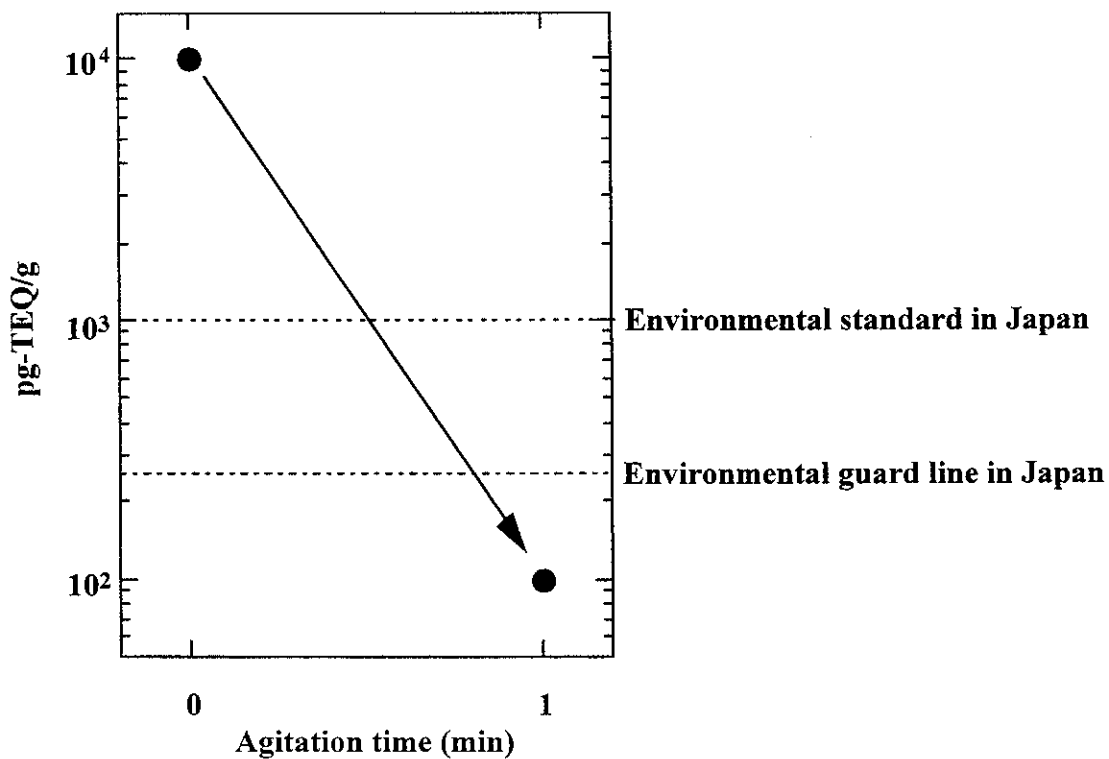


**Figure 1-5. Effect of ethanol-water rate on the extraction of dioxins from contaminated soil**



**Figure 1-6. Decrease of dioxins from contaminated soil by optical condition of solvent washing.**

項目も少ない。唯一、実用化時のスケールアップに装置の攪拌効率が検討されるべき項目である。そして、対象土壌が変わる場合、土壌のフミン質の性質により水—エタノール比が多少変化する可能性があるため、前もって予備抽出を行う必要が示唆される。

## 参考文献

- 1) 酒井伸一：ダイオキシン類のはなし，日刊工業新聞社(1998)
- 2) 清水剛夫：ダイオキシン，(株)エヌ・ティー・エス(1999)
- 3) 関係省庁共通パンフレット「ダイオキシン類」(1999)
- 4) 土壤中のダイオキシン類に関する検討会(第10回)：ダイオキシン類緊急全国一斉調査結果について—平成10年度実施—，(1999,10)
- 5) 土壤中のダイオキシン類に関する検討会(第4回)：土壤中のダイオキシン類に関する検討会(第1次報告)中間とりまとめ(案)，(1998,11)
- 6) 環境庁ダイオキシンリスク評価研究会：ダイオキシンのリスク評価，中央法規出版(1997)
- 7) 宮田秀明：ダイオキシン，岩波新書(1999)
- 8) William C. Anderson：バイオレメディエーション—微生物による環境修復技術の実際—，シュプリンガー・フェアラーク東京株式会社(1997)
- 9) ジョン.T. クック：バイオレメディエーションエンジニアリング～設計と応用～，(株)エヌ・ティー・エス(1997)
- 10) Adrian Beard, Krishnat Naikwadi and Francis W. Karasek：Comparison of extraction methods for polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in fly ash using gas chromatography, J. Chrom., 589 pp.265-270 (1992)
- 11) R. Hengstmann, R. Hamann, H. Weber, and A. Kettrup：Comparison of different methods of extraction for the determination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins in soil, Fresenius Z. Anal. Chem., 335 pp.982-986 (1989)
- 12) E. Eljarrat, J. Caixach, J. Rivera：Microwave vs Soxhlet for the extraction of PCDDs and PCDFs from sewage sludge sample, Chemosphere, Vol.36, No.10, pp.2359-2366 (1998)
- 13) ダイオキシン類に係る土壤調査暫定マニュアル，環境庁水質保全局土壤農薬課(1998)
- 14) Schramm K. W. et. al.：Solubilization of PCDD/F from fly ash by LAS-solutions Colloids and surfaces A, 125, 201, (1997)
- 15) Kemmochi Y.：Rapid PCDD/PCDF screening methods for fly ash with ion trap MS/MS, Organohalogen compounds, 40, 160-167 (1999).
- 16) 13599の化学商品，化学工業日報社
- 17) 李炳大ら：エタノール洗浄によるベンゾ(a)ピレン汚染土壤の浄化，廃棄物学会論文誌，廃棄物学会，10, 293 (1999)
- 18) 筒木潔：フミン物質(腐植物質)の生成機構とその性質，水環境学会誌，水環境学会，18, 252 (1995)
- 19) 米林甲陽：フミン物質の分離とそのキャラクタリゼーション，水環境学会誌，水環境学会，18, 257 (1995)
- 20) 篠塚則子：フミン物質と有機汚染物質との相互作用，水環境学会誌，水環境学会，18, 261 (1995)
- 21) Amid P. K., Julie A. Makram T. S., Steven I. S.：Solvent washing of PCP contaminated soils with anaerobic treatment of wash fluids, Water Environ. Res., 66, 692 (1994)

