研 究 報 文

広葉樹材酸素漂白クラフトパルプの二酸化塩素漂白における ダイオキシン類の水準（第2報）

—二酸化塩素漂白の工場操業前後の水準—

筑波大学 農林工学系 大 井 洋

Dioxins Levels in Chlorine Dioxide Bleaching of Hardwood Oxygen-bleached Kraft Pulp (II)

—Levels before and after Mill Operation of Chlorine Dioxide Bleaching—

Hiroshi Ohi

Institute of Agricultural and Forest Engineering, University of Tsukuba

Some results of the plant-effluents from chlorine pulp bleaching mills showed the total TEQs are less than the effluent standard : the permissible limit for specified facilities (10 pg-TEQ/L), but more than the environmental standard for public water (1 pg-TEQ/L). The TEQs of 1, 2, 3, 6, 7, 8- and 1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDD are partly responsible for surpassing it. The origin of the HxCDDs in the effluents is thought to be the TeCDD in an agrochemical, but not to be lignin.

In Japan, CNP (chloronitrofen : an agrochemical made from chlorinated phenols) had been scattered in paddy fields as a herbicide. It has been clarified that CNP includes 1, 3, 6, 8-TeCDD, 1, 3, 7, 9-TeCDD and 2, 4, 6, 8-TeCDF. It was found in some results of analysis that concentrations of 1, 3, 6, 8- and 1, 3, 7, 9-TeCDDs in effluents from kraft pulp bleaching plants are relatively high, for example, 100 pg/L for 1, 3, 6, 8-TeCDD. The toxicity equivalency factors (TEFs) for 1, 3, 6, 8- and 1, 3, 7, 9-TeCDD are not defined yet by WHO¹⁹⁹⁸, and then their concentrations do not consist of the total toxicity equivalency quantity (Total TEQ). However, the TEFs for 1, 2, 3, 6, 7, 8- and 1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDDs are defined as 0.1. Therefore, the total TEQ of the effluent may increase if the HxCDDs form from the TeCDDs by chlorination.

Some results of the plant-effluents from ECF (chlorine dioxide) pulp bleaching mills showed the total TEQs are lower than the environmental standard (1 pg-TEQ/L). It was found in some results of analysis that concentrations of 1, 3, 6, 8- and 1, 3, 7, 9-TeCDDs in effluents from kraft ECF pulp bleaching plants are relatively high, for example, 440 pg/L for 1, 3, 6, 8-TeCDD, which should be impurities in the CNP. Laboratory bleaching using a mill LOKP and chlorine dioxide in the range of KF : 0.14-KF : 1.14 have shown that 2, 3, 7, 8-TeCDD and TeCDF are not detected. It is considered that water qualities of process sewers in ECF pulp bleaching mills should be less than the environmental water quality (1 pg-TEQ/L).

Keywords : Dioxins, Pulp Bleaching, Chlorination, Agrochemicals, Chlorine dioxide, Herbicide, Chloronitrofen, 1, 3, 6, 8-Tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin, 2, 3, 6, 7, 8-Hexachlorodibenzo-*p*-dioxin

分類 : K₆ 二酸化塩素漂白, X₃ 排水

1. 緒 言

ダイオキシン類規制に関する新しい法律が2000年1月15日に施行された。塩素と二酸化塩素を含む塩素系化合物を使用するクラフトパルプとサルファイトパルプの漂白工場は、水質汚染に関する特定施設に指定された。規制によると、PCBを含むダイオキシン類の排出基準は10 pg-TEQ^{WHO1998}/Lである。これは、環境基準 (1 pg-TEQ^{WHO1998}/L) の概ね十倍程度がふさわしいと考えられている¹⁾。

漂白工程からの下水 (工程水) は排水処理を行って工場外に放流されている。本研究で問題とするのは、排水処理を行う前の工程水の水質である。疑問点として挙げられることは、パルプ漂白工場の工程水の水質は、環境基準 (1 pg-TEQ^{WHO1998}/L) 以下であるのか、それともそれ以上であるのか、ということである。著者は、排水処理を行う前の工程水の水質が環境基準以下であれば、ECF漂白施設を特定施設とする必要はないと考えている。

