フライアッシュ及びハロワックス中のテトラ〜 ペンタクロロナフタレン異性体の同定

今川 隆, 山下 信義, 宮崎 章

工業技術院資源環境技術総合研究所

(〒305 つくば市小野川16-3)

[平成 5 年 1 月 26 日受理]

Isomer Specific Analysis of Tetra- and Pentachloronaphthalene in Fly Ash and Halowax

Takashi IMAGAWA, Nobuyoshi YAMASHITA and Akira MIYAZAKI

National Institute for Resources and Environment

(16-3 Onogawa, Tsukuba 305)

[Received January, 26, 1993]

Summary

All isomers of tetra- and pentachloronaphthalenes were identified on selected ion monitoring chromatogram. For tetrachloronaphthalenes (TeCNs), sixteen isomers were synthesized individually and the other isomers were obtained as several groups of definite isomers. For pentachloronaphthalenes (PeCNs), byproducts in TeCN synthesis were used for identification. Specific isomers were synthesized from commercial reagents by simple methods. The isomer compositions of TeCN and PeCN in fly ash sample from a municipal waste incinerator were determined by gas chromatography/mass spectrometry using capillary columns as follows; OV-1701, OV-225B and SB-Smectic. The isomers which have two chlorine atoms on peri-positions (1,8- or 4,5-) are less abundant than the other isomers except for 1,3,5,7-TeCN in most cases. 1,2,3,6,7-PeCN isomer, which is related to strongly bioaccumulating 1,2,3,5,6,7-hexachloronaphthalene, was the most abundant among pentachloronaphthalenes in this sample. The isomer composition was completely different from that in Halowax 1014, in which dominant isomers have chlorine atoms on 1- and 4- position.

Key words: polychlorinated naphthalene, isomer specific analysis, municipal waste incineration, tetrachloronaphthalenes, pentachloronaphthalenes

1 はじめに

廃棄物焼却により様々な芳香族塩素化合物が生成することが知られており、ポリ塩素化ナフタレン(PCNs)もそのひとつである。PCNsは理論上、四塩素化物で22種類、五塩素化物で14種類、六塩素化物で10種類などと多数の異性体からなる化合物群であり、Wiedmannら¹⁾

は都市ゴミ焼却フライアッシュ中から四、五、六塩素化物についてそれぞれ17, 12, 4種類ずつの異性体を検出している。PCNsは、化審法の第1種特定化学物質に指定され、一部の異性体が強い蓄積性を示し、ダイオキシン類と同様な生体影響が懸念されている²⁾。各異性体の環境影響などを評価する上で、個別異性体の分離・同定は不可欠である。しかしながら、PCNs個別異性体の同

定は現在まで十分に行われていない。この原因の一つには、PCNsの個別の異性体の標準物質が乏しく、一部を同定した情報すら少ないことにある。

最近になって、Nikiforovら³⁾はペンタ及びヘキサクロロナフタレンの合成について報告しているが、それらのGCでの保持時間などは明らかにしていない。また、一般の研究所でPCN異性体の分析を行うためには、特定のPCN異性体溶液の簡便な調製方法が必要である。このため、著者らは、市販の試薬をもとにPCN異性体の同定が行えるような方法について研究し、既にジ及びトリクロロナフタレンの異性体の判別方法を明らかにしている⁴⁾⁵⁾。本研究ではテトラ及びペンタクロロナフタレンについて、特定異性体溶液の調製方法を明らかにし、実試料中の全異性体を同定した結果について報告する。

なお、ここで用いた異性体合成法では、微量の合成を目的とし、研究者への危険は少ないが、念のため、安全装置及び有害物質処理装置を完備した専用実験棟で実験室内外及び研究者への汚染がないよう配慮して研究を行った。

2 実験方法

2.1 試料の調製

廃棄物焼却により生成したPCNsの試料としては都市ゴミ焼却フライアッシュ（EP灰）数種類から最もPCNs濃度の高いものを選んだ。フライアッシュは塩酸処理後ベンゼンでソックスレー抽出した。精製は、硫酸処理、銅処理、シリカゲルカラム、アルミナカラムの順に行ったが、この試料についてはアルミナカラムのみのクリアップでも妨害ピークなしに同様なクロマトグラムが得られることが確認できた。このため、以下の実験においてはアルミナカラム精製液を用いた。なお、このフライアッシュ中のテトラクロロナフタレン濃度は、テトラクロジベンゾジオキシンの検量線で代用して測定したところ、240ng/g相当であり、トリ、ペンタ及びヘキサクロロナフタレンも同レベルであった。

