

廃水処理施設における 1,4-ジオキサン分解菌の挙動と活性促進因子の探索

1,4-ジオキサン分解能を有する活性汚泥に添加した共存物質の影響

小林貴司 村山力則 佐藤哲 岡野邦宏*¹ 宮田直幸*¹

難分解性である 1,4-ジオキサンが特異的に効率良く処理されている廃水処理施設の活性汚泥について、その 1,4-ジオキサン分解能を向上させる薬剤を評価した。1,4-ジオキサンと共に 7 種類の薬剤を添加した分解能試験を行い、その 1,4-ジオキサン減少速度の増加とこの施設での主要な 1,4-ジオキサン分解菌であるマイコバクテリウム属の増加を比較することで評価を行った。1,4-ジオキサン分解能を向上させ、なおかつマイコバクテリウム属を増加させた薬剤は、テトラヒドロフラン (THF) と エタノール (EtOH) の 2 種類であった。

1. はじめに

通常の廃水処理施設では処理できない^{1,2)}とされる難分解性の 1,4-ジオキサンが、県内の埋立処分場跡地の廃水処理施設では、特異的に効率よく処理されている³⁾。

これは、生物処理槽の活性汚泥中で自然増殖した 1,4-ジオキサン分解菌によるものであり、その大部分を優占するマイコバクテリウム属が施設での処理に大きく寄与している可能性が高い結果が得られている^{4,5)}。また、このマイコバクテリウム属の単離操作についても、活性誘導剤として THF を用いることにより安定した単離培養方法⁶⁾を見いだしており、まずは、菌が死滅する等の最悪の事態に対応可能な体制となったところである。

現在、この廃水処理施設では、冬季も安定した水温を保つためのヒーターを設置したこともあり、一年を通じて除去率 90%程度と非常に安定した運転が維持されている。ただし、除去率 80%程度への軽微な処理能力低下はときおり生じており、この原因は不明である。この除去率の低下は、1週間程度で自然回復するため、深刻な事態には至っていないが、もともと処分場跡地の廃水に含まれる有機物は少ないため、今後、水質が変化すると栄養不足等での長期的な除去率低下も懸念される。実際に長期的な除去率の低下が生じた際には、水質の状況に応じた対策が必要になり、その原因が栄養不足の場合には、生物処理槽へ適切

な薬剤を添加しなければならない。

そこで、この廃水処理施設において緊急時に添加すべき適切な薬剤を探るために、施設から採取した活性汚泥へ 1,4-ジオキサンと共に様々な薬剤を添加した 1,4-ジオキサン分解能試験を行い、活性を促進または阻害する薬剤について評価した。

2. 方法

2.1 試材及び試薬

1,4-ジオキサン分解能を有する活性汚泥として、平成 28 年 12 月 8 日に採取した活性汚泥 (MLSS : 3,510 mg/L) を用いた。なお同日の処理状況は、施設への流入水中 1,4-ジオキサン濃度 1.5 mg/L、処理水中 0.11 mg/L であり、除去率は 93%であった。

共存物質として添加した薬剤は、テトラヒドロフラン (THF)、テトラヒドロチオフェン (THT)、メタノール (MeOH)、EtOH、1-ブタノール (BuOH)、ジエチレングリコール (DEG)、グリオキサール (Gly) の 7 種類であり、和光純薬特級以上のグレードを用いた。共存物質としてこれらの薬剤を選択した理由は、THF 及び EtOH はこの廃水処理施設での主要な 1,4-ジオキサン分解菌マイコバクテリウム属の単離において活性誘導剤として効果的⁶⁾であったこと、BuOH、DEG、Gly はその他の 1,4-ジオキサン分解菌の活性を向上させる薬剤として既に報告例^{7,8)}があること、THT はこの廃水処理施設に流

*¹ 秋田県立大学生物資源学部

入する有機物のうち 1,4-ジオキサンに次いで濃度の高い物質であること等である。

1,4-ジオキサン, リン酸水素二ナトリウム, リン酸二水素ナトリウムは和光純薬特級を用いた。

2.2 1,4-ジオキサン分解能試験

1,4-ジオキサン分解能試験は、1 L バッフル付き三角フラスコ内の活性汚泥 500 mL に、りん緩衝液を 0.5 g/L、共存物質として各種の添加剤を 0.5 g/L となるように添加し、振とう機 NR-150 (TAITEC) による水平回転方式 100 /min, 30℃, 好気条件での振とうにより行った。

1,4-ジオキサンの添加は、1,4-ジオキサン濃度の減少状況を観察しつつ、極力ゼロとならないようなタイミングで 50 mg/L 相当の量を追加することで行った。

1,4-ジオキサン濃度の分析には、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 (アジレント) を取り付けたガスクロマトグラフ質量分析計 GCMS-QP2010 (島津) により測定した⁹⁾。

活性汚泥中の真正細菌に占めるマイコバクテリウム属の存在割合の算出は、次世代シーケンサー (イルミナ) による 16S rRNA 遺伝子のアンプリコン解析により行った。