### 1.3 土壌から抽出後ダイオキシン類の高圧水銀ランプによる分解の可能性

#### 1.3.1 緒論

光分解の基本的な分解機構はダイオキシン類が光エネルギーを吸収することによって分子中の塩素原子が活性化されフリーラジカルとなって離脱する、いわゆる脱塩素化であると示唆されている(1)。光分解については太陽光を使った研究がいくつかあり、それによれば光によってダイオキシン類が分解される速さは、溶媒の種類や紫外線(UV)の強さによって異なっている(2)。

蒸留水・アセトニトリル混液中に比べて、天然水中では PCDD は 10 倍以上も速く光分解される(3)。これは、天然水にはフミン質を主体とする溶解性の有機化合物が含まれており、PCDD の溶解性が高まったためとされている。さらに、水よりもメタノール中で分解が起こりやすく、7 時間の太陽光照射により 2,3,7,8-TCDD は全て分解する(4)。これはメタノールをはじめとするアルコールは水素供与体としての性質が水よりも強いために活性化した PCDDs に水素イオンを与えやすいためである。

また浸出水を対象とした研究より、300 分間の紫外線照射で PCDDs は 97%、PCDFs は 96%分解することが報告されている(5)。照射時間でみると、30 分と 150 分の除去率の差はほとんどなく、300 分まで照射させると 150 分の約 1/2 まで除去できる。

水中と異なり土壌などの固体中の PCDDs はきわめて光分解を受けにくい(6)。これは、いうまでも無く太陽光線の紫外線が土壌表層のわずか数 mm しか透過できないためである。さらに PCDD の光分解の過程はメタノールなどの液体媒体中と土壌などの固体媒体中とはかなり異なる。OCDD を用いた研究では、液体媒体中では主として 2,3,7 及び 8 位の塩素原子が脱離し毒性の低い非 2,3,7,8-塩素置換体の分解物が生成する(7)。しかし、ミラー氏らによると土壌の薄層に 310 nm の紫外線を照射した実験では、5~10 日間の照射日数で OCDD から 4~7 塩素置換体の脱塩素化分解物が生じたが分解物の 37~42%が 2,3,7,8-塩素置換体であり毒性等価量が 20%増加する(8)。

このように幾つかの実験室規模での分解反応を検討した結果がある、その試料は純水や有機溶媒であり、浸出水を対象とした物は少ない。堀井らは浸出水中のダイオキシン類を対象に UV 照射の研究結果を示しており、ここでは UV 照射のみならず UV 照射+低濃度オゾン及び UV 照射+高濃度オゾンの分解率を比較した(7)。その結果は UV 照射のみより UV 照射+低濃度オゾンの方が分解率は高く、それよりもさらに UV 照射+高濃度オゾンが高いとある。またこの時 UV 照射+高濃度オゾンでは 30 分で 99%が分解した。

また、葛甬生らは、クロロベンゼン類を対象に、オゾン、オゾン+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, オゾン+UV 照射及びオゾン+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+UV 照射を用いた実験を行った(9)。その結果、オゾンよりオゾン+ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が高く、さらにオゾン+UV 照射、オゾン+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+UV 照射の順に分解率が増加する傾向にあった。

本研究における処理の対象は焼却施設周辺の汚染土壌の溶媒抽出後のダイオキシン類と最終処分場由来の浸出水中のダイオキシン類である。そこで、本章では、浸出水を対象として UV 分解の最適化実験を行い、その実験条件を用いて土壌由来のダイオキシン類の分解試験を行った。また応用面での使用を考慮し、スケールアップ時に必要となる従来の UV 酸化法と比較検討した。

#### 1.3.2 実験材料と方法

##### (1) UV 照射装置

Figure 1-7 に使用した UV 照射装置の概要をしめす。UV 照射時のランプ周辺の温度上昇を考慮し、ランプの周囲に水道水を循環し、冷却した。また、反応中サンプルはマグネチック・スターラーを用い攪拌し、実験を行った。UV ランプには高圧水銀ランプ UM-102 (株)ウシオ電機社製)を使用した。