PCNs製剤の試料としては、Foxboro社（米国）のハロワックス1014（以下HW1014）Lot.No.DC38Aを用いた。機器分析時用に、n-ヘキサン溶液（62mg/l）を調製し、必要に応じて希釈して用いた。

2.2 同定方法

PCNsの測定は、日立M-80B型GC/MS（ソルベントレス注入）を用い、分解能600程度、EIモードで選択イオン検出（SIM; Selected Ion Monitoring）により行い、同定はこのSIMクロマトグラムを用いて行った。測定質量数は

テトラクロロナフタレン（以下TeCNs）：264,266

ペンタクロロナフタレン（以下PeCNs）：300,302

（分子イオン）を用いた。

塩素の安定同位体によるピーク強度比理論値は、

TeCNs 264/266=0.78,

PeCNs 300/302=1.56 である。

この条件を±10%以内で満たすピークで合成したPCN中の成分またはPCNs製剤であるハロワックスと保持時間が一致するものをPCNsであると同定した。同定を確実にするために、複数の異性体が重なっているピークを分離できるよう、以下にあげた液相の異なる3種の化学結合型フューズドシリカキャピラリーカラムを用いた。OV-1701（内径0.25mm、長さ25m、膜厚0.3μm、GLサイエンス）

OV-225B（内径0.25mm、長さ25m、膜厚0.25μm、Quadrex）

SB-Smectic（内径0.20mm、長さ25m、膜厚0.15μm、Lee Scientific）

さらに、試料中に出現したピークがPCNsであることの補強証拠として、同じ質量分析計で分解能を6000まで上げて、選択イオン検出を行ない、低分解能モードの場合と比較した。検出を行う質量ピークの位置合わせは、HW1014ヘキササン溶液を標準試料導入装置から質量分析計に導入して行った。TeCNsおよびPeCNsの測定に用いた分子イオンの精密質量は、次の通りである。

TeCNs: 263.91, 265.90

PeCNs: 299.86, 301.86

2.3 テトラクロロナフタレンの合成

TeCNsの各異性体別の合成方法を以下に分類して示す。異性体の構造式は、中野らの報告⁶⁾等を参照されたい。

2.3.1 市販の四置換ナフタレンからの合成

4つの置換基を持つナフタレンで、その置換基がスルホン酸基、水酸基、ニトロ基、ジアゾ基またはキノンであるものは五塩化リンと加熱することにより、置換基を塩素に変えることができる。そこで、試薬として入手できる四置換ナフタレン少量（数mg～数十mg）を、パイレックス試験管中で過剰の五塩化リンとともにガスバーナーで加熱し、生成物をn-ヘキサン抽出してTeCNs異性体を得ることにした。以下にその原料を列挙する。

①1,2,3,4-TeCN

2,3-ジクロロ-1,4-ナフトキノ（東京化成EP）をエタノール中で水素化ホウ素ナトリウムにより還元して得られる、2,3-ジクロロ-1,4-ナフタレンジオール。

②1,2,3,6-TeCN

1-ニトロソ-2-ナフトール-3,6-ジスルホン酸ナトリウム（ニトロソR塩、東京化成GR）を硝酸により酸化して得られる1-ニトロ-2-ナフトール-3,6-ジスルホン酸ナ

トリウム。

③1,2,4,6-TeCN

エリオクロムブラック T (1- [(1-ヒドロキシ-2-ナフタレン)アゾ] -6-ニトロ-2-ナフトール-4-スルホン酸ナトリウム) (東京化成 GR)

④1,2,4,7-TeCN

フラビアン酸ナトリウム (2,4- ジニトロ-1-ナフトール-7-スルホン酸ナトリウム塩 (東京化成 EP))

⑤1,2,4,8-TeCN

2,4-ジニトロ-1,8-ナフタレンジオール (同仁化学)

