

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—

熊谷宏之・神戸真暁

Study on Analysis of Dioxins in Disperse Dyes

Hiroyuki KUMAGAI, Tadaaki KANBE

福井県内で河川水中のダイオキシン類汚染の原因となっている染色排水からの排出要因を解明するため、疎水性繊維を染色する分散染料や染色試験による工程廃水を分析した。分析では様々な問題点が生じたことから、抽出法を中心に詳細に検討を行った。染料分散水を固相抽出する場合に著しく捕集効率が低下する問題は、県内化学メーカー製の凝集剤を用いることで改善された。抽出法の検討結果を踏まえ、分散染料を分析したところ、一部のアゾ系染料で数千 pg-TEQ/g のダイオキシン類が検出され、染色排水流入河川との関連性を示唆する異性体構成パターンが確認されるなど新たな知見が得られた。

1 はじめに

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、農薬（CNP、PCP）由来など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、特に非灌漑期での汚染寄与が大きいことをすでに報告している¹⁾。

そこで、染色排水からのダイオキシン類排出機構を解明するため、ポリエステルなど疎水性繊維を染色する分散染料を分析するとともに、基礎的な染色試験を行った。その結果、染料中に不純物として含まれるダイオキシン類が主原因である可能性が高いことを我々はすでに報告した²⁾。国外では、フタロシアニン染料³⁾や未使用繊維製品⁴⁾からダイオキシン類が検出されたとの報告もあるが、我々の報告は国内では初めてである。

なお、染料中のダイオキシン類分析にあたっては、様々な問題点が生じたため、抽出法の検討を行い、データの信頼性を確保することに努めた。特に、染料が水中に分散した状態では、公定法（JIS K 0312⁵⁾）による固相抽出を行ってもダイオキシン類は染料とともに破過し捕集困難なことから、凝集剤を用いた抽出法を開発するなど、その点についてもすでに報告しているとおりである⁶⁾。

ここでは、すでに発表した第 16 回環境化学討論会要旨^{2,6)}には記述されていない内容も補足して、抽出法の検討結果や測定データの特徴などを報告する。

2 方法

2.1 分散染料の選定と分析

染料試料は、化学構造（カラーインデックスナンバー（C.I.No.））が明らかなアゾ系およびアントラキノン系のもので、塩素置換基の有無なども考慮し、入手可能な 12 種 18 試料を選定し分析した。

抽出法の検討にあたっては、アゾ系 1 種 2 試料（ロット異）、アントラキノン系 1 種 2 試料（分散剤などの添加物の有無）を中心に用いた。試料は 2～2.5g 程度を用い、[2.2]で後述する種々の抽出法を行い、シリカゲルカラムで粗精製した後、硫酸処理、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⁷⁾の測定条件に従い、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。

なお、この本文中で記される染料名は、C.I.No.ではなく任意記号であり、AZ はアゾ、AK はアントラキノン、数字は入手順、英字はロットやメーカー等の違いを表す。

2.2 抽出法の検討

2.2.1 粉体試料の検討

抽出法① ジクロロメタン（40ml）に溶解、超音波抽出（30min）→ろ過→ろ液；精製操作へ、ろ紙（残渣）；Gerhardt 製ソックスサーム抽出（1 回目：トルエン 2 時間、2 回目：ジクロロメタン 1 時間）

抽出法①' ①とほぼ同様で、ソックスサームの代わりにソックスレー（トルエン抽出）を使用

抽出法② ジクロロメタン（40ml）に溶解→ろ過〔メタノール→水→メタノールでろ紙残渣を通液処理〕→ろ液；ジクロロメタンおよびヘキサンで 3 回ずつ液液抽出、ろ紙（残渣）；ソックスサーム抽出（抽出法①と同条件）
抽出法③ 水 50ml に分散→ジクロロメタンおよびヘキサンで 3 回ずつ液液抽出

2.2.2 染料分散水の固相抽出の検討

濱田⁸⁾や山本⁹⁾らが報告している凝集剤を用いた抽出法に着目し、凝集剤を添加した方法と JIS K 0312⁵⁾に準拠した公定法で比較した。

試料水の調製は、イオン交換水 2L 中に試料を分散させて行い、凝集剤の種類や添加の有無で比較した。

なお、凝集剤の添加では、三浦工業㈱製の固相抽出用開発された「ダイオフロック」と日華化学㈱製の着色廃水処理用に開発された「シルキア FP-10」の 2 種類を用いた。凝集剤添加にあたっては、取扱説明書に倣い pH を 5～6 程度に調整し攪拌して凝集させ、1 時間以上放置してからろ過作業を開始した。

固相抽出後、風乾させたガラス繊維ろ紙（GMF）とディスク固相（ODS）は、Gerhardt 製ソックスサームでトルエン抽出を行い、抽出液は、粉体試料と同様の方法で精製・分画し、HRGC/HRMS 測定を行った。

なお、ダイオキシン類の抽出効果は、クリーンアップスパイクを精製操作時から添加することによりダイオキシン類濃度を比較して評価した。そして一部については、試料水にサンプリングスパイクを添加し、その内標準物

質の挙動について評価したほか、さらに、染色排水流入河川などでも比較検証を行った。

3 結果および考察

3.1 粉体試料における抽出試験結果

抽出法①②③の試験結果を図1に示す。

分散剤が入っていないAK-1-Aでは、抽出法①②で濃度差はみられない。しかし、分散剤が入っている試料については、抽出法②に比べて抽出法①①'はAZ-1-Aで50%程度、AK-1-Bで10%程度と低い値が得られた。

また、分散剤が入っているアゾ系のみで試験した抽出法③では、抽出法②とほぼ同等の値となっており、ロッ

トの違うAZ-1-AおよびAZ-1-Bとも同様な結果が得られた。さらに、抽出法②については、再現性も確認したが、各異性体とも概ね±5%で良好な結果が得られた。

以上のことから、分散剤(界面活性剤など)の成分が、ソックスレー(またはソックスサーム)抽出での阻害要因となり、水を媒介させることによって抽出阻害成分が除去できるのではないかと考えられる。