## (2) UV 照射試験

任意量のダイオキシン類と浸出水 1 l を反応容器に入れ、これに廃液を加えマグネチック・スターラーを用い攪拌し、ランプを点灯して反応を開始した。

## (3) 培養条件

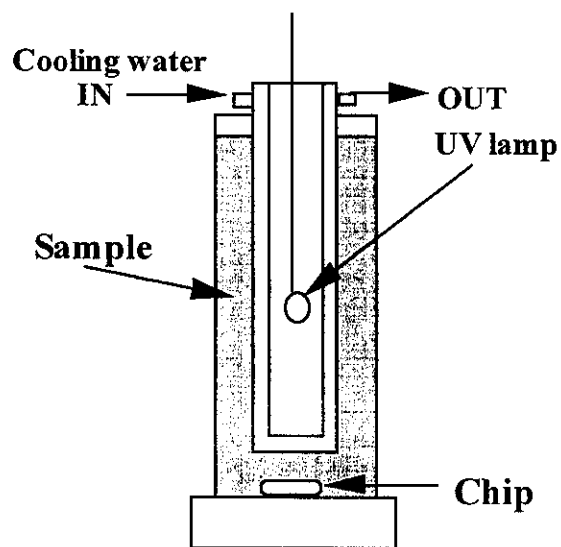
保存および新規ダイオキシン類分解菌の分離にはリグニン 0.1 g、グルコース 1 g、 $K_2HPO_4$  0.1 g、 $(NH_4)_2SO_4$  0.2 g、 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  0.1 g/100 ml、NaCl 0.2 g、 $CaCO_3$  0.2 g、微量塩類溶液( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  0.01 g、 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  0.01 g、 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  0.01 g) 0.1 ml を 100 ml の蒸留水に溶かし pH を 7.0 に調整した培地を用いた。なお固体培地を作成する場合は精製寒天 1.5%を加えた。培養は 30°C で好氣的に行った。

## (4) ダイオキシン類分解試験

300 ml 容のスクリーキャップ付き試験管に UV 処理後のダイオキシン類を含む処理水、全量で 140 ng/l を 30 ml 加え、これに綿栓をし、120°C で 10 min 蒸気滅菌した。これに対し前培養した培地 3 ml を加え、30°C で 3 日間培養を行った。培養の進行は培地中のリグニンによる茶色の着色である 480 nm の吸収の減少を測定して行った。

## (5) 分析用サンプルの調整

UV 照射後の浸出水は 50 ml のトルエンに対して液-液抽出した。なお、前処理におけるロス後に換算するために、環境分析に準じて、 $^{13}C$  でラベルした 2,3,7,8-TCDD、ISOTOPE LABELED CHLORODIOXIN STANDARDS ED-900 (2,3,7,8-TCDD ( $^{13}C$  12,99%)) (Cambridge Isotope Laboratories 社製) を内部標準物質として、液-液、固-液抽出後に 10 ng 添加した。その後、環境庁の「ダイオキシン類に係わる土壌調査暫定マニュアル」(10)を一部修正して前処理を行った。前処理としては、液-液及びソックスレー抽出したトルエン相を 10 ml の容量まで減圧下濃縮し、次に有機化合物の分配処理を行うために硫酸を用い、トルエン相を洗浄した。この洗浄は硫酸相の黄色の着色が肉眼で確認出来なくなるまで行った。硫酸処理後のトルエン相は、蒸留水で 2 度洗浄し、残留する硫酸を除き、さらに無水硫酸ナトリウムでトルエン相を乾燥させ、約 1 ml に濃縮した。これを色素成分の除去を行うためにシリカゲル 3 g を内径 10 mm、長さ 300 mm のカラムクロマト管にヘキサンで湿式充填し、その上に無水硫酸ナトリウムを約 10 mm 積層したカラムクロマトグラフィにアプライした。試料液 1 ml を静かに移し入れ、ヘキサン 150 ml で滴下速度約 2.5 ml/min (毎秒 1 滴程度) の速度でゆっくり流し溶出した。溶出液は最終的に 100  $\mu$ l とし、そのうち 1  $\mu$ l を分析に用いた。



**Figure 1-7. UV irradiation apparatus.**

## (6) GC-MS 分析

GC-MS には TRACE GC 2000、GCQ Plus (ThermoQuest 社製) を用いた。カラムには J&W 社製 DB-5 (0.25 mm×30 m) を用いた。GC の条件は 100°C で 1 min の保持の後、250°C まで 30°C/min で昇温し、続いて 310°C まで 5 °C/min の昇温した後 310°C で 5 分間保持した。またインジェクションの条件は、温度:270°C (Splitless) で、キャリアーガスとしてヘリウムを用いその流速は 1.0 ml/min (constant flow) とした。MS 条件はイオン源温度を 200°C とシトランスファーライン温度を 310°C とした。MS/MS の条件は論文値に従った(12)。本試験によってスパイクしたダイオキシンはほぼ 100%回収された。

## (7) 試薬

本研究で用いた試薬は、化学実験用の一般試薬を用いた。

### 1.3.3 実験結果と考察

研究対象とした浸出水は一次酸化槽処理 (以後、浸出水とは一次酸化槽処理後の浸出水を指す) を行ったもので SS 成分が少なく、透明であり、オゾンや H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を併用することなく UV による分解特性を十分に検討出来るものであった。

もう一つの対象である汚染土壌から抽出したダイオキシン類を含む抽出溶媒も肉眼で見ると透明であり、SS 成分を考慮したオゾンや H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の併用を考慮する必要は無く、ランプの性能が重要となると思われた。