⑥1,2,6,8-TeCN

オレンジ G (1-フェニルアゾ-2-ナフトール-6,8-ジスルホン酸ナトリウム, 東京化成 EP)

⑦1,3,6,8-TeCN

クロモトロープ酸 (1,8-ジヒドロキシナフタレン-3,6-ジスルホン酸二ナトリウム, 2 水和物, 同仁化学)

⑧1,4,5,8-TeCN

5,8-ジヒドロキシ-1,4-ナフトキノン (Aldrich)

⑨2,3,6,7-TeCN

3,6-ジヒドロキシ-2,7-ナフタレンジスルホン酸二ナトリウム (Aldrich)

2. 3. 2 市販試薬の誘導体化による四置換体を経て合成

市販の試薬, または合成できる物質をさらにニトロ化または酸化により特定の位置に置換基を誘導した後, 2. 3. 1 と同様に TeCN に転換できる物は次の 3 種類である。それぞれ中間原料を示す。原料の合成方法は文献^{(7)~(9)}に従った。

⑩1,2,5,6-TeCN

2,6-ナフタレンジスルホン酸二ナトリウム (和光純薬) を五塩化リンと加熱して 2,6-ジクロロナフタレンとし再結晶し, 発煙硝酸 (関東化学, $d=1.50$) で処理して得られる 2,6-ジクロロ-1,5-ジニトロナフタレン。

⑪1,2,7,8-TeCN

2,7-ナフタレンジスルホン酸二ナトリウム (和光純薬) から同様に得られる, 2,7-ジクロロ-1,8-ジニトロナフタレン。

⑫1,2,5,8-TeCN

1,2-ジクロロナフタレン (GLサイエンスより入手) を酢酸中で酸化クロム (VI) で処理し, シリカゲルカラムで副生成物から分離して得られる 5,6-ジクロロ-1,4-ナフトキノン。

⑬1,2,4,5-TeCN

2,4-ジニトロ-1-ナフトール (関東化学特級) を 90% 硫酸中でニトロ化し生じる, 2,4,5-トリクロロ-1-ナフトール。

⑭1,3,5,7-TeCN, ⑮1,3,6,7-TeCN

この両者の原料は 2,6-ナフタレンジスルホン酸をジニトロ化して得られるが, ジニトロ化が 3,8-位に起こる場合と 4,8-位に起こる場合とがあり生成物の分離が難しいため, 3,8-ジニトロ-2,6-ナフタレンジスルホン酸二ナトリウム, 4,8-ジニトロ-2,6-ナフタレンジスルホン酸二ナトリウムの混合物として得られる。

2. 3. 3 文献に従った合成

以下の 3 種は文献^{(10), (11)}に従ってポリ塩素化テトラリンを経て合成した。⑩⑪は 1-クロロナフタレン (東京化成 GR), ⑬は 1,5-ナフタレンジスルホン酸二ナトリウムを出発物質として合成した。

⑯1,3,5,8-TeCN, ⑰1,4,6,7-TeCN, ⑱1,2,3,5-TeCN

以上, ここまでで合成できる TeCNs 異性体は 18 種類で, そのうち 2 種類は混合物となっている。従って, あと 5 種類の異性体について, 同定用試料を何らかの方法で得る必要がある。

2. 4 テトラクロロナフタレンの合成時に副生するペンタクロロナフタレン

2. 4. 1 ペンタクロロナフタレンの同定

四置換ナフタレンの置換基を五塩化リンにより塩素置換してテトラクロロナフタレンを合成する場合, 4 カ所の置換基以外に水素も一部置換されてペンタクロロナフタレン (PeCNs) やヘキサクロロナフタレン (HxCNs) が生成する。このような PeCNs の異性体の種類は, 不純物がなければ 4 種類以内であり, 元の置換基の対象性によっては, 生成する PeCN 異性体の可能性が 1 種類または 2 種類に限定される。複数の四置換体から同一の PeCN が生成している場合も, 置換基位置の可能性が限定され, 同定できる。

