

35. 揮発性有機化合物含有ガスの生物学的浄化技術に関する研究

Biological Treatment of Volatile Organic Compounds from contaminated gas

高畑 陽*・瀧 寛則*

Yoh Takahata、Hironori Taki

ABSTRACT: BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene and xylene) hydrocarbons have a high toxicity and are major VOCs (Volatile organic compounds) in contaminated gas from the specific pollutant sources. Biological treatment of BTEX from contaminated gas containing has been considered more economical and environmental technique than the conventional physical or chemical treatments. In this study, the effectiveness of the direct aeration treatment system using specific BTEX-degrading bacteria was investigated. The *o*-xylene contaminated air was readily degraded through the aeration tank containing *o*-xylene-degrading bacteria (strain TKN14) in the laboratory scale. Whereas all of gaseous BTEX from gasoline-contaminated soil were degraded readily by the aeration tank feeding with effective microorganisms derived from the contaminated soil and strain TKN14, two weeks were needed to start the effective biodegradation of gaseous *o*-xylene when only contaminated soil were fed in the aeration tank at the beginning of the treatment. The direct aeration system has an ability to purify contaminated gas with the loading aromatic hydrocarbons of 20mg L⁻¹ h⁻¹. The results of feasibility study suggest that biological treatment using the direct aeration system is useful for removal of BTEX from contaminated gas.

KEYWORDS: BTEX, contaminated gas treatment, direct aeration, *o*-xylene-degrading bacteria

1. はじめに

光化学大気汚染の主要原因物である揮発性有機化合物 (VOCs; Volatile organic compounds) は 100 種類以上あり、最近ではシックハウス原因物質としても知られている。環境省ではこの中で、発ガン性などの人体に影響を及ぼすために優先的に対策に取り組むべき物質 (優先取組物質) として 22 種類をリストアップしており、VOCs ではベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンの 3 物質が指定されている。また、ベンゼンと同様に揮発性芳香族炭化水素に分類されるトルエン、エチルベンゼン、キシレンの 2003 年度における大気中への排出量は約 18 万トンあり、VOCs の全体排出量の約 7 割に達している (<http://www.env.go.jp/chemi/prtr/risk0.html>)。BTEX (Benzene: ベンゼン、Toluene: トルエン、Ethylbenzene: エチルベンゼン、Xylene: キシレン) はガソリンや軽油の他にも塗料や工場排水に含まれており、高い毒性を有すると共に、その揮発性、水溶性から土壌、排水、大気、室内環境等において、非常に広範囲に汚染が広がる可能性が指摘されている。そのため、アメリカやカナダ²⁾をはじめ、多数の国で BTEX が環境規制物質に指定されている。日本でも BTEX に対する危険性が認識され、ベンゼンを中心に規制が設けられているが、トルエンやキシレンも環境基準では要監視項目とされている (表-1)。さらに、昨年度改正された大気汚染防止法には VOC の総排出量を 2010 年度に 2000 年度比 3 割削減することが盛り込まれている。

*大成建設株式会社 技術センター Taisei Corporation, Technology Center, 344-1 Nase-Cho, Totsuka-ku, Yokohama Japan, 245-0051

特定汚染源からBTEXを浄化する方法として廃水処理では曝気処理法、土壌汚染処理では土壌ガス吸引法やスパージング法など、揮発性汚染物質を強制的に気化して回収する浄化処理技術が普及している。回収したガスについては多くの場合、活性炭による吸着除去が用いられてきた。しかし、活性炭による処理では、活性炭に吸着させた後の

表-1 日本におけるBTEXの各種規制値

基準項目	ベンゼン	トルエン	エチルベンゼン	キシレン
環境基準（水質）	0.01mg/L以下			
要監視項目（水質）		0.6mg/L以下		0.4mg/L以下
環境基準（大気）	0.003mg/m ³ 以下（年平均）			
環境基準（土壌）	検液1Lにつき0.01mg以下			
水道水水質基準	0.01mg/L以下			
排水基準（健康項目）	0.1mg/L以下			
下水道への排水基準	0.1mg/L以下			
作業環境評価基準	10ppm	50ppm		100ppm
室内濃度に関する指針値		260 μ g/m ³ (0.07ppm) 以下	3800 μ g/m ³ (0.88ppm) 以下	870 μ g/m ³ (0.20ppm) 以下

BTEXの処理に多大なエネルギーが必要になると共に、コストが高いことが指摘されている。また、印刷工場や塗装工場から排出される揮発性汚染物質を含む高濃度の排ガスを処理する方法としては主として燃焼法が用いられているが、コストが非常に高いため、低濃度の排ガスや小規模な工場等への適用が難しく、対策が行われないまま汚染物質が大気に放出されているのが現状である。

