染色排水からのダイオキシン類低減化試験について　―凝集沈殿と微生物分解―

○神戸真暁 [1)]、熊谷宏之 [2)]、南保幸男 [3)] 、櫻井明彦 [4)]
[1)] 福井県衛生環境研究センター(現福井県原子力安全対策課)、[2)]福井県衛生環境研究センター
[3)] 日華化学株式会社、[4)] 福井大学

【はじめに】

河川水のダイオキシン類汚染の原因として、農薬（CNP、PCP）由来など一般的に知られている汚染源のほかに、未規制発生源である染色排水が存在し、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である可能性が高いことを我々はすでに報告している [1)2)]。しかし、染色排水中のダイオキシン類を低減化する方法については検討されていない。

そこで、染料分散水中のダイオキシン類分析で抽出（捕集）効果が認められた凝集剤（シルキア FP-10；日華化学㈱製）[3)]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 [4)]に着目し、本研究では染色排水中のダイオキシン類を低減化するために凝集沈殿法と微生物分解法で試験したところ、凝集沈殿法で除去効果が示されるなどの結果が得られたので報告する。

【方法】

①試験液の調製：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）を水中に分散させたもの（橙色）を用いた。凝集沈殿試験では、分散染料 1g を秤量し純水 500mL に分散させたものを調製した。また、微生物分解試験では、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。

②凝集沈殿試験 1：試験液に FP-10 を添加し（基本的に 1.0g)、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 1.0μm)でろ過し、ろ液(処理液)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。

③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㈱製)、ポリ塩化アルミニウム（PAC）（キシダ化学㈱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。

④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、セルロースろ紙（5 種 A））でろ過したものを処理水として分析した。

⑤微生物分解試験：試験液に白色腐朽菌 L-25 株 [5)]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。

⑥処理液の分析：抽出は、ジクロロメタンとヘキサンによる液液抽出法、もしくは凝集剤（FP-10 とダイオフロック（三浦工業㈱製）を併用）を用いた固相抽出後にトルエン抽出(ソックスサーム)する方法のいずれかを用いた。抽出後の精製・分画および HRGC/HRMS による測定条件は既報 [3)]に準じた。

【結果および考察】

1.凝集沈殿試験

図 1 に FP-10 を用いて行った凝集沈殿法試験 1 の結果を示す。pH5.0～6.0 で最もダイオキシン類濃度が低く、高い除去効果を示した。しかし、pH7.0 以上では除去効果が低下した。また、ダイオキシン類濃度が低い pH 領域では、着色度も低い傾向を示した。

Study on Removal of Dioxins in Dyeing Wastewater　―Coagulation-Sedimentation and Degration by Microorganisms ―　[1)] Tadaaki KANBE,[2)] Hiroyuki KUMAGAI,[3)]Yukio NAMBO,[4)]Akihiko SAKURAI
[1,2)]Fukui Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science, 39-4,Harame-cho,Fukui,Fukui Tel 0776-54-5630 , Fax 0776-54-6739 , [3)]Nicca Chemical Co.,Ltd. , 23-1,4-Chome, Bunkyo, Fukui,Fukui Tel 0776-24-0213 , Fax 0776-25-8597 , [4)]University of Fukui, 3-9-1,Bunkyo,Fukui,Fukui Tel 0776-27-8924 , Fax 0776-27-8747

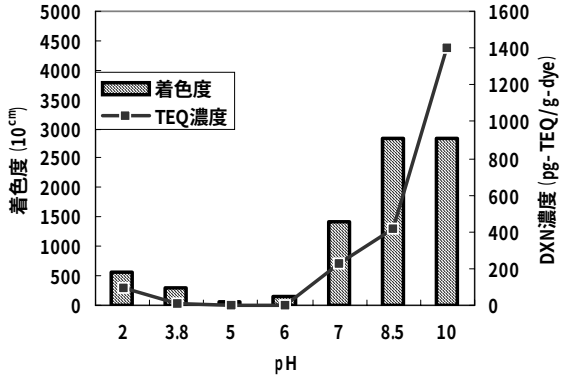

図1 凝集沈殿試験1の結果(pH変化と除去効果)
（pHの調整には、塩酸と炭酸ナトリウムを用いた pH3.8はFP-10添加のみの場合）

表1 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

表2 凝集沈殿ミニプラント試験の結果

	Total-TEQ (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

※ 試験液 (40L)のダイオキシン類濃度；100pg-TEQ/L

表3 微生物分解試験の結果

培養時間(Hour)	4	120	360	480
ダイオキシン類濃度 (pg-TEQ/g-dye)	2000	1800	1600	1900

表 1 に 4 種類の凝集剤を用いた凝集沈殿試験 2 の結果を示す。pH5.0、6.0 では、全ての凝集剤で十分な除去効果が認められた。pH7.0 になると、PAC では十分な除去効果が確認されたものの、硫酸バンドと FP-10 で大きく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)では十分な除去効果が認められた。なお PAC のみの場合、沈殿物のサイズのためか、ろ過作業時に不具合がみられる点もあった。

表 2 に凝集沈殿ミニプラント試験の結果を示す。1000 メッシュでは、ダイオキシン類対策特別措置法の排水基準(10pg-TEQ/L)を超過し、SS も高い値を示した。他の 3 方法では基準以下であり、SS も低い値を示した。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になる。

以上、FP-10 を中心に凝集沈殿法の検討を行ったところ、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。

2.微生物分解試験

表 3 に微生物分解試験の結果を示す。今回の試験では、ダイオキシン類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[5]、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今回の実験条件よりも染料濃度が低いと想定されることから検討の余地も残されている。

【まとめ】

未規制発生源である染色排水からのダイオキシン類低減化試験として、比較的高濃度のアゾ系分散染料を分散させた試験液で、シルキア FP-10 などを用いた凝集沈殿試験と白色腐朽菌 L-25 株を用いた微生物分解試験を行なった。その結果、凝集沈殿法では適切な条件下で十分な低減効果が認められたが、微生物分解法では今回の実験条件下で減少傾向は認められなかった。

微生物分解法での処理に要する時間と繊維染色事業所での排水処理時間(滞留時間)を比較すると、微生物分解法を染色廃水の処理に適用することは困難とも考えられる。今後は、凝集沈殿法により発生する汚泥中のダイオキシン類を微生物分解により無害化できないか検討する予定である。

【参考文献】

1） 熊谷ら：第 15 回環境化学討論会要旨集，304-305（2006）
2） 熊谷ら：第 16 回環境化学討論会要旨集，388-389（2007）
3） 熊谷ら：第 16 回環境化学討論会要旨集，330-331（2007）
4） C.Adinarayana.Reddy：Current Opinion in Biotechnology 6，320-328（1995）
5） H.-R.Kariminiaae-Hamedaani et al.：Dyes and Pigments 72，157-162（2007）