3 結果

3.1 1,4-ジオキサン濃度と減少速度の変化

図 1 に共存物質を添加せずに炭素源として 1,4-ジオキサンのみを加え続けた系での 1,4-ジオキサン濃度変化のグラフを示す。

試験開始時に 50 mg/L となるように添加した 1,4-ジオキサンは、分解菌により徐々に減少し、

15 日後に 3.7 mg/L となった。濃度がゼロとならないようにこのタイミングで 1,4-ジオキサンの追加を行い、以降同様の操作で 1,4-ジオキサン減少試験を繰り返し行った。減少試験を計 4 回繰り返し、各回での減少速度を線形平均により求めると、1 回目から順に 3.0, 3.1, 3.9, 9.8 mg/L/day であった。

これまでの検討結果と同様に、徐々に減少速度が増加していることから、1,4-ジオキサン分解菌が増殖しているものと考えられた¹⁰⁾

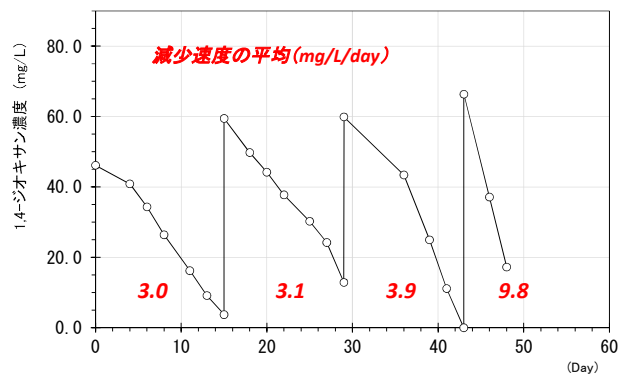


図 1 1,4-ジオキサン濃度と減少速度の推移

3.2 共存物質による減少速度への影響

図 1 と同様の試験系へ共存物質として 7 種類の薬剤 (THF, THT, MeOH, EtOH, BuOH, DEG, Gly) を添加し、それぞれの系での減少速度の増減を比較することで、薬剤が 1,4-ジオキサンの減少速度へ及ぼす影響を評価した。

図 2 に共存物質による 1,4-ジオキサン減少速度への影響を示す。

添加した薬剤のうち、最も減少速度が増加した薬剤は THF であり、43 日後に 11.7 mg/L/day まで増加した。次いで、薬剤を添加していないコントロール (Cont.) の 9.8 mg/L/day, EtOH の 8.9 mg/L/day であった。MeOH, BuOH は、EtOH とほぼ同様の増加であった。

減少速度の増加が低い薬剤は、THT, DEG であった。一方、Gly は活性汚泥の 1,4-ジオキサン分解能を完全に失活させた。

3.3 共存物質の添加による真正細菌に占めるマイコバクテリウム属の割合の変化

図 3 に共存物質の添加による真正細菌に占めるマイコバクテリウム属の割合の変化を示した。

マイコバクテリウム属の割合が最も顕著に増加した薬剤は THF であった。次いで、EtOH, Gly, BuOH の順に増加が確認された。一方、同じアルコール類である MeOH では Cont. と比較してほとんど増加していなかった。また、薬剤を添加していない THT, DEG 及び Cont. についても、マイコバクテリウム属の顕著な増加は見られなかった。

