

【研究報告】

染料および染料中間体のオゾン酸化による

有機塩素化合物生成能の変化

高橋信行, 中井敏博, 佐藤芳夫

日本医療・環境オゾン研究会会報, Vol.9, No.1, 7-11. (2002)

研究報告

染料および染料中間体のオゾン酸化による有機塩素化合物生成能の変化

産業技術総合研究所 環境管理研究部門 高橋信行、中井敏博、佐藤芳夫

要約 オゾン酸化による染料および染料中間体の有機塩素化合物生成能 (TOXFP) を検討した結果、初期値や変化パターンにかかわらず、消費オゾン量 2.50 mg O₃/mg TOC程度でのオゾン酸化を行うことにより、大部分の染料(染料中間体)のTOXFPは50.0(15.0~30.0)μg/mg TOC、トリハロメタン生成能 (THMFP) は20.0(10.0)μg/mg TOC程度にまで低下させることができた。

キーワード：オゾン酸化、染料、染料中間体、有機塩素化合物生成能

1. はじめに

近年、浄水場の塩素処理工程で有害なトリハロメタン類 (THMs) が生成されることが指摘されており、水道水の安全性を確保する上から大きな社会問題になっている。このような背景から平成6年5月には水道水源法が施行され、指定水域での排水規制については平成7年6月に環境庁告示がなされた。

産業排水の中でも、染料含有の難分解性有害着色排水の主な排出源である染料関連製品製造業や繊維・染色業のトリハロメタン生成能 (THMFP) は特に高いことが従来から指摘されている。ちなみに、淀川下流の柴島浄水場付近で検出されるトリハロメタン前駆物質濃度70 μg/Lの内、負荷量の約25%は染色工場を抱える京都市内を流れる桂川に由来すると報告されている¹⁾。

染料含有排水に関する従来の研究は色度除去すなわち脱色の面からの検討が主であったが、水道水源となる公共水域に排出される場合には、前述したように安全面からの検討、すなわちTHMFPの低減の観点からの研究が必要になってきた²⁾。しかしながら、染料含有排水の有害性に関しての検討例は少ない。

本研究では、当該排水中の着色成分であるとともにトリハロメタン前駆物質としても危惧されている染料ならびに染料中間体を取り上げ、それらのオゾン酸化による全有機ハロゲン化合物生成能 (TOXFP) およびTHMFPの変化について検討するとともに、分子構造や反応生成物との関連について考察した。

2. 実験

2.1 試料溶液の調製

染料中間体として6種(和光純薬製)、水溶性合成染料として試薬染料から6種類(和光純薬製)を選んだ。さらに、市販の各種合成染料として水溶性タイプの8種類(C.I. Acid Orange 51、以下AO 51と略す。長谷川産業より購入)を選んだ。これらの染料および染料中間体はいずれも市販品をそのまま使用し1.44 mM に調製後実験に供した。図1および図2にこれらの分子構造を示す。

