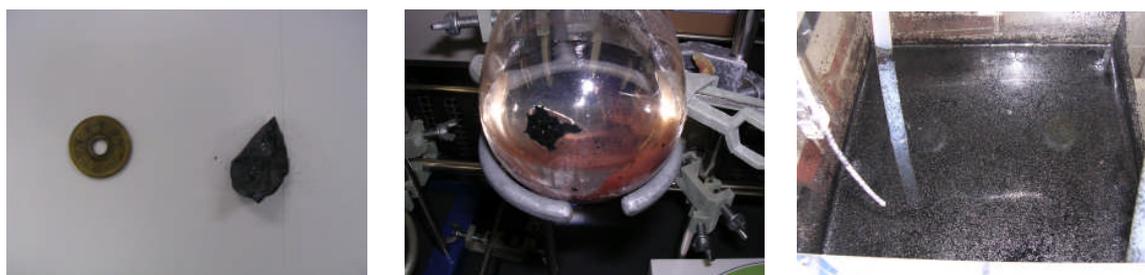


写真 3 実験に使用したピッチ（左：実験前 中央：80°Cの水溶液中 右：NaCl 溶液に添加）

90°Cに加熱して運転を行っている。ピッチの軟化点は、現在市販されている人造黒鉛電極バインダー用は 87~110°C、焼成工程における電極の緻密化用に用いる含浸ピッチは 40~90°Cである。よって、電解過程はピッチの軟化点付近で行われたケースが多いと考えられ、剥離した黒鉛中においてピッチは固体と液体の中間的な状態で存在していたと考えられる。陽極溶液に用いる NaCl 溶液中に予め破碎させたピッチ（添加濃度：1.25g/L）を共存させて電解を行った結果を NaCl 溶液単独の食塩電解の結果と併せて図4に示した。

固体のピッチを共存させた場合には、NaCl 溶液のみを単独で用いた電解と比較すると、同程度の通電時間で 500~2,000 倍の PCDD/Fs が生成された。一方で、チタン電解で PCDD/Fs 生成が見られなかったこと、通電前のピッチに含まれている PCDFs の濃度が低かったことから、ピッチ中に含まれる多様な前駆物質が陽極で発生した塩素と反応し

て、高濃度の PCDFs が生成したものと考えられた。市販の黒鉛電極を用いた NaCl 溶液単独の電解から生成されるダイオキシン類が比較的低濃度であったのは、現在は黒鉛の製造工程において高温焼成が行われているためと推定された。また、電解溶液に含まれる総濃度を単位 SS 濃度あたりに換算した結果を図4に示した。ピッチ共存時の電解によって生成された SS 中の PCDFs 濃度（72,000,000pg/g：750,000pg-TEQ/g）は、近年都内で見つかっている高濃度汚染土壌に匹敵する濃度レベルであった。

3-5 液体ピッチ共存時の電解過程

陽極溶液として用いる NaCl 溶液中に液体のピッチ（添加濃度：12.5mg/L）を共存させて電解を行った場合について検討を行った（図5）。

固体ピッチを共存させて電解を行った場合、2 時間後には 1~2 塩素化物の PCDFs が主要な成分となり、2 日後には 3~4 塩素化物が主要な成分となる同族体組成を示した。

