

B-46 水中気泡内放電を用いたジクロロメタンの分解特性と微生物処理方式との併用

○高橋 克幸^{1*}・川野 修太²・米澤 彩子³・
晴山 渉²・高木 浩一²・颯田 尚哉³

¹シシド静電気株式会社 (〒224-0033神奈川県横浜市都筑区茅ヶ崎東4-7-21)

²岩手大学工学部 (〒020-8551岩手県盛岡市上田4-3-5)

³岩手大学農学部 (〒020-8550 岩手県盛岡市上田3-18-8)

* E-mail: k_takahashi@shishido-esd.co.jp

1. はじめに

高電圧パルスパワーを用いて水中でプラズマを作り、そこで生成される活性種を利用した処理方式は、比較的短時間で難分解性の有機化合物の分解が期待できることから、実用化が強く望まれている。水中放電による有機物の分解除去の要因の一つであるヒドロキシルラジカルは、非常に酸化力が強く、選択性がなく有機化合物の分解が可能である。また放電処理は、高濃度の有機化合物を短時間かつ高効率で分解可能であることや、溶液のpHや成分に依らず処理が可能であることなどの利点を持つ¹⁾³⁾。しかし、他の処理方式と比較しランニングコストが高いことや、対象の濃度の低下とともに効率が低下することなどが欠点としてあげられる。

微生物処理方式は、微生物の生物機能を用い、汚染物質を分解する手法である。地下水・土壤汚染では、現場に生息する微生物に栄養塩を与え増殖させ活性することや、外部で培養した微生物を土壤中に添加することで浄化を行う。微生物処理方式は、省エネルギーで二次汚染が少なく、環境への影響が少ないことに加え、低コストであることから注目されており、多くの適用事例が報告されている⁴⁾⁵⁾。しかし、化学的処理方法に比較して処理に非常に時間がかかり、高濃度の有機化合物の処理には適さないこと、微生物の種類によって処理対象に選択性があること、pHや汚染物質によって微生物の生存環境に制限があることなどが欠点としてあげられる。

本研究では、対照的な特徴を持ち合わせている放電処理と微生物処理を併用することによって、相互の欠点の改善および従来の微生物処理の高度化を検討し、難分解性の揮発性有機化合物である、ジクロロメタン(DCM; Dichloromethane)の分解を試みた。放電処理には、小型で取り扱いが容易である気泡内放電方式を用いた¹⁾。DCM

の分解の評価には、全有機炭素(TOC; Total organic carbon)の減少と塩化物イオンの増加において行い、その特性について検討した。微生物処理には、産業廃棄物の不法投棄現場より採取したDCM分解微生物群を用いた⁹⁾。なお、この分解微生物群には、これまでDCM分解菌が数多く発見されているMethylobacterium属、Hyphomicrobium属の菌が含まれている。また、栄養の添加および、放電処理によって生成された過酸化水素の除去を目的とし、放電処理後の溶液に、鶏糞炭を添加した。

2. 実験方法

試料の調整は、30 mLのバイアル瓶(日電理科学硝子株式会社, SVG-30)に15 mLの精製水を採取し、1 μ L用のシリンジ(SGE Analytical Science, 1 mL Syringe)を用いて、1-6 μ LのDCM(和光純薬工業株式会社)を溶解することによって、DCM濃度を73.8 ~ 500 mg/Lに調整した。その後、バイアル瓶を、テフロンライナー製のキャップによって密閉した後、2時間振盪したものをを用いた。

図1に、放電処理に用いたリアクタの概略図を示す。容器には、溶液の調整に用いたバイアル瓶を連続的に用い、調整時と同様にテフロンライナー製のキャップによって密閉している。キャップには、図に示すように、内径0.8 mm、外径2 mmのガラス管が3本挿入されている。左側のガラス管には直径0.2 mmのタングステン線を挿入している。タングステン線とガラス管先端の距離は10 mmとし、タングステン線にパルス高電圧を印加することによって気泡内で放電を発生した。このガラス管には30 mL/minの流量で、アルゴンを注入した。右側のガラス管には直径0.2 mmのSUS316線を挿入している。SUS316線は、ガラス管より20 mm突出しており、接地電極として用いた。パルス高電圧の発生には、半導体オー

