

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

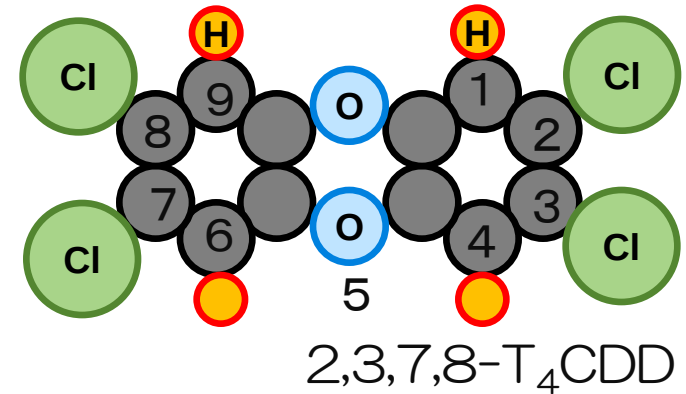
ダイオキシン類

ポリ塩化ジベンゾ-*p*-ジオキシン

PCDDs

(異性体数：75種； 毒性有：7種)

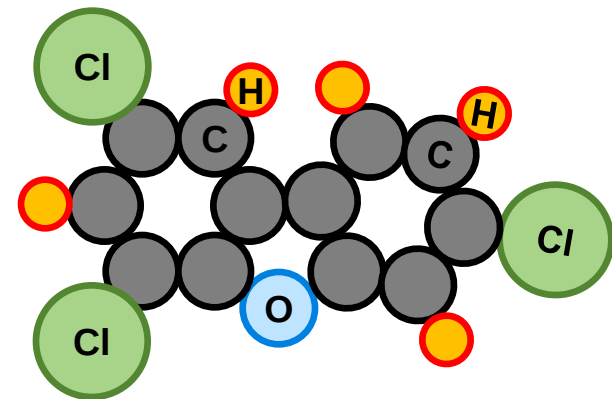
毒性等量濃度 (TEQ) = 各異性体の濃度を最も
毒性の強い 2,3,7,8-T4CDD の
濃度に換算し、合計した値



ポリ塩化ジベンゾフラン

PCDFs

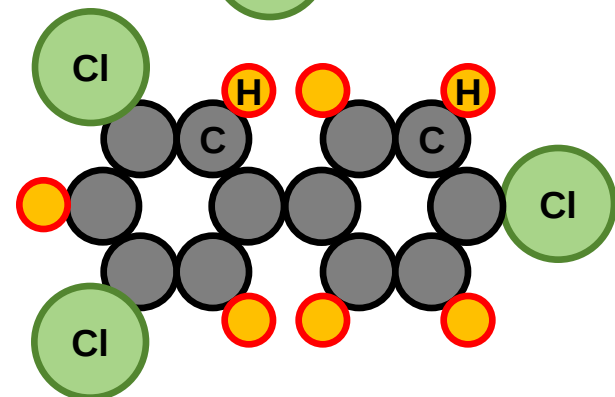
(異性体数：135種； 毒性有：10種)



コプラナーポリ塩化ビフェニル

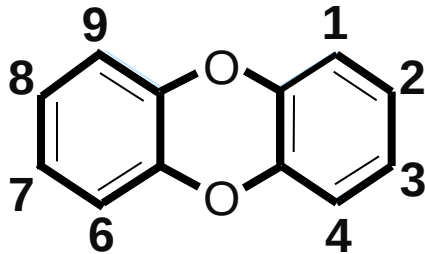
Co-PCBs (毒性有：12種)

(PCB異性体数：209種)



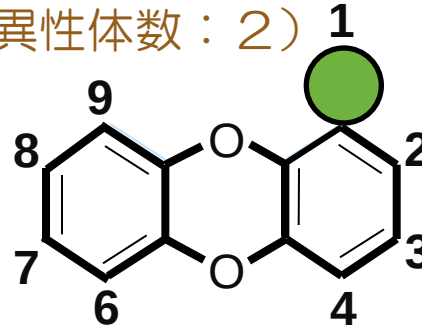
異性体と同族体

ジベンゾパラジオキシンの基本構造
(1~4及び6~9番の炭素
に最大8個の塩素が水素と
置換できる)

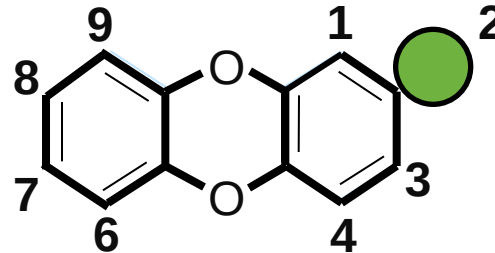


一塩素体の例

(異性体数：2)



1-M1CDD



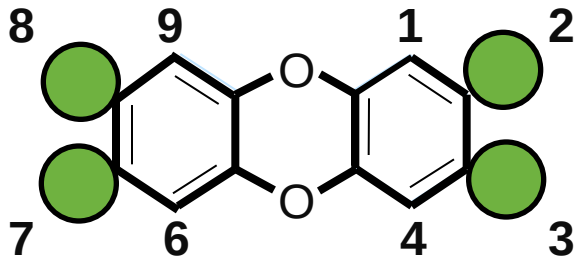
2-M1CDD

●：塩素原子

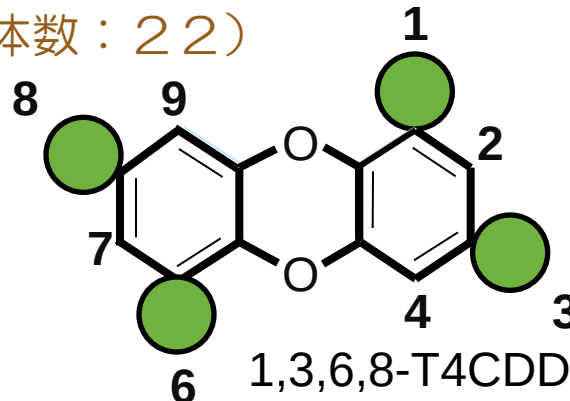
異性体

置換基の数は同じで、置換位置のみが異なるもの同士

四塩素体の例 (異性体数：22)



