クラフトパルプ漂白廃液中の有機塩素 化合物の化学的および生物学的特性

島 田 謹 爾

Kinji SHIMADA : Chemical and biological characteristics of Chlorinated organic compounds in spent kraft bleaching liquors

要 旨: ブナ (Fagus crenata) およびアカマツ (Pinus densiflora) 材のクラフトパルプ漂白廃 液から,低分子および高分子成分を分離し,前者より塩素化フェノール類,塩素化フェノールカルボ ン酸類を中心とした $C_6-C_0 \sim C_6-C_3$ (C_6 :芳香核, C_{0-3} :側鎖炭素数)の化学構造を持つ21種の成 分を確認し,定量するとともにそれらの成分の起源について考察した。また,後者について塩素置 換,メトキシル基の分解,芳香核の開裂等の著しく変質した塩素化リグニンの化学的特性を明らかに した。

漂白工程での有機塩素化合物の生成に及ぼす塩素化条件の影響について検討し、塩素添加量,パル プ中のリグニン量,溶液 pH および温度が塩素化合物生成の主要因となっていることを示した。ま た、塩素化工程で置換,酸化反応とともにエステル化反応が起こることを明らかにした。

有機塩素化合物の毒性を活性スラッジの基質酸化活性に及ぼす阻害およびヒメダカの急性毒性試験 により調べた結果,実質的な毒性物質は塩素処理段廃液中に多量に含まれる低分子の塩素化フェノー ル成分で,その結合塩素およびフェノール性水酸基の増加が毒性を強める要因となっていた。また, 微生物による分解性は結合塩素,カルボキシル基の増加,フェノール性水酸基の減少により低下した。

有機塩素化合物の分解および低毒化に対する紫外線照射の効果を種々の雰囲気下で検討した。酸素 置換,高 pH下での紫外線分解により、塩素の脱離,芳香核の開裂から有機酸の生成をともなう低分 子化が起こり、廃液の脱色化,低毒化に効果が認められた。また、塩素化合物の C-Cl 結合は光分 解に高い反応を示し、メトキシル基の分解を促進する働きを示した。

第1編 月	芧	論	
第1章	既往の程	研 究⋯⋯⋯⋯	
第2章	研究の	目 的	
第2編	嘉液中の有機	塩素化合物	
第1章	緒	言	
第2章	廃液成分の	組成	
第3章	低分子。	成 分	
第4章	高分子。	成 分	28
第5章	結	論	38
第3編 1	有機塩素化合	物の生成	
第1章	緒	言	
第2章	塩素処理条	作の影響	40
第3章	塩素処理に	おける化学反応・	48
第4章	結	論	61

1985年10月14日受理

(1) 林産化学部

林産化学部-38 Forest Products Chemistry-38

目 次

第4編 有機塩	素化合物の生物学的活性	
第1章 緒	書	
第2章 毒	性	
第3章 分解	性および蓄積性	
第4章 結	論	
第5編 有機塩	素化合物の紫外線分解	
第1章 緒	ੇ≓·····	
第2章 高分	子成分の分解	
第3章 廃液	の低毒化	
第4章 結	会 而	
第6編 総	括	
おわりに		
引用文献·		
Summary	••••••	

第1編序 論

第1章 既往の研究

木材と塩素のかかわりの歴史は古い。1774年スエーデンの Sheele によって発見された塩素はその後, 木材中のリグニンとの親和性が明らかにされ, Cross, Bevan らにより脱リグニン試薬としてセルロース の定量等に広く使用されてきた¹⁾。また,消石灰に塩素を作用させることにより漂白剤が製造され,紙パ ルプの漂白分野にも利用されるようになった。塩素固有の毒性,腐蝕性等取り扱い上の多くの難点を少し ずつ解決することにより,約50年前から元素状塩素がパルプ漂白に用いられるようになった。漂白技術 の発展に伴い,次亜塩素酸塩,二酸化塩素等の塩素化物を組み合わせた多段漂白法が,繊維損傷の少ない 良質パルプを得る方法として採用され,現代の化学パルプ漂白の主流となった。さらに,近年になって置 換漂白法が実用化され,中濃度パルプ,高温塩素化が実施されるようになり²⁾,廃液中の有機物の性状も 異なってきた。

パルプ漂白時に、塩素は木材構成成分中のリグニンと主に反応し、多数の酸化分解物とともに有機塩素 化合物を生成する。これらの塩素化合物は高分子から低分子に至る分子量分布をもち、芳香族性、脂肪族 性を含めた化学構造のものから成り立っていることが、一部明らかにされている。漂白中のリグニンの反 応については多くの総説がある⁸⁰⁻⁹⁰。

塩素は基本的に二つの異なった作用で有機物と反応する¹⁰⁾。一つは中間生成物としてラジカルを形成す ることにより、もう一つはイオンを形成することにより有機物と反応し、有機塩素化合物を生成する。パ ルプ漂白工程での塩素処理では、これらのイオンおよびフリーラジカルが働き、前者は主にリグニンに、 後者はリグニンおよび炭水化物に作用する¹¹⁾。

リグニンの塩素化反応に関しては、パルプの塩素処理によるリグニンの可溶化機構の解明に関連して多 くの研究が行われている¹³⁾⁻²⁴⁾。主なものとしては、SARKANEN、DENCE ら¹³⁾⁻¹⁵⁾の塩素化反応によるリグ ニン分解の研究があげられる。Fig. 1¹⁴⁾にリグニンモデルの分解工程を示す。リグニンは塩素化により、 主に置換、酸化および付加反応を受けて低分子化する。リグニンの芳香核上の水素と塩素の置換反応はメ



トキシル基の脱離を誘発し、カテコールやキノン構造を経由して芳香環を開裂に導く¹⁵⁾。また、側鎖α位 の炭素に電気陰性度の高い水酸基やカルボニル基等の官能基が存在するとき、塩素による親電子的置換 (Electrophilic displacement) 反応が起こり、側鎖つけ根で塩素との置換が生じる¹⁶⁾。これはリグニン の低分子化に対し、重要な働きをしている。この反応は側鎖のP位置換基の影響を受け、遊離水酸基のと きよりもアルコキシル基のときの方が反応を起こしやすいといわれている。また、塩素はメトキシル基や 側鎖およびそのP位アルキルエーテル等の、リグニン分子中の各種エーテル結合の開裂に対し触媒的に作 用し、脱リグニンを促進する¹⁵⁰¹⁷⁹²¹⁾。また、比較的少量であるが、コニフェリルアルデヒドやスチルベン 構造を側鎖にもつとき、塩素はこれらの不飽和二重結合に対し付加反応を行う¹⁸⁾。クラフトパルプ残存リ グニンはこのような塩素の反応性により、水酸基、カルボキシル基の生成、低分子化、さらに、マクロの 状態での高分子リグニンの三次元網目状構造の弛緩化等が生じる結果、アルカリや水に対する溶解度を増 し、廃液中に溶解してくる²⁴⁰と説明されている。

クラフトパルプ残存りグニンは非結晶性の高分子物質であり、その化学構造に関しては種々の報告がある^{22)25)~27)}が、詳細な構造は確立されていない。クラフト蒸解により溶出してくるリグニン(チオリグニン)と比較して、グアヤシル核、縮合型構造を多く含んでいる。また、エーテル結合や炭水化物との結合量が多い^{25)~27)}と報告されている。また、クラフト蒸解により側鎖が一部脱メチロール化を受ける²⁸⁾ため、プロトリグニンの C_6-C_8 骨核に対し、このリグニンは側鎖がやや短かくなっており、 $C_6-C_{2.82}$ の骨核をもつとの報告³³⁾もある。MARTON により提案されているアカマツ材チオリグニンの推定構造をFig. 2²⁸⁾に示した。

一方,水質汚染防止の立場から,クラフト漂白廃液中の有機物,とりわけ有機塩素化合物の環境汚染に 与える影響についての研究の歴史は比較的新しく,近年になってから始まったといえる。環境問題に対す



Fig. 2. マツクラフトリグニンの推定構造式 Tentative structural features in a pine kraft lignin molecule²⁸⁾⁶⁾.

る関心の高まりの中で, PCB, PCP, DDT, BHC 等の有機塩素化合物の残留毒性,人体に及ぼす影響が クローズアップされるようになり,有機塩素化合物を含有するパルプ漂白廃液に関しても,その実態を明 らかにする必要性から,多方面で研究がなされ始めた^{80)~88)}。

クラフト漂白廃液を起源とする水質汚染に関しては、1970年頃からカナダ、北欧において、廃液中の 塩素化フェノール、樹脂酸等による魚毒性が指摘されるようになった^{84)~38)}。

Das ら⁸⁴) は Tetrachloro-o-benzoquinone の同定とそのサケに対する毒性を, Rogers ら⁸⁵) は樹脂酸 (Dehydroabietic acid, Isopimaric acid) 等の酸および Tri-, Tetrachloroguaiacol を同定し, その 魚毒性を, さらに, LEACH, THAKORE⁸⁶) は Mono- および Dichlorodehydroabietic acid を検出し, 若 いニジマスに対する毒性を報告している。そのほかにも各種毒性関連物質の解明に関して多様な報告があ る^{89)~41})。また,毒性バイオアッセイに関しても多種の生物が対象とされ, 魚類の外にいくつかの微生物 が利用され,漂白廃液の生物学的活性について広く検討されるようになった^{420~44})。

ハロゲン族の一つである塩素は微生物代謝に全く必要とされない元素であるため、微生物の働きで C-Cl 結合を開裂することは難かしい⁴⁵。それ故、 有機塩素化合物は微生物により完全に酸化分解されるこ となく、 蓄積する可能性がある。このような微生物分解による再循環が妨げられ、特定化合物が蓄積され ると、 生態系のバランスを崩すことになり、 有機塩素化合物はその要因を含んでいる⁴⁶。

近年,ガスクロマトグラフィー質量分析計(GC-MS)等の機器が発達し,廃液中の微量の低分子有機 塩素化合物について詳細な分析が可能になり,多種類の有機塩素化合物の存在が報告されるようになっ た^{47)~53)}。自然界において塩素は³⁶Cl とアイソトープ原子³⁷Cl が3:1の比率で存在するため,質量分 析結果の解明に多くの知見を与えてくれる⁵⁸⁾。

KEITH ら⁵⁴⁾ は各種の紙パルプ工場廃液より検出された木材成分派生化合物についての資料を整理して

- 4 --

いる。また, LINDSTRÖM ら⁴⁷ は針葉樹材クラフト漂白廃液の有機溶媒抽出物の GC-MS 分析から,多く の芳香族塩素化合物についての化学構造を明らかにし,それぞれの化合物の量はパルプ t 当たり数 g と報 告している⁴⁷。これらの漂白廃液中に確認されている成分は Table 1⁵⁰に示すように,大きく酸性,フェ ノール性および中性成分に分けられる。

他方,高分子有機塩素化合物は漂白廃液の着色成分で,廃液中の有機物の大部分を占めているが,その 化学構造についてはよく解明されていない。塩素廃液中の高分子リグニンは C₉H₉O₄Cl, C₁₀H₁₄O₇Cl, C₉H₁₀O₈Cl の,また,アルカリ抽出液のそれは C₁₄H₁₆O₉Cl, C₁₄H₁₄O₉Cl の化学式をもつことが報告され ている⁹²⁾³⁰⁾⁵⁵⁵⁶⁰。これらのリグニンは炭素に対して塩素および酸素の比が大きく,酸化分解を強く受けた 化学構造を示している。また,高分子リグニンの酸化分解物から得られる情報から, C₆--C₈の特異的骨 核構造が非常に少ない物質に変化していることが明らかにされている⁸¹⁾。これらの高分子塩素化合物の自 然界での分解や環境に及ぼす影響についての報告は少ない。

近年,塩素処理廃水はサルモネラ菌等を用いた Ames テストから,突然変異誘発性を示すことが明らかにされ,これらの原因物質等についての精力的な研究が実施されている⁶⁷⁾⁻⁶¹⁾。突然変異誘発に影響を与える物質は酸性成分やフェノール性成分には認められず,低分子の中性成分であると報告され,塩素処理廃液中の個々の成分についてバイオアッセイがなされている⁶²⁾⁶⁸⁾。そうした中で,突然変異誘発性を減少させるための漂白条件の検討も広く行われている⁶⁴⁾。

紫外線処理は二次公害の少ない廃液処理法として古くから研究されている。紙パルプ工場排水の紫外線 分解処理に関しては、主として着色物質の酸化分解による脱色のための効果的な条件検討を中心にしてい くつか報告が見られるが⁶⁶⁾⁻⁶⁹⁾,処理効率およびエネルギーコストの制約から実用的段階には至っていな い。有機塩素系農薬の紫外線分解に関する研究も行われている⁷⁰⁾⁻⁷³⁾。また、紫外線処理は PCB の脱塩素 化に効果がある⁷⁰⁾ことも明らかにされている。

第2章 研究の目的

紙パルプ産業をとりまく情勢は,他産業と同様に資源,エネルギーおよび環境問題が当面の最重要課題 となっている。用水型産業といわれるように,多量の水消費を余儀なくされている製造工程から,排水に よる水質汚濁防止技術の確立は重要な課題でもある。その中でもとりわけ漂白工程から排出される有機塩 素化合物の挙動に関して多くの関心が集められている。

塩素系漂白剤はパルプ中の残存リグニンと低温で短時間に反応し、リグニンの分解,溶出に対し効果的 な作用を示すが、炭水化物に対しては温和に作用するという優れた反応特異性をもいている。そのため脱 リグニンやパルプ漂白を目的とした処理のための有効な試薬の一つとなっている。また、塩素は資源的に も恵まれ、電気分解によって海水から苛性ソーダを製造する際の副産物として得られ、安価であるのと、 その反応に外部からのエネルギーをほとんど必要としない点をもつ。そのため、今後当分の間、塩素漂白 法にとって代る漂白法が普及する可能性はきわめて低いと考えられる。その一方で、廃液中に生成する有 機塩素化合物の毒性や突然変異誘発性を除去するための処理対策が強く求められている。こうした背景か ら、漂白廃液中の有機塩素化合物の化学的特性を究明することは環境問題の対策を樹立する上でも重要な 課題であると考える。

本研究はクラフト漂白廃液による水質汚染機構の解明とその除去技術を確立するための基礎資料を得る

- 5 ---

Table 1. 漂 白 廃 液 中 に 確 認 さ れ た 成 分

Identified compounds in bleachery effluents⁵²⁾.

Acidic compounds	Phenolic compounds	Neutral compounds
Formic acid	4-Chlorophenol	Arabinose (anhydro sugar)
Acetic acid	2, 4, 6–Trichlorophenol	Xylose (anhydro sugar)
Dichloropropropenoic acid	2, 3, 4, 6–Tetrachlorophenol	Glucose (anhydro sugar)
Trichlorobutenoic acid	Pentachlorophenol	Mannose (anhydro sugar)
Arachidic acid*	Dichlorocatechol (isomers)	Chloro-1-(2-hydroxy)-isopropyl-4-methyl
Behenic acid*	Trichlorocatechol (isomers)	benzene
Linoleic acid*	Tetrachlorocatechol	1, 3-Dichloro-2-propanol
Linolenic acid*	Chloroguaiacol	Glyoxal
Oleic acid*	Dichloroguaiacol (isomers)	Acetaldehyde
Palmitic acid	Trichloroguaiacol (isomers)	Unioroacetaldehyde Dichloroacetaldehyde
Stearic acid	Tetrachloroguaiacol	2-Chloropropenal
Dichlorostearic acid	6-Chlorovanillin	Chlorobutenal
9.10-Epoxystearic acid	5, 6-Dichlorovanillin	Chlorobenzaldehyde
3-Hydroxypropanoic acid	Dichlorovanillin	Dichlorobenzaldehyde
Glyceric acid	Trichlorovanillin	Chloroacetone
3 4-Dihydroxybutanoic acid	3.5-Dichloro-4-benzaldehyde	1 1 3-Trichloroacetone
Erythronic acid	Chloroprotocatechualdehyde	1, 1, 3, 3-Tetrachloroacetone
3-Deoxythreopentonic acid	Dichloroprotocatechualdehyde	Pentachloroacetone
Arabinoic acid	Chlorosyringaldehyde**	Hexachloroacetone
-Glucoisosaccaric acid	Dichlorosyringaldehyde**	2-Butenone Trichlerequeleprenenene
Oxalic acid	Chloro-1, 2, 3-trihydroxybenzene**	Trichlorocyclobutenone
Malonic acid	Dichloro-1, 2, 3-trihydroxybenzene**	Dichlorocyclopentene–1, 2–dione
Succinic acid	Trichloro-1.2.3-trihdroxybenzene**	Dichloro-1, 2-benzoquinone
Tartaric acid	Chloro-1 2 4-trihydroxybenzene**	Tetrachloro-1, 2-benzoquinone
Hydroxysuccinic acid	Dichloro-1 2 4-tribydroxybenzene**	Dichloroacetic acid methlester
Fumaric acid	Trichloro-1 2 4-tribydroxybenzene**	Dichloromethane
Chlorofumaric acid	3.4.5-Trichlorosyringol**	Chloroform
omororumario aora	o, ., o 1110	

林業試験場研究報告 第340号

.

| 6 |

Table 1. (つづき) (Continued)

Acidic compounds	Phenolic compounds	Neutral compounds
Acidic compounds Maleic acid Chloromaleic acid 3-Chloromuconic acid Chloro-3, 4-hydroxybenzoic acid Dichloro-4-hydroxybenzoic acid Chlorovanillic acid Dichlorovanillic acid Dichlorosyringic acid** Chloromethoxyprotocatechuic acid Chloro-2-thiophenic acid Abietic acid Dehydroabietic acid Dichloroabietic acid Dichloroabietic acid Dichloroabietic acid Diydroabietic acid Isopimaric acid* Pimaric acid*	Phenolic compounds Dichloroacetosyringone** Dichloro-1, 2-dihydroxy 3-methoxybenzene** Chloro-3, 4-dihydroxypropiophenone Dichloro-3, 4-dihydroxypropiophenone Chloropropioguaiacone 6-Chlorovanillyl alcohol Dichloroconiferyl alcohol Dichlorodehydroconiferyl alcohol	Neutral compoundsCarbon tetrachlorideBromodichloromethaneDibromochloromethane1, 2-Dichloroethane*1, 1, 1-TrichloroethaneTrichloroetheneTetrachloropropene (isomers)DichloropropadieneTrichlorobutatrieneMethyl chlorobuteneTetrachlorocycropentadienHexachlorohexatrieneToluene*ChlorobenzeneDichlorobenzeneDichlorobenzeneChlorobenzeneDichlorobenzeneChloro-1-isopropyl-4-methyl benzeneCalamenene**Chlorodimethylpropyldihydronaphtalene**Dichlorodimethoxypropylnaphthalene**Terpens*Chlorotrimrthoxybenzene1, 1-Dichlorodimethoxysulfone1, 3-Trichlorodimethoxysulfone1, 3-TrichlorodimethoxysulfoneTrichlorothiophene
		1, 1-Dichlorodimethoxysulfone 1, 1, 3-Trichlorodimethoxysulfone Trichlorothiophene Tetrachlorothiophene Dichloro-2-formyl-thiophene 2-Acetyltrichlorothiophene Dichloro-2-propionylthiophene

Note) * Identified in total mill effluents. ** Identified in spent bleach liquors from hard wood kraft pulp.

7

- ことを主な目的として,以下の点を明らかにしようとした。
 - (1) クラフト漂白廃液中に溶出している有機塩素化合物の効率的分離法と個々の成分の化学構造について。
 - (2) 廃液中の有機塩素化合物の生成要因の塩素化時における化学反応とそれに及ぼす塩素化処理条件の 影響について。
 - (3) 有機塩素化合物の毒性,分解性,生体蓄積性等の生物学的特性とその要因について。
 - (4) 有機塩素化合物の分解および低毒化のため、二次的汚染の少ない紫外線照射をしたときの作用について。

研究の一連の流れを Fig. 3 に示した。本研究では従来, 廃液の汚染度を示す指標に含まれていない少 量成分である芳香族塩素化合物を中心として, 水質汚染へのかかわりとその除去法について基本的事項を 検討したものである。





Flow sheet of the study on chemical and biological characteristics of chlorinated organic compounds in spent kraft bleaching liquors. Note) a: Part 2, b: Part 3, c: Part 4, d: Part 5.

第2編 廃液中の有機塩素化合物

第1章 緒 言

紙パルプ生産量の増加に比例して、廃液問題がクローズアップされるようになったが、近年の処理技術 の進展により、これらの負荷を軽減し、水質汚濁防止に向けて一定の改善がなされてきた。しかしなが ら、漂白廃液の処理対策はその中で遅れをきたしている。その主な理由として、(1) 多量の無機、有機塩 素化合物が存在している。(2) 溶解成分が多量の用水に希釈されている。(3) 多段漂白のため廃液の内容 物が複雑である等が挙げられる。これらの特性は蒸解工程から排出される他の廃液との混合処理を難かし くしている。さらに、漂白廃液は着色、化学的酸素要求量(COD)、生物的酸素要求量(BOD)負荷も高 く⁷⁴⁾⁷⁵⁾、毒性や突然変異誘導原を含んでいる⁷⁶⁾ため、これらの除去もしくは軽減のための処理法の確立が 急がれている。

漂白工程の塩素化,アルカリ抽出段廃液の化学的諸性質についてはいくつか報告されている^{74)77)~79)}。 しかし,これらの廃液特性は樹種や漂白条件の違いによって大きく変化すると考えられるが,詳しい検討 は行われていない。また,既往の研究の多くは針葉樹材のパルプ漂白廃液についてのもので,わが国では 現在量的に多い広葉樹材についての研究は少なく,その中に溶解している有機塩素化合物の化学構造は十 分に解明されているとはいえない。

廃液中の低分子成分を扱った報告は比較的多い^{80)~84)}。 塩素化を受けた フェノール類や樹脂酸類の魚毒 性^{85)~87)}や化学構造^{88)~90)}が明らかにされている。また,塩素化により芳香環の開裂が起り,塩素化有機酸 の生成が起こることも知られている^{91,920}。

水溶性高分子である有機塩素化合物も多量に廃液中に溶出しているが、この化学構造および環境中の挙動はほとんど解明されていない⁸³⁾。IR, UV 等による分析結果から、相当量の芳香核の分解が推定されている⁹⁴⁾。

廃液を強酸性にして得られる沈澱リグニンはメトキシル基の分解等の酸化反応の進んだ物質で塩素を含み,骨核はカテコール,キノン,ムコン酸等を主体とした非常に不安定な化学構造が推定されている⁹⁰。

本編ではブナおよびアカマツ材パルプ⁹⁶⁾から実験室的に製造した廃液を供試料とし,その中の有機塩素 化合物をできるだけ変質させることなく省力的に分離する方法を検討した。また,パルプ中に残存してい るリグニンと生成する有機塩素化合物との関係,芳香族を中心とした低分子成分の化学構造および高分子 成分の骨核構造等についての解明を試みた。

第2章 廃液成分の組成

廃液中に溶出している有機物質を分画し、それぞれの化学的組成と、漂白処理に供したパルプの蒸解度 との関係について検討した。

第1節 実 **験**

(1) パルプの調製

アカマツ (Pinus densiflora) およびブナ (Fagus crenata) 材チップを供試料とし、41 容ステンレス製オートクレーブ中で、常法97)98)にしたがいクラフト法蒸解〔硫化度:25%,活性アルカリ:17% (ア

- 9 -

		Chlorination (C)	Caustic extraction (E)	Chlorine dioxide treatment (D)	
Pulp sample	^a (gr)	100		-	
Chlorine	(%) [▶]	3.6		—	
NaOH	(%) ^b		2.5		
ClO_2	(%) [⊾]	—		1.0	
Consistency	(%)	4	6	6	
Time	(hr)	1	1	2	
Temp	(°C)	20-23	70	70	
Final	(pH)	1.8	9.7	2.1	
Pulp yield	(%)	ND¢	ND°	96.5	
TOS	(gr)	1.1	1.8	0.4	

Table 2.	漂	白	条	件
Blea	chin	a cond	ition	

Note) a : Beech wood kraft, Kappaa no., 18.6.

b: Based on amount of oven-dried pulp.

c:ND:not detected.

カマツ), 15% (ブナ), 液比: 4 温度: 170±2℃, 到達時間: 90分] を行い, 蒸解時間を変化させること により, 各種蒸解度のパルプ(Kappa 価 18~60)を調製した。パルプは解繊後, 10 カットスクリーンで精 選し, 冷蔵 (5℃ 以下) 保存し, 各種漂白処理に供した。Kappa 価の測定は Tappi-Standard T-236--1976 によった。

(2) 漂白処理

漂白法は主に,塩素処理(C),アルカリ抽出(E)および二酸化塩素処理(D)の三段漂白シーケンスで, Table 2 に示す条件にしたがった。二酸化塩素水は CALVERT の方法⁹⁹⁾により調製した。C,D 廃液中の 過剰の残留試薬は pH 未調節下で、1 hr 窒素ガスを通して除去した。

(3) 各種有機物の測定

全有機炭素 (TOC) は島津全有機炭素計: TOC-10B (JIS K-0102 工場排水試験法) で,また,全有機 固形物 (TOS) は廃液の全固形物量から灰分量 (白金ボート中で 50~100 mg 試料を 900℃ に加熱して 測定)を補正して測定した。全有機塩素 (TOCl) 量はドーマン微量電量滴定装置 (MCTS-20 D,全ハロ ゲン分析計) で全塩素量を測定し,その中の無機塩素イオンを,導電率検出器によるイオンクロマトグラ フィー (ウェスキャン社製 213A 型) から測定して補正した。いづれも,標準物質 (NaCl) から求めた検 量線により定量した。

(4) 有機溶媒抽出

C, EおよびD各漂白廃液, 21(絶乾20gパルプ相当)を中和し,減圧下 40℃ で,約1/10量まで濃 縮後,pH5に調節した。沈澱物を遠心分離後,二回蒸留済 n-ヘキサン,ジエチルエーテルおよび酢酸エ チルで逐次抽出した。前二者はソックスレー型液々抽出器で 12 hr,後者は分液ろう斗を用い振とう機に 設置して,3 hr 連続抽出した。 芒硝を加えて脱水後,クデルナーダーニッシュ (KD)濃縮装置で 5 ml まで濃縮してから,一部は乾固して抽出物量測定用に,他は各種分析用に供した。

(5) 廃液の分離

ブナ材漂白パルプより調製した、CおよびE廃液21の pHを7に調節し、限外ろ過装置(バイオエン









Relationship between Kappa number of pulp and total organic carbon (TOC) in bleaching spent liquors. Note) C: spent chlorination liquor.

- E: spent caustic extraction liquor.
- $D\ensuremath{:}\xspace$ chlorine dioxide treatment liquor.

ジニアリング製:500ml 容, ダイヤフィルター 10T;分画分子量 10000) で分離した。高分子部 は残留している低分子成分および灰分を除去する ため,ホローファイバー (アミコン製, HIP 10; 分画分子量 10000) で透析し,透析液に着色が認 められなくなるまで精製した。この高分子部は凍 結乾燥後,粉末にした試料1gを10mlのメチル セロソルブに溶解し,乾燥エーテル(11)中に注 射針を通して注ぎ, 沈澱物を遠心分離し, 石油エ ーテルで洗浄後,真空乾燥した(H)。 限外ろ過 液および透析液を合わせた液をガラスカラム (3.5 φ×100 cm) に充填した精製済の合成吸着剤 Amberite XAD-4/2 (1:1) [100 ml] を通過さ せることにより, 樹脂に吸着されない流出物と吸 着物に分離した。前者はイオン交換樹脂を通して 脱塩してから濃縮後,凍結乾燥した(M)。後者は 0.1%NaOH-メタノール(200 ml)で溶出し(L), メタノール留去後これを pH5 に節し,エチルエ ーテルで液々抽出して低分子部(L1)を分離した。 **Fig.4**に分離の概要を示した。

第2節 結果と考察 (1) 有機物量 ブナおよびアカマツ材クラフト漂白廃液中に溶 - 12 -



全有機塩素 (TOCI) 量との関係

Relationship between Kappa number of pulp and total organic chlorine (TOCI) in the spent chlorination liquor. Note) Cl₂-dosage, 120% of demand.







Relationship between totol organic chlorine (TOCl) and total organic carbon (TOC) in spent chlorination liquors of Buna and Akamatsu.

Table 3. 各漂白段廃液中の TOC とパルプの Kappa 価との関係

Relationship between total organic carbone (TOC) and Kappa number of pulps in each spent bleaching liquors.

