

テトラクロロエチレン汚染地下水、土壌の嫌氣的生物処理における電子供与体の検討

福岡県保健環境研究所 ○永淵義孝 徳永隆司 世良暢之

田上四郎 北森成治

福岡大学工学部

松藤康司 花嶋正孝

1. はじめに

地下水や土壌中のテトラクロロエチレン（PCE）の浄化方法として、生物を用いた処理方法が注目されている。これには嫌気・好気条件を併用してPCEを二酸化炭素に無害化する方法と嫌気条件でエチレンやエタンに無害化する方法がある。このうち、嫌気条件で生物処理を行う際には電子供与体となる有機物の存在が不可欠とされており、特に、実際の汚染土壌及び地下水の処理には安価で安全で長期間有効な電子供与体が必要となる。そこで、ここでは演者らが汚染地下水から分離したPCE脱塩素菌を対象にどのような有機物が効果的な電子供与体となるのか、また、工場廃液等が電子供与体として利用可能か否かについて基礎的検討を行った。

2. 実験方法

2.1 供試PCE脱塩素菌

表1に示す水質を有する地下水から脱塩素菌4株（GW-1, GW-2, GW-3, GW-4）を分離し、このなかで、GW-3株が2mg/lのPCEを25℃、7日間で最も速く分解したので、本実験ではGW-3株を用いることとした。また、GW-3株は当初2mg/lのPCEを7日間で分解する能力しか有していなかったが馴致の結果、高濃度のPCEを分解する能力を発現した。本実験では40mg/lのPCEを7日間で分解するものを微生物源として用いた。

2.2 供試工場廃液及びウッドチップ浸出液

工場廃液は、県内の食品工場から採取したものを、また、ウッドチップ浸出液は、ウッドチップを水で浸出したものをを用いた。それぞれの水質を表2に示す。

2.3 各種有機物でのPCE分解実験

液体培地（組成：基質12mmol, NaHCO₃ 200mg, K₂HPO₄ 7g, KH₂PO₄ 2g, (NH₄)₂HPO₄ 29mg, KCl 30mg, NH₄Cl 35mg, FeCl₃・6H₂O 20mg, MgCl₂・6H₂O 17mg, MgSO₄・7H₂O 11mg, CoCl₂・6H₂O 0.8mg, CaCl₂・2H₂O

4mg, 蒸留水1000ml, pH7.6) 10ml及び脱塩素菌培養液0.5ml（4×10⁷ CFU/ml）をメンブランフィルター（0.45μm）に集菌して26mlのバイアル瓶に入れ、気相部を窒素ガスで置換後、密栓した。次に、PCEをマイクロシリンジで適量注入し、注入痕をパラフィンで閉じ、25℃で静置培養した。

2.4 工場廃液でのPCE分解実験

上記培地の無機成分を同量添加し、TOC濃度150mg/l, pH7.6に調整した工場廃液10ml及び脱塩素菌培養液の0.5mlをメンブランフィルター（0.45μm）に集菌して26mlのバイアル瓶に入れ、以後2.3項と同様にして分解実験を行った。

2.5 カラムを用いた土壌処理実験

全長240mm, 内径28mm, 容量150mlの有栓メスシリンダー様のガラスカラム（底部から30mmにサン

表1 地下水の水質

項目	濃度	項目	濃度
pH	6.4	NO ₂	0.02
DO	0.8	NO ₃	0.03
EC	406	PO ₄ ³⁻	0.004
TOC	1.12	T-P	0.007
PCE	1.90	T-Fe	8.27
TCE	0.36	Cl	28.3
DCE	0.27	SO ₄ ²⁻	34.9
NH ₄ ⁺	0.17		

注) pHとEC以外の単位はmg/l

ECはμS/cm

表2 工場廃液の水質

	pH	BOD	COD	TOC
A 豆腐製造業	5.5	24000	21000	12000
B 生菓子製造業	5.6	3000	2700	1700
C ウッドチップ浸出液	5.3	2800	3700	1500

注) pH以外の単位はmg/l

ブリング孔付き)に実際の汚染土壌(含泥砂質,PCE濃度 $128\mu\text{g/g}$ 乾泥,含水率10.0%,強熱減量14%)約120mlを清澄な湖沼水で湿潤するようにして詰め,その上に 10cm^3 のウッドチップ(シイ,カシ等の広葉樹)を入れ湖沼水で140mlとした。ほぼ1週間おきに下部のサンプリング孔から間隙水10mlを抜きとり塩化エチレン類を分析するとともに最上部に蒸留水10mlを加えた。

