

染色排水からのダイオキシン類低減化試験について —凝集沈殿、微生物分解、太陽光照射の検討—

熊谷宏之・神戸真暁*¹

Study on Removal of Dioxins in Dyeing Wastewater

Hiroyuki KUMAGAI, Tadaaki KANBE

福井県内の一部河川では、染色排水に含まれるダイオキシン類が汚染の原因の一つとなっていることから、物理化学的および生物学的処理を用いた低減化について検討した。

その結果、河川への排出抑制対策として凝集沈殿法が有効と考えられた。しかし、白色腐朽菌を用いた今回の微生物分解試験では明確な効果が認められなかった。一方、太陽光照射による試験では、むしろ、光化学反応によってポリ塩化ジベンゾフラン (PCDFs) が生成し、アゾ系分散染料の一部からダイオキシン類が検出されると指摘したこれまでの知見に加え、さらに染色排水からの排出機構の一端が明らかとなる重要な知見が新たに得られた。

1. はじめに

ダイオキシン類の主な汚染源として、ごみ焼却等の燃焼、農薬 (CNP、PCP) の不純物、PCB 製品などが一般的に知られている^{1)~4)}。しかし、福井県内の一部河川でダイオキシン類濃度が高くなる原因として、一般的に知られている汚染要因のほかに、事業場系未規制発生源である染色排水が無視できず、染料に不純物として含まれるダイオキシン類が主な排出要因となっている可能性が高いことを我々はすでに報告している^{5)~7)}。

特に、九頭竜川水系の中小河川である馬渡川下流では、河川流量も少ないため発生源の影響を受けやすく、平成14年度~19年度までのダイオキシン類濃度は1.1~3.5pg-TEQ/L (年平均値) と6年連続で環境基準を超過する状況となっている。

そこで、県内の主要産業でもある繊維染色事業所からの染色排水に含まれるダイオキシン類を排出抑制するために、物理化学的および生物学的な手法を用いて低減化試験を行った。ここでは、染料分散水中のダイオキシン類分析の検討で抽出 (捕集) 効果が認められた凝集剤⁷⁾と、染料やダイオキシン類の分解が認められている白色腐朽菌⁹⁾に着目したほか、光分解反応などにも着目し、各処理法で比較試験を行ったので、その結果について報告する。

2. 方法

2.1 凝集沈殿試験

試験液として、比較的濃度が高く染色排水流入河川との関連性が示唆されたアゾ系分散染料 (ダイオキシン類濃度; 1800pg-TEQ/g) を純水中に分散させたもの (橙色) を用いた。試験液の調製は、分散染料 1g を秤量し、1L トールビーカーを用いて純水 500mL に分散させ、次に述べる凝集沈殿試験 1, 2 を行った。

①凝集沈殿試験 1; 試験液に日華化学 (株) 製の凝集剤 (シルキア FP-10) を添加し、pH を変化させるなどの様々な条件下で凝集させた。その後、ガラス繊維ろ紙 (Whatman GF/B; 粒子保持能 1.0 μm) でろ過し、ろ液 (処理液) 中のダイオキシン類を分析した。なお、処理液の着色度についても「和歌山市排出水の色等規制条例別表第 2」に示されている方法に準じて分析した。

②凝集沈殿試験 2; 試験液に FP-10、硫酸アルミニウム (硫酸バンド) (和光純薬工業 (株) 製)、ポリ塩化アルミニウム (PAC) (キシダ化学 (株) 製)、FP-10 + PAC (0.5g+0.5g) を 1g 添加し、pH 調整後、凝集沈殿試験 1 と同様にろ過し、ろ液 (処理液) を分析した。

③凝集沈殿ミニプラント試験; 水中のダイオキシン類濃度が 100pg-TEQ/L になるように 40L の試験液を調製した。試験液を攪拌しながら凝集効果が得られるまで FP-10 を徐々に添加 (計 6.3g、pH5.8) し、上澄み液と 3 種類のろ過材 (1000 メッシュろ布、ネル地ろ布、セルローズろ紙 (5 種 A)) でろ過したものを処理水として分析した。

なお、本実験は、日華化学 (株) と共同で行った。

2.2 微生物分解試験

凝集沈殿試験と同じ染料を用い、試験液は、分散染料 0.5g を秤量し培養液 1L に分散させたものを調製した。実験は、試験液に白色腐朽菌 L-25 株¹⁰⁾ を添加し、30℃、振とう速度 150rpm で 4 時間~20 日間培養し、培養液を処理水として分析した。