Spent	Y=aX+b				
liquor	а	b	с		
С	0.018	0.270	0,953		
E	0.069	-0.464	0,998		
D	0.017	-0.261	0,960		
C + E + D	0.087	-0.005	0,981		

Note) Y: TOC, X: Kappa number. Cl₂ dosage: 120% of demand. 出している有機物量(TOC として)とパルプ中の残存リグニン量との関係を Fig.5 に示した。各漂白処 理廃液の TOC とパルプの Kappa 価の関係は、一定処理条件下で比較すると比例関係にあり、また、 E>C>D の順で有機物量の減少が認められた。その比率は平均59:33:8 を示し、90%以上の有機物は C、E中に溶出していた。当然のことながら、TOCはパルプ中のリグニン量に比例して増加し、この傾 向はE廃液において特に顕著に認められた。樹種の違いによる有機物量の影響は各処理段では認められた が、C、E、Dの混合液で比較すると、その差はわずかであった。

有機物の大部分は塩素化合物として溶解している。Fig.6 および 7 に C 廃液中の全有機塩素量 (TOCI) とパルプの Kappa 価および廃液の TOC との関係をそれぞれ示した。TOC1 は TOC と同様,残存リグ ニン量に比例して直線的に増加した。TOC と TOC1 の関係は C 廃液にのみ一定の相関が認められてい る。これらの結果はパルプ中の残存リグニン量から,廃液中に溶出してくる有機物を予測し得ることを示 している。Table 3 に各廃液の TOC(Y) と Kappa 価 (X) 間の関係式を示した。また, C, E, D 混合 廃液の全有機物量 (TOS) と TOC の間には Fig.8 に示す関係が認められ,有機炭素量は全有機物の約 50%を占めていた。

廃液より有機溶媒で直接抽出される成分は比較的低分子量の物質である。Table 4 にアカマツの各漂白 段廃液から *n*-ヘキサン, エチルエーテルおよび酢酸エチルによる逐次抽出量を示した。 また, 結果の一 部を Fig. 9 に示した。 *n*-ヘキサン抽出物を除いて高リグニンパルプに高い抽出量が見られ, 溶媒抽出物 の一部がリグニン分解物に由来することを示している。抽出物の総量はパルプに対し約 2.2%, TOS 比 で 32% を示した。残りの未抽出有機物は水溶性で比較的高分子成分であろうと推定された。 *n*-ヘキサン



Relationship between total organic carbon (TOC) and total organic substance (TOS) in the bleaching spent liquors.

Table 4. アカマツ材パルプクラフト漂白廃液からの n-ヘキサン,エチルエーテル および酢酸エチルの遂次抽出物量

Sa	ımple	n-Hexane	Ethyl ether	Ethyl acetate	Total
	quor	%	%	%	%
С	I	0.03 (0.34)	0.41 (4.66)	0.83 (9.43)	1.27 (14.43)
	II	0.03 (0.42)	0.32 (4.51)	0.39 (5.49)	0.74 (10.42)
	III	0.02 (0.45)	0.22 (5.00)	0.20 (4.55)	0.45 (10.23)
	Av	0.03 (0.40)	0.32 (4.73)	0.47 (6.94)	0.82 (12.11)
E	I	0.03 (0.34)	0.33 (3.75)	0.94 (10.68)	1.30 (14.77)
	II	0.04 (0.56)	0.28 (3.94)	0.43 (6.06)	0.75 (10.56)
	III	0.03 (0.68)	0.19 (4.32)	0.19 (4.32)	0.41 (9.32)
	Av	0.03 (0.49)	0.27 (3.99)	0.52 (7.68)	0.82 (12.11)
D	I	0.03 (0.34)	0.22 (2.50)	0.58 (6.59)	0.83 (9.43)
	II	0.03 (0.42)	0.20 (2.88)	0.29 (4.08)	0.52 (7.32)
	III	0.03 (0.68)	0.16 (3.64)	0.10 (2.27)	0.29 (6.59)
	Av	0.03 (0.44)	0.19 (2.90)	0.32 (4.73)	0.55 (8.12)
Total	I	0.09 (1.02)	0.96 (10.91)	2.35 (26.70)	3. 40 (38, 64)
	II	0.10 (1.40)	0.80 (11.27)	1.11 (15.63)	2. 01 (28, 31)
	III	0.08 (1.81)	0.57 (12.95)	0.49 (11.14)	1. 14 (25, 91)
	Av	0.09 (1.33)	0.78 (11.52)	1.32 (19.50)	2. 18 (32, 20)

Organic extracts from Akamatsu kraft bleaching spent liquors by successive extraction with n-hexane, ethyl ether and ethyl acetate.

Note) I : Kappa number 57, TOS 8.8, II : Kappa number 40, TOS 7.1,

Ⅲ : Kappa number 25, TOS 4.4.

C: Spent chlorination liquor, E: Caustic extraction liquor.

D : Chlorine dioxide treatment liquor.

() : %, based on TOS.

Table 5. ブナ材パルプクラフト漂白廃液より限外ろ過および吸着クロマト

グラフィーで分離したフラクションの元素分析値

Elemental analysis of the fraction (H, L_1 , M; Buna pulp spent bleaching liquor) obtained by ultrafiltration and adsorption chromatography.

Erection	Yield (%)		Elemental Analysis		sis
Fraction	I ^a	Пр	С	Н	C1
Н	1,66	47.82	48.4	4.8	12.2
L_1	0.28	8.10		—	-
Μ	0.97	33, 27	38.0	4.1	6.2

Note) a : based on pulp (Kappa no. 18, 6).

b: based on TOS, Ash: H; 1.9%, M; 3.2%.



Kappa number of pulp
 Fig. 9. アカマツ材クラフト漂白廃液からの, n-ヘキサン,
 エチルエーテルおよび酢酸エチル抽出物量とパルプ
 Kappa 価との関係

Relationship between Kappa number of pulp and the amount of n-hexane. ethylether and ethyl acetate extracts from each bleaching stage liquor (Akamatsu).

可溶部は一般的に揮発し難い炭化水素,炭化水素誘導体および油状物質が含まれる¹⁰⁰⁾。抽出量は対パル プ0.09% (TOS 当たり1.3%)で、リグニン量の影響は少なかった。廃液中の濃度は約 10 ppm で水質 規準 (5 ppm)¹⁰⁰⁾を超える量が溶出していた。エーテル可溶部は TOS の平均 12%で、リグニン量に比 例して増加しC廃液に最大の抽出量が見られた。酢酸エチル可溶部はE廃液に多く含まれ、高リグニンパ ルプに高い抽出量を示した。

(2) 有機物の分離

漂白廃液をできるだけ省力的に分離,定量するため,高分子および低分子成分を効率的に分ける手段として,限外ろ過,吸着クロマトグラフィー (Amberite XAD)を組合わせる方法を検討した。廃液処理 にこれらの一部を検討した例はいくつか見られる^{101)~103)}。

ブナ材の三段漂白廃液を Fig.4 に従って、H,M および L₁(L フラクション中のエーテル可溶部)に分 別したときのそれぞれの元素分析値を Table 5 に示した。高分子部の H は後述する塩素化オキシリグニ ンに近い元素組成を示している。Fig. 10 に各C,E およびD 廃液をH,M,L に分別したときの各フラクシ ョンの収量と Kappa 価との関係を示した。 HフラクションはC 廃液で 30% 前後であったのに対し、E 廃液では 50~60% に増大した。また、このHフラクションは高リグニンパルプから高収率で得られた。

全有機物に占めるHおよび L₁の割合とパルプ中のリグニン量との関係を Fig. 11 に示した。前者はリ グニン量の増加によって 35 から 50% に増加したのに対し,後者は約8%の一定量を示した。

- 15 -

林業試験場研究報告 第340号



Fig. 10. 各段漂白廃液中に溶出 する成分の分子量分布 Distribution of total organic carbon (TOC) within the different relative molecular

mass fraction in spent chlorination(C), alkali extraction (E) and chlorine dioxide treatment (D) liquors.

Note) H, L, M : see Fig. 1, R: adsorbed part with Amberite XAD-4/2. I : Kappa number 18,6. II : Kappa numaer 36.0.

Fig. 11. 漂白廃液中の全有機物に対する 高分子および低分子の割合とパ ルプ Kappa 価との関係 Relationship between Kappa number of pulp and the ratio of H and L_1 to total organic substance (TOS).

本方法で分離された成分は比較的温和な処理のため変質が少ない。また、多量の廃液や抽出液媒を必要 としない利点が認められた。

第3章 低分子成分

廃液中の低分子成分である n-ヘキサンおよびエチルエーテル抽出物中¹⁰⁴⁾の有機塩素化合物の化学構造 について分析した。また、それらの起源について若干の考察を行った。

第1節 実 験

(1) 試 料

前章の実験(4),(5)の抽出物を使用した。抽出溶媒は2回蒸留済のもので,100倍に濃縮しても,ガスク

ロマトグラム上に夾雑物のピークの認められないものを使用した。

(2)分析法

分析条件は個々の図中にも記載したが,主な点は以下のとおりである。抽出液は水洗後,KD濃縮装置 で約1/50にし,芒硝で脱水後,少量(2g)のシリカゲルを充填したカラムを通したものを十分に減圧乾燥 した。これらの抽出物はジアゾメタンによりメチル化誘導体に,また Bis-TMS-アセトアマイドにより TMS 誘導体に変換し,ガスクロマトグラフ(島津 GC-5A)および GC-MS(JMS-D 300)で分析した。 これらの誘導体の調製は常法¹⁰⁵⁾に従った。カラムには3%OV-17 on Gaschrom Q(100~120 mesh)を 充填したガラスカラム(2 mm×200 cm)を用い,カラム温度100~280°C(昇温5°C/min)で分析し た。マススペクトル測定のイオン化電圧は75 eV とした。NMR 分析は日本電子 NMR スペクトロメー ター (JNM-FX 100)を使用した。

(3) ポリ塩化ビフェニル (PCB) の分析

厚生省規格 PCB 分析法¹⁰⁶ に従い,アカマツパルプC廃液9種(Kappa 価 18~60;1/)の n-ヘキサ ン抽出物をクリーンアップ処理(シリカゲルおよびフロリジルカラムクロマトグラフィー)を行い,留出 液を KD 装置による濃縮後, ECD-GC(電子捕獲型検出器付ガスクロマトグラフィー)で分析した。ま た,十塩化ビフェニル処理¹⁰⁶ は次のように行った。クリーンアップ済 n-ヘキサン抽出液を蒸発乾固し, 五塩化アンチモン(SbCl₆)を 0.5ml 加えて封管し, 220°C で 1 hr 加熱処理をした。続いて反応生成 物をベンゼンに溶解し,10% 酒石酸および蒸留水で洗浄後濃縮し,ECD-GC にて分析した。同じ処理を PCB 標品(KC-500)についても行い,あらかじめ十塩化ビフェニル標準品を用いて作成した検量線と比 較した。カラムには OV-17(1.5%)および QF-1(1.9%) on Chromosorb W を充填したガラスカラム (2 mm×300 cm)を使用し、カラム温度は 200°C とし、キャリヤーガスには高純度窒素を用い、流速 50 ml/min で分析した。

(4) 内部標準法による定量

内部標準物質 (IS) として *n*-Octacosane (0.2mg) を一定量の抽出物に添加した。この IS に対する 各成分の補正係数を求めた: Veratrol 1.10, Methylstearate 1.25, Trichloro-3, 4, 5-trimethoxybenzene 3.30。それぞれ塩素フリーの芳香族化合物, 脂肪酸, 芳香族塩素化合物のピーク面積値にこれ らの補正係数を乗じて定量した。ピーク面積は島津インテグレーター (ITG-4 AX) で測定した。

(5) 標品の合成

(a) 塩素化 Vanillin, Vanillic acid

5-Chlorovanillin, 6-Chlorovanillin および 5,6-Dichlorovanillin は RAIFORD らの方法¹⁰⁷) に従って 合成した。融点実測値はそれぞれ, 162—164℃, 166—168℃ および 191—194℃ (文献値¹⁰⁷⁾ 163℃, 167 —168℃, 191—192℃) であり, これらの化合物は MS¹⁰⁸⁾ および NMR スペクトルの分析結果からも, それぞれ確認された。また, これらのアルデヒド基のカルボキシル基への変換は酸化銀法¹⁰⁹⁾ により行い, メチル化およびTMS化誘導体のGC-MSスペクトルより確認した。

(b) 塩素化 Guaiacol

Guaiacol 類の塩素化物は Guaiacol, Vanillylalcohol および塩素化 Vanillin を常法¹⁰⁵⁾ により, 還 元処理して合成した 5-Chlorovanillylalcohol, 6-Chlorovanillylaleohol および 5,6-Dichlorovanillylalcohol より, GIERER ら¹¹⁰⁾ および ROCERS ら¹¹¹⁾の方法に従って合成した。すなわち, 酢酸溶液中で目

- 17 -

的とする塩素置換数に合わせた所定モル量の塩素を添加し、5℃以下で十分撹拌しながら反応させ、1~ 4個の塩素置換体をそれぞれ合成した。反応生成物は複数の塩素化物を含むため、シリカゲルカラムおよ び薄層クロマトグラフィーで分離、精製した。同定は融点およびマススペクトルによった。

4,5-Dichloroguaiacol:m.p.70—72 (文献値¹¹²⁾;72~73°C), MS m/z:196(12), 194(65), 192(M⁺ 100), 181(12), 177(100), 149(39), 133(14)。())内はピーク強度(%)を示す。

4,5,6-Trichloroguaiacol:m.p.110-112°C (文献值¹¹²⁾;110°C), MS m/z:230(33), 228(100), 226 (M⁺100), 215(33), 213(100), 211(100), 187(17), 185(39), 183(39), 149(22), 147(33)。

Tetrachloroguaiacol:m.p.126—129°C (文献值¹¹²⁾;128~130°C), MSm/z;264(35),262(73),260 (M⁺56), 251(11), 249(48), 247(100), 245(79), 219(40), 217(33), 183(20)。

(c) その他の塩素化合物

Trichloro-3,5-dimethoxy-4-hydroxybenzene(Trichlorosyringol) とそのメチルエーテル:ベンゼ ンから再結した 2,6-Dimethoxyphenol およびそのメチル化物を GIERER ら¹¹⁰⁾の方法で塩素化後,精製 した。前者は m.p.: 121.2~122.2°C (文献値¹¹³⁾; 121~122°C),保持時間 (RT: *n*-Octacosane に対す る値; (0.62, MS m/z; 256(M⁺100), 241(M⁺-15, 76), 213(M⁺-43, 16), 198(M⁺-58, 36), NM R(20% in CDCl₃) δ: 5.81 ppm (1 H, singlet, OH), 3.93 ppm (6 H, singlet, OCH₃) 後者は m. p.: 53.6°C (文献値¹¹⁴⁾; 54°C), RT: 0.55, MS m/z: 270(M⁺100), 255(M⁺-15, 68), 277M⁺-43, 31), 212(M⁺-58, 48), NMR (20% in CDCl₃) δ: 3.93 ppm (3 H, singlet, p-OCH₃), 3.91 ppm (6 H, singlet, m-OCH₃)。 上述のマスフラグメントはいずれも塩素数 3 個の特徴的なアイソトープピークを示 した。

Dichloro-3, 4, 5-trimethoxybenzoic acid methylester: 3, 4, 5-Trimethoxybenzoic acid を 15%三 フッ化ホウ素メタノールでメチル化後,前述と同様に塩素化した。m.p.: 68.9°C, RT: 0.69, MS m/z: 294 (M⁺, 63), 279 (M⁺-15, 11), 263 (M⁺-31, 100), 251 (M⁺-43, 13), 236 (M⁺-58, 12), NMR (20% in C₆ D₆) δ: 3.60 ppm(3 H, singlet, OCH₈), 3.48 ppm (6 H, singlet, m-OCH₈), 3.42 ppm (3 H, singlet, *p*-OCH₈)。

Dichloro-3, 4, 5-trimethoxybenzophenone および Dichloro-3, 4, 5-trimethoxybenzaldehyde: 3, 4, 5-Trimethoxybenzophenone または 3, 4, 5-Trimethoxybenzaldehyde の 5 mM を 10 ml ジオキサンに溶解し, 酢酸に溶かした塩素 10 mM を加え, 5°C 以下で撹拌しながら 1 hr 塩素化した。各反応液 を 2 ml まで減圧濃縮後, 水中に注いで生成する沈澱物をろ過し, 水洗後, シリカゲルカラムクロマト グラフィーで精製した。前者: m.p.; 63.5°C, RT: 0.63, MS m/z: 278(M⁺, 64), 263(M⁺-15, 100), 248(M⁺-30, 3), 234(M⁺-46, 4), NMR(20% in CDCl₈) δ : 3.95 ppm(3 H, singlet, CH₈)。後者: m.p.: 76.8—77.6°C, RT: 0.65, MS m/z: 264 (M⁺, 100), 263 (M⁺-1, 48), 249 (M⁺-15, 64), 221(M⁺-43, 12), 208(12), 193(22), 178(30), NMR: (20% in CDCl₈) δ : 10.39 ppm(1 H, singlet, CH0), 4.04 ppm (3 H, singlet, p-OCH₈), 3.91 ppm(6 H, singlet, m-OCH₈)。

1-(Dichloro-3, 4, 5-trimethoxyphenyl)-1-ethanol:上記で調製した Dichloro-3, 4, 5-trimethoxybenzophenone を常法¹¹⁶⁾ により水素化ホウ素ナトリウムで還元処理して得られる油状生成物で, **RT**: 0.76, MSm/z:280(M⁺, 40), 265 (M⁺-15, 100), 249(M⁺-31, 20), 202(22) であった。いずれの フラグメントイオンも塩素数 2 の特徴的なアイソトープを示した。

- 18 -

Dichloro-3, 4, 5-trimethoyzphenylacetic acid methyl ester: 3, 4, 5-Trimethoxyphenl acetic acid methyl ester を GIERER ら¹¹⁰⁾の方法で塩素化して調製した。 RT: 0.74, MS m/z: 308 (M⁺, 60), 293(M⁺-15, 10), 278(M⁺-43, 8), 249(M⁺-59, 100)。

1-(Dichloro-3,4,5-trimethoxyphenyl)-2-propanone:1-(3,4,5-Trimethoxyphenyl)-2-propanone をGIERER ら¹¹⁰⁾の方法で塩素化し調製した。RT:0.71, MSm/z:292(M⁺, 12), 277(M⁺-15, 16), 249(M⁺-43, 100), 243(M⁺-58, 17)。

Dichloro-3, 4, 5-trimethoxymadelic acid methyl ester: 3, 4, 5-Trimethoxybenzophenone を 常法¹¹⁶により処理し調製した。RT: 0.85, MSm/z: 324(M⁺, 52), 279(M⁺-45, 20), 265(M⁺-59, 100), 249(40), 235(18), 222(60)。

以上述べたもののうち,融点,NMR スペクトルの示されていない化合物は,いずれも結晶化して精製 できず,マススペクトルのみから確認した。

第4節 結果と考察

(1) n-ヘキサン抽出物

木材成分が塩素化を受けて生成する低分子中性成分は, n-ヘキサン可溶物となる。アカマツ材パルプから調製した C, E, D 三段漂白廃液の抽出物を Fig. 12 に従って分別し,各フラクションの抽出物をGC-MSで同定した。 Fig. 13 および 14 に各フラクションのガスクロマトグラムを,また,Table 6 に各フラクションの収量と主要成分を示した。これらはいずれも標品のマススペクトルとの比較から同定した。







Note) Condition : glass column : 200 cm × 2 mm (ID), Packed : 3% OV-17 on Gaschrom Q (80/100 mesh), Temp. : programed from 100-280°C at 5°C/min.

Peak 1) 2, 4, 6-trichlorophenol, 2) 4, 6-dichloroguaiacol, 3) 3, 4-dichloroguaiacol, 4) 4 5dichloroguaiacol, 5) 3, 4, 6-trichloroguaiacol, 6) 3, 4, 5-trichloroguaiacol, 7) tetrachloroguaiacol, 8) palmitic acid, 9-10) unknown, 11) trichlorocetecohol, 12) stearic acid, 13) tetrachlorocatecohol, 14-17) unknown, 18) β -sitosterol, 19) unknown, 20) 3,5-dichloro-4-hydroxybenzaldehyde, 21) 5-chlorovanillin, 22) 6-chlorovanillin.

Table 6. アカマツ材パルプクラフト漂白廃液 の n-ヘキサン抽出物の組成 Composition of n-hexane extracts from spent bleaching liquors of Akamastu pulp.

Fraction no.	Percent of the total extract	Major compounds
Ι	18.9	Aliphatic hydrocarbons
Π	29.0	Free fatty acids Chlorinated phenols Terpenoid
Ш	52, 1	Polar lipid Chlorinated phenolics

フラクションIは脂肪族炭化水素類(炭素数14~ 32 で偶,寄数を含む)が主成分で,芳香族炭化水 素類は詳細に分析したが認められなかった。抽出 溶媒および未漂白パルプ抽出物のブランクテスト から, 脂肪族炭化水素類の起源はアカマツ材に極 少量存在する脂肪族炭化水素117) が廃液に移行し たものおよび木材構成成分の一部が分解して派生 したものと推定した。ベンゼン溶出部のフラクシ ョンⅡは収量 30% で、主成分は塩素化 Phenol. Guaiacol, Catechol 類, Fatty acid 類および β-Sitosterol であった。後者の二成分はアカマツ 材のいわゆる抽出成分¹¹⁷⁾ である。フラクション Ⅲはメタノール溶出部で約50%を占め、ガスクロ マトグラム上には少量のピークしか検出されず、 不揮発性の極性物質と考えられる。検出されたも のとして, Parmitic acid, Stearic acid のほか に少量の塩素化 p-Hydroxybenzaldehyde およ び塩素化 Vanillin の存在が認められたが、ほか の大部分の成分は確認できなかった。

Kappa 価の異なる9種のアカマツ材パルプか ら調製したC廃液の n-ヘキサン抽出物を PCB 分 析法¹⁰⁶⁾ によりクリーンアップ処理後, ECD-GC で分析した。その結果, Fig. 15 に示すようにP CB領域にいくつかの成分の存在が認められた。 リグニン構造中には縮合型ビフェニル構造が存在 する¹¹⁸⁾ ので, これらが蒸解, 漂白工程で PCB



Fig. 15. ポリ塩素化ビフェニル (PCB) と n-ヘ キサン抽出物 (アカマツ材塩素処理段 廃液) のガスクロマトグラム

Gas chromatograms of polychlorobiphenyl (PCB: KC-400/500) and *n*-hexane extracts (2 ppm)from the spent chlorination liquor of Akamatsu pulp (Kappa no.. 18.6).

Note) Condition : glass column 300×0.2 cm, Packing : 1.5% OV-17, 1.9% QF-1 on Chromosorb W, Temp. : 200°C. Detector : ECD. を生成する可能性があるかどうかを検討するため、五塩素アンチモンにより n-ヘキサン 抽出物を塩素化 し、その生成物を ECD-GC で分析した。その結果、すべての試料で1 ppm レベルで Decachlorobiphenyl (DCB) は検出されなかった。Fig. 16 にその分析例を示す。 このことから、パルプ漂白中にリグニンか らの P C B は生成しないであろうと推定した。他方、2,4,4-Trichlorophenol は n-ヘキサン抽出物の大 部分に認められたが、全部に塩素置換した Pentachlorophenol(PCP) はマスクロマトグラフィーにより 痕跡量が認められたにすぎなかった。

(2) エチルエーテル抽出物

ブナ材パルプより調製した C, E 混合廃液のエーテル抽出物量は n-ヘキサンのそれを約 10 倍で, 全有 機物の約8%であった。常法¹⁰⁵⁾ に従い抽出物をメチル化および TMS化誘導体とし, GC および GC-MS 法により分析した。Fig. 17 および Table 7 にメチル化物のガスクロマトグラムと同定もしくは推 定された各成分の分子式,相対保持時間,分子量および定量値を示した。個々の成分の同定はそれらの GCにおける保持時間(RT) とマススペクトルを標品のそれらと比較して行った。また,定量は内部標 準法によった。芳香族塩素化合物を中心に,それらのマススペクトルの特徴について以下に述べる。

安息香酸およびその塩素化物は P(ピーク)1,3,6 に現れた。P3(M⁺;170), P6(M⁺;204) はア イソトープイオンから、一および二塩素置換した安息香酸であると認められた。ベンゼン核のカルボキシ ル基は塩素置換反応においてメタ配向性をもつ¹¹⁹⁾ ことから、これらの成分はメタ置換塩素化合物と推定 した。

P4は M+210 および 212, 214 にアイソトープイオンを 3:3:1 で示し, m/z 195 (M+-15) および 167(M+-43)に強いイオンを示した。標品との比較から, 2,4,6-Trichloroanisol と確認した。この成分 以外に Phenol の塩素化異性体は検出されなかった。

P12 は M⁺240 (塩素数 3) および特徴的イオンとして m/z 225(M⁺-15), 167(M⁺-43) を示し, 合 成標品の 1,3,5-Trichloroveratrol の マススペクトルと 一致した。 TMS 化誘導体の分析では, Trichlorocatechol の TMS 化物は検出されず, P12 はグアヤシル核由来の塩素化物と同定した。 なお,



Fig. 16. PCB および *n*-ヘキサン抽出 物の塩素化処理生成物のガス クロマトグラム

Gaschromatograms of PCB (KC-500), *n*-hexane extract chlorinated by SbCl₅ and standard decachlorobiphenyl (DCB; 1 ppm).

Note) Glass column : 300×0.2 cm, Packing : 1.5% OV-17, 1.9%QF-1 on Chromosorb W. Temp. : 200° C, Detector : ECD. *n*-hexane extract : 10 mg obtained from spent chlorination liquor of Akamatsu pulp (Kappa no., 36).

クラフトパルプ漂白廃液中の有機塩素化合物(島田)

Table 7. ブナ材パルプクラフト漂白廃液中のエチルエーテル可溶物中の有機成分

Peak no.	Parent Compound	Chemical Formula identified	RTª	M() ^b	$\frac{\text{Concentration}^{c}}{\mu g/100g \text{ pulp}}$
1	Benzoic acid	C ₆ H ₅ COOCH ₃	0.11	136	120
2	Unknown		0.17		80
3	Monochlorobenzoic acid	C ₆ H ₄ ClCOOCH ₃	0.21	170(1)	15
4	2, 4, 6–Trichlorophenol	$C_6H_2Cl_3(OCH_3)$	0.25	210(3)	2 5
5	Unknown	—	0.28	210(2)	60
6	Dichlorobenzoic acid	C ₆ H ₃ Cl ₂ COOCH ₈	0.32	204(2)	80
7	Unknown	-	0.38	244(3)	15
8	Uuknown	$C_6H_4(COOCH_3)_2^d$	0.40	194	70
9	3, 5-Dichloro-4-hydroxybenzoic acid	$C_6H_2Cl_2(OCH_3)-$ (COOCH_3)	0,45	234(2)	70
10	Trichloroguziacol(isomer)	C ₆ HCl ₈ (OH)OCH ₈	0.47	226(3)	35
11	Dichloro-3, 5-dimethoxy- 4-hydroxybenzene	C ₆ HCl ₂ (OCH ₃) ₃	0,48	236(2)	50
12	1, 5, 6– Trichloroguziaco l	C ₆ HCl ₃ (OCH ₃) ₂	0.49	240(3)	480
13	Trichloro-3, 5-dimethoxy- 4-hydroxybenzene	C ₆ Cl ₃ (OCH ₃) ₃	0.55	270(3)	920
14	Unknown	-	0.57	236	160
15	Palmitic acid	C ₁₅ H ₃₁ COOCH ₃	0.61	270	80
16	Peak 13(unmethylated)	C ₆ Cl ₃ (OH) (OCH ₃) ₃	0.62	256(3)	240
17	Dichloroacetosyringone	R-COCH ₃	0.63	278(2)	220
18	Unknown	-	0.68	216	360
19	Dichlorosyringic acid	R-COOCH ₃	0.69	294(2)	640
20	1–(Dichloro-3, 5–dimechoxy-4 –hydroxyphenyl)-2–propanone	R-CH ₂ COCH ₃	0.71	292(2)	70
21	Stearic acid	C ₁₇ H ₃₅ COOCH ₃	0.72	298	180
22	Dichlorohomosyringic acid	R-CH ₂ COOCH ₃	0.74	302(2)	100
23	Trichloroacetosyringone	R-COCH ₂ C1	0.76	312(3)	30
24	1–(Dichloro-3, 5–dimethoxy-4 –hydroxyphenyl)–1–ethanol	R-CHOHCH ₃	0.76	280(2)	45
25	Unknown	RCH2CHOHCH3 ^d	0,79	294(2)	70
26	Unknown	R–COCH₂OH ^₄	0.80	294(2)	
27	Dichloro-3, 5-dimethoxy-4- hydroxyphenylglyoxylic acid	R-COCOOCH ₃	0.82	322(2)	150
28	Dichloro-3, 5-dimethoxy-4- hydroxymandelic acid	R-CHOHCOOCH ₃	0.85	324(2)	440
29	Unknown	-	0.83	370	400
30	Unknown		0.92	358	140
31	<i>n</i> -Octacosane(I. S)		1,00		—

Organic compounds identified in ethyl ether soluble fraction of beech kraft bleach effluents.

Note) a : Retention times were quoted relative to n-octacosane.

- c: Approximate values calculated by multiplying the response factors.
- d: Tentacive identification only by mass spectrum.

R-: 2, 6-dichloro-3, 4, 5-trimethoxyphenyl-.

b: Molecular weight was determined from molecular ion of the methylated derivatives by mass spectrometry. Figures in parentheses show the numbers of chlorine atoms calculated from the relative intensity of each isotope ion.



Gas Chromatogram of ether soluble fraction (methylated) obtained from beech kraft bleach effluent.
Note) Condition: glass column 200×0.2 cm, Packing: 2% OV-17 on Gaschrom Q (80/100 mesh), Temp., programed from 100°C to 280°C at 5°C/min. Each peak number was listed in Table 6.