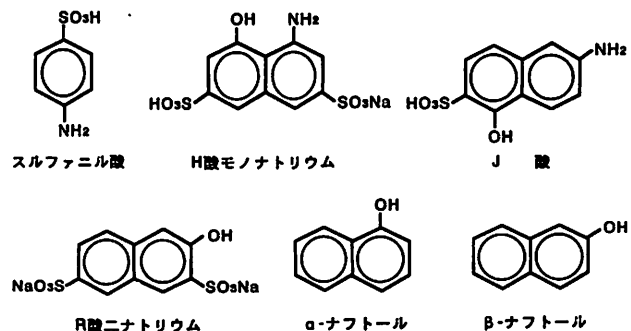


図1 染料中間体の分子構造

2.2 オゾン酸化方法

反応溶液とオゾン化ガスとの気液接触には内径9.5 cm、高さ30 cmの透明アクリル樹脂製円筒を用いた。オゾンを含むガスの発生には酸素ガスを使用し、ガス送気量を0.5 L/分とし、オゾン発生器(日本オゾン製ON-1-2)の放電電圧を調整することにより、22.5~26.5 mg/Lのオゾンを含むガスを発生させた。このオゾン化ガスをガラスボールフィルター(気孔径45~50 μm)を通して試料溶液中に送気し、反応溶液と気液接触させることにより4時間までのオゾン酸化を行った。一定時間ごとに試料溶液を採取し、溶存オゾン除去するために窒素ガスで約15分間曝気し、水質項目の測定を行った。1回あたりの反応溶液量は1.6 Lであり、pHはpHコントローラー(日伸理化製NPH-660型)を用いて4±0.3に調整した。

2.3 水質項目および有機塩素化合物生成能の測定

全有機炭素(TOC)はTOC分析計(島津製TOC-500型)により分析した。送入ガスおよび排ガス中のオゾン濃度はヨウ化カリウム法により測定し、消費されたオゾン量は両者の差から求めた。NO₃⁻、NO₂⁻、SO₄²⁻、

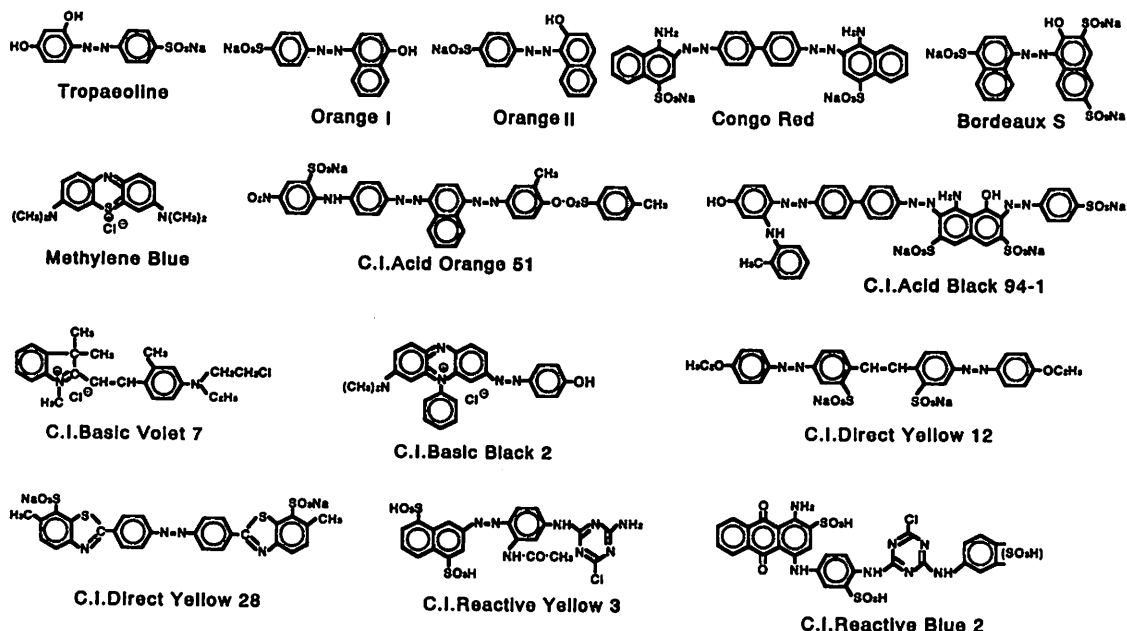


図2 染料の分子構造

Cl⁻およびNH₄⁺はイオンクロマトグラフ (Dionex製2000i/sp) により測定した。

試料の塩素化反応は、TOC濃度を約1~3mg/Lに希釈した後、リン酸塩緩衝液を加え pHを中性にし、有効塩素濃度5,000mg/Lの次亜塩素酸ナトリウム水溶液を添加し、20℃で48時間放置し行った。