市場に商品として流通している分散染料は、分散性を向上させるための添加剤が含まれており、土壌試料のように単純にソックスレー抽出を行っても抽出効率が低下する可能性がある。

なお、抽出法②③で行う液液抽出では、分散染料によってはエマルジョンの形成や両層の着色具合(有機層および水層とも同レベルの着色)などによって操作が困難となるケースもみられた。この場合、メタノールを添加することでエマルジョンを除去することが可能であった。また、「ソルベントレッド135中のヘキサクロロベンゼン測定例」¹⁰⁾を参考に、分散染料を硫酸で溶解してヘキサンで液液抽出する方法も試みた。これもエマルジョンの抑制や硫酸で精製操作を兼ねることができると利点もあった。しかし、抽出法②③と比べて、TEQ濃度の差はほとんどなかったものの、低塩素化物の同族体濃度が低くなる傾向もみられ、抽出溶媒がヘキサンだけでは不十分な可能性も考えられた。

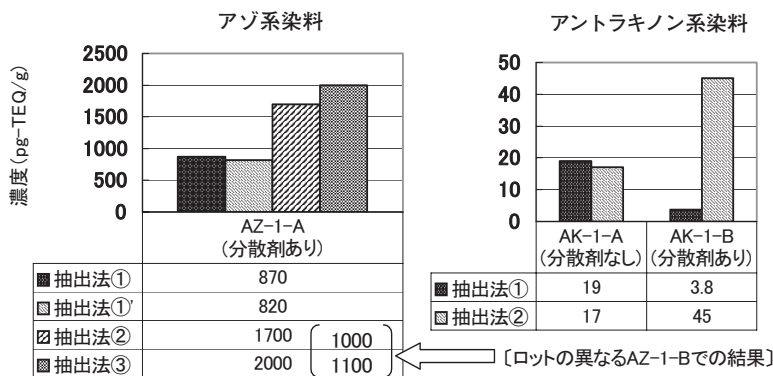


図1 抽出法①②③の試験結果

表1 染料分散水などにおける固相抽出法の試験結果

試料名 (任意記号)	条件	TEQ濃度 (pg-TEQ/g、L)			サンプリングスパイク回収率(%)			
		GMF	ODS	Total	ガラス繊維ろ紙(GMF) 1234D	エムホアディスク(ODS) #79	1234D	#79
(1)アゾ系分散染料								
AZ-1-A	2g/2L、JIS準拠	75	55	130	19	26	12	15
AZ-1-A	2g/2L、pH4	93	54	150	11	15	12	13
AZ-1-A	2g/2L、ダイオロック、pH6	700	17	720	44	51	4	4
AZ-1-A	2g/2L、シルキAFP-10、pH5~6 固相後ろ液	—	—	1800	(101)sox	(99)sox	←(GMF+ODS)(Sox)	
	(液液抽出)→			0.82	—	—	—	—
AZ-1-A	0.5g/350ml、シルキAFP-10、ろ液			0.69	—	—	—	—
AZ-1-A	粉体分析(2g、液液+Sox)	—	—	1700	—	—	—	—
AZ-1-A	粉体分析(2g、水分散 → 液液)	—	—	1900	—	—	—	—
AZ-1-B	2g/2L、シルキAFP-10、pH5~6	1100	0.46	1100	109	85	0	0
AZ-1-B	粉体分析(1g、液液+Sox)	—	—	1000	—	—	—	—
AZ-1-B	粉体分析(2g、水分散 → 液液)	—	—	1100	—	—	—	—
(2)アントラキノン系分散染料								
AK-1-B	2g/5L、JIS準拠	—	—	2.2	(61)	(55)	←(GMF+ODS)	
AK-1-B	2g/2L、ダイオロック、pH6	8.6	2.2	11	34	36	7	7
AK-1-B	2g/2L、シルキAFP-10、pH5~6	—	—	50	(110)sox		←(GMF+ODS)(Sox)	
AK-1-B	0.5g/350ml、シルキAFP-10、ろ液	(液液抽出)→			0.0012	—	—	—
AK-1-B	粉体分析(2g、液液+Sox)			45	—	—	—	—
(3)環境水等								
イオン交換水	6L、シルキAFP-10、pH5~6	—	—	ND	28	26	65	58
N川-0611	24L、JIS準拠	—	—	0.18	(107)sox	(97)sox	←(GMF+ODS)(Sox)	
(染色なし)	24L、シルキAFP-10、pH5~6	0.20	0.042	0.22	70	63	31	31
M川-0610	27L、JIS準拠	—	—	0.73	(108)sox	(95)sox	←(GMF+ODS)(Sox)	
(染色あり)	27L、シルキAFP-10、pH5~6	—	—	1.3	(107)sox	(99)sox	←(GMF+ODS)(Sox)	
M川-0702	24L、JIS準拠	—	—	1.3	(110)sox	(103)sox	←(GMF+ODS)(Sox)	
(染色あり)	24L、シルキAFP-10、pH5~6	2.7	0.058	2.7	102	101	2	3
染色廃水	試験水6L、シルキAFP-10、pH5~6	—	—	33	(106)	(102)	←(GMF+ODS)	
(同上：二重測定)	(同 上)	31	0.00031	31	101	101	0	0

(備考)凝集剤シルキアFP-10は、染料試料では染料と同量程度、環境水では3Lあたり1g程度添加

(注)サンプリングスパイクの回収率のうち、()で示したものはGMFとODSを合せた値で、一部はソックスサーム(Sox)時に添加

3.2 固相抽出試験の結果

排水試料など多量の水試料を扱う場合は、一般的に固相抽出法を採用するケースが多く、液液抽出の操作は現実的に困難となる。そこで、染色工程廃水などを想定し、染料分散水および環境水等における固相抽出法の試験を行った。その結果の一覧を表1に示す。

3.2.1 染料分散水の試験結果

表1から一部抜粋し、前述の抽出法②を100として算定した抽出効率の比較結果を図2に示す。

アゾ系およびアントラキノン系の分散染料とも、シルキア FP-10 の凝集剤を添加することにより、事前に検討した粉体分析（前述の抽出法②（液液+Sox）や抽出法③（水分散→液液））とほぼ同等の値となった。