2.6 分析方法

PCE等はバイアル瓶の気相部濃度をガスクロマトグラフ(GC)-FIDにより,水素はGC-TCDで分析した。

3. 結果と考察

3.1 GW-3の形態学的性状及び生化学的性状

GW-3株は運動性を持つ無芽胞のグラム陰性の球菌であり,アミノ酸ではDL-オルニチンを利用できることが分かった。なお,この菌は好気性又は嫌気性条件下で増殖する通性嫌気性菌であり,PCEをジクロロエチレン(DCE)までしか脱塩素しなかった。

3.2 PCEの分解に及ぼす培養温度及びpHの影響

GW-3株によるPCEの分解に及ぼす培養温度及びpHの影響を検討したところ,GW-3株は培養温度 $20\sim 30^{\circ}\text{C}$,pH $6.5\sim 8.0$ でPCEを良好に分解することが分かった。

3.3 各種有機物を基質としたときのPCEの分解

PCE濃度 $120\mu\text{M}$ (20mg/l)に対し,基質として糖類(ブドウ糖,しょ糖,乳糖),有機酸類(ギ酸塩,酢酸塩,プロピオン酸塩,酪酸塩,乳酸塩,クエン酸塩,いずれもナトリウム塩),アルコール類(メタノール,エタノール,イソプロパノール)の濃度がそれぞれ 12mM になるように添加して検討した(図1)。

糖類を添加した系では,25~35日程度でPCEはいずれも完全に分解してDCEに転換した。有機酸類を添加した系では,PCEの分解に差がみられた。すなわち,PCEが100%分解してDCEに転換するのに要した日数は,酪酸で7日,乳酸で21日,クエン酸で28日であり,特に,酪酸を添加した系が最も速かった。経過日数35日で,酢酸では99%,プロピオン酸については25%程度分解されたが,ギ酸では全く分解されなかった。このようにPCEの分解に差がみられる原因として,例えば乳酸は嫌気性条件下では容易に分解されるが,プロピオン酸は分解しにくい物質とされており,嫌氣的分解により生成する水素が脱塩素反応での直接の電子供与体であることから,物質によって水素生成の速さや量の違いがPCEの分解に影響を及ぼしているのではないかと考えられた。アルコール類を添加した系のうち,エタノールを添加した系だけPCEが21日で分解された。エタノールは嫌気性条件下では容易に分解されるとされており,乳酸と同様の理由でDCEへの転換が速くなったものと考えられる。メタノールについて

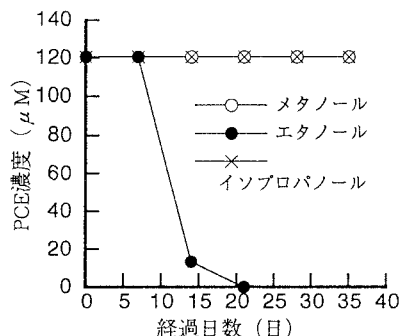
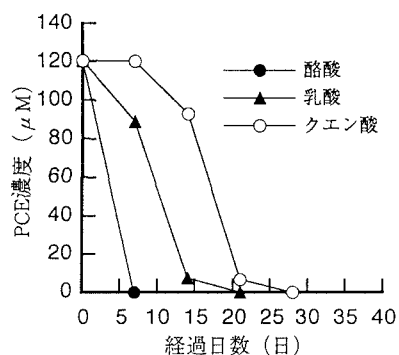
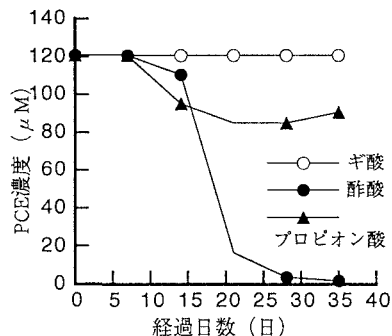
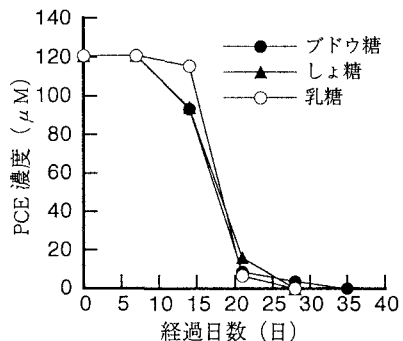