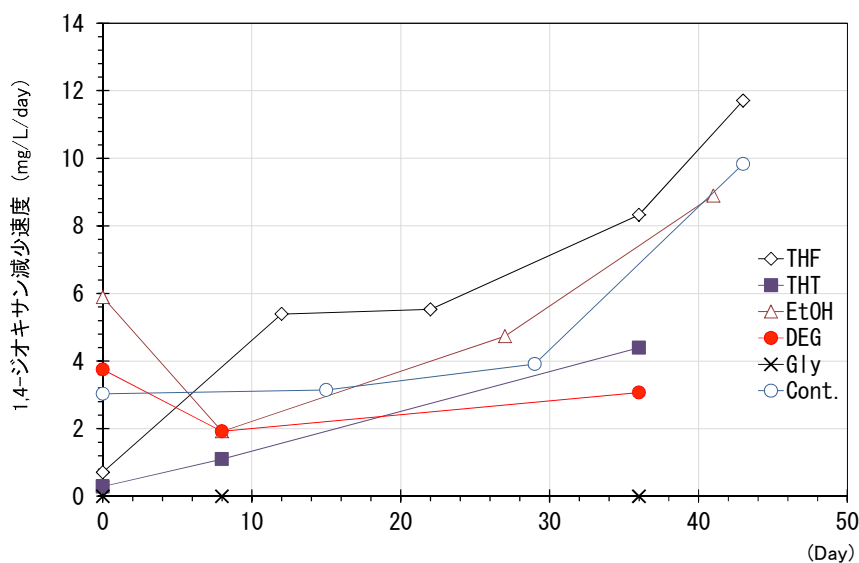


図2 共存物質による1,4-ジオキサン減少速度への影響

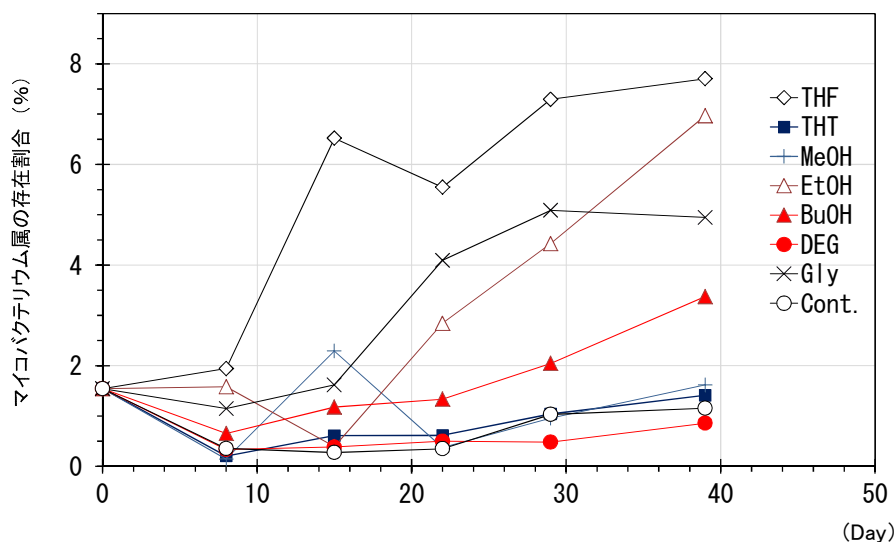


図3 共存物質による真正細菌に占めるマイコバクテリウム属の存在割合の変化

3.4 共存物質として添加した薬剤の評価

評価を行った薬剤のうち、図2で示したように最も1,4-ジオキサン分解能を向上させた薬剤はTHFであった。THFは、この施設での主要な分解菌であるマイコバクテリウム属の増加も一番大きかったことから、最も効果的な薬剤と考えられた。

次いで1,4-ジオキサン分解能を向上させた薬剤は、MeOH, EtOH, BuOHのアルコール類であったが、マイコバクテリウム属を顕著に増加させた薬剤はEtOHのみであった。THFに比べると増加に時間を要するが、EtOHも効果的な薬剤であると考えられた。

DEG, Glyはその他の1,4-ジオキサン分解菌

の活性を向上させる薬剤としての報告例^{7,8)}があったが、この施設の活性汚泥の分解能は向上しなかった。ただ、Glyの系では1,4-ジオキサン分解能を完全に失活させたにも関わらず、マイコバクテリウム属の増加は確認されている。1,4-ジオキサン分解能を持たないマイコバクテリウム属の活性を向上したものと考えられる。

THTについては、廃水処理施設に流入する有機物の中でも濃度が高く、またTHFと類似の構造であることから分解能の向上を予想していたが、分解能は向上しなかった。

4. まとめ

難分解性である1,4-ジオキサンが特異的に

効率良く処理されている廃水処理施設において、その1,4-ジオキサン分解能を向上させるための適切な薬剤を評価した結果、THF及びEtOHがこの施設での主要な1,4-ジオキサン分解菌マイコバクテリウム属の活性を向上させる薬剤として有効であった。その効果の大きさとしては、マイコバクテリウム属増加の応答速度から比較すると、THFの方がEtOHよりも優れた効果を示している。ただ、将来この施設での水質が変化し栄養不足を補うために実際に使用することを考えると、薬剤の投与は長期的なものであり、コスト面からもまずはEtOHを選択すべきであろう。

今回の試験によりTHF及びEtOHの有用性を示すことができた。しかし、何故THFの効果が非常に大きいのか、アルコール類のうち何故EtOHだけが有効なのか等については不明である。今後は、その分解機構等の解明を試みることで、より安定した1,4-ジオキサン処理方法を模索する予定である。

参考文献

- 1) 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.
- 2) 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.
- 3) 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.
- 4) 岡野邦宏, 小林貴司, 宮田直幸, 尾崎保夫: 1,4-ジオキサンを含む埋立浸出水の生物処理における細菌叢解析, 第48回日本水環境学会講演集, 2014, 66.
- 5) 岡野邦宏, 小林貴司, 木口倫, 宮田直幸: 埋立浸出水の生物処理槽における1,4-ジオキサン分解細菌の挙動, 第50回日本水環境学会年会, 2016, 480.
- 6) 村山力則, 佐藤哲, 中村淳子, 小林貴司: 産業廃棄物処分場跡地の廃水処理施設から単離された1,4-ジオキサン分解菌について, 秋田県健康環境センター年報, 2017, 39-42.
- 7) R.E. Parales, et. al.: Degradation of 1, 4-dioxane by an actinomycete in pure culture. Appl. Environ. Microbiol., 1994, **60**, 4527-4530.
- 8) 黒田真史, 井上大介, 清和成, 池道彦: 1,4-ジオキサン分解細菌を特異的に増殖させる炭素源の探索, 第50回日本水環境学会年会, 2016, 45.
- 9) 小川千春, 小林貴司: 新規物質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
- 10) 小林貴司, 村山力則, 中村淳子: 1,4-ジオキサン分解能を有する活性汚泥の分解能向上と保存の検討, 秋田県健康環境センター年報, 2015, 52-56.