

1, 4-ジオキサンの生物学的処理特性 (第1報)

Characteristics of 1,4-dioxan by Biological Treatments (I)

三好 益美
Masumi MIYOSHI

藤田 久雄
Hisao FUJITA

要 旨

環境中からの除去が非常に困難であると言われている1, 4-ジオキサンの処理について、生物活性炭を利用した処理方法を検討した。活性炭の吸着特性と活性炭を担体とする微生物による分解を利用した生物活性炭は、水中の1, 4-ジオキサンを効率的に除去し、1000 µg/lの1, 4-ジオキサンを分解するのに有効であった。今回検討を行った回分式処理実験において、生物活性炭に同濃度の1, 4-ジオキサンを60日間で計4回添加した結果、4回とも速やかに除去され、破過は起こらなかった。また、多種多様なマトリックスを含有する産業廃棄物最終処分場の浸出水について、生物活性炭を用いて1, 4-ジオキサンの除去について検討した結果、24時間後には90%以上の除去率が得られたことから、最終処分場浸出水についても生物活性炭が有効であることが確認された。

キーワード：生物活性炭 吸着能 回分式 好氣的処理

I はじめに

1, 4-ジオキサンは合成用、反应用溶剤として利用されるほか、1,1,1-トリクロロエタン等の安定剤として用いられるなど非常に用途が広い¹⁾。また、ポリオキシエチレン系界面活性剤及びその硫酸エステル²⁾の製造工程における副産物として市販の台所用洗剤やシャンプー等からも多く検出されている^{2), 3)}。そのため公共用水域でも頻りに検出される^{4), 5)}ほか、埋め立て処分場の浸出水からの検出事例が報告されており⁶⁾、生態系への影響が懸念されている。その性質は、沸点が101℃と比較的低く、水と混和し難分解性であるため⁷⁾、環境中からの除去が非常に困難な物質であると言われている。

1, 4-ジオキサンは平成16年4月に水道水質基準項目に設定され、平成16年2月には環境基準の要監視項目として指針値が設定されていることから、発生源からの発生抑制や排水、浸出水の監視が重要である。

今回、最終処分場浸出水中の1, 4-ジオキサンの効率的な除去を目的に、1, 4-ジオキサンの処理方法について活性炭による吸着特性と活性炭を担体とした微生物による分解を利用した生物活性炭による除去特性の検討を行ったので報告する。

II 方法

1 1, 4-ジオキサンの物理的吸着特性

生物活性炭としての性能を評価するにあたり、活性炭の物理的吸着特性の検討を行った。表1に示す活性炭を用いて500mlのねじ口三角フラスコに0.1g~25gの範囲で段階的に量りとり、5000 µg/lの1, 4-ジオキサン

溶液を添加し、室温(27℃)で4時間攪拌後16時間以上放置し吸着平衡に達した後、水中に残存する1, 4-ジオキサンの濃度を測定した。1, 4-ジオキサンの分析方法は固相カートリッジを用いて久保ら⁸⁾が報告している改良法を採用した。サロゲートとして1, 4-ジオキサンd₈を用いGC/MSで定量を行った。1, 4-ジオキサンの前処理法を図1に、表2にGC-MS(島津製作所製QP-5000)の測定条件を示す。

