

食塩電解で生じるダイオキシン類について

分析研究科 山崎正夫

1 はじめに

主な発生源と考えられる焼却炉等から環境大気中に排出されるダイオキシン類の量は、平成 12 年にダイオキシン類対策特別措置法が施行されて以来、顕著に低下している。例えば東京都における環境大気への排出量は、平成 10 年度から平成 20 年度までの 10 年間で 25 分の 1 以下にまで減少している。

しかし、一部ではダイオキシン類により汚染された土壌や底質が見つかっており、都内には未だに局所的な問題が残されている。この報告では、都内で確認された汚染土壌の発生源特定のために行った実験結果について述べる。

2 ダイオキシン類とは

ダイオキシン類とは、ポリ塩化ジベンゾ-*p*-ジオキシン（polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins、PCDDs）、ポリ塩化ジベンゾフラン（polychlorinated dibenzofurans、PCDFs）、及びコプラナーポリ塩化ビフェニル（co-planar polychlorinated biphenyls、Co-PCBs）という 3 種類の類似した基本構造（図 1～3 参照）を持つ化合物群を指している。いずれも、6 個の炭素原子が環状に結合したベンゼン環を 2 個持ち、1～8 個の塩素が結合している。また、塩素原子の結合数が同一でも結合位置が異なるものを「異性体」と呼び、毒性等価係数（Toxicity Equivalency Factor、TEF）すなわち毒性を持つダイオキシン類の異性体数は、PCDDs、PCDFs、及び Co-PCB について、それぞれ 7、10、12 である。

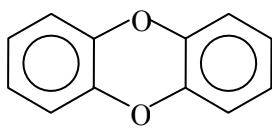


図 1 ジベンゾ-*p*-ジオキシン
PCDDs の骨格

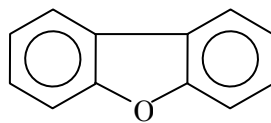


図 2 ジベンゾフラン
PCDFs の骨格

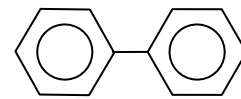


図 3 ビフェニル
Co-PCB の骨格

ダイオキシン類排出の主な原因となるのは、①廃棄物などの燃焼、②一部の農薬類の副生成物、③塩素処理（漂白・殺菌）などによる生成、そして④PCB 製品由来等が挙げられる。

3 食塩電解にともなうダイオキシン類の生成実験

ダイオキシン類汚染が認められた土地には、過去に食塩電解を行う事業所が存在していた。汚染内容を見ると、ダイオキシン類を構成する 3 種の化合物群のうち、PCDFs が特異的に含まれていた。

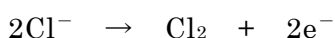
そこで、食塩電解工程を実験的に再現し、同様の化合物の生成、及び生成するための条件等について検討した。

(1)食塩電解装置の概要と実験方法

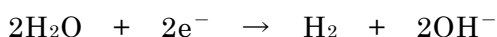
ア 食塩電解装置

食塩電解は、図4に示すような装置を組み立てて行った。電解槽内に陰陽2つの電極を置き、通電により塩素ガスと水酸化ナトリウムが生成する。電解槽は陽イオン交換膜で仕切られており、ナトリウムイオンや水素イオンなどの陽イオンだけが自由に通過できる。電解開始の時点では、陽極槽には飽和食塩水が、陰極槽には水が満たされている。下記の電解反応が進むに連れ、陽極槽では食塩が消費されるので適宜追加し、陰極では水が減少すると共に水酸化ナトリウム濃度が上昇するので一部を抜き取りながら水を追加する。

陽極では、



により、塩素ガスが生成し、陰極では、



により、水の電気分解が生じ、水素ガスと水酸化物イオンが生成する。

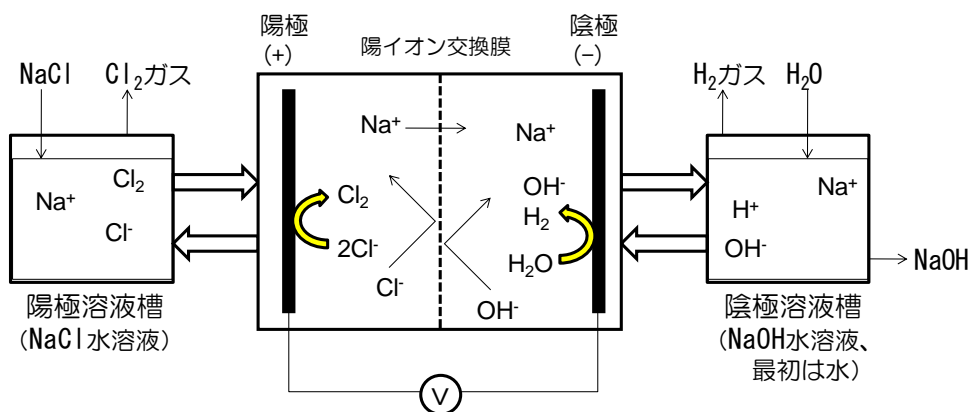


図4 食塩電解装置の概要

イ 分析方法

ダイオキシン類分析は、陽極槽から適宜 50mL 程度ずつを採取して行った。電解液試料は、活性な塩素を還元除去してから 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。