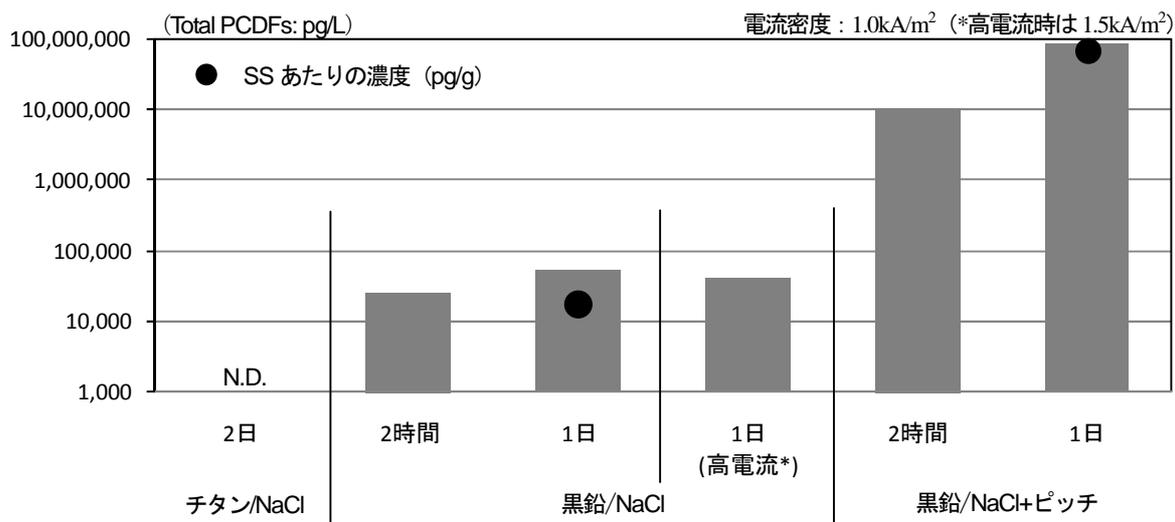


図4 電解時にピッチ(固体)がPCDFsの生成に与える影響

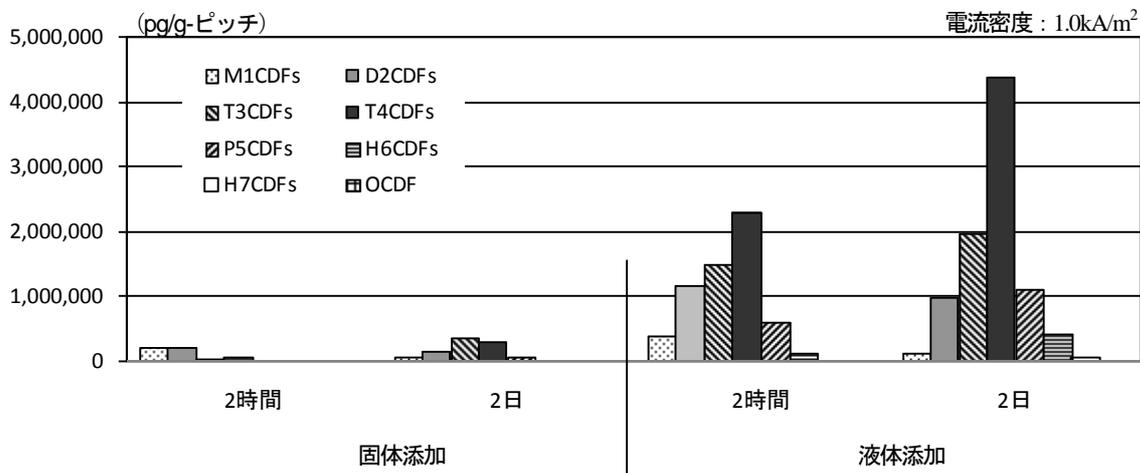


図5 ピッチの添加状態(固体・液体)と生成されるPCDFs

一方で液体ピッチを共存させた電解の場合には、同じ通電時間でそれぞれ2~4塩素化物、3~5塩素化物が主要な比率を占める同族体組成を示し、やや高塩素化しやすい傾向を示した。総濃度では、液体として添加して電解を行うことで固体の場合よりも同じ通電時間で10倍程度高い値を示しており、ピッチの存在状態がPCDFsの生成に影響する要因の一つであることが確認された。なお、ピッチを添加して行った電解ではPCDDsはほとんど検出されなかったが、T₃CDDやT₄CDDのクロマト上に未知の妨害成分が多く見られた。