2,3,7,8-T4CDD



1,3,6,8-T4CDD

この他、20種類

同族体

置換基の位置にはとられず総数が同じグループ全体を指す

ダイオキシン類の起源

- 燃焼過程
 - … 廃棄物焼却
 - … 金属精錬



- 塩素処理過程
 - … 過去の化学工業など



- PCB製品
 - … 高圧トランス
 - … コンデンサー

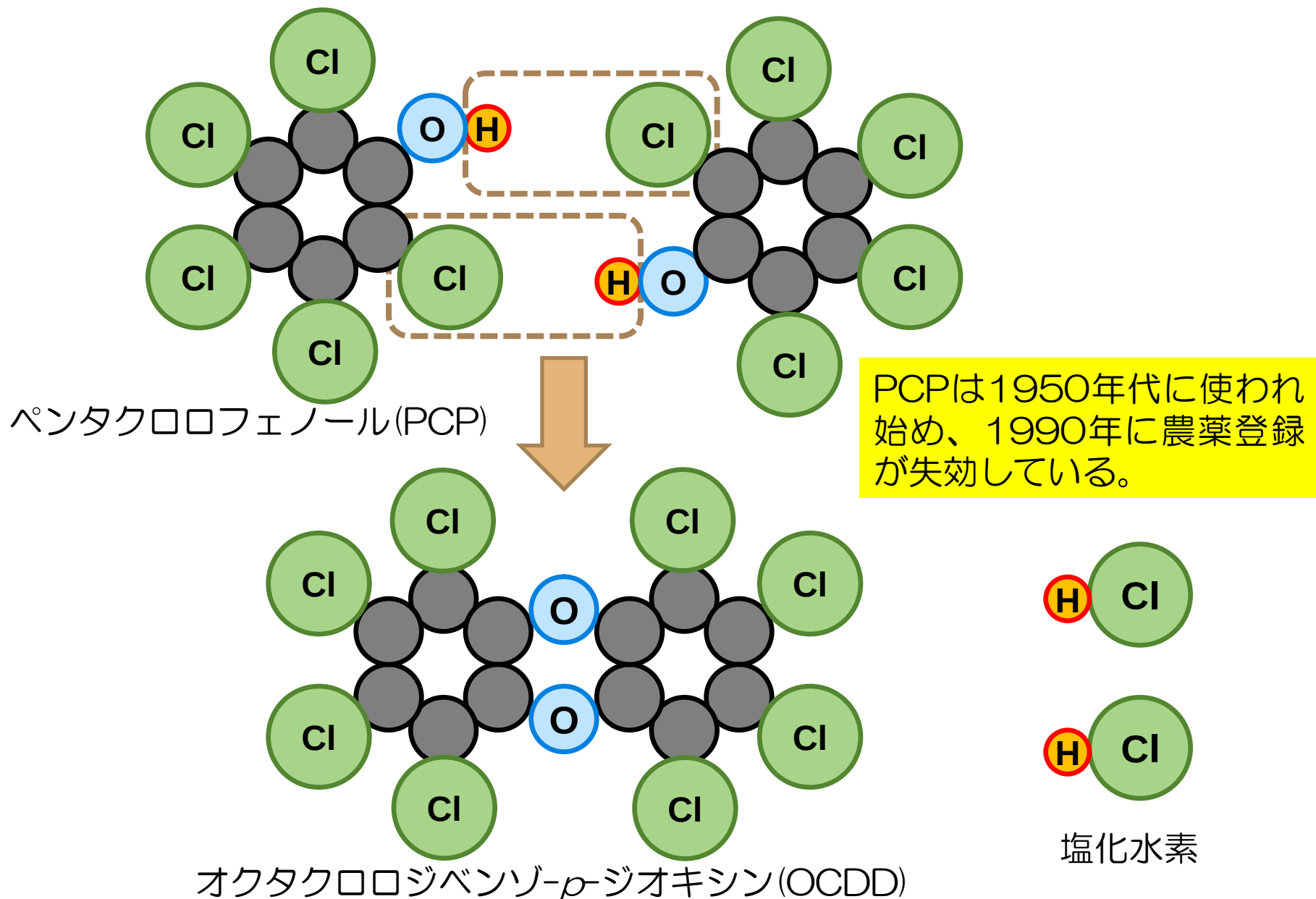


- 農薬製造時の不純物
 - … PCP、CNPなど

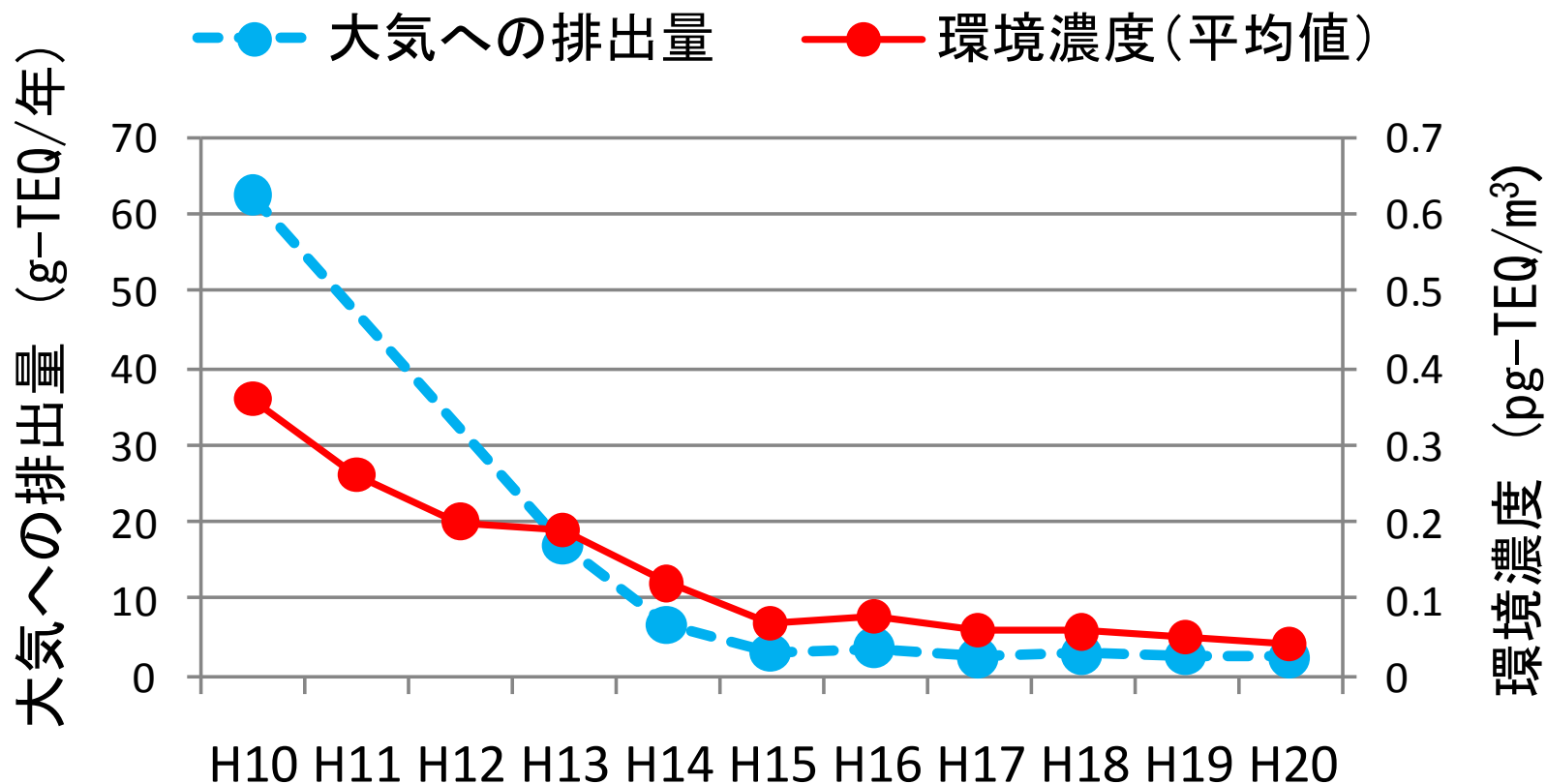


発生源により、ダイオキシン類の組成パターンが異なる

前駆体（ペンタクロロフェノール）からの生成例



東京都におけるダイオキシン類排出量の推移

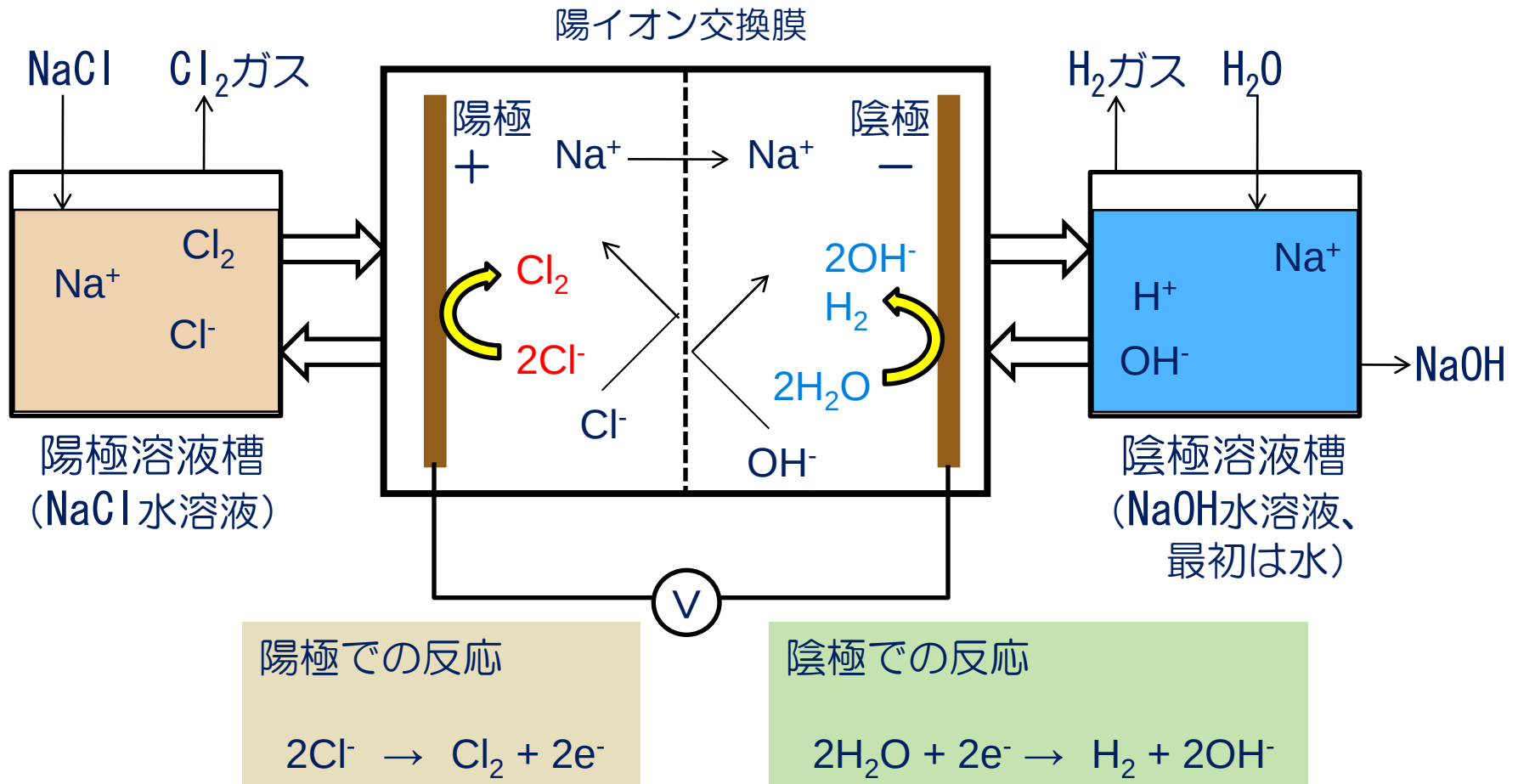


↑
ダイオキシン類対策特別措置法

局地的なダイオキシン類汚染の存在

