

テトラクロロエチレンの生物電気化学的脱塩素処理に関する研究

早稲田大学大学院

学生会員

石橋 洋二

早稲田大学

Michal Prosnansky

早稲田大学理工学術院

正会員

榊原 豊

1. 緒言

近年、溶剤や洗浄剤など広範な用途に使用されているテトラクロロエチレン(PCE)などの揮発性有機塩素化合物による土壌、地下水汚染が顕在化しており、既往処理法より簡便かつ経済的で環境負荷の低い新しい処理法が必要とされている。

本研究では、PCE の新しい生物学的処理法の開発を目的とし、生物膜電極(BER)法を用いた PCE の脱塩素処理性能について検討を行った。

2. BER 法の原理

本研究のBER法は、微生物を電極の表面に固定化し、水の電気分解によって電子供与体である水素、及び酸素を供給するものである¹⁾。図1にBER法の概念図を示す。このシステムは、有機物の添加を必要とせず、また水素と微生物との接触効率が高いという特徴を有する。粒状活性炭は陰極の表面積を広げ、微生物を固定化させる為の担体として充填する。陰極表面に固定化されている微生物は電気分解によって生成されたH₂を電子供与体として利用し、PCEを嫌氣的に脱塩素すると考えられる。

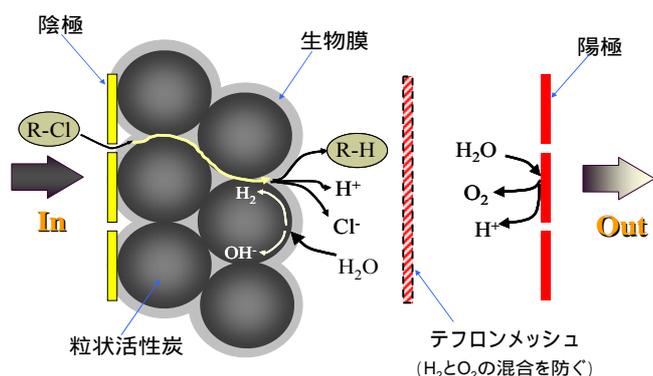


図1. BER法のシステム概念図

3. 実験方法

実験は、単電極式 BER と多重電極式 BER の水素供給方法が異なる 2 つの BER を用いて行った。図2に、多重電極 BER における装置概略図を示す。BER は、外側のステンレス管からなる陰極部と、Pt/Ti 電極を挿入した陽極部よりなる円筒形の電解槽である。供試溶液は陰極部から BER 内に流入し、陽極部から外部に流出する。PCE は添加濃度が 10mg/l となるように調製した。本実験に用いた基質溶液及び供試溶液の組成成分を、表1及び表2に示した。また、両 BER の電流値は 0~0.5mA、単電極式 BER の HRT は 1 日及び 3 日、多重電極式 BER は 1 日として実験を行った。

表1. 基質溶液成分組成

(NH ₃) ₂ CO ₃	46.3
K ₂ HPO ₄	3.3
KH ₂ PO ₄	3.8
Na ₂ SO ₄	1.1
MgSO ₄ ·7H ₂ O	4.0
CaSO ₄	1.1
FeSO ₄	1.9
NaHCO ₃	1000

表2. 供試溶液成分組成

C ₂ Cl ₄ (PCE)	10
Na ₂ SO ₃	100
CoCl ₂	0.025
Na ₂ S·9H ₂ O	240
or	
Na()citrate	516

数値の単位は全て mg/l

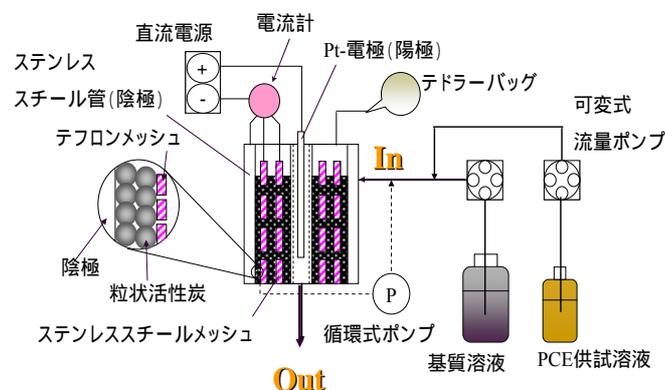


図2. 多重電極式 BER の装置概略図

キーワード 揮発性有機塩素化合物, 脱塩素, 嫌気性処理, 生物膜, 電極

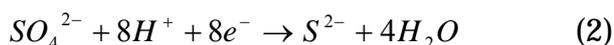
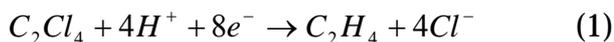
連絡先 〒160-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1 早稲田大学大学院理工学研究科建設工学専攻

