

## 凝集沈殿処理によるダイオキシン類の形態別除去特性

堤 かおり\* 劔 持 由起夫\*  
有 川 彰 浩\* 府 中 裕 一\*

### An Isomer-Specific Correlation between Dioxin Isomer Concentration in Wastewater and Removal Efficiency of Chemical Clarification

by Kaori TSUTSUMI, Yukio KEMMOCHI, Akihiro ARIKAWA, & Yuichi FUCHU

Coagulation-precipitation treatment using ferric chloride was carried out to study the isomer-specific correlation between the dioxin isomer concentration in wastewater and the removal efficiency of chemical clarification. The raw water used was wastewater from the wet scrubbing system of a solid waste incinerator. The treated wastewater was fractionated with 1  $\mu\text{m}$  and 0.1  $\mu\text{m}$  filter, and the dioxin concentration in each fraction was determined. The isomer profiles indicated that 1) dioxin concentration in the “< 0.1  $\mu\text{m}$ ” fraction decreased, and 2) dioxin in the “ $\geq 0.1, < 1 \mu\text{m}$ ” fraction temporarily increased by the coagulation process. Hence, it became clear that dioxin particle size increases and dioxins can be removed by coagulation-precipitation treatment. The relationship between dioxin isomer concentrations in nontreated water (x) and treated water (y), and flocculant concentration (A) is expressed by the following regression equation:  $y=2.3 \times 10^{10} \times (x/A)+1.8$ .

**Keywords:** Dioxins, Wastewater, Iron trap MS/MS, Size distribution, Chemical clarification

### 1. はじめに

科学技術の進歩に伴い、多くの有害化学物質が環境に排出されている。一方、より安全で豊かな水環境を創造するために、水質規制は強化されていく傾向にある。その結果、測定技術の向上によって様々な微量物質について広く分析が行われるようになってきた。特に非意図的生成物であるダイオキシン類は毒性が強く、環境中でほとんど分解されないことから、ダイオキシン類対策特別措置法<sup>1)</sup>が平成11年に制定され、大きな社会的関心を集めている。その結果として環境調査、環境修復が強化されている。現在、環境中へのダイオキシン類の排出源は焼却・燃焼に伴うものが主である<sup>2,3)</sup>。焼却排ガス中に含まれるダストの粒径分布についての調査には、サブミクロン粒子が大きな割合を占めていたという報告がある<sup>4,5)</sup>。一方、水中ダイオキシン類を除去するためのプロセスとしては、現在、凝集沈殿処理、活性炭吸着、更

にAOPに代表される酸化促進法といった方法が採用されている。ダイオキシン類の凝集沈殿処理による除去の検討については凝集剤や排水種類に応じて様々な報告がされている<sup>6~12)</sup>。しかし、そのメカニズムは必ずしも解明されているとは言い難い。そのため、ダイオキシン類を除去、あるいは分解するために膨大な薬剤、エネルギーを投入しているのが現状である。

そこで、筆者らは除去技術の効率的な運用にはサブミクロン粒子を中心とした実態把握が不可欠と考え、水中ダイオキシン類の形態について、ろ過による粒子分画試験を行った。その結果、一般的に浮遊性物質と言われている1  $\mu\text{m}$ より小さい粒子の分画が存在していることを突き止めた。本報ではその分画に対して、最も一般的かつ汎用性の高い凝集沈殿処理の効果を検討し、水中ダイオキシン類の除去特性を明らかにした。

### 2. 方法

焼却炉スクラバ排水を対象として凝集沈殿処理試験を行った。凝集沈殿処理試験の原水、処理水に対してそれぞれ分画を行い、各分画試料のダイオキシン濃度の測定

\* 環境エンジニアリング事業本部 水環境・開発センター  
応用技術室

水環境学会誌, 第26巻第5号(2003)に掲載

表1 処理条件  
Table 1 Coagulation/Precipitation conditions

	ダイオキシン類濃度 Dioxin conc. [pg-TEQ·l <sup>-1</sup> ]	希釈倍率 Dilution factor [-]	FeCl <sub>3</sub> 添加量 FeCl <sub>3</sub> [mg·l <sup>-1</sup> ]
Run1	130000	1	100
Run2	130000	1	500
Run3	13000	10	500
Run4	1300	100	500

を行った。なお、今回、用いたスクラバ排水は濁度0.5度、色度1度の排水であった。

## 2-1 使用機器及び試薬、器具

### 2-1-1 使用機器

- ・高温・高圧溶媒抽出装置：ASE300（日本ダイオネクス製）
- ・減圧・遠心濃縮器：AES2010（Savant社製）
- ・イオントラップ型質量分析計：Polaris（サーモクエスト社製）

