

N-2 1,4-ジオキサン汚染地下水の生物処理技術

○山本 哲史^{1*}・斎藤 祐二¹・井上 大介²・清 和成²・黒田 真史³・池 道彦³

¹大成建設株式会社 技術センター (〒245-0051 神奈川県横浜市戸塚区名瀬町344-1)

²北里大学 医療衛生学部 (〒252-0373 神奈川県相模原市南区北里1-15-1)

³大阪大学大学院 工学研究科 (〒565-0871 大阪府吹田市山田丘2-1)

* E-mail: ymmnrh00@pub.taisei.co.jp

1. 研究背景及び目的

1,4-ジオキサンは、図-1 に示した環状エーテル構造を有する合成有機化合物であり、主に有機合成の反応溶剤として使用されている。1,4-ジオキサンは、揮発性、固体への吸着性、光分解性、加水分解性及び生分解性がいずれも低く、水との親和性が高いことが報告されている^①。そのため、いったん水環境中へ放出されると広域に拡散してしまい、除去が困難な物質である。また、急性毒性及び慢性毒性を有する上、発がん性の疑いも指摘されていることから^②、1,4-ジオキサンによる水環境の汚染は、人の健康に悪影響を及ぼす可能性がある。

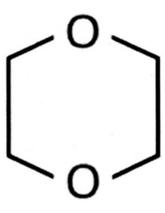
| 化学構造 | 物理的性質 | |
|---|---------------|--------|
|  | 分子量 | 88.1 |
| | 融点 | 12℃ |
| | 沸点 | 101℃ |
| | 比重 | 1.03 |
| | 蒸気圧(20℃) | 3.9kPa |
| | オクターノール/水分配係数 | -0.27 |

図-1 1,4-ジオキサンの化学構造と物理的性質^②

これらの観点から我が国では、環境基準や排水基準等で規制の対象となっている。そのため、汚染が生じた場合、適切に浄化・処理する必要があるが、従来の処理技術である活性汚泥法や活性炭吸着法等では、十分な浄化効果を得ることができず、現状では紫外線、オゾンや過酸化水素などの酸化剤を組み合わせた促進酸化法(Advanced Oxidation Process : AOP)においてのみ処理の有効性が確認されていた。しかしながら、AOP はイニシャル及びランニングコストが高いため、本格的な普及に至っていないのが現状である。また、1,4-ジオキサン

以外の有機物等が存在する場合には処理効率が低下することが報告されており^③、処理の安定性にも課題が残されている。

以上のことから、本研究では、低コストな浄化手法として生物処理に着目し、1,4-ジオキサン分解菌を用いた汚染地下水の浄化技術の確立を目的としている。本報では、大阪大学が保有している1,4-ジオキサン分解菌 *Pseudonocardia* sp. D17^④(以下D17株)を用いた浄化技術の確立を目指し、フラスコレベルでの分解実験を行った後、パイロットスケールの生物浄化槽による実地下水浄化の実証試験を行った結果について報告する。

2. 実験方法

(1) 実地下水へのD17株の適用性の検討

岩手・青森県境不法投棄現場において地点 A 及び B から実汚染地下水を採取し実験に用いた。実験では、採取した地下水に栄養塩類を添加した後、pH7.3 に調整したものを 100mL 分取し、300mL 容量の三角フラスコ中にて D17 株による分解試験を行った。分解試験では、予め培養した D17 株を OD₆₀₀が 0.03 になるように加え、28℃にて回転振盪培養(120rpm)を行った。サンプリングは、24 時間ごとに行い、溶液中の 1,4-ジオキサン濃度を測定した。なお、栄養塩類の組成は無機塩培地 F(1 g/L K₂HPO₄, 1 g/L (NH₄)₂SO₄, 50 mg/L NaCl, 200 mg/L MgSO₄・7H₂O, 10 mg/L FeCl₃, 50 mg/L CaCl₂, pH7.3)に準じたが、濃度はその 1/4 とした。

