

廃水処理施設における 1,4-ジオキサン最適処理条件の検討（平成 23～24 年度）

1,4-ジオキサンを含む埋立処分場地下水等の 効率的な処理に関する検討

小林貴司 菅原 剛 小川千春 八柳 潤

埋立処分場跡地の地下水等に含まれる 1,4-ジオキサンを効率的に処理するための検討を行った。水に無制限に溶解し、難分解性である 1,4-ジオキサンは、一般的な廃水処理施設では、除去できないとされていたが、この埋立処分場跡地の廃水処理施設では、冬季を除き、効率よく処理されていた。除去されている工程は、好気条件での生物処理工程であり、1,4-ジオキサン分解菌が存在していると考えられた。より効率的に 1,4-ジオキサンを処理する対策として、高濃度地点と低濃度地点の地下水等を区別して処理施設へ流入させたこと、冬季も水温を維持できるように加温設備を整備したことにより、3 か所すべての水処理施設において、一年を通じて排水基準を満たす処理が可能となった。

1. はじめに

平成 21 年 11 月に公共用水域及び地下水の水質環境基準項目として、平成 24 年 5 月に排水基準項目として 1,4-ジオキサンが追加された^{1～3)}。1,4-ジオキサンは、環境中で難分解性であり、水にも溶剤にも無制限に溶解する⁴⁾ため、一般的な廃水処理施設では処理できない^{5,6)}とされていたが、県内の埋立処分場跡地の廃水処理施設において、一般的な処理工程にも関わらず効率よく 1,4-ジオキサンが処理されていることがわかってきた⁷⁾。

この埋立処分場跡地は、昭和 62 年頃からベンゼンやトリクロロエチレン等の VOC（揮発性有機化合物）による高濃度汚染が確認されていた敷地である。そのため県では、敷地を深さ 10～20 m の鉛直遮水壁で囲むことで汚染物質の場外への拡散を防止し、汚染地下水を汲み上げ 3 か所の水処理施設により処理することで汚染区域を浄化する対策を講じてきた。その結果、VOC については、地下水や敷地外への滲出水の汚染は徐々に改善されており、一定の成果を上げている状況であった。しかし、新たな規制物質である 1,4-ジオキサンについて汚染状況を調査したところ、地下水に 1～20 mg/L 程度含有していることが判明したため、浄化対策の見直しが必要となり、1,4-ジオキサンの適正な処理の実現を目指している。

本報では、この埋立処分場跡地からの 1,4-ジオキサン含有地下水等を適切に処理するため、県が講じた対策とその結果について報告する。

2. 方法

2.1 埋立処分場跡地水処理施設の概要と 1,4-ジオキサン対策としての取り組み

埋立処分場跡地の地下水及び滲出水は、場内 3 か所に設置されている水処理施設で浄化処理され、市の下水処理場へと排水される。3 か所の水処理施設 A、B、C それぞれの処理工程を図 1 に示す。3 つの施設で共通しているのは、VOC の除去を目的とした揮散による処理、沈殿処理、砂ろ過、活性炭吸着処理の工程である。異

