〈論文〉

水溶性染料のオゾン酸化による脱色と色度測定法による評価

高橋 信行* 中井 敏博* 佐藤 芳夫*

Decomposition of Water-soluble Dyes by Ozonation and Its Evaluation by Color Measurement Methods

Nobuyuki TAKAHASHI*, Toshihiro NAKAI* and Yoshio SATOH*

* Hydrosheric Environmental Protection Department, National Institute for Resources and Environment, 16-3, Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305 Japan

Abstract

Decoloration processes caused by the ozonation of sixteen water-soluble dyes were evaluated by several color measurement methods, and then, the characteristics and relationship between them were investigated. An attempt was made to propose a feasible color control method.

Initial decoloration processes measured by absorbance method were represented as a pseudo-first order reaction. On the other hand, they were not represented by color difference method. The behavior of initial decoloration processes measured by dilution method was relatively similar to that measured by absorbance method. The values measured by both absorbance and dilution methods were correlated by an exponential regression line. Based on this correlation, a feasible color control method corresponding to an aesthetic sense was proposed.

Key words: decoloration, ozonation, water-soluble dyes, color measurement methods

1. はじめに

近年、公共水域の評価に際してアメニティー要素も重要視されてきており、色度、臭気、泡立ちなど、人の感覚に依存する要因が水の清浄さを判断する上で重要になってきている。この内、色度に関しては従来は川崎市で規制が実施されている程度であったが、平成6年度からは和歌山市でも規制が実施されている。これに対しては他の自治体からも強い関心が寄せられており¹⁾、色度除去がクローズアップされてきている。

染料合成工場や染色整理業などの業種では従来から放流水の色度が高く、放流基準を満たしている場合でも外観的にはさほど浄化された印象を与えていないことが指摘されている²⁾。このため、当該事業場では色度成分の低減（脱色）が大きな技術的検討課題となっている。脱色技術としてはこれまでにも各種の処理方法

が検討されてきているが、色度成分である染料は現在の主要な排水処理方法である生物処理や凝集沈殿では必ずしも十分に除去されていないのが現状である。これに対して、オゾンは染料分子中の共役二重結合に対して選択的に反応することから脱色性に優れており、染料含有の着色排水処理における脱色技術として注目されている。また、オゾンによる脱色は排水中の共存物質による影響を受けることも指摘されており、実際の適用に際しては各染料溶液ごとに予備的検討が必要であることが示唆されている³⁾。

色度除去のための技術的検討に加えて、色度の測定に関しても統一的な測定手法が無いという問題がある。すなわち、フミン質由来の色度の測定に関しては白金コバルト法による測定が一般的となっているが、染料含有の着色排水では色調が異なるためこの方法を適用することができない。このため個々の工場や事業

* 資源環境技術総合研究所水圏環境保全部 〒305 茨城県つくば市小野川16-3

場それぞれが独自の測定法を採用しているのが実情である。色度測定法として現在まで、機器による測定(機器法)ならびに人の感覚による測定(官能法)などいくつかの方法が提案されている⁴⁾。この中で、機器法では得られた値と実際の感覚とが結びつきにくいこと、官能法では測定者により個人差があることなど、それぞれに問題点を含むことが指摘されている⁴⁾。また、視覚的な着色度と定量的に表された色度の数値との間には相関性が低いと言われており、色度測定方法間の比較検討や相関性については川崎市条例で定める色度と色差との相関性の検討例が見られる程度であり⁵⁾、検討例は少ない。このような背景から、実際の脱色感覚と近似した測定 of 容易な色度管理手法の提案および開発が望まれている。

本研究では、様々な色調および着色度を有する染料溶液を対象としたオゾン酸化を行い、各種の色度測定法により脱色過程を測定し、それらの特徴および相関性について検討した。さらにこれらの検討から、実際の脱色感覚と近似した操作が簡単な排水中の色度管理手法についての提案を試みた。