なお、本実験は、福井大学と共同で行った。

2.3 太陽光照射試験

試験液は、凝集沈殿試験 1, 2 と同じ方法で調製した。これ以外に、この分散染料と化学構造が同一でメーカーの違うもの (ダイオキシン類濃度; 3900pg-TEQ/g) や、標準試薬 (2,3,4,6,7,8-HxCDF) 添加試験として化学構造が異なるダイオキシン類を含まない分散染料 (黄色) も共存させるのに用いたほか、さらに、繊維染色事業所から採取した染色排水 (6L) も実験に用いた。また、追跡試験で、分散染料中のダイオキシン類分析工程で得られたモノオルト PCB 画分 (PCDDs/Fs を含まない) を純水に添加したものも用いた。

実験は、2007 年 9 月~10 月の晴天時に当センター屋上において、スターラーで攪拌しながら太陽光を照射した。本実験においては、太陽光照射時間による変化を確認したほか、酸化チタン (AEROXIDE TiO₂ P25) の添加の有無、他の光源として蛍光灯を用いた実験など、各種の条件下で試験を行った。

なお、実験開始時と終了時に紫外線強度計 (長波長 365nm 用) をトールビーカーに当てて紫外線強度を測定し、太陽光照射では 1~2mW/cm² 程度、蛍光灯照射では

*1) 福井県原子力安全対策課

0.03mW/cm²程度であることを確認した。

2. 4 処理水のダイオキシン類分析

前述の各試験で得られた処理液については、ジクロロメタンとヘキサンによる液液抽出、もしくは凝集剤（FP-10 とダイオフロク（三浦工業製）を併用）を用いた固相抽出後に Gerhardt 製ソックスサームでトルエン抽出する方法のいずれかで抽出した。抽出後、多層シリカゲルカラム、活性炭分散シリカゲルカラムで精製・分画した。HRGC/HRMS による測定では、既報¹¹⁾の条件に従い、GC カラムとして SP-2331 と RH-12ms の2種類を中心に、一部 HT8-PCB を用いて同定・定量を行い、毒性等価係数が設定された 29 異性体をカラム間でクロスチェックして分析精度を確保した。なお、ダイオキシン類（図表中で DXN と略す。）の毒性等量（TEQ）濃度は、定量下限未満の数値は 0（ゼロ）として算出したほか、毒性等価係数は WHO-TEF1998 を適用して算出した。

処理効果については、凝集沈殿ミニプラント試験は、水質濃度（pg-TEQ/L）で評価したが、それ以外の試験では、処理水は試験に供した染料 1g 当たりの濃度（pg-TEQ/g）として算出し、染料中のダイオキシン類濃度（pg-TEQ/g）と比較して評価した。

また、微生物分解試験では、Co-PCBs は評価対象から除外し、PCDDs/PCDFs のみで評価した。これは、実験に用いたアゾ系分散染料（ダイオキシン類濃度；1800pg-TEQ/g）では、含有するダイオキシン類に占める Co-PCBs 濃度の割合は低く（実測ベースで 10%未満、TEQ ベースで 1%未満）、評価対象から除外しても差し支えないこともあるが、微生物分解試験では、一部の Co-PCBs 異性体でブランクの影響が無視できないとみられたためである。

なお、この本文中で記される染料名は、カラーインデックスナンバー（C.I.No.）ではなく任意記号であり、例えば、AZ-1-A と記したのは、頭の記号は発色系の区分（AZ はアゾ系、AK はアントラキノン系）、次の数字は化学構造式を区別する通し番号、さらに次の英字はロットやメーカー等の違いを表す。

3. 結果および考察

3. 1 凝集沈殿試験

①凝集沈殿試験 1

FP-10 を用いて行った各種条件下での試験結果を表 1 に示す。また、pH 変化によるダイオキシン類と着色度の関係を図 1 に示す。

表1 凝集剤(シルキ7FP-10)を用いた実験結果

①凝集剤添加量と除去効果<一定条件:pH6、放置時間120min>						
凝集剤(g)	0.2	0.5	1	1.5	2	5
Total-TEQ	420	100	3.5	2.4	0.79	0
除去率(%)	76.7	94.4	99.8	99.9	100	100

②PHと除去効果<一定条件:凝集剤添加量1g、放置時間120min>							
pH	2.0	3.8	5.0	6.0	7.0	8.5	10.0
Total-TEQ	94	8.4	0	3.5	230	420	1400
除去率(%)	94.8	99.5	100	99.8	87.2	76.7	22.2

(備考)pH調整には、塩酸と炭酸ナトリウムを用いた。なお、pH3.8はFP-10添加のみの場合

③凝集(放置)時間と除去効果<一定条件:凝集剤添加量1g、pH5or6>					
時間	5min	10min	30min	60min	120min
Total-TEQ(pH5)	0.0007	0.0006	0.0008	0.0006	0
Total-TEQ(pH6)	12	9.0	6.4	3.5	3.5

(注意)試験に使用した分散染料のTotal-TEQ濃度:1800pg-TEQ/g
 *ろ液中のダイオキシン類濃度は染料1g当たり(pg-TEQ/g)として除去率を算定
 [除去率(%)=(1800-ろ液中のDXN)/1800×100]