(2) 実汚染地下水を用いた生物浄化実証試験

a) 実証設備について

岩手・青森県不法投棄現場内に図-2 に示した実証設備を設置した。本現場では、1,4-ジオキサンを含んだ地下水を揚水し、原水槽に貯留してから AOP 等の水処理施設にて浄化を実施している^⑤。そこで、本実証では既設

の原水槽から実汚染地下水を原水タンクに貯留した後、生物浄化槽にて浄化を行った。生物浄化槽では、D17株によって1,4-ジオキサンを分解した後、膜分離ユニットによって菌体を分離し、地下水のみを処理水タンクに移送して、最終的には水処理施設に返送した。尚、処理水タンクには、D17株の漏えい対策として次亜塩素酸ナトリウムによる殺菌処理設備を設けた。以上の一連の実証設備を用いて実証試験を実施した。

b) バッチ処理による浄化性能の検証

450L容量の生物浄化槽に200kg地下水、及びD17株の植菌液を加え(初期菌体濃度：84mg/L)、水温を28℃に維持しながら、20L/minにて曝気を行った。その後、1,4-ジオキサン、硫酸アンモニウム及びリン酸水素ナトリウムの混合溶液(C:N:P=10:2:0.5)を所定量添加した。試験期間中は、上記の混合溶液の添加を合計6回行い、処理水中の1,4-ジオキサン濃度、全有機炭素(TOC)濃度、及び菌体濃度を測定した。

c) 連続処理による浄化性能の検証

連続試験では、b) バッチ処理による浄化性能の検証後に生物浄化槽へ100kg地下水を加えた後、連続的に実汚染地下水(1,4-ジオキサン濃度：0.282~0.297mg/L)を流入させるとともに、膜ユニットから処理水を引き抜いた。また、運転期間中は、曝気量を20L/minとし、滞留時間、及び水温を変化させて浄化を行った。サンプリングは適宜行い、流入水、及び処理水の1,4-ジオキサン濃度をモニタリングした。尚、栄養塩類にはリン酸水素ナトリウム溶液を用いて、生物浄化槽内のリン酸濃度を0.05mg/Lになるように維持した。

3. 実験結果

(1) 実地下水へのD17株の適用性の検討

岩手・青森県境不法投棄現場にて採取した2種類の地下水(1,4-ジオキサン濃度：地下水A 0.54mg/L, B 0.62mg/L)

を用いてD17株によるフラスコレベルでの分解試験を行った。その結果、試験開始から24時間後における1,4-ジオキサン濃度は、0.057mg/L(地下水A)及び0.008mg/L(地下水B)となり、48時間後以降は定量限界値(0.005mg/L)未満となった(図-3)。このことから、D17株を用いて実汚染地下水を浄化できることが示された。

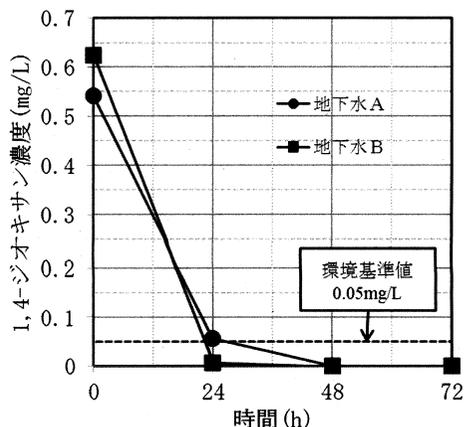


図-3 D17株による1,4-ジオキサン分解

(2) 実汚染地下水を用いた生物浄化実証試験

a) バッチ処理による浄化性能の検証

200kg実地下水を添加した生物浄化槽にD17株を加え、バッチ処理による1,4-ジオキサンの分解性能を検討した。試験期間中の1,4-ジオキサン濃度は、1,4-ジオキサンの混合液を添加した直後から速やかに低下し、その値は環境基準値未満(<0.05mg/L)となった(図-4)。また、TOC濃度は、1,4-ジオキサンと同様に減少する傾向を示したことから、1,4-ジオキサンの中間代謝物は残留することなく、速やかに分解されていることが示唆された。一方、菌体濃度は、運転期間中はほぼ初期値と同程度であり、顕