2. 実験方法

2.1 染料溶液の調製

使用した染料は、生物処理や凝集沈殿では処理効率が悪いと言われている水溶性染料を対象として各種の色調にわたるように考慮し、試薬染料6種(和光純薬製)および市販染料10種(C.I. Direct Yellow 12は日本化薬製の特注品、その他は長谷川産業より購入)の計16種を選んだ。Table 1に各染料溶液の組成および特性を、Fig. 1に染料分子の構造を示す。試薬染料溶液では、脱イオン化した蒸留水を用いて所定濃度にそれぞれ調製した。またpHの影響を検討するため、NaOHを添加した溶液についても調製した。市販染料溶液では染料濃度を $0.4\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ に設定し、モデル排水を想定するため染色時に添加される塩類の種類や濃度を既存の報告^{6),7)}を参考にし所定量添加し調製した。直接染料ではpHの影響について検討するため、NaOHを添加した溶液についても調製した。なお、反応性、酸性、塩基性染料でもNaOHや CH_3COOH を添加しない溶液を調製したが、pHの変化は少なかったため表中には記載しなかった。対象とした染料分子はインドール環、トリアジン環などを有するものもあるが、大部分はアゾ基($-\text{N}=\text{N}-$)を有するタイプである。

Table 1 Composition and characteristics of dye solutions

Composition of dyes and auxiliaries (g/ℓ)	Initial pH	λ_{MAX} (nm)	TOC (mg/ℓ)
Reagent dyes			
Tropaeoline : 0.09 and 0.45, [NaOH:0.2]	3.3 and 11.8	385 [430]*	42 and 213
Orange I : 0.10 and 0.50, [NaOH:0.2]	5.6 and 10.6	475 [480]	54 and 279
Orange II : 0.10 and 0.50, [NaOH:0.2]	5.8 and 11.8	485	44 and 214
Congo Red : 0.20 and 1.00, [NaOH:0.2]	8.1 and 10.3	495	124 and 580
Bordeaux S : 0.17 and 0.87, [NaOH:0.2]	5.0 and 11.4	475 [480]	71 and 347
Methylene Blue : 0.11 and 0.54, [NaOH:0.2]	3.6 and 10.0	660	60 and 288
Reactive dyes: 0.4, $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$: 6.0, NaCO_3 : 0.4			
C.I.Reactive Yellow 3	11.0	385	185
C.I.Reactive Blue 2	11.0	620	180
Direct dyes: 0.4, $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$: 4.0, [NaOH:0.1]			
C.I.Direct Yellow 12	7.1 and 11.7	400	229
C.I.Direct Yellow 28	7.8 and 11.3	385	82
C.I.Direct Violet 48	7.8 and 11.0	515	97
Acid dyes: 0.4, $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$: 4.0,			
C.I.Acid Orange 51	3.7	455	311
C.I.Acid Blue 92	3.8	575	388
C.I.Acid Black 94-1	3.6	605	328
Basis dyes: 0.4, $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$: 4.0, CH_3COONa : 0.4			
C.I.Basic Violet 7	4.6	540	420
C.I.Basic Black 2	5.0	600 and 450	490

[] -- Addition for pH adjustment, []* -- λ_{MAX} after pH adjustment

Fig. 1 Molecular structure of dyes

Fig. 2 Schematic diagram of the reaction apparatus
 1: Oxygen gas houlder, 2: Ozone generator, 3: Flow meter, 4: Pump, 5: Contact tower, 6: Sampling stopcock, 7: Cooler, 8: pH controller, 9: Exhaust ozone gas absorption tower