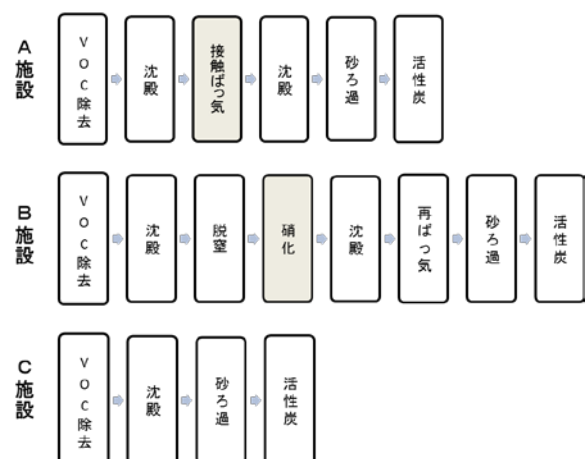


図 1 水処理施設の処理工程

なる工程は生物処理の工程であり，A（活性汚泥法），B（脱窒－硝化），C（生物処理無し）となっている。

1,4-ジオキサンを適切に処理するために県が現在までに講じた対策は，次の3つである。

① 1,4-ジオキサン高濃度地点と低濃度地点の地下水等を区別し，水処理施設への流入配管を変更

② B 施設の水温調節ヒーターを冬季に連続運転し，水温を調節

③ A 施設への水温調節ヒーター新設

これら3つの対策による処理状況の変化を確認するため，水処理施設への流入水及び処理水中の1,4-ジオキサン濃度を継続的に調査した。

2.2 場内の配管流路の変更

各水処理施設で1,4-ジオキサンの処理能力が大きく異なるため，敷地内の1,4-ジオキサン高濃度地点と低濃度地点の分布を整理し，高濃度地点の地下水等はB施設へ，低濃度地点の地下水等はC施設へ流入するように配管流路の変更を行った。

2.3 冬季の流入水加温による効果

A, B 施設では1,4-ジオキサンが処理されているが，水温が低下する冬季には，まったく処理できなくなる。そこで，B 施設の水温調節ヒーターを作動し水温を上げ，処理能力の変化を確認した。

2.4 各処理工程での1,4-ジオキサン濃度の調査

1,4-ジオキサンが処理されているA, B 施設内での濃度推移を把握するために，各処理工程毎の1,4-ジオキサン濃度を調査した。調査は，平成22年10月と平成23年1月に行った。調査時の流入水温度は，10月（A：19.5℃，B：21℃），1月（A：5.5℃，B：3.2℃）であった。

2.5 分析方法

水試料の分析には，ヘッドスペースオートサンプラーTurboMatrix HS-40（パーキンエルマー）を使用し，キャピラリーカラムDB-624（J&W）を取り付けたガスクロマトグラフ質量分析計GCMS-QP5000（島津製作所）により測定を行っ

た。測定試料は22 ml バイアルに試料水10 mLと塩化ナトリウム3.0 g 及び内標準液として4-ブロモフルオロベンゼンを入れ，アルミキャップで密封することで調製した。表1に測定条件を示す^{8,9)}。

表1 ヘッドスペース－GC/MS 測定条件

ヘッドスペースオートサンプラー TurboMatrix HS-40	
気液平衡温度	60℃
気液平衡時間	30 min
ニードル温度	120℃
トランスファーライン温度	120℃
加圧時間	3 min
インジェクション時間	0.15 min
ガスクロマトグラフ質量分析計 GCMS-QP2010	
キャリアーガス	He 120kPa
カラム	DB-624 60m×0.32mm 1.8μm
カラム温度	40℃(1min)－10℃/min－200℃(10min)

3. 結果及び考察

3.1 水処理施設での1,4-ジオキサン処理状況

表2に平成19年11月から平成25年2月までの各水処理施設流入水及び処理水中1,4-ジオキサン濃度測定結果を示す。表中にはその他の情報として，1,4-ジオキサン除去率，生物処理槽（好気）の水温，そして各施設での1日当たりの処理水量を示した。生物処理槽（好気）の水温は，A 施設（接触ばっ気槽），B 施設（硝化槽）の水温である。また，3 施設の処理水は1か所に集められ，混合した後に下水道へと放流されている。3 施設へ流入する1,4-ジオキサン濃度は1～7.6 mg/L の範囲であり，1年を通じて比較的同じ濃度域で施設へと流入している。

平成22年7月以前の1,4-ジオキサン除去率を見ると，A,B 施設では冬季を除くと90%程度と効率よく除去されており，C 施設では除去率0～30%とほとんど除去されていない状況であった。A,B 施設とC 施設で異なる点は，生物処理工程の有無であり，この工程で1,4-ジオキサンが除去されていると考えられた。

3.2 C 施設流入水の配管流路変更の効果

平成22年7月28日，低濃度地点の廃水だけがC 施設へと流入するように流路を変更した。それ以後，C 施設での流入水中1,4-ジオキサン濃度は，ほぼ排水基準（0.5 mg/L）以下の濃度で