これに対し、凝集剤を添加しない条件では濃度は10%以下とかなり低く、ダイオフロクを添加しても濃度は50%以下と改善はみられなかった。また、図2に示すように、試料水に添加したサンプリングスパイクの回収率は、FP-10 添加では100%程度となったが、それ以外の方法では20~50%程度と低かった。

なお、FP-10 添加では、10分程度でフロックが生成し、ろ過したる液は明らかに透明になることが目視で確認された。一方、凝集剤を添加しない場合やダイオフロクの添加では、明らかに着色水がガラス繊維ろ紙（GMF）およびエムポアディスク（ODS）とも破過している様子が確認された。

このように、シルキア FP-10 は、液液抽出法では現実的に操作が困難な多量の水試料を扱う場合だけでなく、分散染料によっては液液抽出で多量のエマルジョン形成や着色具合などにより操作が困難となる場合もあることから、粉体またはペースト状の染料試料からでも適用可能な固相抽出用の有効な資材になると考えられる。

また、FP-10 を添加した場合、ODS やろ液中に含まれるダイオキシン類量は全体の1%にも満たないことから、排水対策として、FP-10 を用いて凝集沈殿法による排水処理を行えば、低減効果も十分期待できるのではないかと考えられる。

3.2.2 環境水等の試験結果

表1から一部抜粋し、JIS 法を1として算定した濃度比の比較結果と、試料水に添加したサンプリングスパイクの回収率を図3に示す。

染色排水が流入しないN川では、FP-10 の添加の有無で濃度差はみられないが、染色排水が流入するM川ではFP-10 を添加することで濃度が高くなった。特に、TEQ 濃度に占める割合が高い染色系由来の指標とみられる2,3,4,6,7,8-HxCDF では2倍程度の濃度差がみられた。

染色排水では、前述の染料分散水のような極端な試料系とは異なり、繊維への染色による着色成分の濃度低下や排水中の浮遊物質（SS）への染着、さらに合流後の河川水では、上流からの浮遊物質（SS）への染着も考えられる。したがって、河川水では固相抽出による破過の恐れは軽減するとみられ、染色工程廃水まで遡るほど破過の影響は大きくなると考えられる。

我々は、染色排水の影響を受ける河川では、GC/MS 測定においてカラム選択との兼ね合いなどから TEQ 濃度を過大評価する可能性を指摘しているが^{11,12}、今回の検討結果では、通常の JIS 法による固相抽出では過小評価する可能性がある。

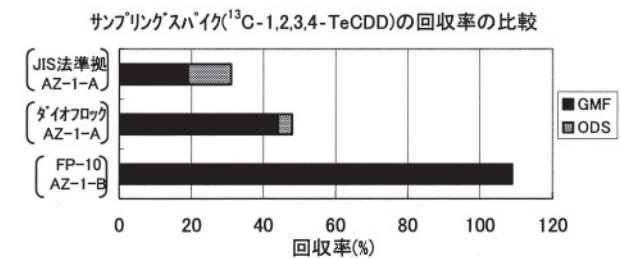
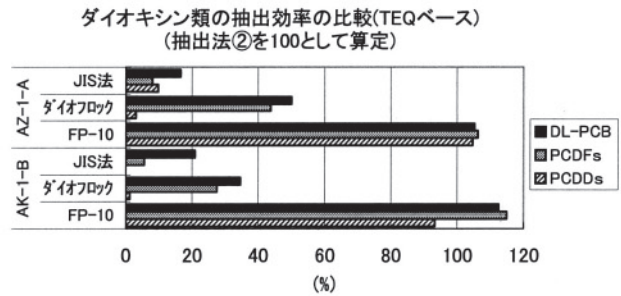


図2 固相抽出試験結果(染料分散水)

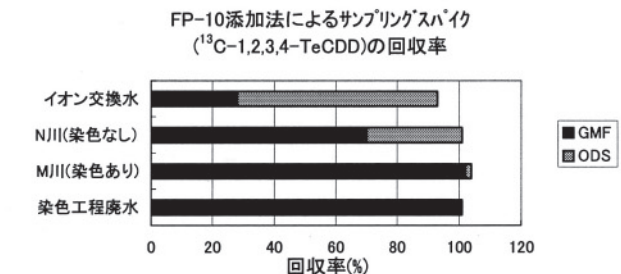
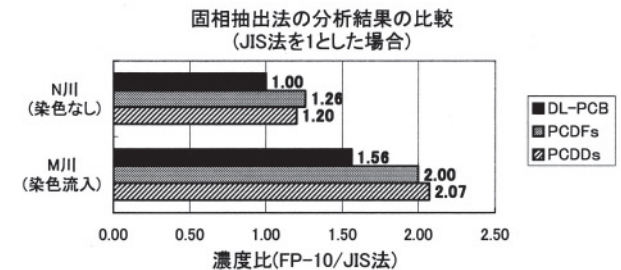


図3 固相抽出試験結果(環境水等)

2005年の改正JISに従い、クリーンアップスパイクを試料水に添加することで、濃度が補正される可能性はあるが、添加した内標準物質が試料中のダイオキシン類と同じ挙動をとらない恐れがある。この点については、大高¹³⁾らが、腐植質（フミン質）が内標準物質の回収率を低下させ、浮遊物質（SS）に吸着している大部分の native 体のみを回収することで過大評価する可能性を指摘している。これと試料性状は異なるが、仮に、ダイオキシン類濃度が低い染色排水の影響を受けた場合、つまり、ダイオキシン類をほとんど含有しない分散染料で繊維染色が行われた場合には、上流から著しい農薬由来の影響を受けるような河川水では、ダイオキシン類濃度を過大評価する可能性も考えられる。

染色系の影響を受ける場合、試料中のダイオキシン類とともに内標準物質の回収率を上げるには、FP-10 の添加が有効であると考えられる。なお、FP-10 は、ダイオフロクと違い粉末活性炭を含有していないためか、イオン交換水で試験すると ODS 側に内標準物質が50%以