### 2-1-2 器具及び試薬

- ・塩化第二鉄（以下、FeCl<sub>3</sub>）：40%塩化鉄(Ⅲ)溶液（和光純薬製）
- ・アニオンポリマ：エバグロースA-151（荏原製作所製）
- ・No. 5Aろ紙：（ADVANTEC製）
- ・GC-50ガラスフィルタ：（ADVANTEC製）
- ・H010A PTFEフィルタ：（ADVANTEC製）
- ・C18ディスク型フィルタ：EMPORE™ Disk（3M）
- ・ケイソウ土カラム（10 ml容）：CHEM1010（バリアン社製）
- ・シリカゲルカラム（2 g/12 ml）：（オルテック社製）
- ・ダイオキシン内部標準物質：NK-LCS-AD（ウェリントン社製<sup>13</sup>Cラベル化17種類2, 3, 7, 8異性体ダイオキシン標準液4～7塩素化物=40 pg·l<sup>-1</sup>, 8塩素化物=80 pg·l<sup>-1</sup>）

水酸化ナトリウム、塩酸はいずれも特級（和光純薬製）を、トルエン、ジクロロメタン、n-ヘキサン、メタノールはいずれも残留農薬用（和光純薬製）を使用した。

## 2-2 凝集沈殿処理試験方法

凝集沈殿処理は試料を2 lビーカー、もしくは20 lステンレスタンクに1～5 l入れ、無機凝集剤としてFeCl<sub>3</sub>を添加し、水酸化ナトリウムや塩酸を用いてpH調整をした。pHをほぼ7に調整した後、アニオンポリマを1 mg·l<sup>-1</sup>添加し急速攪拌150 min<sup>-1</sup>で2分攪拌し、続いて60 min<sup>-1</sup>で5分攪拌した後、10分静置した。試験内容を表1に示す。ダイオキシン類濃度130000 pg-

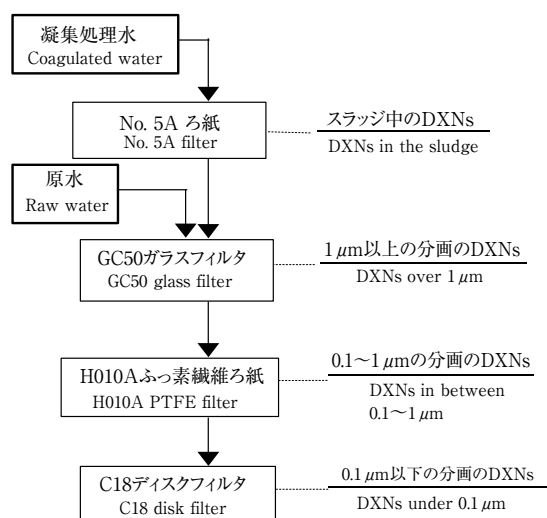


図1 ダイオキシン分画方法

Fig. 1 Schematic diagram of dioxin separation

TEQ·l<sup>-1</sup>の原水に対してFeCl<sub>3</sub>の添加量を100, 500 mg·l<sup>-1</sup>に設定した場合、1300～130000 pg-TEQ·l<sup>-1</sup>の原水に対してFeCl<sub>3</sub>添加量を500 mg·l<sup>-1</sup>に設定した場合の比較を行い、除去特性を検討した。

## 2-3 分画方法

分画方法を図1に示す。

原水はGC50ガラスフィルタ（有効径1 μm）でろ過し、更にそのろ液をH010A PTFEフィルタ（0.1 μm径）でろ過した<sup>13)</sup>。PTFEのろ液はC18ディスク型フィルタによってダイオキシン類を捕捉<sup>14)</sup>し、それぞれ1 μm以上、0.1～1 μm、0.1 μm未満の分画試料を得た。

凝集沈殿処理水は発生したフロックを回収すると共に、微細フロックの混入の影響を考慮して、No. 5Aろ紙を用いてフロック込みで全量ろ過した後、前記に示した分画操作を行った。本試験ではNo. 5Aろ紙のろ液を処理水とし、No. 5Aろ紙で分画された部分をスラッジとした。

なお、予備実験としてGS25及びGC50ガラスフィルタを用いた粒子分画試験を行い、GS25の分画特性を検討した結果、0.1～1 μm分画の値がばらつくことが分かった。この理由は粒子のリークと考えられた。一方、GC50を用いた場合にはこのようなばらつきは見られなかったため、リークはより少ないことが分かった。そのため、本試験では1 μmの分画にはGC50を用いることにした。

## 2-4 分析方法

### 1) 抽出方法

ろ過済みのNo. 5Aろ紙、GC50ガラスフィルタ、

H010A PTFEフィルタ, C18ディスク型フィルタをそれぞれ別のASE専用ステンレス製抽出容器に充填し, トルエン溶媒中195℃/13.5 MPa/15分間で2回抽出した。それぞれ得られた抽出液は独立した試料として扱った。