2.2 実験装置

実験装置の概略を Fig. 2 に示す。オゾン接触槽は高さ30cm, 内径9.5cmの半回分式接触槽であり, 試料溶液1.6lをこの接触槽に入れ, 底部に設けたガラスボールフィルター(気孔径45~50 μ m)からオゾンを含む酸素ガスを送気し, 所定時間のオゾン酸化を行った。ガスの流速は0.5l $\cdot$ min $^{-1}$ であり, オゾン発生器(日本オゾン製 ON-1-2 型)の電圧を調整することにより18.7~27.3mg $\cdot$ l $^{-1}$ のオゾン濃度を発生させた。pH は

pH コントローラー(日伸理化製 NPH-660型)を用いて初期 pH 値 $\pm$ 0.5に維持した。温度は接触槽側面に設けた恒温ジャケットにより22 $\pm$ 2 $^{\circ}$ Cに維持した。所定時間ごとに試料を採取し, 溶存オゾンを除くため窒素で曝気し, 色戻りの影響を最小限にするため1時間以内に色度を測定した。

2.3 分析方法

吸光度は分光光度計(日立製100-50型)を使用し, 値が2以下になるように試料を適宜希釈して測定した。使用したセルは10mmセルであり, 必要により100nmセルでの値に換算し, 吸光度および透過率を求めた。オゾン投与速度 R は(オゾン濃度)(ガス流量) $\cdot$ (染料初期濃度) $^{-1}$ (溶液量) $^{-1}$ [mgO $_3$ $\cdot$ mg 初期染料 TOC $^{-1}\cdot$ min $^{-1}$]で表した⁸⁾。送入オゾン濃度はヨウ化カリウム法により測定し, 染料初期濃度は TOC 濃度で表し, TOC 分析計(島津製 TOC-500型)により測定した。

2.4 色度測定方法

ここで実施した色度測定方法は, 機器法としてこれまでの脱色評価で最も多く使用されている吸光度法, JISZ8730に規定されている色差法であり, 官能法として和歌山市の条例で規定されている希釈度法である。機器法としては上記の2種以外にも透過度法や三刺激値法なども提案されているが⁹⁾, これらは適用事例が少ないため除外した。また, 色度はフミン質由来のものではないため, 白金コバルト法による測定は行わなかった。各測定方法の概要は以下の通りである:

(1) 吸光度法

吸光度法に関しては、400～700nm までの10nm おきの波長での吸光度を積算しその減少率を測定する方法 ($\Sigma\lambda_i$ 法)⁹⁾、400～650nm までの50nm おきの波長での吸光度を積算しその減少率を測定する方法 (ΣOD 法)¹⁰⁾、極大吸収波長における吸光度の減少率を測定する方法 (λ_{MAX} 法)などが提案されている。ここでは、350～400nm の領域に極大吸収を持つ染料やこの領域の吸光度が高い染料があるため、 $\Sigma\lambda_i$ 法や λ_{MAX} 法よりも若干測定波長を広げた350～700nm までの50nm おきの波長を積算しその減少率を測定する方法 ($\Sigma\lambda$ 法) および λ_{MAX} 法を行った。

(2) 色差法⁴⁾

10分割における選定波長 (422.2～645.9nm) での透過率および係数から3刺激値 XYZを求め、以下の式から、 L^* 、 a^* 、 b^* を計算し、蒸留水との差から色差 ΔE^* を計算した：

$$L^* = 116(Y/Y_n)^{1/3} - 16$$

$$a^* = 500[(X/X_n)^{1/3} - (Y/Y_n)^{1/3}]$$

$$b^* = 200[(Y/Y_n)^{1/3} - (Z/Z_n)^{1/3}]$$

$$\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

ここで、 X_n 、 Y_n 、 Z_n は照明に用いた標準光の3刺激値である。本法は、低色度レベルにおいて川崎市条例で定める色度と相関性があることが報告されている⁵⁾。

(3) 希釈度法

試料を蒸留水で希釈していき、標準液 (蒸留水) と比較し区別がなくなってきた希釈倍率を求め、(1)式より色度 C_m として数値表示した⁴⁾：

$$\log C_m = [(\log(a) + \log(b))/2] \quad (1)$$

ここで、 a および b はモニター5人による「区別可能」の判定の最大および最小の希釈倍率の中間3人の値である。

3. 結果および考察

3.1 吸光度法による測定

本研究で取り上げた大部分の染料は Table 1 に示すように可視部に一つの極大吸収のみを示したが、C. I. Basic Black 2では可視部に二つの極大吸収を示した。また、Congo Red では可視部のほかに近紫外部 (345nm) にも極大吸収が認められた。