図1 各種有機物を基質としたときのPCEの分解

は、還元的脱塩素反応に対して阻害効果をもつことから、これが原因しているのかもしれない。このように、有機物を添加することによってPCEの分解が起きることから、検討した有機物の一部を除き、電子供与体として利用できる可能性が示唆された。

3.4 工場廃液を基質としたときのPCEの分解

豆腐製造業廃液、生菓子製造業廃液、ウッドチップ浸出液を基質に利用したときのPCEの分解を検討した。基質のTOC濃度を150mg/lにしたときのPCEの分解パターンは図2に示すとおりであり、廃液間で分解の起こる時期は幾分異なっているが1週間程度でPCEは完全に分解してDCEに転換することが分かった。廃液間で分解の起こる時期が幾分異なるのは、図3に示す廃液間での水素生成の差に起因するものと考えられた。特に、ウッドチップ浸出液からの水素生成は他の廃液に比べて非常に緩やかに生成しているのが特徴的であった。基質として検討した有機物と廃液を比較した場合、TOC濃度が異なるので単純には比較できないが、廃液を用いた場合の方が、有機物（酪酸を除く）を使用したときよりも速やかにPCEを分解する結果が得られた。また、現在、廃液添加による脱塩素能の持続性とPCE分解量との関係を検討している。すなわち、PCEが全て分解してDCEに転換した時点で更にPCEを添加する操作を毎週繰り返す、現在までに8回分解が継続し、分解したPCEの積算量は2.6mgとなっている。このように、廃液を添加した場合、PCEは速やかに分解し、脱塩素能も保持されることから、廃液は電子供与体となる基質として利用できるものと考えられた。

3.5 カラムを用いた土壌処理実験

廃液利用の有効性を明らかにするため、ウッドチップを基質に利用したカラム実験を行っている（図4）。ウッドチップが共存する場合には、PCEは日数の経過とともにDCEに転換して溶出されている。一方、ウッドチップが共存しないコントロールでは、PCEは分解されない結果が得られている。これらのことから、流出したPCEの浄化法としてウッドチップ等の添加は非常に有効であることが示唆された。

4. まとめ

汚染地下水から分離したPCE脱塩素菌（GW-3株）を対象にどのような有機物が効果的な電子供与体となるのか、また、工場廃液等が電子供与体として利用可能か否かについて検討したところ、有機物のうち、ブドウ糖、しょ糖、乳糖、酢酸塩、酪酸塩、乳酸塩、クエン酸塩、エタノールが電子供与体として利用できる可能性が示唆された。また、廃液を添加した場合、PCEは速やかに分解し、脱塩素能も保持されることから、廃液は電子供与体となる基質として利用できるものと考えられた。

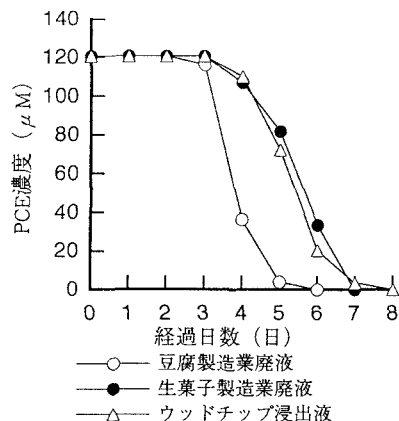


図2 工場廃液によるPCEの分解

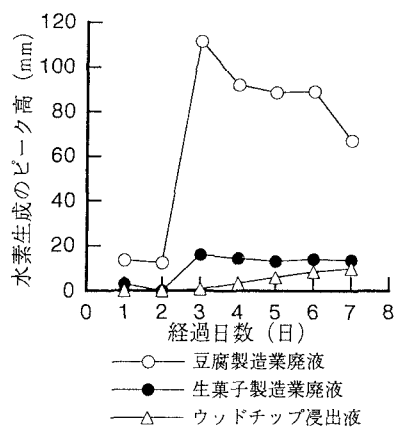


図3 工場廃液による水素生成の変化

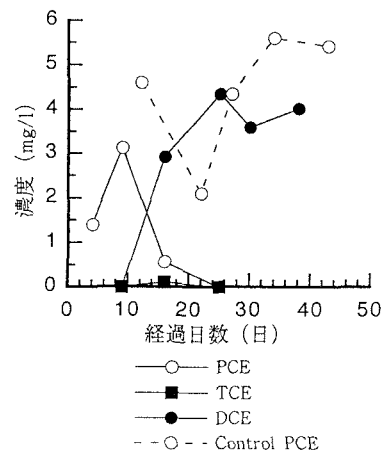


図4 カラム実験でのPCEの変化