上回収される。したがって、FP-10 の添加だけの場合、あらゆる試料の性状を考慮し、ODS も含めて前処理を行うことが望ましいと考えられる。

3.3 その他分析上の問題点

染料試料によっては、今回の前処理で行った精製法だけでは GC/MS クロマトグラムの同定・定量が困難となるケースがみられた。また、GC カラム内に高沸点成分が残存するためか、試験液の後にノナンを打ち込むと、ゴーストピークが出現するなど、試験液を連続打ち込みできないことも頻繁にみられ、特に GC の最高温度が制約される SP-2331 では顕著であった。

さらに、同位体存在比が一致するような妨害ピークもみられたこと、独立定量可能な異性体であっても非常に高濃度な隣接異性体ピークの影響を受ける場合もあったことなど、ピークのアサインには慎重を要した。

なお、SP-2331 では、2,3,7,8-位塩素置換異性体（毒性等価係数（TEF）設定）である 1,2,3,7,8-PeCDF および 1,2,3,4,7,8-HxCDF が、TEF が設定されていない 1,2,3,4,8-PeCDF および 1,2,3,4,7,9-HxCDF と分離できないが、AZ-1 など染料試料によっては、TEF が設定さ

れていない異性体の影響を大きく受け TEQ 濃度を過大評価する恐れがあった。染色排水の影響を受ける河川では、SP-2331 で定量する場合、TEQ 濃度を過大評価する恐れがあることを指摘しているが^{11,12)}、染料が関係していることが明らかとなった。我々は、GC カラムに RH-12ms を併用し、毒性等価係数が設定された 29 異性体をすべてモニターするグルーピング方式による MS 設定を行っている⁷⁾。RH-12ms では 1,2,3,7,8-PeCDF と 1,2,3,4,7,8-HxCDF を独立定量することが可能であり、過大評価する問題が生じないよう対処している。

今回の試料では、GC カラム間でのクロスチェックによって同定・定量できたが、注入口パーツの頻繁な交換や GC カラムへのダメージなど GC/MS への悪影響を考えると、今後、効果的な精製法を含めたさらなる検討を行い最適化する必要がある。

3.4 染料中のダイオキシン類濃度と組成

抽出法の検討結果をもとに、抽出法②もしくは凝集剤 FP-10 を用いた固相抽出法で分析した 12 種 18 試料のダイオキシン類濃度の結果を表 2 に示す。

表2 分散染料中のダイオキシン類濃度

表2-1 TEQ濃度 (pg-TEQ/g)

①アゾ系染料

	1	2	3	4	5	6	7	
染料名(任意記号)	AZ-1-A	AZ-1-B	AZ-2	AZ-3	AZ-4	AZ-5	AZ-6	AZ-7
Total PCDDs	45	64	0.00064	0.032	0.010	510	4100	1.2
Total PCDFs	1700	1000	0	0.63	0.00048	120	190	26
Total DL-PCB	4.0	2.0	0.0028	0.026	0.93	9.4	13	0.029
Total (PCDDs + PCDFs +DL-PCB)	1800	1100	0.0035	0.69	0.95	640	4300	27
備考	分散剤入り Cl基2個	分散剤入り Cl基2個 染色試験に使用	分散剤入り ハロゲン基なし キリンアゾ系	分散剤入り Br基1個	分散剤入り Cl基1個	分散剤入り Cl基1個 AZ-1と構造が類似	分散剤入り Cl基3個 AZ-1と構造が類似	分散剤入り Br基1個

②アントラキノン系染料

	1		2		3			4	5	
染料名(任意記号)	AK-1-A	AK-1-B	AK-2-A	AK-2-B	AK-3-A	AK-3-B	AK-3-C	AK-4	AK-5-A	AK-5-B
Total PCDDs	0	4.5	0	0.16	0	0.00031	0.054	0.055	0.049	2.7
Total PCDFs	19	40	0	0	0	0.024	1.1	0.56	2.0	7.0
Total DL-PCB	0.0099	0.024	0.0030	0.0099	0.0060	0.0013	0.011	40	0.0045	0.12
Total (PCDDs + PCDFs +DL-PCB)	19	45	0.0030	0.17	0.0060	0.025	1.2	40	2.0	9.8
備考	染料のみ Cl基2個	分散剤入り Cl基2個	染料のみ ハロゲン基なし	分散剤入り ハロゲン基なし	染料のみ ハロゲン基なし	分散剤入り Cとメーカー異 ハロゲン基なし	分散剤入り Bとメーカー異 ハロゲン基なし	染料のみ ハロゲン基なし アントラキノン 変形	分散剤入り Bとメーカー異 Br基1個	分散剤入り Aとメーカー異 Br基1個

(備考1) 毒性等量は定量下限未満の数値を0として算出したものである。

(備考2) SP-2331、HT8-PCB、RH12msの3種類のGCカラムで測定した結果であり、主要29異性体をクロスチェックし精度を確保した。

表2-2 実測濃度 (pg/g)

①アゾ系染料

	1	2	3	4	5	6	7	
染料名(任意記号)	AZ-1-A	AZ-1-B	AZ-2	AZ-3	AZ-4	AZ-5	AZ-6	AZ-7
Total PCDDs	17000	11000	14	11	160	1500	230000	390
Total PCDFs	66000	270000	14	78	760	4400	13000	980
Total DL-PCB	6600	2400	31	99	350	6800	2400	200
Total (PCDDs + PCDFs +DL-PCB)	90000	280000	59	190	1300	13000	250000	1600

②アントラキノン系染料

	1		2		3			4	5	
染料名(任意記号)	AK-1-A	AK-1-B	AK-2-A	AK-2-B	AK-3-A	AK-3-B	AK-3-C	AK-4	AK-5-A	AK-5-B
Total PCDDs	13	230	ND	140	2.8	17	120	48	14	280
Total PCDFs	3900	9400	ND	2.9	6.4	36	220	100	450	430
Total DL-PCB	89	170	30	81	60	13	110	87000	49	1100
Total (PCDDs + PCDFs + DL-PCB)	4100	9800	30	230	69	66	450	88000	510	1800