#### (1) ダイオキシン類の UV 分解における経時的変化

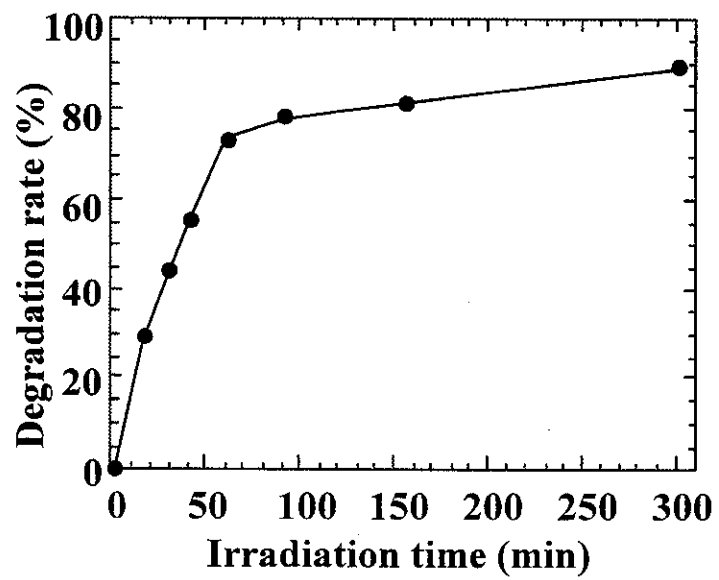
100 ng/l のダイオキシン類を用い、UV 照射時間を 0~300 分に変化させて添加したダイオキシン類の減少を測定したところ、60 分で約 73%、300 分で 90% のダイオキシン類が分解された (Figure 1-8)。しかし、照射時間 70 分以後からダイオキシン類の分解速度は急激に落ち込み、分解効率が著しく低下した。堀井らの実験では UV 照射のみで、30 分で 95%、300 分で PCDDs は 97%、PCDFs は 96% 分解しており、本実験で用いた UV ランプの照射によるダイオキシン類の分解速度よりも速い。また葛らの実験では、オゾン+UV では 30 分で 58%、オゾン+UV+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> では 30 分で 85% の PCDFs が分解しており、堀井らの分解率よりは劣るものの、本実験の分解速度よりは速い結果が得られている。

本実験及び葛らの実験で使用した UV 照射装置は UV ランプが被処理水に浸漬された浸漬型であるが、一方中西らの実験で用いられた UV 照射装置は、照射源と被処理水が接触しないように若干の隔たりを設けた垂直壁に被処理水を薄膜状に流下させ、UV を照射する流下膜反応型である。この装置では 240 分の照射で 4~8 塩化ダイオキシン類が 70% 分解され、毒性は 68% 減少した。

以上のことからランプ出力が大きいほど、また浸漬型より流下膜反応型の方がダイオキシン類の分解率が高いという傾向にあることが分かった。

Figure 1-9 に PCDDs と PCDFs の 4 価以上異性体の経時変化を示した。これより試料に残留している各異性体量は照射開始 30 分で 8 価は順調に減少しているが、4 価、5 価、6 価、7 価は一時的に上昇した。これは、8 価のダイオキシン類が UV 照射によって 7 塩素置換以下のダイオキシン類に脱塩素化されたためと考えられる。しかし、一時的に増加した低塩素ダイオキシン類も UV 照射





**Figure 1-8. Effect of irradiation time for the degradation of dioxins (total dioxins)**

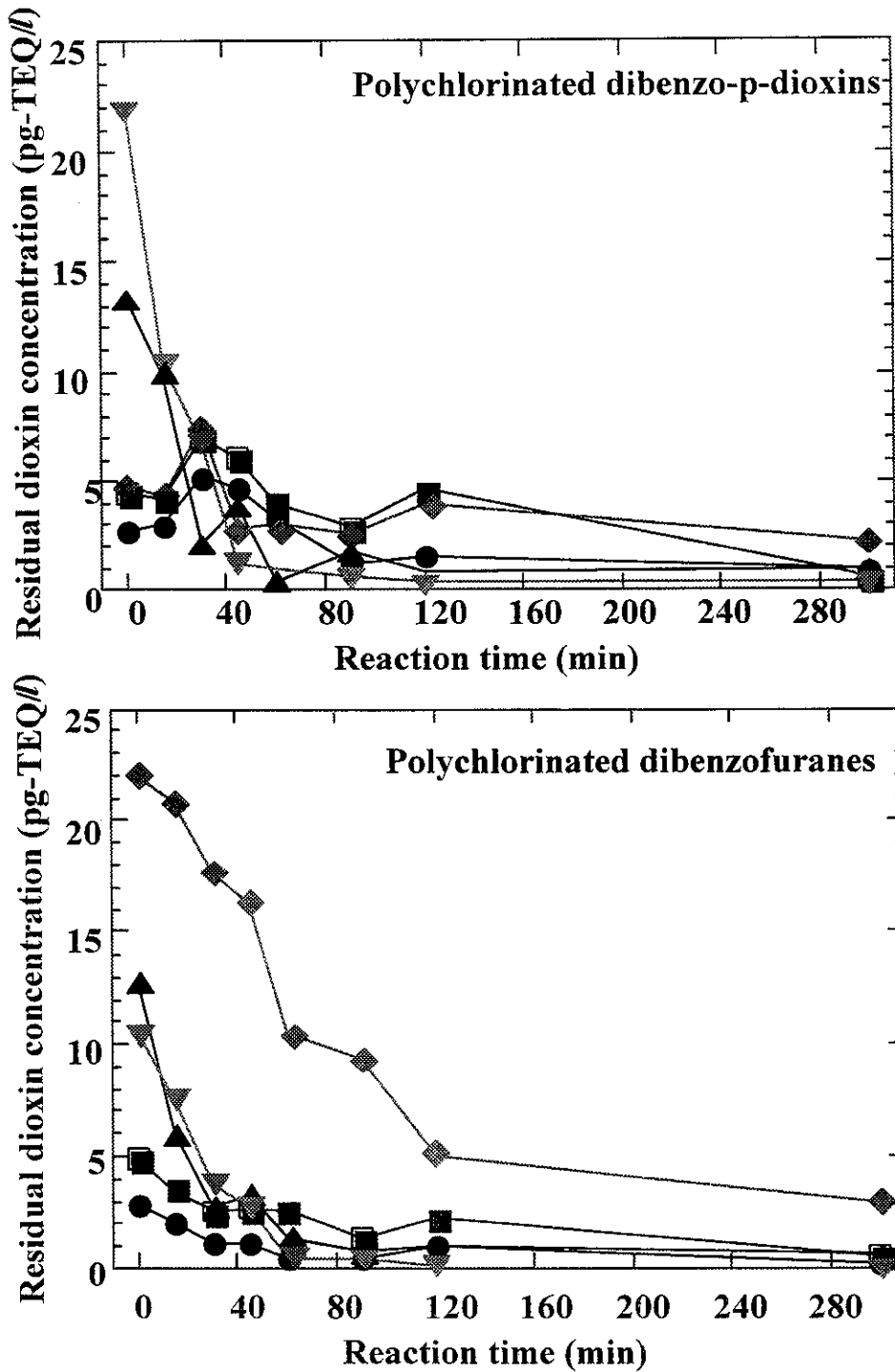


Figure 1-9. Effect of UV irradiation time on the degradation of isomers.