2. 4. 2 ペンタクロロナフタレンの分取

前項で述べた PeCNs のうち, 以下の異性体はアルミナまたはフロリジルカラムクロマトグラフィーによって混在する PCNs から分取し, 紫外線により脱塩素させ TeCNs を生成させる原料に用いることにした。一部は主生成物である TeCN との分離がどうしても不十分になったが, その TeCN 以外の TeCN の生成確認が目的であるので, 目的外の TeCNs の生成原因となる PeCN 及び HxCN などの副生成物から分離することに重点をおいた。

(a) 1,2,3,6,7-PeCN

2,3,6,7-置換体からの生成物 (PeCN は 1 種類しか生成しない) から分取した。

(b) 1,2,3,4,6-PeCN

1,2,4,7-置換体からも, 1,2,3,4-置換体から副生する PeCN の片方と同じものが副生し, これは

1,2,3,4,6-PeCNと同定される。濃度的に高い方の1,2,4,7-置換体の反応液から分取した。

(c) 1,2,3,4,5-PeCN

1,2,3,4-置換体から副生した(b)でない方のPeCNは1,2,3,4,5-PeCNでしかあり得ないため、これをアルミナカラムにより分取した。

(d) 1,2,4,5,7-PeCNと(e) 1,2,3,6,8-PeCN

1,3,6,8-置換体から副生したPeCNのうち片方は、1,2,4,7-置換体からも生成し、これは1,2,4,5,7-PeCNと同定された。他方は1,2,3,6,8-PeCNということになる。アルミナ及びフロリジルカラムクロマトグラフィーを組み合わせてそれぞれを分取した。

2. 4. 3 ペンタクロロナフタレンの脱塩素により生成する可能性のあるテトラクロロナフタレン

前項で分取したPeCNの脱塩素により生成する可能性のあるTeCNsはそれぞれの場合以下になる。

(a) 1,2,3,6,7-PeCNから

1,2,6,7-, 1,3,6,7-, 2,3,6,7-, 1,2,3,6-, 1,2,3,7-

(b) 1,2,3,4,6-PeCNから

1,2,3,6-, 1,2,3,7-, 1,2,4,6-, 1,2,4,7-, 1,2,3,4-

(c) 1,2,3,4,5-PeCNから

1,2,3,5-, 1,2,3,8-, 1,2,4,5-, 1,2,4,8-, 1,2,3,4-

(d) 1,2,4,5,7-PeCNから

1,2,4,5-, 1,2,4,7-, 1,2,5,7-, 1,3,5,8-, 1,3,6,8-

(e) 1,2,3,6,8-PeCNから

1,2,3,6-, 1,2,3,8-, 1,2,6,8-, 1,3,6,7-, 1,3,6,8-

下線を引いた5種類のTeCNsは、2. 3で単独に合成

できていないため、(a)～(e)はこれらの同定に用いた。

脱塩素のための紫外線分解は、10W 殺菌灯をPCN n-ヘキサン溶液に5～10分照射することにより行った

2. 4. 4 その他の同定用試料

以上で述べた方法でも、塩素結合位置が明らかでないピークが残った場合、対象性の良い2置換ナフタレン(1,5-, 2,7-など)を出発物質として生じるPCNs混合物中に保持時間が同じピークがあれば、塩素置換位置を限定する根拠とした。

3 結果と考察

3. 1 テトラクロロナフタレンの同定

Fig. 1にOV-1701カラムによるフライアッシュ中のTeCNsの異性体のマスフラグメントグラムを示す。2. 3の①～⑬, ⑯～⑲で合成したものは、該当ピークに同定結果を記入してある。この段階で不明のピーク5本については、T1～T5の番号をふった。未同定異性体は6種類残っているの、1種類はいずれかのピークに重複していることになる。()内に示す同定結果は次のような手順で求めた。

1) 2. 3の⑭⑮の混合物(1,3,5,7-及び1,3,6,7-TeCN)はT1,T3に一致し、その片方のT3は、1,2,3,6,8-, 1,2,3,6,7-PeCNの脱塩素生成物(2. 4の(a), (e)参照)両方に相当量含まれ、これは1,3,6,7-TeCNであることが分かった。従ってT1は1,3,5,7-TeCNとなる。

2) 2,7-ナフタレンジオールを五塩化リンと加熱して生

Fig. 1 SIM chromatogram of tetrachloronaphthalene isomers in fly ash on OV-1701 column
(): estimated composition