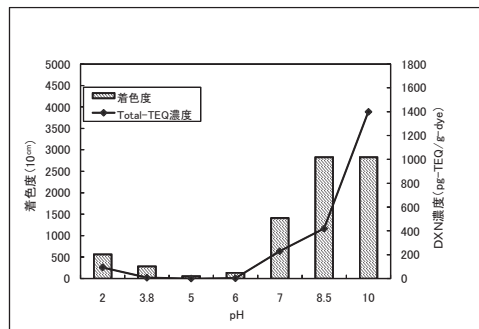


図1 凝集沈殿試験1の結果(pH変化によるDXNと着色度の関係)

表 1 をみると、今回の実験で調製した染料分散水では、FP-10 を 1g 以上添加し pH6 程度にすることで、ろ液中のダイオキシン類濃度は低くなり、99%以上の除去効果が得られた。この FP-10 を 1g 添加する条件下で pH は 3.8 とやや酸性となり、これに炭酸ナトリウム水溶液を添加して pH5~6 程度にすることでダイオキシン類濃度がさらに低くなり、特に pH5 では 1pg-TEQ/g 未満と高い除去効果を示した。しかし、pH7 以上では除去効果が低下した。

さらに、pH の変化に伴う着色度との関係をみると、ダイオキシン類濃度が低い領域では、着色度も低い傾向を示した。特に、ダイオキシン類濃度が不検出となった pH5 では、着色度が 57 となり、和歌山市の色等規制条例の規制基準（日間平均；80、最大値 120）を下回っている。したがって、染色排水中に含まれるダイオキシン類を排出抑制するには、着色対策が有効であると考えられる。

②凝集沈殿試験 2

4 種類の凝集剤を用いた試験結果を表 2 に示す。pH5 と pH6 では、全ての凝集剤でダイオキシン類濃度が 5pg-TEQ/g 以下、除去率が 99%以上と十分な除去効果が認められた。pH7 では、PAC で十分な除去効果が確認されたものの、硫酸バンドと FP-10 で除去効果が低下した。しかし、FP-10 に PAC を混合したもの（混合比 1:1）では十分除去効果が認められた。

なお、PAC のみの場合、沈殿物のサイズが影響するの、ろ過作業時にろ紙外周部から凝集沈降した着色成分がすり抜けやすい傾向がみられ、慎重にろ過作業を行う必要があった。よって、無機系凝集剤だけでなく、高分子凝集剤などを適度に組み合わせることもフロク効果を高めるのに有効ではないかと考えられた。

表2 凝集沈殿試験2の結果(凝集剤による比較)
(Total-TEQ)

	pH5.0	pH6.0	pH7.0
PAC(1g)	0	0	0.56
硫酸バンド(1g)	4.1	4.7	180
FP-10(1g)	0	3.5	230
PAC(0.5g)+FP-10(0.5g)	—	0	0

※処理液の評価は、表1の注意欄を参照

③凝集沈殿ミニプラント試験

凝集沈殿ミニプラント試験の結果を表 3 に示す。ろ過材に 1000 メッシュろ布を用いたものでは、ダイオキシン類対策特別措置法の排水基準（10pg-TEQ/L）を大きく超過し、浮遊物質（SS）濃度も高い値となった。一方、他の 3 方法では 5pg-TEQ/L 以下と基準を下回り、SS 濃度も低い値となった。このことから、染色廃水を凝集沈殿法で処理する場合には、凝集物を適切な方法で除去し

てから放流することが重要となる。

表3 凝集沈殿ミニプラント試験の結果(ろ過材による比較)

	DXN濃度 (pg-TEQ/L)	SS (mg/L)
上澄み液	3.6	5.1
1000メッシュ	90	70
ネル地	1.1	<1
セルロースろ紙(5種A)	1.5	<1

(注意) 試験液(40L)のダイオキシン類濃度:100pg-TEQ/L

以上、凝集剤としてFP-10を中心に用いて試験を行ったところ、適切なpHでは十分な除去効果が認められた。しかし、水質汚濁防止法のpH排水基準(5.8~8.6)を考慮すると、広範囲のpHで除去効果を示したPACをFP-10に配合するなどの改良により、さらに効果的な廃水処理が可能になるのではないかと期待される。

このように、染色排水に含まれるダイオキシン類を排出抑制するためには、排水処理対策としてSSおよび着色対策を適切に講じることが重要であると考えられる。

3.2 微生物分解試験

微生物分解試験の結果を図2に示す。今回の試験では、PCDDs/PCDFs濃度の明確な減少は認められなかった。原因として、今回使用した菌が染料も分解することから¹⁰⁾、難分解性のダイオキシン類よりも着色有機成分である分散染料を優先的に分解したのではないかと推察される。なお、実際の染色廃水では、繊維への染着によって、今回の実験条件より染料濃度が低いと想定され、さらに条件を最適化するなど検討の余地も残されている。