● TCDD or TCDF, ■ P5CDD or P5CDF, ◆ H6CDD or H6CDF, ▲ H7CDD or H7CDF, ▼ OCDD or OCDF

によってさらに分解され減少した。

Figure 1-10 は試料に残留しているダイオキシン類を毒性等量で表したものである。UV 照射後 45 分における毒性等量は反応開始前よりも増加している。これは、高塩化のダイオキシン類が脱塩素化され、より毒性の高い低塩素ダイオキシン類が増加したためである。このように、UV 照射によるダイオキシン類の処理は毒性に注意して行わなければ UV を照射したことで逆に毒性が高くなるという事があり得る。

本実験で、反応開始後約 60 分でダイオキシン類の分解効率が極端に低下したが HCDF の分解率が不十分であったため、90 分を本実験で用いた UV ランプの最適時間と設定し、以後の実験の照射時間は 90 分に固定した。

## (2) UV 分解におけるダイオキシン類濃度の影響

UV 分解におけるダイオキシン類濃度の影響を調べた。この時 UV 照射時間を 90 分に固定し、浸出水中に添加するダイオキシン類濃度を変化させてダイオキシン類の分解に与える影響を調べた。

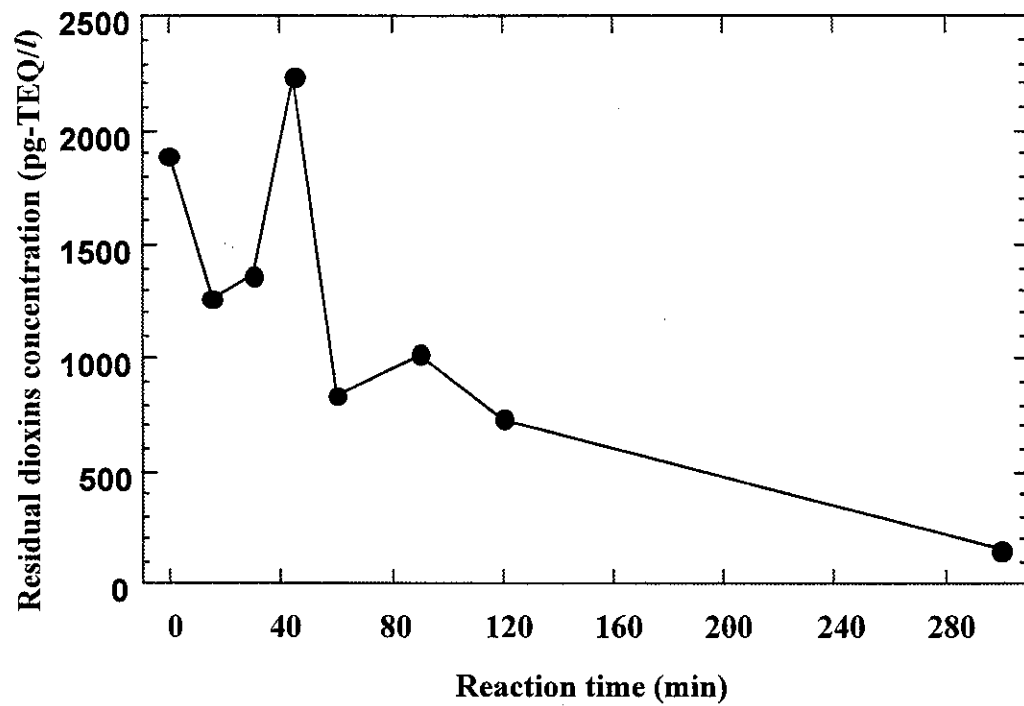
UV 照射時間を 90 分に固定し、浸出水中に添加するダイオキシン類濃度を 0~1,000 ng/l まで変化させてダイオキシン類濃度が UV 分解に与える影響を調べたところ、試料中のダイオキシン類の濃度が高濃度になるに従って全量、TEQ 換算共に分解率が低下する傾向にあった(Figure 1-11)。これから、UV 照射による副産物がエネルギーを吸収し、ダイオキシン類の光分解を阻害するということが考えられた。つまりダイオキシン類が高濃度であるほど UV 照射後の未分解物の毒性が無視できず、それに続く別の処理の必要性が高いことが示唆された。

また、ダイオキシン類添加量と毒性等量の関係は全量濃度以上に高濃度化による残留ダイオキシン類の毒性の減少率が低く、これにより高塩素置換のダイオキシン類よりも低塩素ダイオキシン類の方が分解しにくいということがわかる。

以上の結果より、①本実験で用いたランプでは約 70 分の照射でダイオキシン類の分解効率は頭打ちになった。②本実験におけるダイオキシン類の分解率は、堀井ら、葛ら及び中西らの実験における分解率よりも低かった。③ダイオキシン類の濃度が高いほど UV 分解における効率は悪かった。ということであった。

また、本実験に限らず、高出力の UV ランプを用いた堀井らの実験でもダイオキシン類を完全に分解することは出来なかった。このことは UV 酸化技術の限界を示しており、他の技術との併用を考慮しなければならない。つまり、UV 分解の効率が頭打ちになった時点で照射をやめ、残った未分解物質を、例えば微生物で分解させれば、効率よく、そしてあまりコストが高くならずにダイオキシン類を完全に分解できると考えられる。