4. 実験結果及び考察

図3に多重電極式BERの揮発性有機塩素化合物濃度の経日変化を示す。試験期間中、両BERでPCEはエチレンまで脱塩素された。還元剤として $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ とクエン酸三ナトリウムを用いたが、 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 添加では脱塩素反応が一部阻害され、トリクロロエチレンで反応は止まった²⁾。一方、クエン酸三ナトリウム添加では完全にエチレンまで脱塩素されていることがわかる。この場合、電子供与体としての水素は、水の電解による水素生成とクエン酸三ナトリウムの分解による水素生成が考えられるが、前者による水素生成量は、後者による水素生成量に比べて極めて大きかった。

脱塩素反応は、電子供与体として水素を用いるが、嫌気性条件下においては硫酸還元菌などと競合し、その水素濃度によってどちらが優先的に反応するかが決まる³⁾。本実験は、脱塩素反応と硫酸還元反応のみ進行すると仮定している。そこで、硫酸還元反応に対して脱塩素反応が優先的に進行する条件を確立するためには、還元剤自体による反応を避けなければならない、適切な還元剤の選定が重要な要因となると考えられる。

また、本実験の還元的脱塩素の総括反応、及び硫酸還元反応を以下の式(1)、(2)に示す。



ここで、塩化物イオンと硫化水素の生成量、及びPCEの消費量から脱塩素効率 η を式(1)~(3)より算出し、図4に示した。ここで、 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ よりもクエン酸三ナトリウムを用いた時の方が効率は高く、また $\eta > 1$ の状態も測定された。

$$\eta = \frac{Q|C_{in} - C_{out}|}{4Q|PCE_{in} - PCE_{out}|} \quad (3)$$

これは、粒状活性炭に吸着していたPCE等の有機塩素化合物類が脱塩素されたことによるものと思われる。また、図3における破過曲線からも粒状活性炭の吸着能は飽和していなく、電流値や生成水素濃度などの適切な操作条件を確立することによって、活性炭の生物再生並びに完全なPCEの無害化処理が可

能であると考えられる。

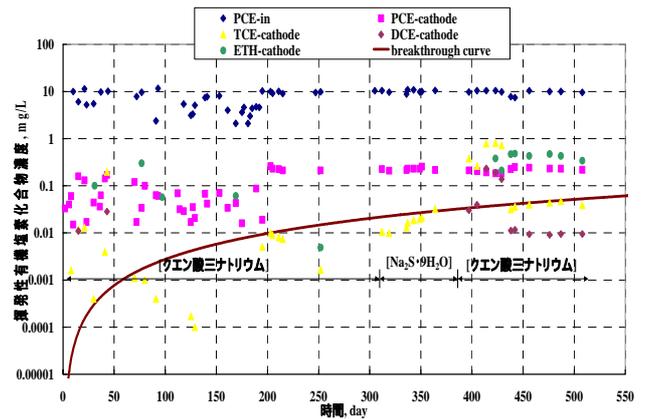


図3 揮発性有機塩素化合物濃度の経日変化

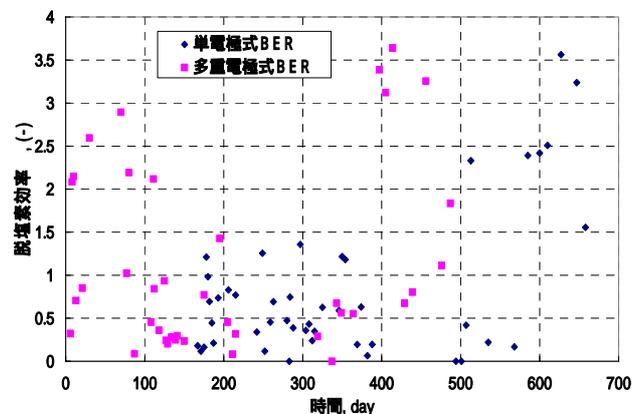


図4 脱塩素効率の経日変化

5. 結言

本実験において、連続的にPCEをエチレンまで脱塩素処理できた。脱塩素効率は、硫化水素濃度や生成水素濃度、電流値やHRTと関係していると考えられる。今後は、これらを明らかにするために反応速度論的な解析を行う予定である。また、適切な還元剤を選定することで、より高効率な処理法を確立したい。

参考文献

- 1) Sakakibara Y, and Kuroda M, Electric prompting and control of denitrification, *Biotechnol Bioeng.* **42**: 537-537 (1993)
- 2) McCartney DM & Oleszkiewicz JA, Sulphide inhibition of anaerobic degradation of lactate and acetate, *Water Res.* **25**(2): 203-209 (1991)
- 3) T.P. Hoelen and M. Reinhard, Complete biological dehalogenation of chlorinated ethylenes in sulfate containing groundwater, *Biodegradation* **15**: 395-403 (2004)