- 大局的にはダイオキシン類問題は終息
- 土壌、底質については過去の汚染が残存
(都における事例)
食塩電解施設跡地において、PCDFsを
主成分とする土壌汚染が確認されている
- 燃烧、農薬、塩素処理では説明困難

食塩電解装置の概要



電極の種類	PCDFsの生成
黒鉛電極	○
チタン電極	×

食塩電解によるダイオキシンが生成の疑問

- 食塩電解における薬剤は「食塩」だけである。
- 電解で反応活性な塩素が生成するが、相手がいないのにダイオキシンが生成するのか。
- 生成するのは大部分がPCDFsであり、パルプ漂白などで知られている塩素反応パターン(PCDDs、PCDFs共に生成)と異なる。
- 黒鉛電極に含まれている「タールピッチ」が最も疑われる。

黒鉛電極に使われるタールピッチ

●製法・性質

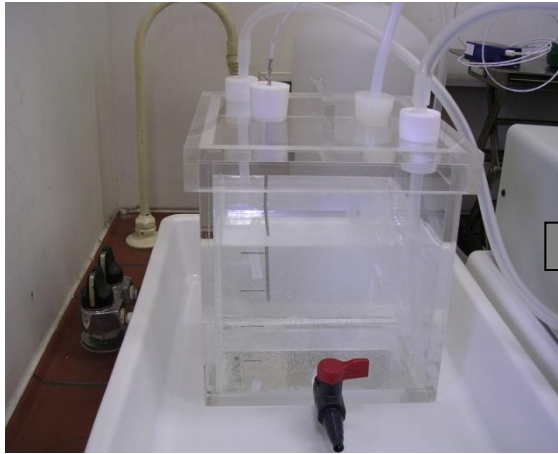
タールピッチはコールタールの蒸留で得られる無数の縮合多環芳香族（多数のベンゼン環が蜂の巣状に結合した有機化合物）の混合物

