

論文

アルカリ性アルコール溶液中での塩化ベンゼン誘導体の脱塩素反応

中川清子*¹⁾ 下川利成*²⁾

Dechlorination of Poly-Chlorinated Benzenes in Alkaline Alcohol

Seiko NAKAGAWA*¹⁾ and Toshinari SHIMOKAWA*²⁾

Abstract 2,3,4,6-Tetrachlorophenol, 1,2,4-trichlorobenzene, and 2,4,6-trichloroanisole were dissolved in alkaline isopropyl alcohol and irradiated with ⁶⁰Co gamma-rays after being purged with pure Nitrogen gas. The concentration of the hydroxide ions and parent chlorinated carbons decreased with the dose, while that of the chloride ions and chlorinated carbons with less chlorine atoms than the parent increased. Chain dechlorination proceeded in alkaline isopropyl alcohol. The G-values of the radiation-induced reaction were larger for tetrachlorophenol < trichloroanisole < trichlorobenzene. The decomposition efficiency would depend on the electron affinity of the chlorinated carbons.

Keywords Radiation-induced decomposition, Chlorinated benzene, G-value, Alkaline isopropyl alcohol, Chain reaction

1. はじめに

最近、「内分泌物質（ホルモン）の作用を攪乱する」として環境問題となっている化学物質の中には、ダイオキシン類，ポリ塩化ビフェニール類（PCBs），ポリ塩化ベンゼン，ポリ塩化フェノールなどの塩素置換したベンゼン誘導体が多く含まれている¹⁾。もともと内分泌物質がベンゼン誘導体である上に，塩素置換した化合物は反応性が高いためである。特に，PCBや農薬などは，体内に蓄積され，代謝されないため，その影響が問題となっている。このため，これらの塩化ベンゼン誘導体を分解処理する技術の開発が求められている。

我々は，以前開発したPCBの放射線分解処理技術²⁾を応用して，フロン溶剤およびハロン類をアルカリ性イソプロピルアルコール（IPA）中で線照射することにより，分解処理する方法について研究開発を実施してきた³⁻⁴⁾。最近，水中でのクロロフェノールの線照射⁵⁾や，ミセル水溶液中でのPCBの線照射⁶⁾，メタノール・水（1:1）中でのPCBの線・電子線照射⁷⁾などの研究が盛んに行われている。いずれも，塩化ベンゼン誘導体の減少および塩化物イオンの生成が確認されている。ミセル水溶液中での分解では，界面活性剤を使用するとメタノール

ル・水（77:23）と同程度の分解効率を得られる。メタノール・水（1:1）では，炭酸塩を溶かすと分解効率が30倍程度に増加すると報告されており，アルカリ濃度が高いことが放射線分解処理で重要であることを示唆している。また，当所で開発したPCBの分解処理技術を電子線を使って実施した報告⁸⁾では，アルカリ性IPA中での照射で，塩化物イオンの生成，水酸化物イオン減少のG値が100程度であり，線照射の結果と同じであることがわかった。

今回は，内分泌攪乱物質のモデル物質である2,3,4,6-テトラクロロフェノール，1,2,4-トリクロロベンゼン，2,4,6-トリクロロアニソールについて，線照射による分解処理を行った時の分解効率および生成物に関して検討し，興味ある結果を得たので，報告する。

2. 実験方法

使用した塩化ベンゼン誘導体，2,3,4,6-テトラクロロフェノール（TCP），1,2,4-トリクロロベンゼン（TCB），2,4,6-トリクロロアニソール（TCA）の化学構造をFig.1に示す。

塩化ベンゼン類を中性またはアルカリ性のアルコール中に溶解した後，窒素を2～3分間通気したものを照射用試料とした。アルコールをアルカリ性にするためには，

*¹⁾精密分析技術グループ *²⁾前精密分析技術グループ

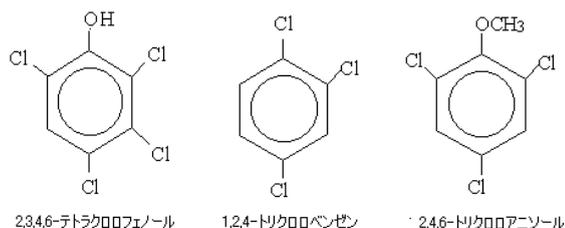


Fig.1 The conformation of the chemicals.