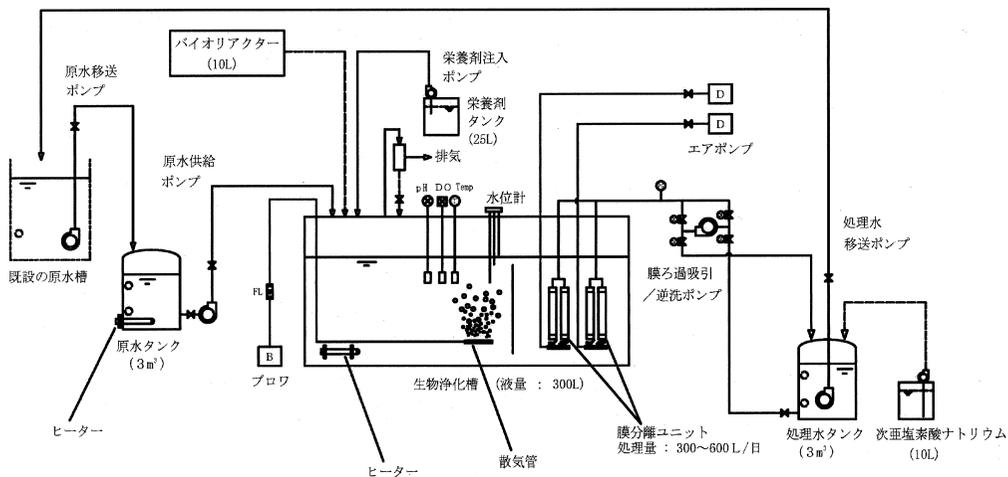


図-2 実証設備のフロー

著な増加の傾向は確認できなかった。しかしながら、試験期間中において生物浄化槽ののぞき窓には、時間の経過とともに菌体の蓄積が観察された(図-5)。このことから、1,4-ジオキサンの分解に伴って D17 株は増殖しているものの、菌体が槽内の隅やのぞき窓周辺に滞留したために、正確な菌体濃度を計測できなかったものと考えられる。以上のように、処理に伴う分解菌の増殖の定量的な把握はできなかったものの、1,4-ジオキサン濃度を環境基準未満まで低減できることが実証された。