3-6 異性体パターンについて

図6に黒鉛電極による食塩電解過程によって生成したPCDFの異性体パターンを示した。

NaCl溶液単独で黒鉛電極による電解を行った場合、通電時間の経過に伴って1塩素化物のPCDFの中では、2位に塩素置換した異性体が優先的に生成していることが確認された。さらに、引き続き生成される2,8位に塩素置換した2塩素化物を経由して、3塩素化物では1,2,8位と2,3,8位に塩素置換した異性体が多く割合を占める結果が得られた。これらの生成機構は図7、8に示した通り、塩素反応パターンの生成が二つの反応経路で進んでいくことを示している。その結果1,2,3,7,8-P₅CDFは塩素反応パターンの特徴的な異性体である1,2,7,8-T₄CDFと2,3,7,8-T₄CDFを経る二つの反応経路から生成されるために、2,3,4,7,8-P₅CDFに比べてやや高い濃度となる特徴を示す。また、ピッチをNaClに共存させて電解を行った場合にも、生成される異性体の種類に差は見られず、ピッチの形態が固体と比べて液

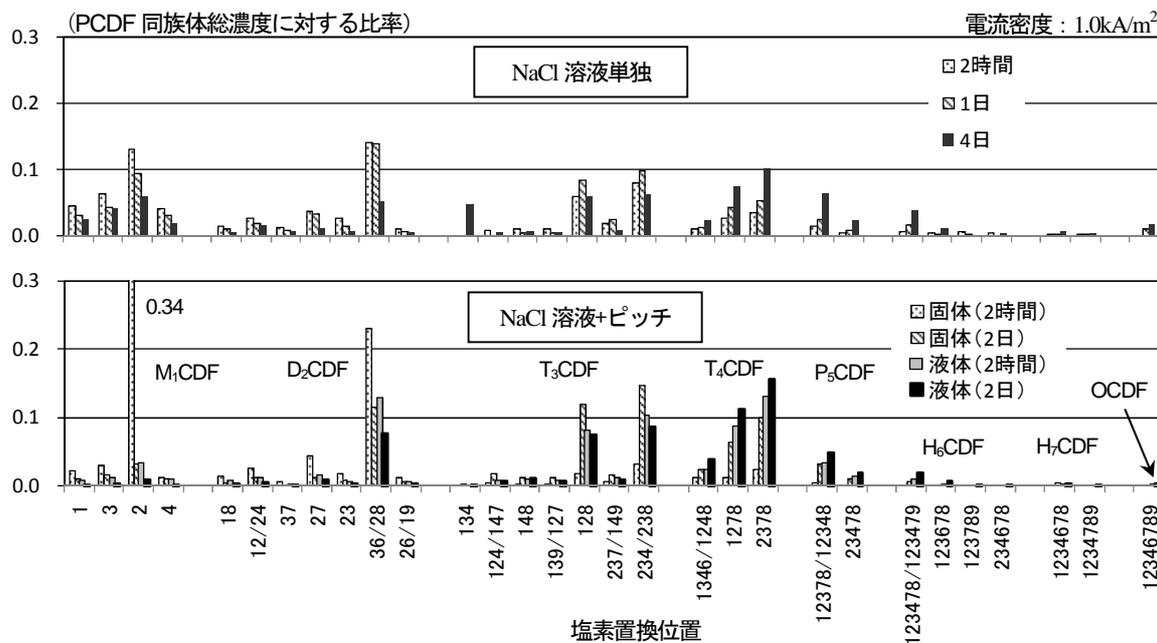


図6 黒鉛電極による食塩電解過程で生成されたPCDFの異性体パターン