水酸化カリウムを過剰にアルコールに添加し、1昼夜放置後、上澄液を静かに取り、必要な場合は同種類のアルコールで適当な濃度に希釈して用いた。照射試料はガラス容器に入れ、185TBqコバルト-60 (^{60}Co) 線源を用いて線を照射した。照射後、ECD (電子捕獲型検出器) を装着した島津製作所製ガスクロマトグラフGC-17Aを用いて試料および分解生成物を分析した。カラムは、TCP, TCA, TCBの分析にそれぞれDB-5膜厚0.25 μm , Halomatic624 膜厚0.32 μm , DB-17 膜厚0.25 μm のキャピラリーカラムを使用した。生成した塩化物イオンは硝酸銀を用いたMohr法で、水酸化物イオンは硫酸溶液を用いた滴定法で測定した。また、分解生成物の同定には島津製作所製ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS) QP-1100EXを用いた。

3. 結果および考察

すでにフロン類やハロン類について報告したように^{2,3)}、一般的なアルコール溶剤の中で、放射線分解処理法に適したものはイソプロピルアルコール (IPA) である。塩化ベンゼン誘導体でも、メチルアルコールやエチルアルコールに比べて、イソプロピルアルコール中で放射線分解処理すると、効率よく分解された。

Figs.2-5に、中性およびアルカリ性IPA中でのTCPの分解、アルカリ性IPA中でのTCBおよびTCAの放射線照

射による濃度変化の結果を示す。Fig.2およびFig.3aでは、2,3,4,6-TCPの濃度変化が左軸、生成物のGCのピーク面積の変化が右軸に対応している。Fig.2から、吸収線量の増加に伴い、2,3,4,6-TCPが減少し、TCPの4つの塩素原子のうち一つが水素原子に置換した2,3,4-TCP、2,3,6-TCP、2,4,6-TCP、2,4,5-TCPが生成することがわかる。さらに高い線量では、三塩化フェノールが二塩化フェノールに分解しているものと考えられる。アルカリ性IPA中では、少しの線量でTCPの分解が進むこと (Fig.3a)、水酸化物イオンが吸収線量の増加に伴ってTCPと同様な傾向で減少すること (Fig.3b)がわかる。Fig.2とFig.3で、生成物のピーク面積の大きさの傾向が異なるのは、Fig.2では、吸収線量が大きいため生成物の分解が進んでいること、生成物により分解の進み方が異なること、カラムの分離が不十分で二塩化物のピークが三塩化物に重なっている可能性などが考えられる。1,2,4-TCBおよび2,4,6-TCAでも、吸収線量の増加に伴い、三塩化物と水酸化物イオンが減少し、塩素原子の一つが水素原子と置換して生成した二塩化物と塩化物イオンが増加した (Fig.4および5)。TCAおよびTCBでは、分解生成物をGC-MSによっても同定したところ、二塩化物のみが確認され、吸収線量も少なく、二塩化物がさらに分解していないと考えられる。TCPにおいても、アルカリ性溶液中での低線量域では、三塩化物の分解は小さいと考えられる。これらの結果より、分解の反応機構は、フロン類について以前報告したもの^{2,3)}と同様の連鎖反応が起きていると考えられる (Fig.6)。

IPA溶液に放射線を照射すると、溶媒であるIPAのラジカルやカチオン、溶媒和電子が生成する (反応1)。

IPAの2位の水素原子が引き抜かれたラジカル ($(\text{CH}_3)_2\text{COH}$) に水酸化物イオンから電子が、水酸化物イオンに水素原子が移動し、アセトンのラジカルアニオンが生成する (反応3)。アセトンのラジカルアニオン