Lambert-Beer の法則から、吸光度を A 、濃度を C ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)、セル長を d (cm) とすると、(2)式が成立する：

$$A = \varepsilon cd \quad (2)$$

ここで ε はモル吸光係数 ($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) である。初期染料濃度の吸光度が最も大きな Methylene Blue ($\Sigma\lambda$ 法で191.8、 λ_{MAX} 法で123.9)の場合でも、所定濃度の溶液を一定量採取し希釈して求めた吸光度と、あ

らかじめその希釈倍率に相当する濃度で調整した溶液から求めた吸光度が一致していたことから、本実験では濃度が高い場合でも(2)式が成立していた。

Fig. 3 はオゾン酸化にともなう吸収スペクトルの変化を示したものであり、Direct Yellow 12の場合はピークの位置が400から375nm 付近に極大吸収が移動したが (Fig. 3(A))、Direct Yellow 12以外の染料では新たなピークが生じることなくほぼ一様に減少した (Fig. 3(B))。

Fig. 4 は脱色反応における反応速度式を求めるため色度減少率を片対数プロットしたものである。対象とした染料は、Congo Red (●) のように二本の直線で表されるタイプと、Orange II (○) のように色度の減少が一本の直線で表されるタイプに大別できた。また、Direct Yellow 12でも Congo Red と同様な傾向が認められた。直線の折れ曲がりには pH を変化させた場合にも同様に認められた。これらのプロットがいずれも直線性を示すことから、脱色反応はオゾン投与速度を考慮した擬一次反応速度式で表されることがわかった⁸⁾：

$$dC/dt = -KC = -K'RC \quad (3)$$

ここで、 C はそれぞれの方法で表した色度、 K および K' は反応速度定数、 R はオゾン投与速度 ($\text{mgO}_3 \cdot \text{mg}$ 初期染料 $\text{TOC}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) である。酸性染料では酢酸を塩基性染料では酢酸ナトリウムおよび酢酸を加えない溶液を調整し、その溶液の TOC 値をもって mg 初期染料 TOC 値とし、 R を算出した。なお、 R の値は0.010～0.144の範囲で変化させた。Table 2 は各染料の擬一次反応によるプロットの直線の傾きおよび R の値から反応速度定数 K' を求めたものである。 R を考慮しない場合には Fig. 4 に示されるように実験条件によって色度の減少率は変化するが、 R を考慮すると各実験条件のもとでもほぼ一定の K' 値が得られた。

Congo Red や Direct Yellow 12のように二本の直線で脱色過程が表示される原因としては、初期染料の分解により比較的安定でありかつ色度を有する中間体が生成され (一本目の直線、反応速度定数は k_1)、次にこの中間体がさらに分解を受けて脱色が進行する (二本目の直線、反応速度定数は k_2) と推定できる。実際、Direct Yellow 12では、極大吸収ピークの移動および2分子の比較的安定な黄色中間体の生成 (炭素-炭素二重結合の切断により生成) が確認されている¹¹⁾。オゾンによる染料の脱色は第一にアゾ基の π 電子への攻撃による共役系の切断に基づくことが報告されており¹²⁾、このことと上記の Direct Yellow 12の脱色機構から類推すると、Congo Red では2つあるアゾ基のう

Fig. 3 Absorption spectra of C.I. Direct Yellow 12 (A) at pH 7.1 and C.I. Basic Black 2 (B) at pH 5.0

Fig. 4 Decolorations of Orange II (○) at pH 5.0 and Congo Red (●) at pH 8.1

ちのどちらか一方が切断された比較的安定な中間体がまず生成され(反応速度定数 k_1)、次にこの中間体がさらに分解され脱色が進行する(反応速度定数 k_2)ものと推定される。この推察から判断すると、C.I. Direct Violet 48, C.I. Acid Orange 51, C.I. Acid Black 94-1 等でも二本の直線で脱色反応が表現されると予想できるが実際には一本の直線で表されており、これらの染料では純度が低く(分子量および測定 TOC 値から計