しかしながら、微生物分解法でダイオキシン類を数時間程度で分解するとの報告例も見受けられないことから、繊維染色事業所での排水処理時間(滞留時間)を考慮すれば、現実的に微生物分解法を適用することは困難であり、凝集沈殿法など適切な排水処理によって、ダイオキシン類を排出抑制し、残存した排水汚泥を微生物分解法によって無害化の方が適当ではないかと考えられる。

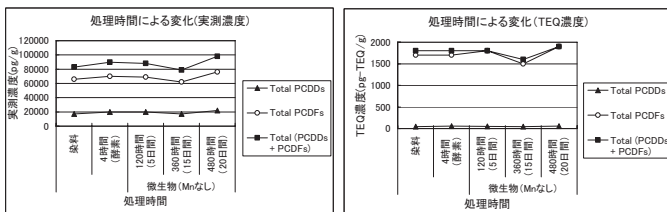


図2 白色腐朽菌を用いた微生物分解試験の結果

3.3 太陽光照射試験

3.3.1 太陽光照射による濃度変化

染料分散水への太陽光照射による濃度変化を図3に示す。これを見ると、太陽光照射によるTotal-TEQ濃度の増減はほとんど認められないが、照射時間が長くなるほど実測濃度の著しい上昇が認められた。特に、酸化チタン(TiO₂)を添加していない実験系(300min照射ではTiO₂を添加したものと同一日に実験)で実測濃度の上昇が顕著であり、ダイオキシン類のうちPCDFsが生成する反応が起きていた。この生成反応プロセスについては後で詳しく述べるが、1,3,6,8-TeCDFと1,3,6,7,8-PeCDFが著しく生成していた。なお、紫外線強度の弱い蛍光灯照射では濃度上昇はあまりみられなかった。

一方、2,3,7,8-位塩素置換異性体を中心にみると、300min照射では高塩素化物の脱塩素反応が若干起こったのではないかと推察できる部分もみられる。しかし、

少なくとも60min照射までは、各異性体の濃度低下は認められず、分解はほとんど起こっていないとみられた。これは、着色有機物質である染料が紫外線を吸収し、染料中のダイオキシン類の分解が阻害された可能性が考えられる。この点については、荒波¹²⁾らが、飛灰抽出液を添加した水溶液では酸化チタン(TiO₂)光触媒反応によりPCDD/Fsが分解され、色素成分の共存下では分解を阻害すると報告している点も踏まえ、次の確認試験を行った。試験方法は、ダイオキシン類を含まないキノリンアゾ系の分散染料を純水に分散させたもの(黄色)に、2,3,4,6,7,8-HxCDF(標準品)を10,000pg添加し、太陽光と蛍光灯を300min照射した。その結果、図4に示すように、染料共存下では、純水のものに2,3,4,6,7,8-HxCDFを添加したものとは比べ、当該異性体の分解があまり認められないことが確認された。

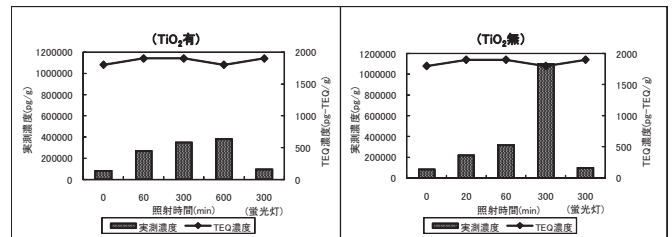


図3 染料(AZ-1-A)分散水への太陽光照射試験結果
*染料名は任意記号でありC.I.No.ではない。

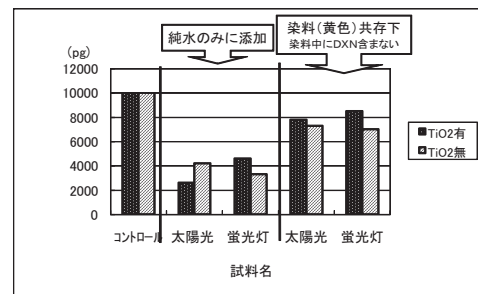


図4 標準品(2,3,4,6,7,8-HxCDF)の光分解試験(照射時間:300min)

3.3.2 各種試験液の結果と生成反応プロセス

さらに、図3に示した染料(AZ-1-A)とは同じ化学構造だがメーカーの違う染料(AZ-1-C)や、染色排水を用いた太陽光照射(60min)の試験結果も含めて、その濃度変化を表4に、PCDD/Fs同族体構成比の変化を図5に、GC/MSクロマトグラムの一例を図6に示す。表4をみると、5試験ともTotal-TEQ濃度の増減はみられないが、粉末状と凝集剤添加後の照射試験を除いて、3試験試液(AZ-1-A,C、染色排水)とも実測濃度が著しく上昇した。特に1,3,6,8-TeCDFと1,3,6,7,8-PeCDFが著しく生成する反応が起きており、これは高塩素化物の脱塩素反応では到底説明がつかないレベルであった。