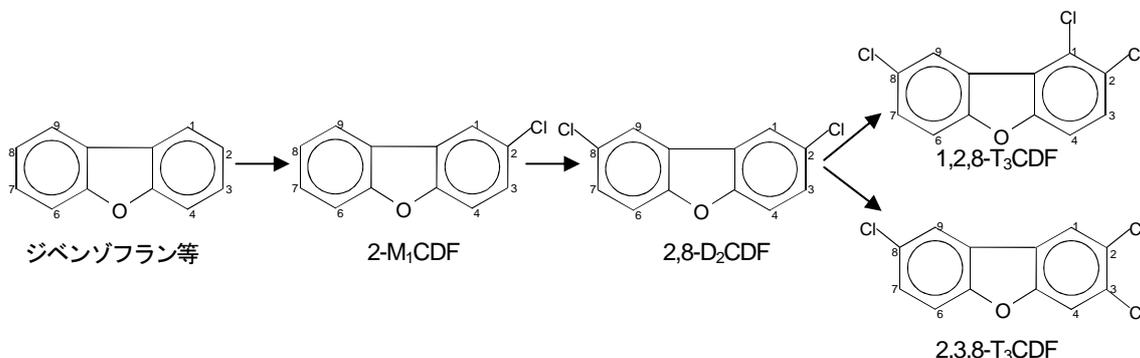


図7 食塩電解過程で見られたPCDFの生成(1~3塩素化物)

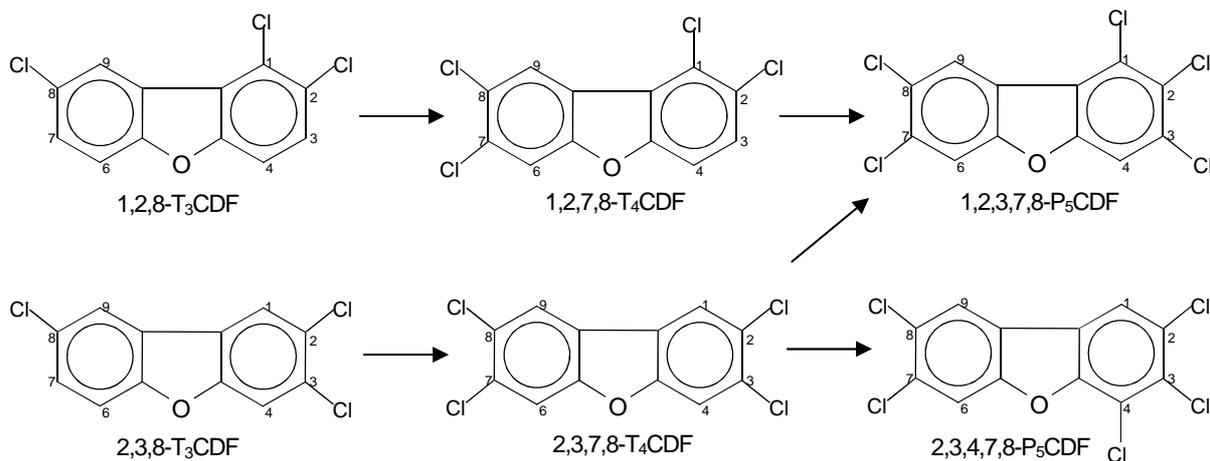


図8 食塩電解過程で見られたPCDFの生成 (3~5 塩素化物)

体として共存した際に、より塩素化が進んだ異性体の生成が見られた。また、いずれの条件においても H₇CDF と O₈CDF の全体に占める割合は小さかった。同様な反応過程や反応生成物は、河川底質やジベンゾフランに塩素添加を行った際にも確認されている^{7,8,9,12)}。

図9に都内において同一の汚染サイトから採取した土壌試料の異性体パターンを示した。汚染サイト内で採取された試料からは、いずれも電解を行った試料と同様な異性体を中心とするパターンが確認され、PCDDsの濃度は相対的に低かった。ホットスポットに近い場所からは、PCDFsの中でも3~5 塩素化物の濃度が比較的高い土壌が多く見られたが、その周辺や少し離れた場所からは、1~3 塩素化物が主要な組成を占めるものや5~6 塩素化物が主要な組成を占めるものなどが存在した。塩素反応パターンは反応の