Guaiacol の塩素化物異性体のマススペクトルについては次章で述べる。

3,4,5-Trimethoxybenzene の塩素化物は P11, 13, 16 に認められた。 P11(M⁺236,塩素数2)は 3,4,5-Trimethoxybenzylalcohol を塩素処理したときに生成する二塩素置換体と同一の RT とマススペ クトルを示し,1,2-Dichloro-3,4,5-trimethoxybenzene と推定した。 P13 はエーテル抽出物の主要成 分で M⁺270(塩素数3)を示し,前述の成分と同じく M⁺-CH₃(m/z 255), M⁺- [CH₃+CO](m/z 227) に 顕著なフラグメントイオンを示した。これは合成標品との比較から, Trichloro-3,4,5-trimethoxybenzene と同定した。 同一試料の TMS 化誘導体の検索から, これは Pyrogallol より派生したものでは なく, Syringyl 核に由来する成分と認められた (Fig. 18 に塩素化 Syringol メチル化物のマススペク トルを示した)。この成分の起源を調べるため, (a) 3,4,5-Trimethoxybenzaldehyde, (b) 1-(3,4, 5-Trimethoxyphenyl)-1-ethanol, (c) 3,4,5-Trimethoxybenzophenone および (d) 3,4,5-Trimethoxybenzoic acid を塩素モル比2以上の過剰の Cl₂ を添加して塩素化すると,反応生成物の一つと してすべての成分から Trichloro-3,4,5-trimethoxybenzene の生成が認められた。このことから,P13 は側鎖位炭素に水酸基,もしくはカルボニル基を有するシリンギル核から派生したものと推定した。

P17, 19, 23, 26, 27 のマススペクトルは共通の主要イオンとして m/z 263 とアイソトープイオン m/z 265 および 267 を 1:0.6:0.1 のイオン強度比で示した (Fig. 19-I)。P17 (M⁺ 278, 塩素数 2) はベースイオンとしてメチル基の脱離によって生じる m/z 263 を与え,合成標品との比較から Dichloro-3,4,5-trimethoxybenzophenone と同定した (Fig. 20)。同様に P19 は M⁺ 294, ベースイオン m/z 263 (M⁺-OCH₈) を示し, Dichloro-3,4,5-trimethoxybenzoic acid のメチル化物と同定した (Fig. 20)。 P23 は M⁺ 312 (塩素数 3) および主要イオンとして CH₂Cl の脱離による m/z 263 (M⁺-49) を与え,



Fig. 18. 塩素化 Syringol (メチル化物) のマススペクトル Mass spectra of chlorinated syringol (methylated).





showing typical fragment ions (Type-I. see Fig. 19). Each peak number : see Table 7.

Acetosyringone のメチル化物の塩素処理により生成するTrichloroacetosyringone のメチル化物と同 ーの RT およびマススペクトルを示した (Fig.20)。P27 は M⁺ 322 (塩素数 2) で, COOCH₈ 基の α 開 裂による m/z 263 (M⁺-59) のベースイオンを示した。 これを Dichloro-3,4,5-trimethoxymandelic acid のメチル化物を無水クロム酸にて酸化処理¹⁰⁹⁾ したときの生成物と同じ RT および マススペクトル を示したことから, Dichloro-3,4,5-trimethoxyphenylglyoxylic acid のメチル化物と推定した (Fig. 20)。

P20 および 22 は共通の主要イオンとして m/z 249(100%) とアイソトープイオン 251(60%), 253(10%) を与えた (Fig.19-II)。M⁺ はそれぞれ m/z 292 (塩素数2) および 308 (塩素数2) で, さらに M⁺-COCH₃ および M⁺-COOCH₃ に帰属される m/z 249 がベースイオンとして 認められた。 合成標 品との比較から, それぞれ, 1-(Dichloro-3,4,5-trimethoxyphenyl)-2-propanone および Dichloro-3,4,5-trimethoxyphenyl)-2.propanone および Dichloro-3,4,5-trimethoxyphenyl)。

P24 および 28 は共通イオンとして m/z 265(100%), 267(67%), 269(10%) に特徴的なフラグメント イオン (Fig. 19-III) を示した。前者は M⁺ 280 で塩素数 2 を示し, Dichloro-3, 4, 5-trimethoxybenzophenoneを水素化ホウ素ナトリウムで常法により還元処理して生成した 1-(Dichloro-3, 4, 5-trimethoxyphenyl)-1-ethanol と RT およびマススペクトルが完全に一致した (Fig.22)。後者は M⁺ 324 (塩素数 2)および COOCH₈ 基の脱離によるフラグメントと考えられる顕著な m/z 265(M⁺-59) イオンを示し, 合成標品との比較から Dichloro-3, 4, 5-trimethoxymandelic acid のメチル化物と確認した (Fig. 22)。



Mass spectra of chlorinated syringic compounds showing typical fragment ions (Type II, see Fig. 19). Each peak number : see Table 7.



Fig. 19-I ~Ⅲ に示したイオンはシリンギル核をもつ広葉樹パルプの漂白廃液成分のメチル化誘導体の 特徴的なフラグメントイオンとして存在するため、これらのイオンを活用し、マスクロマトグラムを測定 することにより、廃液成分を容易に解析することができる。この他に Palmitic acid, Stearic acid を主 要成分とする飽和直鎖脂肪酸(炭素数 12-20) は特徴的イオンとして m/z74および 87 を与えるが、こ れらのイオンを活用してマスクロマトグラムを測定し、これらの脂肪酸の存在を確認するとともに標品の マススペクトルと比較して同定した。

漂白廃液のエーテル可溶成分のうちで GC で確認した成分量の約 70% は芳香族塩素化合物が占めていた。個々の成分の量はパルプ 100g 当たり痕跡量のものから 920 μ g にまでわたっていて、C₆-C₀>C₆-C₁>C₆-C₂>C₆-C₃(0~6 は炭素数を示す)の骨核をもつ化合物の順に減少した。漂白処理に供したパルプに残存しているリグニン量とエーテル抽出物の定性面での著しい差は認められなかったが、漂白処理段のCおよびE廃液で比較すると、前者は後者に比較してエーテル抽出物量で約1.2倍、全有機塩素量で3倍になり、塩素化 Syringol を中心としたフェノール数が顕著であるのに対し、後者では塩素化フェノールカルボン酸類が幾分多く認められた。

本報告中で存在が認められたシリンギル核をもつ成分のうち、C₆-C₂タイプの成分(Peak 22, 23, 24, 27, 28)の存在は今迄に報告の見られない成分である。また、チオリグニンの塩素化により多量に生成することが報告されている低分子有機酸類⁹²⁰¹²⁰⁾は本分析では少量成分であった。

第4章 高分子成分

廃液中に存在する高分子成分の化学的性質およびその酸化分解物から骨核構造について考察した。

第1節 実 験

(1) 高分子成分の調製121)

アカマツクラフトパルプの漂白処理により生成する塩素化オキシリグニン(PCOL) はつぎのようにし て調製した。E廃液を冷却下で濃硫酸を用いて pH2 に調節し,生成する沈澱リグニンを遠心分離した。 これを水洗後,水に懸濁状態でセロファンチューブに入れ,流水中で72 hr 透析し,凍結乾燥した。この

— 28 —

粉末試料1gを10mlのメチルセロソルブに溶解し, 乾燥エーテル中に注ぎ,生じる沈澱物を遠心分離 し,エーテル洗浄後,真空乾燥した。また,別の方法としてブナパルプより調製したC,E混合廃液を限 外ろ過法(分画分子量:10000)で分離,脱塩した高分子試料を凍結乾燥後,上述したPCOLの場合と 同様に精製した(B-H)。

摩砕リグニン (MWL) およびチオリグニン (TL) はアカマツおよびブナ材の木粉より, Björkman の 方法¹³²⁾ および中野らの方法¹³⁸⁾ により調製した。

(2) 分子量分布の測定

ゲルパーミエイションクロマトグラフィー (GPC) にはウォーターズ製 GPC-300 型装置を使用した。 試料を常法によりアセチル化後,石原らの方法¹²⁴⁾ で分析した。 限外ろ過法による分子量分布の測定は試 料1gを10⁻³N-NaOH(4*l*) に溶解し,限外ろ過器(6*l*容リザーバー付)によって,分画分子量 20000, 10000,5000 および1000 のダイヤフィルター膜の各分画篩上に留る重量から求めた。

(3) 誘導体の調製

鮫島らの方法¹²⁶⁾ を参考にした。PCOL のメチル化誘導体はリグニンをジオキサンエタノール (1:1) に溶解し,ジアゾメタンのエーテル溶液を2倍モル量まで加え,超音波バス中で3hr 処理後,室温で減 圧下に溶媒を除去する措置を2回繰り返して調製した。アセチル化誘導体は試料100 mg にピリジン:無 水酢酸 (1:1)4ml を加え,40℃の超音波バス中で2hr 処理後一夜放置し,常法により精製して調製 した。また,還元は希アルカリ溶液にPCOL を溶解し,水素化ホウ素ナトリウムを添加して行った。

(4) 官能基の定量

非共役フェノール性水酸基は GOLDSHMID の $\Delta \varepsilon_i$ 法¹²⁶⁾ で、メトキシル基はヨウ化アルキルとの加熱に よる重量法¹²⁷⁾で、有機塩素および硫黄はフラスコ燃焼法で分解後、前者は硝酸銀法による銀滴定¹²⁸⁾ で、 後者は酢酸バリウムによる電導度滴定¹³⁹⁾ でそれぞれ定量した。また、フェノール性水酸基に対して P 位 の側鎖の α 炭素に結合する水酸基量は、GIERER の方法によるキノンモノクロルイミド反応¹³⁰⁾ によって求 めた。

(5) アルカリ性酸化銅酸化分解

PCOL および B-H を HARTLEY らの方法に従って以下のように処理した。10 ml 容ミクロオートクレ ーブで,試料 50 mg に粉末硫酸銅 1g, 3N-NaOH 8 ml を加え,振とう下で 170°C, 2.5 hr 処理した。 反応後,不溶物を遠心分離し,上澄液と洗液を合わせ塩酸で pH 2.5 に調節後,食塩を飽和状態にまで添 加し,エチルエーテル (50×2 ml) で抽出した。抽出液は水洗後,芒硝を加えて脱水し減圧乾燥した。生 成物はメチル化,TMS 化誘導体とし,GC-MS 分析に供した。

(6) その他の分析法

糖組成は Klason lignin 定量の時の酸加水分解液を液体クロマトグラフィー(島津 LC-3)分析 する ことにより求めた。カラムは ISA-07/S 2504(200×4 mm)を使用し、溶離液にホウ酸緩衝液 1) pH
8.0(0.15 M), 2) pH 8.5(0.2 M), 3) pH 8.5(0.3 M), 4) pH 9.0(0.4 M) をそれぞれ 20 min, 20 min, 10 min, 30 min のステップグラジェントで溶出し、カラム温度 65℃,流速 0.6 ml/min とした。 カラム溶離液と反応液(5%モノエタノールアミン、4%ホウ酸水溶液)を反応槽(CRB-3 A)で混合 後, 150℃ で加熱し、生じる蛍光を蛍光検出器(FLD-1)で測定した。 第2節結果と考察

(1) 化学的性質

高分子成分は廃液の着色原因の 85%⁷⁴⁾ を占めているといわれている。 Table 8 にアカマツクラフトパ ルプ漂白廃液中の塩素化オキシリグニン(PCOL)および同樹種の MWL, TL の元素分析結果を示した。 PCOL の特徴は炭素,水素の減少,酸素の増加,メトキシル基の半減および結合塩素 (10%),硫黄 (0.5 %)の存在である。また, Table 9 にメチル化および還元した PCOL の元素分析値を示した。メチル化 によりメトキシル基は倍増するが,これは PCOL 中のフェノール性水酸基やカルボキシル基によるもの と考えられる。非共役フェノール性水酸基量は1.2%を示した。また,PCOL およびその還元生成物のい ずれもキノンモノクロルイミド反応に陰性を示し,フェノール性水酸基に対しP位の側鎖α位炭素中のカ ルボニル基,水酸基がほとんど失われていることを示した。

PCOL の結合塩素はアルカリ処理で加水分解を受ける。Fig. 23 にアルカリ濃度と脱塩素量の関係を示した。溶液 pH が高くなるにつれて脱塩素量は著しく増加した。また、煮沸により脱塩素量は 20~30% 増加した。BRADDAN らは二重結合に付加したり、あるいはキノンやカテコールに結合している塩素は容易 にアルカリで加水分解を受けると報告している¹⁸²⁹。 ここで加水分解を受ける塩素も側鎖二重結合あるい



Table 8. 各種リグニンの元素分析値 Analysis of lignin.

	COL	MWL	TL
С	50.02	62.91	63, 52
н	5.20	6.21	5,73
0	29.97	23.12	22,58
OCH ₃	7.24	15.04	12.70
C1	10.60	—	
S	0.47	_	1,61
Ash	1.20	0	1.93



Fig. 23. PCOL の脱塩素化と処理液の pH との関係 Dechlorination rate of PCOL under a pH range of 7-13 at 25 and 100°C for 3 hrs.

Table	9. メチ	シレ	化およて	び還元如	1理リ	グニン	•
	(PCO	L)	の元素	分析值			

Elemental	analysis of	f methylated
and reduc	ed PCOL.	

	PCOL		
	Methylated	Reduced	
С	51.81	49.24	
н	5.16	5.46	
OCH ₃	14.82	6.16	
Cl	11.56	11.01	
Ash	1.14	0.75	

Note) PCOL : Akamatsu wood chlorinated oxilignin. はキノンやカテコール構造と結合したものであろう。

限外ろ過法(分画分子量 1000~20000) により測定した PCOL の分子量分布を Table 10 に示した。 PCOL の 84%は分子量 10000 以上の化合物であった。また、アセチル化物の GPC を Fig. 24 に示した (鎖状ポリスチレンを用いた検量線を作成した)。PCOL の溶出ピークは 1200 Å にあり、同一条件下で測 定した MWL や TL と比較して高分子領域の成分であった。

PCOL および B-H のリグニン含量を、いわゆる KLASON リグニン定量法189) に準じて定量した結果、 前者は KLASON リグニン 63%、酸可溶性リグニン 0.24%、後者はそれぞれ 58%、0.67% を 含有してい た。また、そのときに得られた酸加水分解液に含まれる糖の液体クロマトグラムを Fig. 25 に示した。こ れは材の糖組成と比較して、Glucose が少なく、Galactose が多い特徴を示していた。また、IR、UV お よび NMR スペクトルでは MWL 等に見られるフェニルプロパン型骨核に 由来する 特性吸収が 大きく 崩れ、ブロードなスペクトルに変化していることが観察された。これらは高分子成分の骨核構造が分解し ており、プロトリグニンに比較し大きく変質していることを示している。

(2) アルカリ性酸化銅酸化分解

PCOL および B-H の骨核構造についての知見を得ることを目的として、アルカリ性酸化銅酸化分解生

Table 10. PCOL の分子量分布 Distribution of molecular weight of PCOL.

Molecular weight	Weight percent
	8.6%
20000	75.4
10000 5000	7.2
5000 1000	5.8
1000—	3.0

成物の検索を行った。この酸化分解生成物のエー テル可溶部は14~18%で,これを常法に従い精 製し、メチル化および TMS 化誘導体としたもの を GC および GC-MS で分析した。Fig. 26 に PCOL の酸化分解生成物のクロマトグラムを, Table 11,12 に同定もしくは推定された成分名, 保持時間、分子量および収量を示した。また,酸 化分解物中に存在が認められた芳香族塩素化合物



COUNT

Fig. 24. アセチル化 PCOL, MWL および TL (アカマツ)の GPC

GPC elution curves of acetylated PCOL, MWL and TL (Each lignin prepared from Akamatsu wood).

の化学構造を Fig. 27 に示した。塩素化合物のメチル化誘導体を中心にその特徴について記す。

酸化分解物の主要成分として、塩素化 Guaiacol のメチル化物の異性体が P4, 5, 6, 8, 12 および 18 (Fig. 26) に認められたので、それぞれの塩素の結合状態を検索した。分子イオン M⁺ 206 (塩素数 2) の成分は P4, 5, 8 で、P8は Veratrol の塩素化により合成した 4,5-Dichloroveratrol とRT、マス スペクトルが一致した。Vanillyl alcohol を塩素化後、メチル化した場合にはP8のほかに、P4と微量 のP5が生成する。Guaiacylethyl carbinol の塩素化生成物の主成分として 4,6-Dichloroguaiacol が





物のメチル化および TMS 化誘導体のガスクロマトグラム

Gas chromatograms of products (ether soluble fraction) formed by oxidation of PCOL with alkaline cupric oxide. (I : methylated. II : silylated)

Note) GC condition : glass column 200×0.2 cm, Packing : 3 %) V-17 on Gaschrom Q (100/120 mesh), Temp. : programed from 100°C to 280°C at 5°C/min. Each peak number was listed in Table 10.

-32 -

クラフトパルプ漂白廃液中の有機塩素化合物(島田)

Table 11. PCOL のアルカリ性酸化銅酸化分解生成物

Peak No.	Compound	RTª	M+b()°
1	2, 4, 6-trichlorophenol	0.245	210 (3)
2	m-hydroxybenzoic acid	0.281	166
3	<i>p</i> -hydroxybenzoic acid	0.323	166
4	4, 6-dichloroguaiacol	0.332	206 (2)
5	3, 4dichloroguaiacol	0.357	206 (2)
6	3, 5, 6(or 3, 4, 6)-trichloroguaiacol	0.388	240 (3)
7	5-chlorovanillin	0.410	200 (1)
8	4, 5-dichloroguaiacol	0.410	206 (2)
9	vanillin	0.428	166, 182, 194
10	3-(p-hydroxyphenyl)propionic acid	0.442	180
11	3,5-dichloro-1-hydroxybenzoic acid	0,457	234 (2)
12	4, 5, 6-trichloroguaiacol	0.485	240 (3)
13	vanillic acid	0, 497	196
14	acetovanillone	0, 497	180
15	6-chlorovanillin	0.514	200 (1)
16	5-chlorovanillic acid	0,531	230 (1)
17	homovanillic acid	0.531	210
18	tetrachloroguaiacol	0,543	274 (4)
19	unknown	0,566	208
20	unknown	0.594	270, 282, 224
21	6-chlorovanillic acid	0.628	230 (1)
22	unknown	0,637	238
23	5, 6-dichlorovanillic acid	0.671	264 (2)
24	unknown	0.686	210
25	unknown	0.705	278, 252
26	5-carboxyvanillic acid	0.743	254
27	unknown	0.771	266
28	unknown	0.786	296 (1)
29	<i>n</i> -octacosane	-	-
30	catecohol	0,222	254
31	protocatechuic acid	0.528	370

Organic compounds formed by alkaline cupric oxide oxidation of PCOL.

Note) a : Retention times were quoted relative to n-octacosan.

b: Molecular weight was determined from molecular ion of the methyl (Peak 1-28) and trimethylsilyl derivatives (Peak 30-31) by mass spectrometry.

c: Figures in parentheses show the number of chlorine calculated from the relative intensity of each isotope ion.



g. 27. 温米化オキシリシーン(リカマラ村)のアルカリ住 酸化分解物中の塩素化合物

Structures of the chlorinated compounds obtained from chlorinated oxilignin(PCOL)by the oxidation with alkaline cupric oxide.

Note) I : Peak numbers (in Table 11) 4, 5, 6, 8, 12, 18. II : 1, III : 7, 15. IV : 16, 21, 23. V : 11.

Table 12. PCOL のアルカリ性酸化銅酸化分解物の生成量

Amounts of oxidized monomers estimated by
gas chromatography and mass fragmentgraphy.
A

Dool: No	Amount of each compound(%) ^a			
reak NU	methylaced	silylated		
1	0.1	0.1		
2	0.3	0.3		
3	0.3	0.4		
4	0,2	0.3		
5	0.3	trace		
6	0.2	0.2		
7	small	trace		
8	0.3	0.2		
9	0.2	N.D. ^b		
10	small	N.D. ^b		
11	0.4	0.6		
12	0.5	0.3		
13	1.5	1.3		
14	0.2	0.3		
15	trace	trace		
16	0.7	0.5		
17	small	trace		
18	trace	trace		
21	0.3	0.2		
23	0.2	N.D. ^b		
26	0.2	N.D. ^b		
30	N.D. ^b	small		
31		0.7		

Note) a: Based on chlorinated oxylignin(COL).

b: Not detected.

得られる¹⁸⁴⁾ ことから、P4は4,6-、P5は3,5-異性体と推定した。三塩素置換した同族体 (M⁺240) は P6、P12 に見られた。P12 は合成標品の4,5,6-Trichloroveratrol と RT、マススペクトルが一致し たので、P6 は化学構造上の可能性から、3,4,6-異性体と推定した。 Veratrol の塩素化異性体のマスス ペクトルを Fig. 28 に示した。

P7,9,13,15,16,21,23 は Vanillin, Vanillic acid およびこれらの塩素化物であった。Vanillic acid は酸化分解物の主成分であるのに対し、Vanillin は少量成分であった。この傾向は塩素化物にも見られた。木粉や MWL を同一条件下で処理したときの主成分は Vanillin であることから、PCOL の骨 核および側鎖構造が強く酸化を受けていることに基くものと考えられる。P16,21 は M⁺ 230 (塩素数1) を示し、OCH₈ および COOCH₈ 基の 開裂による M⁺-31, M⁺-59 が観察され、合成標品との比較から、5-および 6-Chloroveratric acid のメチル化物と同定した。同様に P23 は M⁺ 264 (塩素数2) を示し、合成標品との比較から 5,6-Dichloroveratric acid のメチル化物と同定した。

m-および *p*-Hydroxyanisic acid が P 2 および 3 に等量認められたが、前者の起源に関しては明らか ではない。塩素化合物としては標品との比較から 3,5-Dichloroanisic acid のメチル化物 (P11) のみ が認められた。

Protocatechuic acid(3,4-Dihydroxybenzoic acid) はメチル化で Veratric acid となるため,メチ ル化誘導体の分析でその存在の有無を論ずることはできない。しかし,TMS 化物 (M⁺ 370(23%), m/z 355(M⁺-15, 15%))の検索結果から P31 が Protocatechuic acid であることを確認した。この塩素化





合物は検出されず、カテコール核の置換塩素がアルカリ加水分解を受けやすい¹³²⁾ことを示唆した。

P1は標品のマススペクトルおよび RT との比較から, 2,4,6-Trichloroanisol と同定したが,他の塩素化フェノールは検出されなかった。

その他に塩素化を受けていない分解生成物としては 3-(*p*-Hydroxyphenyl)propionic acid, Acetovanillone, Honovanillic acid, 5-Carboxyl vanillic acid および Catecohol が検出され, それぞれの標 品のマススペクトルとの比較から同定した。これらはいずれもリグニンの酸化分解物として報告されてい る成分¹³⁵⁾ である。また, P20 および 25 は M⁺ 224, 252 を示し, マススペクトルの解析から, Benzenemonomethoxydicarboxylic acid および Benzenetricarboxylic acid のメチル化物と推定されるが, 標品のそれと比較ができなかったため, Table 11 では不明とした。

分解生成物の中で,非塩素化物と塩素化物の量比はそれぞれ5.9% および2.5%(対 PCOL)であり, 塩素化合物の割合は30%弱であった。この中の約25%は塩素化 Guaiacol が占めていた。 個々の成分量 は痕跡量から1.5% にわたっていた。

次に、ブナ材クラフトパルプの漂白廃液(Cおよび E)から限外ろ過で分画した高分子部(B-H)を アカマツと同様に酸化分解した結果を Fig. 29 および Table 13 に示した。 PCOL の場合と同様に塩素化 を受けていない化合物が多量に生成した。また、塩素化物は全て低分子のエーテル可溶部で認められてい る成分であった(Table 7)。Trichlorosyringol が主成分として検出されたが、これが酸化分解の生成物 とは考えにくい。



RETENTION TIME

Fig. 29. ブナ材パルプクラフト漂白廃液中の高分子成分の アルカリ性酸化銅酸化分解生成物(メチル化物) のガスクロマトグラム

Gas chromatogram of methylated derivatives of products formed by oxidation of H fraction (prepared from bleaching spent liquors of Buna pulp) with alkaline cupric oxide. Each peak was listed in Table 12.

Note) Condition : glass column : 200×0.2 cm, Packing : 2% OV-17 on 80-100 mesh Gaschrom Q, Temp, : programed from 100°C to 280°C at 5°C/min.
クラフトパルプ漂白廃液中の有機塩素化合物(島田)

Table 13. B-H (ブナ材パルプクラフト漂白廃液高分子部)

のアルカリ性酸化銅酸化分解生成物

Organic compounds formed by alkaline cupric oxide oxidation of B-H fraction.

Peak no.	Parent Compound	RTª	M ⁺ () ^b	Concentration, ^c % based on
1	<i>p</i> -Hydroxybenzoic acid	0.31	166	0.5
2	Monochloro-3, 5-dimethoxy-4- hydroxybenzene	0.35	202 (1)	0.2
3	Unknown & Peak 1 (unmechylaced)	0.38	152	0.6
4	Dichloro-3, 5-dimechoxy-4- hydroxybenzene	0,39	236 (2)	2,5
5	Unknown	0.43	194	0.2
6	Vanillin	0.44	196	0.2
7	3, 5-Dichloro-4-hydroxybenzoic acid	0.46	234 (2)	0,8
3	vanillic acid	0.49	196	0.3
9	Homovanillic acid	0.52	210	0.1
10	5-Chlorovanillic acid	0.54	230 (1)	0.8
11	Trichloro-3, 5-dimechoxy-4- hydroxybenzene	0,55	270 (3)	5.3
12	Peak 8(unmethylated)	0.57	182	0.2
13	Unknown	0.58	208 (1)	0.4
14	Syringic acid	0.59	226	1.4
15	Unknown	0.61	224	, 1
16	Palmitic acid	0.61	270	1,1
17	Dichlorosyringaldchyde	0.65	264 (2)	0.7
18	Unknown	0.66	170	0.8
19	Unknown	0.68	210	0.2
20	Dichlorosyringic acid	0.70	294 (2)	1.5
21	Stearic acid	0.73	298	0.4
22	<i>n</i> -Octacosane(I. S)	1.00	<u> </u>	

Note) a : Retencion times were quoted relative to n-octacosane.

b: Molecular weight was determined from molecular ion of the methyl derivatives by mass spectrometry. Figures in parentheses show the number of chlorine atoms calculated from the relative intensity of each isotope ion.

c: Approximate values calculated by multiplying the response factors.

このように,高分子成分の芳香核に少量ながら塩素が結合していることは廃液中に新たな低分子の芳香 族塩素化合物を形成する要因となることを示している。

Fig. 30 に PCOL, B-H とそれぞれの樹種の MWL を同一条件で分解した生成物を比較したガスクロ マトグラム (前者は ECD-,後者は FID-GC で測定)を示した。図で明らかなように、塩素化物は MWL よりも多数の成分系を示すが、個々の成分の収量は著しく低収率であることから、廃液中の高分子成分の 骨核構造はプロトリグニンに比較し、著しい変質を受けているものと推定される。





のアルカリ性酸化銅酸化分解物 (エーテル可溶部) のガスクロマトグラム

Gas chromatograms of the product (ether soluble fraction) obtained from PCOL, MWL (Akamatsu), B-H and MWL (Buna) on oxidation with alkaline cupric oxide.