算すると、それぞれ65, 49, 71%程度)不純物の影響も考えられるが、正確な原因については不明である。これに対し、Orange II のように一本の直線で脱色反応が表される場合には、生成される中間体が逐次分解され安定な形として存在しないものと思われる。

Table 2 における $\Sigma\lambda$ 法および λ_{MAX} 法で求めた値の比較から、大部分の染料では λ_{MAX} 法で求めた値の方が大きかった。このことから、 λ_{MAX} 法の方が $\Sigma\lambda$ 法よりも敏感であることがわかった。また、Orange I では反応速度に及ぼす pH の効果はほとんど認められないが、その他 8 種の染料では pH の上昇により反応速度が増大することがわかった。このような結果は、Orange I, Orange II, Bordeaux S を含む酸性モノアゾ染料の脱色における pH 効果でも認められており、脱色反応における pH の促進効果は染料分子中の -OH 基の解離による染料母体の電子密度の増大が原因であるとされている¹³⁾。このことから、Orange I では p-ヒドロキシアゾ構造のため分子内水素結合による H の補足効果がなく、酸性域でも解離度および電子密度が高いため反応速度が大きく(構造が類似している Tropaeoline, Orange II, Bordeaux S の反応速度定数と比較すると、酸性領域の場合 Orange I ではこれらの染料の約 2 倍)、pH が増加しても電子密度増大の影響がほとんど現れなかったものと思われる。一方、

Table 2 Rate constants measured by absorbance method

Dye	Rate constant (-)			
	$\Sigma \lambda$	λ_{MAX}	$\Sigma \lambda^*$	λ_{MAX}^*
Reagent dyes				
Tropaeoline	0.022	0.024	0.057	0.076
Orange I	0.055	0.068	0.051	0.074
Orange II	0.026	0.033	0.056	0.071
Congo Red	k_1 0.026	0.041	0.033	0.053
	k_2 0.016	0.019	0.019	0.036
Bordeaux S	0.023	0.027	0.056	0.079
Methylene Blue	0.021	0.028	0.033	0.037
Reactive Dyes				
C.I.Reactive Yellow 3	0.027	0.030		
C.I.Reactive Blue 2	0.021	0.031		
Direct Dyes				
C.I.Direct Yellow 12	k_1 0.059	0.059 (0.022)	0.060	0.060 (0.030)
	k_2 0.007	0.008 (0.008)	0.010	0.013 (0.060)
C.I.Direct Yellow 28	0.004	0.003	0.005	0.005
C.I.Direct Violet 48	0.014	0.021	0.028	0.036
Acid Dyes				
C.I.Acid Orange 51	0.024	0.028		
C.I.Acid Blue 92	0.047	0.061		
C.I.Acid Black 94-1	0.032	0.037		
Basis Dyes				
C.I.Basic Violet 7	0.090	0.101		
C.I.Basic Black 2	0.058	0.063		

* -- after NaOH addition, () -- Change in λ_{MAX} from 400 to 375nm

Fig. 5 Decoloration of dyes measured by color difference method

Tropaeoline, Orange II, Bordeaux S など *o*-ヒドロキシアゾ構造による分子内水素結合が起こる染料では、pH 増加による -OH 解離度（電子密度）の増加の効果が現れたものと思われる。これに加えて、アルカリ性領域になるほどオゾンの自己分解によって生成される活性ラジカル種が増加することから、pH の上昇で反応速度が増大する染料ではこれらの活性種の脱色過程への関与も推察されている¹²⁾。

3.2 色差法による測定

色差法では、Fig. 5 に示すように反応初期にはほとんど変化がなく、色差の減少は着色度が視覚的にかなり減少してから初めて表示することができた。本実験では広範囲の色度を想定したため初期色度を高く設定したが、このような場合、本法では脱色の初期過程を表すことができず、吸光度法との相関性は認められなかった。