進行度に応じて異なるPCDF同族体組成を示すが、生成される主要な異性体の種類や同じ塩素数を有する異性体間の濃度比は一定となる。これは化学構造上生じる立体障害や配向性が原因と考えられ、サイト内から見つかった組成パターンはこうした特徴を示していた。また、土壌中からはH₇CDFやO₈CDFの異性体が比較的高い割合を占めるパターンも見られた。ジベンゾフラン等への塩素添加では、反応時の水温上昇によってPCDFsの高塩素化が進みやすいことが報告されている^{11,12)}ため、今回の電解実験と比べて高温条件で行われる実際の電解過程では、温度そのものとそれによるピッチの存在状態の変化がPCDF生成に関わる大きな要因になることが示唆される。

また、ホットスポット近傍の土壌中からは、T₃CDDやT₄CDDのクロマト上に未知の妨害ピークが多く見られた。

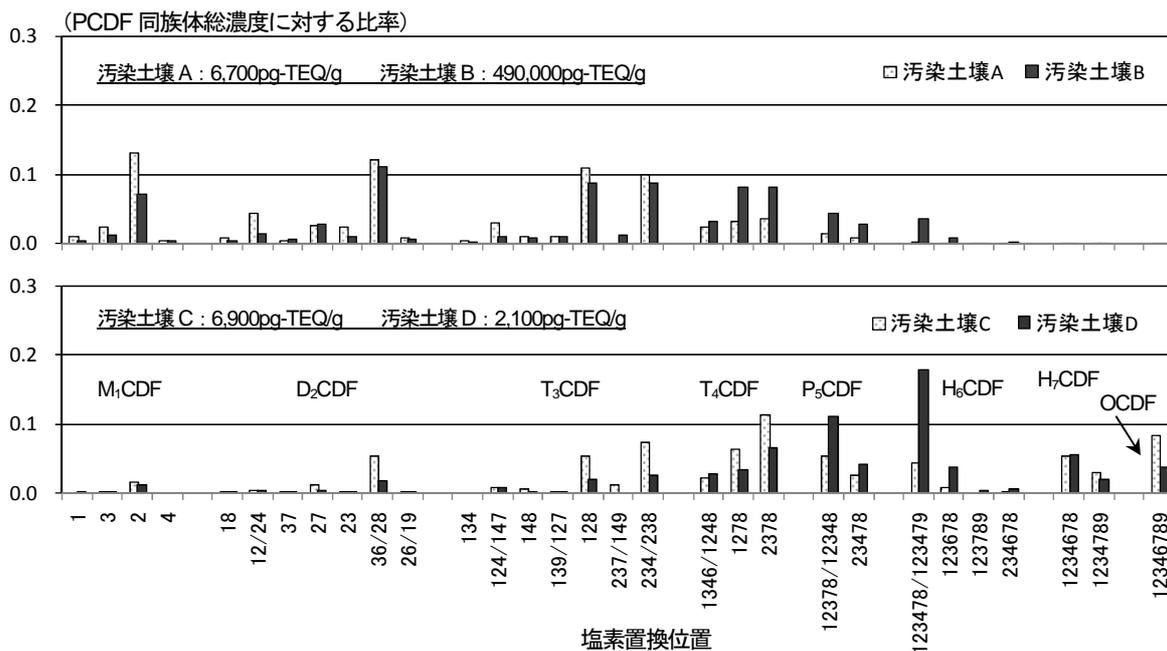


図9 高濃度汚染土壌中のPCDF異性体パターン

こうした傾向は今回のピッチ共存下で電解を行った試料中においても見られるとともに、過去に電解プロセスを稼働させていた多くの工場跡地の土壌においても見つかった共通の特徴である⁴⁾⁶⁾¹⁴⁾¹⁵⁾¹⁶⁾¹⁷⁾。

4 まとめ

過去の工業過程の一つとして行われていた黒鉛電極を利用する食塩電解に着目し、電解時におけるダイオキシン類生成に関する検討を行った。

現在市販されている黒鉛電極を用いて食塩電解を行った電解液中から、黒鉛電極に由来するダイオキシン類の生成が確認された。電極の黒鉛は反応の経過に伴って徐々に電極表面から崩壊していき、黒鉛微粒子が電解液中に堆積していく様子が観察された。過去に使用されていた黒鉛電極は、成形剤としてバインダーピッチを利用していたことから、予めピッチを系内に添加して電解を行った結果、さらに高濃度のダイオキシン類が電解時に生成されることを確認した。電解試料中に見られたダイオキシン類の異性体組成は、塩素化ジベンゾフランを主体とした特徴的なパターン（塩素反応パターン）であった。