- ・炭素の含有割合が高い→黒鉛と馴染みがよい
- ・常温で固く高温で柔軟→加工しやすい
- ・錆びない
- ・水をはじく
- ・導電性を持つ

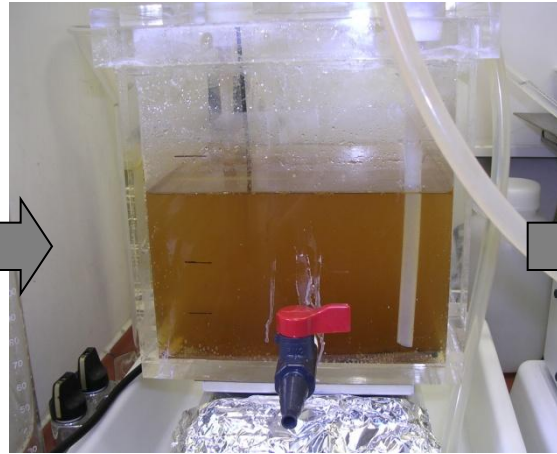
●用途

タールピッチは炭素材、粘結剤、防水、防錆剤等に使われている

黒鉛電極を用いた食塩電解装置の外観



電解前



1日経過後



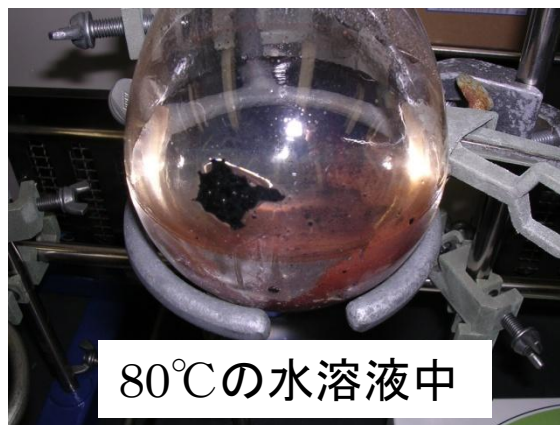
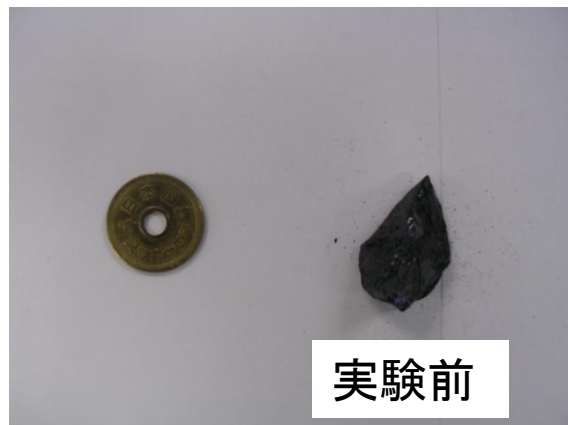
8日経過後