(2)結果と考察

ア ダイオキシン類の生成と電極の材質との関係

従来、陽極にはグラファイト（黒鉛）をタールピッチで成形した「黒鉛電極」が用いられており、実験でこれを用いた場合には明らかに PCDFs が生成した。一方、チタン製の電極を用いた場合には、ダイオキシン類は全く検出されなかった。

このことから、ダイオキシン類の生成には、黒鉛電極の成形に用いられている「タールピッチ」の存在が大きく関わっていることが判明した。なお現在では、一般に黒鉛電極は用いられなくなった。以下の電解実験では、いずれもチタン製電極を用いた。

イ タールピッチ存在下での電解実験

① 実験条件

チタン製電極を用い、別途入手したタールピッチの粉末を塩水に懸濁させ電解を行った。5分～7日間の範囲において陽極槽の電解液を採取し、ダイオキシン類の分析を行った。

② 実験結果

タールピッチ存在下では、PCDFs が検出された。タールピッチが生成原因であることが判明した。電解時間の経過に伴う同族体組成の変化（図5参照）を見ると、電解初期には低塩化物が主体であるが、時間と共にそれらは減少していき、その一方で高塩素体の割合が増加している。

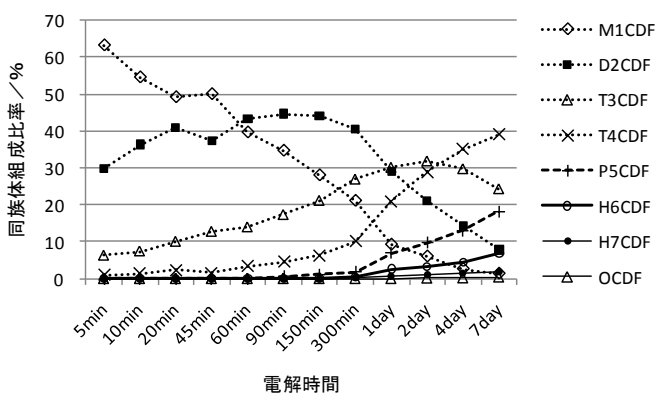


図5 電解時間の経過に伴う PCDFs の同族体組成変化

このときの異性体組成から、塩素化が進行する主な過程は図6に示すものと推定された。

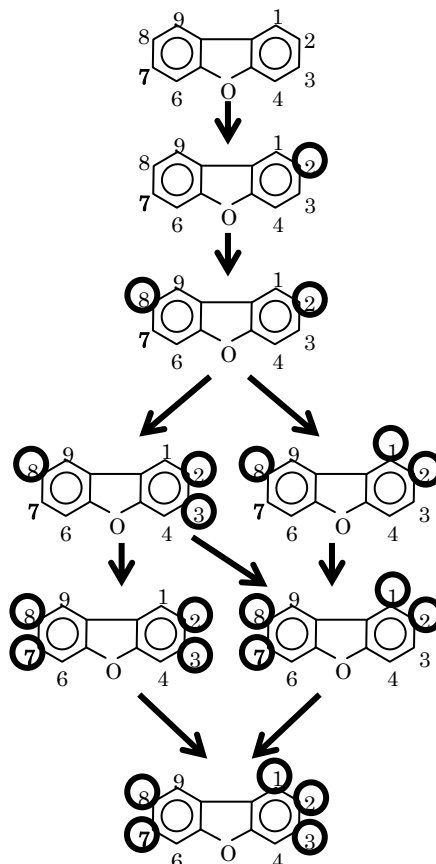


図6 ピッチ存在下における PCDFs の主な生成経路（太丸印は、塩素の結合位置を示す）

ウ 前駆物質存在下での電解実験

① 実験条件

塩水に、タールピッチの代わりに図1～3に示すダイオキシン類の基本骨格を持つ3種類の化合物（ジベンゾフラン、ジベンゾ-p-ジオキシン、及びビフェニル）を各 1mg/L の濃度となるように添加し、チタン製電極を用いて 30分から5日間にわたり電解を行い、適宜、陽極槽内を採取してダイオキシン類の分析を行った。