我が国では、塩素化フェノールを原料とする農薬を除草剤として水田などに使用してきた。CNP (クロロニトロフェン) は1996年まで散布されていた²⁾。CNP中には1,3,6,8-TeCDD, 1,3,7,9-TeCDD, 2,4,6,8-TeCDFが含まれていることが明らかにされている³⁾ (図1)。これはダイオキシン類の農薬CNPパターンとして知られている。

一方、ダイオキシン類の塩素漂白パターンは、①1,2,7,8-TeCDD/F, 2,3,7,8-TeCDD/Fの比率が1:1で優先的に存在する、②塩素数が増えるとともに濃度低下するが、1,2,7,8と2,3,7,8塩素置換異性体が優先的に出現する、③PCDFがほとんどである、と言われてきた⁴⁾。実験室の塩素漂白の結果では、塩素添加率とカップー価の比 (塩素比) が0.20を越えると、ダイオキシン類の生成量が急増することがわかっている⁴⁾。海外の多くの研究によって、塩素比が0.16であっても2,3,7,8-TeCDDと2,3,7,8-TeCDFが定量されること、また2,3,7,8-TeCDDの概ね10~30倍量の2,3,7,8-TeCDFが生成することがわかっている⁵⁾。

我が国の塩素漂白工場では塩素比を低くし、ダイオ

Fig.1 An agrochemical used in Japanese paddy field and dioxins impurities in CNP.

キシン類の生成を抑制している⁶⁾。この10年間に排出防止技術が進み、上述のダイオキシン類漂白パターンが明確な特徴であると言えなくなっている⁷⁾。また、漂白工程水のダイオキシン類の種類と全毒性当量 (TEQ) の排出実態については明らかにされていない。また、排水処理後の放流水のダイオキシン類の種類についても明らかでなかった。

前報⁸⁾では、実験室での漂白実験を行い、二酸化塩素を工場の通常の条件の6倍程度添加した条件 (Kappa Factor=1.14) においてさえ、環境基準の観点から見て、ダイオキシン類の生成が認められないことを報告した。

本研究では前報⁸⁾につづき、第一に、二酸化塩素漂白に転換する前の塩素漂白工場の工程水について、ダイオキシン類の水準を明らかにする。第二に、二酸化塩素漂白 (ECF漂白) におけるダイオキシン類の水準、および生成機構について知見を得ることを目的とする。

2. 方 法

2.1 試料の採取方法

1) 採取器具

採取容器、ひしゃく、ロート、計量カップは、食品用鏡面仕上げのステンレス製のものを使用した (写真1, 2)。

2) 試料容器

各分析機関より入手したガラス製の3L (ガロン) 瓶を使用した。一分析機関当たり、6本ずつ、計18L採取した。この容器は各分析機関で十分に洗浄してあり、試料で共洗いは行わず、そのまま試料を注入した。

3) 採取操作

採取容器に試料を採取し、均一になるようにひしゃ

Photo.1 Sampling of mill sewer (1).

Photo. 2 Sampling of mill sewer (2).

くで攪拌しながら、試料を計量カップに取り、ロートを通して各瓶に1 Lずつ注入した（写真1, 2）。

同様に、1時間おきに4回試料を採取した。一瓶には約3.4 Lしか入らないので、4回目は瓶の口の細くなっている部分の下まで注入した。

2.2 分析方法

JIS K 0312 工業用水・工業排水中のダイオキシン類及びコプラナー PCB の測定方法により、上記の工程水中のダイオキシン類およびコプラナー PCB（図2）を抽出後、クリーンアップしてガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）で同定、定量した。検出限界値、

Fig. 2 Dioxins in JIS K 0132 method.

定量下限値は下記のとおりである。最終液量は20 microLとし、GC/MSに1 microLを注入した。分析は、計量証明事業登録する三つの専門の分析会社によって行われた。

検出限界は表1のとおりである。

2.3 試料を採取した工場の操業条件

1) 塩素漂白の操業条件

広葉樹材酸素漂白クラフトパルプ（LOKP）を塩素漂白する二つの工場で試料を採取した。操業条件は表2のとおりである。なお、A工場では、C/D処理とE/H処理の排水が混合している。

2) 二酸化塩素漂白の操業条件

広葉樹材酸素漂白クラフトパルプ（LOKP）のECF

Table 1 検出限界

Minimum level	4-5 chlorinated	6-7 chlorinated	8 chlorinated	Coplanar PCB
Detection, pg/L	0.2	0.3	0.6	0.3
Quantification, pg/L	0.5	1.0	2.0	1.0