(備考) 各異性体の検出下限は0.6~0.9pg/g、定量下限は2~3pg/gである。

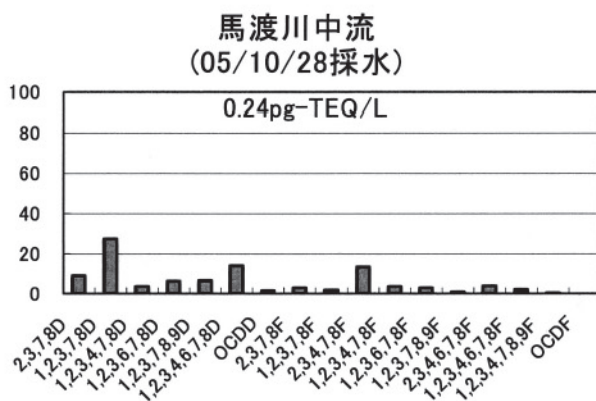
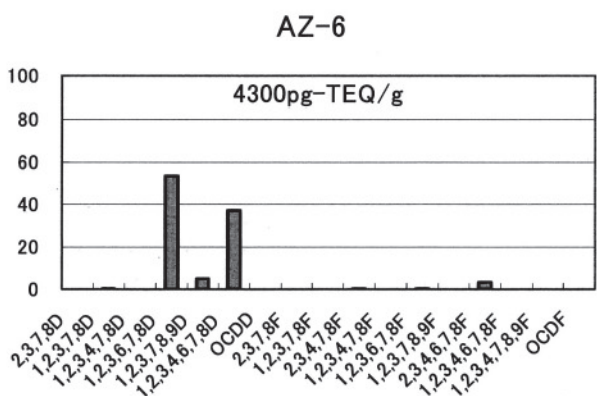
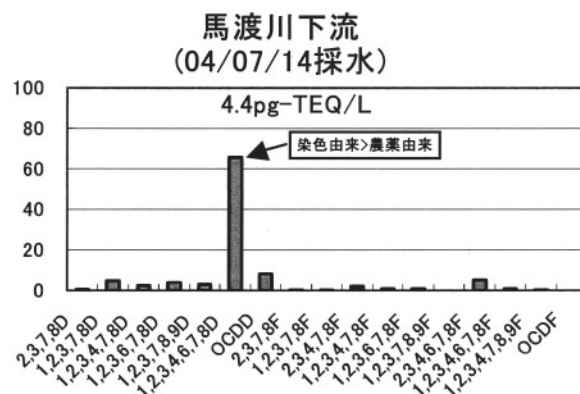
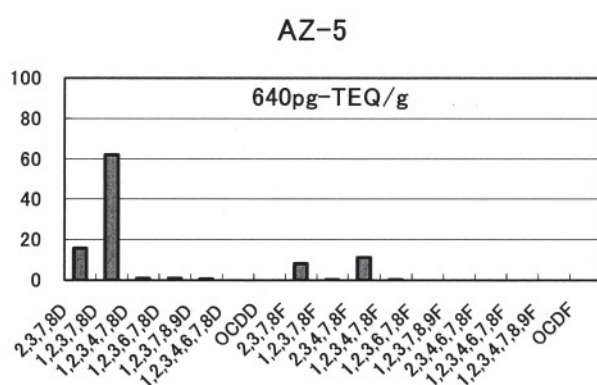
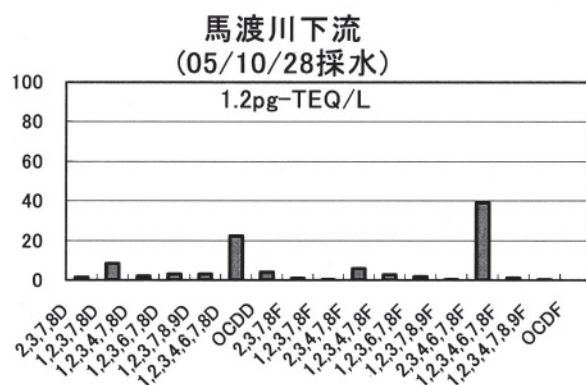
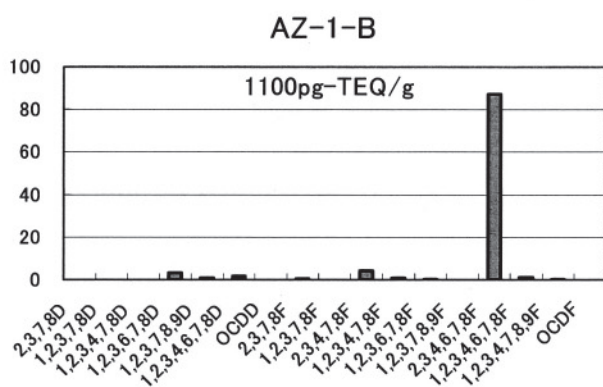
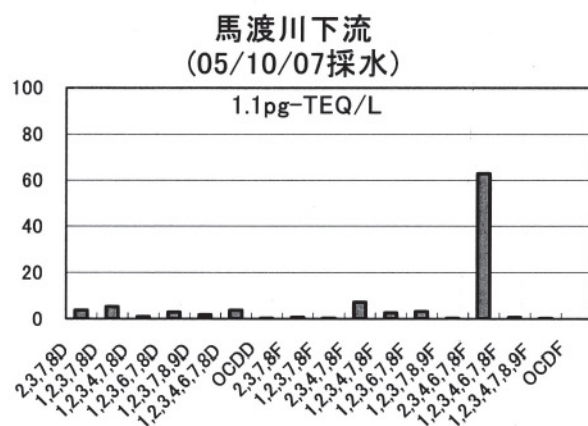
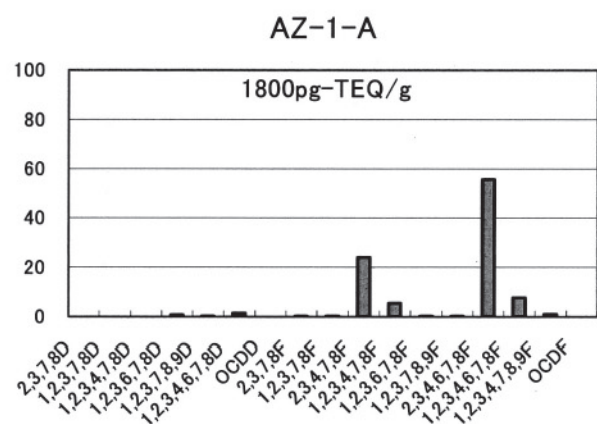