塩素化反応終了後、50mLバイアルビンに1 mol/L亜硫酸ナトリウム溶液0.5mLを添加し、直ちにリン酸を加えてpHを2とし、JISK0125のヘッドスペース法に従ってTHMsを測定した。使用したガスクロマトグラフはECD (⁶³Ni)を備えた日立製263-50型であり、充填剤としてクロモソルブWAW DMCS 80/100にシリコンDC-200を20%被覆したカラム (φ 3mm×3m)を使用した。キャリアーガスは高純度窒素ガス (流速は50mL/分)であり、カラム温度は100℃、注入口温度は200℃、検出器温度は200℃とした。

全有機塩素化合物 (TOX) の測定では、塩素化反応終了後に1 mol/L亜硫酸ナトリウム溶液0.5mLを加え、さらに濃硝酸0.5mLを添加した。試料の一定量を採り、活性炭層を通過させてTOXを吸着させた後、全有機ハロゲン分析計 (三菱化学製TOX-10Σ型) によりTOX含量を定量した。

3. 結果および考察

3.1 染料および染料中間体の分子構造と有機塩素化合物生成能の関連性

対象とした6種の染料中間体および14種の染料のTOXFP および THMFP の値を表1に示す。表1の染料中間体でのTOXFPやTHMFPの値に関しては、染料中間体ではスルファニル酸が、試薬染料ではTropaeolineやMethylene Blueが特に高く、TOXFP および THMFPともに3桁の値であった。市販染料ではTHMFPの値は7.6~22.1 μg/mgTOC程度であり、分子量やTOC含量が比較的大きい割には少なかった。TOXFPに対するTHMFPの割合 (THMFP/TOXFP) に関しては、染料中間体ではスルファニル酸やα-ナフトールで45.4%および61.2%と高かったが、その他の物質では9.0~20.1%と低かった。試薬染料6種の場合、18.4(OrangeII)~53.8%(Tropaeoline)であり、Tropaeoline、Congo Red、Methylene Blueではその割合が高かった。市販染料8種の場合は11.8(DY 12)~52.1%(AB 94-1)であり、AB 94-1以外は10~20%台と低かった。以上のことから、程度の差はあるものの染料および染料中間体のいずれもが有機塩素化合物生成能を有することがわかり、分子量やTOC含量から単純にはTOXFPやTHMFPは予測できないことも示唆された。

有機物のTHMFPに関しては、アセチル構造、1,3-ジケトン構造、1,3-ジヒドロキシ芳香族性構造あるいはそれらに転化可能な構造を持つ有機物、アミノ基や水酸基等の活性が強い置換基を有する有機物等ではTHMFPが高いことが指摘されている^{3~5)}。スルファニル酸ではTOXFPやTHMFPが特に高いが、これは1,3-ジヒドロキシ芳香族性構造を有することによるものと思われる。H酸やJ酸のTHMFP値は比較的α-ナフトールに近かったが、H酸でやや低いのはスルホン基が多いこと、活性が強い置換基同士がオルト位に配位しているためTHMFPに対する寄与が相加的に現れていないこと⁶⁾等によるもの、J酸でやや高いのはアミ

表1 染料中間体および染料の特性値

対象物質 (1.44mM)	分子量 (-)	TOC (mg/L)	TOXFP (μ g/mgTOC)	THMFP (μ g/mgTOC)	THMFP/TOXFP (%)
スルファニル酸	173.2	107.0	467.2	212.1	45.4
H酸モノナトリウム	341.3	154.4	323.2	39.4	12.2
J酸	239.3	158.0	327.8	65.8	20.1
R酸二ナトリウム	348.3	152.0	17.6	1.3	7.4
α -ナフトール	144.2	175.0	96.9	59.3	61.2
β -ナフトール	144.2	174.8	18.8	1.7	9.0
Tropaeoline	316.2	212.5	619.7	333.4	53.8
Orange I	350.3	279.0	95.4	18.4	19.3
Orange II	350.3	214.2	108.3	19.9	18.4
Congo Red	696.7	580.0	42.5	20.7	48.7
Bordeaux S	604.5	347.0	51.0	13.8	27.1
Methylene Blue	319.5	288.4	343.8	143.3	41.7
C. I. Acid Orange 51	871.2	311.4	106.9	22.1	20.7
C. I. Acid Black 94-1	1011.7	327.6	36.1	18.8	52.1
C. I. Basic Violet 7	417.0	420.0	41.7	11.2	26.9
C. I. Basic Black 2	483.5	490.0	31.3	6.8	21.7
C. I. Reactive Blue 2	773.5	179.5	70.3	18.8	26.7
C. I. Reactive Yellow 3	592.6	185.4	59.4	7.9	13.3
C. I. Direct Yellow 12	680.1	229.2	64.6	7.6	11.8
C. I. Direct Yellow 28	680.2	81.6	44.2	10.7	24.2