## 2) 精製方法

トルエン抽出液を, ロータリーエバポレータを用いて1 ml程度に濃縮した。硫酸10 mlをコーティングしたケイソウ土カラムに濃縮液を担持し, 30分間反応させた。ジクロロメタンとヘキサン1:2混合溶液で容器を洗浄しその洗浄も担持した。ヘキサン20 mlで溶出した後, 溶出液をシリカゲルカラムに通液し, トルエン12 mlを用いて溶出を行った。ロータリーエバポレータを用いて溶出液を500  $\mu$ l程度に濃縮した後, 容積10 mlのKD濃縮管に移した。

## 3) 濃縮方法

減圧・遠心濃縮器装置にKD濃縮管を据え付けて回転速度50  $s^{-1}$  (3000  $min^{-1}$ ), 真空ポンプ1.3 kPa, 減圧・恒温槽43℃<sup>15)</sup>の条件で最終液量200  $\mu$ lに調整した。

## 4) 質量分析方法

濃縮試料の1  $\mu$ lをイオントラップ型質量分析計に注入し, 測定を行った<sup>16)</sup>。また, コプラナーPCBの分析はJIS法<sup>17)</sup>に従って行った。

# 3. 結果及び考察

## 3.1 原水分画結果

原水分画結果を表2に示す。

ダイオキシン類の90%以上は1  $\mu$ m以上に存在しているが, 0.1~1  $\mu$ mや0.1  $\mu$ m未満の分画においても1000  $pg\text{-TEQ}\cdot l^{-1}$ を超える濃度で存在していることが分かった。

ダイオキシンの異性体プロファイルを図2, コプラナーPCBの異性体プロファイルを図3に示す。異性体プロファイルを見ると, ダイオキシン, コプラナーPCBともに, 1  $\mu$ m以上, 0.1~1  $\mu$ m, 0.1  $\mu$ m未満の分画はほぼ同じプロファイルであった。水溶解度については, ダイオキシンの4塩素化物で20  $ng\cdot l^{-1}$ , 7塩素化物で4  $ng\cdot l^{-1}$ , 8塩素化物で0.07  $ng\cdot l^{-1}$ , 4塩素化物コプラナーPCBで1  $\mu$ g $\cdot l^{-1}$ という報告<sup>18)</sup>がある。塩素数が増えるごとに水溶解度が小さくなる傾向がある。各異性体の濃度を見ると, 0.1  $\mu$ m未満では, ダイオキシンは十分溶解可能な濃度であるが, ジベンゾフランの場合, 5, 6塩素化物ではほぼ飽和状態, 7, 8塩素化物で水溶解度を超えている。コプラナーPCBはいずれも十分溶解可能な濃度である。一部の異性体で水溶解度を超えたのはサブ

表2 原水のダイオキシン分画結果 [ $pg\text{-TEQ}\cdot l^{-1}$ ]  
Table 2 Dioxin fractionation (Raw water) [ $pg\text{-TEQ}\cdot l^{-1}$ ]

	> 1 $\mu$ m	0.1~1 $\mu$ m	< 0.1 $\mu$ m	Total
ダイオキシン PCDD/DF	120 000	1 200	2 500	120 000
コプラナーPCB co-PCB	6 600	56	190	6 900

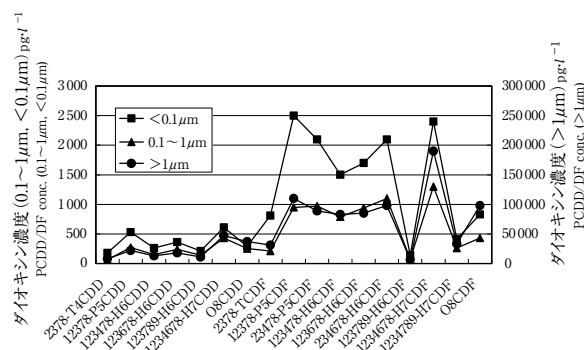


図2 原水のダイオキシンの異性体プロファイル  
Fig. 2 Dioxins isomer profiles (Raw water)

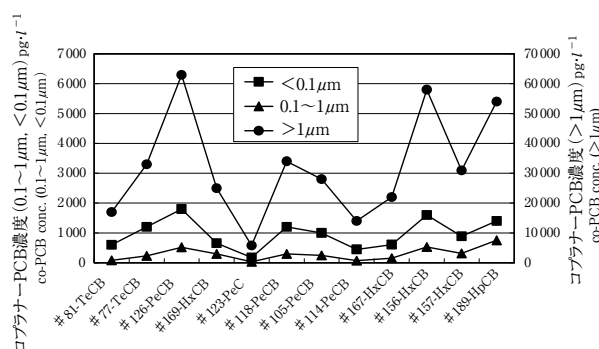


図3 コプラナーPCBの異性体プロファイル (原水)  
Fig. 3 co-PCBs isomer profiles (Raw water)