Note) GC condition : glass column 300×3 mm packed with 10% CDMS on Gaschrom Q(80/100 mesh), Temp. : 210°C. Carrier gas : extra pure N₂ 80 ml/min. Detector : ECD (—) and FID (……). Peak no. 1) 6-Chlorovanillin, 2) 2-Chlorovanillin, 3) 5-Chlorovanillin, 4) Monochlorosyringaldehyde, 5) 5, 6-Dichlorovanillin, 6) 2, 6-Dichlorovanillin, 7) Vanillin, 8) Acetovanillon, 9) p-Hydroxybenz-aldehyde, 10) Syringaldehyde, 11) Acetosyringone,

第5章結論

漂白廃液中の有機塩素化合物の全体像を知る目的で廃液成分の組成,低分子および高分子成分の化学構造について分析し,次の各項の結果を得た。

(1) 廃液中に溶出する有機物(大部分は有機塩素化合物)量はパルプの蒸解度と相関があり、一定漂白 条件下ではパルプの Kappa 価から有機物量の予測が可能である。

(2) 未漂白パルプの構成成分の一部は漂白工程で低分子化を受け,有機溶媒に可溶化するが,リグニン 量の影響を最も強く受ける。有機溶媒可溶部は全有機物の約 32% に達し,残りは水溶性の高分子物質か ら成る。

(3) 限外ろ過,吸着クロマトグラフィーおよび液々抽出法の組合わせ処理により,比較的少量の試料および溶媒で,変質の少ない状態で高収率かつ迅速に廃液中の高分子および低分子成分の分離を行い,各処 理段廃液の分子量分布を明らかにした。

(4) *n*-ヘキサン抽出部(アカマツ)は全有機物の1.3%を占める成分で,脂肪族炭化水素類,塩素化フェノール類および脂肪酸類を含んでいた。ECD-GC による詳細な分析の結果,PCB の存在は認められなかった。

- 38 -

(5) エチルエーテル抽出部 (ブナ)の GC-MS 分析により, Table 7 に示す多種類の芳香族塩素化合物を同定もしくは推定した。主要成分は Trichloroguaiacol, Trichloro-3, 5-dimethoxy-4-hydroxybenzene, Dichloroacetosyringone, Dichlorosyringic acid および Dichloro-3, 5-dimethoxymandelic acid であった。低分子成分では確認された成分量の約 70% が芳香族塩素化合物で, 収量はパルプ kg 当 たり約 37 mg と推定された。広葉樹クラフトパルプ漂白廃液成分のメチル化物のマススペクトルで最も 特徴的なフラグメントイオンは m/z 249, 263, 265 とそれぞれのアイソトープイオンであった。

(6) 高分子成分は全有機物の 30~50% を占める主要な有機塩素化合物で 10% を超す結合塩素を有し, MWL と比較してメトキシル基の 50% 以上が脱離した構造をしている。各種の定性反応から,従来考え られているようなキノン,カテコール,ムコン酸を主体とした不安定な化学構造をもつ塩素化物と推定し た。分子量は MWL や TL と比較して高分子量であった。

(7) 廃液中の高分子成分をアルカリ性酸化銅酸化分解し、生成物を分析した結果、塩素化物 30~40%, 残りは非塩素化物で、前者では塩素化 Guaiacol および Syringol が、後者では Vanillic acid, Syringic acid が主要成分として認められた。確認された塩素化合物の大部分は廃液中の低分子成分の中から も検出されていることから、塩素化高分子リグニンは低分子有機塩素化合物を生成すると考えられた。ま た、分解生成物は低収量で、骨核構造が著しく変質していることが示唆された。

第3編 有機塩素化合物の生成

第1章 緒 言

前編において、クラフト漂白廃液中にはリグニンの塩素化により生成する多様な有機塩素化合物が溶解 していること、および芳香族を中心とした低分子塩素化物の化学構造を明らかにした。これらの塩素化物 の質と量は漂白法を含めた塩素化条件の影響を強く受けると考えられるが、詳しい検討はなされていな い。塩素化物は一般に生物活性があり、難分解性であるため、環境対象上もその挙動に関心がもたれてい る。こうした背景から、塩素化工程での有機塩素化合物の生成と諸条件の関係を検討し、その生成をコン トロールすることは廃液処理上からも意義深いものと考えられる。

漂白条件と有機塩素化合物の生成に関する研究例は少ない。Voss¹³⁶⁾¹³⁷⁾ らは廃水の毒性に影響を与える クラフトパルプの漂白条件について検討し、低分子塩素化フェノール類を抜本的に減少させることは難か しいと報告している。また、RAPSON ら^{138)~140)} は塩素化廃液中の突然変異誘導物質の生成を少なくするこ とを目的として、種々の塩素化条件の影響を検討している。

パルプ漂白工程での主反応は既に述べたように、主としてリグニンと塩素との間で起こる置換,酸化お よび付加反応である¹⁴¹⁾¹⁴⁹。これらの反応により、リグニン中にフェノール性水酸基やカルボキシル基が 増大するとともに、リグニンの低分子化や三次元網目構造の弛緩化が生じ、水やアルカリに対する溶解性 が増大する。その結果、リグニンは廃液中に塩素化誘導体やその分解物として溶出する。

塩素処理による主な生成物として,(1) 脱メトキシル反応によるメタノール¹⁴³⁾,(2) エーテル結合の 開裂によるカテコールおよびキノン¹⁴⁴⁾,(3) 脱水素縮合物¹⁴⁵⁾,(4) 芳香核の開裂による有機酸¹⁴⁴⁾¹⁴⁶⁾, (5) 芳香族化合物¹⁴⁷⁾¹⁴⁸⁾,(6) 脂肪族化合物¹⁴⁵⁾,(7) 揮発性炭化水素¹⁴⁹⁾等(いずれもそれぞれの塩素化 合物を含む)があげられる。これらはモデル物質や各種調製リグニンを用いた実験から解明されてきた。

林業試験場研究報告 第340号

本編¹⁶⁰⁾ では, 漂白工程の通常の第一段処理に用いられる塩素処理段での有機塩素化合物の生成に関す る基礎的知見を得ることを目的として,モデル物質およびクラフトパルプを使用し, 塩素添加量, pH, 温度,処理時間,試料濃度等が有機塩素化合物の生成に及ばす影響について検討した。 さらに,これら の塩素化条件と塩素化工程で生じる化学反応との関連について考察した。また,塩素処理により起こるエ ステル化反応について,その生成要因の検索を行った。

第2章 **塩素処理条件の影響**

モデル物質およびクラフトパルプを用い,塩素化条件が有機塩素化合物の生成に及ぼす影響について検 討した。

第1節 実 験

(1) 試料および試薬

塩素水は使用直前に調製した。冷却蒸溜水中にボンベより塩素ガスを吹き込み,およそ0.5% 濃度に調節した。ヨード滴定法¹⁵¹⁾により塩素濃度を測り,所定量を反応に用いた。Benzylalcohol (BA)は市販の特級品を,未漂白クラフトパルプは前編と同じブナおよびアカマツ材からそれぞれ調製したものを用いた。

(2) 塩素処理

本実験で用いた反応条件を Table 14 に示した。濃度既知の塩素水を蒸溜水で稀釈して 100 ml の所定 濃度の塩素水を調製し, 200 ml 容共通摺の栓付三角フラスコ中でモデル物質 (BA 200 mg) と混合し恒 温槽中で撹拌しながら所定時間塩素化した。また,パルプの場合は絶乾3gの試料を用い,パルプおよび 塩素濃度を調節後,モデル物質と同様に処理した。pH の調節は予備実験から求めた所定量の NaOH 溶 液を加えて行った。

(3)分析

塩素化反応終了後、反応液の一部を素早くピペットで採取し、pHと塩素消費量(ヨード滴定法¹⁴¹⁾)を 測定した。反応生成物はクロロホルム(20×2 ml)で抽出し、SiO₂カラムクロマトグラフィーで精製 後、GC-MS で分析した。パルプの場合は反応後、反応液に蒸溜水を加えて150 ml として、あらかじめ 減圧にしておいたサンプリング容器を接続して素早くろ過(1G4グラスフィルター)し、このろ液を三 つの所定量(各40,10,75 ml)に分取した。それぞれに停止液として、10% KI (5 ml)、6% H₂O₂

Chlorination conditions.			
Consistency	4%(pulp), 0.2%(model compound)		
Temperature	0°C, 25°C, 45°C.		
Time	60 min(pulp), 10–180 min (model compound)		
pH	1-5 (Final pH)		
Cl ₂ -dosage	50 to 200% of Cl2-demand based on Kappa no.(pulp)		
	Initial molar ratio(MR) : (Cl ₂)/(Sample) : 0.5 to 5.0 (model compound)		

Table 14. 塩素 化 条 件

(1 m*l*) および 10 % Na₂SO₃ (5 m*l*) を加え, 残 留塩素, 残留塩素+塩素イオンおよび反応生成物 の分析に供した。廃液の TOC, TOS および TOCl の測定は前編の実験の部に従って行った。塩素化 フェノール類 (PhCl) は 2, 4, 6-Trichlorophenol, 1, 5, 6-Trichloroguaiacol および Trichlorosyringol の生成量をガスクロマトグラムの ピーク 面積から, 標品であらかじめ作成した検量線に基 いて求めた。

ゲルろ過には Sephadex LH-20(カラム:16×

300 mm)を用い,ジオキサン水(1:1)で溶出した。検出器には UV モニター(吸収波長 280 nm)を 用いた。また,各溶出液のフラクション(2 ml) 中の全有機塩素(TOCI)を測定し,それによってゲル クロマトグラムを作成した。

生成クロロホルムの定量は塩素処理液 10 ml をバイヤル瓶中に分注し、トリハロメタン分析法¹⁸³⁾ に従い、直接ヘッドスペースガス分析で行った。ECD-GC には 20% Silicone DC-550 on Chromosorb WAW-DMCS (80/100 mesh) を充填したガラスカラム (3 mm×3 m) を用い、カラム温度 80°C、キャリヤーガス 60 ml/min で分析¹⁸⁸⁾ を行った。

第2節結果と考察

(1) Benzylalcohol (BA) の塩素化

塩素化条件について予備的知見を得るため、低分子リグニンのモデルとして芳香族アルコールのBAを 使用した。これは塩素化により、塩素置換、官能基の酸化反応等を経て酸化分解していくと考えられる。 ここではその際の Cl₂ 消費量、pH 変化および反応生成物について検索した。BA 濃度を一定にし、室 温、撹拌下で塩素の初期モル比を 0.5 から3 まで変化させたときの Cl₂ 消費量および pH 変化と反応時間 との関係を Fig. 31 に示した。モル比 1.5 までの Cl₂ 添加では、消費量は 1 hr 以内に飽和状態となり、 その後は増大しなかったが、モル比 3 では Cl₂ 消費は 1 hr 後も緩やかに継続した。反応液の最終 pH も 添加量の増加に伴ってより酸性側に移動し、Cl₂ 消費が止る時点で pH も一定となった。この pH の低下 は主に塩酸等の強酸性物質の生成によるもので、これらの生成量の増大を意味している。Fig. 32 に反応 時間 1 hr および試料濃度一定下で塩素量を変えたときの反応生成物と Cl₂ 消費量の変化を示した。 Cl₂ 消費量は添加量に比例して高くなり、モル比 1.5 までは急速に、それ以上の添加では緩やかに増加した。 出発物質 BA はモル比 1.5 以上では反応液から完全に検出されなくなった。それとともに、Mono-、Di-および Trichloro-BA (それぞれ o-, p-置換体)が生成された。これらの生成物の量は Cl₂ 添加量がモ ル比で1、3 および 4.5 のときそれぞれ最大となった。Cl₂ 添加量が増大するにつれて、これらの塩素化 合物の生成量が減少することは、それぞれがさらに解重合を受けるものと考えられる。

初期反応生成物である o- および *p*-Chloro-BA の生成と Cl₂ 添加量および反応時間との関係を Fig. 33 に示した。Cl₂ 添加量の増加により、これらの化合物の生成量は増大し、最大量に達する時間が早くな



Fig. 31. ベンジルアルコールの塩素 化反応中での塩素吸収およ び pH の変化

Chlorine consumption and pH of reaction solutions in the reaction between benzylalcohol and Cl_2 under various Cl_2 -dosage with reaction time.

- 41 -



り、その後時間の経過とともに減少を示した。この結果は過剰(モル比1以上)の塩素を加えた状態では、Cl₂ 消費が停止した後も(Fig. 31 参照) 個々の生成物の変質が進行することを示している。

つぎに、反応温度および pH が塩素化 BA の生成に及ぼす影響を検討した。 Fig. 34 に反応温度 0, 25 および 45℃ のときの Cl₂ 消費量,塩素化 BA の生成量および反応液の pH の変化を示した。温度の

- 42 -



上昇により、Cl₂ 消費は直線的に増加し、それとともに Monochloro BA は減少し、Di-および Tri-置 換体が増加した。さらに、45°C では pH の急激な低下が見られた。また、Fig. 35 に示したように、反 応液の最終 pH が高くなると、Cl₂ 消費量および塩素化物の生成量は減少した。これまでの結果から、塩 処理素により、BA の塩素化合物の生成とその解重合が競合的に起こり、これらの反応は Cl₂ 添加量、 温度、pH および反応時間に強く影響されることが明らかとなった。とくに過剰の Cl₂ 添加および高温下 での反応では反応液の pH の低下が起こり、塩素置換が活発になり、複雑な塩素化物を生成することが認 められた。

(2) クラフトパルプの塩素化

蒸解度の異なるブナおよびアカマツ材クラフトパルプを種々の塩素化条件下で処理し,廃液中の有機塩素化合物の指標となる TOCI, PhCl および CHCl₈の生成量との関係について検討した。

Cl₂ 添加量と反応時間を一定にしたときの TOCl および PhCl 生成量とリグニン量との関係を Fig. 36 に示した。両者ともリグニン量に比例して直線的な増加を示した。TOCl の増加率は著しく, Kappa 価が 20 から 40 に増加するにつれて TOCl の生成量は約 3 倍になった。一方, PhCl の生成量は 2 倍弱で



あった。つぎに、リグニン量と反応時間を一定にして、Cl₂ 添加量を変えたときの影響を Fig. 37 に示した。TOCl 生成量は Cl₂ 添加量に比例して増加したのに対し、 PhCl 生成量は Cl₂ 添加量が塩素要求量に対し、120~150%で最大となった。50%以下および 200% 以上の Cl₂ 添加のときには、これらの生成は極少量であった。これらの事実から、50%以下では Cl₂ がパルプに吸収され、PhCl を生成するのに不十分な量であるのに対し、200% 以上では過剰の Cl₂ が一度生成した PhCl をより酸化を受けたほかの成分に変質するものと推定される。同様の傾向は BA の塩素化時でも観察されている。

塩素化廃液の Sephadex LH-20 によるゲルろ過クロマトグラムを Fig. 38 に示した。この結果図から





Gel filtration chromatograms of the spent chlorination liquors of Buna and Akamatsu. Note) Sephadex LH-20, eluent: dioxane-water (1:1).



明らかなように、結合塩素量の約85%が高分子領域の成分と結合しており、280 nmの吸収強度とTOCI 値とが良く一致していた。

つぎに、塩素化物生成に及ぼす pH および温度の影響について検討した。Fig. 39 に最終 pH と TOCI および PhCl の生成量の関係を示した。pH が 1.6 から 2.5 に上昇することにより、TOCI および PhCl 生成量はそれぞれ初期値の約 70% および 35% に減少した。 pH がさらに上昇すると、塩素化合物の生成 は一層低下する。Fig. 40 にこれらの試料のゲルろ過クロマトグラムを示した。最終 pH 2.5 での塩素化 では、低分子成分が減少し、Fig. 9 の結果とも一致していた。比較的高温下での塩素化は置換漂白法等に 採用されており、その脱リグニン効果が検討されている¹⁸⁷⁾。45°C での塩素化による TOCI および PhCl 生成量は 0°C のときのそれらと比較して、約 3 倍および 1.4 倍増した (Fig. 41)。また、これらの処理液



反応液成分の分子量分布

Gel filtration chromatograms of spent chlorination liquors treated at different pH conditions. Note) Sephadex LH-20, eluent : dioxane-water (1:1).



のクロマトグラムからも,温度の上昇に伴い,高分子領域に溶出する物質が増加した (Fig. 42)。このこ とは高温塩素化が有機塩素化合物の生成要因の一つであることを示している。

パルプを塩素処理することにより,揮発性ハロゲン化炭化水素が生成することは良く知られており,その一つとして CHCl₈ が生成する¹⁴⁷⁾¹⁶⁴⁾。 これらの生成機構は十分に解明されていない。しかし,水道水中のトリハロメタンの生成については多くの総説^{156)~167)}があり,かなり明らかにされている。

- 46 -







 Fig. 43. 塩素処理液中のクロロホルム生成に

 及ぼすパルプの Kappa 価と塩素添加量の影響

Effect of Kappa number of pulp and Cl_2 -dosage on the formation of chloroform (CHCl₃) in the spent chlorination liquors.

Note) Cl₂-dosage; A 120% of demand, B 80% of demand. Sample; Buna UKP. Time; 1 hr, Temp.; 25°C, Initial pH; A 1.7, B. 1.9.

CHCl₈の生成量はパルプの性状,水温, pH, Cl₂ 添加量および Cl₂ との接触時間等の要因に左右される¹⁵⁹⁾。一定の塩素化条件下で処理して得られる廃液について, CHCl₃ の生成量を測定した結果をFig. 43 に示した。また, CHCl₃ と TOCl 生成量の関係を Fig. 44 に示した。高塩素濃度処理および高リグニンパルプのときに高い CHCl₃ の生成が認められた。また, CHCl₃ 生成量は TOCl との間にも相関関係が見られた。



Fig. 44. 塩素処理液中に生成する TOCl とク ロロホルムの関係 Relationship between total organic chlorine (TOCl) and chloroform (CH-Cl₈) formed in the liquor on chlorination.

第3章 塩素処理における化学反応

塩素化工程で,塩素はパルプ中のリグニンと反応し,主に置換や酸化などの反応を起す。これまでの実 験で,これらの反応と同時にエステル化物が生成することも認められた。そこで,ここではこれらの化学 反応と塩素化条件との関連について検討した。

第1節 実 験

(1) 試料

塩素水およびクラフトパルプは前章と同じものを使用した。Benzylalcohol (BA), Stearylalcoahol(S A) および Cellulose (粉末) は和光純薬の特級試薬を使用した。熱帯産メリナ (*Gmerina arborea* sp.) 材の蒸解, 漂白は第2編に述べたアカマツ材に準じて処理した。

(2)反応

SA, BA およびパルプの塩素化法は前章に準じた。また, Cellulose と SA を次のように混合して塩 素化した。 500 ml 容の栓付丸底フラスコ中に Cellulose 粉末(1g) とエタノール(5 ml) に溶解し た SA(0.2g)を十分に混合後, 減圧下で溶媒を全完に除き, 続いて, 0.5%塩素水(200 ml) を添加し, 密閉下で1hrよく撹拌して室温で塩素化した。過剰の Cl₂ を減圧下で除去後, グラスフィルター(1G3) でろ過し, 残渣を水, エタノールで洗浄した。その後, この残渣をソックスレー抽出器に移し, n-ヘキサ ンおよびエチルエーテル(A12hr)で, 抽出物が認められなくなるまで逐次抽出した。

(3)分析

塩素化の主要な化学反応である置換および酸化反応は一般的に次のように表される15%。

置換反応:Lignin-H+Cl₂ →Lignin-Cl+HCl

酸化反応:Lignin-Cl₂+H₂O→Lignin-OH+2HCl

また,塩素化工程で塩素がすべてリグニンのみと反応すると仮定すると,置換反応に消費された総塩素 (S-CI) は概略,次式から求められる。

S-Cl = A - (B+C)

ここで、A は添加 Cl2 量、Bは生成した塩酸中の Cl 量、Cは残留 Cl2 量を示す。また、塩素の置換

- 48 --

率(SR)は田部井らの方法160)に従って次式より求めた。

SR(%)=(置換反応によって消費された塩素量/塩素消費量)×100 ここで、各塩素の分析は前章の実験の部に示した方法で行った。

エステルの定性は IR, MS およびアルカリ加水分解物の GC-MS 分析 により 行った。モデル物質の 塩素化反応物中のエステルは Fig. 45 に従って分離定量した。SA の場合には 試料の 50 倍量の アルミナ (Al₂O₈) を充填したカラムに反応生成物を注入し, 50 ml の四塩化炭素で溶出する フラクションをエス テル部として定量した。BA の場合にはガスクロマトグラフィーで検出される総ピーク量に対するエステ ル部の量比から,その生成量を測定した。エステル部のケン化処理は 2N NaOH 中で 1 hr 煮沸して行 った。



- 49 -



Chlorine-dosage, % of demand





Fig. 47. 置換反応に消費される塩素量 (S-Cl) と廃液中の全有機塩 素量(TOCl)との関係

Relationship between TOCI and total chlorine consumed by substitution (S-CI) in the spent chlorination liquors.

Note) Sample; Buna UKP, Cl₂-dosage 120% of demand, Time; 1 hr, Temp.; 25°C.

- 50 -

第2節 結果と考察

(1) 置換および酸化反応

パルプ漂白時の脱リグニンに働く主反応は置換および酸化反応であり、これらは相互に競合する関係¹⁶⁰ にある。これらの反応のリグニン可溶化に果す役割やパルプの性質に及ぼす影響等については多くの研究 がなされてきた¹⁶¹)。従来, 酸化反応は繊維に損傷を与えるとの理由から,漂白工程ではこれをできるだ け押えて,置換反応を強める処理の必要性¹⁶⁹)が指摘される一方で,脱リグニンにおける酸化反応の重要 性も明らかにされている¹⁶³)。

Fig. 46 に Kappa 価の異なるブナ材未漂白クラフトパルプを塩素化したときの Cl₂ 添加量と置換反応 に消費された総塩素量 (S-Cl) の関係を示した。S-Cl 量は同一リグニン量のパルプでは, 添加量に比例 して直線的に増加した。また, 高リグニンパルプになるほど S-Cl 量は急激に増大した。この傾向は廃液 中の TOCl の挙動とも良く一致している。S-Cl と TOCl の関係を Fig. 47 に示した。両者の間には高 い相関関係が見られ, S-Cl の約 50%が TOCl として測定された。

つぎに、塩素の置換率 (SR) に及ぼす Cl₂ 添加量およびパルプの Kappa 価の影響を Fig. 48 に示し た。添加量およびリグニン量の増加にともない SR 値は上昇し、相対的に酸化反応が弱まる 傾向を示し た。SR に及ぼす Cl₂ 添加量の影響は明瞭で、塩素要求量の 50 から 160% まで添加量を増したとき、SR は倍増を示した。一方、リグニン量の影響では Kappa 価で25~30の増加に対し、SR は平均 12%の増大 が示された。

Fig. 49 に pH および反応温度が SR に及ぼす影響について示した。最終 pH が 1.6 から 2.5 と高く なることにより, SR は約 15% 減少した。また、温度が 0°C から 45°C に上昇することにより, SR は 10~18% の上昇を示した。 当然のことながら、SR は TOC1 と非常によく似た挙動を示した。これらの 結果から、SR に影響を及ぼす要因として塩素添加量、 pH および反応温度があげられることが明らかと なった。

- (2) エステル化反応
- (a) モデル物質

一級水酸基をもつ SA および BA は一定量以上の Cla 添加による塩素化により、置換および酸化反応 とともにエステル化反応を受けることが認められた。これは塩素化反応の際に生成するカルボン酸または



Fig. 48. 塩素置換度 (SR) と塩素添加量の関 係

Relationship between substitution ratio (SR) and chlorine-dosage in the chlorination of Buna pulps different in the lignin content.





酸クロリドと未反応のアルコール間でエステルを形成するものと推定される。粉末 SA を水溶液中で激し く撹拌しながら、初期モル比3の Cl₂ を添加した反応生成物を常法により、酸性部と中性部に分別し、酸 性部はジアゾメタンでメチル化し GC で分析した。その保持時間およびマススペクトルは Stearic acid のメチルエステルのそれらと一致した。中性部はアルミナを用いてカラムクロマトグラフィーにより分別 した。四塩化炭素溶出部の IR スペクトルは 1725 cm⁻¹ にエステルの吸収を示した。この物質は NaBH₄ では還元されず、LiAIH₄ で処理すると SA を生成した。さらに、ケン化処理後、酸性部をメチル化、 中性部をアセチル化処理を行い、GC で分析した。これらの保持時間を標品のそれと比較す る こ とによ り、等量の Stearic acid および SA が検出された。このことから四塩化炭素溶出物は Stearic acid と SA からなるエステルと同定した。Fig. 50 にこのエステルの IR とマススペクトルを示したが、それら は合成標品から得られた結果と一致した。

同様に BA を塩素化し、その反応生成物を酸性部と中性部に分別した。その酸性部はメチル化後 GC-MS で分析し、塩素化安息香酸の混合物であることを確認した。また、中性部はシリカゲルおよびアルミ ナカラムによるクロマトグラフィーで分離精製し、GC-MS で分析した。*n*-ヘキサン溶出部は Benzene および Monomethxybenzene の塩素化物であり、また、ベンゼン溶出部からは Fig. 51 に示すように いくつかの未知の成分の他に安息香酸と BA からなるエステル とその塩素化物のピークが検出された。 塩素化を受けた Benzene は親電子的置換反応による生成物と推定されるが、Monomethoxybenzene の 起源は明らかではない。エステルの塩素置換可能数は 10 個であるが、確認されたのは 3 置換体までであ った。また、 BA と SA の等量混合物を同様に 3 倍モル濃度の塩素水で処理すると、既に述べた生成物 の他に、SA-Benzoic acid (または、BA-Stearic acid) エステルの塩素化異性体が検出された。これら の生成エステルは漂白工程のアルカリ抽出条件下では全く加水分解を受けなかった。Fig. 52 に一連の確

- 52 --

認された成分の化学構造を示した。

これまでに見てきたエステル生成に影響を及ぼす要因を調べるため、Cl₂ 添加量、 pH、 反応温度、 有 機溶媒添加の効果について若干の検討を行った。結果を Fig. 53, 54 および Table 15, 16 にまとめた。 試料に対する Cl₂ 添加量がモル比で1未満および最終 pH が 3 以上では エステル生成が 認められなかっ



- 53 -



Fig. 51. ベンジルアル コールの塩素 化処理により 得られたエス テル部のガス クロマトグラ ムおよびマス スペクトル

Gas-chromatogram and mass spectra of ester fraction obtained from chlorinated benzyalcohol(each peak contains its isomers).



た。Cla 添加量の増加に伴って、SA の場合にはエステル生成量は増大したが、BA ではモル比5では塩 素置換数は増加するが、エステル量は減少を示した。Cl₂ 添加量を一定(モル比3)にしたとき、塩素化 温度が高くなるにつれてエステル生成は増大した。SA の場合最終 pH が2.0までエステル収量が増大し たのに対し、BA では最終 pH が高くなるにつれて、エステルの生成量は減少した。また、エチルエーテ ルを反応系に加えるとエステルの生成は増大するが、クロロホルム、酢酸、ジオキサン等を添加しても影 響が認められなかった。エーテル添加では塩素および試料の大部分がエーテル層に溶解してくるため、結 果的に高濃度塩素化を受けることと同じになるためと推定された。以上の傾向から、一般的にエステルの 生成は置換反応が優勢な条件下で増大すると考えられる。エステルの収量は最大で SA の場合 25%, BA の場合 23% であった。

- 55 -





Gas chromatograms of methylated products of ester fraction extracted after saponification from cellulose chlorinated under the presence of stearylalcohol. Note); before saponification.

- 56 -

Table 15. ベンジルアルコールの塩素化によ るエステル生成に及ぼす塩素添加量 および温度の影響

Total chlorinated esters formed on chlorination of Benzylalcohol (BA) at various chlorination conditions.

Cldosago	Total chlorinated esters(%) ^b					
C12-u0sage	pH	1.2°	pH 4.5			
(MR) ^a	0°C	45 ℃	0°C	45 °C		
1.0	2	4	0	0		
1.5	5	11	0	0		
3.0	12	23	3	6		
5.0	8	18	0	0		

Note) Time: 1 hr, Sample conc.: 0.2%

a : Initial molar ratio $(Cl_2)/(BA)$.

b: Based on total chlorinated

products.

c: Final pH.

つぎに、セルロースと低分子成分間のエステル 形成の可能性を調べるため、粉末セルロースと SA の混合物の塩素化を上述のように行った。反 応生物成から末反応の SA およびその酸化物が完 全に認められなくなるまで抽出処理した。この抽 出済試料をアルカリ加水分解後、再びエーテル抽 出を行い、抽出物をメチル化処理し、GC-MS で 分析した。抽出物量は添加した SA に対し約 19% で、SA および Stearic acid メチルエステルが 約1:10の比率で検出された(Fig. 55)。SA の Table 16. ベンジルアルコールの塩素化によ り生成されるエステル量と pH およ び塩素吸収量の変化 Total chlorinated esters formed

on chlorination of Benzylalcohol (BA) at various pH region.

pH		Chlorine	Ester ^b
Initial	Final	(%)	(%)
0.81	0.63	110	21.0
1.61	1.20	98	14.7
2.98	2.58	70	4.5
5.98	5.25	55	0.0

Note) Temp.; 25°C, Time; 1 hr,

Cl₂-dosage; initial molar ratio 3.0, a: Based on sample.

b : Based on total chlorinated products.

Table 17. メリナ (*Gmelina arborea* sp.)材 クラフト漂白パルプのヘキサン抽出 物の元素分析値

> Elemental analysis of *n*-hexane extracts from unbleached and bleached kraft pulps of *Gmelina arborea* sp.