ノ基の効果がスルホン基の効果を上回っているためと思われる。R酸が β -ナフトールより低いのはスルホン基が置換されているためと思われる。また、 α -ナフトールと β -ナフトールではナフタレン環に対する-OH基の位置が異なるだけでTOXFPおよびTHMFPが著しく相違しており、側鎖の位置が極めて大きな影響を持つことがわかった。

Tropaeoline および Methylene BlueではTOXFPやTHMFPが特に高いが、これは活性が強いアミノ基やジエチルアミノ基が芳香環に置換されていることによるものと推察できる。Tropaeoline および Methylene Blue以外の試薬および市販染料類ではTHMFPの値は分子量やTOC含量が比較的大きい割には低い、この要因としてアセチル構造、1,3-ジケトン構造、1,3-ジヒドロキシ芳香族性構造等を持たないこと、アミノ基、エトキシ基、メチル基のように活性が強い置換基を持つ一方でスルホン基やクロル基のように活性の弱い基も同時に持つため、TOXFPやTHMFPへの寄与が互いに相殺しあうこと等が考えられる。

3.2 オゾン酸化による有機塩素化合物生成能の変化

オゾン処理では対象物質の種類や消費オゾン量によってTHMsの生成量が異なることが知られており、分子構造によってTOXFPやTHMFPの変化も異なることが予想される。図3にオゾン酸化にともなう染料中間体6種のTOXFPおよびTHMFPの変化を示す。同一物質におけるTOXFPおよびTHMFPの経時変化は類似の傾向を示したが、変化パターンはスルファニル酸、J酸、 α -ナフトールのように消費オゾン量の増加とともに一様に減少するタイプと、H酸、R酸、 β -ナフトールのように消費オゾン量が少ない時は初期値に比較して増加するものの消費オゾン量の増加とともにしだいに減少するタイプ(極大値が認められるタイプ)に大別できた。しかしながら、消費オゾン量2.50mg O₃/mg TOC程度にまでオゾン酸化を行うと、変化パターンや初期値にかかわらず、すべての対象物質でTOXFPは15.0~30.0 μ g/mg TOC、THMFPは10.0 μ g/mg TOC程度にまで低下させ