表1 活性炭の物性

	原料	形態
活性炭A	椰子殻	粒状
活性炭B	石炭	粒状

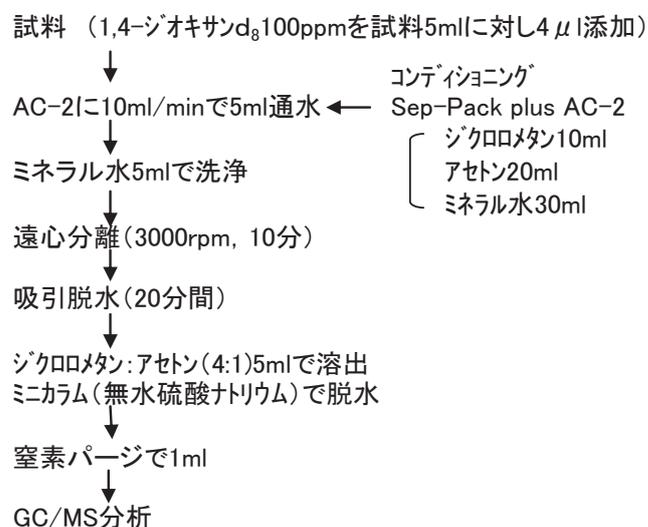


図1 1, 4-ジオキサンの前処理フロー

表2 ガスクロマトグラフ質量分析計の条件

装置	島津製作所製 QP5000
カラム	ENV-624MS 60m×0.32mm, 1.8μm
昇温条件	40°C (4min) -10°C/min-200°C (2min)
注入口温度	150°C
インターフェース	270°C
PTV	70°C (0, 2min) -150°C-280°C (5min)

2 1, 4-ジオキサンの回分による生物処理特性

1, 4-ジオキサンの生物処理特性を把握するため10日間、回分式処理実験を行った。供試担体は表1の椰子殻活性炭Aを用いて担体充填率20% (101.5g)とし、下水処理場から採取した汚泥を当センター内の池水でMLSS=2000mg/lになるよう調製した。このときのCODは9.3mg/lであり、1, 4-ジオキサンを1000μg/lになるように添加し、20°Cの恒温槽で10日間曝気を行った。比較対象として活性汚泥を用いて同様に試験を行った。

3 1, 4-ジオキサンの好氣的処理実験

生物活性炭による好氣的処理実験の検討を行うため、連続バッチ試験を行った。供試活性炭は、生物活性炭の種類による処理特性を把握するため表1の2種類の活性炭を用いた。容積2lの反応槽内に活性炭充填率20% (活性炭A; 101.5g, 活性炭B; 93.5g)とし、20°Cの恒温槽で曝気し処理実験を行った。供試排水は当センターの池水を用い、活性汚泥は下水処理場から採取した汚泥を用いた。このときの活性汚泥はpH: 6.8, 溶存酸素: 1.4mg/l, MLSS: 1490mg/lであった。また、1, 4-ジオキサンの初期濃度 (C_0) は活性炭Aで C_{A0} ; 840μg/l, 活性炭Bで C_{B0} ; 820μg/lであった。生物活性炭の破過を検討するため、1, 4-ジオキサンの残留濃度が10μg/l以下になったことを確認後、1, 4-ジオキサンを約1000μg/lになるように添加し、連続バッチ式で残留濃度を測定した。1, 4-ジオキサンの添加は60日間で計4回実施し、生物活性炭の破過について検討した。

4 1, 4-ジオキサンの産業廃棄物最終処分場浸出水における処理試験

マトリックスを多く含有する産業廃棄物最終処分場浸出水に生物活性炭が有効であるか検討するため、下水処理場の活性汚泥で約60日間訓養した生物活性炭A, Bを用い、実際に県内の最終処分場から採取した浸出水を用い、1, 4-ジオキサンを約1000μg/lになるように調製した後処理実験を行なった。このときのCOD及び1, 4-ジオキサンの初期濃度 (C_0) は活性炭AでCOD; 8mg/l, C_{A0} ; 998μg/lであり、生物活性炭BでCOD; 5mg/l, C_{B0} ;

960μg/lであった。

II 結果及び考察

1 1, 4-ジオキサンの物理的吸着特性

水中における吸着平衡濃度Cと吸着量qとの関係は、次のFreundlich式により整理した。

$$\log q = 1/n \log C + \log k$$

ここに、1/n, kはFreundlichの吸着定数である。吸着等温線を図2に示した。福原ら⁹⁾の報告を参考に、平衡濃度 ($C_{50}=50\mu\text{g/l}$) における吸着量 q_{50} (μg/g) を求め、吸着定数と合わせて表3に示した。 q_{50} 値は水道水質基準値である50μg/lのときの活性炭吸着量を示すこととなる。その結果、活性炭A, Bの q_{50} 値は活性炭Aが12.0μg/g, 活性炭Bが11.1μg/gであり、両者とも活性炭の物理的吸着作用だけでは1, 4-ジオキサンの除去は困難であることが確認された。