Table 2 塩素漂白の操業条件

	Mill A		Mill B	
Date	24 Feb 2000		24 Feb 2000	
Production	LBKP 710 t/day		LBKP 750 t/day	
Sequence	C/D-E/H-D		C-Eo-H-D	
Effluent	C/D+E/H	10,300 m ³ /day	C	5,200 m ³ /day
			Eo	8,000 m ³ /day
SS	C/D+E/H	69 mg/L	C	200 mg/L
			Eo	310 mg/L
Chlorine factor	0.13		0.13	

Table 3 二酸化塩素漂白の操業条件

	Mill A		Mill B	
Date	10 Oct 2000		31 Oct 2000	
Production	LBKP 640 t/day		LBKP 620 t/day	
Sequence	D-E/H-D		D-Eo-P/E-D	
Operation	71 hours		52 hours	
Effluent	D+E/H	9,800 m ³ /day	D	1,080 m ³ /day
			Eo	5,700 m ³ /day
SS	D+E/H	153 mg/L	C	1,400 mg/L
			Eo	430 mg/L
Kappa factor	0.15		0.22	
ClO ₂ generation	R-2-H		R-2-P	
	(ClO ₂ : 7 g/L, Cl ₂ :0.2 g/L)		(ClO ₂ :7.5 g/L, Cl ₂ :0.8 g/L)	

漂白を行う二つの工場で試料を採取した。操業条件は表3のとおりである。なお、A工場では、D処理とE/H処理の排水が混合している。

3. 結果と考察

3.1 塩素漂白操業中の工程水

3.1.1 工程水のダイオキシン類の検出パターン

工程排水のデータは、(社)産業環境管理協会のプロジェクトである平成12年度環境負荷物質対策調査(ECFによるダイオキシン発生メカニズム及び排出実態調査)報告書に記載されている⁹⁾。このデータは専門の分析会社三社で三重の分析が行われたものである。表4には三社からのデータの平均値を示した。

A工場では、塩素(C/D)処理とアルカリ抽出(E/H)処理工程の排水が一箇所に混合されている。その混合水の全毒性当量(Total-TEQ)は環境基準(1 pg-TEQ/L)以下であり、0.80 pg-TEQ/Lであった。ダイオキシン類の検出パターンを見ると、一つの分析会社で2,3,7,8-TeCDDが定量された。三社で2,3,7,8-TeCDFおよび1,2,7,8-TeCDFが定量され、その比率はほぼ1対1であり、これは塩素漂白パターンの特徴の一つと言われている。B工場では、2,3,7,8-TeCDDが二社で検出された。また、2,3,7,8-TeCDFと1,2,7,8-TeCDFが定量された。AおよびB工場の2,3,7,8-TeCDFの濃度水準は、海外のECF工場でこれらが検出された場合の水準と同程度である¹⁰⁾。

3.1.2 環境基準を上回る場合の原因と農薬CNPパターン

B工場では、2,3,7,8-TeCDD, 2,3,7,8-TeCDF, 1,2,7,8-TeCDF以外のダイオキシン類の存在のために、Total TEQでは環境基準を上回った。一方、両工場の排水中には1,3,6,8-TeCDDと1,3,7,9-TeCDDが多いことがわかった。特に、B工場のアルカリ処理工程排水では1,3,6,8-TeCDDが100 pg/Lであった。これらは前述のように、農薬のCNPに含まれているダイオキシン類の特徴として知られている。

これらのTeCDDの毒性等価係数(TEF)はWHO¹⁹⁹⁸では未決定であるため、全毒性当量には反映されない。しかし、塩素が2つ導入されると、TEFが0.1である1,2,3,6,7,8-HxCDDと1,2,3,7,8,9-HxCDDとなる(図3)。B工場のアルカリ処理工程排水では、二

Fig. 3 Chlorination of 1,3,6,8- and 1,3,7,9-TCDDs in a herbicide.