黒鉛電極を用いた食塩電解時における陽極溶液の変化



食塩電解に用いた黒鉛電極（左：実験前、右：実験後）

タールピッチを分散させた電解実験



実験に使用したタールピッチ

電解実験の条件

陽極電極：チタン製電極

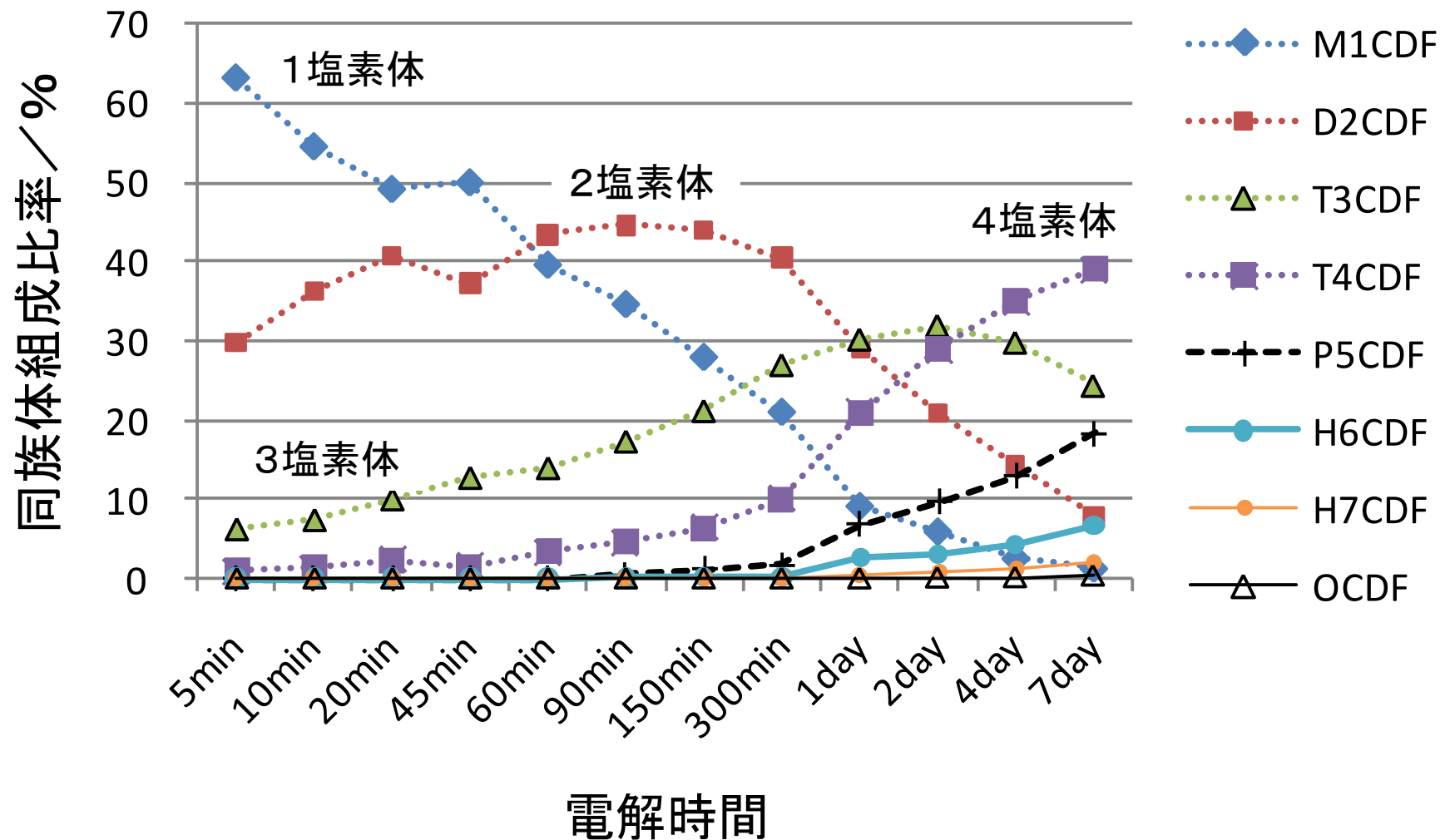
陽極溶液：飽和食塩水＋タールピッチ粉末

電解時間：7日間

ダイオキシン類分析：陽極溶液を適宜採取して実施

その他：随時、塩化ナトリウムや水を補充

タールピッチ共存下での食塩水の電解処理における PCDFs同族体組成比率の変化



タールピッチ共存下での食塩水電解処理における PCDFs同族体ごとの主な異性体比率

単位：％

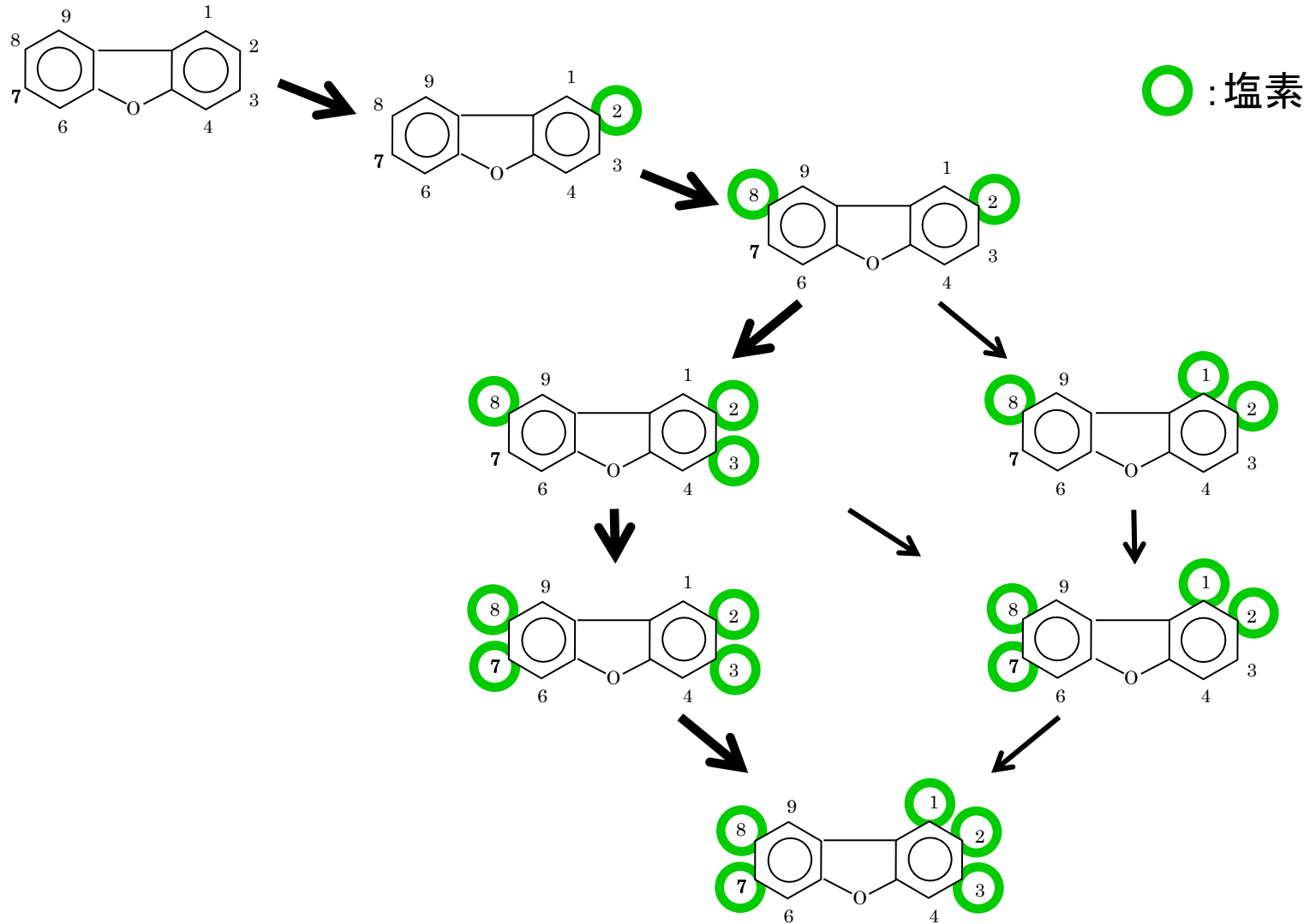
同族体（異性体数）	塩素置換位置	5min	60min	300min	1day	2day	4day	7day
1塩素体（4）	2-	78	76	78	73	72	70	65
2塩素体（16）	2,8-	42	43	49	50	52	51	47
3塩素体（25）	1,2,8-	22	28	30	35	34	36	38
	2,3,8-*	37	46	43	43	41	37	36
4塩素体（38）	2,3,7,8-	41	19	24	30	32	31	32
	1,2,7,8-	24	18	14	21	20	22	24
5塩素体（28）	1,2,3,7,8-**	-	-	43	37	41	40	40
	2,3,4,7,8-	-	-	14	10	15	16	17
6塩素体（16）	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

