

II-134 揮発性有機塩素化合物の嫌氣的分解

長岡技術科学大学 正員 小松俊哉
 東京大学工学部 正員 松尾友矩
 同 正員 花木啓祐

1 はじめに

トリクロロエチレン(TCE)、テトラクロロエチレン(PCE)等の揮発性有機塩素化合物による地下水汚染が全国各地で確認されている。これらの化合物は難分解性であるが、嫌気状態では1個ずつ塩素が水素に置換される還元的脱塩素反応によって生分解されていくことが知られている。本研究では下水汚泥中でのTCE、PCEの嫌氣的分解を検討した。さらに、分解能が高い汚泥を種汚泥に用いて半連続培養を行うことにより、PCE分解菌の集積培養を試みた。

2 実験方法

汚泥中でのPCE、TCEの嫌氣的分解を調べる実験は、供試汚泥として東京都下のA処理場、B処理場の各消化汚泥、汚泥処理行程を持たないC処理場の返送汚泥の3種の汚泥(以下、汚泥A、汚泥B、汚泥Cと略記する)を用いて以下の手順で行った。内容積約68mlのバイアルびんに汚泥50mlを入れ、気相部を窒素ガスで置換し、密栓した後、メタノールに溶解させたPCEまたはTCEを添加し(メタノールとして10 μ l、添加濃度 500 μ g/l as TCE)、37°Cでバイアルを逆向きに静置して反応を追っていった。

PCE分解菌の半連続培養は容量約700mlのバイアルを培養装置として用いて行った。PCE、TCE等の還元的脱塩素反応にはメタン生成菌が重要な役割を果たしている¹⁾ことから、メタン生成反応が有利な基質(メタノール、酢酸、n酪酸、グルコースの4種)を主要有機源に用いた。最初にバイアルを4個用意し、各々に表1に示す基質40mlと種汚泥(汚泥B)50mlを入れ、希釈水を加えて液量を500mlとした後、分解実験と同様の嫌気状態で培養した。数日間の培養後、40mlの混合液を引き抜き、同時に表1の基質40mlを再注入した。以後、数日に一回これらの操作を繰り返すことによりPCE分解菌の集積培養を試みた。すべてのバイアルでfill & drawを行う時期は統一した。

表1 基質組成(mg/l)

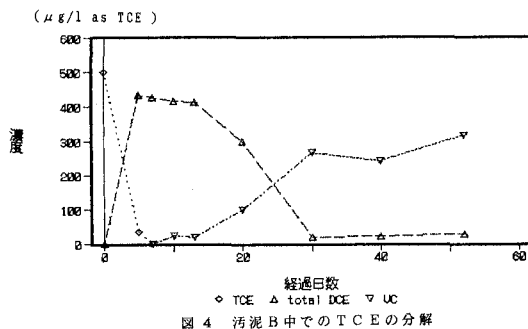
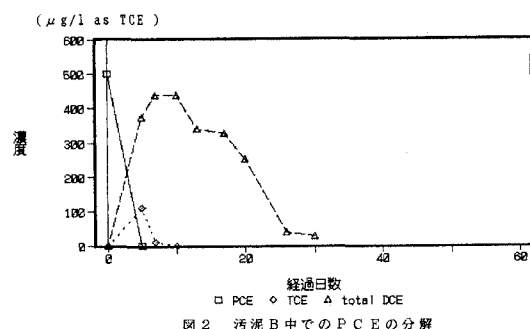
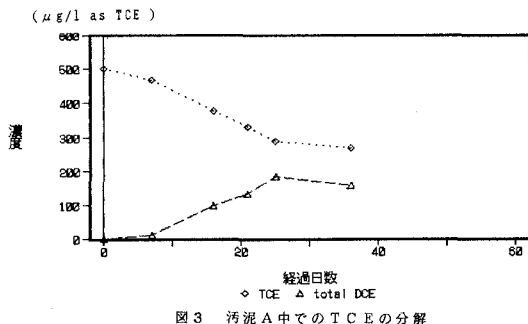
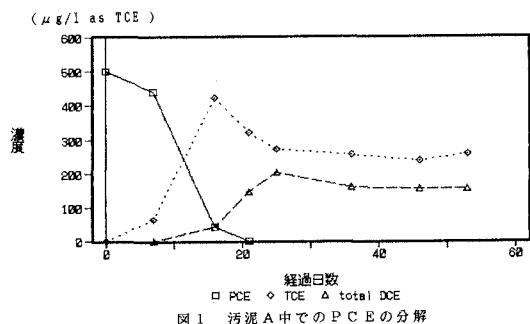
主要有機源	2000 (as COD)	(NH ₄) ₂ HPO ₄	190
(メタノール or		KCl	200
酢酸 or		NH ₄ Cl	230
n酪酸 or		FeCl ₃ ·6H ₂ O	110
グルコース)		MgCl ₂ ·6H ₂ O	220
PCE	8-14 (as TCE)	MgSO ₄ ·7H ₂ O	70
酵母エキス	40	CoCl ₂ ·6H ₂ O	5
NaHCO ₃	1600	CaCl ₂ ·6H ₂ O	40
K ₂ HPO ₄	1600		