3.3 希釈度法による測定

希釈度法は操作が煩雑であり、精度も機器分析法と比較すると低いが、排水を概ねその倍率だけ希釈すれば着色度が判別できなくなり、感覚的に分かりやすいと言われている⁹⁾。しかしながら、最も一般的な測定方法である吸光度法との相関性については検討例がない。そこで、この方法による脱色過程が吸光度法でのそれとどのように対応するかを検討するため、擬一次反応速度式での比較 (Fig. 6) および色度低減の経時変化の比較 (Fig. 7) を行った。その結果、特に初期段階ではバラツキはあるが希釈度法でも擬一次反応に従う傾向が認められた。また、色度低減の経時変化でも吸光度と類似した挙動を示すことがわかった。バラツキ

Fig. 6 Decoloration of dyes measured by dilution (■, ▲, ●) and $\Sigma\lambda$ (□, △, ○) methods

Fig. 7 Decoloration of OrangeII at pH5.8 measured by various color measurement methods
●: λ_{MAX} , ○: $\Sigma\lambda$, ▲: Color difference method, □: Dilution method

の原因は希釈度法が測定者個人の感覚に基づくためであり、この方法では微妙な差異を正確に識別することが本質的に困難なためであると思われる。

3.4 色度測定法間の相関性の検討

各色度測定法間の相関性を検討するため、各測定法で求めた色度除去率の経時変化の比較を行った。Fig. 7に示すように、脱色過程の挙動は全体的に見た場合吸光度法と希釈度法は類似した挙動を示したが、これらの方法は色差法とは異なった挙動を示した。色差法は着色度が高い場合の適用に難点があることを考慮すると、吸光度法と希釈度法との間の相関性を何らかの関係で表示できれば、視覚的な脱色感覚に近似した排

Fig. 8 Relationship between the values measured by absorbance and dilution methods in the decoloration of Congo Red

○, ●: Dye; $1.00\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, O_3 ; $25.0\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, pH; 8.1
△, ▲: $0.20\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, $24.5\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, 8.1
▽, ▼: $1.00\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, $18.8\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, 8.1
□, ■: $1.00\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, $26.0\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, 10.3

水中の色度管理方法が提案できるものと推察される。

希釈度法で表現される色度 C_m は(1)式にしたがって算出される。(1)式はまた、 a および b を吸光度法で測定される値と置換することができれば吸光度法と希釈度法との相関性が得られることを示している。そこで、吸光度法と希釈度法との相関性を表す式を検討するため、両法で得られた色度の値を両対数紙にプロットした。この結果、Fig. 8に示すようにバラツキはあるものの直線関係が認められており、両法で得られる色度値はべき乗回帰式(4)で関連づけられることがわかった：

$$\log(\Sigma\lambda \text{ または } \lambda_{MAX}) = A \log C_m + \log B \quad (4)$$

ここで、 A および B は定数である。なお、 A および B は希釈度法で得られた値に基づくことから、個人差によるバラツキを含んでいることに留意すべきである。

各染料溶液について(4)式の定数 A および $\log B$ を求め、相関係数 γ を計算し、その結果をTable 3に示す。本研究で取り上げた16種類の染料に対し、 A の値は $\Sigma\lambda$ 法では0.57~1.05、 λ_{MAX} 法では0.64~1.15であり、直線の傾きはほとんどの染料で λ_{MAX} 法の方が大きかった。このことは、希釈度法での色度に対して λ_{MAX} 法の方が $\Sigma\lambda$ 法よりも変化の度合いが大きく、それだけ敏感に反応することを意味しており、 λ_{MAX} 法の方が