ミクロン粒子<sup>4, 5)</sup>に吸着しているダイオキシンの存在が考えられる。

## 3-2 凝集沈殿処理結果

### 3-2-1 処理水分画結果

分画結果を表3に示す。

ダイオキシン類濃度130 000  $pg\text{-TEQ}\cdot l^{-1}$ の原水を用いて試験したRun 1, 2において, 原水のダイオキシン類(表2)のほとんどは凝集沈殿処理で発生したスラッジに移行し, TEQで99%以上除去できている。各分画を見ると1  $\mu$ m以上と0.1  $\mu$ m未満の分画では, Run 1, 2ともダイオキシン, ジベンゾフラン, コプラナーPCB濃度は原水に対して低くなっている。一方, 0.1~1  $\mu$ mの分画においてはRun 1のダイオキシン, ジベンゾフラ

表3 凝集処理水のダイオキシン分画結果 [pg-TEQ・l<sup>-1</sup>]  
Table 3 Dioxins fractionation (Coagulated water) [pg-TEQ・l<sup>-1</sup>]

		スラッジ Sludge*	処理水 Treated water			Total (A+B+C)
			> 1 μm (A)	0.1 ~ 1 μm (B)	< 0.1 μm (C)	
ダイオキシン PCDD/DF	Run 1	140 000	1 100	1 400	430	2 900
	Run 2	140 000	1 200	670	120	2 000
	Run 3	14 000	62	22	5.2	89
	Run 4	700	23	12		35
コプラナーPCB co-PCB	Run 1	6 800	94	130	26	250
	Run 2	—	100	73	7.5	180
	Run 3	770	0.79	2.5	1.2	4.5
	Run 4	39	0.13	1.2		1.3

\* : スラッジ中のダイオキシン濃度は凝集沈殿処理水の水量あたりの濃度で示した。

\* : The dioxin concentration in the sludge is expressed in converted values from the treated wastewater quantity

ン、コプラナーPCB濃度は原水に対して高くなっている。また、Run 2のダイオキシン、ジベンゾフラン濃度は原水に対して低くなっているが、コプラナーPCB濃度は高くなっている。これは、凝集沈殿処理により、0.1 μm未満のダイオキシン類が0.1 ~ 1 μm又は1 μm以上の分画に移行したことによるものと考えられる。130 000 pg-TEQ・l<sup>-1</sup>の原水に対して凝集沈殿処理を行った場合、0.1 μm未満のダイオキシン類を1 μm以上の分画へ移行させるには、FeCl<sub>3</sub>を500 mg・l<sup>-1</sup>添加する方が有効であったことが分かる。

FeCl<sub>3</sub>を500 mg・l<sup>-1</sup>添加して試験したRun 3, 4の場合も、ダイオキシン類のほとんどはスラッジに移行している。TEQの測定結果から、Run 3で99%以上、Run 4では90%以上が除去されている。Run 3, 4の1 μm以上、0.1 ~ 1 μm, 0.1 μm未満の分画いずれも、ダイオキシン、ジベンゾフラン、コプラナーPCB濃度は原水に対して低くなっている。原水ダイオキシン類濃度13 000及び1 300 pg-TEQ・l<sup>-1</sup>に設定し、FeCl<sub>3</sub>を500 mg・l<sup>-1</sup>添加した場合のRun 3, 4では、0.1 μm未満のダイオキシンが粗粒径化され、そのほとんどが1 μm以上の分画に移行したことが分かる。Run 1, 2の結果と考え併わせると、FeCl<sub>3</sub>の添加量だけでなく、原水濃度も除去特性に関与していることが理解できる。

更に詳細に検討するために、Run 1, 2について原水の異性体プロファイルと比較する。1 μm以上、0.1 ~ 1 μm, 0.1 μm未満の分画について、ダイオキシンの異性体プロファイルを図4、コプラナーPCBの異性体プロファイルを図5に示す。

ダイオキシンの異性体プロファイルを見ると、いずれの分画においても原水と処理水のプロファイルはほぼ一

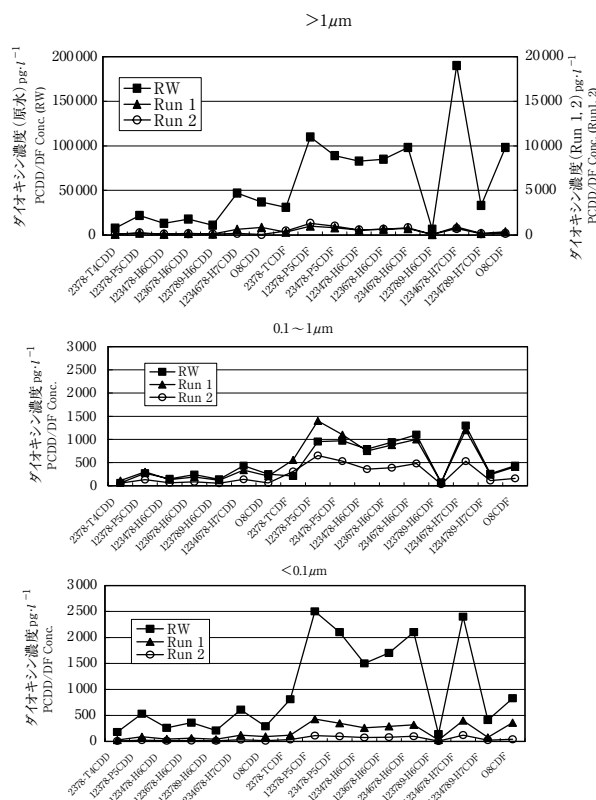


図4 ダイオキシンの異性体プロファイル (Run 1, 2)  
Fig. 4 Dioxin isomer profiles (Run 1, 2)