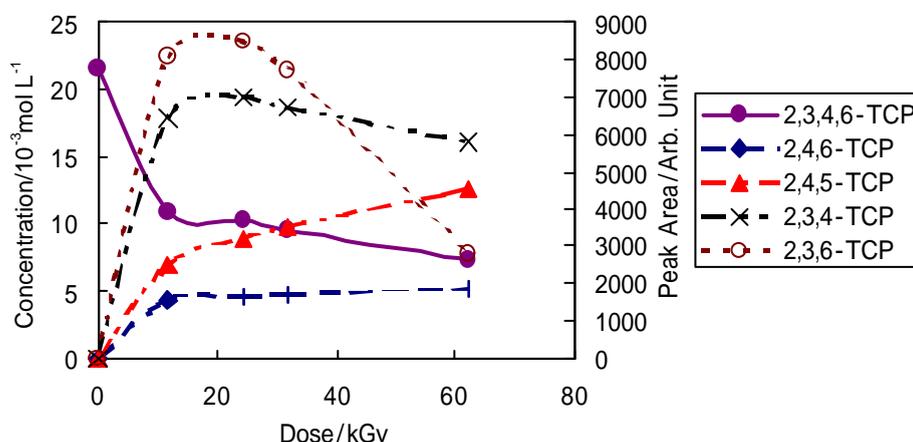


Fig.2 2,3,4,6-TCP decomposition in isopropyl alcohol.

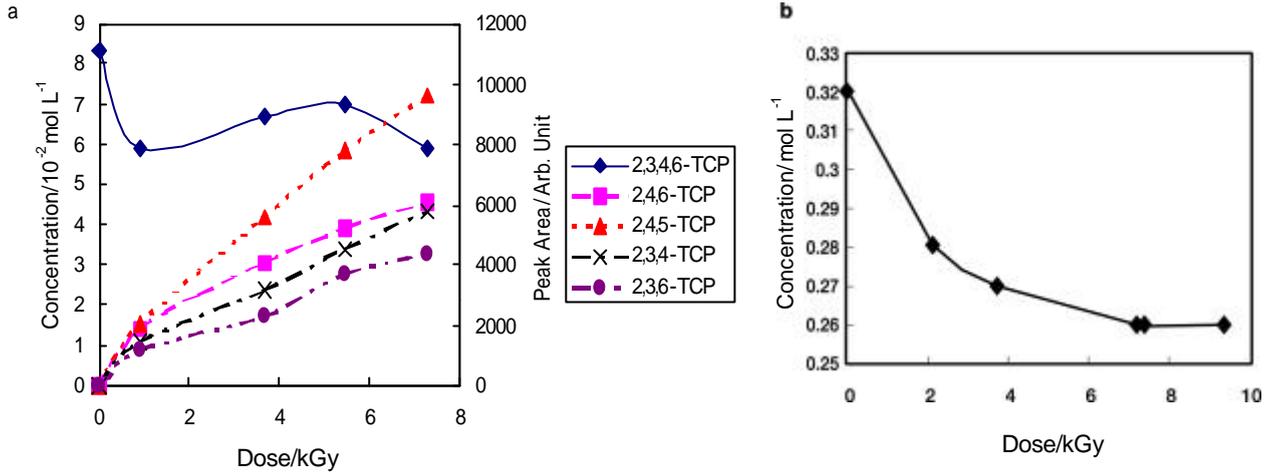


Fig.3 2,3,4,6-TCP decomposition in alkaline isopropyl alcohol. a :chlorinated phenols b: hydroxide ion