Table 3 Correlation coefficient between absorption and dilution method

Dye	Constant A		log B		Correlation coefficient γ	
	$\Sigma \lambda$	λ_{MAX}	$\Sigma \lambda$	λ_{MAX}	$\Sigma \lambda$	λ_{MAX}
Reagent dyes						
Tropaeoline	0.778	0.779	-2.189	-2.222	0.900	0.983
Orange I	0.745	1.064	-1.688	-3.392	0.989	0.988
Orange II	0.741	1.056	-1.748	-3.336	0.868	0.942
Congo Red	0.675	1.160	-1.145	-3.940	0.962	0.871
Bordeaux S	0.745	0.995	-1.770	-3.190	0.954	0.960
Methylene Blue	0.755	1.014	-1.450	-2.915	0.868	0.965
Reactive Dyes						
C.I.Reactive Yellow	0.872	0.981	-2.031	-2.722	0.973	0.924
C.I.Reactive Blue 2	0.756	0.947	-1.581	-2.986	0.953	0.914
Direct Dyes						
C.I.Direct Yellow 12	0.584	0.842(0.728)	-0.993	-2.207(-1.681)	0.956	0.987(0.988)
C.I.Direct Yellow 28	0.929	0.947	-2.367	-2.602	0.937	0.978
C.I.Direct Violet 48	0.767	0.795	-1.920	-2.598	0.936	0.957
Acid Dyes						
C.I.Acid Orange 51	0.938	1.310	-2.947	-3.675	0.962	0.936
C.I.Acid Blue 92	0.752	0.755	-1.729	-2.222	0.965	0.948
C.I.Acid Black 94-1	1.250	1.287	-2.964	-3.869	0.944	0.936
Basis Dyes						
C.I.Basic Violet 7	0.571	0.678	-1.242	-1.921	0.975	0.975
C.I.Basic Black 2	0.885	0.856	-2.014	-2.636	0.930	0.975

() -- Change in λ_{MAX} from 400 to 375nm

好ましい手法と思われる。

3.5 色度管理手法の提案

実際の脱色感覚と近似した測定 of 容易な排水中の色度管理手法の提案および開発が望まれていることから、3.4の検討を基にしてこれについて検討した。(4)式から、ある対象排水に対して前もって A および $\log B$ の値を決定しておけば、測定が容易な機器法(吸光度)で色度規制にも対応が可能であることが推察できる。すなわち、事前に希釈度法と吸光度法との相関性を求めておく(定数 A および $\log B$ の決定)、正確さ・簡易性の観点から実際の制御に際しては吸光度法での測定で対応することが可能である。

吸光度法としては $\Sigma \lambda$ 法および λ_{MAX} 法の2つの方法で対応できるが、対象試料の吸収スペクトルの特性に応じてどちらか一方での対応が可能となればより簡便化できる。3.4で述べたように、 $\Sigma \lambda$ 法よりも λ_{MAX} 法の方が色度変化に対して敏感であることからより好ましい方法と思われる。また、 λ_{MAX} 法は $\Sigma \lambda$ 法に比較して測定点が少なくすみ、容易に対応できる。なお、脱色過程において新たなピークの出現や既存ピークの移動が起こる場合にはこれらを考慮に入れる必要がある。しかしながら、オゾン酸化による脱色過程では本

実験の場合と同様に新たなピークの出現はこれまでほとんど報告されておらず、Direct Yellow 12で認められるように既存ピークの移動に対してのみ考慮すればよいと思われる。なお、ピークの移動を考慮した場合 Direct Yellow 12では $\Sigma \lambda$ 法および λ_{MAX} 法の中間の値となった (Table 3 参照)。

本研究で取り上げた染料の場合、和歌山市の条例での基準値(色度80)に対応した $\Sigma \lambda$ または λ_{MAX} の値は、(4)式に $C_m=80$ を代入することにより、 $\Sigma \lambda$ では0.09~2.04、 λ_{MAX} では0.02~0.33となる。すなわち、 $\Sigma \lambda$ または λ_{MAX} でこの程度まで処理すれば規制をクリアできることになり、これらの値は本研究で取り上げた染料溶液の初期色度に対しておおよそ $\Sigma \lambda$ では94.5~99.7%、 λ_{MAX} では98.5~99.9%程度減少した値であり、高い脱色率が必要であることがわかった。