② 実験結果

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。

図7に示すように、生成した PCDDs、PCDFs、及び PCBs の組成比を見ると、電解時間 30分以降の PCDDs、PCDFs、及び

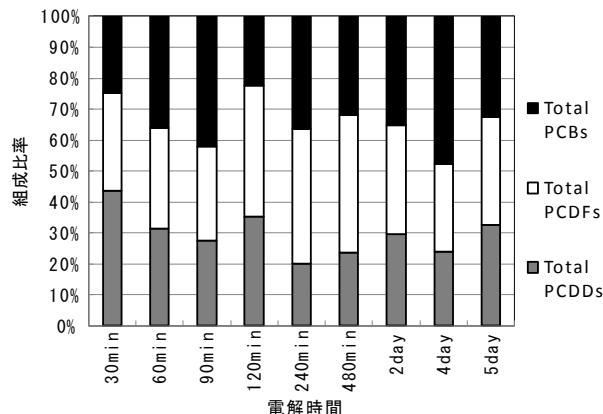


図7 前駆物質存在下におけるダイオキシン類の組成比

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。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、黒鉛電極を用いた食塩電解により 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、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。

PCDDs、PCDFs、及び Co-PCB の前駆物質を添加した場合、これら 3 者ともに電解時間の経過と共に高塩素化することが明らかとなった。一例として、PCDDs についての結果を図 8 に示す。

PCDDs については、異性体組成の変化から図 9 のような反応経路が推定された。

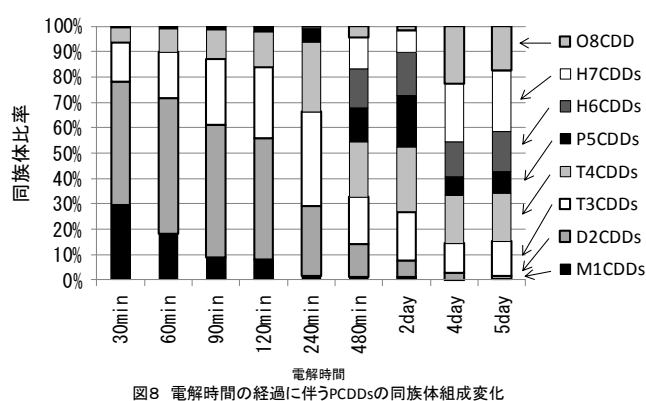


図 8 電解時間の経過に伴う PCDDs の同族体組成変化

4 まとめ

食塩電解工程においてタールピッチを含む電極を用いた場合、選択的に PCDFs が生成する。

PCDFs を生じることがないはずのチタン製電極を用いても、電解液に前駆物質が存在することにより、PCDFs のみならず、PCDDs や Co-PCBs も生成する可能性のあることが示された。

これらの結果から、黒鉛電極を用いた食塩電解で PCDFs のみが生成した原因は、タールピッチに PCDFs の前駆体物質のみが含まれているためと考えられた。

用語の説明

同族体: ある基本骨格の物質に対して水素と置き換わった塩素の数が同じものの集まり。

異性体: 1 つの同族体は、同じ塩素数を持つが、結合の位置が異なる。それぞれを異性体の関係にあるという。

毒性等価係数: ダイオキシン類の毒性は異性体の種類ごとに異なる。最も毒性の強いものを 1 としたときの相対値をいう。

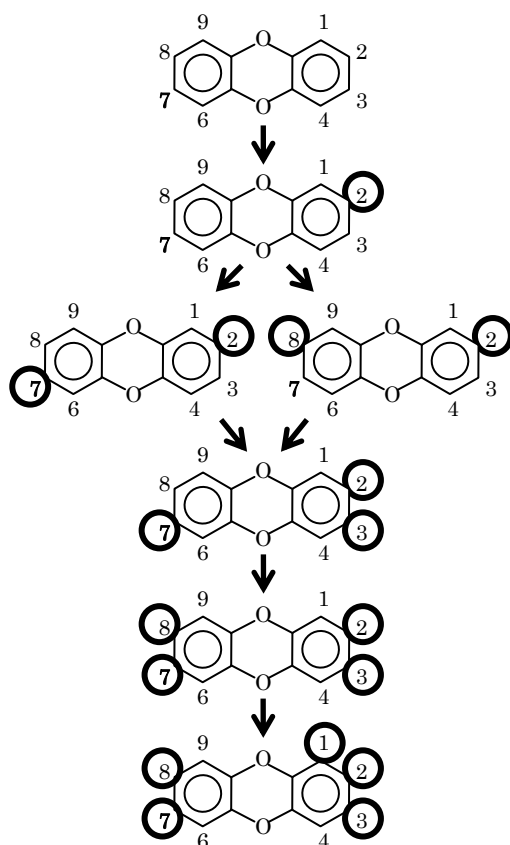


図 9 前駆物質存在下における PCDDs の主な生成経路 (太丸印は、塩素原子の結合位置を示す)