

令和元年6月7日現在

機関番号：32663

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2017～2018

課題番号：17H07137

研究課題名(和文)1,4-ジオキサン生物処理システムの安定化条件の解明

研究課題名(英文)Effect of main elements on the biological 1,4-dioxane removal performance

研究代表者

井坂 和一 (Isaka, Kazuichi)

東洋大学・理工学部・准教授

研究者番号：40543939

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円

研究成果の概要(和文)：1,4-ジオキサンは発ガン性が疑われる化学物質であり、適切な処理が求められている。1,4-ジオキサンは通常の生物では分解が困難であり、その処理方法の確立が課題となっている。近年、この1,4-ジオキサンを分解できる微生物が発見され(以後、分解菌)、この分解菌を用いた生物処理システムの開発が求められている。

本研究では分解菌を高分子ゲルの内部に固定する方法を開発し、分解活性を維持するための窒素とリン条件について検討した。その結果、窒素濃度は5mg/Lまで低減しても(既報値53mg/L)安定した処理が確認され、リン濃度については1mg/L(既報値45mg/L)に低減できることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

1,4-ジオキサンは様々な排水に含まれる可能性があり、適切な処理が必要である。本研究では、微生物の力を活用して分解するシステムを開発するだけでなく、安定的に運転できる条件を明らかにした。本成果により、開発したシステムが実際の排水処理に適用可能な範囲であることが示され、実用化の可能性が強く示唆された。本システムが導入されることで、環境汚染を防止することができ、健全な水環境保全への貢献が期待される。

研究成果の概要(英文)：1,4-Dioxane is a toxic substrate for humans and also major pollutant of water environments. In many types of wastewater contains 1,4-dioxane and it discharged to surface water. Therefore, it is important to remove 1,4-dioxane from effluent on the wastewater treatment plants. Biological treatment is an effective way to remove organic chemicals from wastewater with low energy consumption. However, it was well known that 1,4-dioxane is persistent against biodegradation. The author group has recently reported that succeeded in isolation of the four species of 1,4-dioxane-degrading bacteria. And then, novel biological 1,4-dioxane treatment process was developed. In the present study, effect of main elements such as nitrogen and phosphorus on the biological 1,4-dioxane treatment process was evaluated. As a results, stable 1,4-dioxane removal performance was maintained under 5 mg/L of nitrogen concentration. Moreover, phosphorus concentration can be reduced to 1 mg/L (reported value 45).

研究分野：環境工学

キーワード：1,4-ジオキサン 排水処理 窒素 リン 固定化微生物 包括固定

1. 研究開始当初の背景

1,4-ジオキサンはIARCで2Bにランクされる発がん性が疑われる物質であり、動物試験では発ガン性が確実、人間にも発ガン性が疑われる化学物質である。1,4-ジオキサンによる環境汚染については多くの報告があり、発生源である1,4-ジオキサンの工場排水の適切な処理が求められている。2012年に排水基準値が制定されたが、有効な処理技術が確立できず、現在でも一部の業種において暫定基準が適用されている。

1,4-ジオキサンは水溶性が高いことから凝集処理ができない。また、活性炭への吸着性が低く、通常のオゾン処理ではほとんど分解できないことから、オゾンと紫外線や過酸化水素を併用した促進酸化法が有効な処理方法であった。しかしながら促進酸化法では、多量のエネルギーを使用し、処理コストが高いことから、安価な生物処理方法の開発が望まれている。一方、化審法における1,4-ジオキサンの生分解性試験では、分解率は0%であり、通常の生物処理では分解は困難であることが知られている。

大阪大学の研究グループでは、4種類の異なる1,4-ジオキサン資化性菌の単離に成功しており、いずれも高い分解活性を有することを報告している。報告者らはこれらのうち、*Afipia* sp. D1株や*Pseudonocardia* sp. D17株を用いた排水処理システムの開発を行ってきた。排水処理システムの開発では、反応槽内に1,4-ジオキサン分解菌を高密度に固定化し、維持する必要があるため、報告者らは、硝化細菌等の固定化に実績のある包括固定化法により*Pseudonocardia* sp. D17株を固定化し、連続試験系において1,4-ジオキサンの処理性能を確認している。

一方、各種排水中の1,4-ジオキサン処理を検討する場合、処理性能が十分に得られないケースが認められている。その一因として、1,4-ジオキサンはポリエチレン系の化学合成を扱うポリエチレンテレフタレート（PET）繊維などの化学合成、シャンプーや洗剤などの非イオン界面活性剤などの製造業から排出されている。これらの多くは合成過程から排出されるため、純水に近い水をベースに1,4-ジオキサンが含まれている。そのため、1,4-ジオキサン分解菌である*Pseudonocardia* sp.等により排水処理を行うには、炭素源以外の栄養元素である窒素やリンが不足することから、排水処理工程では、適当量の窒素やリンを添加する必要がある。一方で、窒素やリンを添加することは、排水を汚染する可能性があり、その添加量は必要最低限であることが好ましい。既報での*Pseudonocardia* sp.を用いた模擬排水処理の試験では、基本性能を確認するために、窒素は50mg-N L⁻¹、リンは50mg-P L⁻¹以上も添加しており、窒素・リン濃度を低減した条件での性能評価が必須である。