表4 太陽光照射前後のダイオキシン類濃度(60min照射)

	Total-TEQ		実測濃度	
	照射前	照射後	照射前	照射後
AZ-1-A 試験液	1800	1900	90000	330000
AZ-1-A[粉末]	(同上)	2000	(同上)	100000
AZ-1-A[凝集剤添加*]	(同上)	1900	(同上)	99000
AZ-1-C 試験液	3900	3800	170000	1000000
染色排水(2007.9.6)	1.7	1.6	730	1700

(濃度単位)AZ-1試験液は染料1g当たり(pg/g)、染色排水はpg/Lである。

*染料名は任意記号でありC.I.No.ではない。

(*)凝集剤添加は日華化学機製のシルキアFP-10を用いた。

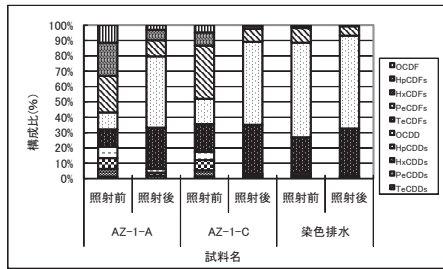


図5 太陽光照射(60min)による同族体構成比の変化

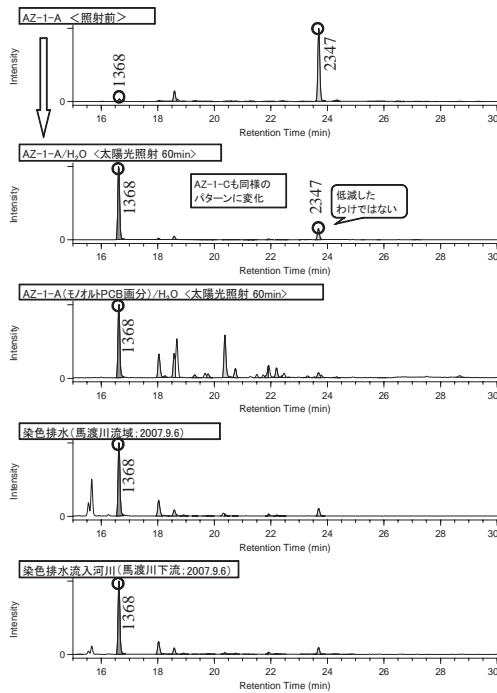


図6-1 TeCDFsのクロマトグラム(GCカラム:SP-2331)

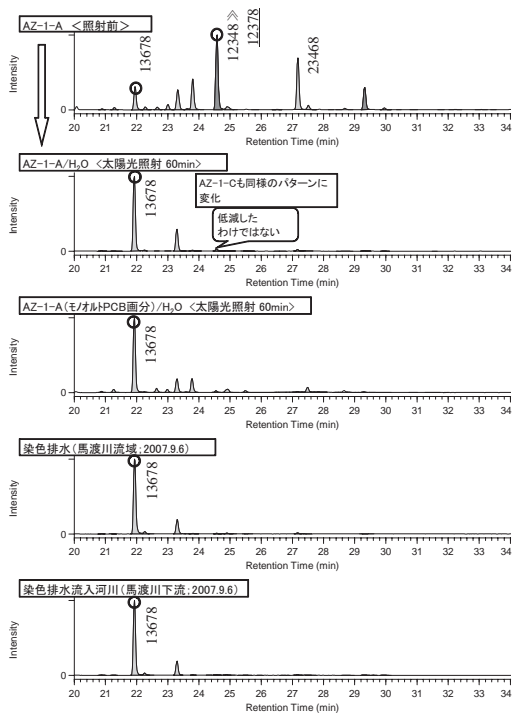


図6-2 PeCDFsのクロマトグラム(GCカラム:SP-2331)