図4 2,3,7,8-位塩素置換異性体のTEQ寄与率(%)
(備考)図中のダイオキシン類濃度はDL-PCBも含むが、TEQベースではほとんど寄与しない。

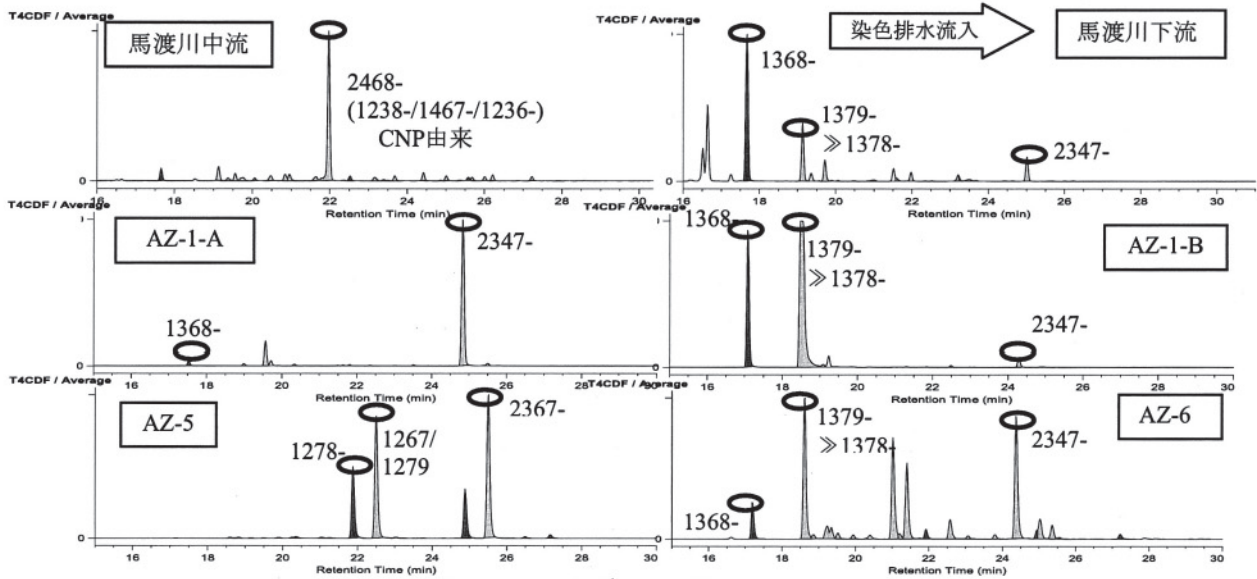


図5 TeCDFsのクロマトグラム (GC カラム; SP-2331)

(備考) 河川水は 05/08/03 採水

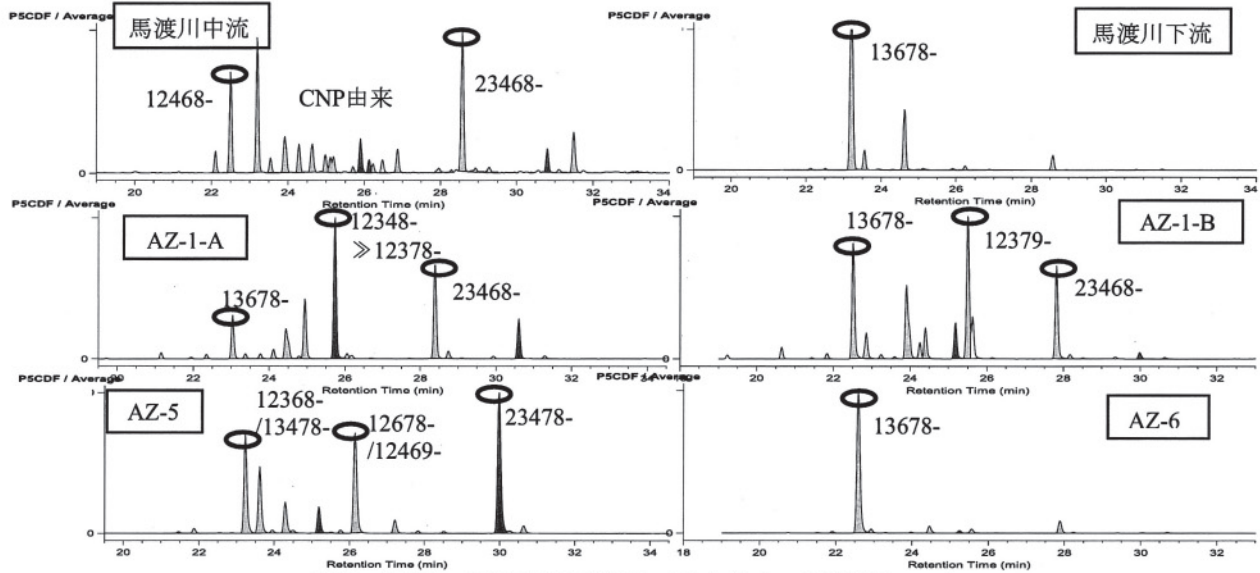


図6 PeCDFsのクロマトグラム (GC カラム; SP-2331)

