第 17 回環境化学討論会，熊谷宏之，ポスター発表（神戸；2008 年）

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（その２）
―太陽光照射による PCDFs の生成反応―

○熊谷宏之、神戸真暁[1)]（福井県衛生環境研究センター、[1)] 福井県原子力安全対策課）

【はじめに】

福井県内の一部河川で認められる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[1)2)]。

そこで、荒波[3)]らが、飛灰抽出液を添加した水溶液では酸化チタン（TiO_2）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などに着目し、本研究では、低減化試験の一つとして染料分散水に太陽光を照射して分解試験を試みた。その結果、むしろ光化学反応によって PCDFs が生成し、さらに排出機構の一端が明らかになる新たな知見が得られたので報告する。

【方法】

①試験液の調製：染料試料は、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を用いた。試験液は、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（橙色）。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 TiO_2 P25）の添加、メーカーの違う染料や染色事業所排出水 6L での試験など、種々の追跡試験を行った。

②試験液の分析：照射後の試験液は、日華化学㈱製の凝集剤（シルキア FP-10）を添加し pH5～6 程度に調整しながら攪拌し、1 時間以上放置させてから固相抽出を行った。トルエンによるソックスサーム抽出後、多層シリカゲルカラム（2 回以上）、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、３種類の GC カラム（SP-2331、RH-12ms、HT8-PCB）を用い、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。

【結果および考察】

染料分散水への太陽光照射による濃度変化を図１に示す。これをみ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（TiO_2）を添加していない実験系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。なお、着色有機物質である染料共存下では、不純物として含まれるダイオキシン類を分解するには阻害要因になると考えられ、この点については、別のダイオキシン類を含まない分散染料を用いた水溶液（黄色）に 2,3,4,6,7,8-HxCDF（標準品）を添加した太陽光照射（5hr）の試験結果からも明らかであった。

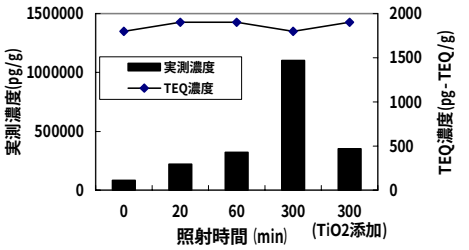

図1 染料（AZ-1-A）分散水への太陽光照射試験結果
※染料名（AZ-1-A）は任意記号でありC.I.No.ではない。

さらに、別メーカーの染料や染色排水での試験結果を含む太陽光照射（60min）の濃度変化を表１に、PCDD/Fs 同族体構成比の変化を図２に、GC/MS クロマトグラムの一例を図３に示す。これをみると、３試験液とも Total-TEQ 濃度の増減はみられず、実測濃度が著しく上昇し、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。

Study on Generation Mechanism of Dioxins in Dyeing Wastewater from Unregulated Facility in Law（Part 2）―Formation of PCDFs under Sunlight Irradiation―

Hiroyuki KUMAGAI, Tadaaki KANBE：Fukui Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science, 39-4,Harame-cho,Fukui,Fukui Tel 0776-54-5630 , Fax 0776-54-6739

表1 太陽光照射による濃度変化

	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-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)、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。

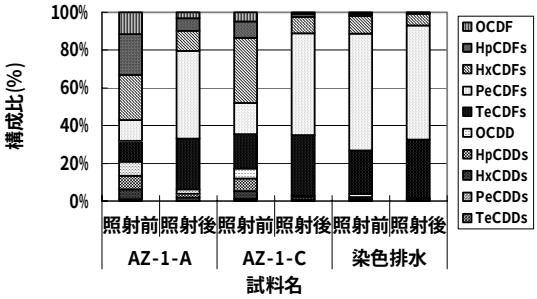

図2 太陽光照射前後 (60min) での同族体構成比の変化

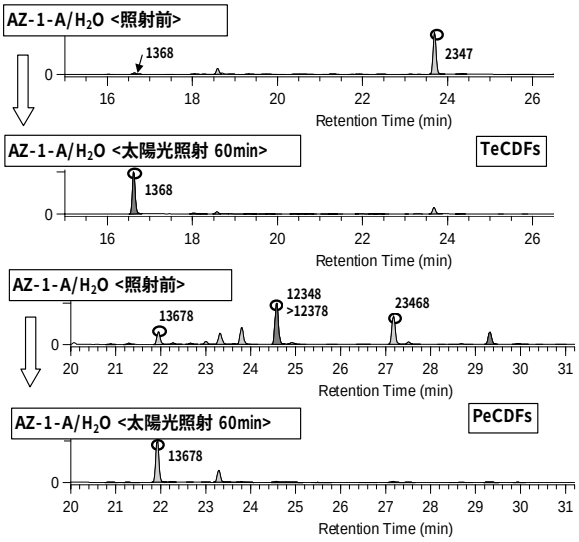

図 3 TeCDFs と PeCDFs のクロマトグラム

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[4]、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（図 2,3）。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 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、当該染料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、染色排水で、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、PCDFs の前駆体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。これを確認する一つの方法として、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ソ PCB 画分（PCDDs/Fs を含まない。）を純水に添加し太陽光照射試験を行ったところ、染色排水と類似するパターンで PCDFs が生成した。

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㈱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、染色工程廃水のみを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。

【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の一つとして、比較的高濃度で検出されたアゾ系分散染料を用いて純水に分散させ太陽光照射による分解試験を試みた。その結果、むしろ光化学反応によって PCDFs が生成し、Total-TEQ 濃度の増減はみられないものの、実測濃度が著しく上昇したほか、染色排水および流入河川の異性体構成パターンに極めて類似していく変化が確認された。

今後、ダイオキシン類以外の非意図的生成物などにも着目しながら研究を展開していく予定である。

【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） 荒波ら：第 12 回環境化学討論会要旨集，426-427（2003）
4） 熊谷ら：第 13 回環境化学討論会要旨集，608-609（2004）