致していた。ただし、1 μm以上の分画においてはRun 1のO8CDD, 0.1 ~ 1 μmの分画においてはRun 1, 2のT4CDF, 0.1 μm未満の分画においてはO8CDD, O8CDFの異性体が原水プロファイルと異なっている。コプラナーPCBのプロファイルを見ると、0.1 ~ 1 μmの分画において#81-TeCB, #77-TeCB, #118-PeCB, #105-PeCB, 0.1 μm未満の分画においては#77-TeCB,

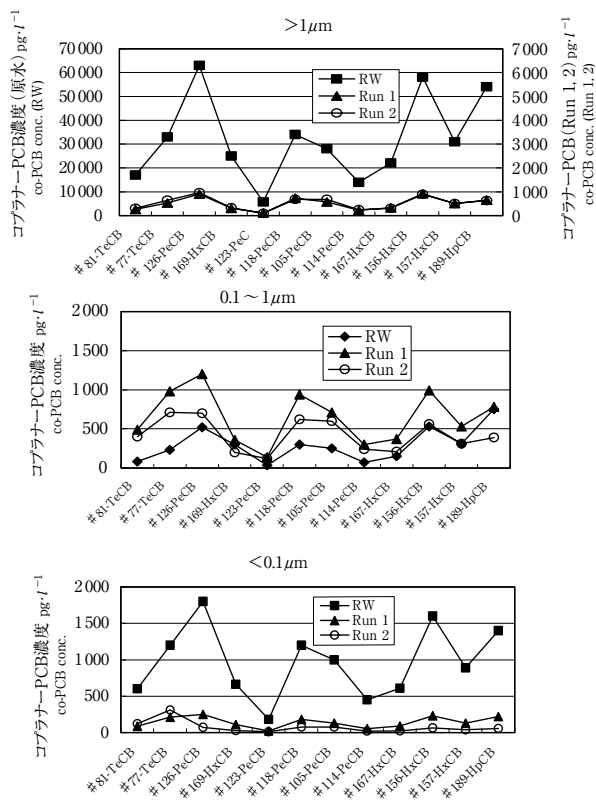


図5 コプラナーPCBの異性体プロファイル (Run 1, 2)  
Fig. 5 co-PCBs isomer profiles (Run 1, 2)

#118-PeCBの異性体が原水プロファイルと異なっている。以上のことから、原水プロファイルと異なったのはダイオキシンの場合には8塩素化物であり、ジベンゾフランの場合は4及び8塩素化物であり、コプラナーPCBの場合、4, 5塩素化物である。したがって除去性能の検討を行う際には、異性体の塩素数や分子量に対して留意する必要がある。

### 3-2-2 異性体の塩素数と除去率の関係

ダイオキシン、ジベンゾフラン、コプラナーPCBをまとめて各異性体の塩素数ごとにそれぞれの除去率について検討した。処理水の除去率を図6に示す。

Run 1, 2, 3の処理水は塩素数にかかわらずほぼすべての異性体で99%の除去率が得られている。Run 4ではおおむね95%以上の除去率が得られたが、塩素数が多くなるに従ってばらつきが大きくなっている。ただし、0.1 μm未満ではRun 1~4で同じ塩素数でも除去率がばらついており、特に低塩素化物でばらつきが大きくなっていた。水溶解度をみると、4塩素化物でダイオキシン、ジベンゾフラン、コプラナーPCBでは2~50倍の差があり<sup>18)</sup>、このことが影響していると考えられる。

### 3-2-3 分子量と除去率の関係

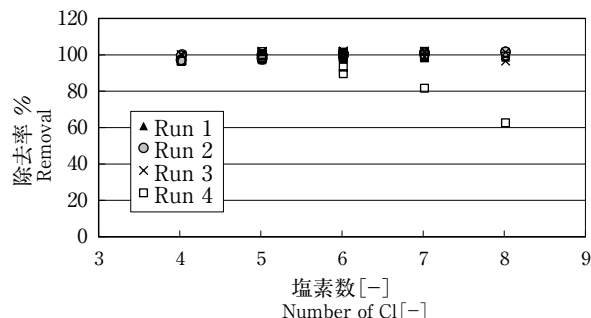


図6 塩素数と除去率の関係 (凝集処理水)  
Fig. 6 Comparison between number of chlorine atoms and removal (Coagulated water)