Table 4 Dioxins analysis of plant sewer from LOKP chlorine bleaching mills

	C/D+E/H sewer from mill A (pg/L)	C sewer from mill B (pg/L)	Eo sewer from mill B (pg/L)	Minimum level for quantification (pg/L)	TEF WHO ¹⁹⁹⁸
2,3,7,8-TeCDD	0.54, ND, ND	ND	(0.4), ND, (0.4)	0.5	× 1
1,3,6,8-TeCDD	30	13	100	0.5	—
1,3,7,9-TeCDD	17	6.7	60	0.5	—
1,2,3,7,8-PeCDD	(0.3), ND, ND	(0.3), 2.3, (0.4)	0.73, ND, 0.6	0.5	× 1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	ND	ND	ND	1	×0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	(0.9), ND, (0.5)	(0.6), (0.9), (0.8)	7.0, ND, 3.6	1	×0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	(0.8), ND, (0.5)	1.2, ND, (0.5)	3.3, ND, 2.9	1	×0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	2.4	1.5, 2.6, (0.6)	6.7	1	×0.01
OCDD	7.0	5.6	14	2	×0.0001
Total PCDDs	73 (0.20 pg-TEQ/L)	57 (0.82 pg-TEQ/L)	250 (1.06 pg-TEQ/L)	—	—
1,2,7,8-TeCDF	3.3	1.8	7.1	0.5	—
2,3,7,8-TeCDF	3.6	3.0	10	0.5	×0.1
1,2,3,7,8-PeCDF	0.85	ND, 33, (0.2)	1.4	0.5	×0.05
2,3,4,7,8-PeCDF	(0.3), 1.3, (0.4)	ND	0.86	0.5	×0.5
1,2,3,4,7,8-HxCDF	ND	(0.3), ND, ND	ND, ND, (0.3)	1	×0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	ND	ND	(0.7), ND, (0.4)	1	×0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	ND	ND	ND	1	×0.1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	ND	ND	ND, ND, (0.3)	1	×0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	(0.6), ND, (0.5)	(0.6), 2.6, ND	(0.6), 4, (0.8)	1	×0.01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	ND	ND, (0.8), ND	ND	1	×0.01
OCDF	(0.8), ND, ND	ND	(0.9), 6, ND	2	×0.0001
Total PCDFs	27 (0.59 pg-TEQ/L)	83 (0.86 pg-TEQ/L)	87 (1.37 pg-TEQ/L)		
Total Coplanar PCBs	69 (0.01 pg-TEQ/L)	240 (0.03 pg-TEQ/L)	860 (0.10 pg-TEQ/L)		
Total TEQ	0.80 pg-TEQ/L	1.71 pg-TEQ/L	2.53 pg-TEQ/L		

C: Chlorine, Eo: Alkali extraction with oxygen

つの分析会社で1,2,3,6,7,8-HxCDDと1,2,3,7,8,9-HxCDDが定量され、このことが全毒性当量を引き上げる原因になっている。

第一に考えられるのは、パルプの塩素処理過程

で、1,3,6,8-TeCDDと1,3,7,9-TeCDDから1,2,3,6,7,8-HxCDDと1,2,3,7,8,9-HxCDDが生成したことである。今後、工場用水を分析し、比較することが必要である。なお、木材防腐剤と木材、林地の

除草剤,あるいは工程内で使用する防菌剤などからの混入についても可能性は否定できない。表4のこれらの部分について,三つの分析会社の結果を表5に示す。

3.1.3 その他の原因および分析上の問題

また, B工場では二社で1,2,3,7,8-PeCDDが定量された。2,3,7,8-TeCDDが検出されずに1,2,3,7,8-PeCDDが定量されたので,その原因が塩素漂白であると断定できないかもしれない。なお,塩素漂白工程排水の全毒性等量が大きかった原因としては,一分析会社の1,2,3,7,8-PeCDDと1,2,3,7,8-PeCDFの値が極めて高いことが上げられ,分析上の汚染の問題があると考えられる。表4のこの部分について表6に示す。

なお,全コプラナーPCB類については,漂白に由来するかどうかは判断できない。

工程水の分析結果で,排出基準(10 pg-TEQ/L)以下ではあるが,環境基準を上回った原因の一つ

は,1,2,3,6,7,8-HxCDDと1,2,3,7,8,9-HxCDDの寄与が大きかったことである。環境基準を上回った原因は,工場用水中に農薬CNP由来のダイオキシン類が存在したためであると推定される。