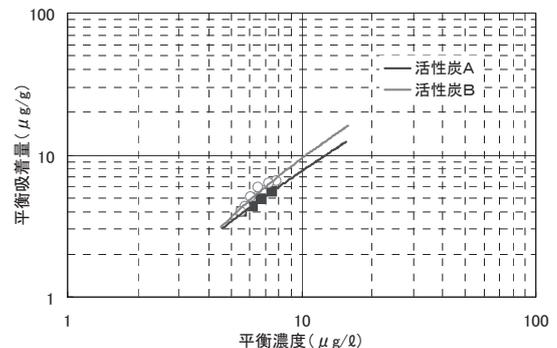


図2 1, 4-ジオキサンの活性炭吸着等温線

表3 供試活性炭における Freundlich 式の吸着定数

	K	1/n	r ²	q ₅₀
活性炭A	0.42	0.86	0.982	12.0
活性炭B	8.23	1.15	0.928	11.1

2 1, 4-ジオキサンの回分による処理特性

(1) 1, 4-ジオキサンの10日間の回分試験の結果、初期濃度758μg/lの1, 4-ジオキサンが生物活性炭Aでは4時間後には残留濃度33μg/lと初期濃度の95.6%が除去された。これは、活性炭の物理的吸着によるものと考えられる。その後も徐々に溶液中の1, 4-ジオキサンは除去され、10日後で99.1%除去できた。一方、活性汚泥の系でも除去速度は低速であるが、10日後には除去率99.0%になった(図3)。このことから、生物活性炭では、活性炭による吸着の外、活性汚泥による吸着や菌体内部への取り込みが予想された。

(2) 活性汚泥による1, 4-ジオキサンの除去について

て、1, 4-ジオキサンは蒸気圧が低く (37mmHg, 25°C)⁷⁾、曝気による揮散の可能性が考えられるため、活性汚泥と同条件で蒸留水に1, 4-ジオキサン 1000 μg/lとなるよう添加し時間経過とともに残留濃度を測定した。結果は蒸留水のみでも1, 4-ジオキサンの残留濃度は徐々に低下した。この減衰曲線を、活性汚泥と蒸留水で図4により比較した。以上の結果より、活性汚泥による1, 4-ジオキサンの水中濃度の減衰は、活性汚泥への吸着や菌体内部への取り込みによる除去作用と曝気による1, 4-ジオキサンの揮散の双方が関与していることが確認された。しかし、生物活性炭による処理については活性炭による吸着速度が1, 4-ジオキサンの揮散する速度に比べはるかに大きいため影響はほとんどないと考えられる。