PCE等の分析はヘッドスペースガスクロマトグラフ法(FID)により行った。

3 結果及び考察

汚泥中でのPCE、TCEの嫌氣的分解は、土壤中などでの嫌氣的分解と同様に、PCE→TCE→DCE(ジクロロエチレン)→VC(塩化ビニル)で示される還元的脱塩素反応によって分解が進んだが、汚泥の起源により脱塩素能力が大きく異なった。汚泥A、汚泥B中でのPCEの分解を図1、2に、TCEの分解を図3、4に示す。最初にPCEの分解を比較する。汚泥AではPCEは21日で完全に分解され、それに伴いほぼ等量のTCEが生成した(図1)。生成したTCEも16日以後部分的に分解が進みDCEが生成した。しかし、25日以後反応がほぼ停止した。一方、汚泥Bは汚泥Aと比較して非常に高い脱塩素能力を持ち、PCEは5日以内に完全に分解された(図2)。しかも、TCEの蓄積レベルは低く、それも10日で完全に分解された。PCE、TCEの分解に伴い、ほぼ等量のDCEが生成したが、DCEも10日以後分解が進み、26日で大部分が分解された(VCの定量は行っていない)。次にTCEの分解を見ると、両汚泥ともPCEと比較すると分解されにくかったが、脱塩素能力が高い汚泥Bでは7日で完全に分解された(図4)。汚泥BについてはVCの定量も行ったが、VCは13日以後DCEの分解に伴い生成し、ほとんど分解されずに蓄

積した。以上のことから、塩素数の少ない化合物ほど脱塩素されにくいと考えられる。汚泥Cについては図は省略するが、汚泥Aとほぼ同程度の脱塩素能力を示した。なお、B処理場の消化汚泥は計3回採取したが、採取時期が異なっても常に高い脱塩素能力を示した。



次に、半連続培養でのPCE等の濃度の推移を主要有機源がメタノールの場合について図5に示す。初回の10日間のバッチ状態におけるPCEの分解率は約16%で、それに対応する量のTCEが生成した。2回目のバッチ状態においても6日(培養開始から16日)まではPCEの分解は僅かであった。ところが、その後の4日間で(培養開始から20日まで)急激な脱塩素反応が起こり、PCE、TCEは完全にDCEにまで脱塩素された。図は省略するが、主要有機源が他の基質の場合も、メタノール基質よりは遅かったが、同様の急激な脱塩素反応が起きた。完全にDCEにまで脱塩素されるのに要した日数は、n酪酸基質、グルコース基質では培養開始から26日、酢酸基質では36日であった。還元脱塩素反応に必要な主要有機物(水素供与体)としてメタノールが最も効果的であることが報告されている¹⁾、本研究の結果、他の主要有機物も脱塩素能力を向上させる効果を持つことがわかった。なお、DCEは3種の異性体を持つが、その構成としては全ての場合に cis 1,2 DCE が99%以上を占めた。

4 まとめ

PCE、TCEは汚泥中で還元的脱塩素反応によって分解されていたが、汚泥の起源により脱塩素能力が大きく異なった。また、メタノールや酢酸などを主要有機源として用いて半連続培養を繰り返すことにより脱塩素能力が向上した。

参考文献 1) Freedman and Gossett. Appl. Environ. Microbiol. Vol 55:2144-2151(1989)