二酸化塩素漂白におけるダイオキシン類の種類と生成量については,公表されているデータが少なく不明の点が多い。著者らは^{11),12)}先に,酸素漂白ユーカリ材パルプ(カップパー価7.5),および亜硝酸前処理酸素漂白パルプ(カップパー価4.7)をKF=3.4で二酸化塩素処理し,ダイオキシン類の生成パターンを確認した。二酸化塩素が大過剰の条件でさえも,2,3,7,8-TeCDDの生成量は少なく,定量限界をわずかに上回る程度であった。しかし,1,2,7,8-TeCDFと2,3,7,8-TeCDFの生成量が大きく,その比率はほぼ1対1であった。また,これらがさらに塩素化された1,2,3,7,8-PeCDFと2,3,4,7,8-PeCDFも多かった。一方,今回の工程水の分析で認められた1,2,3,6,7,8

Table 5 Triplet analyses of dioxins in plant sewer from LOKP chlorine bleaching mills (1)

	Eo sewer from mill B (pg/L)			Minimum level for quantification (pg/L)	TEF WHO ¹⁹⁸⁶
	Analysis Company 1	Analysis Company 2	Analysis Company 3		
1,3,6,8-TeCDD	—	100	100	0.5	—
1,3,7,9-TeCDD	—	52	68	0.5	—
1,2,3,6,7,8-HxCDD	7.0	ND	3.6	1	×0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	3.3	ND	2.9	1	×0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	7.8	8	4.4	1	×0.01
OCDD	15	19	14	2	×0.0001
Total TEQ	3.58pg-TEQ/L	1.10pg-TEQ/L	2.91pg-TEQ/L	Average=2.53 pg-TEQ/L	

Table 6 Triplet analyses of dioxins in plant sewer from LOKP chlorine bleaching mills (2)

	C sewer from mill B (pg/L)			Minimum level for quantification (pg/L)	TEF WHO ¹⁹⁸⁶
	Analysis Company 1	Analysis Company 2	Analysis Company 3		
2,3,7,8-TeCDD	ND	ND	ND	0.5	×1
1,2,3,7,8-PeCDD	(0.3)	2.3	(0.4)	0.5	×1
1,2,7,8-TeCDF	—	2.7	0.9	0.5	—
2,3,7,8-TeCDF	1.3	6.9	0.9	0.5	×0.1
1,2,3,7,8-PeCDF	ND	33	(0.2)	0.5	×0.05
Total TEQ	0.28pg-TEQ/L	4.76pg-TEQ/L	0.10pg-TEQ/L	Average=1.71 pg-TEQ/L	

-HxCDD と 1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDD は認められなかった。したがって、これらの由来はパルプそのものでもリグニンでもないことが示された。

同一有効塩素の塩素と二酸化塩素の塩素原子数の比は 5 対 1 であるから、塩素漂白から ECF 漂白へ転換すれば、少なくともダイオキシン類生成の危険性を 5 分の 1 に減じることになる。さらに、前報で確認したように、通常の ECF 漂白条件の 6 倍程度の二酸化塩素を添加した条件においてさえ、環境基準を超えるダイオキシン類の生成は認められなかった。したがって、工程内のダイオキシン類の水準をさらに低くするためには、ECF 漂白への転換が重要である。

3.2 二酸化塩素（ECF）漂白操業中の工程水

3.2.1 工程水のダイオキシン類の検出パターン

工程排水のデータは、(社)産業環境管理協会のプロジェクトである平成 12 年度環境負荷物質対策調査（ECF によるダイオキシン発生メカニズム及び排出実態調査）報告書に記載されている⁹⁾。このデータは専門の分析会社三社で三重の分析が行われたものである。表 7 に結果を示す。

1) A 工場

A 工場では、二酸化塩素（D）処理とアルカリ抽出（E/H）処理工程の排水が一箇所に混合されている。この工場は、ECF 転換前においても工程水の Total-TEQ は環境基準以下であり、ECF 操業時にはさらに減少し、0.57 pg-TEQ/L となった。ダイオキシン類の検出パターンを見ると、転換前に 2, 3, 7, 8-TeCDD が検出されたが、ECF 操業時には検出されなかった。しかし、2, 3, 7, 8-TeCDF および 1, 2, 7, 8-TeCDFs がほぼ 1 対 1 の比率で検出・定量された。ECF 操業時の 2, 3, 7, 8-TeCDF（TEF=0.1）については、毒性等量では 0.34 pg-TEQ/L であり、環境基準以下であった。