表2 各水処理施設の流入水および処理水中1,4-ジオキサン濃度と除去率

日付	A 水処理施設					B 水処理施設					C 水処理施設					下水道 放流水*2 mg/L
	流入水 mg/L	処理水 mg/L	除去率 %	水温*1 ℃	処理水量 m³/日	流入水 mg/L	処理水 mg/L	除去率 %	水温*1 ℃	処理水量 m³/日	流入水 mg/L	処理水 mg/L	除去率 %	処理水量 m³/日		
H19.11.28	2.3	2.2	4	9	68						2.3	2.1	9	243	1.0	
H20.04.03																
H20.04.17	7.6	4.6	39	13	86										2.4	
H20.10.02											2.0	1.4	30	103		
H20.10.16	2.2	1.8	18	20	46										1.1	
H21.04.08	2.7	2.3	15	11	89	3.7	0.12	97	14	88	1.0	1.3	0	207	1.1	
H21.10.08	2.6	0.53	80	18	87	4.1	0.35	91	20	186	1.2	1.9	0	213	0.70	
H22.01.07	5.5	6.8	0	8	90	4.8	3.7	23	7	137	1.2	1.3	0	244		
H22.01.20															3.1	
H22.02.04						3.9	3.6	8	6	137						
H22.02.09						4.3	3.3	23	16	157						
H22.03.04											1.1	1.3	0	240		
H22.05.12	4.3	0.29	93	15	86	4.3	0.41	90	17	113	1.4	1.5	0	230	0.89	
H22.06.02	2.5	0.11	96	16	81	3.9	0.30	92	18	108						
H22.07.07															0.54	
H22.07.28	2.8	0.12	96	23	80	3.5	0.11	97	28	98	①	2.1	2.0	5	114	
H22.08.04	2.4	0.05	98	23	80	2.5	0.13	95	27	176	0.41	0.48	0	156	1.0	
H22.08.08	1.9	0.06	97	23	77	3.2	0.16	95	29	158	0.46	0.61	0	124	0.16	
H22.09.08	1.5	<0.05	97	19	77	2.4	0.16	93	21	136					0.27	
H22.10.01																
H22.10.06															0.83	
H22.11.10	1.9	0.16	92	14	72	②	3.2	0.99	69	157	0.24	0.22	8	145	0.48	
H22.12.01	1.8	0.19	89	11	73	3.0	0.26	91	17	159	0.31	0.31	0	148	0.27	
H22.12.21	1.7	0.95	44	9	104	2.7	0.40	85	16	195	0.26	0.24	8	191	0.53	
H23.01.26	3.0	2.5	17	6	79	4.6	0.33	93	20	142	0.41	0.39	5	125	0.91	
H23.03.03															0.61	
H23.03.24	7.4	7.1	4	9	71	5.8	3.0	48	8	164	0.39	0.38	3	132	3.1	
H23.04.13	2.0	1.7	15	11	68	3.3	2.4	27	12	155	0.84	0.68	19	137	1.9	
H23.05.12	2.6	0.23	91	15	93	3.0	0.27	91	16	200	0.34	0.31	9	190	0.29	
H23.08.24	2.4	0.11	95	23	80											
H23.09.01	3.4	0.07	98	22	81	2.8	0.17	94	26	200	0.40	0.35	13	101	0.21	
H23.11.28	3.8	2.4	37	11	66											
H23.12.07	3.7	2.3	38	10	86	3.4	0.26	92	17	196	0.62	0.51	18	153	0.66	
H24.01.18	3.9	3.5	10	7	86	4.0	0.41	90	16	174	0.45	0.44	2	108	1.2	
H24.03.21						3.1	0.29	91	16	151						
H24.04.25	3.1	4.4	0	13	100	3.9	0.44	89	17	234	0.31	0.31	0	114	1.3	
H24.05.10	2.7	2.4	11	15	124	2.6	0.28	89	16	241	0.34	0.27	21	106	0.84	
H24.05.23	2.8	2.8	0	16	83	3.6	0.35	90	19	245	0.41	0.30	27	102	1.1	
H24.06.05	2.4	2.7	0	25	82	3.6	0.24	93	22	153	0.38	0.27	29	106	1.0	
H24.06.26															0.30	
H24.09.06	③	2.8	0.08	97	25	3.0	0.18	94	30	110	0.39	0.29	26	109	0.21	
H25.02.12	2.9	0.21	93	24	72	3.2	0.31	90	16	201	0.50	0.45	10	131	0.31	