(備考) 2, 3, 7, 8位 - 塩素置換異性体にはアンダーラインを付した。

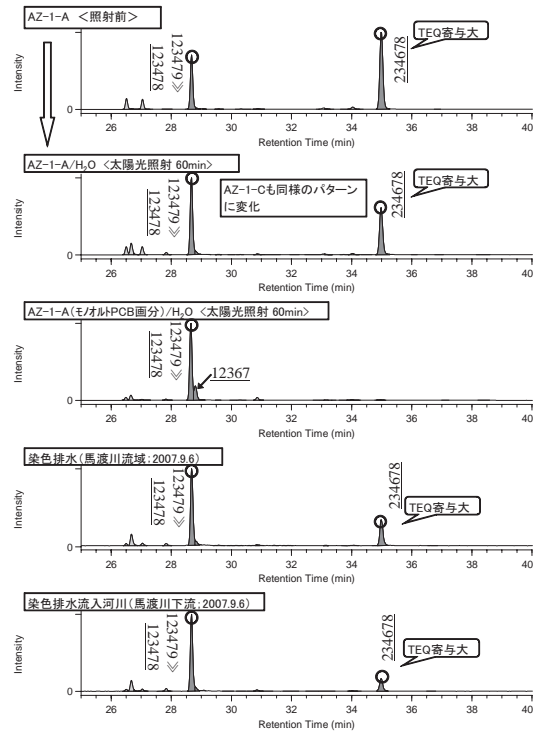


図6-3 HxCDFsのクロマトグラム(GCカラム:SP-2331)

我々は、染色排水および流入河川において、TeCDFsでは1,3,6,8-が、PeCDFsでは1,3,6,7,8-が、HxCDFsでは1,2,3,4,7,9-が主成分となることをすでに報告しているが¹³⁾¹⁴⁾、図5および図6に示すように、染料分散水への太陽光照射によって非常に類似した同族体・異性体構成パターンに変化した。今回実験で使用した染料では、2,3,4,6,7,8-HxCDFがTEQに大きく寄与するなど染色排水との関連性を示唆するものの、2試料(AZ-1-A,C)ともTeCDFsで2,3,4,7-が主成分となっているなど相違点もみられ、当初は、多種類の染料が使用されるなか、1,3,6,8-TeCDFや1,3,6,7,8-PeCDFが主成分となる染料なども存在するのではと考えていた。しかし、本実験結果から、実験で用いた染料(AZ-1-A,C)と同一または類似の合成過程による染料(含有製品を含む。)が大きく影響している可能性も否定できない。また、染色排水による太陽光照射試験でも、主成分である1,3,6,8-TeCDFや1,3,6,7,8-PeCDFの濃度が照射後さらに2~3倍上昇したことは、河川への放流後も光化学反応によって濃度組成が変化する可能性も考えられる。なお、照射実験前の採取した染色排水は、すでに屋外での排水処理施設(原水調整槽→活性汚泥処理)により数時間の滞留時間を経ており、この間にも光化学反応を起こしていると推察される。

今回の実験による光化学反応のプロセスについては、Choudhry¹⁵⁾らの報告などから、PCDFsの前駆体分子であるポリ塩化ジフェニルエーテル(PCDEs)の環化によりPCDFsが生成した可能性が考えられる。この確認方法として、PCDEsを純水に添加し太陽光照射する試験も検討したが、当該標準品を入手することが困難な状況であったため断念した。このため、本実験で用いた染料中のダイオキシン類分析工程で得られたモノオルトPCB画分(PCDDs/Fsを含まない。)に着目した。つまり、当該モノオルトPCB画分について、PCDDs/PCDFsの

GC/MS 測定を行うと、PCDEs のフラグメンテーションと推察されるピークが顕著に認められることであった。この染料 (AZ-1-A,C) 1g 程度に相当するモノオルト PCB 画分を 200 μl 程度のアセトン溶液として純水 250ml に添加し太陽光を 60min 照射した。その結果、図 6 に示したとおり、染色排水と類似する異性体構成パターンで PCDFs が生成し、表 5 に示すように、実測ベースで 10,000 ~ 20,000pg 程度、TEQ ベースで 100 ~ 400pg-TEQ 程度が生成した。TEQ ベースで寄与した異性体は、これまで着目していなかった 1,2,3,6,7,8-HxCDF が 50~60% と寄与していたものの、染料 (AZ-1-A,B,C) そのもので寄与が高くなっている 2,3,4,6,7,8-HxCDF はほとんど生成しなかった。図 3 で示した染料分散水への太陽光照射試験のうち、TiO₂ を添加していない実験系の各異性体および同族体濃度も表 5 に示したが、1,2,3,6,7,8-HxCDF が最も濃度上昇し、2,3,4,6,7,8-HxCDF は変化しない同様の傾向となっている。しかしながら、1,2,3,6,7,8-HxCDF が、Total-TEQ 濃度に影響を与えるようなレベルで増大しているわけではない。

ちなみに、ばいじん抽出液試料 (平成17年度環境測定分析統一精度管理調査の配布試料) でもモノオルト PCB 画分を用いた同様の試験を行ったが、PCDFs は全く生成されなかった。これは、構成される PCDEs の異性体や濃度の違いなどが関係していると推察される。また、PCB 混合標準液を 400ng 純水に添加して太陽光照射試験も行ったが、PCDFs の生成はほとんどみられなかったことや、染料中 (AZ-1-A,C) のモノオルト PCB画分から 1,3,6,7,8-PeCDF が顕著に生成した事実を踏まえれば、その生成の可能性がある PCB 異性体としてジオルト PCB である #168 と推定することが困難となることなどから、PCB から PCDFs が生成した可能性は低いのではないかと推察される。