なお、全コプラナー PCB 類については、漂白に由来するかどうかは判断できない。ECF 操業前後でそれぞれ 0.0075 pg-TEQ/L と 0.0109 pg-TEQ/L であり、これらを PCDDs+PCDFs に加えても Total TEQ で環境基準を上回らなかった。

表 8 に抜粋した結果と、前報の室内実験の結果と合わせて考えると、ECF 漂白の工程排水中のダイオキシン類濃度は、Total TEQ で環境基準（1 pg-TEQ/L）を上回ることとはないと考えられる。

ただし、はじめから工場用水にダイオキシン類が存在する場合については注意を要する。

A 工場の工程排水の分析では、農薬として使用された CNP（除草剤クロロニトロフェン）のダイオキ

シンパターンが認められ、1, 3, 6, 8-TeCDD, 1, 3, 7, 9-TeCDD, OCDD が定量された。これらは工場用水に存在していたと考えられる。

2) B 工場

この工場は、ECF 操業前に 2, 3, 7, 8-TeCDD が検出された。ECF 操業後には検出されなかった。アルカリ性工程水中の 2, 3, 7, 8-TeCDF 濃度は 10 pg/L から 3.2 pg/L に減少した。2, 3, 7, 8-TeCDF と 1, 2, 7, 8-TeCDF との比は 1:0.8~0.9 であった。ECF 操業時の 2, 3, 7, 8-TeCDF（TEF=0.1）については、毒性等量では酸性工程水で 0.16 pg-TEQ/L、アルカリ性工程水で 0.32 pg-TEQ/L であり、A 工場の場合と同様に、環境基準以下であった。

しかし、その他のダイオキシン類の存在のために、Total TEQ では環境基準を上回った。また、全コプラナー PCB の濃度は A 工場よりも高かった。操業前後で、それぞれ酸性排液 0.0306 pg-TEQ/L と 0.1227 pg-TEQ/L、およびアルカリ性排液 0.1382 pg-TEQ/L と 0.2729 pg-TEQ/L であった。環境基準を上回った原因は、工場用水中のダイオキシン類の存在であると推定される。

B 工場の工程排水の分析では、農薬として使用された CNP（除草剤クロロニトロフェン）のダイオキシンパターンが認められ、A 工場よりも多くの 1, 3, 6, 8-TeCDD, 1, 3, 7, 9-TeCDD, OCDD, 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDD が定量された（表 9）。

3.2.2 工場用水に存在する農薬による汚染の可能性

工場用水には 1, 3, 6, 8-TeCDD, 1, 3, 7, 9-TeCDD 存在していたと考えられる。さらに、1, 3, 6, 8-TeCDD, 1, 3, 7, 9-TeCDD が多い（概ね 50 pg/L である）場合、これらにさらに塩素が導入された 1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDD と 1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDD が定量限界以上存在した。両者の TEF は 0.1 であって毒性当量の合計値は、ECF 操業前後の酸性およびアルカリ性排水で、それぞれ 0.82 および 1.8 pg-TEQ/L であった。

また、TEF が 1.0 である 1, 2, 3, 7, 8-PeCDD が定量限界以上存在した。しかし、2, 3, 7, 8-TeCDD が検出限界以下であることを考えると、さらに塩素の多い 1, 2, 3, 7, 8-PeCDD が漂白処理により生成したとは考えにくい。