対策①：高濃度地点と低濃度地点を区別し、配管を変更

対策②：B施設において冬季間の流入水加温を開始

対策③：A施設へ加温設備を新設

*1 AB施設の生物処理槽(好気)の水温

*2 3施設の処理水が混合され、下水道へ放流される

推移している。1,4-ジオキサン高濃度地点の廃水はB施設へと流入させたため、3施設処理水の

合計である下水道放流水の濃度は、冬季を除くと排水基準を満たすように改善することができた。

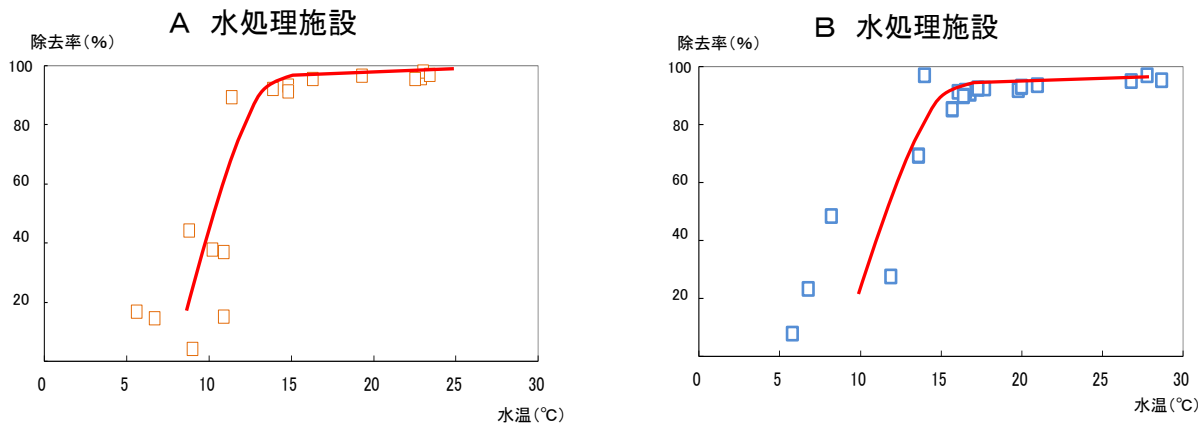


図2 生物処理槽の水温と1,4-ジオキサン除去率の関係

3.3 冬季のB施設流入水加温による効果

平成22年2月4日のB施設での1,4-ジオキサン除去率は8%であり、冬季に水温が低下すると除去率は顕著に低下していた。そこで、2月4日から2月9日までの間、試験的にB施設の水温調ヒーターを作動させた。2月9日には水温16℃まで上昇したが、1,4-ジオキサン除去率は23%とそれほど変化は見られなかった。5日間程度の加温では効果がほとんど無いことから、水温上昇に伴う揮発による減少の割合は少ないと考えられる。その後、1,4-ジオキサンを分解する菌についての知見がいくつか報告されている^{10~13)}ことがわかり、ラボでの培養試験等を経て、この水処理施設においても1,4-ジオキサン分解菌が存在している可能性は非常に高くなった。

そこで、水温の低下により分解菌が活動を休止しないように、冬が近づき水温が低下し始める平成22年11月20日から継続的に水温ヒーターを作動させた。水温を維持すると順調に1,4-ジオキサンは処理されており、B施設では冬季間も排水基準を満たすことができるようになった。図2にA,B施設の生物処理槽の水温と1,4-ジオキサン除去率の関係を示す。水温が13~15℃を下回ると顕著に除去率が低下する傾向であった。一年を通じて適切に1,4-ジオキサンを処理するために、水温は15℃以上に保つ必要があると考えられる。

3.4 各処理工程での1,4-ジオキサン濃度推移

図3にA,B施設における各処理工程毎での

1,4-ジオキサン濃度推移を示す。A施設10月の結果を見ると、1,4-ジオキサン濃度はVOC除去、凝集沈殿の工程でまったく減少せず、接触ばっ気の工程で急激に減少していた。そして、その後の沈殿、砂ろ過、活性炭処理の工程では、まったく減少していないことから、生物処理工程でのみ除去されていることがわかる。一方、冬季のA施設1月の結果では、全工程を経てもほとんど減少はしていない。