同様な異性体パターンは、都内におけるダイオキシン類の土壌汚染サイト内から採取された試料にも見られる共通の特徴であり、電解試料中から検出された濃度は汚染サイトで見つかった濃度に匹敵するレベルであった。土壌試料中にはダイオキシン類に加えて、ダイオキシン類と構造の似た類縁化合物が多く存在し、この特徴はピッチを添加して電解を行った試料のもつ特徴とも一致した。

現在、東京都内では全国と比較して、高濃度でかつ塩素の使用との関連が疑われる土壌汚染が数多く見つかった。しかしながら、同様な汚染は東京に限定されるものではなく、他の地域においても今後土地改変等に伴って判明していくことが予想される。そのため、今後は同様な汚染が発見された際の汚染原因並びに汚染者の速やかな究明を行うために、電解過程におけるダイオキシン類を含めた化学物質の生成メカニズムを明らかにするとともに、都内の汚染土壌が持つ様々な特徴との関連について、あらゆる観点から解明していく必要があると考えられる。

参考文献

- 1) URL : <http://www.kankyo.metro.tokyo.jp/>
- 2) Dimmel D., Riggs K., Pitts G., White J., Lucas S., (1993)

- Environ. Sci. Technol., 27, 2553-2558
- 3) LaFleur L., Brunck B., McDonough T., Ramage K., Gillespie W. and Malcolm E., Chemosphere 20, 1731-1738, 1990
- 4) Strandell M., Lexén K., Wit C., Jämberg U., Jansson B., Kjeller L., Kulp S., Ljung K., Söderström G. and Rappe C., Organohalogen Compounds 20 (1994), 363-366
- 5) Lexén K., Wit C., Jansson B., Kjeller L., Kulp S., Ljung K., Söderström G. and Rappe C., Organohalogen Compounds 20 (1994), 363-366
- 6) Rappe C., Kjeller L., Kulp S., Chemosphere 23, 1629-1636, 1991
- 7) 山本央, 阿部圭恵, 佐々木啓行, 佐々木裕子: 環境化学討論会講演要旨集 2005, p384-385
- 8) 山本央, 阿部圭恵, 佐々木裕子, 柏木宣久, 橋本俊次: 環境化学討論会講演要旨集 2006, p296-297
- 9) Yamamoto T., Abe T., Higashino K., Sasaki Y., Organohalogen Compounds 69 (2007), 2407-2410
- 10) Nakano T., Weber R., Organohalogen Compounds 46 (2000), 558-561
- 11) 山本央, 東野和雄, 橋本俊次, 柏木宣久, 嶽盛公昭, 高菅卓三, 佐々木裕子: 環境化学討論会講演要旨集 2008, p32-33
- 12) 吉田香織, 阿部島美穂, 加藤みか, 浦野絃平: 第38回水環境学会年会予稿集, 2005, pp.536
- 13) Wilken M., Martin G., Lamparski L., Fishman S., Hescott T., Mendyk K., Wallbaum U., Organohalogen Compounds (2006), 844-847
- 14) Bavel B., Thelin R., Lundstedt S., Öberg L., Tysklind M. and Rappe C., Organohalogen Compounds 36 (1998), 113-116
- 15) Kannan K., Watanabe I. and Giesy P., Toxicological and Environmental Chemistry, Vol.67, 135-146, 1997
- 16) 嶽盛公昭, 高菅卓三, 山本央, 佐々木裕子: 環境化学討論会講演要旨集 2007, p374-375
- 17) 嶽盛公昭, 松神秀徳, 高菅卓三, 山本央, 東野和雄, 佐々木裕子: 環境化学討論会講演要旨集 2008, p368-369