成する TeCN ピークは 1,2,7,8-, 1,2,4,7- が主であったが, 1,2,4,5-TeCN と同じ保持時間にも明らかなピークが現れ, 1,2,4,5-TeCN に 2,7- または 3,6- 位に塩素を持つ成分が重なっていることが分かった。次に 1,2,3,4,6-PeCN の脱塩素生成物 (2. 4 の (b) 参照) にも, 1,2,4,5- と同じ保持時間を持つ成分があり, これは 1,2,3,7-TeCN 以外にあり得ない。従って 1,2,4,5-TeCN には 1,2,3,7-TeCN が重なっていると判断した。

これで未知ピーク 3 本は未同定成分 3 種それぞれに 1 つずつ対応することになる。

- 3) フライアッシュ中の TeCNs で最も大きいピーク T4 は 1,2,3,6,7-TeCN の脱塩素により顕著に生成している。従って T4 は 2. 4 の (a) で唯一まだ同定されていない 1,2,6,7-TeCN であることが分かる。
- 4) T5 は 1,2,3,4,5-PeCN の脱塩素生成物 (2. 4 の (c) 参照) 中に同じ保持時間を持つ成分があり, 可能性のある成分は 1,2,3,8-TeCN のみである。
- 5) 最後に T2 は分離が微妙で, カラムの条件 (昇温速度, 汚れなど) によっては 1,2,4,6-/1,2,4,7- との位置関係が変わったため, 同定が最も困難であったが, 1,2,4,5,7-PeCN から少量ながら生成が認められ, 1,2,5,7-TeCN と判断した。

以上で, 22 種類のテトラクロロナフタレン異性体全ての保持時間が OV-1701 カラムについて明らかになった。同様の方法で OV-225B 及び SB-Smectic カラムについても全異性体の溶出位置を求め, Fig. 2 と Fig. 3 に示す。OV-1701 では重複または分離不十分だったピークのうち, OV-225B では 1,2,3,5-, 1,3,6,8-, 1,2,3,4-,

1,2,3,6- などがかかなり明瞭に分離できた。SB-Smectic では, 1,2,4,6-, 1,2,3,4-, 1,2,5,6- が単独ピークとして分離できた。1,2,3,7- と 1,2,5,7- は先の 2 本では単独に分離できていたピークと重複するようになり, この 3 本のカラムで逐次分析すれば全ての異性体ピーク面積比が計算できる。各成分の含有率はピーク面積に比例するものとして, このフライアッシュ中のテトラクロロナフタレンの異性体含有率を求め, Table 1 に示す。

3. 2 ペンタクロロナフタレンの同定

Fig. 4 に OV-1701 カラムによるフライアッシュ中の PeCNs のマスフラグメントグラムを示す。異性体は 14 種類存在するが, 全部で 13 のピークが PeCNs として認められた。2. 3 で分離できた 5 種類の PeCNs の他に, 置換基位置が明らかな成分に 1,2,4,5,8-PeCN (1,4,5,8-置換体から 1 成分のみ生成) がある。はじめに, 13 のピークのうちこれら 6 種類の PeCNs を同定した。未同定ピークに P1 から P7 まで番号をふり, これらを, 図の () 内に示す成分として, 以下のように同定した。

P1 はピークの形状から判断して, 2 種類以上の PeCNs 異性体から成ることが分かる。従って残りの 6 ピークは未同定 PeCNs のうち 6 種類のいずれか 1 つだけに対応していることになる。

- 1) P4 は, 1,2,5,6- 及び 1,2,6,8- 置換体から副生し, 置換基位置の限定から 1,2,4,5,6-PeCN である。
- 2) P2 は, 1,2,6,8- 及び 1,2,4,6- 置換体から副生し, 置換基位置の限定から 1,2,4,6,8-PeCN である。
- 3) P5 は, 1,2,4,8- 及び 1,2,5,8- 置換体から副生し, 1,2,4,5,8-PeCN は別のピークであることから,

Fig. 2 SIM chromatogram of tetrachloronaphthalene isomers in fly ash on OV-225B column