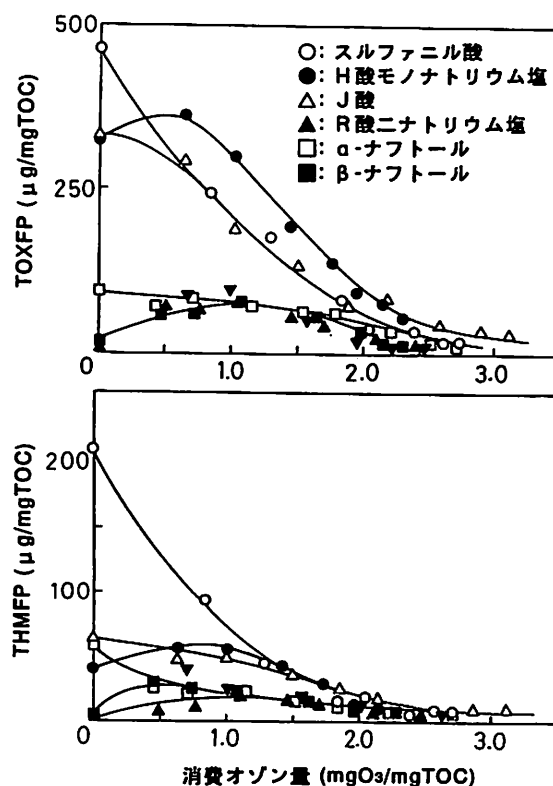


図3 染料中間体のTOXFPおよびTHMFPの変化

ることが可能であった。

図4および図5に試薬および市販染料での TOXFP および THMFP の変化を示す。試薬および市販染料14種でも変化パターンは2通りに大別でき、試薬染料では Tropaeoline、Methylene Blueが、市販染料では AO 51、BV7、BB2が一様に減少するタイプに、その他の9種が極大値が認められるタイプに分類できた。また、2.50 mg O₃/mg TOC 程度の消費オゾン量にまでオゾン酸化を行うと、DY28を除くすべての染料で初期値や変化パターンにかかわらず TOXFP は 50.0 μg/mg TOC、THMFP は 20.0 μg/mg TOC 程度にまで低下させることが可能であった。

TOXFP や THMFP の値の大小とオゾン酸化にともなうそれらの変化パターンとの間には厳密な関連性は認められなかったが、スルファニル酸、Tropaeoline、Methylene Blue、J 酸、α-ナフトール等はすべて TOXFP や THMFP が一様に減少するタイプに属しており、TOXFP や THMFP の値が高い場合には一様に減少するタイプに属する傾向がうかがえる。また、有機塩素化合物生成能が一時的に増加し極大値を示す場合があることから、ある程度オゾン酸化時間が長い方が安全性の観点からは好ましいと思われる。