	C	Н	OCH ₈	Cl
UKPª	80,13	13.20	3.14	0
BKP⁵	80,95	13.72	2 . 9 5	1.35

Note) Kappa no. a : 38, 7, b : 17, 0

生成については不明であるが、Stearic acid はセルロースとエステル結合(結合位置等未確認) したものに由来すると推定した。また、SA に対する Cl₂ 添加量がモル比2以下ではエステル生成は認められなかった。

(b) 未漂白クラフトパルプ

パルプ漂白中に木材成分間でエステルが生成する可能性があるかどうか調べるため、漂白パルプおよび 漂白廃液成分について若干の検索を行った。熱帯産早生樹種メリナ材は比較的多量の高級脂肪族化合物を 含んでいる。このクラフト漂白パルプを n-ヘキサンで抽出すると、3~5%の収率(対パルプ)で白色 粉状の抽出物が得られた。Table 17 に未漂白および漂白クラフトパルプの n-ヘキサン抽出物の元素分析 値を示した。常法により中性部を分離し、アルミナカラムクロマトグラフィーにより、ベンゼンで溶離す るとエステル部が6~10%得られた。これをアルカリで加水分解後、酸性部と中性部に分離し、それぞれ メチル化およびアセチル化処理して GC-MS で分析した。その結果、飽和脂肪酸およびアルコールが認 められ、その構成炭素数は26、28 および 30 を主成分とする混合物であった(Fig. 56)。一方、未漂白ク





0

400

450

500

350

-0.00

550 M/E



Fig. 38. フナ材クラフトバルフ漂日廃液(エチルエーテル可溶部除去)の加水分解生成分 (メチル化)のガスクロマトグラム

Gas-chromatogram of ether extracts (methylated) from the hydrolysis liquor of extractive-free spent chlorination liquor (Buna wood)

Note) Parent compound: 1. 3, 5-dichloro-4-hydroxybenzoic acid, 2. Benzenedicarboxilic acid*, 3. unknown, 4. myristic acid, dichlorosyringol (OH-free), 5-6. unknown, 7. trichlorosyringol, 8. unknown, 9. palmitic acid, 10. 5, 6-dichlorovanillic acid, 11. Dichloroacetosyringone, 12. dichloro-3, 5-dimethoxy-4-hydroxyphenylethane, 13. dichlorosyringic acid, 14. unknown, 15. stearic acid, 16. unknown, 17. 1-(dichloro-3, 5-dimethoxy-4-hydroxyphenyl) -2-propanol, 18. dichloro-3, 5-dimethoxy-4-hydroxy

ラフトパルプの n-ヘキサン抽出物から エステルは検出されなかったことから、 このエステル部は塩素化 工程で生成したものと推定した。エステル部のマススペクトルを Fig. 57 に示した。 分子ピークが m/z 816~824 に認められたが、混合成分で分離同定はできなかった。

ブナ材クラフト漂白廃液 (C+E) を酸性 F(pH 3) で、エチルエーテルでガスクロマトグラム上に低分 子成分が検出されなくなるまで液々抽出を行い、その残渣廃液をアルカリで加水分解処理後、再度酸性下 でエーテル抽出を行うと、前のエーテル抽出量の 20~30% に相当する収率で 再びエーテル可溶部が 得ら れた。これを精製し、メチル化後 GC-MS 分析すると、Fig. 58 に示すクロマトグラムが得られた。加水 分解により新生した成分は、既にエーテル可溶物中に確認されている成分と類似し、塩素化フェノール、 塩素化フェノールカルボン酸が主成分として検出された。これらの多くは漂白工程で生成したエステル化 物に由来するものと考えられる。また、同時に検出された Palmitic acid, Stearic acid 等の飽和脂肪 酸もまたエステル化物に由来する成分と推定された。

以上の経過は一般的な漂白工程の塩素化条件下においても、木材構成成分間で、種々のタイプのエステ ルが生成していることを示唆している。エステルの生成量、紙パルプおよび廃水への影響については今後 の課題である。

第4章 結 論

クラフトパルプの塩素化廃液について,有機塩素化合物の生成に関する要因とそのポテンシャルを明ら かにする目的で,各種塩素化条件と塩素化物生成の関係を検討した結果を以下に要約する。

(1) Cl₂ 添加量とパルプ残存リグニン量は TOCl および PhCl の生成に大きな影響を及ぼす。

(2) 一定の塩素化条件下で処理すると、TOCI は Cl₂ 添加量に比例して増加するのに対し、PhCI の生 成は理論上要求される塩素量の 120~150% 添加時に最大値を示し、50% 以下および 200% 以上では生成 量が著しく減少した。

(3) 反応温度,溶液 pHの影響に関しては,比較的高温,低 pH における塩素化で TOCl および PhCl の生成が増大することが明らかになった。また,過剰の Cl₂ 添加条件下では反応時間が低分子塩素化合物の生成量に影響を与えている。

(4) 塩素化廃液中の TOCl 量は TOC, CHCls の生成量と高い相関関係を示した。

(5) 有機塩素の 80~90% は高分子領域の成分と結合していた。

(6) 置換反応に消費される塩素量は、Cl₂ 添加量の増加に伴って高くなり、廃液中の TOCl と緊密な関係にあった。また、比較的低 pH および高温塩素化が置換反応を促進する働きを示した。

(7) 一級水酸基をもつ成分の一部は塩素化工程で置換,酸化反応とともにエステル化反応を受け,各種のエステル化物を生成する。これらの生成エステルは漂白工程では加水分解を受けにくい。

(8) エステル化物の生成要因は有機塩素化合物のそれらと良く類似し,置換反応優勢の塩素化条件下で 多量のエステル生成が認められた。また,通常のパルプ化漂白条件下でも,木材成分間で各種のエステル 化物が生成する可能性が認められた。

第4編 有機塩素化合物の生物学的活性

第1章 緒 言

クラフトパルプ漂白廃液の毒性バイオアッセイは主に 針葉樹材から 派生する廃液に ついて 行われてき た^{164)~172)}。特に、カナダや北欧では魚毒性に強い関心が持たれ、毒性物質として、樹脂酸、塩素化樹脂 酸、不飽和脂肪酸および塩素化フェノール類等が明らかにされてきた^{170)173)~175)}。毒性試験用生物として は、サケ、マス等の魚類以外に、バクテリア (例、Salmonella, typhimuria)、カビ (例、Aspergillus fumigatus)、ミジンコ類 (例、Daphinia magna)等の微生物が一般的に利用されてきた^{169)176)~176)}。ま た、毒性の評価としては、普通供試料の 50% を死亡させる濃度を表す LC₅₀、TLm や 50%の 死亡に要 する時間を表す MST、LT₅₀等が採用されている¹⁷⁸⁾¹⁷⁹⁾。

毒性のバイオアッセイは水質,水温,pH,溶存酸素等の多くの要因に影響される¹⁷⁹⁾ ことや,試験生物 の取扱い等に難点が多いため,簡単で精度の良いバイオアッセイ法の開発が期待されている。近年,サル モネラ菌を用いた Ames テストから,クラフトパルプの塩素処理段廃液に突然変異誘発性があることが 報告され¹⁸⁰⁾⁻¹⁸²⁾,原因物質の解明や突然変異誘発性の除去法に関して 精力的な研究が進められている¹⁸⁸⁾ が,その汚染機構は未解決である。

徴生物分解を受けない,あるいは受けにくい物質という意味で使用される"難分解性物質"が自然の浄 化作用のバランスを崩す量まで排出される場合,これらは環境中に蓄積され種々のトラブルを起こす要因 となる¹⁸⁴⁾。木材中のリグニンも難分解性の物質の一つ¹⁸⁶⁾であり,漂白廃液中の塩素化リグニンはその化 学構造上からも当然難分解性物質と推測されるが,これらの分解性や蓄積性に関する報告は見られない。

低分子有機塩素化合物は塩素系農薬の残留毒性に示されるように、生体元素である無機塩素イオンと異なり、生物代謝系で容易に C-Cl 結合が開裂されない¹⁸⁶⁾ため、一般的に生分解が困難で蓄積性が高い成分と見られている。また、電子軌道論上からも有機塩素化合物の難分解性が指摘されている¹⁸⁷⁾¹⁸⁹⁾。

本編では、従来の研究報告では比較的その例の少ない広葉樹パルプ漂白廃液を中心に、廃液から得られ る各種分面フラクション、廃液分析から明らかにされた低分子塩素化合物およびそれらの関連成分につい て生物的活性を明らかにしようとした。廃液中の毒性成分のあるものは不安定で、分割操作の過程でも、 その生物活性が変化しやすいといわれている。本実験での毒性バイオアッセイは原液のトータルの毒性評 価をしたものではなく、廃液中の個々の成分およびフラクションについての評価を行ったに過ぎないが、 これらの結果から、廃液の生物的活性に関する基礎的資料を得ようとしたものである。検査用生物として は活性スラッジ(これを使用した毒性試験法は太宰ら¹⁸⁹⁾¹⁹⁰⁾により試みられている)、ヒメダカおよび土 壌微生物を使用し、基質酸化活性に対する阻害性や急性毒性等の検索を行った。さらに、これらの生物に よる分解性や蓄積性に関する試験を行った。これらを通し、生物活性と有機塩素化合物の化学構造との関 係について考察した。

第2章 毒 性

活性スラッジの基質酸化活性に及ぼす阻害性および,ヒメダカに対する急性毒性を利用して,ブナ材パ ルプ漂白廃液の分画フラクションおよび廃液中の低分子塩素化合物の毒性評価を行った。

第1節 実

騇

(1) 試料調製

試験漂白廃液は前編で調製したブナ 材未漂白パルプ (Kappa 価18.6) を あらかじめ十分に洗浄後、冷蔵保存し てあったものを,使用直前にC-E-D の漂白シーケンスに従って廃液を調製 した。CおよびD廃液は窒素ガスを吹 き込み,残留試薬のパージを十分に行 ったものを供試料とした。毒性のバイ オアッセイに使用したモデル低分子塩 素化合物を Table 18 に示した。これ らのうち、(*)印はクラフト漂白廃液 中に存在が確認されている成分であ る。(。)印の化合物は市販特級試薬を そのまま使用した。その他の成分は実 験室的に合成したものであり、純度は 可能な限り, IR, MS, ¹H-および ¹⁸C-

Гable 18.	バイオ	アッセ	イに	使用した化る	合物
Com	ounds	used	for	bioassay	

0, m, <i>p</i> -chlorophenol°	2, 4-dichlorobenzoic acid
2,4-dichlorophenol°	tetrachlorophthalic acid
2, 4, 6-trichlorophenol*°	pentachloroanisol
2, 3, 4, 6tetrachlorophenol°	tetrachloroveratrol
pentachlorophenol	phenol
1, 5, 6-trichloroguaiacol*	guaiacol
tetrachloroguaiacol*	syringol
trichlorosyringol*	<i>p</i> -hydroxybenzoic acid
trichloropyrogallol	vanillic acid
tetrachlorocatecohol*	syringic acid
tetrachloro-o-quinone*°	abietic acid
chloranilic acid°	dehydroabietic acid
3,5-dichloro-4- hydroxybenzoic acid*	oleic acid
5-chlorovanillic acid*	
5-chloroferulic acid*	
dichlorosyringic acid*	
chlorofumaric acid*	
chloromaleic acid*	

Note) *: identified in spent bleacing effluents. °: purchaced chemicals.

NMR スペクトルおよび GC, TLC で確認した。その他にいくつかの同族体で結合塩素を含まない化合物 およびメチル化誘導体を比較に使用した。

(2) 廃液の分画

(a) 限外ろ過と吸着クロマトグラフィー

前法(第2編実験5)を簡略化し、以下の方法で Fr. Ⅰ.Ⅱ.Ⅲ を分離した(Fig. 59)。CおよびE段 廃液(各50)を希硫酸または苛性ソーダで pH7 に調節後, 限外ろ過器(Amicon ホローファイバー Model DC-2, 分画分子量 10,000) で高分子部 (Fr. I) を分離した。ろ過液をAmberite XAD-4 (100 ml) 樹脂を通し, 水洗後吸着物を 0.1% NaOH-メタノール溶液 (200 ml) で溶離し, 溶離物をエチル エーテル可溶部(Fr.Ⅱ)と不溶部に分離した。樹脂に吸着されない流出液(Fr.Ⅲ)はそのまま減圧下 で濃縮して供試料とした。それぞれのフラクションの収量は TOC より求めた。

(b) ゲルろ過クロマトグラフィー

前項 (a) で分離した, Fr.I および II を Sephadex LH-20 を充填したカラム (16×300mm) より, ジオキサン:水 (1:1) で溶出し, 溶出液の 280 nm の吸光度を UV モニター (ISCO, UV-5) で連続 測定した。溶出液は10m/ ずつ分画し、全体を3部(L1, L2, L8)に分離し、それぞれを40℃以下で減圧 乾固後秤量し,5%濃度になるようにエタノールに溶解した液をバイヤル瓶中に密封後,冷蔵保存しバイ オアッセイに供した。

(c) 有機溶媒抽出

ブナ材の C, E, D 混合廃液 (101;60g パルプ相当) を中和し, 減圧下 (40°C) で 1/10 まで濃縮後, pH3で n-ヘキサン, エチルエーテルおよび酢酸エチルで, 前述と同様に逐次抽出した。抽出液は洗浄,

— 63 —



Fig. 59. 活性スラッジの容積と 重量の関係 Relationship between the activated sludge's volume and its oven dried weight.



Fig. 60. バイオアッセイに使用した 培養罢 Incubation vessel used for bioassav.

にエタノールに溶解し,バイヤル瓶中に密封して冷蔵保存し

脱水後,溶媒を減圧下で除き,秤量後,5%濃度になるよう

(3) バイオアッセイ191)

(a) 活性スラッジの調製

実験に使用した活性スラッジは通産省工技院の微生物工業 研究所より供与を受けたもので、その生物的活性については 詳しく報告されている¹⁸⁹⁾¹⁹⁰⁾。太宰らの方法¹⁸⁹⁾で連続培養し ながら,実験に使用するごとに一定量を採取し,遠心分離に より水洗したものを所定容量採取し,バイオアッセイに用い た。スラッジの乾物量とその容積との関係を Fig. 59 に示す 冷蔵保存したものを3日以内で使用した。

(b) 測定条件

バイオアッセイ条件は太宰ら189)および須藤ら199)の報告を参考にし、以下に示す条件を用いた。

た。

〔活性スラッジ濃度〕:1000 ppm

[基質濃度]:Glucose/Pepton(1:1) 500 ppm

〔試料濃度〕:10~1000 ppm

[反応容器]: Fig. 60 に示す培養器を使用し、培養液 100 ml, および発生する CO₂, NH₃ ガスの吸収剤 として、10%NaOH、20% H2SO4 を各1ml 側室に添加した。

[呼吸量測定装置]:全自動 BOD 測定装置 (TOA Electronics, BODR-6) を使用し, 温度 25℃, マグ ネチックスタラー撹拌下でスラッジの呼吸による酸素吸収量を自動記録した。

(c) 阻害率の測定

阻害率 (Inhibition ratio: IR) は次式により計算した。

$$IR(\%) = {(A-B)/A} \times 100$$

(A:基質のみを含むコントロール培養液中でのスラッジの酸素吸収量, B:基質に試料が添加された状 態でのスラッジの酸素吸収量を表す) IR は培養後, 2, 5, 10 hr 後に測定した (Fig. 61)。

- 64 -



(d) その他の条件

各種分面フラクションを供試料とするときの添加濃度は TOC または TOS を基準とした。また、個々 の低分子成分のバイオアッセイはそれらの 5% エチルアルコール溶液を 調製し、10~100 ppm になるよ うに反応液に添加し、同容量のエタノールをコントロール側にも添加した。活性スラッジを添加する直前 に、各供試料は H₂SO₄ または NaOH にて所定の pH に調節した。溶液 pH を制御するときは以下の緩 衝液¹⁸³⁾によった。pH 4-5: Acetate Buffer, pH 6-7: Phosphate Buffer, pH 8-9: Tris-HCl Buffer。

(e) ヒメダカによる急性毒性試験

市販ヒメダカ(生後約5か月)で、平均体長 27 mm,体重 25 mg(乾燥重量)のものを使用した。円 形白色ポリエチレン容器中に、5 匹/*l*(125 mg/*l*)の密度下で試験を行った。実験用水としては井戸水を 使用し、エアポンプで空気を供給(2 hr)後、初期 pH を 6、7、8 に調節した。供試料は5 %エタノー ル溶液を用いて、所定量添加した。飼育温度は 25±3℃で、24 hr 毎の死亡数を測定(3 回の平均)した。

(4) その他の分析

糖分析¹⁹⁴⁾はガスクロマトグラフィーで行った。各糖を alditol acetate に変換後、3 %ECNSS-M on Gaschrom Q(60/80 mesh)を充填したガラスカラム (200×0.2 cm)を使用し、カラム温度 185℃、キ ×リヤーガス (N₂)の流速 50 ml/min で分析した。アルカリ性酸化銅酸化分解は第2編の実験に従っ た。アシドリシスは Lundquist の方法¹⁹⁶⁾によって行った。

— 65 *—*



Fig. 62. 活性スラッジの呼吸量に及 ぼす初期 pH の影響 Effect of pH on oxygen uptake of activated sludge in solutions having pH adjusted with NaOH and H₂SO₄ (I), and in buffer solutions (II).

Table 19. 活性スラッジの基質酸化活性に及ぼすC, EおよびD廃液の阻害性 Toxicity of spent liquors of C, E and D for activated sludge.

	Tocal organic		Inhibition ratio(%) ^e						
	carbon (TOC)	100	100 ppm 200		ppm 300 ppm		ppm		
	(g/kg pulp)	р Н 6	pH 8	pH 6	pH 8	pH 6	pH 8		
Cª	5,29 (32) ^d	18	4	38	7	57	10		
Еь	9.13 (56) ^d	12	2	14	5	20	8		
D°	1.92 (12) ^d	7	0	9	0	18	3		

Note) a : chlorination spent liquor.

b: caustic extraction spent liquor.

c: spent liquor of the chlorinc dioxide treatment.

 $d:\mathscr{B}\xspace$, based on the amount of TOS in the liquor

e : measured ten hours after incubation.

第2節 結果と考察

クラフトパルプ工場排水の魚毒性に関する研究から、 pH は毒性に大きな影響を及ぼす要因であること が知られている¹⁹⁶⁾。Fig. 62 に各種初期 pH 下で活性スラッジを培養(Glucose/pepton 培地)したときの 呼吸量に及ぼす pH の影響を示した。NaOH または H₂SO₄ で培養液の初期 pH を 4 ~ 9 に調節後、 スラ ッジを添加して培養すると、最終 pH はいずれも pH 6 付近に集まった。呼吸量は 12~15mg O₂/100mg スラッジ・10 hr (Fig. 62-I)を示し、初期 pH に影響されず、比較的一定の呼吸量を示したのに対し、 緩衝液下で pH を制御すると、呼吸量の最小値は pH 4 付近に、最大値は 7 付近に認められ、呼吸量は 0.5~19.5 mg O₂ の範囲で大きな変化を示した (Fig. 62-II)。この結果は活性スラッジの最適 pH は中 性付近にあり、もし緩衝剤のような物質で存在しなければ、初期 pH が 4 ~ 9 であっても、呼吸に対する 阻害に影響が少ないことを示している。

- 66 -

林業試験場研究報告 第340号



Analysis of bleaching spent liquors.
 Note) C: spent chlorination liquor,
 E: spent caustic extraction liquor.

各漂白処理段のC, EおよびD廃液を 100~300 ppm (TOC) 濃度で初期 pH を 6 および 8 に調節して バイオアッセイを行ったときの 活性スラッジの基質酸化活性に 及ぼす 阻害率 (IR) を Table 19 に示し た。IR はいづれの廃液でも廃液中の有機物量に比例して高くなるが、pH 8 における阻害は pH 6 のとき に比較して非常に低い値を示した。各段廃液の毒性に寄与する負荷量の比率は概略各廃液の IR 値にそれ ぞれの有機物量を乗ずることにより 表 される。その結果, 200 ppm (pH 6) を 例にとると、C:418, E:266、D:36 となり、Cが最も高く、毒性に寄与する成分の 95% 以上が Cおよび E 段廃液中に含ま れていた。

毒性誘因成分についてさらに詳しい検索を行うため、CおよびE廃液を限外ろ過、吸着クロマトグラフ ィーおよび液々抽出により、3部に分別(Fr. I. II. II., Fig. 63 参照)し、各々についてバイオアッセ イを行った。Fig. 64 および Table 20 に示すように、Fr-I およびIIIには阻害性が認められず、Fr-II のみに阻害性が観察された。C廃液の Fr-II をさらにゲルろ過法で Fig. 65 に示すように3個のフラク



Fig. 64. 活性スラッジの基質酸化活性に及ぼすFraction Ⅰ,Ⅱ,Ⅲ 添加の影響

Effect of Fraction I, $I\!\!I$ and $I\!\!I$ (see Fig. 63) on the oxidative activity of ativated sludge.

Note) Oxygen uptake curve of 1. sludge + substrate,
2. sludge only, 3. sludge + substrate + inhibitor,
4. sludge + inhibitor, Inhibitor: Fraction I - II,
200 ppm (based on TOC), Sludge conc.: 1000 ppm,
Temp.: 25°C, pH: 6.0, Substrate: 5000 ppm.





Note) M: monomer (vanillic acid), D: dimer (dehydrovanillic acid). Bioassay was conducted at 50 ppm (sample) and at pH 6.0.

ション L₁, L₂, L₃ に分画し,それぞれについて,50 ppm(pH6) での IR を測定した結果を同じ図中に 示した。分子量が小さくなる L₂, L₃ でより強い毒性が観察された。Fr-I は廃液の着色に寄与している 高分子成分であるが,活性スラッジに対する毒性は 1000 ppm の高濃度でも全く認められなかった。 リ グニンのような高分子化合物は容易に生分解されないため、生物処理に対して不活性である。Fr-I をア ルカリ性酸化銅酸化分解およびジオキサンー塩酸によるアシドリシス¹⁹⁰⁾ により低分子化した成分のエー

- 68 -

クラフトパルプ漂白廃液中の有機塩素化合物(島田)

Table 20. CおよびE廃液より限外ろ過,吸着クロマトグラフィー 液に抽出で分画されたフラクションの毒性

Toxicity of each fraction prepared from the spent liquors C and E by ultrafiltration, adsorbed chromatography and liquid-liquid extraction.

		Yields(%)				Inhibition ratio(%)°		
Sample liquors	Total	Fraction			Fraction			
• -	(gr)ª	I ^b	Пр	Шь	I	П	Ш	
Chlorination	1.1	28	17	49	0	38	. 0	
Caustic cxtraction	1.9	47	15	41	0	31	0	

Note) a: % based on oven-dry pulp(100 g).

b: % based on the amounts of TOS in the liquor.

c:Measured the hours after incubation at $6,0(\mbox{initial}).$

Table 21. Fr. I のアルカリ性酸化銅酸化分 解およびアシドリシス生成物(エチ ルエーテル可溶部)の毒性試験

Toxicity-bioassay of products decomposed by means of alkaline cupric oxide oxidation and acidolysis(dioxane-HCl) of Fr. I.

	Alkaline cupric oxide oxidation	Acidolysis with dioxane-HCl
Yield (%)	14—17	12.8
I Rª	35	22

Note) a : Bioassay conducted at 50 ppm and pH 6.0.

Table 22. *n*- ヘキサン, エチルエーテルおよび 酢酸エチル抽出物の毒性

Toxicity of the fractions extracted with n-hexane, ethyl ether and ethyl acetate on activated sludge.

	Viold(%)	Inhibition ratio(%) ^b				
		25 ppm	50 ppm	100ppm		
n– Hexane	0.08(2.3)ª	7	10	c		
Ethyl ether	0.26(7.49) ^a	18	46	67		
Ethyl acetate	0.32(9.22)ª	0	5	5		
Residue	c	0	0	0		

Note) a: %, based on TOS in the liquor.

b: Measured ten hours after

incubation at pH 6(initial).

c: Not determined.

テル可溶部は Table 21 に示すように阻害性を呈するようになる。これらの事実は低分子成分が阻害物質 として関与していることを示唆している。

Fr-III はスラッジの生長を促進させる働きを示した(Fig. 64)。これはスラッジ中の後生物が廃液成分の一部を栄養源として消化していることを示している。Fr-III は TOS 当たり 16%の糖を含み、硫酸加水分解により生成した糖をアルディトールアセテートに変換して GC 分析した結果、構成 糖 組 成 比 は Arabinose: Xylose: Mannose: Galactose: Glucose は 1:4.1:1.4:10.7:30 で、材の糖組成とは 異なり、Xylose が少なく Galactose が多かった。

n-ヘキサン,ジェチルエーテルおよび酢酸エチルで逐次抽出した成分の毒性(IR)を調べた結果をTable 22 に示した。毒性成分の大部分は溶媒で抽出されエーテル抽出部に集った。また,抽出残渣の廃液から 毒性は完全に消失した。

前編で Fr-II (または、エーテル抽出物) に多数の有機塩素化合物が含まれていることを明 らかにし





Effect of pH of test solutions including chlorinated phenols (A) and chlorinated phenolcarboxylic acids (B) on the inhibition ratio.

た。ここではこれらの個々の成分のいくつかについて毒性試験を行った。Fig. 66 に塩素化フェノール類 [2,4,6-Trichlorophenol(TCP), 1,5,6-Trichloroguaiacol(TCG) および Trichlorosyringol(TCS)] および塩素化フェノールカルボン酸 (3,5-Dichloro-4-hydroxybenzoic acid, 5-Chlorovanillic acid お よび Dichlorosyringic acid) を一定量 (50 ppm) 添加した 培養液の阻害性 および pH 依存性について 示した。初期 pH が酸性領域 (pH 4~6) のとき,培養後の pH 変動は少なく, IR は高い値 (強い毒性) を示したのに対し,アルカリ領域 (pH 7~9) に調節すると最終 pH は 5.8~7 に移動し,低い IR を与え た。これらの結果は塩素化フェノールおよび 塩素化フェノールカルボン酸は 酸性側で 強い 毒性を示すこ と,またその傾向は前者に強いことを示していた。毒性の強さはそれぞれの化学構造の違いにより若干異 っていたが,一定の傾向は見られなかった。しかし,メトキシル基が増加するに従って毒性が低下する傾 向が認められた。また,培養液中の毒性物質のスラッジに対する阻害性は培養液の pH によって大きな影 響をうけることが明らかになった。

廃液中の主成分で、強い毒性を示す TCS について、試料添加濃度(10~50 ppm) に対する IR の時間



的変化を Fig. 67 に示した。IR は添加量に比例して増大するが、濃度 25 ppm 以下では 11 hr 以内に 毒性は大部分消失するのに対し、50 ppm では 15 hr 以降でも 100% の阻害が持続していた。このように 毒性強度は毒物の濃度以外に時間的要因も作用する。Table 23 に Fr-II で認められた主な成分およびそ の関連成分の IR を示した。非塩素化合物である Phenol, Guaiacol, Syringol 等は対応する塩素化物に 比べて低毒性を示した。Tetrachloro-o-benzoquinone (廃液中から検出されていない), Tetrachlorocatecohol および Pentachlorophenol は初期 pH にかかわらず低濃度でも強い毒性を呈した。しかしな がら、緩衝液を使用すると、Tetrachlorocatecohol でも、Fig. 68 に示すように毒性が著しく低下する ことが認められた。さらに、強毒性成分でもフェノール性水酸基をメチル化した Tetrachloroveratrol, Pentachloroanisol になると毒性は完全に消失した。また、塩素化安息香酸(2,4-Dichlorobenzoic acid, Tetrachlorophthalic acid) および塩素化二塩基酸 (Chloromaleic acid, Chlorofumalic acid) には毒 性は全く認められなかった。これらの結果はフェノール性水酸基の存在が毒性に強い影響を及ぼすことを 示している (Table 23 参照)。

パルプ工場廃水の魚毒成分として報告されている Abietic acid, Dehydroabietic acid および Oleic acid は塩素化フェノール類と比較すると毒性が弱かった。また、初期の pH は毒性の強い成分に大きな 影響を及ぼした。

置換塩素数と毒性(IR)の関係を調べるため、種々の濃度(25~100 ppm)の塩素化フェノールを用い、塩素置換数と IRの関係を求めた(Fig. 69)。同一置換数でも立体的配位により影響を受けると考えられるが、図で示すように、置換塩素数の増加により、IR が増大することがはっきりと認められた。

つぎに、フェノール性水酸基の数と毒性の関係を検索した。Fig. 70 に示すように、Trichloro-3,4,5trimethoxybenzene は 100 ppm 添加しても、活性スラッジの呼吸量に変化が見られなかったのに対し、 Trichloropyrogallol および Trichlorosyringol ではそれぞれ 50 および 100 ppm 添加により、呼吸は 完全に阻害された。以上の経過は有機的に結合した塩素の数およびフェノール水酸基の量的要因が相乗的

- 71 -

Table 23. 低分子フラクションに認められる成分およびその関連成分の毒性試験

Toxicity of the compounds present in low molecular weight fraction and their related ones against the activated sludge.

	pH of solution Inhibition			bition ratio(n ratio(%)ª		
Sample	Initial	Final		Hours			
	Initial	Final	2	5	10		
Control	5.20	6.03	0	0	0		
	6.63	6.04	0	0	· · O		
	8.31	6.13	0	0	0		
2, 4, 6-Trichlorophenol ^b	5.12	4.39	100	100	100		
	6.08	4.94	66	69	58		
	8.15	6.71	0	9	4		
1, 5, 6-Trichloroguaiacol ^b	5.10	4.50	100	100	95		
	6.03	5.85	63	71	74		
	8,20	6.20	17	29	20		
Trichlorosyringol ^b	4.98	4.85	100	100	100		
	5,99	5,95	100	100	86		
	8.10	6.28	40	49	24		
3, 5-Dichloro-4-hydroxy-	5.10	5.90	100	100	100		
benzoic acid ^b	6.06	5.55	70	70	35		
	8.04	6.58	40	28	0		
5-Chlorovanillic acid ^b	4.73	6.40	73	72	58		
	6.03	6.53	27	28	17		
	8.12	6.55	0	0	0		
5-Chloroferulic acid ^b	5,16	5.48	80	51	16		
	: 6.01	5.32	0	0	0		
	8.03	5.65	0	0	0		
Dichlorosyringic acid ^b	5.01	6.36	40	25	27		
	5,92	6.32	40	40	15		
	7.56	6.46	10	8	0		
Tetrachloro-o-quinone ^{b.c}	6,01	4.70	100	100	100		
	8,00	5, 19	100	100	100		
Tetrachlorocatecohol ^{b.c}	6.02	4,96	100	100	100		
	8,02	5.44	100	100	100		
Tetrachloroguaiacol ^{b.c}	6.23	5.70	100	100	93		
	8,20	5,88	75	68	70		
Chloranilic acid	6,76	5,55	0	0	0		
	8, 29	5.78	0	0	0		
Phenol	6.02	6.18	0.	0	.0		
Guaiacol ^b	6.11	6.23	0	0	· 0 ·		
Syringol ^b	6,01	6.44	- 10	19	10		
<i>p</i> -Hydroxybenzoic acid ^b	6,02	6.52	0	. 0 <u>,</u> *	0		
	8,00	6.51	0	0	. 0		
Vanillic acid ^b	5,20	6,22	0	0	0		
Syringic acid ^b	5,92	6.02	0	· 0	0		
Ferulic acid	5.32	5,30	0	0	0		

a a the second second
	pH of solution		Inhibition ratio(%) ^a		
Sapmle	Initial	Final	Hours		
			2	5	10
Pentachlorophenol ^c	4, 91	4.89	100	100	100
	8.25	5.00	100	100	100
Pentachloroanisol	6,22	6.10	0	0	0
	8.33	6.25	0	0	0
Tetrachloroveratrol	6.02	6.11	0	0	0
	8.43	6.43	× 0	0	0
2,4-Dichlorobenzoic acid	5.86	6.20	0	0	0
	8.53	6.53	0	0	0
Tetrachlorophthalic acid	6.10	5.20	0	0	0
	8.55	6.19	0	0	0
Chloromaleic acid ^b	6.00	5.83	0	0	0
	8.65	6,12	0	0	0
Chlorofumaric acid ^b	6.00	5.55	0	0	0
Abietic acid	6.04	6.33	40	37	19
Dehydroabietic acid	6.05	5.48	20	16	0
	7.55	5.60	0	0	0
Oleic acid	5.98	6.59	0	13	21

Table 23. (つづき) (Continued)

Note) a : Concentration of sample : 50 ppm. Temp. : 25°C.

b: Found inspent bleach effluents.

c: Concentration of sample: 25 ppm.