3.2.3 塩素漂白を停止して ECF 漂白を操業している期間の問題

操業前の工程水の汚染状況は、最も悪い場合でも Total-TEQ で 4.0 pg-TEQ/L を上回らず、排出基準

Table 7 Dioxins analysis of plant sewer from LOKP ECF bleaching mills

	D+E/H sewer from mill A (pg/L)			D sewer from mill B (pg/L)			Eo sewer from mill B (pg/L)			Minimum level for quantification (pg/L)	TEF WHO ⁹⁸
	Analysis company			Analysis company			Analysis company				
	1	2	3	1	2	3	1	2	3		
2, 3, 7, 8-TeCDD	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.5	× 1
1, 3, 6, 8-TeCDD	34	58	26	180	190	170	460	400	470	0.5	—
1, 3, 7, 9-TeCDD	19	34	17	110	110	100	280	260	300	0.5	—
1, 2, 3, 7, 8-PeCDD	ND	ND	ND	0.68	1.5	(0.4)	1.2	ND	1.3	0.5	× 1
1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDD	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	(0.4)	1	×0.1
1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDD	(0.5)	1.2	(0.4)	5.7	4.7	4.5	14	9.1	11	1	×0.1
1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDD	(0.3)	(0.7)	ND	3.4	3.0	3.1	7.7	5.0	7.4	1	×0.1
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDD	(0.9)	1.9	1.1	9.8	8.3	6.5	20	15	17	1	×0.01
OCDD	6.2	3.3	(1.3)	34	34	18	52	45	45	2	×0.0001
Total PCDDs	68	110	51	400	410	350	950	820	970	—	—
1, 2, 7, 8-TeCDF	4.1	3.0	3.6	1.5	1.6	1.4	2.6	2.4	2.9	0.5	—
2, 3, 7, 8-TeCDF	3.4	3.5	3.3	1.8	1.5	1.6	3.4	3.0	3.2	0.5	×0.1
1, 2, 3, 7, 8-PeCDF	1.0	1.3	0.8	(0.4)	1.1	(0.3)	(0.4)	0.7	(0.4)	0.5	×0.05
2, 3, 4, 7, 8-PeCDF	(0.4)	0.7	(0.5)	ND	ND	(0.3)	ND	0.5	(0.4)	0.5	×0.5
1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF	(0.3)	ND	ND	(0.3)	ND	(0.5)	ND	ND	(0.4)	1	×0.1
1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1	×0.1
1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1	×0.1
2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDF	ND	ND	ND	ND	ND	(0.7)	ND	ND	(0.5)	1	×0.1
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDF	ND	(0.9)	(0.4)	(0.5)	1.3	(0.7)	ND	(0.9)	(0.5)	1	×0.01
1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-HpCDF	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1	×0.01
OCDF	(1.1)	ND	ND	ND	ND	2.4	ND	ND	(0.9)	2	×0.0001
Total PCDFs	19	21	16	21	23	21	35	26	35		
Total Coplanar PCBs	24	360	61	460	890	640	1,100	1,500	1,500		
Total TEQ	0.39	0.93	0.39	1.95	2.82	1.10	4.03	2.48	4.00		
	Average=0.57 pg-TEQ/L			Average=1.96 pg-TEQ/L			Average=3.50 pg-TEQ/L				

Table 8 2,3,7,8-TeCDD and 2,3,7,8-TeCDF in plant sewer from LOKP bleaching mills

	Mill A (pg/L)		Mill B (pg/L)		Mill B (pg/L)		Minimum level for quantification (pg/L)	TEF WHO ¹⁹⁹⁸
	Before ECF	D+E/H sewer	Before ECF	D sewer	Before ECF	Eo sewer		
2,3,7,8-TeCDD	(0.2)	ND	ND	ND	(0.4)	ND	0.5	×1
1,2,7,8-TeCDF	3.3	3.6	1.8	1.5	7.1	2.6	0.5	—
2,3,7,8-TeCDF	3.6	3.4	3.0	1.6	10	3.2	0.5	×0.1

Table 9 1,3,6,8-TeCDD and 1,3,7,9-TeCDD in plant sewer for LOKP bleaching mills

	Mill A (pg/L)		Mill B (pg/L)		Mill B (pg/L)		Minimum level for quantification (pg/L)	TEF WHO ¹⁹⁹⁸
	Before ECF	D+E/H sewer	Before ECF	D sewer	Before ECF	Eo sewer		
1,3,6,8-TeCDD	30	39	13	180	100	440	0.5	—
1,3,7,9-TeCDD	17	23	6.7	110	60	280	0.5	—
1,2,3,6,7,8-HxCDD	(0.7)	(0.7)	(0.8)	5.0	5.3	11	1	×0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	(0.7)	(0.5)	(0.8)	3.2	3.1	6.7	1	×0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	2.4	1.5	2.1	8.2	6.7	17	1	×0.01
OCDD	7.0	4.8	5.6	29	14	47	2	×0.0001