2. 研究の目的

本研究では、1,4-ジオキサン分解菌である*Pseudonocardia* sp. D17株を利用した排水処理システムの開発を目的とし、合成排水を用いた連続処理試験系において、窒素およびリン添加濃度に制限を加え、その時の1,4-ジオキサンの処理性能を評価することで、最適な濃度条件を明らかにした。

3. 研究の方法

(1)概要

1,4-ジオキサンの連続試験系において、流入させる模擬排水中の窒素・リン濃度を変動させ、1,4-ジオキサン処理性能への影響を評価した。リアクター内の菌体濃度を一定に保つため、包括固定化技術を用いて1,4-ジオキサン分解菌*Pseudonocardia* sp.を高分子ゲル内部に固定化し、連続試験装置に安定維持することとした。ここに、流入させる模擬排水中の窒素・リン濃度を変動させ、1,4-ジオキサン処理性能への影響を評価した。

(2)供試担体

1,4-ジオキサン分解菌*Pseudonocardia* sp. D17株の培養液をポリエチレングリコール(PEG)系のゲルで包括固定化し、球状に成形したものをを用いた。

(3)供試排水

既報の無機合成排水に準じ、リン濃度5 mg-P L⁻¹の一定条件下で、窒素濃度を0.1~5.0 mg-N L⁻¹に変化させて評価した。1,4-ジオキサン濃度は20 mg L⁻¹とした。

(4)連続試験

実験装置を図1に示す。反応容積は1.44 Lであり、リアクター内に供試担体を15%充填した。装置は恒温循環水槽で水温が25°Cとなるよう設定し、リアクター内のpHを7.6に保つように、pHコントローラーで調整をした。水理学的滞留時間（HRT）は12~24hとした。

(5)分析方法

1,4-ジオキサン：流入排水及び処理水中の1,4-ジオキサンは、ヘッドスペースGC/MSで分析を行った。

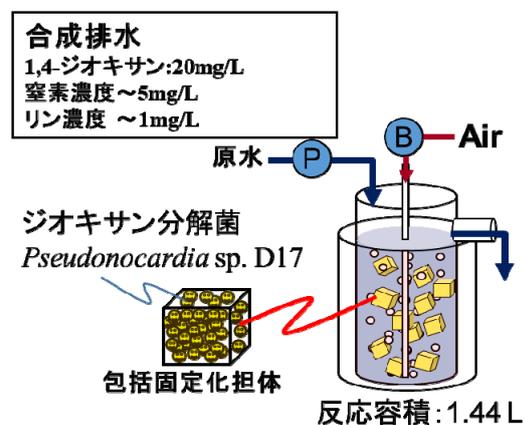


図1 実験装置

4. 研究成果

1,4-ジオキサン分解菌 *Pseudonocardia* sp. D17 株の培養に成功し、得られた培養液を用いて包括固定化担体の作成に成功した。

試験評価用の連続試験装置を設計・制作した後、供試担体を用いて連続試験を行った。模擬排水中の 1,4-ジオキサン濃度は 20mg L^{-1} とし、窒素濃度を $0.1\sim 5.0\text{ mg L}^{-1}$ に調整して試験を行った（リン濃度は 1mg L^{-1} ）。

各系における処理水中の 1,4-ジオキサン濃度の経日変化を図 2 に示す。窒素濃度 5mg L^{-1} の条件では、迅速な処理性能の立上りが確認され、18 日目に排水基準値 (0.5mg L^{-1}) 以下まで処理された。その後は安定した処理性能を得ることができた。

一方、窒素濃度 1.0mg L^{-1} の条件では、60 日経過した後でも、排水基準値を満たす処理性能を得ることができなかった。さらに窒素濃度 0.1mg L^{-1} の条件では、処理活性の向上が確認されず、処理ができない傾向を確認した（図 2）。

さらに良好な性能が得られた窒素濃度 5mg L^{-1} の試験系において、滞留時間（HRT）を短縮し、高負荷試験を行った。その結果、HRT を 8 時間に短縮しても排水基準を満足する結果が得られた（図 3）。しかし HRT を 6 時間とすると、処理水中の 1,4-ジオキサン濃度は若干ではあるが 0.5mg L^{-1} を上回り、基準値を満足する結果が得られなかった。この試験期間中の全有機炭素濃度（NPOC）の測定結果を図 4 に示す。1,4-ジオキサン濃度の低下と共に、NPOC も低減しており、分解された 1,4-ジオキサンのほとんどは、無機化するかわり炭酸ガスまで完全分解されていることが示された。

試験終了後、各担体中の生菌数を計測した結果、初期固定化量 $1.4\times 10^6\text{ CFU mL}^{-1}$ であったものが、窒素濃度 5mg L^{-1} の条件では $9.2\times 10^8\text{ CFU mL}^{-1}$ まで上昇し、高密度に 1,4-ジオキサン分解菌が保持されていることが示された。なお、窒素濃度 1mg L^{-1} の条件では、 $8.6\times 10^7\text{ CFU mL}^{-1}$ であり、窒素濃度制限により担体内に生育する菌数が少ないことが確認された（表 1）。