Fig. 68. 活性スラッジの呼吸量に及ぼ す tetrachloro-catecoholを 含む溶液の pH の影響

Effect of the pH of solution including tetrachlorocatecohol on the oxygen uptake of activated sludge.

Note) I: Buffer solution only, II: Buffer solution+25 ppm tetrachlorocatecohol, II: 25 ppm tetrachlorocatecohol without buffer solution,

Sludge: 100 mg, incubation time: 10 hr.





Fig. 70. 活性スラッジの基質酸化 活性に及ぼすフェノール 性水酸基量の影響 Effect of phenolic hydroxyl groups in trichloro-pyrogallol, syringol, and 3, 4, 5-trimethoxybenzene on oxygen uptake

in various concentration in the range of 0-100 ppm.

に作用し、活性スラッジの基質酸化活性に阻害を与えることを示している。

これまでに活性スラッジの呼吸阻害が漂白魔液中の有機物である阻害物質の化学構造と溶液 pH に強く 影響を受けることを見てきた。つぎに、ヒメダカを使用し、これらの成分の急性毒性試験を行い、活性ス ラッジに対する阻害性との関連性を検索した。Table 24 に各種モデル物質について、試料濃度および pH を変えたときのヒメダカの死亡率および暴露時間を示した。塩素化フェノール類は 3~5 ppm で強い毒性 を示し、中性溶液中では 4 ppm 添加で、24 hr 以内に 100% が死亡した。塩素化フェノール類間で比較 すると、TCP>TCG>TCS の順でメトキシル基の多い化合物が、わずかながら毒性が低下した。また、 p-Chlorophenol、2,4-Dichlorophenol および TCP の比較から、塩素数の多い化合物に強い毒性が認め られた。結合塩素をもたない Phenol の場合、8 ppm (pH 7) での 100%致死時間が 48 hr であったの

クラフトパルプ漂白廃液中の有機塩素化合物(島田)

Comple	ppm	Bioassay ^{a,b}		
Sample		pH 6	pH 7	pH 8
Control	_	0(96)	0(96)	0(96)
Trichlorophenol	2.0			
	3.0	100(12)	60(48)	20(48)
	4.0	_	100(24)	
	8.0		100(12)	0(48)°
Trichloroguaiacol	2.0	_	0(48)	
	3.0	100(12)	80(48)	40(48)
	4.0	_	100(24)	-
	8.0		100(6)	0(48)°
Trichlorosyringol	2.0		0(48)	
	3.0		60(48)	
	4.0	100(12)	80(48)	40(48)
	5.0		100(24)	0(48)°
Phenol	5.0		0(48)	
	6.0		40(48)	
	8,0		100(48)	
guaiacol	30,0		0(48)	-
	50,0	60(96)	20(96)	
syringol	50.0	20(96)	0(96)	
3, 5-Dichloro-4-hydroxybenzoic acid	100.0	20(96)	0(48)	0(96)
5-Chlorovanillic acid	50.0	10(96)	0(96)	0(96)
Dichlorosyringic acid	50,0	20(96)	0(96)	0(96)
<i>p</i> -Chlorophenol	5.0	90(96)	10(96)	
	10.0		100(96)	
2, 4-Dichlorophenol	5.0	100(12)	40(24)	
	10.0	100(12)	100(12)	
Oleic acid	50.0	100(96)	0(96)	
Abietic acid	5.0		50(48)	
	10.0		100(24)	
2, 4-Dichlorobenzoic acid	20.0	0(48)	0(96)	
Chlorofumalic acid	50.0	0(96)	0(96)	

Table 24. ヒメダカによる急性毒性試験 Acute toxicity test of HIMEDAKA.

Note) a: Mortality %(Hour).

b: Fish density; less 125 mg/liter, Static bioassay; 5 fish/liter. Temp.; 25-28°C.

O₂ content of the water was maintained at saturation.

c: Tris-HCl buffer solution(pH 8).

に対し, Guaiacol, Syringol では 50 ppm (pH7) で 96 hr 後の死亡率はそれぞれ 20% および 0 %で 低毒性であった。強毒性の塩素化フェノール類ではいずれの場合でも, pH8 の緩衝液中ではその濃度が 5~10 ppm であっても 96 hr 後の死亡率は0 %であった。

一方,塩素化フェノールカルボン酸類の毒性は塩素フェノール類に比較して弱く,フェノール類の致死 濃度の10倍量の50ppm(pH7)の添加でも、96hr後の死亡は認められず,カルボキシ基導入による 低毒化が認められた。初期 pH を 6 に調節すると 96 hr 後の死亡率は 10~20% に上昇した。これらの非 塩素化物の場合では, 100 ppm でも 96 hr 内の急性毒性は全く見られなかった。その他の供試料として, Abietic acid が強い毒性を示し, 10 ppm (pH 7) で 24 hr 後の死亡率が 100% であったのに対し, Oleic acid, 2,4-Dichlorobenzoic acid, Chlorofumalic acid では 50 ppm (pH 7) で, 96 hr 後の死亡率は 0 %であった。

以上限られた実験結果からであるが、ヒメダカに対する毒性としては、スラッジのときと同様に塩素化フェノール類が強い毒性を示し、その毒性強度は pH に強く依存していた。一方、塩素化フェノールカル ボン酸はスラッジに対した場合と異なり低毒性であった。

第3章 分解性および蓄積性

活性スラッジや土壌の水抽出エキス中の微生物による高分子および低分子塩素化合物の分解性およびこれら塩素化合物のヒメダカにおける蓄積性について検討し、非塩素化合物のそれらと比較した。

- 第1節 実
- (1) 試料

すべて前章と同じものを供試料とした。

験

(2) 活性スラッジによる分解試験

活性スラッジは前章と同一のものを使用し、以下の培養条件下で試験した。

[スラッジ濃度]: 3000 ppm (培養3日および5日目にそれぞれ 300 ppm を追加した)。

[基質濃度]:750 ppm (培養3日および5日目にそれぞれ 300 ppm を追加した)。

〔温 度〕:30℃

- 〔時 間〕:10日
- [培 養]:300 ml 容三角フラスコに試験水 (150 ml) を加えたものを振とう機 (1800 rpm, 楕円形 回転)上で連続運転し、一定時間毎に約 30 min 静止し、上澄液の TOC を測定して基質の消化率を求 めた。

[pH]:初期 pHを6, 7および8に NaOH および H2SO4 で調節した。

〔試料濃度〕: 25~50 ppm

(3) 土壌の水抽出液による分解試験

林試東北支場実験林のカラマツ林 A_0 層より採取した土壌を冷凍保存したものを使用し、土壌絶乾重量 10gに蒸溜水1*l*を加え、マグネチックスタラーで撹拌(1hr)後、ひだ付ろ紙(Toyo ろ紙No.5 c)に て2回繰返しろ過した。このろ液は220~330 nm の範囲で、UV 吸収測定に障害となる吸収が観察され なかった。供試料は10~50 ppm の濃度になるように、この抽出液に溶解し、再びろ紙でろ過したものを 分解実験の原液とした。原液中の供試料濃度は標準液から求めた検量線から測定した。試験液を200 m*l* 容三角フラスコ中に注ぎ、密栓して、28°C のインキュベーター中で静置培養し、24 hr ごとの UV 吸収 を測定した。UV の対照液として試料を含まない抽出液を用いた。

(4) ヒメダカによる蓄積性試験

供試料には低分子成分として, Syringol, Syringic acid, Trichlorosyringol および Dichlorosyringic acid を使用し,5%エタノル溶液とした各試料を Tris-HCl 緩衝液(pH 8)中に,5および 15 ppm

- 76 -



濃度で添加した。また、高分子成分としてアカマツ塩素化オキシリグニン(PCOL)を用い、 蒸溜水中に 100 および 500 ppm 濃度で溶解し、NaOH で pH8 に調節した。1 hr エアレーションして酸素補給後、 ヒメダカを加え、前章の飼育条件に従って 20 日間飼育した。

(5)分析

各試料の活性スラッジによる分解性は Fig. 71 に従って処理液中から試料を回収,定量することにより 調べた。土壌の水抽出液の場合には一定時間ごとのUV吸収を測定し,標品による検量線から残留試料を 定量した。

低分子成分のヒメダカにおける蓄積性については、20日間飼育後、ヒメダカを純水に移し、さらに24 hr 飼育し、Fig. 72 に示す方法でアセトン中ホモジナイザーで粉砕し、これを遠心分離して、アセトン 層より蓄積している低分子成分を回収して調べた。アセトン抽出液中の試料をエチルエーテルに転溶し、 シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製後、TMS 化誘導休として GC で分析した。

PCOL の蓄積についてはヒメダカを凍結乾燥後,粉砕した試料をアルカリ性酸化銅で酸化分解し,分解 生成物中の 5-および 6-Chlorovanillin 量を ECD-GC により測定して 調べた。 ガスクロマトグラフィ ーには 10% CDMS on Gaschrom Q (80/100 mesh) を充填したガラスカラム (3 mm×300 cm) を用 い,温度 210°C, キャリヤーガス流量 60 ml/min で分析した。

第2節 結果と考察

(1) 活性スラッジによる分解

フェノール性水酸基をもつ塩素化合物は活性スラッジの基質酸化活性に強い阻害性を示す。各種 pH 下 で 15 hr 活性スラッジで培養後、塩素化フェノール類 (TCP, TCG, TCS) をクロロホルムで抽出し, 回収率を求めた結果では Fig. 73 に示すように pH にかかわらず原物質の大部分が回収され、短時間では 分解が認められなかった。そこで培養条件を変更して、処理時間を延長して分解性を検討した。この試験



ではスラッジの活性度の変化が大きく影響すると考えられるので、それぞれの試料の存在下での処理時間 と基質の消化率の関係を調べた。Fig. 74 に示すように、コントロールでは基質は1日で40%、3日で 100%が消化されるのに対し、塩素化フェノール類(50 ppm)を添加すると、基質の消化率は2日で10~ 20%、10日で約80%と減少した。Phenol, Guaiacol, Syringol を同一量添加した場合、基質消化への影響はほとんど認められなかった。



スラッジ活性の低下を防ぐため,培養 開始後,3日および5日後の2回,新た に基質とスラッジ(各 300 ppm)を加 え,10日間連続培養した。添加試料の 回収率を Fig.71に従って分析した結果 を Table 25 に示した。塩素化フェノー ル類は2日目では85~90%が上澄液か ら回収されたのに対し,非塩素化物は 10~20%に減少した。培養10日目でも 前者は40~60%が残存していたのに対 し,後者は5日目でほとんど検出されな

Fig. 74. 培養液中の基質の消化に及ぼす 塩素化フェノール添加の効果

Inhibitory effect of phenols and chlorinated phenols on the digestion of substrate in the medium.

Nate) ● Phenol ■ Guaiacol
 ▲ Syrinol ○ Trichlorophenol
 □ Trichloroguaiacol
 △ Trichlorosyringoi
 Bioassay was conducted at 50 ppm and at pH 6,



treated with activated sludge.

CAMDI E	Recovery ratio, (%), A/B ^a				
SAMPLE	2 day	5 day	10 day		
TCP(Phenol)	82/12(15/0)	73/12(0/0)	41/19(-)		
TCG(Guaiacol)	77/ 8(10/0)	60/17(0/0)	50/18(-)		
TCS(Syringol)	80/10(20/0)	65/20(0/0)	58/20(-)		
Note) Conc. of activated sludge 3000 ppm.					

e) Conc. of activated sludge 30

pH:7, Temp.:25°C. a : Test sample recovered from supernatant

(A) and from sludge (B).

くなった。これらの結果は塩素化フェノール類の難分解性を示している。

(2) 土壌微生物による分解

土壌中には多種多様の微生物が生息し、汚染物質である多くの有機物を分解する能力をもっている。実 験に使用した土壌(カラマツ林 A₀ 層)の水抽出エキスの分解力を示す例として、Vanillin および 5-Chlorovanillin とそれぞれの酸の約 20 ppm を抽出エキスで処理したときの UV 吸収の変化を Fig. 75 に示 した。その結果、水抽出液により、① アルデヒドが酸化を受けてカルボキシル基に変化する、② 生成 した酸が分解することが認められた。① の反応では、Vanillin および 5-Chlorovanillin 両物質ともほ ぼ同じ反応速度で分解したが、②では塩素化物の分解は著しく抑制された。水抽出液を 120°C(30 min)で 滅菌処理した液はこれらの分解性を示さないことから、これらの反応が土壌微生物によって引き起こされ ているものと考えられる。Fig. 76 および Table 26 に塩素化フェノールカルボン酸および塩素化フェノ ール類の分解性を示した。p-Hydroxybenzoic acid および Vanillic acid は培養 3 日で完全に分解を受 け消失したが、Syringic acid はこれらに較べ若干抵抗性を示した。一方、5-Chlorovanillic acid は 10 日間の培養でも 60% しか分解を受けず、3,5-Dichloro-4-hydroxybenzoic acid と Dichlorosyringic



Fig. 75. 土壤の水抽出液による vanillin, vanillic acid, 5-chlorovanillin および 5-chlorovanillic acid の分解処理における 紫外線吸収 スペクトルの変化 Changes in UV-spectra of vanillin, vanillic acid, 5-chlorovanillin and 5-chlorovanillic acid on inc-

ubation with the water extract from soil. Note) soil: A_0 layer of Karamatsu forest, sample conc: 10 ppm, water extract: 0.5 g soil/1 H₂O.

acid は10日間でもほとんど分解されなかった。これは土壌微生物の場合でも、塩素置換されることにより、フェノール系物質が難分解性物質に変化することを示している。塩素化フェノール類の分解速度は対応するカルボン酸類より幾分早かった。これは後者の分解過程が、まず第一は脱炭酸を起こし、キノン、カテコール構造を経由して芳香環の開裂へと進行するため、その分解機構が複雑であることによると考えられる。

(3) ヒメダカに対する蓄積性

難分解性物質は同時に生体蓄積性の可能性が大きいと考えられる。水槽中に一定濃度の Trichlorosyringol (TCS), Dichlorosyringic acid (DCSA) とこれらの非塩素化合物である Syringol (S), Syringic acid (SA) を溶解し, その中でヒメダカを 20 日間飼育したときのヒメダカ体内への蓄積量を 調べた。Fig. 72 に従って分析した結果を Table 27 に示した。飼育開始 10 日目で, Sおよび SA とも

- 80 -



飼育水およびヒメダカの両方から検出されなく なったのに対し、TCS では添加量の7~15% が、DCSA では5~9%がヒメダカの体内か ら回収された。20日目では前者がわずかに増 量したのに対し、後者は減少を示した。この傾 向は蓄積量が飽和したためか、またはヒメダカ 中の体内代謝により分解を受けるためかは明ら かではないが、塩素化合物にのみ蓄積傾向が認 められた。また、飼育水中での試料濃度が高く なるにつれて、蓄積性が高くなる傾向にあっ た。難分解性の傾向の大きい DCSA の方が TCS より蓄積性が幾分低かった。このことは 両者の化学構造の違いにより、ヒメダカ生体組 織に対する吸着性に差があることも考えられ

Fig. 76. 塩素化フェノールカルボン酸の 土壌微生物による分解

Recovery ratio of phenolcarboxylic acids and their chlorinated ones from the medium treated with water extractive of soil (A_0 -layer of Karamatsu forest).

Note) ● p-hydroxybenzoic acid,
 ■ vanillic acid, ▲ syringic acid,
 ○ 3, 5-dichloro-4-hydroxybenzoic acid,
 □ 5-chlorovianillic acid,
 △ dichlorosyringic acid.

Table 26. 土壌の水抽出液処理した塩素化 フェノールの分解率

Decomposition ratio of chlorinated phenols and chlorine-free phenols treated by water extracts from soil (Karamatsu forest; A_0 layer)

Sample	Decomposition ratio of sample(%) ^a			
	3 day	5 day	10 day	
Trichlorophenol	2(100)	35(100)	73(–)	
Trichloroguaiacol	4(100)	40(100)	68(-)	
(Gualacol) Trichlorosyringol (Syringol)	10(72)	25(100)	77(-)	

Note) a : Bioassay was conducted by using water extracts from soil(Karamatsu forest, A₀ layer). Concentration of sampl; 10 ppm. pH; 7.0.

る。しかしながら、ことでは大部分の未回収成分の化学変化について明らかにしていないので**蓄積性の解** 釈に問題が残されている。

高分子有機塩素化合物(PCOL)の高濃度水溶液中で飼育したヒメダカをアルカリ性酸化銅酸化分解し, 分解物中の 5-および 6-Chlorovanillin 量から蓄積性を検索した。 PCOL の量とそのアルカリ性酸化銅 酸化分解物中の 5-および 6-Chlorovanillin の生成量の関係は Fig. 77 に示すように一定の相関関係が 存在する。Fig. 78 にヒメダカ中の PCOL の蓄積量(塩素化 Vanillin として)を示した。PCOL 濃度 および飼育日数が増加することにより、塩素化 Vanillin の生成量が増大し, PCOL が蓄積していること が観察された。20日間飼育した後のヒメダカに蓄積している PCOL と飼育水に残留している PCOL の

林業試験場研究報告 第340号

Table 27. 塩素化 Syringol および Syringic acid のヒメダカ中への蓄積性 Accumulation of syringol, syringic acid and their chlorinated compounds in HIMEDAKA.

	Amount of the test sample accumulated in $HIMEDAKA(\mathscr{B})/Residued$ in water(\mathscr{B})			
Sample and	TCS (S)		DCSA (SA)	
Time(day)	5 ppm	15 ppm	5 ppm	15 ppm
0	0/100 (0/100)	0/100 (0/100)	0/100 (0/100)	0/100 (0/100)
10	7/1 (0/0)	13/2 (0/0)	5/0 (0/0)	9/0 (0/0)
20	11/0 (0/0)	15/0 (0/0)	4/0 (0/0)	8/0 (0/0)

Note) %, based on the original sample, TCS: trichlorosyringol,

DCSA : dichlorosyringic acid, S : syringol, SA : syringic acid.





Relationship between the amount of 5-, 6-Chlorovanillin obtained from alkaline cupric oxide oxidation of PCOL and the amount of PCOL.

双方のアルカリ性酸化銅酸化分解物のガスクロマトグラムは良く類似していた。このことから,水溶性の 塩素化リグニンも少量であるが,蓄積されると推定された。



Fig. 78. PCOL のヒメダカ体中への蓄積性・飼育期間とヒメダカ体中の PCOL (5-, および 6-Chlorovanillin として) 量との関係
Relationship between the amount of 5-, and 6-Chlovanillin accumulated in HIMEDAKA and breeding time.
Note) 5-, 6-Chlorovanillin was formed by alkaline cupric oxide oxidation of chlorinated oxilignin (sample).

第4章 結 論

活性スラッジの基質酸化活性に及ぼす阻害性を利用して、ブナ材クラフトパルプ漂白廃液から分画した 各種フラクションについて毒性試験を行った。漂白工程の塩素水処理(C)、アルカリ抽出処理(E)、およ び二酸化塩素処理(D)段の廃液ではC>E>Dの順で毒性は減少した。

廃液のジェチルエーテル可溶部に実質的な毒性成分が含まれ,酸性側(pH 4~6)で中性およびアルカリ 性側 (pH 7~9)より強い毒性を示した。毒性を有する成分は主に塩素化フェノール成分で,Amberite XAD-4 樹脂による吸着クロマトグラフィーにより,効率的に回収することができた。廃液中に含まれて いる主な成分およびその関連物質について,種々のpH条件下で同様の毒性試験を行った。その結果,毒 性強度は酸性側で強く,結合塩素およびフェノール性水酸基の存在が重要な働きをしていると推定され た。高分子フラクションは毒性にほとんど関与しないが,そのアルカリ性酸化銅酸化分解およびアシドリ シス生成物は毒性を示した。また、ヒメダカによる急性毒性試験から、塩素化フェノール類は 3~5 ppm で強毒性を示したのに対し、塩素化フェノールカルボン酸類は毒性が弱く,活性スラッジに対する阻害性 とは異なった傾向を示した。対応する非塩素化物はほとんど毒性をもたなかった。毒性に対する pH の影 響および結合塩素,フェノール性水酸基の作用は活性スラッジと同じ傾向を示した。

つぎに、パルプ廃液中に含まれる成分の分解性と蓄積性を検索した。活性スラッジおよび土壌の水抽出 エキスによる分解試験の結果、塩素化フェノールおよび塩素化フェノールカルボン酸類は難分解性であっ た。特に後者は顕著であった。また、結合塩素数およびフェノール性水酸基の存在は分解性に影響を与え

林業試験場研究報告 第340号

る要因となっていた。難分解性物質の蓄積性を調べるため、 ヒメダカを用いて 20 日間飼育後,分析した 結果,相当量の塩素化合物が蓄積することが推定された。また,水溶性高分子塩素化合物の場合も少量な がら蓄積されると推定された。

第5編 有機塩素化合物の紫外線分解

第1章 緒 言

クラフト漂白廃液中の高分子有機塩素化合物は廃液の着色原因物質¹⁹⁷, である。また,低分子成分は結 合塩素やフェノール性水酸基の作用により,生物活性を有し毒性等に影響を及ぼしている。さらに,これ らの成分は難分解性で生体中に蓄積される懸念がもたれている。ここでは,紫外線照射をとりあげ,廃液 の分解挙動および低毒化に対する効果と有機塩素化合物の分解機構について検討した。木材および関連物 質の光分解には詳しい総説¹⁹⁸, がある。

紙パルプ産業排水の紫外線処理は二次公害の無い処理法として期待されているが、現状ではエネルギー コスト等から未だ実用化は困難であり、着色物質を分解、もしくは除去し、脱色効果を高めるための条件 検討が進められている段階である^{199)~208)}。

パルプや木材の黄色化現象に関連して、紫外線によるリグニンの光分解機構が 詳しく研究されている²⁰⁴⁾⁻²⁰⁸⁾。リグニンの光化学反応は、始めにカルボニル基等の官能基が光を吸収して活性化し、フェノール性水酸基から水素引抜き反応を起こすことにより開始される²⁰⁶⁾。そのため、カルボニル基やフェノール性水酸基の存在は光分解に重要な役割を果している。

漂白廃液中には有機塩素化合物が多量に存在するが、これらが紫外線処理を受けることにより、どのような挙動を示すのかについては十分解明されていない。

かつて,代表的な防腐剤や農薬として広範に使用された有機塩素化合物である PCP, DDT, BHC 等の 紫外線分解に関するいくつかの研究があり,分解物の同定や分解機構が報告されている^{200)~212)}。

本編では高分子塩素化オキシリグニンおよび低分子塩素化合物を対象として、紫外線処理によるこれら の分解挙動を調べるとともに毒性物質の除去ないし低毒化について検討した。

第2章 高分子成分の分解

アカマツ材塩素化オキシリグニン (PCOL) 水溶液を各種条件下で紫外線処理し,溶液の脱色化および それに伴って生じるリグニンの分解³¹³⁾について考察した。

第1節 実 験

(1) 試 料

PCOL およびその還元またはメチル化処理物 (Red-, Me-PCOL) の調製は第2編4章の実験(1),(3) によった。5-および 6-Chlorovanillin, 3,5-Dichloro-4-hydroxybenzoic acid, Trichloroguaiacol, Trichlorosyringol, 5-Chlorovanillic acid および Dichlorosyringic acid は第2編第2章(5)に従って 合成した。2,4,6-Trichlorophenol, 2,4-Dichlorobezoic acid, Guaiacol, Syringol, Vanillin, Vanillic acid および Syringic acid は和光純薬の特級品をそのまま使用した。 (2) 紫外線照射処理

PCOL の分解は,400W 高圧水銀ランプ(東芝 H400P) で波長領域 240~600 nm (Max. 360 nm)の 光源を使用した。被照射試料は各種濃度の NaOH(100 ml) 中に,200~1000 ppm 濃度で溶解し,石英 ガラス管中に分注した。照射装置は光源から 40 cm の距離で,その周囲を回転させ(5 rpm),同時に 6 検体がセット可能な照射板からなる。試料は照射直前にあらかじめ,酸素または窒素ガス中で十分置換処 理を行った。モデル化合物等からの紫外線処理による脱離塩素イオン量および生成メタノール量の測定に は、内部照射型反応装置(Ishii UV-A 型)中で波長 250~500 nm (Max. 254 nm)の 30 W 水銀ラン プを用いて紫外線照射処理した。

(3)分析

可視および紫外部の吸収スペクトルの変化は日立モデル EPS-3T分光光度計で測定した。照射試料の分子量分布は試料をリン酸緩衝液 (pH12) に溶解し, Sephadex G-100 によるゲルろ過法で測定した。また,アルカリ性酸化銅酸化分解は,照射試料を減圧で濃縮後, 8mlの3N NaOH に溶解し, ミクロオートクレーブ内で,第2編の実験の部で述べた方法に従って行った。

メタノールの定量はクロモトロープ酸による ADLER らの方法²¹⁴⁾ で測定した。すなわち, 照射試料 40 ml を十分に気密を保った蓄溜装置により窒素気流中で蒸溜し, 25 ml の蒸溜液を得, この中に 15% リン酸 (5 ml), 4%過マンガン酸カリウム (5 ml) を加え, 10 min 後, 4%シュウ酸と4%硫酸の混液 (10 ml) を加えた。 過マンガン酸カリウムの色が消えてから, この溶液 5 ml に 2% クロモトロープ酸 (5 ml) と濃硫酸 (25 ml) を加え, 沸とう湯煎上で 45 min 加熱し, 水冷後 50 ml に希釈し, 570 nm における吸収から比色定量した。検量線を Fig. 79 に示した。またブランクには純水を使用した。

化学的酸素要求量 (COD) は JIS (K 0102—1971) に従って測定した。有機酸の分析は山下らの方法^{au} により, 照射溶液 100ml (試料 10—50 mg) を硫酸で pH 2 とし, エチルエーテルで液々抽出 (92 hr) した。溶媒除去した抽出試料に 2 N アンモニア水を加え, 抽出有機酸のアンモニウム塩とし, 減圧下で乾 固後, n-ブタノール (2 ml), 濃硫酸 (0.2 ml) および無水硫酸ナトリウム (2 g) を加え, 2 hr 加熱 してブチルエステルとして GC で分析した。また, エーテル抽出物を そのまま 液体クロマトグラフィー (LC) で分析した。GC 分析は Tenax GC (60~80 mesh) をガラスカラム (100×0.2 cm) に充填し,



Fig. 79. メタノール定量の検 量線 Calibration curve for methanol.



- Fig. 80. 紫外線分解 POCL 溶液 (初期 pH 7.8, 11.2)の UV-吸収スペクトルの 経時変化
 - Changes in UV-spectra of PCOL upon irradiation.
 - Note) PCOL dissolved in alkaline solution (initial pH 7.8 and 11.2)at the concentration of 250 ppm was irradiated by a 400W UV lamp.



Fig. 81. 紫外線分解 PCOL 溶液 (intial pH 6.8~12.7)の457 nm における吸収 スペクトルの変化 Changes in absorbance

of PCOL solution (concentration in grams per liter) at 457 nm.