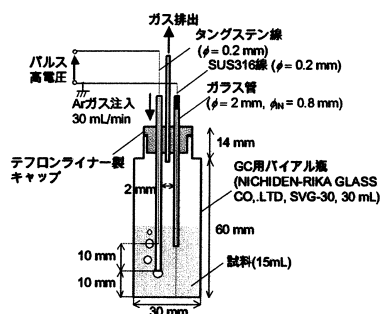


図1 放電処理リアクタの概略図

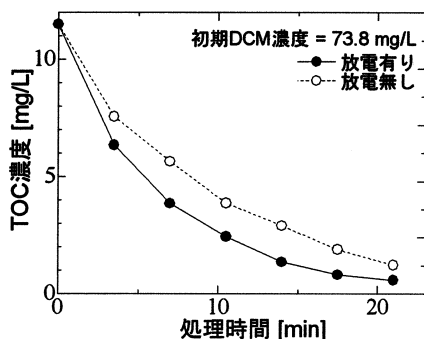


図2 放電処理による TOC 濃度の時間変化

プニングスイッチを用いた誘導性エネルギー蓄積型パルス電源⁹を用い、最大印加電圧を16 kV、一秒間の放電回数を200回とした。

所定の放電処理後、直ちに全有機炭素(TOC, Total organic carbon)計(島津製作所, TOC-VCSH)を用いTOC濃度を測定した。測定したTOC濃度より、式(1)を用い、DCM除去率を求めた。また、DCMが放電処理によって発生したヒドロキシラジカルによって分解されると、塩化水素が発生し、加水分解によって塩化物イオンが生成される³⁾。そこで、TOC測定後の試料の塩化物イオン濃度をイオンクロマトグラフィ(日本ダイオネクス, DX-320J)によって測定し、その濃度より式(2)を用い、DCM分解率を求めた。

$$\text{DCM除去量} = (\text{TOC初期濃度} - \text{TOC濃度}) \times \frac{\text{DCMの分子量}(85)}{\text{炭素の分子量}(12)} \times \frac{15}{1000} \times \frac{100}{\text{DCM初期量}} [\%] \quad (1)$$

$$\text{DCM分解率} = \frac{\text{塩化物イオン濃度}}{\text{炭素の分子量}(12)} \times \frac{\text{DCMの分子量}(85)}{\text{塩素の分子量}(35.5 \times 2)} \times \frac{15}{1000} \times \frac{100}{\text{初期DCM量}} [\%] \quad (2)$$

また、溶液のpHを、pH計(Eutech社, pH Testr 30)を用い測定した。DCMの除去および、分解における放電処理によるエネルギー効率は、それぞれDCM除去量および分解量をリアクタへの総投与エネルギーによって割ることによって求めた。