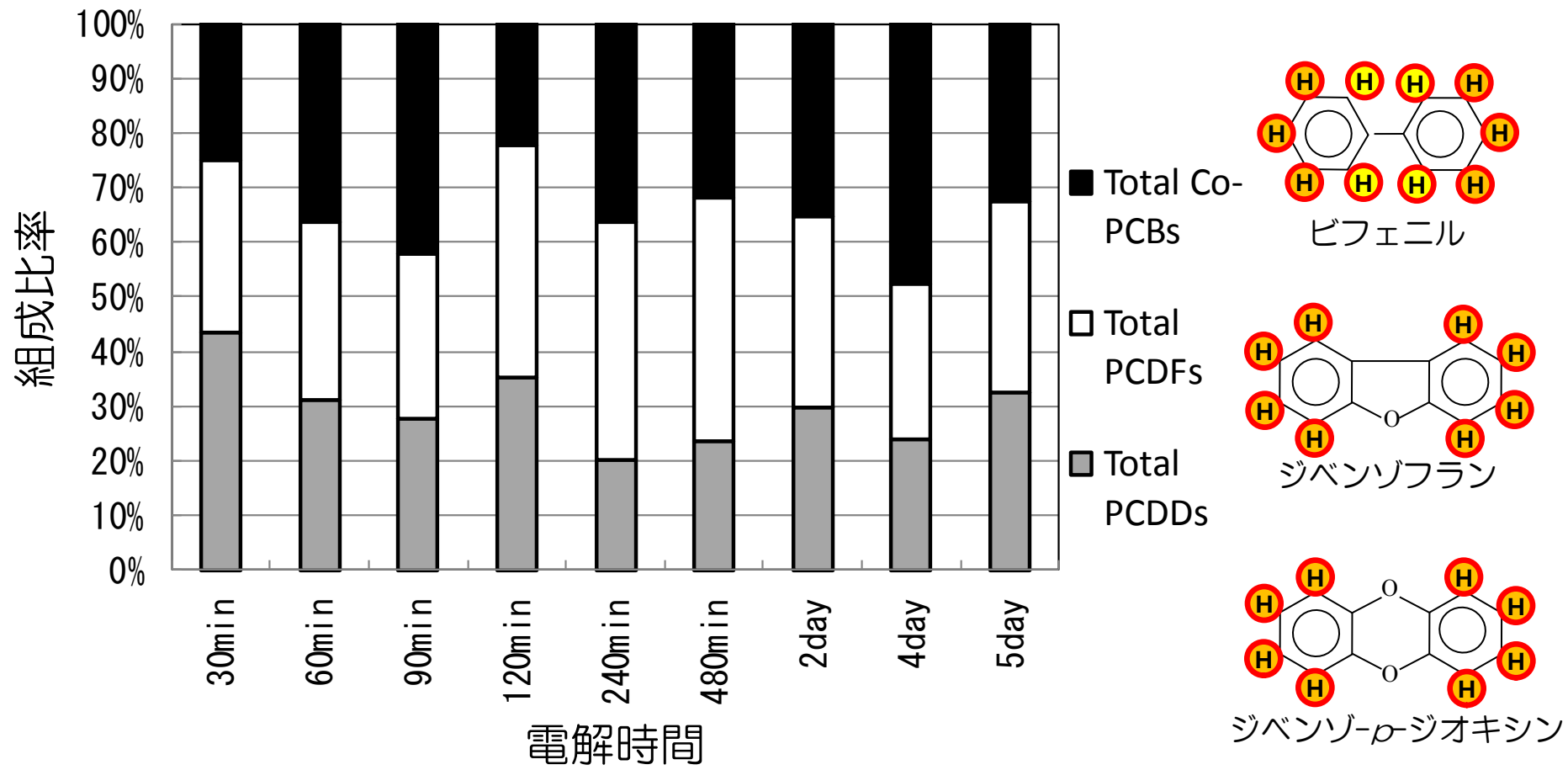
** 今回のGC条件では、1,2,3,4,8-異性体と分離せず、合計値で表した

*** 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

ジベンゾフラン共存下での 食塩水の電解処理におけるPCDFsの生成過程

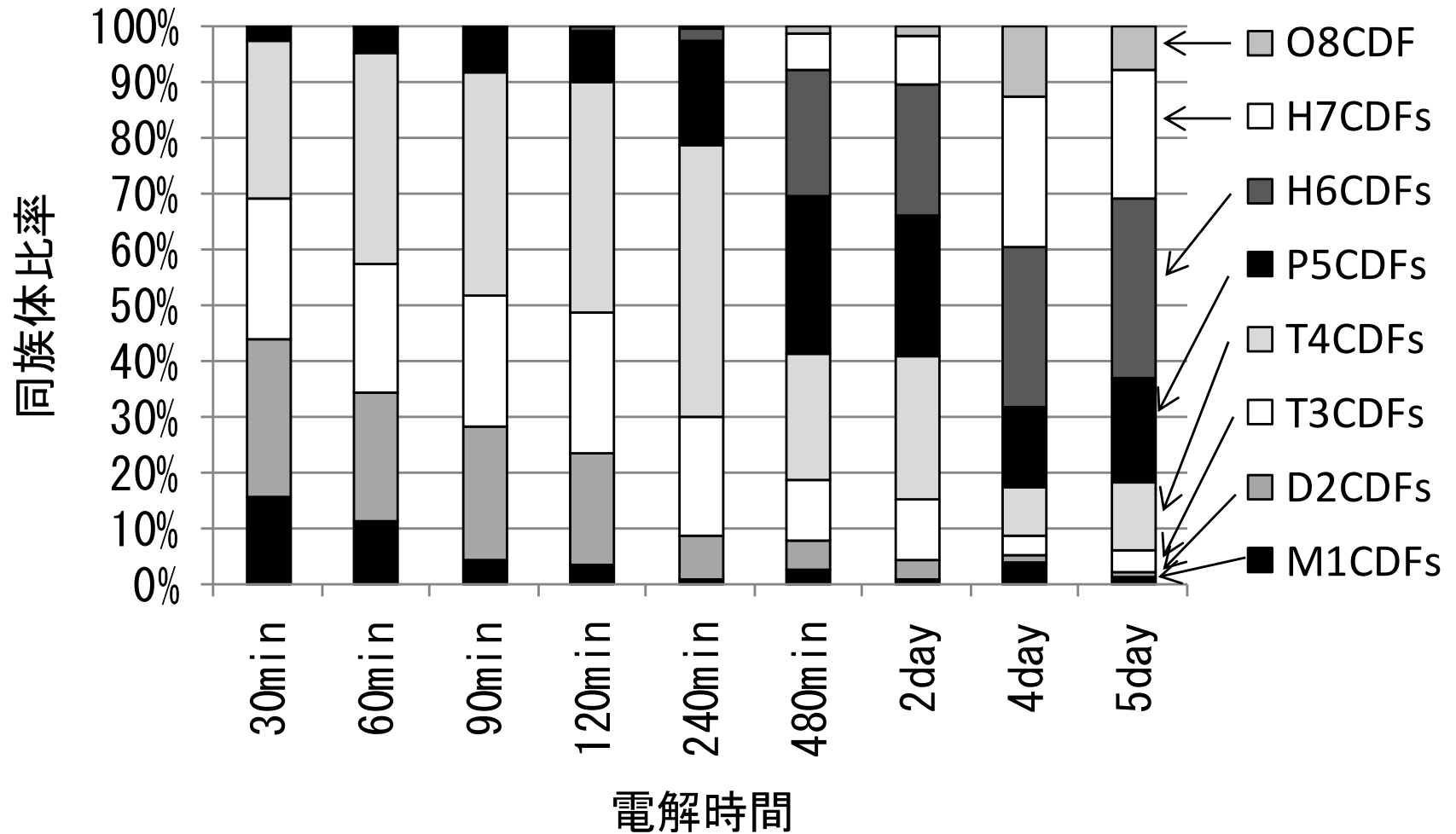


前駆物質(ビフェニル、ジベンゾフラン、ジベンゾ-*p*-ジオキシン) 共存下での食塩電解処理における各化合物群の比率

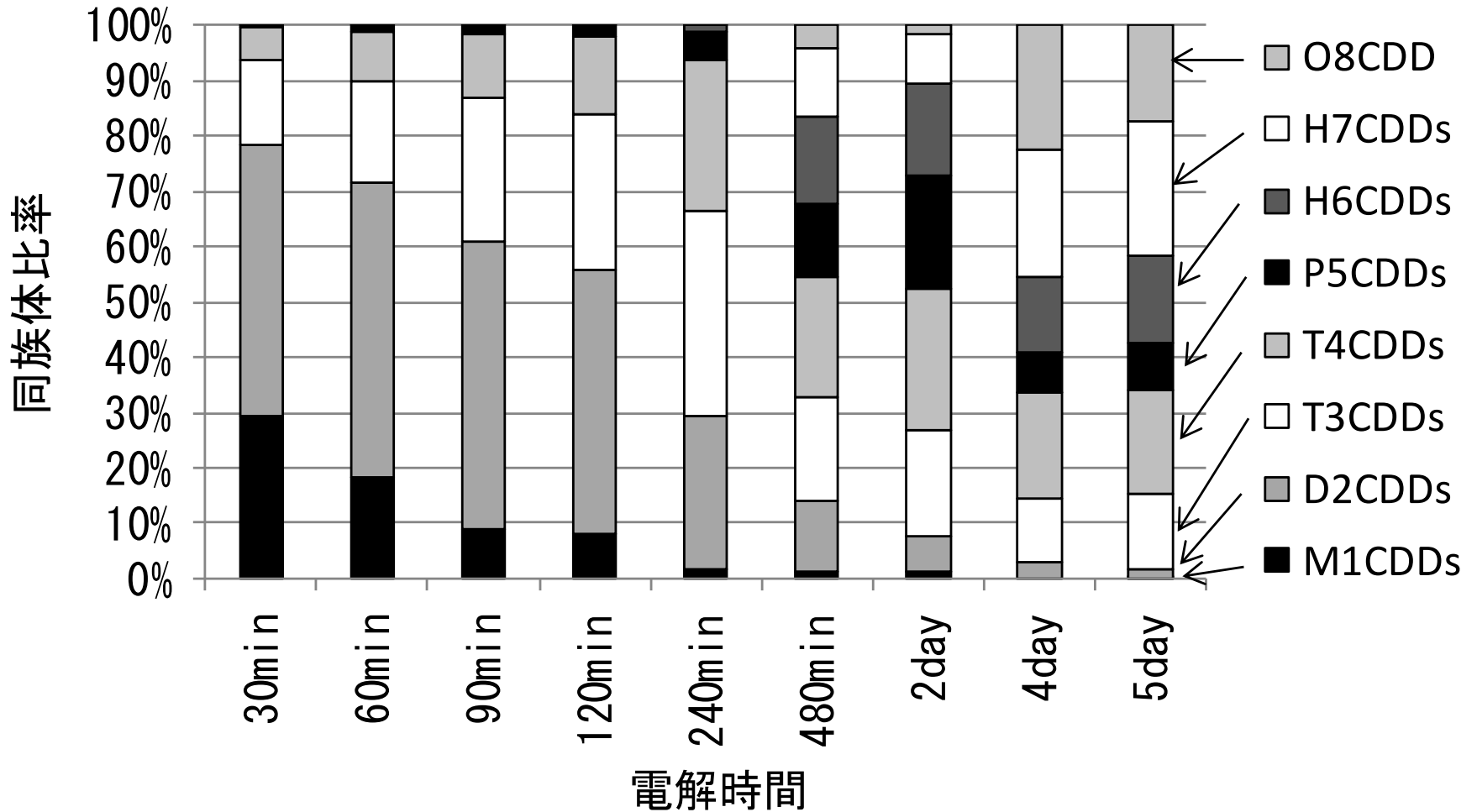


★ PCDDs、PCDFs、Co-PCBsは、ほぼ同じ比率で生成している

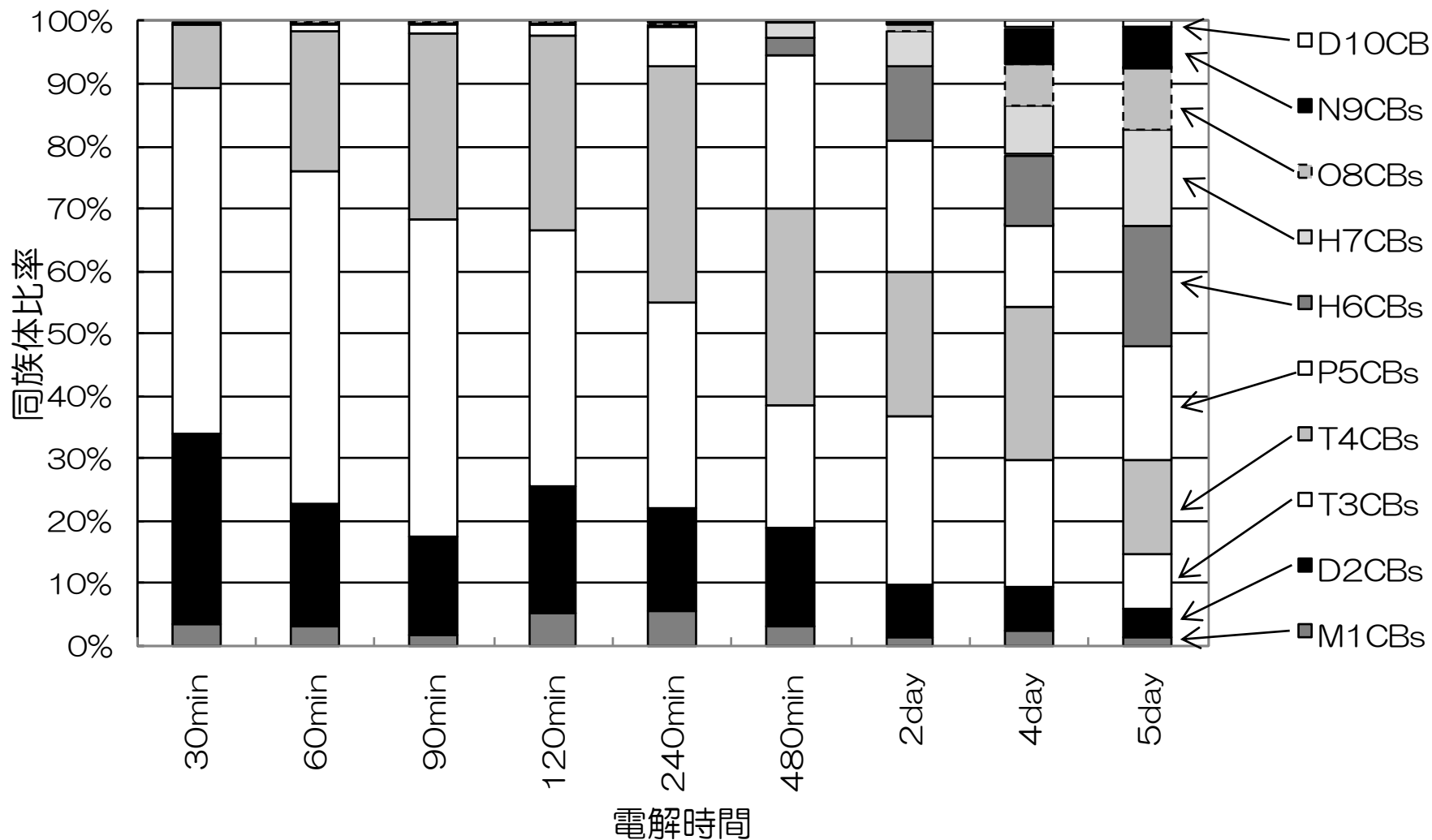
ジベンゾフラン共存下での食塩水の 電解処理におけるPCDFsの同族体組成変化



ジベンゾ-*p*-ジオキシン共存下での食塩水の電解処理におけるPCDDsの同族体組成変化



ビフェニル共存下での食塩水の電解処理における Co-PCBsの同族体組成変化