なお、本実験のダイオキシン類濃度は 100 ng/l 以上という高濃度で行った。これは、UV 酸化技術の対象を汚染土壌から抽出した高濃度ダイオキシン類を含む抽出溶媒に十分に用いることの出来るものである。また、最終処分場処理施設からの浸出水のダイオキシン類濃度は 76~6,400 ng/l と低く、本実験では分析装置の性能上の制約から詳しくは検討できなかった。しかしながら低濃度でも分解率はさほど変化しないと思われるため、十分に効果が期待できるものと示唆される。



**Figure 1-10. Toxicity decrease on the degradation of dioxins by UV irradiation**

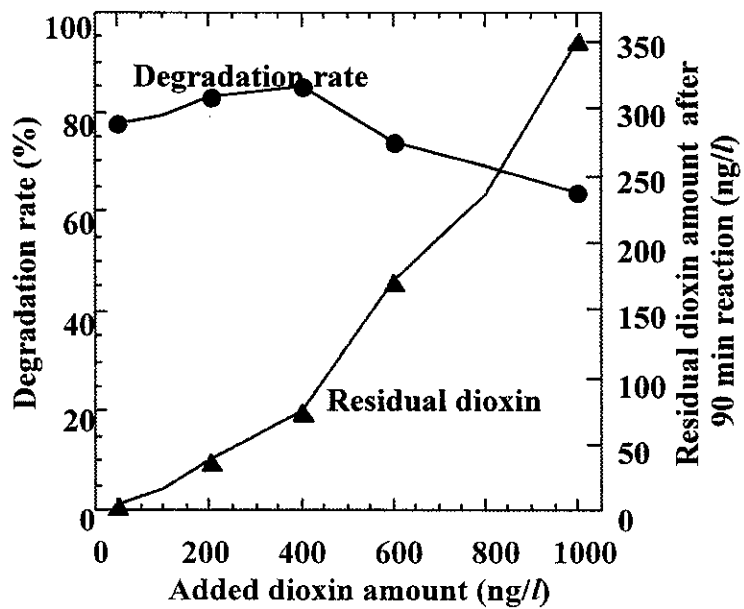


Figure 1-11. Effect of dioxin concentration on UV degradation

### (3) UVによる汚染土壌由来のダイオキシン類の分解

前出の土壌のクリーンナップにより抽出されたダイオキシン類 240 ng/l を反応器に添加し、反応を行った。

Table 1-1 から、毒性等価量は 90 分の UV 照射で約 40%減少しており、浸出水を用いた UV 分解実験の結果とほぼ同程度である。5 価のダイオキシン類に注目すると、90 分の UV 照射で全量濃度はほとんど変化していないが、毒性は約 70%減少している。これは 5 価のダイオキシン類の分解された量と同等の高塩化ダイオキシン類が脱塩素化により 5 価として生成し、その際、毒性の高い 2,3,7,8 基に塩素置換したものはあまり生成しなかったということが推測される。

以上の考察より、分解率は低いが、汚染土壌から抽出したエタノールに含まれるダイオキシン類における UV 分解特性は、浸出水を用いた UV 分解と変わらないということが分かり、汚染土壌から液相に移行したダイオキシン類の処理に関して、何らかの UV とダイオキシン類の接触を妨げる物質の存在が示唆される。このため土壌などからのエタノール抽出物処理には反応時間の延長等の対策が必要であると思われる。

さらに、UV 分解処理した残差ダイオキシン類を *Acremonium sp.*による微生物分解を行った。その結果、3 日間の培養で、培地中のリグニンによる茶色の着色はほぼ 80%脱色し、この時 UV による分解残差のダイオキシン類は 85%分解された(Table 1-2)。

実験当初、UV 分解の位置づけは微生物分解の前処理として、ダイオキシン類の脱塩素化を行い、低塩素化した物を、細菌で分解を行おうと考えていた、しかしながら、UV 分解による、脱塩素化は一瞬で、一時的な低塩素物の蓄積はあるものの、それから先の分解の進行は速く、おそらく低塩素化物に関しては脱塩素化と同時に芳香環の分解も平行して起こっていると思われた。そのため、設定した 90 分という紫外線の接触時間からは微生物と UV 分解との併用の必要性は必要ないと判断された。しかしながら実土壌抽出サンプルを用いて UV 分解試験を行ったところ、その大部分が分解されずに残ったため、微生物分解の必要性が生じた。しかしながらこの場合の微生物分解には、3 塩素から 4 塩素以下のダイオキシン類を分解する細菌を用いると 5 塩素以上のダイオキシン類が未分解物として水系に残るため、使用できないと考え、今回 *Acremonium sp.*を用い、一回だけの培養ではあるが、残余ダイオキシン類の分解を試してみた。その結果は、蒸留水で作った培地と同様の速い微生物の増殖を示し、それと同様にダイオキシン類の分解を行った。このことから、本菌株による培養には、浸出水および、土壌からダイオキシン類と共に抽出されてくる成分等が影響を示さないことが示唆された。

**Table 1-1. UV degradation of dioxins in ethanol extract from contaminated soil**

	Degradation (%) of				
	TCDD +TCDF	P5CDD +P5CDF	H6CDD +H6CDF	H7CDD +H7CDF	OCDD +OCDD
From pg-TEQ (mg/l)	-50	68	40	57	71
				average	
					39

**Table 1-2. Microbial degradation of residual dioxins after UV treatment**

	Degradation (%) of				
	TCDD +TCDF	P5CDD +P5CDF	H6CDD +H6CDF	H7CDD +H7CDF	OCDD +OCDD
From pg-TEQ (mg/l)	78	75	77	95	98
					average
				85	