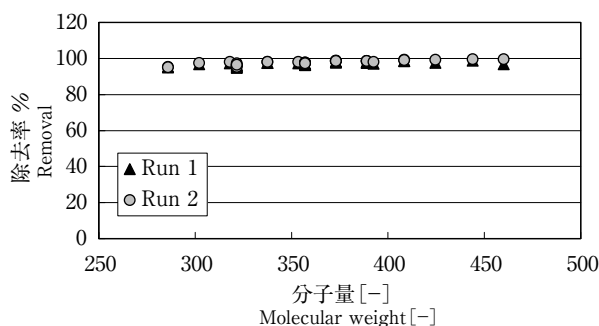


図7 分子量と除去率の関係 (凝集処理水)  
Fig. 7 Comparison between molecular weight and removal (Coagulated water)

ダイオキシンとコプラナーPCBの除去率を水溶解度の違いを考慮して同一の基準で比較するために、ダイオキシン、ジベンゾフラン、コプラナーPCBをまとめて分子量ごとに各異性体の除去率について検討した。分子量で比較した場合、分子量の小さい物質のほうが水溶解度がより高く、分子量が大きい物質のほうが水溶解度は低い傾向がある<sup>18)</sup>。ダイオキシン類濃度130000 pg-TEQ $\cdot$ l<sup>-1</sup>の原水を用いて試験したRun 1, 2について、処理水の除去率の結果を図7に、0.1 μm未満の除去率を図8に示す。

Run 1, 2とも処理水の除去率は分子量に依存せず、ほぼ100%近い値である。

0.1 μm未満の分画試料ではFeCl<sub>3</sub>を100 mg $\cdot$ l<sup>-1</sup>添加したRun 1の場合、分子量425以下での除去率は80%程度になっている。一方、分子量450前後 (O8CDD, O8CDF) で除去率は低下し、60%程度である。FeCl<sub>3</sub>を500 mg $\cdot$ l<sup>-1</sup>添加したRun 2の場合、分子量300未満 (#81-TeCB, #77-TeCB) で80%程度である。一方、分子量300以上ではおおむね95%を超えており、分子量の

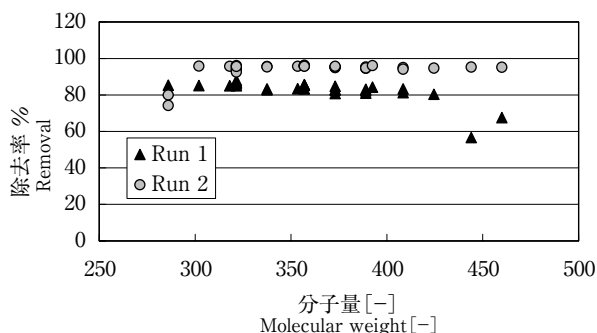


図8 分子量と除去率の関係 (< 0.1 μm)  
 Fig. 8 Comparison between molecular weight and removal (< 0.1 μm)

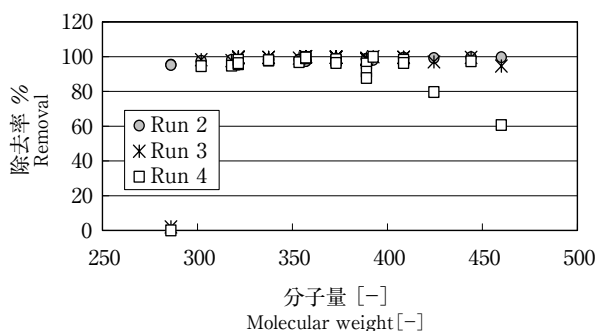


図9 分子量と除去率の関係 (Total)  
 Fig. 9 Comparison between molecular weight and removal (as total)

大きい物質の除去率が低下する現象は見られていない。このことから、凝集剤の添加量が少ないと分子量の大きい高塩素化物の除去率が低下することがわかる。これは高塩素化物の水溶解度が低いため、浮遊性物質に付着しやすく、凝集沈殿処理による浮遊性物質除去性能の低下が大きく影響したと考えられる。一方、分子量300未満の異性体は凝集剤の添加量を増加しても除去しにくい傾向がある。これは低塩素化物の水溶解度が高いことが関与しているためと思われる。

FeCl<sub>3</sub>を500 mg・l<sup>-1</sup>添加して試験したRun 2, 3, 4について、処理水の除去率の結果を図9に示す。

Run 2, 3では処理水の除去率は分子量に依存せず、おおむね100%である。Run 4ではおおむね95%以上となったが分子量425及び460 (H7CD, O8CD)で60%程度となっている。これは浮遊性物質除去性能が低下し、高塩素化物の除去性能が影響を受け、更に原水濃度が希薄であったため除去率が低下したと考えられる。