前駆物質共存下での食塩水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：％

	同族体（異性体数）	塩素置換位置	30min	120min	480min	2day	5day
PCDDs	1 塩素体（2）	2-	98	99	100	87	100
	2 塩素体（10）	2,7-	41	55	67	40	71
		2,8-*	54	41	27	35	29
	3 塩素体（14）	1,2,4-	10	9	9	6	2
		2,3,7-**	68	69	77	74	95
		1,2,8-	9	9	4	3	1
	4 塩素体（22）	2,3,7,8-	66	51	55	50	76
	5 塩素体（14）	1,2,3,7,8-	71	49	21	17	34
PCDFs	6 塩素体（10）	1,2,3,4,7,8-	100	100	22	14	21
	1 塩素体（4）	3-	13	13	24	18	19
		2-	81	79	43	50	50
	2 塩素体（16）	2,7-	12	10	11	6	9
		2,8-	69	69	81	73	78
	3 塩素体（25）	1,2,8-	37	33	30	29	28
		2,3,8-***	45	43	45	43	44
	4 塩素体（38）	2,3,7,8-	32	33	23	20	25
		1,2,7,8-	33	34	28	37	28
	5 塩素体（28）	1,2,3,7,8-****	25	27	38	32	32
		2,3,4,7,8-	16	15	10	8	9
	6 塩素体（16）	1,2,3,4,7,8-*****	100	37	41	32	33

* 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

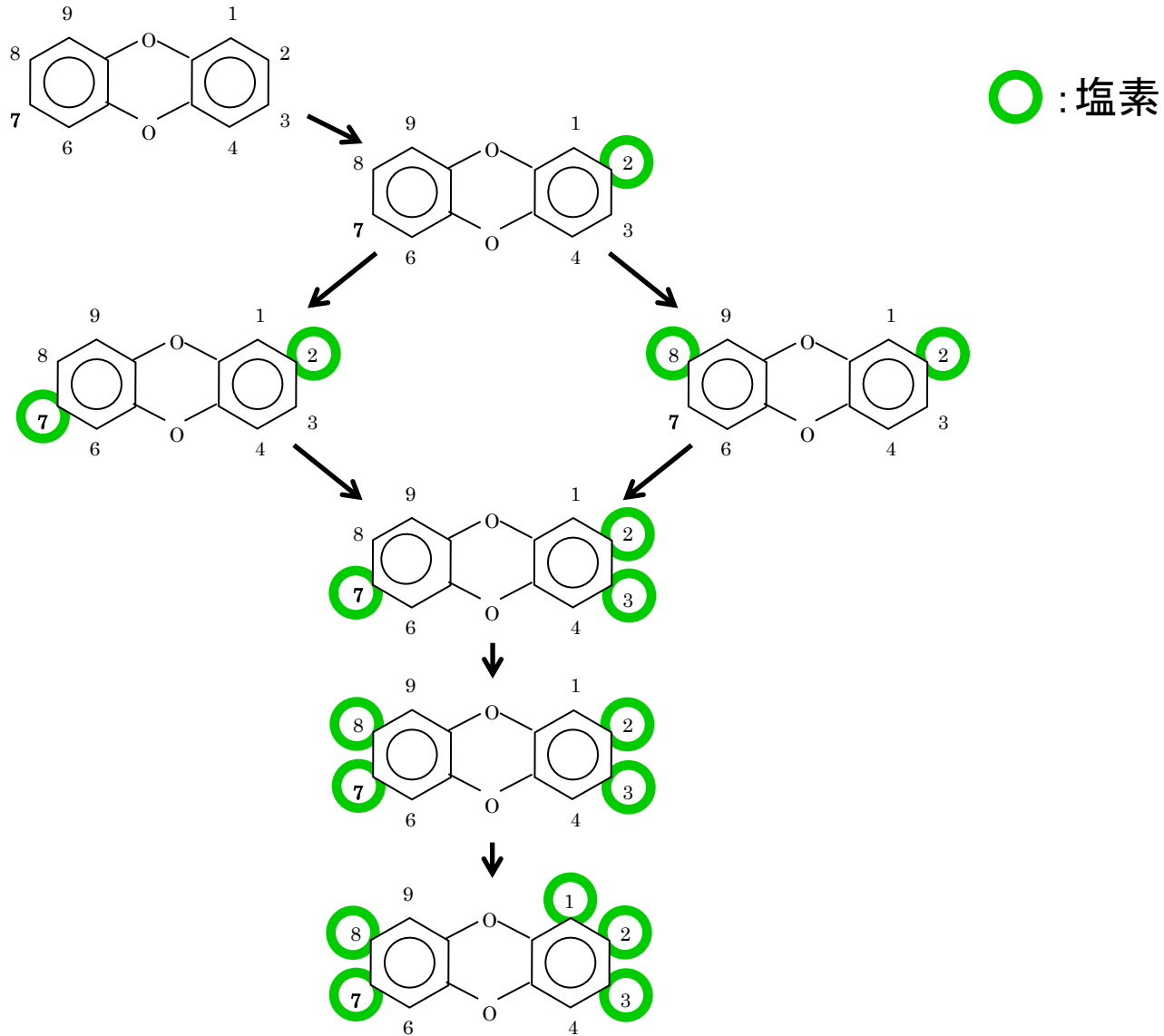
** 今回のGC条件では、1,3,9-異性体と分離せず、合計値で表した

*** 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

ジベンゾジオキシン共存下での 食塩水の電解処理におけるPCDDsの生成過程



ま と め

- 食塩電解において黒鉛電極を用いた場合、その成形剤として使用されたタールピッチにジベンゾフラン骨格の成分が含まれ、それが塩素化反応によりPCDFsに変化する。
- 塩素反応によるダイオキシン類生成では、前駆物質の種類に応じ、特定のダイオキシン類だけが生成する場合もある。
- 塩素反応に特徴的な異性体比率を示す。