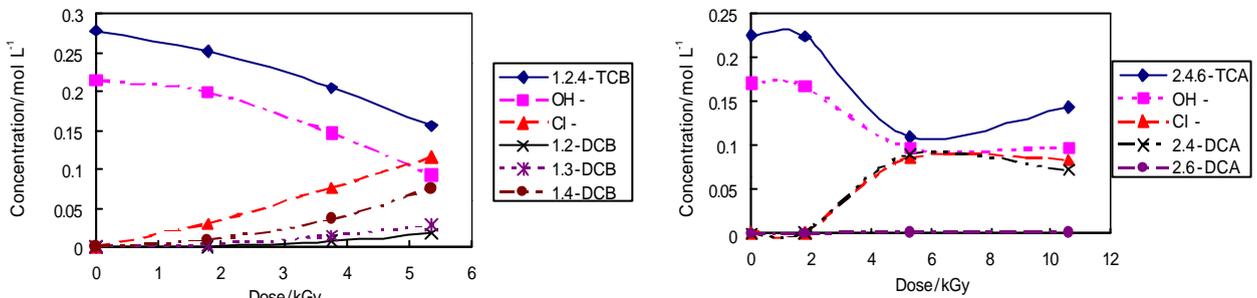


Fig.4 1,2,4-TCB decomposition in alkaline isopropyl alcohol.

Fig.4 2,4,6-TCA decomposition in alkaline isopropyl alcohol.

を介して、ポリ塩化ベンゼン誘導体に電子が移動し(反応4),塩化物イオンが解離する(反応5)。この時生成したラジカルM・がIPAの2位の水素原子を引き抜き、塩素原子が一つ水素原子に置換された生成物ができる(反応6)。反応3から反応6は、連鎖反応となっており、効率よく分解が進むと考えられる。ポリ塩化ベンゼン誘導体に電子が直接付加することもある(反応7)。また、高線量の照射では、さらに水素原子置換が進んでいく⁴⁾(Fig.2)。この連鎖反応においては、アセトンのラジカルアニオンの生成が鍵となっており、これがIPA中での分解効率が高くなる要因であると考えられる。

濃度変化の結果より求められた、各物質の放射線反応のG値をTable 1に示す。TCBおよびTCAでは、1.7kGy照射での濃度変化が小さかったので、1.7kGyから5.3kGy照射での濃度変化より、G値を求めた。TCPの分解では初期の吸収線量での値を用いた。ポリ塩化ベンゼン誘導体でもアルカリ性IPA中での分解効率が30倍ほど高く、反応3から反応6の連鎖反応が重要であることがわかる。アルカリ性溶液では、親分子の減少、生成物の生成の和、OHの減少、Clの増加のG値はほぼ同じ値であり、この結果からも生成物の分解は進んでいないと考

えられる。4種のG値の平均をTable 1の右端に示す。これより、TCP < TCA < TCBの順に分解効率が高くなることがわかる。フロン113及びハロン2402の分解のG値は、それぞれ750,1300³⁻⁴⁾であり、塩化ベンゼン誘導体のG値は全体的にフロンやハロンより小さい。ベンゼン誘導体では、特に-OHや-OCH₃のような酸素原子を含んだ官能基がつくことにより、分子自体の電子親和力が増加し、塩化物イオンの解離が起きにくくなり、カチオンとの再結合反応を起こす(反応8)確率が増加するためと考えられる。

吸収線量が高くなるにつれて、分解効率の急激な減少が見られる。この原因としては、水酸化物イオンの減少による連鎖反応効率の低下およびアセトンなどの二次生成物による連鎖反応の阻害などが考えられる。特に、アセトンは電子親和性があるので、塩化物への電子移動反応の阻害要因となる可能性がある。また、電子線照射によるPCBの分解の研究において、0.15mol/L以上のアセトン存在下で、分解効率が著しく減少する⁸⁾ことを確認している。

分解生成物の生成量は、1,2,4-TCBでは1,2-DCB < 1,3-DCB < 1,4-DCB、2,4,6-TCAでは2,6-DCA < 2,4-

Table 1 G-values for the dechlorination induced by γ -ray.