1,2,4,7,8-PeCN に限定される。

- 4) 1,2,4,7-置換体からの生成物のひとつはP1と重なった。1,2,4-位が置換されているもので不明成分は、1,2,4,6,7-のみであるからP1には1,2,4,6,7-PeCNが含まれていることが分かる。
- 5) P3も1,2,5,6-置換体から副生し、1) で同定した1,2,4,5,6-PeCNではないことから1,2,3,5,6-PeCNである。
- 6) 1,2,3,5-TeCNの合成時に副生したPeCNは、出発

物質が 1,5-ジクロロナフタレンであるため、1,5-または4,8-位にClを持つ。これらの化合物群は、1,2,3,5,6-, 1,2,4,5,6-, 1,2,3,4,5-などの他にP1とP6に現れた。未同定PeCNs 3成分のうち2成分は1,5-位に塩素を持つことから、P1 (1,2,4,6,7-でない方の成分) とP6はどちらかが1,2,3,5,7-PeCN, 他方が1,2,3,5,8-であり、P7は1,2,3,7,8-PeCNと同定される。

- 7) P1はOV-225Bカラムでは2本に別れ、一方は1,2,4,6,7-PeCNと同定できた。他方のピークは1,3,5,7-/1,3,6,7-置換体混合物から副生し、これは1,2,3,5,8-PeCNではあり得ないので、P1に重複している成分は1,2,3,5,7-PeCNである。唯一同定されていないP6は1,2,3,5,8-PeCN以外可能性がない。
- 以上でペンタクロロナフタレン14種全てが同定できた。

Fig. 5にOV-225Bカラム, Fig. 6にSB-Smecticカラムによるマスフラグメントグラムを示す。TeCNsの場合ほど異性体どうしの重複はなく、OV-1701, OV-225Bの2種類のカラムで分析すれば、全異性体の含有率が求められる。その結果をTable 2に示す。

3. 4 中分解能質量分析による確認

質量分析計の分解能を6000に調整してフライアッシュ試料中のPCNsをOV-1701カラムにより測定した結果、Fig. 1およびFig. 4と比較してピークパターンはほとんど変わらなかった。このことから、検出されたピークがC₁₀H₄Cl₄またはC₁₀H₃Cl₅であることが確認できた。また、どのカラムでも合成したPCNsの位置以外には、疑

Table 1 Isomer composition of tetrachloronaphthalenes in fly ash collected from a municipal waste incinerator

Isomer	Content*	Isomer	Content*
1,2,6,7-	20.8 %	1,2,5,6-	4.4 %
1,2,3,7-	8.4	1,4,6,7-	2.6
1,3,6,7-	6.6	1,2,3,8-	2.5
1,2,3,6-	5.2	1,2,4,8-	2.4
1,2,3,5-	5.2	1,2,7,8-	2.4
1,2,4,7-	5.2	1,2,6,8-	2.0
2,3,6,7-	5.1	1,3,5,7-	2.0
1,2,4,5-	5.0	1,3,5,8-	1.7
1,2,3,4-	4.9	1,2,5,8-	1.6
1,2,5,7-	4.9	1,3,6,8-	1.0
1,2,4,6-	4.7	1,4,5,8-	0.4

*The concentration of each isomer is assumed to be proportional to peak area on chromatogram

Fig. 3 SIM chromatogram of tetrachloronaphthalene isomers in fly ash on SB-Smectic column

Fig. 4 SIM chromatogram of pentachloronaphthalene isomers in fly ash on OV-1701 column
(): estimated composition

Fig. 5 SIM chromatogram of pentachloronaphthalene isomers in fly ash on OV-225B column

わしいピークは全く出現していないため、同じ化学式で構造の違う物質（例えばポリ塩素化アズレン）が妨害している可能性はほとんどないと考えられる。

3. 5 異性体分布の特徴

別の都市ゴミ焼却炉フライアッシュ 2 種類についても異性体パターンを測定したところ、Fig. 1~6 と類似したパターンであり、ここで観測されたパターンは、ダイオ

キシン類の場合同様、都市ゴミ焼却炉特有のものと考えられる。Table 1, 2 でその特徴についてみると、隣接する 2 つの α 位（1,8-または 4,5-位）に塩素が結合している異性体が少ない傾向がある。PeCNs では、4 カ所の β 位のうちに 3 個以上の Cl が結合している異性体が多く、1,2,3,6,7-, 1,2,4,6,7-, 1,2,3,5,6-, 1,2,3,5,7- の 4 異性体だけで PeCNs の 70% を占める。この中でも PeCNs の 25% を占める 1,2,3,6,7-PeCN は、強い蓄積性

