

論文の内容の要旨

論文題目 Evaluation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans, and
chloroform in process water of kraft pulp bleaching mills

(クラフトパルプ漂白工場の工程水に含まれるダイオキシン類およびクロロホルムの評価)

氏 名 中 俣 恵 一

1. 背景

2000年1月にダイオキシン類対策特別措置法が施行され、塩素または塩素系漂白剤を用いるパルプ漂白施設が水質関連の特定施設として指定された。そして、ダイオキシン類の環境基準(1pg-TEQ/L)と排出基準(10pg-TEQ/L)が定められた。海外で行われた研究結果ではECF(Elemental Chlorine Free)漂白はダイオキシン類を発生させないことが示されていたが、これらの海外での調査や実験では、ほとんどが2,3,7,8-TCDDと2,3,7,8-TCDFだけに限定し、しかも、10pg/L程度を定量下限とするものであった。そのために、日本の1pg-TEQ/Lという環境基準に基づいてECF漂白におけるダイオキシン類の発生レベルを評価するためには、さらに調査・実験を進める必要があった。

そこで、本研究においては、実際のパルプ漂白工場におけるダイオキシン類の発生レベルを、日本の環境基準のレベルで評価するために、塩素漂白工程とECF漂白工程から発生するダイオキシン類濃度を測定するとともに、パルプ工場では水を循環再利用す

ることから、工場全体の水の循環系と排水処理工程を含み、工場全体を網羅する総合的な調査と評価を行った。また、パルプ漂白工程で発生するクロロホルムについても、同様に工場全体にわたる総合的な調査と評価を行った。更に、ECF漂白におけるダイオキシン類発生の有無を確認するためのパルプ残留リグニンを用いての漂白実験と、漂白段から発生する環境負荷物質を更に低減させるために蒸解段の最適化の検討を行った。

2. ECFクラフトパルプ漂白工程から排出されるプロセス水に含まれるダイオキシン類の環境水レベルでの評価

まず、木材チップの前処理から漂白工程に至るまでのすべての工程に、最新の技術を導入したクラフトパルプ工場でのダイオキシン類の発生レベルを、塩素漂白とECF漂白で比較して調査した。ダイオキシンの分析は環境基準と比較できる精度で調査した。また、AOX(Adsorbable Organic Halogen)やクロロホルムなどの発生についても総合的な比較調査を行った。調査した漂白ラインのシーケンスは、塩素漂白：OO-C-E/O-H-D、ECF漂白：OO-D₀-E/P-DnDである。

その結果、漂白前のパルプ洗浄の強化や酸素脱リグニンの導入などが行われたパルプ漂白工程から排出される排水に含まれるダイオキシン類は、環境基準である1pg-TEQ/L以下であることが明らかとなった。また、工業用水と漂白工程から排出される排水の双方に、農薬の除草剤に起因するダイオキシン類である1,3,6,8-TCDDと1,3,7,8-TCDDが検出された。

AOX発生原単位は塩素漂白が2.38kg/ton pulpであったが、ECF漂白では0.14kg/ton pulpに減少した。排水処理工程でAOXは約70～80%除去された。排水中のクロロホルム原単位は、塩素漂白は143g/ton pulpであるが、ECF漂白では0.38g/ton pulpであり、米国のクラスタールールで規定されたクロロホルムの排水基準（日間6.92g/ton pulp、月間4.14g/ton pulp）以下であった。

3. ECF漂白工程から発生するクロロホルムの評価

クロロホルムはクラスタールールでは排水への発生が規制されているが、日本では大気汚染防止法の特定有害物質に指定され、自主管理による削減の対象となっており、それぞれ規制の対象が異なっている。そこで、排水側と大気側の双方へのクロロホルムの

発生と、排水処理工程を含めた工場全体でのクロロホルムの挙動を解明するために、塩素漂白と E C F 漂白の二つを持ち、排水処理工程で水側と大気側の両方へのクロロホルムの排出を測定することのできるクラフトパルプ工場で、クロロホルムがどのように発生し、どのような挙動を示すかを調査した。