## 参考文献

- 1) 酒井伸一：ダイオキシン類のはなし、日刊工業新聞社(1998)
- 2) 関係省庁共通パンフレット「ダイオキシン類」(1999)
- 3) 朝日新聞 1998/06/20 朝刊
- 4) 武田信生：ダイオキシン汚染問題解決への展望、工業技術会、東京(1992)
- 5) 野外科学株式会社 HP(<http://www.yagai.co.jp/kijun/dxn基準.htm>)
- 6) 宮田秀明：ダイオキシン、岩波新書 (1999)
- 7) 堀井安雄ら：廃棄物埋立処分場浸出水中のダイオキシン類の処理とモニタリング—埋立管理とモニタリング(3)—、用水と廃水, 39, 5 (1997)
- 8) Miller R. A., Helsel R. W., Alperin E. S., Groen A., Catalano D. M., Fleming J. D. and Oitts D. M.: Presented before the division of environmental chemistry american chemical society Thermal desorption and heat transfer characteristics of soil contaminated with 2,3,7,8-tetrachlorinated -p-dioxin
- 9) 葛甬生:AOP 法による浸出水中のダイオキシン類の分解除去に関する研究、エバラ時報, 181, 76 (1998)
- 10) ダイオキシン類に係る土壌調査暫定マニュアル, 環境庁水質保全局土壌農薬課(1998)
- 11) Kemmochi Y.: Rapid PCDD/PCDF screening methods for fly ash with ion trap MS/MS, Organohalogen compounds, 40, 160-167 (1999).

## 2. 活性汚泥によるダイオキシン類の分解処理

### 2.1 要旨

脱窒汚泥を用いてダイオキシン類を処理する方法の詳細を検討した。本汚泥(SS で 5,000 mg/l)を 700 ml 用いることでダイオキシン類を一週間で 600 ng 処理することが出来た。さらに連続運転の可能性を検討するために、ダイオキシン類を 1 週間に 600 ng 添加したところ、添加したダイオキシン類はほぼ 100%分解され、さらに分解活性には余裕があるようであった。

### 2.2 緒論

活性汚泥は古くから用いられている生物学的な廃水処理方法である。この方法の一つに排水中のアンモニアを取り除く方法があり、これは一度好氣的条件下で硝化細菌によってアンモニアを硝酸にし、これを脱窒細菌により窒素として大気中に放出するというものである。この方法には脱窒細菌の炭素源やエネルギー源として安価なメタノールが用いられている。

脱窒には様々な反応があるが要約すると  $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2$  という反応であり汚泥中の微生物が DO (溶存酸素) を消費した後は硝酸塩の分子状酸素を使い呼吸し、脱窒が起こる。脱窒反応の化学量論は以下の様な式で表すことができる(1)。 $\text{NO}_3^- + 1.08\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 0.065\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2 + 0.47\text{N}_2 + 0.76\text{CO}_2 + 2.44\text{H}_2 + \text{OH}^-$ より、1 mol の  $\text{NO}_3^-$  を完全に脱窒するためには 1.08mol のメタノールが必要である。しかし、脱窒細菌は有機物を単に呼吸基質としてばかりでなく、細胞合成の炭素源としても利用するので、実際は余分の有機物を必要とする。

昨年度本研究室において脱窒槽汚泥を用いて汚泥に吸着したダイオキシンの分解実験をおこない、その結果 1 ヶ月の培養で 96%のダイオキシンが分解された(2)。この結果はこれまでに報告のあるダイオキシン類の活性汚泥による分解に比べてきわめて応用の可能性の高いものである。それはそれらの報告はすべて毒性のないジベンゾフラン等に終止しており、前回の研究において 4 塩素化以上の毒性のあるダイオキシンが分解されたことは実用化に向けて意義のあることである