(10 pg-TEQ/L) 以下であった。塩素漂白を停止して ECF 漂白を操業している期間が十分に長くない場合、塩素漂白期間中のダイオキシン類が工程内に蓄積していた可能性もある。ECF 転換による改善の効果が顕著に認められなかった理由の一つであると思われる。

前報の室内実験の結果と合わせて考えると、ECF 漂白を長期間安定的に操業することによって、工程水中のダイオキシン類をさらに低い水準にできると考えられる。

A, B 両工場の分析結果および室内実験の結果と合わせて考えると、ECF 漂白では、①工程水中の2,3,7,8-TeCDDは検出下限 (0.2 pg-TEQ/l) 以下である。②工程水中の2,3,7,8-TeCDFは塩素漂白よりも減少する。

排水量が多いことを考慮すると、ダイオキシン類の分析を継続することは重要であるが、ECF 漂白施設を特定施設とすることについては再検討が必要である。

4. 結 論

塩素漂白操業時の工程水の分析結果では、ダイオキシン類対策特別措置法の排出基準 (10 pg-TEQ/L) 以下ではあるが、環境基準 (1 pg-TEQ/L) を上回る場

合があった。上回った原因の一つは、1,2,3,6,7,8-HxCDD と 1,2,3,7,8,9-HxCDD の寄与が大きかったことである。クラフトパルプ漂白工場の工程排水の分析結果では、1,3,6,8-TeCDD と 1,3,7,9-TeCDD が多い場合があることがわかった。工程水中の1,2,3,6,7,8-HxCDD と 1,2,3,7,8,9-HxCDD は、リグニンと塩素の反応から生成したのではなく、農薬 CNP 中の1,3,6,8-TeCDD と 1,3,7,9-TeCDD が塩素化されたものと考えられる。

A, B 両工場では ECF 操業前の塩素を用いる漂白では、2,3,7,8-TeCDD が検出されたが、ECF 操業時には検出されなかった。A 工場では、2,3,7,8-TeCDF の濃度は操業前後でほとんど差がなく、毒性等量では 0.34 pg-TEQ/L であり、環境基準以下であった。B 工場では、2,3,7,8-TeCDF の濃度は ECF 操業時には減少し、毒性等量では環境基準以下であった。B 工場では ECF 操業時においても、農薬として使用された CNP (除草剤クロロニトロフェン) のダイオキシンパターンが認められ、ECF 操業前よりも高濃度の1,3,6,8-TeCDD, 1,3,7,9-TeCDD が認められた。

謝 辞

工程水の採取に御協力いただいた各社パルプ工場の

皆様、および分析データの発表に御同意くださった(社)産業環境管理協会に感謝いたします。

引用文献

- 1) 大井洋：紙パルプ技術タイムス 43(6)1-6(2000)
- 2) 脇本忠明：第23回日本環境化学会講演会予稿集, 1998年, 15-19
- 3) Yamagishi, T. others : Chemosphere 10 1137-1144 (1981)
- 4) 松本雄二：紙パルプ技術タイムス 34 (5) 53-59 (1991)
- 5) Dence, C.W., Reeve, D.W. ; Pulp Bleaching Principles and Practice, TAPPI, 1996, p. 812-815
- 6) 中俣恵一：公害防止の技術と法規ダイオキシン類編公害防止の技術と法規編集委員会編, 丸善, 2000年, 157-166
- 7) 安原昭夫：公害防止の技術と法規ダイオキシン類編公害防止の技術と法規編集委員会編, 丸善, 2000年, 16-25
- 8) 大井洋, 細谷修二, 真柄謙吾：紙パ技協誌 56 (7) 93 (2002)
- 9) 平成12年度環境負荷物質対策調査 (ECFによるダイオキシン発生メカニズム及び排出実態調査) 報告書, 平成13年3月, (社)産業環境管理協会
- 10) 平成11年度環境負荷物質対策調査 (ECFによるダイオキシン発生メカニズム及び排出実態調査) 報告書, 平成12年3月, (社)産業環境管理協会.
- 11) 大井洋：第45回リグニン討論会講演集, 松山, 2000年, 107-110
- 12) 岸野正典, 大井洋：木材学会誌 47 (4) 344-349 (2001)

(受理：'01.12.5)