その結果、塩素漂白では水質側と大気側を合計して 172g/ton pulp のクロロホルムが発生していたが、E C F 漂白では、クロロホルムの発生量は 2.07-5.34g/ton pulp に減少していた。発生の内訳は約 70%が大気側で、約 30%が排水側に放出されていた。排水中のクロロホルムが活性汚泥処理によって分解されるかどうかはこれまで明確になっていなかったが、本研究により、クロロホルムは活性汚泥処理では分解されないことが明らかとなった。また、排水に含まれるクロロホルムの 90%は工場の排水路と排水処理設備から大気中に揮散していた。これらを総合すると、発生したクロロホルムの 97%が最終的に大気中に放出され、3%が河川に放流されていた。

4. 広葉樹クラフトパルプ漂白工場からのダイオキシン類の循環と除去

パルプ工場では省エネルギーを目的として、水の循環使用を行っている。そこで、水の循環に伴って、ダイオキシンがどのような挙動を示すかを明らかにするために、木材チップから紙までを一貫生産する、日産 1 9 0 0 トンの広葉樹クラフトパルプ漂白工場でのダイオキシン発生のレベルと循環の挙動を総合的に調査した。

工業用水には毒性等価係数を持たない 1,3,6,8-TCDD と 1,3,7,9-TCDD が含まれていた。これらは農業用除草剤のクロロニトロフェン (CNP) に起因するものと考えられる。一方、クラフト蒸解黒液を真空蒸発缶で加熱減圧濃縮するときには発生する凝縮水にも 1,3,6,8-TCDD と 1,3,7,9-TCDD が含まれており、その濃度は工業用水中よりも高かった。また、パルプ漂白の工程水にも 1,3,6,8-TCDD と 1,3,7,9-TCDD が含まれていた。

最も毒性の強い 2,3,7,8-TCDD は塩素漂白と E C F 漂白のいずれの漂白排水からも検出されなかった。1,2,7,8-TCDF と 2,3,7,8-TCDF は塩素漂白と E C F 漂白の漂白排水に含まれていたが、いずれの漂白でも米国のクラスタールールで定めるミニマムレベルをはるかに下回っており、日本の排出基準 (10pg-TEQ/L) および環境基準 (1pg-TEQ/L) の濃度と比較しても十分に低い濃度であった。

パルプ漂白工程および抄紙工程などからの全排水は、排水処理工程で活性汚泥処理と高速凝集沈殿処理の二段処理が行われている。この排水処理で排水中のダイオキシン類

の93%が除去された。

5. クラフトパルプ残留リグニンからの2,3,7,8-TCDF発生の可能性

前項において、パルプ漂白の工程水に2,3,7,8-TCDDは検出されなかったが、2,3,7,8-TCDFが定量下限以下ではあるが検出された。そこで、クラフトパルプECF漂白における2,3,7,8-TCDF発生の可能性を検討するために、酸素脱リグニン後の工場製広葉樹クラフトパルプ（LOKP）から単離した残留リグニンを大過剰の二酸化塩素で処理し、ダイオキシン類の測定を行った。

工場製LOKPを酵素処理して単離した残留リグニンに、一般的なECF漂白で使用する量の20倍と100倍の二酸化塩素を加えて処理したが、いずれもダイオキシン類は発生していなかった。また、工場製LOKPに、一般的なECF漂白で使用する量の100倍の二酸化塩素を加えて処理したが、農薬に起因すると考えられるダイオキシン類（1,3,6,8-TCDDと1,3,7,9-TCDD）以外は検出されなかった。

これらの結果から、ECF漂白においてクラフトパルプ残留リグニンから2,3,7,8-TCDFは発生しないと考えられる。

総括

以上の一連の研究結果から、実際のECF漂白工程から排出される工程中のダイオキシン類濃度は、日本の環境基準の水準で評価しても十分に低く、ECF漂白はダイオキシン類を発生させないパルプ漂白方法であることが明らかとなった。また、クロロホルムの発生量もECF漂白によって大幅に減少することが明確となった。

クロロホルムの発生抑制という観点、およびダイオキシン類発生のリスクという観点などを考えると、パルプの漂白方法はECF漂白に変えて行かなければならない。また、蒸解工程を含めた総合的なプロセスの最適化を進めることが重要である。