廃水処理や土壌汚染処理に付随して排出される汚染含有ガスや、工場等から排出される低濃度の排ガスなど、比較的負荷量の小さい揮発性汚染物質を含む汚染ガスの浄化には、微生物の持つ化学物質の分解能力を利用した処理方法が有効と考えられる。この方法は、汚染物質を分解し、無毒化できるだけでなく、エネルギー的にも物理化学的方法より優れており、低コストで処理することが可能である³⁾。BTEXを含む汚染ガスの生物学的浄化方法として、分解微生物を含むフィルターに汚染含有ガスを通過させる浄化技術（バイオフィルター法）などが研究されているが⁴⁾、装置自体が複雑であること、フィルターの目詰まり等によるメンテナンスが必要不可欠なことから効率的な浄化方法として確立されるには至っていない。

本報では、制御が容易で処理効率を長期的に維持可能な直接曝気法による処理システムの浄化特性およびVOCs排出源対策への適用可能性を把握するため、BTEXで汚染されたガスを用いて室内試験および実証試験を行った。

2. 直接曝気法による α -キシレンを含む模擬汚染ガスの分解試験

2.1 目的

直接曝気法は、汚染物質を分解可能な微生物とその微生物の増殖に必要な栄養塩を予め処理槽に与え、汚染物質を含むガスを処理槽内に通気させることにより、瞬時に汚染物質を気中より除去する技術である。本浄化方法は、構造が比較的簡単であり浄化設備を比較的容易に製作可能なこと、廃水処理等に比べて有機物負荷量が小さいため発生汚泥量が少なく、長期間メンテナンスフリーで浄化を実施できる特長を持つ。一方、微生物による汚染物質の分解速度が、汚染物質の水中への溶解速度を上回らなければ常に安定した処理を行うことができない。したがって、本浄化方法には、曝気槽容積量に対する汚染物質の適正負荷量範囲が存在すると考えられるが、十分な知見が存在していない。そこで、本節では、BTEXの中でも生分解が難しいと考えられている α -キシレン⁵⁾を用いて模擬汚染ガスを作成し、直接曝気処理方式による α -キシレン含有ガスの浄化特性および浄化可能な負荷量について検討した。

2.2 試験方法

試験には、土壌より単離された *Rhodococcus opacus* TKN14 株を用いた⁶⁾。本菌株は、 σ -キシレンを単一炭素源として増殖することが可能である。試験装置は図-1 に示したものを用い、室内温度を 20℃ に設定して試験を実施した。1L のガラス製バイアル瓶には、表-2 に示す無機塩培地 720ml と OD=10 に調製した TKN14 株 80ml を添加した。次に、所定濃度に調製した σ -キシレン含有ガスを 10～40ml/min の流量でバイアル瓶に通気した。ガスサンプルはバイアル瓶の入口と出口から採取した。 σ -キシレン含有ガスのガス濃度および風量を調整し、 σ -キシレンの負荷量を変動させながら微生物による汚染ガスの浄化実験を行い、適宜サンプリングを実施した。また、試験装置からの σ -キシレン含有ガスの揮発やバイアル瓶等への吸着の影響を把握するため、蒸留水を 800ml 添加したバイアル瓶を用いて同様の条件で試験を行った。

σ -キシレンの測定は、GC（島津製作所製ガスクロマトグラフ分析計 GC-14A）を用いて行った。カラムは J&W 社製の DB-624（長さ=30m、内径=0.53mm、膜厚=3 μ m）を用い、検出器としては FID を用いた。GC の分析条件は、Injector Temp=150℃、Detector Temp=160℃とし、カラム温度は初期温度を 90℃ で 5 分間保持した後、10℃/min で昇温し、100℃ で 1 分間保持した。

2.3 試験結果および考察

バイアル瓶内の液量に対する σ -キシレン負荷量、およびバイアル瓶の入口と出口における σ -キシレン濃度を図-2 に示す。浄化開始から 13 日目までは汚染ガス負荷量を 1～4 mg/L/h に設定して試験を行った。この間、バイアル瓶に投入した TKN14 株は無機塩培地中に溶解した σ -キシレンを速やかに分解し、バイアル瓶の出口における σ -キシレンガス濃度は入口濃度に対する分解率は 97% 以上に達した。一方、菌体を投入せずに同様の条件で試験を行ったバイアル瓶では、入口および出口の σ -キシレンのガス濃度がほぼ同じ値を示した。したがって、微生物曝気槽において σ -キシレンが分解されなければ、蒸留水中の σ -キシレン濃度がすぐに飽和状態になり、流入した σ -キシレンが入口濃度のまま流出するものと考え