	Parent	Product	OH \cdot	Cl \cdot	avg.	
TCP ^{a)}	11.4					
TCP	322.5		227		275	
TCB	330	1,2-DCB	59	370	300	342.5
		1,3-DCB	84			
		1,4-DCB	230			
TCA	390	2,4-DCA	310	240	290	310
		2,6-DCA	0			

a) in pure isopropyl alcohol

DCAであった。また、2,3,4,6-TCPではECDの感度がほぼ同じであるとする、2,3,6-TCP < 2,3,4-TCP < 2,4,6-TCP < 2,4,5-TCPの順に増加する。これらは、親分子アニオンのC-Cl結合の強さおよび電子が局在化しやすい部位を反映しているものと考えられる。

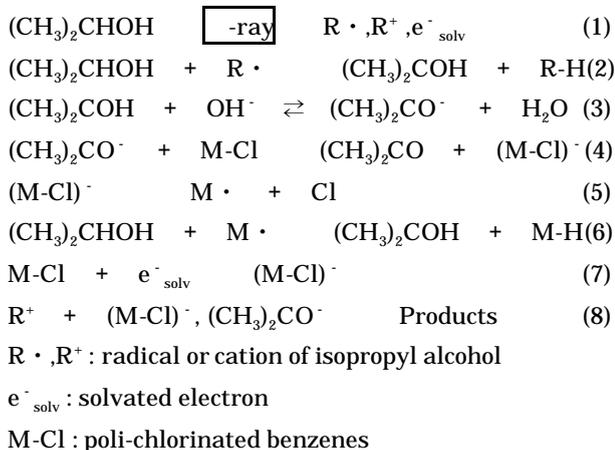


Fig.6 Reaction Scheme.

4. まとめ

ポリ塩化ベンゼン誘導体(2,3,4,6-TCP, 2,4,6-TCA, 1,2,4-TCB)は、アルカリ性イソプロピルアルコール中で線照射することにより、連鎖的な分解処理が可能であることがわかった。また、分解効率はTCP < TCA < TCBの順に大きくなり、親分子の電子親和力が関係していると考えられる。生成物は、親分子アニオンの電荷分布などの影響を強くうける。このため、実際の分解処理にあたっては、親分子の物性を事前に考慮する必要があると思われる。

また、ルーチン処理においてはアセトンなどの二次生成物の除去が必要であると考えられる。

謝辞

研究を行うにあたり、前埼玉工業大学工学部五十嵐義明氏、同西野伸行氏、埼玉工業大学工学部教授清水治道

氏、同助教田中潤氏にご協力頂きました。感謝いたします。

参考文献

- 1) 別冊化学 環境ホルモン&ダイオキシン, 化学同人(1998).
 - 2) T.Sawai, T.Shimokawa, and Y.Shinozaki: Bull. Chem. Soc. Jpn., 47, 1889 (1974).
 - 3) 下川利成, 中川清子: 原子力工業, 41(7), 15-19 (1995).
下川利成, 中川清子, 沢井照子: 東京都立アイソトープ総合研究所研究報告, 12, 67-70 (1995).
下川利成, 中川清子: 東京都立アイソトープ総合研究所研究報告, 15, 43-48 (1998).
 - 4) 下川利成, 中川清子: 放射線化学, 66, 2-8 (1998).
 - 5) S.Schmid, P.Krajnik, R.M.Quint, and S.Solar: Radiat. Phys. Chem., 50(5), 493 (1997).
 - 6) D.C.Schmellong, D.L.Poster, M.Chaychian, P.Neta, J.Silverman, and M.Al-Sheikhly: Environ. Sci. Tech., 32, 270 (1998).
 - 7) M.Al-Sheikhly, J.Silverman, P.Neta, and L. Karam: Environ. Sci. Tech., 31, 2473 (1997).
 - 8) V.Mucka, R.Silber, M.Kropacek, M.Pospisil, and V.Klisky: Radiat. Phys. Chem., 50(5), 503 (1997).
- (原稿受付 平成12年8月2日)