以上の実験結果から、光分解によって染色排水中のダイオキシン類を速やかに低減することは困難とみられる。なお、紫外線強度の弱い蛍光灯照射や、着色廃水処理用の凝集剤 (日華化学(株)製シルキア FP-10) 添加後の太陽光照射では化学反応による濃度上昇はあまり認められなかった。したがって、排水処理にあたっては、染色工程廃水のみを別系統で集水し比較的速やかに凝集沈殿処理を行うことが、PCDFs の生成を抑制する点からも有効と考えられた。

表5 各種試験水への太陽光照射によるPCDFs生成と濃度変化の一例

	AZ-1-A/H ₂ O (モノオルト PCB) 60min-(1)	AZ-1-A/H ₂ O (モノオルト PCB) 60min-(2)	AZ-1-C/H ₂ O (モノオルト PCB) 60min	AZ-1-A /H ₂ O 0min	AZ-1-A /H ₂ O 20min	AZ-1-A /H ₂ O 60min	AZ-1-A /H ₂ O 300min
異性体(2,3,7,8-塩素置換体)	TEQ生成量 (pg-TEQ)			TEQ濃度 (pg-TEQ/g)			
2,3,7,8-TeCDD	0	0	0	0	0	0	0
1,2,3,7,8-PeCDD	0	0	0	0	0	0	0
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0	0	0	0	0	0	0.8
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0	0	0	14	14	16	18
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0	0	0	4.3	5.4	6.1	7.4
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0	0	0	26	29	29	30
OCDD	0	0	0	0.62	0.73	0.74	0.65
2,3,7,8-TeCDF	0	0	0	2.6	2.2	2.8	2.4
1,2,3,7,8-PeCDF	0.5	5	1.95	3.25	4	4.9	11.5
2,3,4,7,8-PeCDF	4.5	46	40.5	435	465	480	465
1,2,3,4,7,8-HxCDF	21	72	96	100	100	100	100
1,2,3,6,7,8-HxCDF	64	150	240	6.6	21	30	120
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.9	2.8	2.6	2.9	3	3.3	6.1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	1.2	1.8	3.9	1000	1100	1100	930
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.74	1.1	1.2	140	150	140	120
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	7.2	7	21	16	16	18	23
OCDF	0.0044	0.003	0.0047	0.96	1.1	1	0.73
Total -TEQ(PCDDs + PCDFs)	100	290	410	1800	1900	1900	1800
同族体	実測生成量 (pg)			実測濃度 (pg/g)			
TeCDDs	ND	ND	ND	21	24	22	32
PeCDDs	ND	ND	ND	850	950	990	1100
HxCDDs	ND	ND	ND	4300	4800	4900	5000
HpCDDs	ND	ND	ND	6000	6800	6700	7100
OCDD	ND	ND	ND	6200	7300	7400	6500
Total PCDDs	ND	ND	ND	17000	20000	20000	20000
TeCDFs	190	470	1000	9300	55000	87000	380000
PeCDFs	2300	4100	7500	9200	85000	150000	600000
HxCDFs	5100	5000	12000	20000	28000	34000	85000
HpCDFs	1200	980	3300	18000	21000	22000	31000
OCDF	44	30	47	9600	11000	10000	7300
Total PCDFs	8800	11000	24000	66000	200000	300000	1100000
Total (PCDDs + PCDFs)	8800	11000	24000	83000	220000	320000	1100000

(備考1)モノオルトPCB画分とは、染料1g相当を用いてダイオキシン類分析を行い、活性炭分散シリカゲル処理で得た検液である。

(備考2)上記の照射試験は、酸化チタン(TiO₂)を添加していない条件下での実験である。

(備考3)NDは定量下限未満(TEQでは0)であることを示す。なお、各異性体の定量下限は4~7pg/gである。

4. まとめ

今回、染色排水に含まれるダイオキシン類を排出抑制するために、凝集沈殿法、微生物分解法、光分解法による低減化試験を行った。その結果、次のことが明らかとなった。

- (1) 河川への排出抑制対策として凝集沈殿法が有効と考えられた。なお、pH など適切な条件下での凝集沈殿処理が重要であるが、無機系凝集剤と高分子系凝集剤の選択や組み合わせも、さらに凝集沈殿効果を高めるうえで重要な要素になると考えられた。
- (2) 白色腐朽菌を用いた今回の微生物分解試験では、明確な分解効果は認められなかった。これは、着色有機成分である染料が、難分解性のダイオキシン類を分解するのに阻害要因となっている可能性も考えられた。
- (3) ダイオキシン類が比較的高濃度で検出された分散染料を純水に分散させ太陽光を照射させたところ、光化学反応によってポリ塩化ジベンゾフラン (PCDFs) が生成し実測濃度が増大した。特に、1,3,6,8-TeCDF や 1,3,6,7,8-PeCDF が著しく生成し、染色排水および流入河川と同様の異性体構成パターンに変化した。このように、染色排水からのダイオキシン類排出機構の一端がさらに明らかとなる新たな知見が得られた。