B施設の場合は、冬季も加温しているため、10月と1月の濃度推移はほぼ同じ傾向であった。VOC除去、凝集沈殿の工程でまったく減少していないのはA施設と同様で、次の脱窒槽(嫌気)で約1/2に、そしてその次の硝化槽(好気)で約1/10の濃度まで減少している。一見すると嫌気条件においても除去されているように見えるが、硝化槽3から脱窒槽1へ常時1/2量の処理水が返送されていることから、1,4-ジオキサンの除去は好気条件の生物処理工程でのみ進行していると考えられる。その他にもB施設の硝化槽の後に、再ばっ気の工程があり、ブローのばっ気により好気条件となっているが、ここでは1,4-ジオキサンはまったく除去されていなかった。

3.5 A施設での1,4-ジオキサン処理状況

A施設には加温設備が無いため、水温は外気温に左右され、1,4-ジオキサンの除去が確認されるのは、5月上旬頃からであった。ところが、平成24年4月から6月には、水温が25℃になっても除去されていない時期があった。結果と

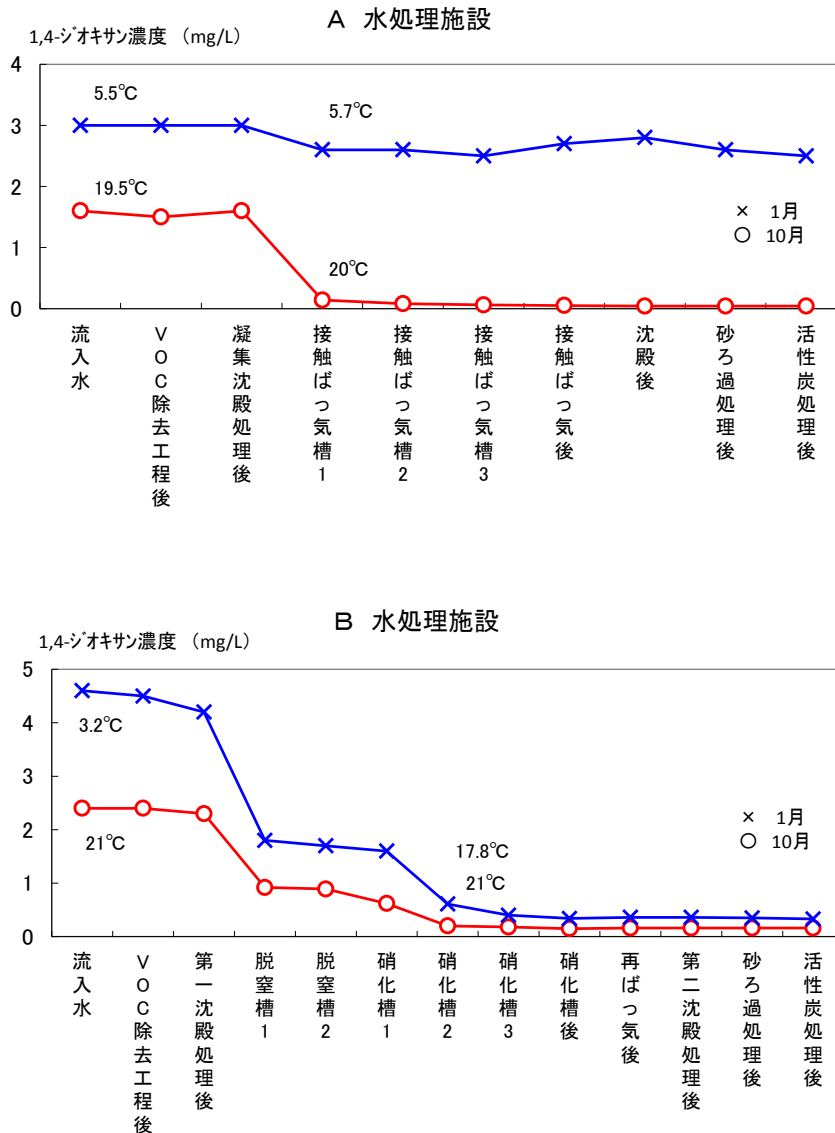


図3 各水処理工程毎での1,4-ジオキサン濃度の推移

して、活性が落ちた原因はブロワーからの通気量不足によるものと考えられたが、いくつかの検討により、短期間で活性を高めるにはリン酸の添加が非常に効果的であることがわかってい。平成24年11月から平成25年1月の期間は、加温設備の設置のために運転を停止していたが、2月7日から運転を再開している。2月12日の除去率は93%であり、今後、A施設においても、一年を通じて1,4-ジオキサンが処理できるようになった。

4. まとめ

VOCs 汚染地域として浄化対策を講じていた埋立処分場跡地地下水等から、難分解性の1,4-ジオキサンが検出された。一般的な廃水処理施設では、除去が困難とされている1,4-ジオキサンだが、この埋立処分場跡地の廃水処理施設の生物処理工程では、特異的に効率よく処理されていることがわかった。1,4-ジオキサンを適切に処理する対策として、C施設へ流入していた1,4-ジオキサン高濃度廃水をB施設へ流入するように配管変更したこと、冬季でも処理が可能なようにA、B施設の加温設備を運転、新設したことにより、3か所すべての水処理施設において、一年を通じて排水基準を満たす処理が可能となった。

今回の検討を通して、水温以外にも処理能力を維持するための条件について知見が得られており、円滑な施設運転のため、より最適な処理条件の提示を目指している。また、水処理の安

定化と不測の事態への対応のため、1,4-ジオキサン分解菌の単離，培養，保存条件の検討を行う予定である。

更に、1,4-ジオキサン対策として促進酸化施設の導入も計画されており，より確実な 1,4-ジオキサン処理体制が構築されと考えている。

参考文献

- 1) 環境省：環境省告示第 78 号，平成 21 年 11 月 30 日．