本研究においては連続処理の確立を目的として、まず脱窒槽汚泥のダイオキシン分解能を把握するため分解特性を検討した。

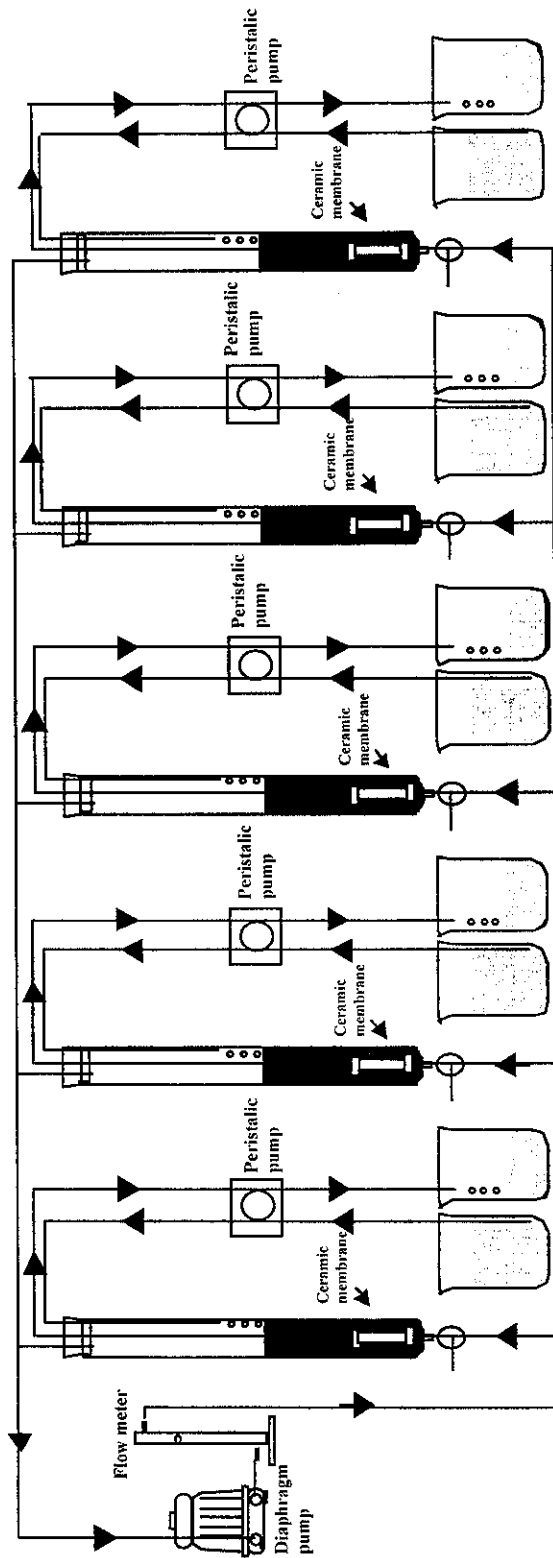
### 2.3 実験材料と方法

#### (1) 実験装置

本実験に使用した装置を Figure 2-1 に示す。実験装置は膜透過型のカラム型バイオリアクターであり、完全に外部と遮断することで同じ空気を循環させ、微生物に酸素を消費させリアクター内を嫌氣的に保つことができ、またセラミック膜を用いることにより、リアクター内に高濃度の菌体を流出させることなく固定する事ができ、さらにはダイオキシンと微生物との接触率を高めることができる。人口下水の流入と処理水の流出を 2つのカラムに対してペリスタリックポンプを 2台用いて一定にすることにより、リアクター内の実働体積を一定に保った。さらに各カラムは下からブローで曝気し、微生物による膜の目詰まりを防ぐと同時に脱窒を促進させた。

#### (2) 運転条件

リアクターの運転温度は 20°Cでおこなった。各カラムは実働体積 700 ml で人口下水流入量は



**Figure 2-1. Schematic diagram of reactor system**

350 ml/day そして処理水採取料は 350 ml/day (滞留時間 2 日) とした。これに汚泥 (Suspended solids (SS) 5,000mg/l) を加え、硝酸濃度が 0 の状態でダイオキシン類を添加し、実験を開始した。

### (3) リアクターの運転指標

SS の測定は汚泥 20 ml をカラムから引き抜きその内 10 ml をガラスフィルターで吸引濾過し、これを 100°C で 2 時間乾燥させた乾燥汚泥の重量を mg/l に換算した。

溶存酸素(DO)は採取した 20 ml の汚泥で pH/DO メーターを用いて測定し測定値が 1 以下の時他の ORP、硝酸濃度の値から総合的に脱窒が始まったと判断した。

酸化還元電位 (ORP) は ORP 用の電極を用いて測定し、ORP がマイナスであると還元力があることから脱窒反応が進んでいると判断した。

硝酸濃度(mgNO<sub>3</sub><sup>-</sup>/L)は簡易水質分析製品パックテスト (共立理化学研究所) を用いて行った。

### (4) 培地

培地として用いる人口下水の組成は水道水 1 L に対し NaNO<sub>3</sub> 2,430 mg、CH<sub>3</sub>OH 2,200 mg、K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 21.7 mg、KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 8.5 mg、Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> · 12H<sub>2</sub>O 44.6 mg、NH<sub>4</sub>Cl 1.7 mg、MgSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O 22.5 mg、CaCl<sub>2</sub> 27.5 mg、FeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O 0.25 mg を加え pH を 7.0 に調節したものをを用いた。

### (5) ダイオキシン試料

実験に用いるダイオキシン試料は東和化学社の分析済みサンプルの廃液を使用した。

### (6) 分析用サンプルの調整

UV 照射後の汚泥は凍結乾燥によって水分を除き、300 ml のトルエンに対して固-液抽出(ソックスレー抽出)した。なお、前処理におけるロスを後に換算するために、環境分析に準じて、13C でラベルした 2,3,7,8-TCDD、ISOTOPE LABELED CHLORODIOXIN STANDARDS ED-900 (2,3,7,8-TCDD (13C12,99%) (Cambridge Isotope Laboratories 社製) を内部標準物質として、液-液、固-液抽出後に 10 ng 添加した。その後、環境庁の「ダイオキシン類に係わる土壌調査暫定マニュアル」(3) を一部修正して前処理を行った。前処理としては、液-液及びソックスレー抽出したトルエン相を 10 ml の容量まで減圧下濃縮し、次に有機化合物の分配処理を行うために硫酸を用い、トルエン相を洗浄した。この洗浄は硫酸相の黄色の着色が肉眼で確認出来なくなるまで行った。硫酸処理後のトルエン相は、蒸留水で 2 度洗浄し、残留する硫酸を除き、さらに無水硫酸ナトリウムでトルエン相を乾燥させ、約 1 ml に濃縮した。これを色素成分の除去を行うためにシリカゲル 3 g を内径 10 mm、長さ 300 mm のカラムクロマト管にヘキサンで湿式充填し、その上に無水硫酸ナトリウムを約 10 mm 積層したカラムクロマトグラフィーにアプライした。試料液 1 ml を静かに移し入れ、ヘキサン 150 ml で滴下速度約 2.5 ml/min (毎秒 1 滴程度) の速度でゆっくり流し溶出した。溶出液は最終的に 100 μl とし、そのうち 1 μl を分析に用いた。

### (7) GC-MS 分析

GC-MS には TRACE GC 2000、GCQ Plus (ThermoQuest 社製) を用いた。カラムには J&W 社製 DB-5