Note) Samples were irradiated in aqueous NaOH adjusted to the desired initial pH.



- Fig. 82. 初期 pH 8 および 12 で紫外線照射した PCOL 溶液のゲルろ過クロマトグラム
- Gel-filtration chromatograms of PCOL irradiated at initial pH 8 and pH 12.
- Note) Irradiation, with a 400W-UV lamp for seven hours in the presence of oxygen; eluent, phosphate buffer (pH 12).

昇温 (100~230℃:5℃/min)下で、 キャリヤーガス (N₂) 50 ml/min で行った。また、LC は Zorbax-ODS カラムと溶離液として 0.3 M 硫酸ナトリウム (pH2) を用い、流速は 0.7 ml/min で行った。

第2節 結果と考察

廃液中の主要着色物質である,高分子有機塩素化合物 (PCOL) のアルカリ性溶液を紫外線 (UV) 照射 し,溶液 pH がこれらの分解に及ぼす影響について検索した。UV 照射を受けた PCOL の紫外部および 可視部 (457 nm) における吸光度の変化と pH との関係を Fig. 80 および 81 に示した。UV 照射による

- 86 -



Fig. 83. PCOL の紫外線分解により生成され る有機酸 (ブチルエステル) のガス クロマトグラム

Gas chromatogram of butyl ester of organic acids formed by the irradiation of PCOL.

Note) PCOL was irradiated by a 400 W UV lamp for 3 hr at initial pH 11. Parent compounds; 1. Acetic acid, 2. Butanol, 3. Unknown, 4. Oxalic acid, 5. Maleic acid.



Fig. 84. PCOL の紫外線分解により生成され る有機酸の液体クロマトグラム

Liquid chromatogram of organic acids formed by the irradiation of PCOL.

Note) PCOL was irradiated by a 400 W UV lamp for 7 hr at initial pH 11. Peak no. 1. Oxalic acid, 2. Unknown, 3. Malonic acid, 4-5. Unknown, 6. Maleic acid, 7. Succinic acid, 8. Fumalic acid, 9. Chloromaleic acid, 10. Chlorofumalic acid, 11-13, Unknown.

紫外部吸光度の変化は pH に依存し,高 pH 溶液ほど吸光度が著しく減少し,リグニンの芳香核の分解反応が生じていることを示唆した。溶液の色を表す 457 nm の吸収の低下(脱色化)も pH の上昇により早まり, pH 11 以上では,14 hr 照射で溶液(0.1%)は完全に脱色化し,透明な液となった。初期 pH 8 および 12 で 7 hr UV 照射処理した PCOL のゲルろ過クロマトグラムを Fig. 82 に示した。pH 8 ではわずかに低分子化し,この処理液のエチルエーテル抽出物の GC 分析から,極少量の Vanillin および Vanillic acid の生成が認められたが,PCOL の基本的骨核の変質は認められなかった。一方, pH 12 では骨核構造の変化が生じ,分解物中の有機酸を分析した結果,Fig. 83,84 に示すような酢酸,シュウ酸,マレイン酸などが生成することを確認した。大田ら²¹⁶⁾は針葉樹リグニンの塩素処理による分解物の酸性部から類似した成分の生成を報告している。

UV 照射時の PCOL 溶液の pH と COD の変化との関係を Fig. 85 に示した。PCOL 中の二重結合量 と相関のある COD 値は、 pH 8.5 および 12.7 で 10 hr 照射すると、それぞれ 80% および 70% の減少率 を示し、高い pH 依存性が認められた。 COD の減少は溶液の脱色や有機酸の生成と同じ傾向を示した。 これらの結果は UV 照射による脱色現象が PCOL の着色構造である芳香環や二重結合が開裂を起こし、 無色の有機酸などに分解するためであることを示している。

また, UV 照射は塩素の脱離を起こしている。Fig. 86 に各種初期 pH 下での照射時間と脱塩素量との 関係を示した。pH 12.7 では 7 hr 照射で 100%の塩素が脱離したのに対し, pH 11.2 および 8.5 では, 同





Relationship between the decrease of chemical oxygen demand (COD) and the pH of the test solution upon irradiation in the presence of oxygen and nitrogen.



Fig. 86. 紫外線分解による脱塩素化 Amounts of chlorines removed from PCOL under various initial levels of pH upon irradiation. Note) Concentration of PCOL was 250 ppm.



Fig. 87. PCOL 溶液の紫外線照射生成物のアルカリ性酸化銅酸化分 解物のガスクロマトグラム

Gas liquid chromatograms of the products obtained from the irradiated PCOL upon oxidation with alkaline cupric-oxide.

Note) 2Cl, 5Cl, and 6Cl were 2-, 5-, and 6-chlorovanillins, respectively. PCOL solutions (initial pH 8 and 11) were irradiated for seven hours by a 400 W-UV lamp. The conditions of the GLC: glass column, 300 cm×3 mm packed with 10 % CDMS on Gaschrom Q (80-100 mesh); temp., 210°C; carrier gas, N₂ 50 ml/min.

時間でそれぞれ 88% および 75% で,その後 14 hr までの脱離量はわずかであった。しかし,図からも明 らかなように,照射以前に相当量の塩素が PCOL からアルカリ加水分解を受けて脱離している。 低 pH 下では UV 照射により完全に脱塩素をすることは困難であった。また,照射時間当たりの脱塩素量で比較 すると,いずれの pH 下でもその量は同程度であった。

クラフトパルプ漂白廃液中の有機塩素化合物(島田)

Table 28. 酸素および窒素雰囲気下で UV-照射した時の PCOL および

関連モデル化合物より生成される塩素およびメタノール

	Oxygen		Nitrogen	
	Chlorine(%) ^j	Methanol(%) ^j	Chlorine(%) ^j	Methanol(%) ¹
PCOL	62.1	20.3	60.2	12.5
PMWL	_	27.0	,	1.0
RED-PCOL	31.0	9.7	27.2	3.6
ME-PCON	36.1	8.8	37.0	5.0
Guaiacol		25.6		2.0
Syringol		83.5	_	3.3
Vanillin	-	41.2	_	0
Vanillic acid	-	63.8		1.7
Syringic acid	. —	95.0	_	2.8
5 CV ^a	31.6	27.6	46.4	11.0
ТСРь	57.3	—	59.1	
TCG ^c	74.0	65.4	57.2	61.0
TCS ^d	80.5	84.0	79.0	73.1
DCPHBA ^e	68.7		80.9	
5 CVA ^f	81.1	57.0	80.2	41.7
DCSA ^g	83.6	68.6	91.2	48.1
2, 4 DCBA ^h	13.6	—	20.4	
Me-DCSA ⁱ	38.4	26.5	46.4	16.8

Amounts of chlorineand methanol formed from PCOL and the related compounds in presence of an oxygen or nitrogen atomosphere.

Note) Samples dissolved in 0.01 N NaOH (polymer: 200 ppm; monomer: 100 ppm) were irradiated by a 30 W low-intensity mercury-lamp for one hour; a: 5-chlorovanillin; b: 2, 4, 6-trichlorophenol; c: 1, 5, 6-trichloroguaiacol; d: trichlorosyringol; e: 3, 5-dichloro-4-hydroxybenzoic acid; f: 5-chlorovanillic acid; g: dichlorosyringic acid; h: 2, 4-dichlorobenzoic acid; i: Dichloro-3, 4, 5-trimethoxybenzoic acid; j: based on the theoretical values.

PCOL は元素分析から 10.6%の結合塩素を有するが,既に述べたように,約70%の塩素はアルカリ加 水分解を受ける。残りの難加水分解性の塩素の性状を調べるため,pH8 および 11下で UV 照射処理し た PCOL をアルカリ性酸化銅酸化分解し,分解生成物中の塩素化 Vanillin を GC で分析した。 Fig. 87 に示すように,照射時間および pH の増大に伴って,塩素化 Vanillin 量は減少を示した。この事実は UV 照射により芳香核置換塩素が解離するが、この反応は高 pH 下でより迅速に進行することを示して いる。

つぎに、光分解における酸素濃度の影響について検討した。PCOL の UV 照射により、脱色や脱塩素 に加えてメトキシル基の分解が起こることが認められた。UV 照射によるリグニンのメトキシル基分解反 応は既に報告²¹⁷⁾²¹⁸⁾されており、パルプや木材の黄色化や退色を起こす原因となっている。Table 28 に各 種試料について、窒素または酸素置換したアルカリ液中で UV 照射したときに遊離する塩素およびメタノ ールの生成量を示した。メトキシル基の分解は UV 照射時の酸素濃度および試料の化学構造の相違によ って影響を受けていた。塩素をもたない化合物の窒素雰囲気下での照射によるメタノール生成量は少量で

111.22



Fig. 88. 紫外線照射による塩素 遊離とメタノール生成 との関係 Relationship between the

removed Cl₂ and the amount of methanol formed on irradiation of chlorinated compounds. Note) Samples were irradiated

by a 30 W UV lamp.



Fig. 89. 窒素および酸素雰囲気下で紫外線照 射した時の PCOL 溶液 (初期 pH 13.0) のゲルろ過クロマトグラム

Gel-filtration chromatograms of the PCOL irradiated in nitrogen and oxygen atmospheres at an initial pH 13.

Note) Irradiation, with a 400 W-UV lamp for three hours; column, Sephadex G-100; eluent, phosphate buffer (pH 13).



Fig. 90. 還元 (RED) またはメチル化 (ME) 処理 PCOL の紫外線 分解による脱色と酸素の影響 Changes of color in PCOL, reduced PCOL (RED-PCOL), and methylated PCOL (ME-PCOL) upon irradiation in oxygen and nitrogen.

あったが、塩素化合物では多量のメタノールの生成が認められた。PCOL や低分子塩素化合物では窒素置 換下で照射しても塩素の脱離が認められ、塩素の存在がメトキシル基の分解を促進する ものと考えられ る。また、この反応は酸素濃度が高い場合に、より活発であった。Fig. 88 に塩素化フェノール類を UV 照射したときの塩素およびメタノール生成量の関係を示した。両者の間には明瞭な相関関係が 認められ た。

PCOL の COD 除去率は窒素置換下の照射では小さく, pH 12.7 (10 hr) での処理でも約 10% にすぎ なかった (Fig. 85)。

さらに、窒素置換したアルカリ溶液中で PCOL を照射すると、Fig. 89 および 90 に示すように、高分 子化および 457 nm 吸収の増加(濃色化)が観察された。これは、酸素置換下では PCOL の着色構造を 形成する発色団や助色団が酸化分解され溶液が脱色化するのに対し、窒素下では着色構造の分解が抑制さ れる一方で、塩素やメトキシル基の開裂により形成される化学構造や高分子化により、新たに着色構造が 形成されるためと考えられる。低分子塩素化フェノール類も後述するように、UV 照射により高分子化を 起こした。これらの高分子化反応は、恐らく、フェノキシラジカルか C-Cl 結合の分解により、生成する ラジカルによって引き起こされるものであろう。リグニンの光分解の中間生成物としてラジカルが生成す ることは ESR の研究からも明らかにされている²¹⁹。無酸素下では高 pH 領域での照射によっても、脱 色、COD の除去あるいは有機酸の生成などはほとんど認められなかったことから、これらの現象は酸化 的光分解反応によるものと推定された。

KRINGSTAD および GIERER ら204)~206) はリグニン の光分解や着色化反応には主として, α-カルボ ニル基やフェノール性水酸基が重要な働きをして いることを報告している。PCOL の UV 照射に よる分解におけるこれらの官能基の作用を調べる ため, PCOLを水素化ホウ素ナトリウムおよびジ アゾメタンで還元およびメチル化処理して得られ る生成物 (Red-および Me-PCOL) の UV 照 射による脱色,脱塩素,脱メトキシル基等の分解 挙動について検討した。Fig. 90 および 91 に示す ように、還元およびメチル化処理を受けた PCOL ではもとの物質に比べて、脱色率や脱塩素率は低 下した。また、再誘導体におけるメトキシル基の 分解率は Table 28 に示したように, PCOL の 50 %以下に減少した。2,4-Dichlorobenzoic acid お よび Dichloro-3, 4, 5-trimethoxybenzoic acid のようなフェノール性水酸基をもたない化合物で は、対応する 3,5-Dichloro-4-hydroxybenzoic acid や Dichlorosyringic acid と比較して、UV 照射により遊離する塩素およびメタノール量は非



Fig. 91. 還元 (RED) およびメチル化(ME) PCOL の紫外線分解による塩素の 脱離

Rate of chlorine-removal of reduced (RED-)and methylated(ME-) PCOL with irradiation time.

Notes) Samples were dissolved in aqueous 0.01 N NaOH at the concentration of 100 ppm. 常に少量であった。これらの結果は塩素やメトキシル基の分解反応においても,カルボニル基やフェノー ル性水酸基が反応を促進していることを示している。

第3章 廃液の低毒化

毒性を呈する漂白廃液中の低分子フラクションおよび有機塩素化合物を対象とし、UV 照射による脱塩 素化を中心とした光分解と低毒化との関係について検討した。

第1節 実 験

(1) 試料

毒性試験に供したものと同じ塩素化フェノール類,塩素化フェノールカルボン酸類およびブナ,アカマ ツ材漂白廃液(塩素処理段)のエチルエーテル抽出物を使用した。

(2) 紫外線処理

低毒化のための UV 照射は前章の実験の部に述べた内部照射型低圧水銀ランプ(30W) を使用した。 C廃液のエーテル可溶部 250 mg を 100 m ℓ の NaOH(200 mg) に,または NaOH(200 mg)+イソプロ ピルアルコール (IPA)100 ml(1:9) に溶解し、その中の 40 ml を石英管にとり、所定時間 UV 照射処 理した。また、モデル塩素化合物は試料 10 mg を 0.25% NaOH(40 ml) に溶解後、同様に反応管中で 処理した。照射は窒素または酸素ガス雰囲気下で行った。

(3) 毒性試験

第3編で述べた活性スラッジを使用し、その基質酸化活性に対する阻害率(IR)の変化から、毒性の評価を行った。エーテル抽出物の UV 照射済試料は希硫酸で pH5 に調節後、エーテルで抽出した。これを減圧下(40°C)で溶媒の除去後、 残渣を2ml エタノールに 溶解した。この エタノール溶液を 使用して、前述の毒性バイオアッセイ法に従い、阻害率(IR)を求めた。阻害の減少率は未処理試料を同じ操作をして求めた IR 値を基準にして求めた。モデル化合物は UV 照射後、希硫酸にて pH6 に調節した後、試料を二つに分けて、そのまま脱塩素量と IR を測定した。

第2節 結果と考察

前編で,低分子塩素化フェノール類および塩素化フェノールカルボン酸類は生物に対し毒性を示すが, その際,結合塩素やフェノール性水酸基の量が重要な役割を果していること,また塩素化フェノール同族 体では,結合塩素量に比例して毒性が増大することを明らかにした。

塩素化フェノール類 (TCP, TCG, TCS) を UV 照射時間を変えて処理したときの脱塩素量と IR の 低下率の関係を Fig. 92 に示した。脱塩素量 10~30%, 45~60% および 70~80% で, IR は約 40%, 80 %および 95% 減少した。脱塩素量 70~80% のときの, 照射試料のゲルろ過クロマトグラムを Fig. 93 に 示した。照射によって,塩素化フェノール類は 2~3 量体相当の高分子化が起こっており,この現象は窒 素および酸素いずれの雰囲気での照射によっても引き起こされることが認められた。照射処理による生成 物の赤外線吸収スペクトルの分析から,水酸基が減少していることが認められ,高分子化にフェノール性 水酸基も関与していることが推定された。また,TCG や TCS の UV 照射生成物の TMS 化誘導体に ついて,GC-MS 分析した結果,少量のカテコールの生成が確認され,メトキシル基の水酸基への変換が 起こっていることが認められた。Fig. 94 に TCG の UV 照射 (1 hr) 物の GC-MS の例を示す。塩 素が脱離した成分 (Peak 1,2) およびメトキシル基が水酸基に変換した成分 (Peak 3) が検出された。

— 92 **—**





roguaiacol, and TCS: Trichlorosyringol.



Elution volume

Fig. 93. 窒素雰囲気下で紫外線分解した TCP, TCG および TCS のゲルろ過クロマトグラム

Gel-filtration chromatograms of the TCP, TCG and TCS irradiated in nitrogen atmosphere.

Note) Samples (100 ppm) dissolved in 0.01 N NaOH were irradiated with a 30 W UV lamp for 1 hr; Column: Sephadex LH-20, Eluent, dioxane: water (1:1), M: monomer, D: dimer compounds.



- 94 -

Table 29 にその他の若干の化合物について, 脱塩素量と IR の関係を示した。塩素化フェノールカル ボン酸類は脱塩素量 20~50% で, 阻害性がほとんど認められなくなった。

Tetrachlorophthalic acid, Pentachloroanisol および Tetrachloroveratrol は活性スラッジの基質 酸化活性に対し阻害性を全く示さない成分であるが、その理由として分子中にフェノール性水酸基をもた ないことがあげられる。UV 照射によって、C-Cl 結合が開裂して新たに水酸基が生成すれば、これらの 物質は毒性を呈すると推定される。しかしながら、脱塩素量 10~30%の照射処理生成物に阻害性が全く 認められなかった。また、生成物の赤外線吸収スペクトルおよび TMS 化誘導体による GC-MS 分析か らも水酸基の増大は認められなかった。このことは塩素が解離した箇所が水酸基にならず、高分子化反応

等の活性点として作用しているものと 推 定 さ れ た。

漂白廃液のエーテル可溶部は多種類の低分子塩 素化合物を含み、活性スラッジに対して毒性を示 すフラクションであった。Fig. 95 にこのエーテ ル抽出物を NaOH, または NaOH-IPA の二種 類の溶液中で UV 照射したときの IR の減少率と 照射時間の関係を示した。NaOH-IPA 系では 2 hr の処理で、55~100% 毒性が除去されたの に対し、NaOH 系での効果は幾分低かった。西 脇らは²⁰¹⁰PCBの UV 照射による脱塩素処理で、 NaOH-IPA の有効性を報告している。NaOH-IPA 溶液中で 2 hr UV 照射処理した反応生成物 はゲルろ過クロマトグラフィーおよび GC 分析か ら、エーテル抽出物が保有していた、芳香族性お よび低分子有機塩素化合物がほとんど失われてい

Table 29. UV-照射処理した塩素化合物の 活性スラッジに対する毒性 Toxicity of chlorinated compounds irradiated by UV-lamp.

Sample	Removed Cl ₂	IRª
3, 5-Dichloro-4-hydroxy	24.5	5
benzoic acid	80.5	0
5-Chlorovanillic acid	46.7	0
	79.9	0
6-Chlorovanillic acid	55.4	8
	78.8	0
Dichlorosyringic acid	42.5	0
Dichloro-3, 4, 5-tri- methoxybenzoic acid	45.0	0
Tetrachlorophthalic acid	13.7	0
Tetrachloroveratrol	22.0	0
Pentachloroanisol	11.5	0

Note) a : conducted at 50 ppm(pH 6). UV-Irradiation ; 30W low-intensity mercury lamp.



Fig. 95. エーテル抽出物中の阻害成分の紫 外線分解に及ぼす, 苛性ソーダ,

イソプロピルアルコールの効果 Effect of solvent on the removal of inhibition ratio (IR) of ether extracts.

Note) Ether extracts (250 mg) from spent chlorination liquor (Buna pulp) was dissolved in 100 ml of NaOH (200 mg) or NaOH (200 mg) -IPA. Samples were irradiated by a 30 W UV lamp. — 96 —

たことが明らかになった。

これらの結果から、多量の廃液中に少量溶解している低分子有機塩素化合物の処理法の一つとして、これらの成分を Amberite XAD-4 のような合成吸着樹脂を用いて濃縮したものを、NaOH または NaOH-IPA に溶解して、酸素雰囲気下で UV 照射することにより、効率的に廃液を低毒化できることが明らかになった。

第4章 結 論

クラフト漂白廃液中の高分子有機塩素化合物からなる着色成分を分解する目的で,アカマツ材から調製 した PCOL を高圧水銀ランプ(400W)で紫外線処理した。

その結果,つぎのようなことが明らかになった。(1) 廃液中の高分子成分の分解は高アルカリ濃度,高 酸素濃度中で効率的に起こる。それと同時に (2) 脱色,(3) 脱塩素,(4) メトキシル基の分解および (5) 芳香核の開裂から有機酸の生成を伴う低分子化反応が進行し,(6) COD が減少する。

一方,窒素置換下での照射では脱塩素,脱メトキシル基,高分子化および溶液の着色化が認められた が,CODの減少や有機酸の生成は高 pH 下でも起こりにくかった。

PCOLの還元およびメチル化処理生成物は、いずれも光分解反応に抵抗性を示し、カルボニル基やフェノール性水酸基の存在が重要な働きをしていることが示唆された。

さらに、モデル物質による実験から、メトキシル基をもつ非塩素化フェノール類は窒素置換下での照射 ではメトキシル基の分解を起こしにくいのに対し、塩素化合物では塩素の脱離が起こり、これがメトキシ ル基の分解を促進していることが認められた。結合塩素を有する PCOL は塩素炭素結合の UV 照射に対 する高感応性から、酸化的光分解下で、非塩素化合物より、より強く分解を受けることが認められた。

低分子塩素化フェノール類(モデル物質)の活性スラッジに対する基質酸化活性阻害は,UV 照射では 塩素が解離することにより,低下することが観察された。その際,塩素の他にメトキシル基も解離し,生 成物の一部は2~3量体の高分子成分に変化した。また,フェノール性水酸基量は減少し,メトキシル基 および塩素の解離点が水酸基に変化することは少なく,高分子化反応等に関与すると推定された。

毒性成分(低分子有機塩素化合物)を含むエチルエーテル可溶部は酸素置換下で, NaOH または NaOH-IPA(1:9) 溶液中で UV 照射処理することにより, 効率的に低毒化することが認められた。また, この 処理生成物では 280 nm の吸収が失われ, ECD-GC 分析からも低分子塩素化フェノール類がほとんど消 失していることが明らかとなった。

第6編総 括

主要な木材構成成分であるリグニンは材組織の中間層,一次および二次細胞壁中に分布し,木材中の 20~30%を占めている。クラフト法でパルプ化すると、これらのリグニンは可溶化し、パルプ残存リグニ ン量は数%にまで減少する。溶出リグニン(チオリグニン)とは幾分異なる化学構造を有する残存リグニ ンは塩素系試薬による漂白処理により、塩素化反応とともに酸化分解を受け、高分子から低分子にわたる 広範囲の分子量分布をもつ有機塩素化合物を生成し、廃液中に溶出してくる。この有機塩素化合物の化学 的、生物学的性質については今日までに広範囲に研究が進められているが、微細な化学構造や環境への影 響等については未解決の問題が多く残されている。 わが国の BKP の年間生産量は約450万t (紙パ技統計)で,その内3%が有機塩素化合物として排出 されると仮定すると,その量は13万t強となる。これらのあるものは毒性,腐食性,蓄積性等の諸性質 をもつ成分と考えられるが,有効な処理技術は未だ確立されていない。

本研究は漂白廃液中の有機塩素化合物による水質汚染を防止するための基礎的資料を得ることを目的と して、塩素化合物の化学構造、生成機構、生物学的活性および紫外線分解について検討し、以下の諸点を 明らかにした。

(1) 廃液中の有機塩素化合物

廃液中に溶出する有機塩素化合物は、未漂白パルプの残存リグニン量から、その生成量の予測が可能で ある。有機物の一部は有機溶媒に可溶性となり、その総量は全有機物の 30% に達する。残りの不溶部は 水溶性で、比較的高分子成分から成る。廃液成分の分離定量法として限外ろ過(分画分子量 10000)、吸着 クロマトグラフィー (Amberite XAD-4 樹脂)、 液々抽出の組合わせによる方法を検討し、効率的に高 分子および低分子成分の分離を行い、各漂白処理段廃液の分子量分布を明らかにした。ブナ材パルプの漂 白廃液からのエーテル抽出物を GC-MS 分析し、芳香族塩素化合物を中心と した 多種の成分の化学構造 を明らかにした(第2編 Table 7 参照)。主要成分はシリンギル骨核を有し、そのメチル化誘導体は質量 分析により、特徴的なマスフラグメントとして、m/z 249、263 および 265 (いずれも塩素数のアイソト ープイオンを示す)のピークを示した。塩素化フェノールおよび塩素化フェノールカルボン酸が主な成分 で、その量比は側鎖炭素数で比較すると、 $C_6-C_0>C_6-C_2>C_6-C_3$ (0~3:側鎖炭素数)の順で 減少した。

高分子成分の主体は塩素化オキシリグニンで、 限外ろ過による分画分子量 10000 以上で、 廃液中の有 機物の 30~50% を占めていた。各種定性分析から、これらはリグニンの C₆—C₈ の特徴的な骨核が大きく 変質した物質で、キノン、カテコールおよびムコン酸構造を多く含む塩素化合物と 結 論 した。分子量は MWL、チオリグニンより高分子であった。これをアルカリ性酸化銅酸化分解し、生成物を GC-MS で分 析した結果、骨核成分の収量は MWL のそれの約 1/100 で、 側鎖を含めたリグニンの化学構造が相当量 分解していることが明らかになった。 生成物の 30% は塩素化を受けた Guaiacol および Syringol で、 他の大部分は非塩素化合物の Vanillic acid や Syringic acid が主成分であった。この塩素化合物の大 部分は、廃液中のエーテル抽出物中に存在が認められている成分である。

(2) 有機塩素化合物の生成

塩素化合物生成に関する要因を明らかにする目的で、各種の塩素化処理条件について検討した。パルプ 残存リグニン量および塩素添加量は有機塩素化合物の指標となる TOCl および塩素化フェノール (PhCl) の生成に最も大きな影響を及ぼす要因となっていた。TOCl はリグニン量や塩素添加量の増加に比例し て直線的に増大したのに対し、PhClの生成量は塩素要求量の 120~150% 添加時に最大となるが、50%以 下、200%以上ではその生成量は著しく減少した。

比較的高温および低 pH 条件での塩素化では,有機塩素化合物の生成は増大を示した。塩素処理廃液中の TOCl 量は TOC や CHCl₈の生成量と高い相関関係が認められた。また,この TOCl の 80~90%は高分子領域の成分と結合していた。

ー級水酸基を有する化合物の一部は高濃度塩素化を受けると,置換,酸化反応とともにエステル化反応 を受け,各種のエステル化物を生成した。この生成エステル化物は漂白工程の条件では加水分解を受けな かった。また, これらエステル化物は置換反応優勢の塩素化条件下で多量に生成した。さらに, 通常のパ ルプ漂白条件下でも, 木材成分間で各種のエステル化物が生成する可能性が示唆された。

(3) 有機塩素化合物の生物学的活性

廃液中に溶解する成分について,活性スラッジに対する基質酸化活性に及ぼす阻害性,ヒメダカにおけ る急性毒性,土壌微生物(水抽出エキス中の)による分解性,さらにヒメダカ体内への蓄積性等について詳 細に検討した。ブナ材パルプの各段漂白工程の廃液では C>E>D の順で毒性は低下した。廃液中の実質 的な毒性成分は主に塩素化フェノール成分で,エチルエーテルで抽出するかあるいは Amberite XAD-4 樹脂に吸着させることにより効率的に分離することができた。廃液中に存在する主な成分について毒性試 験を行った結果,毒性強度は酸性側で強く,結合塩素およびフェノール性水酸基の存在量が重要な役割を 果していると推定された。高分子フラクションは全く毒性を示さないが,このアルカリ性酸化銅酸化分解 およびアシドリシスによる生成物は毒性を示した。

ヒメダカにおける急性毒性試験から、塩素化フェノール類は 3~5 ppm で強毒性を示したのに対し、塩 素化フェノールカルボン酸では低毒性で、活性スラッジによるバイオアッセイとは異なった 傾向を示し た。また、魚毒性に及ぼす pH, 結合塩素およびフェノール性水酸基の影響は活性スラッジのときと同様 に顕著であった。活性スラッジおよび土壌の水抽出エキス分解性について検索した結果、対応する非塩素 化物と比較して、塩素化フェノール類および塩素化フェノールカルボン酸類はきわめて難分解性で、特に 後者に顕著に認められた。また、結合塩素数およびフェノール性水酸基の存在は分解性に影響を与える要 因となっていた。難分解性成分の蓄積性を調べるため、ヒメダカを用いて蓄積量を分析した結果、塩素化 合物にのみ蓄積する傾向が認められた。また、水溶性高分子塩素化合物の場合でも少量ながら蓄積される と推定された。

(4) 有機塩素化合物の紫外線分解

紫外線照射による廃液成分の分解は高アルカリ濃度 および 高酸素濃度の溶液中の処理で 効果的で あっ た。その際,脱塩素,メトキシル基の分解,芳香核の開裂による有機酸の生成,溶液の脱色化等の反応が 進行し,COD が減少した。一方,窒素置換下での UV 照射では芳香核の開裂は起こらず,脱塩素,メト キシル基の分解,高分子化および溶液の濃色化が認められたが,COD の減少や有機酸の生成は高 pH 下 でも認められなかった。