微生物処理に用いる試料は、所定の時間の放電処理を行った後、バイアル瓶に鶏糞炭を0.06 g添加する。その

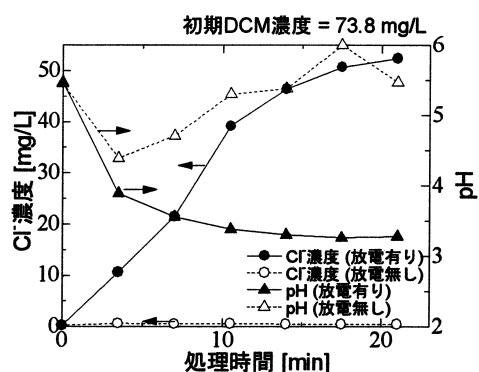


図3 放電処理による塩化物イオン濃度と pH の時間変化

後、水酸化ナトリウムもしくは塩酸を添加し、pHを6程度に調整する。これに、MS培地成分⁹⁾を添加した後、DCM分解菌の濃縮液を100 μL 添加し、30 $^{\circ}\text{C}$, 140 min^{-1} で旋回攪拌する。濃縮液は、MS培地とDCMで継代培養したDCM分解微生物群の培養液(60 mL, $5 \sim 10 \times 10^7$ cells/mL)を遠心分離により1.5 mL程度に濃縮し、作製している。その後、所定の処理時間後、FID検出器付きのガスクロマトグラフ(日立ハイテクノロジー社, G-3900)でDCM濃度を測定した。

3. 実験結果

(1)放電処理特性

図2に、放電処理時間によるTOC濃度の変化を示す。図中点線は、放電をせずバブリングのみとした場合のコントロールを示している。このとき、初期DCM濃度は73.8 mg/Lとした。図より、放電処理を行った場合は、バブリングのみの場合と比較し、より早くTOCが減少していることがわかる。図3に、処理時間による塩化物イオン濃度およびpHの変化を示す。図より、放電処理によって、塩化物イオン濃度が増加し、pHが低下していることがわかる。これは、式(3)~(6)に示すように、DCMが分解し、塩酸が生成されることが要因であることが考えられる³⁾。

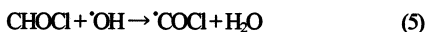
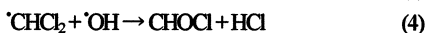
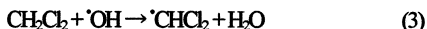


図4に、TOC濃度および塩化物イオン濃度よりそれぞれ求めた、DCM除去率、分解率を示す。図より、処理時間とともにDCM除去率と分解率が増加していることがわかる。21分の放電処理によるDCM除去率と分解率はそれぞれ、96、80%であり、溶液より除去されたDCMのうち8割程度が塩酸に分解されていることがわかる。また、気泡内放電を発生させずに、気体を注入した場合

は、DCM除去率のみが増加している。これは、DCMが分解されず揮散していることが要因として考えられる。

(2)微生物処理との併用

図5に、放電処理後に微生物処理を行った場合の、微生物処理によるDCM除去率の時間変化を示す。初期DCM濃度は、500 mg/Lとし、放電処理時間は12.5 minとしている。この条件で放電処理を行った処理水を用いて微生物処理実験を行っている。微生物処理の条件は、MS培地を無添加とし鶏糞炭を添加した場合、MS培地および鶏糞炭を無添加とした場合、鶏糞炭を添加せずMS培地を添加した場合としており、微生物処理開始時のDCM濃度はそれぞれの条件において、70, 76, 112 mg/Lである。また、初期の菌体濃度はいずれも、 4.4×10^6 cells/mLである。図より、放電処理後の溶液は、鶏糞炭を添加した場合に80 h程度でほぼ100%の分解除去がされている。このとき、処理後のDCM濃度は、0.002 mg/Lであり、環境基準(0.02 mg/L)以下まで分解除去が可能である。また、500 mg/Lの濃度のDCM溶液を、放電処理をせず、微生物処理のみで処理をした場合、同様の濃度になるまで230 h程度の処理が必要であった。このことから、放電処理によって、150 h程度の処理時間の短縮されていることがわかる。

鶏糞炭を添加した場合は、MS培地成分の添加をせずともDCMの分解除去が可能であることがわかる。これは、微生物の栄養となり得る成分が、鶏糞炭から溶出したことが要因として考えられる。また、鶏糞炭を添加した場合は、鶏糞炭を添加せず、MS培地を添加した場合と比較し、DCM除去率の停滞時間が短く、誘導期の大幅な短縮が可能であることがわかる。これは、鶏糞炭を添加した場合は、放電処理によって発生した過酸化水素が鶏糞炭に吸着されることにより、過酸化水素の菌の増殖抑制効果が少なくなったことが要因であると考えられる。これらの鶏糞炭による微生物処理への影響についてはさらなる検討が必要である。