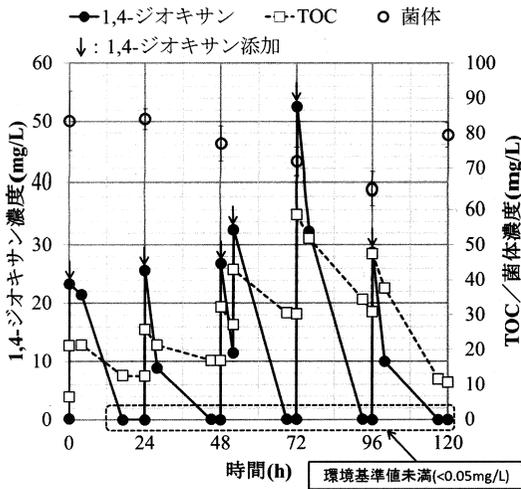


図4 バッチ処理での1,4-ジオキサン分解性能

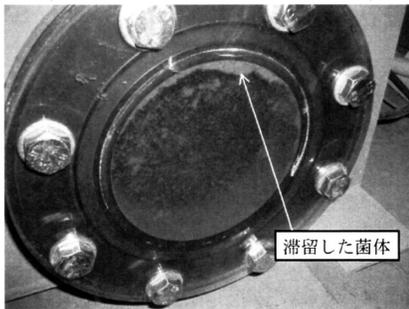


図5 のぞき窓に滞留した菌体

b) 連続処理による浄化性能の検証

上記のバッチ処理を終了した後、100 kg の実汚染地下水を加えてから連続的に実汚染地下水を流入させて試験を行った。サンプリングは適宜行い、流入水、及び処理水中の1,4-ジオキサン濃度をモニタリングした。連続試験期間における処理水中の1,4-ジオキサン濃度は常時、環境基準値未満($<0.05\text{mg/L}$)となった(図-6)。また、試験期間中、滞留時間や水温を変化させて運転を行っても、著しい処理性能の悪化は確認されなかった。以上のように、連続処理においても D17 株による浄化効果を実証することができた。

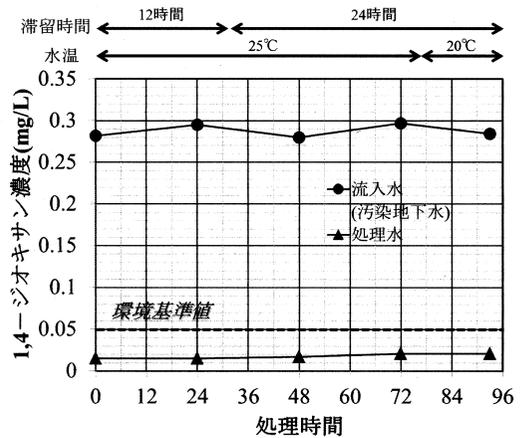


図6 連続処理での1,4-ジオキサン分解性能

4. まとめ

本稿では、1,4-ジオキサン分解菌による実汚染地下水浄化の実証試験について報告した。本技術は、活性汚泥に準じたシステムにて1,4-ジオキサンの処理が可能であることから、イニシャル/ランニングコストを抑えた浄化が期待できる。また、D17 株は、ヒ素や鉛などの重金属やベンゼン等の揮発性有機化合物による複合汚染が生じている地下水に対しても、著しい阻害を受けることなく、1,4-ジオキサンを分解できること明らかとなっている⁶⁾。国内における1,4-ジオキサンの汚染事例では、複合汚染がほとんどであり⁶⁾、このような汚染地下水に対して本技術を適用できる可能性がある。今後は、運転条件の最適化や浄化の安定性について長期的な評価を実施し、実用化を目指すこととしている。

なお、本研究は、環境省環境研究総合推進費(5B-1201)により実施された。

参考文献

- (1) 環境省：150. 1,4-ジオキサン，化学物質ファクトリーシート2012年度版，pp.453-457，2012。
- (2) 国立医薬品食品衛生研究所安産情報部：国際化学物質安全性カード 1,4 ジオキサン (ICSI 番号：0041)，<http://www.nihs.go.jp/ICSC/icssj-c/icss0041c.html>2008。
- (3) K. KOSAKA *et al.*: The effects of the co-existing compounds on the decomposition of micropollutants using the ozone/hydrogen peroxide process. *Water Sci. Technol.*, 42, pp.353-361, 2000。
- (4) K. SEI *et al.*: Isolation and characterization of bacterial strains that have high ability to degrade 1,4-dioxane as a sole carbon and energy source, *Biodegradation*, 24, 5, pp.665-674, 2013。
- (5) 岩手県：第56回青森・岩手県境不法投棄現場の原状回復対策協議会，資料2新水処理施設の設置について，2013。
- (6) 山本哲史ら：1,4-ジオキサン汚染地下水の生物浄化に関する研究，第16回水環境学会シンポジウム講演集，pp.69-70, 2013。
- (7) 山本哲史ら：1,4-ジオキサン汚染地下水の生物浄化に関する研究，大成建設技術センター報，pp.53-1-53-4, 2013。