染色排水に含まれるダイオキシン類を排出抑制するには、凝集沈殿法などで SS および着色対策を適切に講じることが重要であり、活性汚泥法による排水処理だけでは不十分な可能性が考えられた。ただし、低減対策として最も重要なのは、ダイオキシン類を不純物として含まない代替染料への転換であり、これが十分に図られれば、事業者にとってコスト上昇に繋がる排水処理対策への投資を少しでも抑えることができるであろう。

代替染料への転換については、既報⁶⁾⁷⁾の研究結果を踏まえ、平成 19 年に行政当局を通じて国へ対策の要望を申し入れた結果、染料メーカーも染料中のダイオキシン類低減化に向けた対策を講じているようである。また、馬渡川流域の繊維染色事業所などでは、ダイオキシン類含有量の少ない染料への転換など改善策を実施しつつある。今後、こうした関係業界の取組みが一層促進されることによって、染色排水および流入河川水中のダイオキシン類が一層低減できるのではないかと期待される。

なお、凝集沈殿法は河川への排出抑制対策として有効であるものの、廃棄物である排水汚泥中にダイオキシン類が残存する。こうした課題を克服するため、今後は、排水汚泥中のダイオキシン類を無害化する試みとして、微生物分解法による条件の最適化などを検討していきたい。また、ダイオキシン類と同様、非意図的生成物であるヘキサクロロベンゼンなどにも着目し、環境中への残留性が高い有機ハロゲン化合物による汚染の低減化を一層推進できるよう研究を展開していきたい。

謝辞

本研究にあたり、ご協力およびご指導いただいた日華化学(株)南保幸男部長と福井大学工学部櫻井明彦准教授に深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 環境庁：ダイオキシン排出抑制対策検討会報告（平成 9 年 5 月）
- 2) 野馬幸生他：保管 PCB 廃棄物の PCBs およびダイオキシン類，環境化学，14(3)，501-518（2004）
- 3) 益永茂樹他：農薬のダイオキシン不純物，廃棄物学会誌，13(5)，247-254（2002）
- 4) 清家伸康他：水田土壌中ダイオキシン類の起源と推移，環境化学，13(1)，117-131（2003）
- 5) 熊谷宏之他：福井県の未規制発生源からのダイオキシン類流入河川における年間濃度変動について，第 15 回環境化学討論会講演要旨集，304-305（2006）
- 6) 熊谷宏之他：未規制発生源である染色排水からのダイオキシン類排出機構について，第 16 回環境化学討論会講演要旨集，388-389（2007）
- 7) 熊谷宏之他：分散染料中のダイオキシン類分析について—抽出法の検討と測定データの特徴—，福井県衛生環境研究センター年報，5，77-84（2006）
- 8) 熊谷宏之他：分散染料中のダイオキシン類分析法の開発—凝集剤を用いた抽出法の評価—，第 16 回環境化学討論会講演要旨集，330-331（2007）
- 9) C.Adinarayana.Reddy：The potential for white rot fungi in the treatment of pollutant, Current Opinion in Biotechnology, 6, 320-328（1995）
- 10) H.-R.Kariminiaae-Hamedani et al.：Decolorization of synthetic dyes by a new manganese peroxidase-producing white rot fungus, Dyes and Pigments, 72, 157-162（2007）
- 11) 熊谷宏之他：未規制発生源からのダイオキシン類流入河川における汚染機構について—年間濃度変動と各汚染寄与割合の推定—，福井県衛生環境研究センター年報，4，66-71（2005）
- 12) 荒波一史他：水中に分散させた酸化チタン (TiO₂) 光触媒によるダイオキシン類 (PCDD/Fs) の酸化分解，第 12 回環境化学討論会要旨集，426-427（2003）
- 13) 熊谷宏之他：福井県内の河川におけるダイオキシン類組成の特徴と汚染由来について—特異的な異性体組成と未規制発生源との関係—，第 13 回環境化学討論会講演要旨集，608-609（2004）
- 14) 熊谷宏之他：未規制発生源からのダイオキシン類による河川への影響について—特異的な異性体組成と染色系未規制発生源との関係—，福井県衛生環境研究センター年報，2，88-97（2003）
- 15) Choudhry GG, Webster GRB：Environmental photochemistry of polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) and dibenzo-para-dioxins (PCDDs)；a review, Toxicol. Environ. Chem, 14, 43-61（1987）