4. まとめ

放電処理によって高濃度のDCMを処理した後、DCM分解菌を用いて微生物処理を行う併用処理方式について検討を行った。放電処理によって、溶液のTOC濃度とpHが低下し、塩化物イオン濃度が増加したことから、DCMの分解除去を確認できた。併用方式によって、微生物処理単体による処理と比較し、大幅な処理時間の短縮が可能であることがわかった。また、放電処理後の溶液に、鶏糞炭を添加することによって、誘導期が短縮され、連続的に微生物処理が可能であることがわかった。これらのことから、放電処理および微生物処理の併用方式は、高濃度の溶液の迅速かつ低コストでの処理手段として期待できる。

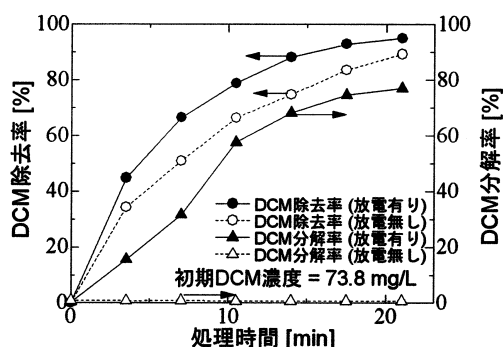


図4 放電処理による DCM 除去率と分解率の変化

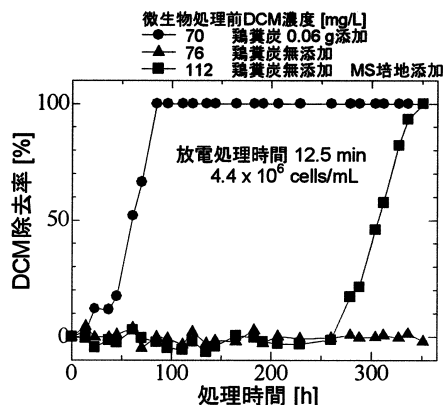


図5 微生物処理による DCM 除去率の時間変化間変化

謝辞:本研究は科学研究費補助金(課題番号:2038013)および、岩手大学学系プロジェクト経費の助成で行われた。

参考文献

- 1) 高橋克幸・高木浩一・堀田尚哉・秋山雅裕:「水中気泡内放電を用いた 1,4-ジオキサンの分解」環境工学研究論文集, Vol. 47, pp.31-37 (2010)
- 2) K. Takahashi, Y. Sasaki, S. Mukaigawa, K. Takaki, T. Fujiwara and N. Satta: "Purification of High-Conductivity Water using Gas-Liquid Phase Discharge Reactor", IEEE Trans. Plasma Sci., Vol. 38, pp. 2694-2700 (2010)
- 3) 米澤彩子・高橋克幸・堀田尚哉・高木浩一:「水中プラズマを用いたジクロロメタンの分解特性」静電気学会誌, Vol. 35, pp. 31-37 (2011)
- 4) 晴山 渉, 佐々木 秋, 中澤 廣, 山口 重徳, シュリハリ チンドラガトギ:「栄養塩を用いたジクロロメタンの微生物分解」, 第 16 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究会講演集, pp. 46-47 (2010)
- 5) O. Yimmi, H. Nakazawa, W. Hareyama and Y. Obara: "Biodegradation of dichloromethane in the groundwater at illegal waste dump site", Resources Processing, Vol.58, pp. 47-51 (2011)
- 6) 八木一平・高木浩一・波平隆男・小野亮:「全固体素子ナノ秒パルス電源を用いた放電の進展と窒素発光」, プラズマ応用科学, Vol. 18, pp. 119-124 (2010)