Fig. 6 SIM chromatogram of pentachloronaphthalene isomers in fly ash on SB-Smectic column

Table 2 Isomer composition of pentachloronaphthalenes in fly ash collected from a municipal waste incinerator

Isomer	Content*	Isomer	Content*
1, 2, 3, 6, 7-	25.6 %	1, 2, 4, 5, 6-	2.8 %
1, 2, 4, 6, 7-	19.1	1, 2, 3, 4, 5-	2.7
1, 2, 3, 5, 6-	17.1	1, 2, 4, 7, 8-	2.1
1, 2, 3, 5, 7-	10.1	1, 2, 4, 6, 8-	2.0
1, 2, 3, 4, 6-	6.7	1, 2, 3, 6, 8-	1.6
1, 2, 4, 5, 7-	4.8	1, 2, 3, 5, 8-	1.5
1, 2, 3, 7, 8-	3.6	1, 2, 4, 5, 8-	0.3

*The concentration of each isomer is assumed to be proportional to peak area on chromatogram

が報告されている1,2,3,5,6,7-ヘキサクロロナフタレンと同様に2,3,6,7-位に全部塩素が結合していることが注目される。これらの異性体組成は、燃焼生成過程の特徴を反映していると思われるため、今後いろいろな焼却施設で生成するPCNsについてもその異性体組成を比較し解析する必要がある。

3. 6 HW1014中のPCN異性体

PCNs製剤は、PCNs分析の際、標準物質として使用される場合が多いため、異性体分布を明らかにしておく必要がある。Fig. 7, Fig. 8にHW1014中のTeCNs, PeCNsそれぞれのOV-1701によるマスフラグメントグラムを示す。異性体パターンは、フライアッシュ中のも

Table 3 Isomer composition of Halowax 1014

•Tetrachloronaphthalenes

Isomer	Content*	Isomer	Content*
1, 2, 5, 8-	36.8 %	1, 2, 4, 5-	1.8 %
1, 2, 4, 6-	15.2	1, 3, 5, 7-	1.2
1, 4, 5, 8-	11.6	1, 2, 5, 6-	0.7
1, 3, 5, 8-	8.8	1, 2, 3, 5-	0.6
1, 4, 6, 7-	7.9	1, 2, 7, 8-	0.6
1, 2, 4, 8-	7.8	1, 2, 3, 4-	0.3
1, 2, 4, 7-	3.9	1, 2, 3, 7-	0.2
1, 2, 5, 7-	2.6	others**	<0.2

**1,2,3,6-,1,2,3,8-,1,2,6,7-,1,2,6,8-,1,3,6,7- and 2,3,6,7-

•Pentachloronaphthalenes

Isomer	Content*	Isomer	Content*
1, 2, 4, 5, 8-	26.3 %	1, 2, 3, 5, 7-	1.3 %
1, 2, 4, 7, 8-	18.2	1, 2, 4, 5, 7-	1.3
1, 2, 3, 5, 8-	14.4	1, 2, 3, 5, 6-	0.7
1, 2, 4, 5, 6-	14.2	1, 2, 3, 4, 5-	0.6
1, 2, 4, 6, 8-	11.8	1, 2, 3, 7, 8-	0.4
1, 2, 4, 6, 7-	7.9	1, 2, 3, 6, 7-	<0.2
1, 2, 3, 4, 6-	2.9 %	1, 2, 3, 6, 8-	<0.2

*The concentration of each isomer is assumed to be proportional to peak area on chromatogram

のと大きく異なる。Table 3に異性体組成を示す。この表からわかるように、ハロワックスの場合1,4-（または

Fig. 7 SIM chromatogram of tetrachloronaphthalene isomers in Halowax 1014 on OV-1701 column

Fig. 8 SIM chromatogram of pentachloronaphthalene isomers in Halowax 1014 on OV-1701 column