- 2) 環境省：環境省告示第 79 号，平成 21 年 11 月 30 日．
- 3) 環境省：環境省令第 15 号，平成 24 年 5 月 23 日．
- 4) 環境省環境保健部環境リスク評価室：化学物質の環境リスク評価 第 2 巻，2003, 150.
- 5) 牧野良次，蒲生昌志，佐藤修之，中西準子：1,4-ジオキサンの下水処理場における除去率について，水環境学会誌，**28**, 3, 2005, 211-215.
- 6) 高木総吉，宮野啓一，小泉義彦，安達史恵，渡邊功，織田肇：大阪府内水道水源および淀川水系における 1,4-ジオキサンレベルの実態調査，環境化学，**16**, 4, 2006, 669-676.
- 7) 小林貴司，小川千春，菅原剛，八柳潤：1,4-ジオキサンを含む埋立処分場浸出水の効率的な処理に関する検討，第 47 回日本水環境学会講演集，2013, 623
- 8) 小川千春，小林貴司：新規制物質 1,4-ジオキサンの固相抽出及びヘッドスペース分析法の検討，秋田県健康環境センター年報，2010, 77-80.
- 9) 小川千春，小林貴司，木口倫：ヘッドスペース GC/MS 法による水中 1,4-ジオキサン分析方法の検討，第 21 回環境化学討論会，2012, 697-698.
- 10) Bernhardt, D., Diekmann, H. : Degradation of dioxane tetrahydrofuran and other cyclic ethers by an environmental *Rhodococcus* strain, *Applied Microbiology and Biotechnology*, **36**, 1, 199, 120-123
- 11) Parales, R. E., Adamus, J. E., White, N., May, H. D. : Degradation of 1,4-dioxane by an actinomycete in pure culture , *Applied and Environmental Microbiology*, **60**, 12, 1994, 4527-4530,
- 12) 三好益美，藤田久雄：1,4-ジオキサンの生物学的処理特性，香川県環境保健センター所報，**8** , 2009, 138-141
- 13) Sei, K., Kakinoki, T., Inoue, D., Soda, S., Fujita, M., Ike, M., : Evaluation of the biodegradation potential of 1,4-dioxane in river , soil and activated sludge samples, *Biodegradation*, **21**, 2010, 585-591