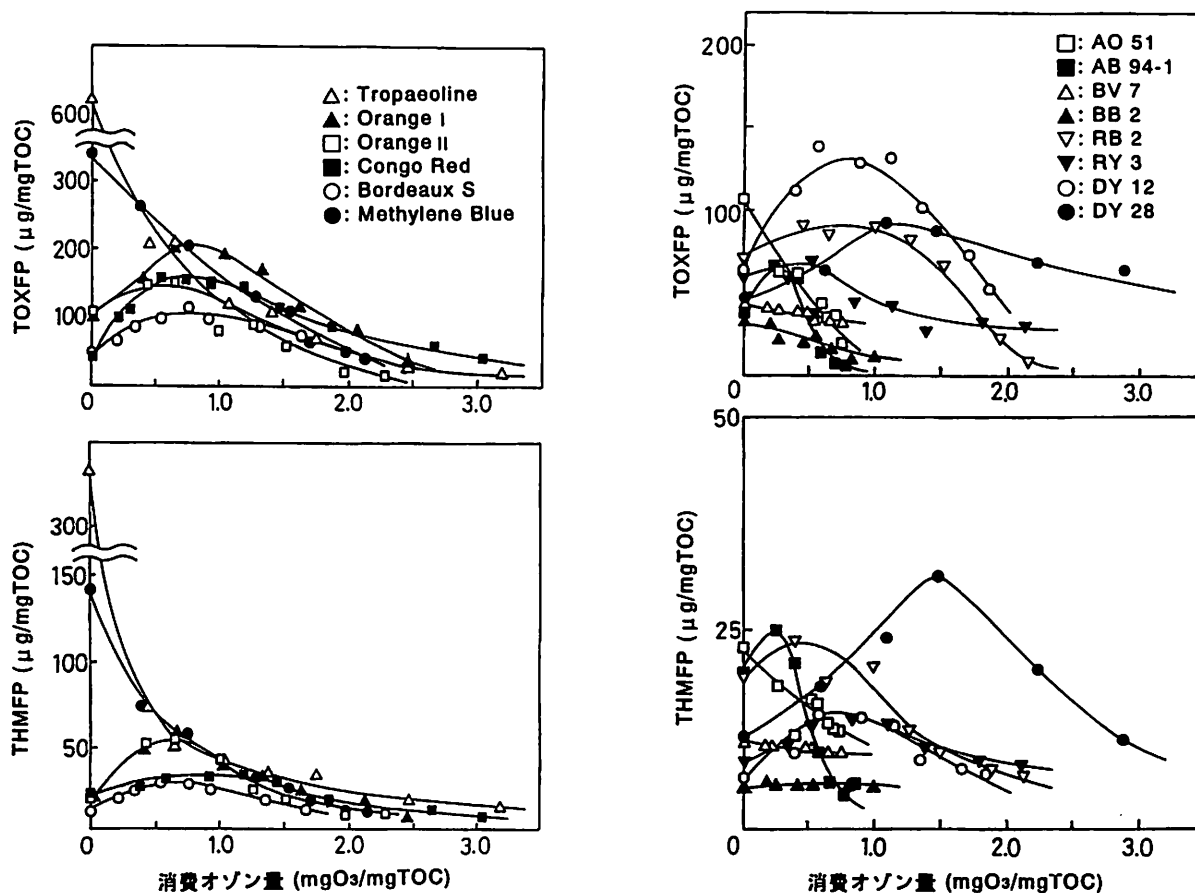


図4 試薬染料の TOXFP および THMFP の変化 図5 市販染料の TOXFP および THMFP の変化

3.3 反応生成物と有機塩素化合物生成能の増減との関連

染料のオゾン酸化で生成が報告されている低分子有機酸類^{7, 8)}の TOXFP および THMFP を測定し、分解経路との関連を図6に示した。図6から明らかなように、低分子有機酸類の TOXFP や THMFP の値は染料や染料中間体の値(表1)と比較すると極めて低いことが特徴的であり、長時間のオゾン酸化による TOXFP や THMFP の低下に対する一因として考えられる。

また、反応初期に TOXFP や THMFP が一時的に増加する要因としては、オゾン酸化反応による芳香環の OH 化の結果、TOXFP や THMFP が高いと報告されている1,3-ジヒドロキシ芳香族構造を持つ様な化合物が一時的に生成される可能性⁹⁾も考えられる。TOXFP や THMFP の変化をもたらす要因としては、反応生成物の種類の他に、分解過程での置換基の脱離も考えられる。対象とした染料および染料中間体の分子中にはアミノ基、スルホン基、クロル基等の側鎖が存在しており、これら側鎖の脱離にともなう無機イオン類の生成が確認された(図7)。置換基の脱離に際し、活性が強いアミノ基やジエトキシアミノ基の脱離は TOXFP や THMFP の低下の要因に、活性の弱いスルホン基やクロル基の脱離は増加の要因に働くと考えられる。

4. まとめ

染料ならびに染料中間体のオゾン酸化によるTOXFP および THMFP の変化を検討し、分子構造や反応生成物との関連を考察した。その結果、染料および染料中間体のいずれも有機塩素化合物生成能を有するものの、初期値や変化パターンにかかわらず、消費オゾン量 2.50mg O₃/mg TOC 程度のオゾン酸化を行うことにより、大部分の染料(染料中間体)のTOXFPは50.0(15.0~30.0)μg/mg TOC、THMFPは20.0(10.0)μg/mg TOC 程度にまで低下した。この要因の一つとして低分子有機酸類の生成が推察された。