3 1, 4-ジオキサンの好氣的処理実験

生物活性炭Aによる処理試験の結果を図5に、生物活性炭Bによる処理試験の結果を図6に示す。生物活性炭A, Bともに1, 4-ジオキサン添加後1~2日で除去

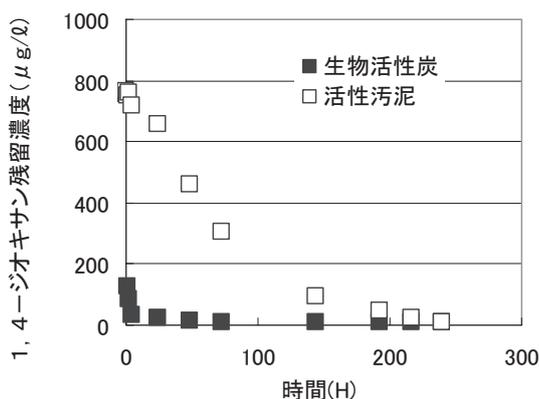


図3 生物活性炭及び活性汚泥による1, 4-ジオキサンの濃度減衰

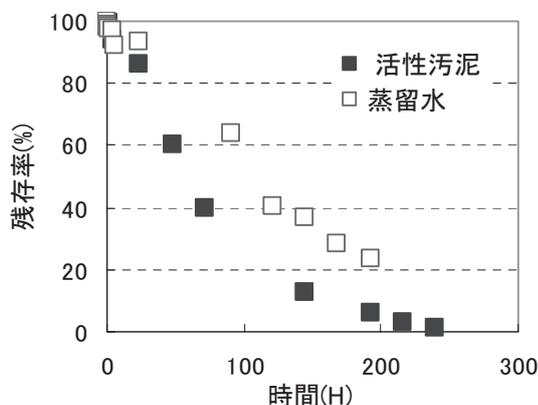


図4 活性汚泥及び蒸留水中の1, 4-ジオキサンの濃度減衰

率95%に達することから、生物活性炭は1, 4-ジオキサンの除去に有効である。また、60日間で計4回 (RUN1~RUN4) 1, 4-ジオキサンを添加し除去試験を試みたが、生物活性炭A, Bともに破過は起こらなかった。表4の結果より、生物活性炭Aでは、1回目 (RUN1) の添加で24時間後に除去率97.5%を示し、RUN2~RUN4においても24時間後に同程度の除去率を維持していることから除去作用は安定している。また、生物活性炭BではRUN1で24時間後に除去率86.2%を示し、RUN2~RUN4では95%前後の除去率が得られていることから、除去作用は安定している。活性炭BはRUN1の除去率がRUN2~RUN4に比べやや低めであることから、生物活性炭の馴化に時間を要する傾向にあると思われる。これは活性炭の比表面積や細孔径などの違いによる吸着能のほか、微生物による分解や添加した1, 4-ジオキサン濃度等の要因が考えられる。

表4 生物活性炭による24時間後の1, 4-ジオキサンの除去率 (%)

	RUN1	RUN2	RUN3	RUN4
生物活性炭Aによる除去率 (%)	97.5	98.3	98.7	98.2
生物活性炭Bによる除去率 (%)	86.2	97.0	94.4	96.1

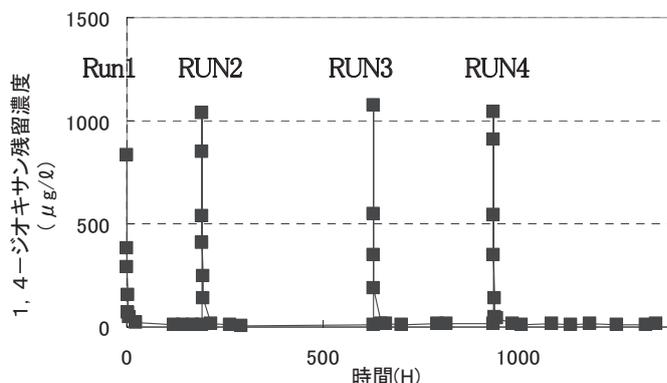


図5 生物活性炭Aによる1, 4-ジオキサン除去試験

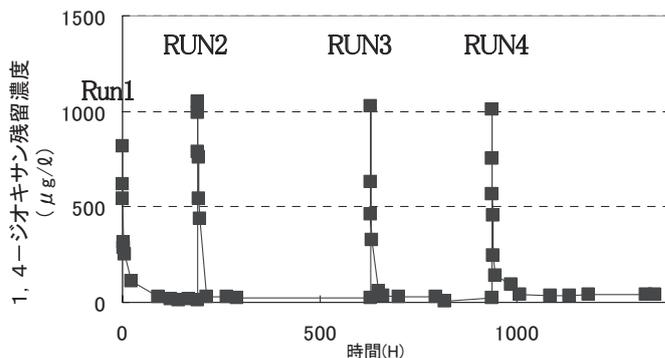


図6 生物活性炭Bによる1, 4-ジオキサン除去試験

なお、今回の実験において、生物活性炭A, B両者の性能について差はほとんど生じなかった。連続処理実験の際は、吸着能が飽和に達する可能性も示唆されており今後の検討課題である。