以上のことを考慮すると、実際のプロセスでの(4)式の応用に際しては以下の手順が考えられる：

- (1) 処理前の対象溶液に対して、 λ_{MAX} の存在および移動の有無を確認する。 λ_{MAX} が存在すれば λ_{MAX} 法、存在しなければ $\Sigma \lambda$ 法で対応する。
- (2) 定数 A および $\log B$ を決定する。
- (3) 規制値の色度 C_m に対応した λ_{MAX} 値を求める。

(4) 処理後の対象試料水色度が λ_{MAX} 値となるように制御する。その際、定数 A および $\log B$ が個人差によるバラツキを含むため、安全性を見越した λ_{MAX} 値で対応する必要がある。

本実験で求めた(4)式は各種の色調を有する16種類の染料溶液から導き出したものであり、各種の pH での値も含んでいる。このため、上記(1)~(4)のプロセスはより多くの着色溶液に対しても適用可能と思われる。

4. ま と め

本研究では水溶性染料16種を所定時間オゾン酸化し、反応にともなう脱色過程の変化を各種の色度測定法で測定し、それらの特徴および相関性について検討すると同時に、さらに排水中の色度管理方法の提案を試みたが、すなわちその結果は以下のようにまとめられる。

1) 吸光度法は反応初期に起こる脱色過程を表示することができ、脱色反応は擬一次反応速度式で表された。

2) 色差法は反応初期に起こる脱色過程を表示することができなかった。

3) 希釈度法は吸光度法に近い挙動で脱色過程を表示することができた。

4) 吸光度法および希釈度法で得られる値は以下の式で関連づけられた：

$$\log(\sum \lambda \text{ または } \lambda_{\text{MAX}}) = A \log C_m + \log B$$

また、この式に基づく視覚的な脱色感覚と近似した排

水中の色度管理方法が提案できた。

(原稿受付 1995年7月3日)

(原稿受理 1995年12月11日)

参 考 文 献

- 1) 松田照夫 (1994) 染色工業における排水処理(1), 加工技術, **29**, 217-221.
- 2) 堂本伸一, 荻野好忠 (1986) 染色工場排水処理と再利用, 造水技術, **12**(4), 20-24.
- 3) 高橋信行, 中井敏博, 佐藤芳夫 (1995) 染色排水のオゾン処理, PPM, No. 5, 21-29.
- 4) 三好康彦, 西井戸敏夫 (1991) 排水の着色測定の方法と問題点, 公害と対策, **27**, 715-722.
- 5) 井上進 (1991) 染色排水中の染料汚濁度の調査に関する報告, 染色研究, **35**(1), 34-40.
- 6) 有機合成化学協会編 (1970) 染料便覧 (新版), p.95, 丸善(株).
- 7) 田代均 (1979) 染色仕上げ工場の排水処理と実際例, PPM, No. 3, 57-70.
- 8) Eisenhauer, H.R. (1968) The ozonation of phenolic wastes, *J. water Pollut. Control. Fed.*, **40**, 1887-1899.
- 9) Kuo, W.G. (1992) Decolorizing dye wastewater with fenton's reagent, *Wat. Res.*, **26**, 881-886.
- 10) 山中信行 (1991) 染料工業排水における脱色対策の現状と事例, 公害と対策, **27**, 741-745.
- 11) Saunder, F.M., Gould, J.P. and Southerland, C.R. (1983) The effect of solute competition on ozonolysis of industrial dyes, *Wat. Res.*, **17**, 1407-1419.
- 12) 松居正樹, 佐藤吉彦, 柴田勝喜, 高瀬福巳 (1978) 水溶性染料のオゾンによる脱色, 繊維学会誌, **34**, 181-186.
- 13) 男成妥夫 (1978) 水溶液におけるアゾ染料のオゾン酸化反応, 日化, No. 11, 1570-1576.