(備考) 河川水は 05/08/03 採水

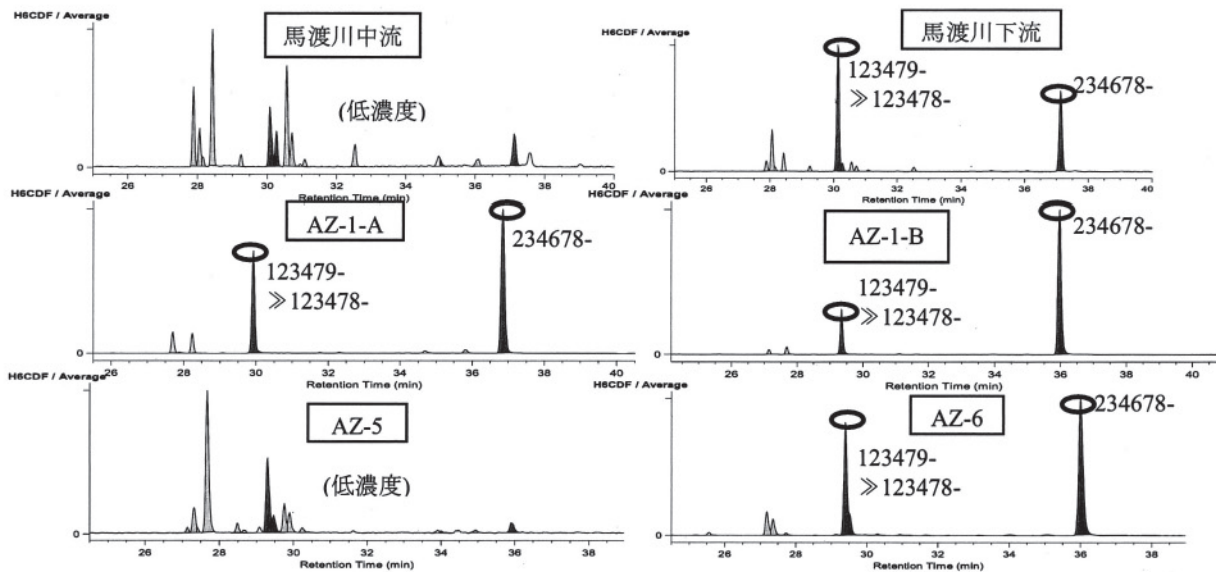


図7 HxCDFsのクロマトグラム (GC カラム; SP-2331)

(備考) 河川水は 05/08/03 採水

全毒性等量 (TEQ) をみると、清家ら¹⁴⁾が分析した農薬 (PCP, CNP) 中のダイオキシン類濃度と比べると、1/1000 オーダーであるが、アゾ系で 0.0035 ~ 4300pg-TEQ/g、アントラキノン系で 0.0030 ~ 45pg-TEQ/g と、アゾ系の染料で比較的高濃度のものが認められ、ばいじんの基準 (3ng-TEQ/g) を超過するレベルで検出されているものもみられる。

なお、アントラキノン系の AK-2-A と AK-3-A は、各異性体のほとんどが検出・定量下限未満であり、不検出レベルとみなせばよいものである。

次に、検出パターンの主な特徴などについて述べる。

(1) 化学構造が類似しているアゾ系の 3 種 4 試料 (AZ-1-A,B, AZ-5, AZ-6) に着目し、2,3,7,8-位塩素置換異性体の TEQ への寄与率を比較してみた (図 4)。2,3,4,6,7,8-HxCDF の寄与率が、AZ-1-A で 56%、AZ-1-B で 87% と非常に高く、AZ-6 でも当該異性体濃度は他の 9 種に比べて高いものの、それ以上に、1,2,3,6,7,8-HxCDD が 53%、1,2,3,4,6,7,8-HpCDD が 37% と高くなっている。染色排水流入河川では 2,3,4,6,7,8-HxCDF の寄与が 40% 以上 (平成 17 年度馬渡川下流の非灌漑期で 40~60%) と高いケースが多く、一部で 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD の寄与が比較的高くなるパターンも確認されている¹⁵⁾。

また、図 5~7 に示すように、この 2 種 3 試料 (AZ-1-A,B, AZ-6) について、各同族体の異性体構成パターンをみると、染色排水およびその流入河川では、ポリ塩化ジベンゾフラン (PCDFs) で染色排水およびその流入河川でみられる特徴的パターン^{11,12)}との類似点が認められ、特に HxCDFs で 1,2,3,4,7,9- と 2,3,4,6,7,8- が主成分となるパターンは類似していた。しかし、染色排水および流入河川でみられるように、TeCDFs で 1,3,6,8- が著しく第 1 主成分となるパターンは、今回分析した染料では確認できなかった。ただし、AZ-1-A の TeCDFs で主成分となっている 2,3,4,7- などは、一般河川より染色流入河川で高く検出される傾向もあり、関連性を否定するものではない。なお、AZ-1-A と AZ-1-B はロットが違うだけであるが、TeCDFs の構成パターンが異なる点がみられることなどから、化学構造やロットの違いなどで、異性体濃度組成は大きく変わると考えられる。

一方、AZ-5 は AZ-1-A,B と比べて Cl 基が 1 個少ないだけであるが、異性体組成パターンは全く異なり、TEQ への寄与では 2,3,7,8-TeCDD が 16%、1,2,3,7,8-PeCDD が 62% となり、染色排水流入河川との関連性を示唆するものではなかった。

(2) Cl 基を持たない染料では比較的低いものの、このうち、Br 基 1 個を持つ AZ-7 では、HxCDFs などの異性体構成パターンは AZ-1-A,B や AZ-6 と類似していた。

(3) アントラキノン系 5 種類の染料は、染色流入河川との関連性を示唆するようなダイオキシン類異性体の検出パターンは認められない。なお、アントラキノン変形の AK-4 は、ハロゲン基が付いてないにもかかわらず、極端に DL-PCB の濃度が高く、TEQ への寄与が 100% であった。このうち、特に #77 の実測濃度が極端に高くなっており、構成比をみると、実測ベースでは #77 が 90% 以上、TEQ ベースでは #126 が 70% 以上を占めていた。