4 1, 4-ジオキサンの産業廃棄物最終処分場浸出水における処理試験

活性炭A, Bを用いて産業廃棄物最終処分場浸出水中の1, 4-ジオキサンの除去試験の結果を図7に示す。生物活性炭Aでは24時間後に除去率97.7%を示し、生物活性炭Bでは24時間後に除去率93.5%に達した。2種類の生物活性炭で、異なる処分場浸出水中の1, 4-ジオキサンの除去試験を行ったが、どちらの活性炭においても初期濃度960 $\mu\text{g}/\text{l}$ ~998 $\mu\text{g}/\text{l}$ の1, 4-ジオキサンを除去することが可能であった。なお、水道水質基準値及び環境基準指針値が50 $\mu\text{g}/\text{l}$ であることから、今回のバッチ試験においては十分な処理能力が得られていると思われる。処分場浸出水は多種多様なマトリックスを含有しており、微生物活性を抑制するなど共存物質による様々な影響が予想される。今後は、供試排水の性状を把握した上での連続処理実験を検討する必要がある。

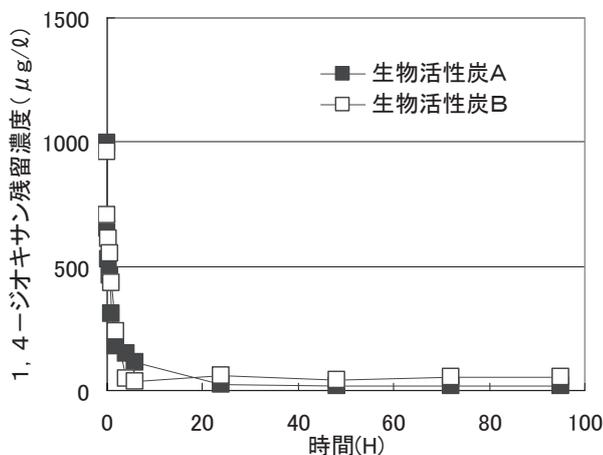


図7 生物活性炭による処分場浸出水中の1, 4-ジオキサンの減衰

V まとめ

- 1, 4-ジオキサンの除去に生物活性炭が有効であることが確認された。
- 生物活性炭による1, 4-ジオキサンの除去が、吸着だけでなく、微生物による分解が関与していることがわかった。
- 生物活性炭による好氣的処理実験において、60日間で計4回、約1000 $\mu\text{g}/\text{l}$ の1, 4-ジオキサンを添加したが破過しないことが確認された。

- 最終処分場浸出水中の1, 4-ジオキサンの除去について生物活性炭が有効であることが確認された。

文献

- 1) 萩原拓幸, 山本耕司, 角谷直哉他: 第30回日本水環境学会年会講演集, 189, (1996)
- 2) 安部明美: 1, 4-ジオキサンによる水環境汚染の実態と施策—地方試験研究機関の仕事に着目して—, 神奈川県環境科学センター研究報告, 29, 53-63, (2006)
- 3) 西岡信浩, 三好益美, 久保正弘: 固相抽出による1, 4-ジオキサンの分析法について, 香川県環境研究センター所報, 23, 51-53, (1998)
- 4) 西村哲治, 安藤正典他: 水道水源水域における1, 4-ジオキサンの実態, 第37回日本水環境学会年会講演集, 352, (2003)
- 5) 宮田正典, 塩出貞光: 1, 4-ジオキサンの水源での実態及び高度浄水処理における挙動について, 水道協会雑誌, 73(4), 2-10, (2004)
- 6) 安原昭夫, 宇野由里子, 中杉修身: 廃棄物埋立地浸出水の化学成分(第2報), 環境化学, 2, 541-546, (1992)
- 7) 環境省: 水質環境基準1, 4-ジオキサン第1次答申
(<http://www.env.go.jp/council/09water/y095-09/mat03-1.pdf>. #search)
- 8) 久保正弘, 山本務: 最終処分場における化学物質の浸出特性, 香川県環境保健研究センター所報, 4, 172-179, (2005)
- 9) 福原知子他: 水中1, 4-ジオキサンの活性炭吸着特性: 第39回日本水環境学会年会講演集, 578, (2005)