0.1 μm未満の分画試料において、原水濃度13000 pg-TEQ・l<sup>-1</sup>のRun 3では、分子量322以下 (T4CDD,

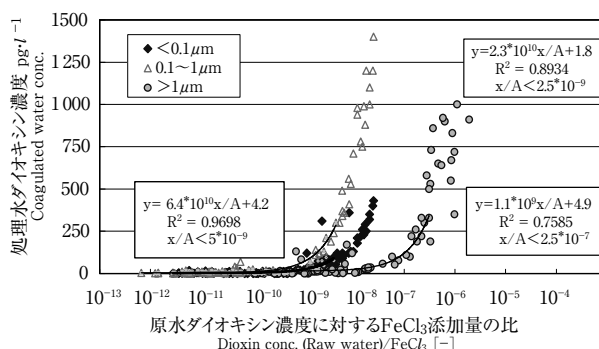


図10 原水ダイオキシン濃度に対するFeCl<sub>3</sub>添加量の比と処理水ダイオキシン濃度の関係  
 Fig. 10 Comparison between dioxin (raw water)/FeCl<sub>3</sub> conc and fractional dioxin (coagulated water) conc.

T4CDF, #126-PeCB, #123-PeCB, #114-PeCB)では80~90%であった。一方、分子量322を超えると除去率は上昇し、95%以上の除去率が得られている。低塩素化物は水溶解度が高塩素化物より高いため、浮遊性物質に付着しフロックに取り込まれるより水への溶解が優先することが考えられる。原水濃度1300 pg-TEQ・l<sup>-1</sup>のRun 4は分子量322以下では原水と処理水の値がほとんど変わらず、分子量322を超えると除去率は30~90%とばらついた結果であり、この濃度レベルになると一部の異性体で粗粒径化が阻まれやすくなる傾向が認められる。

### 3-2-4 原水濃度の凝集剤に対する濃度比と処理水濃度の関係

1 μm以上、0.1~1 μm、0.1 μm未満の各分画における、すべての異性体について原水濃度の凝集剤に対する濃度比と処理水濃度の関係を図10に示す。各分画はRun 1~4を通して、原水濃度の凝集剤に対する濃度比をとると、それぞれ同一の回帰式で示すことができる。以下の範囲において、処理水の異性体濃度は次式で表される。

$$1 \mu\text{m以上} : y = 1.1 \times 10^9 \times x/A + 4.9 \quad x/A < 2.5 \times 10^{-7} \dots\dots\dots (1)$$

$$0.1 \sim 1 \mu\text{m} : y = 6.4 \times 10^{10} \times x/A + 4.2 \quad x/A < 5 \times 10^{-9} \dots\dots\dots (2)$$

$$0.1 \mu\text{m未満} : y = 2.3 \times 10^{10} \times x/A + 1.8 \quad x/A < 2.5 \times 10^{-10} \dots\dots\dots (3)$$

ここで、

y : 処理水の異性体濃度 [pg・l<sup>-1</sup>]

x : 原水の異性体濃度 [pg・l<sup>-1</sup>]

A : 凝集剤添加量 [mg・l<sup>-1</sup>]

このことから、1  $\mu\text{m}$ 以上の分画は他の分画に比べて、凝集剤の添加量が少ない条件で処理できることが分かる。

0.1~1  $\mu\text{m}$ の分画が0.1  $\mu\text{m}$ 未満の分画より凝集剤の添加量を多く必要とする理由は、3-2-1項で述べたように0.1~1  $\mu\text{m}$ の分画には0.1  $\mu\text{m}$ 未満の分画からの移行分が含まれているためである。(3)式より、凝集剤の添加量を最適化した場合、0.1  $\mu\text{m}$ 未満のすべての異性体濃度が2  $\text{pg}\cdot\text{l}^{-1}$ 以下となり、総TEQは7  $\text{pg}\cdot\text{TEQ}\cdot\text{l}^{-1}$ 以下となる。したがって、孔径0.1  $\mu\text{m}$ 以下の精密膜ろ過で除去できない0.1  $\mu\text{m}$ 未満のダイオキシンであっても、凝集沈殿処理と組み合わせることによって、排水処理基準である10 $\text{pg}\cdot\text{TEQ}\cdot\text{l}^{-1}$ 以下を達成できることが示唆されたことになる。

#### 4. ま と め

焼却炉スクラバ排水に対して $\text{FeCl}_3$ を用いた凝集沈殿処理を行った。その原水及び処理水について有効径1  $\mu\text{m}$  (ガラスフィルタ)及び0.1  $\mu\text{m}$  (PTFEフィルタ)のフィルタにより粒子分画試験を行い、各分画に含まれるダイオキシン類の異性体プロファイルの詳細に解析することにより、以下の結果が得られた。

1) 今回用いたスクラバ排水には0.1  $\mu\text{m}$ 未満の分画に1000  $\text{pg}\cdot\text{TEQ}\cdot\text{l}^{-1}$ 以上のダイオキシン類が含まれていた。

2) 凝集沈殿処理水のダイオキシン類濃度が0.1  $\mu\text{m}$ 未満の分画において一様に減少し、0.1~1  $\mu\text{m}$ の分画において一時的に増加したことから、水中のダイオキシンは凝集沈殿処理により粗粒径化されることが分かった。