これらの結果から、窒素濃度は 5mg L^{-1} （既往研究では 53mg L^{-1} ）、リン濃度については 1mg L^{-1} （既往研究では 43mg L^{-1} ）に低減しても、安定した 1,4-ジオキサン処理性能が得られることを明らかにした。

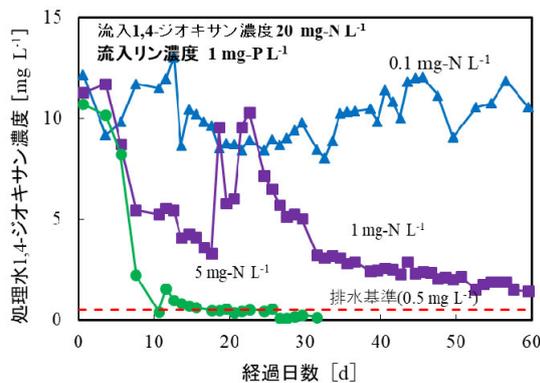


図 2 各窒素濃度における処理性能

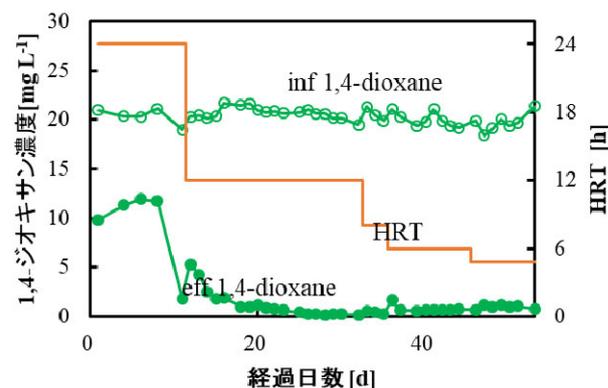


図 3 高負荷試験 (N=5mg L⁻¹)

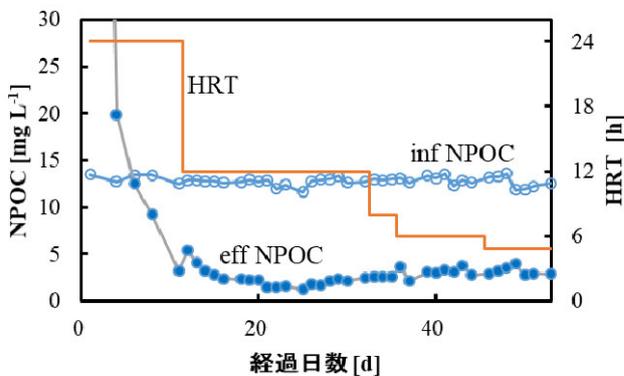
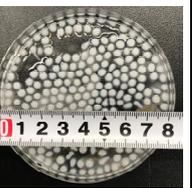


図 4 有機炭素濃度の変化 (N=5mg L⁻¹)

表 1 担体内の菌数測定結果

Initial	5 mg-N L ⁻¹	1 mg-N L ⁻¹	0.1 mg-N L ⁻¹
			
1.4×10^6	9.2×10^8	8.6×10^7	1.3×10^6
0 day	110 day	110 day	60 day

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1件)

- ① **井坂和一**，特定微生物群の優占化を可能とする包括固定化技術と排水処理装置の運転方法，化学工学会バイオ部会ニュースレター，査読無，No.48，8-12，2019
<http://www.scej-bio.org/newsletter/no48.html>

〔学会発表〕(計 5件)

- ① 鈴木慎，田戸亮輔，**井坂和一**，見島伊織，池道彦，1,4-ジオキサン生物処理システムにおける微量元素濃度の影響，日本水処理生物学会第55回大会，2018
② 田戸亮輔，鈴木慎，**井坂和一**，見島伊織，池道彦，生物学的1,4-ジオキサン処理システムにおける窒素・リン濃度条件の適正化，川越フォーラム2018，2018
③ **井坂和一**，特定微生物群の優占化を可能とする包括固定化技術と排水処理装置の運転方法，化学工学会第50回秋季大会シンポジウム，2018
④ 宮内信太郎，**井坂和一**，見島伊織，池道彦，1,4-ジオキサン生物処理システムによる窒素添加濃度の適正化，第52回日本水環境学会年会，2017
⑤ 宮内信太郎，**井坂和一**，見島伊織，池道彦，化学と生物の力を利用した排水浄化に関する研究，川越フォーラム2017，2017

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0件)

○取得状況(計 0件)

〔その他〕

ホームページ等：掲載準備中。

6. 研究組織

(1) 研究分担者

なし

(2) 研究協力者

なし

※科研費による研究は，研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため，研究の実施や研究成果の公表等については，国の要請等に基づくものではなく，その研究成果に関する見解や責任は，研究者個人に帰属されます。