5,8-) 位が塩素置換されている異性体が大部分である。さらにもう 1 カ所 α 位が置換されている (1,4,5-, 1,4,8-または 1,5,8-置換) 異性体も相当量ある。このような異性体はフライアッシュ中には少ない。逆にフライアッシュ中に多い 1,2,3,6,7-PeCN や 1,2,6,7-TeCN 等は HW1014 中には検出できなかった。この理由は、燃焼における生成機構と、製剤の製造時の比較的低温での塩素化機構 (1,4-位がはじめに置換されやすい) が全く異なるためと考えられる。この現象は多くの異性体からなる他の環境汚染物質、例えば PCBs などでは、これほど

極端に認められていない。従って、環境試料中の PCNs 異性体分析を行えば、ここで含有率に大きな差異があった異性体を指標として、燃焼による 2 次生成が重要な汚染源となっているかどうかを評価できる可能性がある。

〔付記〕ポリ塩素化ナフタレン (塩素数 3 以上) は、化審法の第 1 種特定化学物質であるため、製造、使用が規制されているだけでなく、使用済の廃液、廃棄物も厳重な管理の下に保管する必要がある。

要 約

市販の試薬を用いてポリクロロナフタレン (PCNs) の特定の異性体を簡便に合成する方法を利用して、16のテトラクロロナフタレン異性体を単独に合成した。残りの異性体もペンタクロロナフタレンの紫外線による脱塩素生成物などの形で生成させ、同定した。また、四置換ナフタレンの塩素置換で副生するペンタクロロナフタレンについては、可能な塩素置換位置を解析する方法で、ペンタクロロナフタレン異性体全てを同定した。都市ゴミ焼却フライアッシュ試料中の各異性体の含有率を測定した結果、ここで供したフライアッシュ中に含まれるPCNs異性体は1,2,3,6,7-異性体が多いなど特徴あるパターンを示した。また、PCNs製剤であるハロワックスでは、異性体分布は大きく異なった。燃焼により生成する一部の異性体は、製剤中含有率が非常に低いため、燃焼起源の汚染物質としての指標となる可能性を明らかにした。

文 献

- 1) Wiedmann, T. and Ballschmiter, K.: Halogenated naphthalenes as precursors and products in flame chemistry, *Extended Abstract Dioxin '92*, **9**, 331-334 (1992)
- 2) L.Asprund, B.Jansson, G.Sundström, I.Brandt and U.A.T. Brinkman: Characterization of a strongly bioaccumulating hexachloronaphthalene., *Chemosphere*, **15**, 619-628 (1986)
- 3) Nikiforov, V., Auger, P., Wightman, R., Malaiyandi, M. and Williams, D.: Synthesis and characterization of polychlorinated naphthalenes., *Extended Abstract Dioxin '92*, **8**, 123-124 (1992)
- 4) 今川 隆, 田中敏之: ジクロロナフタレン位置異性体の分析., 公害, **23**(5), 277-284 (1988)
- 5) 今川 隆, 田中敏之, 宮崎 章: ナフタレン三塩素化合物の異性体分析., 公害, **24**(3), 277-284 (1989)
- 6) 中野 武, 沖 典男, 辻 正彦, 奥野年秀, 安原昭夫: 廃棄物の焼却に伴う有機塩素化合物の生成., 環境化学, **2**, 833-844 (1992)
- 7) 小田良平, 三枝武夫: ハロゲンナフタリン, p.95, 122, 「大有機化学 芳香族化合物Ⅲ」
ナフトキノン, p.143, 「大有機化学 芳香族化合物Ⅳ」,
- 8) 小田良平, 吉田善一: ニトロナフタリンスルホン酸, 「大有機化学 芳香族化合物Ⅲ」, p.231, 245
- 9) 増尾富士雄: ナフタリンスルホン酸およびナフトール, その他関連化合物, 「大有機化学 芳香族化合物Ⅲ」
- 10) E.G.Turner and W.P.Wynne: Tetrachloronaphthalene derived from dichloronaphthalene tetrachloride and from trichloronaphthalenesulphonic acids., *J. Chem. Soc.*, **1941**, 243-257
- 11) W.P.Wynne: 1,2,3,4-Tetrachloronaphthalene., *J. Chem. Soc.*, **1946**, 61