3) 0.1  $\mu\text{m}$ 未満の分画において、分子量322以上(水溶解度20  $\text{pg}\cdot\text{l}^{-1}$ 以上)の異性体の除去率と比較して、分子量322未満(水溶解度20  $\text{pg}\cdot\text{l}^{-1}$ 以下)の異性体は除去率が低かったことから、凝集沈殿処理によるダイオキシン除去に分子量が影響していることが分かった。

4) 孔径0.1  $\mu\text{m}$ 以下の精密膜ろ過で除去できない0.1  $\mu\text{m}$ 未満のダイオキシンであっても、凝集沈殿処理と組み合わせることによって、排水処理基準である10  $\text{pg}\cdot\text{TEQ}\cdot\text{l}^{-1}$ 以下を達成できる可能性がある。

サブミクロン粒子を中心とした形態別濃度を適確に把握することが効率の良い凝集沈殿処理に不可欠であることが明らかとなった。

#### 5. お わ り に

環境に大きな影響を与えるダイオキシン類に対する除

去方法といえども、限られた資源を有効に投入し、更にはリスクの最小限化を達成しなければならない。そのためには、通常有害化学物質と同様に、適切なプロセスを組み合わせて合理的な処理システムを構築することが重要であることは論を待たない。本報がこのような観点から環境保全の一助となることを切に願っている。

#### 参 考 文 献

- 1) ダイオキシン類対策特別措置法(平成十一年法律第五号)
- 2) 環境省ダイオキシン対策検討会(平成14年2月)ダイオキシン類の排出量の目録(排出インベントリ)
- 3) Fiedler H. (1999) National and Regional Dioxin and Furan Inventories, *Organohalogen Compounds*, 41, 473-476
- 4) 峯川公男, 石川孝治, 川瀬義矩(1999) 環境化学工学12, 環境問題と化学工学 気体-粒子分離(集塵), *ケミカルエンジニアリング* 44 (4), 323-330.
- 5) Cheng Y-S., Carpenter R.L., Barr E.B. and Hobb S.C.H. (1985) Size distribution of fine particle emission from a stream plant with a fluidized-bed coal combustor, *Aerosol Science Technology*, 4 (2), 175-189
- 6) Barton D.A., McKeowen J.J. and Brunck R (1990) A screening study of the treatability of dioxins and furans in bleach plant, *Chemosphere* 20 (10/12), 1747-1754 Mass
- 7) R.P. and Neal J. (1989) New flocculation process portends progress in color, dioxin removal, *P. Pulp & Paper*, 63 (9), 154-158
- 8) Amendora G.A., Bodien D.G. and Handy R.E. Jr (1989) Beach scale study of 2378-TCDD and 2378-TCDF treatability in pulp and paper mill wastewaters, *TAPPI Proceeding of Environmental Conference*, 1989, 373-383
- 9) Marple L., Rossi D.D. and throop L. (1987) Removal of 2378-tetrachlorodibenzo-p-dioxin from waste water and well water. Coagulation and flocculation with aluminum salts, *ACS Symposium Series*, 338, 286-290
- 10) 高畑恒志(2000) 最終処分場浸出水のダイオキシン対策, 資源環境対策, 36, 558-562
- 11) Hodgson A.T., Duff S.J.B., Hitzroth A.J., Premda S.P.D. and Hudson P.V. (1998) Effect of tertiary coagulation and flocculation treatment on effluent quality from a bleached kraft mill, *TAPPI Lornal*, 81 (2), 166-172
- 12) Luthe C., Richardson B., Easton C., Kilback A. and Streche-niuk B. (1994) Dioxins from mill combustion processes: minimizing their Impact on effluent discharges, *Pulp & Paper Canada*, 95 (12), 88-94
- 13) 堤かおり, 剣持由起夫, 有川彰浩, 府中裕一(2002) 水中ダイオキシンの凝集沈殿処理による形態別除去特性, 水環境学会学年会予稿集, (36) 270
- 14) 剣持由起夫, 堤かおり(2001) 排水中ダイオキシン類の迅速分析法, 水環境学会学年会予稿集, (35) 273
- 15) 剣持由起夫, 堤かおり(2001) 窒素気流を用いずにダイオキシン分析試料を迅速且つ高回収率で濃縮するための減圧・遠心濃縮法, 廃棄物学会講演論文集, 12 (I) 783-785
- 16) 堤かおり, 剣持由起夫(2001) イオントラップ-MS/MS装置を用いたダイオキシン分析の高速化について(第二報), エバラ時報, (193) 33-40
- 17) 日本規格協会(1999) JIS\_K\_0312工業用水・工場排水のダイオキシン類およびコプラナーPCBの測定方法, 52pp.
- 18) USEPA (2000) National Center for Environmental Assessment Estimating Exposure to Dioxin-like Compounds 3 (2), 8-9