また、アントラキノン系では、分散剤などの添加物

の有無による違いも確認した。濃度レベルは低いものの、AK-1 では分散剤の有無に関係なく、両方 (A と B) とも類似したパターンで検出されていた。したがって、染料以外の分散剤等の添加物が汚染要因である可能性は低いと考えられ、これはアゾ系でも同様のことが言えるのではないだろうか。

3.5 染色排水からのダイオキシン類排出要因

AZ-1-B を用いて行った基礎的な染色試験によると²⁾、染料を投入した染色工程以外ではダイオキシン類はほとんど検出されず、染色工程廃水では 10pg-TEQ/L (規制対象事業所で適用される排水基準) を超える濃度で検出された。今回の試験方法よりも染料濃度を高めて濃色で染める場合は、さらにダイオキシン類濃度が高くなる可能性も考えられる。また、ダイオキシン類量の収支をみると概ねバランスがとれており、染料由来以外の大きなダイオキシン類汚染はなく、化学的変化もほとんど生じていないと考えられた。

以上のことから、染料中に含まれるダイオキシン類が染色排水の大きな汚染要因となっている可能性が極めて高いと考えられる。多種類の分散染料が用いられる中で、排水処理 (活性汚泥) による吸着等の変化なども経て、染色排水としての異性体構成パターンを形成し排出されていると考えられる。なお、今後の操業形態 (染料の使用形態) の変化などによっては、これまで報告してきた染色排水および流入河川の異性体構成パターンに変化が生じる可能性も考えられる。

このように分散染料中からダイオキシン類が検出されたことは、染料でも、すでに登録が失効している農薬 (CNP, PCP)¹⁶⁾などと同様に、製造過程から不純物としてダイオキシン類が生成している可能性が考えられる。アゾ系染料では、最終段階のアゾカップリング反応ではなく、中間体製造工程における副生的な化学反応によってダイオキシン類が生成している可能性が考えられる。しかし、類似の化学構造でも異性体組成パターンが全く異なることや、Cl 基を持たない染料でもダイオキシン類が検出されるなど、染料の化学構造から系統的に的を絞っていくことは容易ではない。しかも、市場には成分や構造が未公開のものや、国外からの輸入品を調合して出荷していることも多いなど多種にわたることから、追跡調査には染料メーカーの協力が必要不可欠となる。

なお、我々も AZ-1 や AZ-6 などの化学構造に着目し、さらに解明が進められないか検討している。また、テトラクロロ無水フタル酸を用いて製造される染料・顔料等 (ソルベントレッド 135 等) にヘキサクロロベンゼン (HCB) が含有される実態が明らかになっている¹⁷⁾ことなどにも着目して、染料等化学製品中における非意図的生成物の汚染実態の解明に取り組みたいと考えている。

4 まとめ

今回、染色排水からのダイオキシン類排出要因を解明するため、疎水性繊維を染色する分散染料や染色試験による工程廃水などを分析した。その結果、次のことが明らかとなった。

(1) データの信頼性を確保するため、事前に抽出法について検討した。その結果、粉末状の分散染料を単純にソックスレー抽出しても抽出率が低下するが、水を媒介させることにより抽出阻害成分が除去できると考え

られた。また、水中に分散した状態で公定法による固相抽出を行っても、染料とともにダイオキシン類が破過して捕集効率が低下することから、日華化学(株)製の凝集剤(シルキア FP-10)を用いて固相抽出を行ったところ、著しく捕集効率が改善された。

- (2) 一部のアゾ系染料で、ダイオキシン類が ng-TEQ/g オーダーのレベルで検出された。さらに、染色排水流入河川との関連性を示唆する異性体構成パターンが確認されるとともに、染色試験の結果などから、染料中に不純物として含まれるダイオキシン類が排出要因の主原因である可能性が高いと考えられた。

以上の調査研究結果を踏まえ、我々は行政当局を通じて、経済産業省や環境省に対し、染料メーカー等への指導など必要な対策を講じていただくよう要望した。今後、詳細に実態解明がなされ、ダイオキシン類を含有しない代替品への転換に道筋が開かれることを望む。

なお、我々としては、今後、染色排水からのダイオキシン類を低減するために、物理化学的または生物的な手法を用いて低減化試験なども行い、効果的な削減対策が図れるよう研究を展開していく予定である。

参考文献

- 1) 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)
- 2) 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)
- 3) Heindl A, Hutzinger O : Search for industrial sources of PCDD/PCDFs : IV. Phthalocyanine dyes, *Chemosphere*, 18, 1207～1211 (1989)
- 4) Horstmann M, McLachlan MS : Results of an initial survey of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDD) and dibenzofurans (PCDF) in textiles, *Chemosphere*, 31, 2579～2589 (1995)
- 5) 日本工業規格：JIS K0312 工業用水・工場排水中のダイオキシン類及びコプラナーPCB の測定方法 (1999) (2005.6.20 改正)
- 6) 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)
- 7) 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)
- 8) 濱田典明他：固相吸着および凝集を用いた水中ダイオキシン類捕集法の開発，環境化学，15(4)，783～793 (2005)
- 9) 山本一樹他：水中ダイオキシン類捕集剤（ダイオフロク）の捕集条件の検討，第15回環境化学討論会要旨集，284～285 (2006)
- 10) 副生する特定化学物質の BAT 削減レベルに関する評価委員会（厚生労働省、経済産業省及び環境省が設置）：TCPA 及びソルベントレッド 135 中の副生 HCB に係る BAT レベルに関する報告書，平成 18 年 11 月
- 11) 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)
- 12) 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)
- 13) 大高広明他：水試料中のダイオキシン類分析精度に対する腐植質（フミン質）の影響，第12回環境化学討論会講演要旨集，374～375 (2003)
- 14) 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)
- 15) 熊谷宏之他：福井県における未規制発生源からのダイオキシン類による河川水への影響度について，第14回環境化学討論会講演要旨集，36～37 (2005)
- 16) 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)
- 17) 厚生労働省、経済産業省及び環境省：化学物質審査規制法第一種特定化学物質ヘキサクロロベンゼンの副生に係る対応について，報道発表資料，平成 18 年 3 月