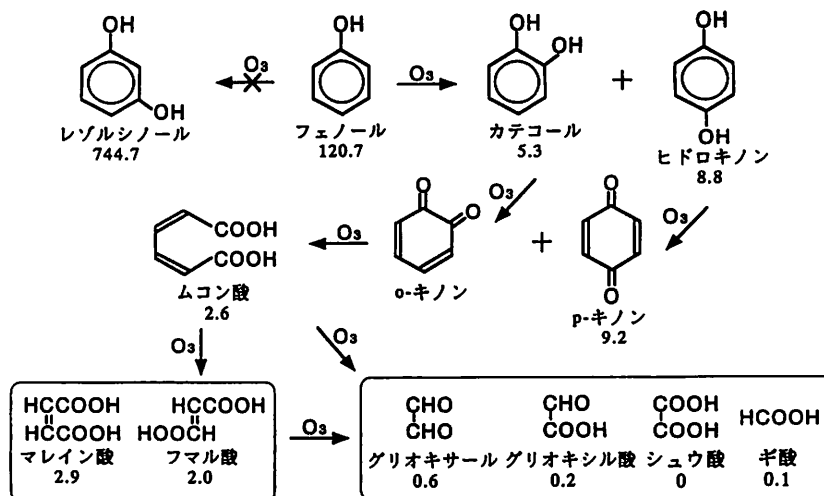


図6 オゾン酸化によるフェノールの分解経路および THMFP (μg/mg TOC) の変化

参考文献

- 1) 環境庁環境保全研究成果集、(昭和57年版) p.12-1.
- 2) 東 国茂、水環境学会誌、20、210 (1997).
- 3) M.D.Arguello, C.D.Chriswell, J.S.Fritz, L.D. Kissinger, K.W.Lee, J.J.Richard, H.J.Svec, J.Am. Water Works Assoc., 71 (9), 504 (1979).
- 4) J.J.Rook, J. Water Treat. Exam., 23(2), 234 (1974).
- 5) R.G.Rice, Ozone Sci. & Eng., 2, 75 (1980).
- 6) 山田春美、宗宮 功、用水と廃水、30、1046-1054 (1988).
- 7) 男成妥夫、日化、(6)、1017 (1989).
- 8) M.Matsui, K.Shibata, H.Muramatsu, Proc. 11th World Congress of the International Ozone Association, pp.S-7-87-S-7-90 (1993).
- 9) Y.Yamamoto, E.Niki, H.Shiokawa, Y.Kamiya, J.Org.Chem., 44, 2137(1979).

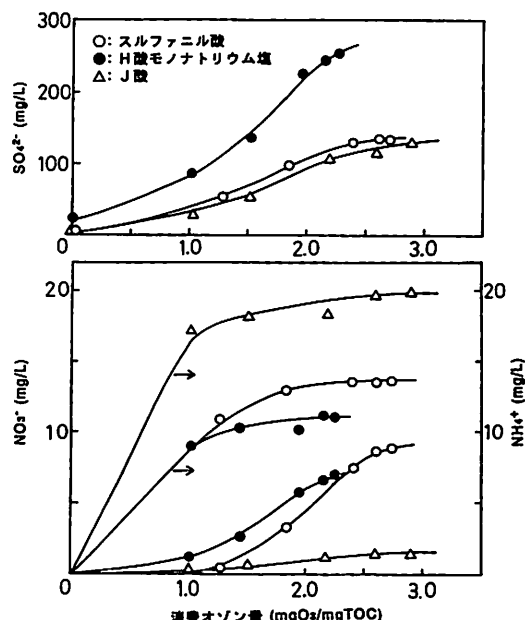


図7 オゾン酸化にともなう無機イオン種の生成

第15回オゾン世界会議演題の紹介

2001年9月11日から15日の5日間にわたりロンドンにおいて開催された標記世界会議のメデイカルセッションの様子については、すでに会報 No.29 において紹介しました。今号ではこの会議での医療および環境に関連するセッションでの発表タイトルを紹介します。

医療関連発表タイトル

Medical Session 1 Biological Models and Experimental Results

- 免疫系調節物質としてのオゾン Ozone as a modulator of the immune system : A.Larini, C.Aldinucci, V.Bocci, Italy (M-1)
- 高濃度赤血球中の2,3-ジホスホグリセリン酸合成におよぼすオゾンの効果 The influence of ozone on 2,3-diphospho-glycerate synthesis in red blood cell concentrates : A.Hoffmann, R.Viebahn, Germany (M-10)