塩素化オキシリグニンの還元およびメチル化処理生成物はいづれも光分解反応に抵抗性を示し,カルボ ニル基,フェノール水酸基等の存在が重要な働きをしていた。

さらに、メトキシル基をもつ非塩素化フェノール類は窒素雫囲気下での照射ではメタノールの生成が認 められないのに対し、塩素化合物では塩素の脱離が起こり、これがメトキシル基の分解を促進していた。

低分子塩素化フェノール類の活性スラッジに対する基質酸化活性に及ぼす阻害性は、UV 照射による脱 塩素化処理により減少した。その際、脱塩素の他に、メトキシル基の分解や高分子化が起こるが、フェノ ール性水酸基量は減少した。廃液中の主たる毒性フラクションであるエチルエーテル抽出部は、酸素雰囲 気下で、NaOH または NaOH-IPA 溶液中で UV 照射することにより、塩素化フェノール類は完全に分 解し、低毒化することが明らかにされた。

— 98 —

おわりに

本研究を進めるに当たり,終始懇切なるご指導を賜わった東京大学農学部林産学科中野準三教授,石津 敦助教授,東京農工大学原口隆英教授,さらに活性スラッジを供与くださった工業技術院微生物工業研究 所太宰宙朗博士に衷心からお礼申しあげます。

本研究は農林水産省林業試験場林産化学部において行われたものであり、多大なご支援を賜わった林産 化学部志水一允博士,北海道大学 香山 彊 教授,岐阜大学 安江保民 教授に心から感謝いたします。さら に、本研究を進めるに当たり多大なる助言を下さいました林産化学部長石原達夫博士はじめ、パルプ研究 室の皆様,林産化学部の皆様に感謝します。

引用文献

- 1) BEVAN E. J. and C. F CROSS : J. Chem. Soc., 38, 660, (1880)
- 2) 米倉 健:紙パ技誌, 33(1), 32, (1979)
- 3) 紙パ技術協会編:パルプ処理および漂白, 103, (1968)
- 4) MACDONALD R. G. and J. N. FRANKLIN: Pulp and Paper Manufacture I. McGraw-Hill Book; New York., p. 628, (1969)
- 5) RYDHOLM S. A.: Pulping process. Interscience Publisher. New York. p. 885, (1965)
- 6) SARKANEN K. V. and C. H. LUDWIG: Lignin. Wiley-Interscience., p. 404, (1971)
- 7) 右田伸彦, 米沢保正, 近蔵民雄編, 木材化学(下), 共立出版. p. 265, (1968)
- 8) 中野準三編: リグニンの化学, ユニ広報出版. p. 262, (1979)
- 9) SINGH R. P.: The bleaching of pulp. Tappi Press., p. 29, (1979)
- 10) POUTSMA M. L.: J. Am. Chem. Soc., 87(19), 4293, (1965)
- 11) FEDRIC, P. S., B. O. LINDGREN and O. THEANDER : Tappi., 54(1), 87, (1971)
- 12) HIBBERT H. et al : Papes Trade J. 113(24), 33, (1941)
- 13) DENCE C. W. and K. V. SARKANEN : Tappi., 43(1), 87, (1960)
- 14) SARKANEN K. V. and C. W. DENCE : J. Org. Chem., 25, 715, (1960)
- 15) SARKANEN K. V. and R. W. STRAUSS : Tappi., 44(7), 459, (1961)
- 16) GIERER J. and H. F. HUBER : Acta. Chem. Scand., 18, 1237, (1964)
- 17) 中島浩二, 大久保正道, 尾上史郎: 紙パ技誌, 16(6), 228, (1962)
- 18) 佐藤孝一郎, 三川 礼: Bull Chem. Soc. Japan, 33, 1736, (1960)
- 19) 佐藤孝一郎, 小林晃夫, 三川 礼:紙パ技誌, 16, 180 (1962), 17, 431, (1963)
- 20) DENCE C. W. et al.: Tappi., 48(6), 148, (1965)
- 21) GIERER J. and L. SUNDFOLM: Svensk Papperstidn., 74(11), 345, (1971)
- 22) BUREN J. B. and C. W. DENCE : Tappi., 53(12), 2246, (1970)
- 23) FRICKSON M. and C. W. DENCE : Svensk Papperstidn., 79, 316, (1976)
- 24) 河内進策:リグニンの塩素化・アルカリ抽出, 宮崎大(農)研究報告, 25(1), 1, (1978)
- 25) 山崎岳志ほか:第26回リグニン化学討論会講要, p. 45, (1981)
- 26) 吉岡英敏ほか:第32回日本木材学会講要, p. 268, (1983)
- 27) SHINODA, Y. M. INABA and T. TAJIMA : 1983 ISWPC., 4, 99, (1983)
- 28) MARTON J.: Tappi., 47, 713, (1964)
- 29) 寺島典二, 荒木 広, 富村洋一: 木材誌, 23, 378, (1977)

- 99 -

- 30) DENCE C. W. et al: ESPRI Research Report., No. 51, 34, (1970)
- 31) HARDEL H. L.: Svensk Papperstidn., 80(4), 110, (1970)
- 32) PFISTER K. and E. SJÖSTRÖM : Pap Puu., 61(4), 220, 376, (1979)
- 33) STENGEL, W. B., C. G. Hollis and W. K. Phillips: Tappi., 62(7), 73, (1979)
- 34) DAS B. S. et al : J. Fish. Res. Board Can., 26(11), 3055, (1969)
- 35) ROGERS J. H.: Pulp Paper Mag. Can., 74(9), 303, (1973)
- 36) LEACH J. M. and A. N. THAKORE : J. Fish. Res. Board Can., 32(8), 1249, (1975)
- 37) WALDEN C. C. and T. E. HOWARD : Tappi., 60(1), 122, (1977)
- 38) MUELLER, J. C., J. M. LEACH and C. C. WALDEN: Tappi, 60(9), 135, (1977)
- 39) MCLEAY, D. J., C. C. WALDEN and J. R. MUNRO : Water Res., 13, 151, (1979)
- 40) Rogers I. et al.: Pulp Pap. Can., 80(9), T 286, (1979)
- 41) SAMESHIMA, K. B. SIMSON and C. W. DENCE : Svensk Papperstidn., 82(6), 162, (1979)
- 42) SCHMALTZ J. E.: Pulp Pap. Can., 80(7), 72, (1979)
- 43) DURKIN P. R. : Tappi Envivon. Conf., 165 (1978)
- 44) MCKAGUE A. M. : Can. J. Fisheries Aquatic. Science., 38(7), 739, (1981)
- 45) CRAWFORD R. L. et al. : Appl. Microbiol., 26, 176, (1973)
- 46) 原田篤也:化学, 30(9), 669, (1975)
- 47) LINDSTRÖM K. and J. NORDIN : J. Chromatog., 128, 13, (1976)
- 48) LINDSTRÖM K. and J. NORDIN : Svensk Papperstidn., 81(2), 55, (1978)
- 49) ROGERS I. H.: Pulp Pap. Mag. Can., 74(9), 111, (1973)
- 50) DYRSSEN D.: Prog. Wat. Tech., 10(5/6), 893, (1978)
- 51) TALKA E.: Interna. J. Mass Spectro and Ion. Physics., 48, 295, (1983)
- 52) KRINGSTAD K. and K. LINDSTRÖM: Tappi Research and Development Division Conf., 191, (1982)
- 53) SILVERSTEIN R. M. and G. C. BASSLER : Spectrometric Identification of Organic Compounds, Wiley & Sons, Inc. New York., (1976)
- 54) KEITH L. H.: Identification & Analysis of Organic Pollutants in Water, Ann Arbor Science., 671, (1976)
- 55) SARKANEN K. V. and R. W. STRAUSS : Tappi., 44(7), 459, (1961)
- 56) BENNET D. J. et al : Tappi., 54(12), 2019, (1971)
- 57) Boyle, V. J., C. A. LARDNER and W. E. FRANKLE: Tappi., 63(12), 59, (1980)
- 58) ANDER P. et al.: Svensk Papperstidn., 80(14), 454, (1977)
- 59) ERIKSSON, K. E., M. C. KOLAR and K. KRINGSTAD : Svensk Papperstidn., 82(4), 95, (1979)
- 60) KINAB N. et al: Water Research., 15, 17, (1981)
- 61) STOCKMAN, L., L. STRÖMBERG and F. SOUSA : Cellulose. Chem. Technol., 14, 517, (1980)
- 62) KRINGSTAD K. et al : Environ. Sci. Technol., 15, 562, (1981)
- 63) HOLMBOM B. R. et al : Tappi., 64(3), 172, (1981)
- 64) NAZAR M. A. and W. H. RAPSON : Pulp Pap. Can., 81(8), T 191, (1980)
- 65) 鮫島一彦, 住本昌之, 近藤民雄: 木材誌, 21, 188, (1975)
- 66) 目黒貞利ほか:紙パ技誌, 30, 444, (1976)
- 67) MCKELVEY R. D. and H. S. DUGAL : Tappi., 58, 130, (1975)
- 68) MCDONALD K. L. : ibid., 63, 79, (1980)
- 69) TATSUMI K. and N. TERASHIMA: Mokuzai Gakkaishi., 27, 210, (1981)
- 70) 西脇 徹ほか:日本化学会誌, 11, 2225, (1972)
- 71) HUSTER K. and F. KORTE : Chemosphere., 1, 7, (1974)

- 100 -

- 72) MUNAKATA K. and M. KUWAHARA: Residue Reviews, Springer Verlager Verlag, New York Inc. 25, 13, (1969)
- ROSEN J.: Organic Compounds in Aquatic Environments, Chap. 18, Faust Hunter, Marcel Dekker Inc., 421~438, (1971)
- 74) HARDELL H-L. ana F. de Sousa : Svenrk Papperstidn., 80(4), 110, (1977)
- 75) HARDELL H-L. and F. de Sousa : ibid., 80(7), 201, (1977)
- 76) ANDER P. et al.: icid., 80(14), 454, (1977)
- 77) COLLINS, J. W., A. A. WEBB and L. A. BOGGS : Tappi., 54(1), 105, (1971)
- 78) 鮫島一彦:高知大学農学部紀要, No. 29, 11, (1975)
- 79) VAN BUREN J. B. and C. W. DENCE : Tappi., 53(12), 2246, (1970)
- 80) PFISTER K. and E. SJOSTRÖM : Svensk Papperstidn., 81(6), 195, (1978)
- 81) BROWNLEE B. and W. M. J. STRACHEN : J. Fish. Res. Board Can., 34, 830, (1977)
- 82) Fox M. E.: ibid., 34, 798, (1977)
- 82) WARTIOVAARA I. and H. MAKKOREN : Pap Puu., 57(4a), 232, (1975)
- 84) 山岡到保, 谷本照己:中国工誌報告, 3, 41, (1978)
- 85) DAS B. S. et al.: J. Fish Res. Boad Can., 26(11), 3055, (1969)
- 86) Rogers J. H.: Pulp Paper Mag. Can., 74(9), 303, (1973)
- 87) LEACH J. M. and A. N. THAKORE : J. Fish Res. Boad Can., 32(8), 1249, (1975)
- 88) LINDSTRÖM K. and J. NORDIN : J. Chromatog., 128, 13, (1976)
- 89) ROGERS I. H.: Pulp Pap. Mag. Can., 74(9), 111, (1973)
- 90) DYRSSEN D.: Prog. Wat. Tech., 10(5/6), 893, (1978)
- 91) OTA, M., W. B. DURST and C. W. DENCE : Tappi., 56(6), 139, (1973)
- 92) 金沢健治, 細谷修二, 中野準三: 紙パ技誌, 31(7), 399, (1977)
- 93) BOUVENG H. O. and P. SOLVON : Svensk Papperstidn., 79(7), 224, (1976)
- 94) 中島浩二, 大久保正道, 尾上史郎: 紙パ技誌, 18(6), 228, (1962)
- 95) DENCE C. W. and K. V. SARKANEN : Tappi., 43(1), 87, (1960)
- 96) 島田謹爾:紙パ技協誌, 31(2), 97, (1977)
- 97) 米沢保正ほか:林試研報, 253, 58, (1973)
- 98) 紙パ技術協会編: クラフトパルプ非木材パルプ, p. 38, (1951)
- 99) CALVERT J.: J. Chem. Soc., 11, 103, (1856)
- 100) 厚生省環境衛生部水道環境部編:上水試験方法, p. 464, (1978)
- 101) BODZEK, M. L., O. KOMINEK and E. KOWALSKA : Cell. Chem. Tech., 14(1), 78, (1980)
- 102) TRIVEDI, M. K., D. P. FUNG and K. C. SHEN: Tappi., 61(11), 119, (1978)
- 103) WILEY A. J. et al.: Tappi Environ. Conf., 63 (1978)
- 104) SHIMADA K.: Mokuzai Gakkaishi., 26(8), 543, (1980)
- 105) 船久保英一: 有機化合物確認法, 養賢堂, p. 95, (1966)
- 106) 日本食品衛生協会編:食品衛生研究, 22(3), 1, (1973)
- 107) RAIFORD L. C. and J. G. LICHTY: Chem. Ber., 52, 4576, (1930)
- 108) McLAFFERTY F. W.: Analytical Chemistry., 34(1), 16, (1962)
- 109) 日本化学会編:実験化学講座,17卷(上),丸善p.553,(1967)
- 110) GIERER J. and L. SUNDHOLM : Svensk Papperstidn., 74(11), 354, (1971)
- 111) ROGERS I. H. and L. H. KEITH : Identification & Analysis of Organic Pollutants in Water., Ann Arbor Science. Chap. 33, p. 625, (1976)
- 112) DENCE C. W. et al.: Tappi., 48(3), 155, (1965)
- 113) HUNTER W. H. and A. A. LEVINE : Am. Soc., 48, 1608, (1926)

-102 -

- 114) WEBSTER H.: J. Chem. Soc., 48, 205, (1884)
- 115) 日本化学会編:実験化学講座, 17巻(下), 丸善 p. 119 (1967)
- 116) Corson B. B. et al. : Organic Syntheses, 1, 336 (1964)
- 117) 今村博之ほか:木材利用の化学,共立出版 p. 383, (1973)
- 118) SARKANEN K. V. and C. H. LUDWIG : Lignin, Wiley-Interscience (1971)
- 119) FIESER L. F. and M. FIESER : Text of Organic Chemistry., Maruzen. p. 440, (1962)
- 120) BENNET D. J. et al.: Tappi., 54, 2019, (1971)
- 121) SHIMADA K.: Mokuzai Gakkaishi, 23(5), 243, (1977)
- 122) BJÖRKMAN A.: Svensk Papperstidn., 59, 477, (1956)
- 123) 中野準三ほか:紙パ技誌, 20, 369, (1966)
- 124) ISHIHARA, T. M. MIYAZAKI : Mokuzai Gakkaishi, 18, 415, (1972)
- 125) 鮫島一彦, 近藤民雄: 木材誌, 16, 347, (1970), 18, 191, (1974)
- 126) GOLDSHMID O.: Anal. Chem.. 26, 1421, (1954)
- 127) 有機微量分析研究懇談会編: 有機微量定量分析, 南江堂, p. 450, (1969)
- 128) 大田茂輝:分析化学, 18, p. 1257, (1969)
- 129) 太田茂輝:分析化学, 17, p. 1322, (1954)
- 130) GIERER J.: Acta. chem. Scand., 8, 1319, (1954)
- 131) HARTLEY R. D.: J. Chromatog., 54, 335, (1971)
- 132) BRADDON S. A. and C. W. DENCE : Tappi., 51, 249, (1968)
- 133) 高分子学会編:高分子実験学講座8,高分子材料試験法Ⅱ,共立出版,p. 174,(1958)
- 134) BUREN J. B. and C. W. DENCE : Tappi., 50, 553, (1967)
- 135) 中野準三編:リグニンの化学,ユニ広報出版, p. 98, (1979)
- 136) Voss, R. H., J. T. WEARING and A. WONG : Pulp Pap. Can., 82(2), T 65, (1981)
- 137) Voss, R. H., J. T. WEARING and A. WONG: Tappi., 64(3), 167, (1981)
- 138) NAZAR M. A. and W. H. RAPSON : Pulp Pap. Can., 81(8), p. 191, (1980)
- 139) NAZAR N. A. et al.: J. Mutation Res., 89, 45, (1981)
- 140) DONNINI G. P.: Pulp Pap. Can., 84(3), 74, (1983)
- 141) SARKANEN K. V.: Wood Chemistry (IUPAC)., p. 219, (1962)
- 142) DENCE C. W. et al : Tappi., 48, 148, (1965)
- 143) SARKANEN K. V. and R. S. STRAUSS : Tappi., 44(7), 459, (1961)
- 144) GESS J. M. and C. W. DENCE : Tappi., 54(7), 1114, (1971)
- 145) 佐藤孝一郎, 小林晃夫, 三川 礼: 紙パ技誌, 17, 431, (1963)
- 146) Ота et al: Таррі., 55(6), 139, (1973)
- 147) LINDSTRÖM K. and J. NORDIN : J. Chromatog., 128, 13, (1976)
- 148) KACHI, S., N. YONESE and Y. YONEDA : Tappi Environ Conf., 41 (1979)
- 149) HARRIS, E. H., E. C. SHERRARD and R. H. MITCHELL : J. Am. Chem. Soc., 56, 889, (1934)
- 150) SHIMADA K.: 1983-ISWPC., 4, 103, (1983)
- 151) 有機微量分析研究懇談会編: 有機微量定量分析, 南江堂(1969)
- 152) 浦野紘平,和田 洋:水処理技術, 22(7), 567, (1981)
- 153) 梶野勝司, 芦谷和芳: 用水と廃水, 23(8), 931, (1981)
- 154) LINDSTRÖM, K., J. NORDIN and F. ÖSTERBERG : Advances in the Identification and Analysis of Organic Pollutants in Water, Ann Arbor Science., (1981)
- 155) 丹保憲仁ほか:用水と廃水, 23(8), 3, (1981)
- 156) CUMMING R. B.: Water Chlorination, Ann Arbor Science. 1, 195, (1978)
- 157) 住谷戸安好,安藤正典,中室克彦:変異原と毒性,7,65,(1979)

- 158) 浦野紘平,和田 洋:水処理技術, 22(9), 757, (1981)
- 159) 紙パ技術協会編:パルプ処理 漂白, p. 124, (1968)
- 160) 田部井宏一ほか:紙パ技誌, 34(9), 621, (1980)
- 161) 河内進策,近藤民雄:紙パ技誌, 21, 487, (1967)
- 162) GIERTZ H. W. : Tappi., 34, 209, (1951)
- 163) 兼重護他:紙パ技誌, 16, 521, (1962)
- 164) DURRKIN P. R.: 1978 Tappi Conference., p. 175, (1978)
- 165) ANDER P. et al: Svensk Papperstidn., 80(14), 454, (1977)
- 166) ERIKSSON, K. E., M. C. KOIAR and K. KRINGSTAD: 82(4), 95, (1979)
- 167) MELEAY, D. J., C. C. WALDEN and J. R. MUNRO : Water Research., 13, 249, (1979)
- 168) BJORSETH, A., G. CARLBERY and M. MOLLER : Scince of Total Environ., 11, 197, (1979)
- 169) SAMESHIMA, K., B. SIMSON and C. W. DENCE : Svenska Papperstidn., 82(4), 162, (1979)
- 170) ROGERS I. et al : Pulp Pap. Can., 80(9), 94, (1979)
- 171) STENBY D. G. and J. N. HARKIN: PB Rep(USA) PB 282556., (1977)
- 172) KACHI, S., N. YONESE and Y. YONEDA : Tappi Environ Conf., p. 41, (1979)
- 173) LEACH, J. M., A. N. THAKORE : J. Fish. Res. Board Can., 30, 479, (1973)
- 174) LEACH J. M. and A. N. THAKORE : CPAR Rep., No. 11, 4, (1974)
- 175) WALDEN C. C.: Water Res., 10(8), 639, (1976)
- 176) ZANELLA E. F. and S. A. BERBEN: Tappi Enviorn. Conf., 133, (1979)
- 177) SCHMALTZ J. F.: Pulp. Pap. Cap., 80(7), 224, (1979)
- 178) 中島文夫:水の生物学的試験法,績文堂, p. 21, (1972)
- 179) 山根靖弘,高島英伍,内山 充:環境汚染物質と毒性,化学の領域増刊,129号, p. 3, (1980)
- 180) Boyle, V. J., C. A. Lardner and W. E. Frankle : Tappi., 63(12), 59, (1980)
- 181) ANDER P. et al: Svensk Papperstidn., 80(14), 454, (1977)
- 182) ERIKSSON, K. E., M. C. KOLAR and K. KRINGSTAD: ibid. 82(4), 95, (1979)
- 183) NAZAR M. A. and W. H. RAPSON : Pulp Pap. Can., 81(8), 191, (1980)
- 184) DUGAN P. R.: 水質汚染の化学生態学,化学同人, p. 112, p. 125 (1973)
- 185) LAWSON L. R. and C. N. STILL : Tappi.. 40, 56A (1957)
- 186) 藤田稔夫:化学と工業,25(8),520,(1971)
- 187) 大木幸介:化学の領域, 25(12), 1146, (1970)
- 188) OKEY R. W. and R. H. BOGAN : J. Water Pollut. Control Fed., 37, 692, (1965)
- 189) DAZAI, M., J. ITO and M. OGAWA: Fermentation Research Inst. Rep., 16, 31, (1967)
- 190) 高原義昌編著:廃水の生物処理,地球社, p. 8, (1980)
- 191) SHIMADA K.: Mokuzai Gakkaishi, 27(6), 470, (1981)
- 192) 須藤隆一監訳:活性汚泥の細菌学,産業用水調査会, p. 23, (1973)
- 193) 日本化学会編:化学便覧基礎編II, p. 1490, (1975)
- 194) BORCHARDT L. G. and C. V. PIPER : Tappi., 53(2), 257, (1970)
- 195) LUNDQUIST K.: Sevnsk Papperstidn., 76(18), 704, (1973)
- 196) MELEARY, D. J., C. C. WALDEN and J. R. MUNRO: Water Research., 13, 151, (1979)
- 197) HARDELL H. and F. de Sousa : Svensk Papperstidn., 80(4), 110, (1977)
- 198) 善本和孝:木材誌, 18(2), 49, (1972)
- 199) 鮫島一彦, 住本昌之, 近藤民雄: 木材誌, 21(3), 188, (1975)
- 200) 目黒貞利ほか:紙パ技誌, 30, 444, (1976)
- 201) MCKELVEY R. D. and H. S. DUGAL : Tappi., 58, 130, (1975)
- 202) McDonald K. L.: ibid., 63, 79, (1980)

- 104 -

- 203) 辰巳憲司,寺島典二:木材誌, 27(3), 210, (1981)
- 204) KRINGSTAD K. P.: Tappi., 52, 1070, (1969)
- 205) LIN S. Y. and K. P. KRINGSTAD : ibid., 53, 1675, (1970)
- 206) GIERER J. and S. Y. LIN: Svensk Papperstidn., 75, 233, (1972)
- 207) BRUNOW G. and B. ERIKSSON: Acta Chem. Scand., 25(7), 2779, (1971)
- 208) KLEINERT T. N.: Das Papier., 24, 563, (1970)
- 209) MUNAKATA K. and M. KUWAHARA: Residue Reviews, Springer Verlag, New York, Inc. 25, p. 13, (1969)
- 210) ROSEN J.: Organic Compounds in Aquatic Environment, Faust Hunter, Marcell Dekker Inc., 18, p. 425, (1971)
- 211) 西脇 徹ほか:日化誌, 11, 2225, (1972)
- 212) HUSTER K. and F. KORTE : Chemosphere., 1, 7, (1974)
- 213) SHIMADA K.: Mokuzai Gakkaishi., 28(6), 376, (1982)
- 214) ADLER E. and S. HERNSTAM : Acta Chem. Scand., 9(2), 319, (1955)
- 215) 山下市二はか:農化誌, 48(2), 151, (1974)
- 216) OTA et al.: Tappi., 56(6), 139, (1973)
- 217) LEARY G. J.: ibid., 50, 17, (1967)
- 218) LEARY G. J.: ibid., 51, 275, (1968)
- 219) KRINGSTAD K. P. and S. Y. LIN: ibid., 53, 2296, (1970)

Chemical and biological characteristics of Chlorinated Organic Compounds in spent kraft pulp bleaching Liquors

Kinji Shimada⁽¹⁾

Summary

To investigate the chemical constituents of kraft bleach effluents prepared in the 1. laboratory from beech wood, the organic compounds in the effluents were separated into high (H) and low (L) molecular weight fractions by means of ultrafiltration, adsorbed chromatography, and liquid-liquid extraction. The following chlorinated aromatic compounds from L and the oxidative degradation products of H fractions were isolated and identified by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and chemical analyses: 2,4,6-trichlorophenol, mono-and dichlorobenzoic acids; di-and trichloroguaiacols; 3,5-dichloro-4-hydroxybenzoic acid; 1, 2-or 1, 6-dichloro-3, 5-dimethoxy-4-hydroxybenzene; trichloro-3, 5-dimethoxy-4-hydroxybenzene; 5-chlorovanllic acid; dichlorosyringaldehyde; dichloroacetosyringone; dichlorosyringic acid; 1-dichloro-3, 5-dimethoxv-4-hydroxyphenyl)-2-propanone; dichlorohomosyringic acid; 1-(dichloro-3, 5-dimethoxy-4-hydroxyphenyl)-1-ethanol; dichloro-3, 5-dimethoxy-4-hydroxyglyoxylic acid, and dichloro-3, 5-dimethoxy-4-hydroxymandelic acid. In the case of L fraction, about 70% of the organic compounds identified consisted of chlorinated compounds, which yielded 37 mg based on oven-dried unbleached pulp (1 kg). The main compounds found were trichloroguaiacol; trichloro-3, 5-dimethoxy-4-hydroxybenzene; dichloroacetosyringone; dichlorosyringic acid; and dichloro-3, 5-dimethoxy-4-hydroxy-mandelic acid.

2. To clarify the effects of the chlorination condition on the formation of chlorinated organic compounds in bleaching spent liquors, beech, red-pine kraft pulps and some model compounds were chlorinated under various conditions such as Cl_{g} -dosage, pH, temperature and lignin content. It was found that Cl_{g} -dosage and lignin contents in pulps have a potent influence on the formation of total organic chlorine (TOCl) and chlorinated phenols (PhCl) during chlorination. The amount of TOCl in spent chlorination liquors increased with increasing Cl_{g} -dosage, whereas the largest amount of PhCl was formed at a Cl_{g} -dosage of 120–150% of demand. At a given Cl_{g} -dosage, the formation of TOCl and PhCl increased with increasing temperature and lowering pH. The amount of chloroform produced as volatile compounds and total organic carbon (TOC) in the spent chlorination liquors were found to be parallel to TOCl. The Esterification reaction was also observed during chlorination. The effects of the chlorination condition on the ester formation were similar to those on TOCl and PhCl formation.

3. The toxicity of the organic matter fractionated from beech kraft-bleach effluents was bioassayed by using an activated sludge. The toxicants were included in the spent liguors of the chlorination (C) and caustic-extraction (E) stages, whereas the liquor from the chlorine-dioxide stage was almost free of toxicants. The ethyl-ether soluble fraction,

Received October 14, 1985

⁽¹⁾ Forest Products Chemistry Division

林業試験場研究報告 第340号

which accounted for a substantial portion of the toxicity of the kraft-bleach effluents, was more toxic in the acidic region of pH 4-6 than in the region of pH 7-9. The chlorinated low molecular-weight compounds present in the liquor were primarily responsible for the toxicity acting against the activated sludge and were well adsorbed by macroleticular resin (Amberite XAD-4). Some of the chlorinated low molecular weight compounds and their related compounds were synthesized and bioassayed for their toxicity under different pH conditions. The results showed that the toxicity intensity was stronger in the acid region of pH and that the organically-bound chlorine and phenolic-hydroxyl group of these compounds seemed to play an important role in their toxicity. The high molecular-weight fraction in the spent liquors showed no toxicity, but became toxic when it was decomposed to low molecular-weight compounds by alkaline cupric-oxide oxidation.

4. To resolve the problem of water pollution caused by the colored matter consisting of high molecular-weight compounds in kraft bleach effluents, photodegradation of PCOL (chlorinated oxilignin prepared from red-pine wood) and model compounds were studied. Decolorization of PCOL with UV (ultra-violet) light irradiation was significantly dependent on pH. Dechlorination, demethoxylation, and the formation of organic acids occurred with irradiation in the presence of oxygen resulting in the reduction of chemical oxygen demand (COD). In a nitrogen atmosphere, PCOL was slightly polymerized, and its solution changed to a dark color. Dechlorination and demethoxylation took place, whereas the reduction of COD and the formation of organic acids did not occur in a wide range of pH. By reduction and methylation, PCOL became resistant to photolysis indicating that the carbonyl and phenolic-hydroxyl groups played an important role in photodegradation.

In the chlorinated model-compounds, containing methoxyl groups, the cleavage of the C-Cl bonds in the presence of nitrogen promoted demethoxylation reaction. Chlorinated compounds like PCOL were decolorized easily, and they decomposed because of the high inductivity of the C-Cl bonds in comparison with the nonchlorinated bonds upon being subjected to oxidative UV-light irradiation.

-106 -