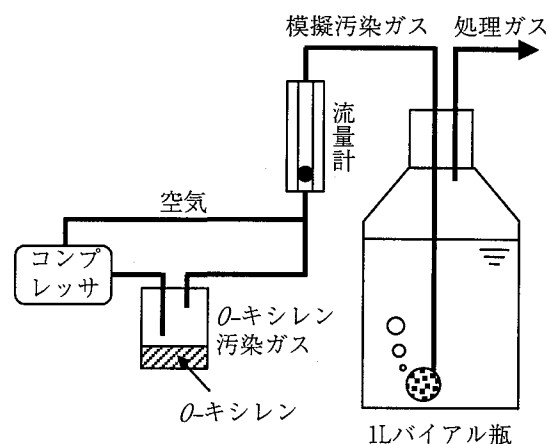


図-1 実験装置の模式図

表-2 無機塩培地の組成

添加無機塩	添加濃度 (mg/L)
KH ₂ PO ₄	800
Na ₂ HPO ₄	5580
(NH ₄) ₂ SO ₄	1800
MgSO ₄ ·7H ₂ O	123
FeSO ₄ ·7H ₂ O	0.5
MnSO ₄ ·5H ₂ O	1.54
H ₃ BO ₃	2.86
CuSO ₄ ·5H ₂ O	0.039
ZnCl ₂	0.021
CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.041
Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	0.025
CaCl ₂ ·2H ₂ O	11.6

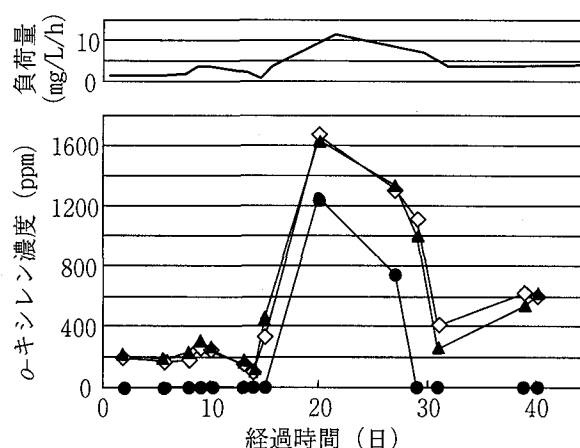


図-2 試験期間中の σ -キシレン負荷量およびバイアル瓶の入口と出口における σ -キシレン濃度の推移
▲；入口濃度、●；出口濃度（TKN14株+無機塩培地）◇；出口濃度（蒸留水）

られた。

浄化開始 13 日目から 20 日目までは、 σ -キシレンの負荷量を最大約 10 mg/L/h まで増加したところ、 σ -キシレンの分解率は 20% 以下に大きく低下した。しかし、浄化開始から 20 日目以降に σ -キシレンの負荷量を徐々に低減させて試験を継続した結果、負荷量を 4 mg/L/h 前後に設定した時点で、再び分解率が大きく向上することが明らかとなった。

本試験の結果から、直接曝気法を用いて栄養塩と分解微生物を含む処理槽に短時間通気を行うことで σ -キシレンは連続的に分解されることが示された。その一方で、処理可能な汚染物質の負荷量には限界値があり、許容負荷量を超えると分解効率が急速に悪くなることが確認された (図-3)。

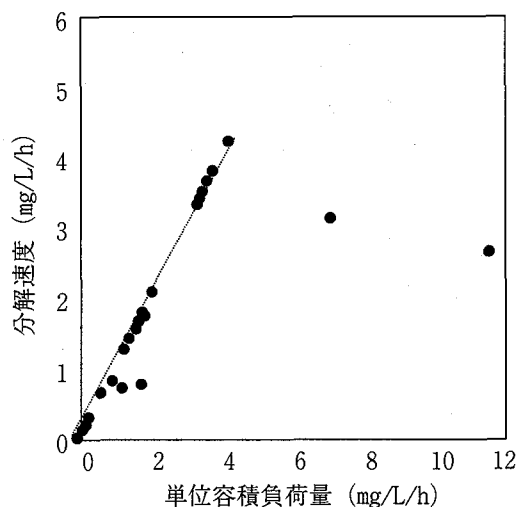


図-3 微生物浄化槽の容量当たりの負荷量と微生物の σ -キシレン分解速度の関係

3. ガソリン汚染サイトにおける土壌ガスをを用いた実証試験

3.1 目的

前節の結果より、直接曝気法は、空気中の揮発性汚染物質の処理能力を有していると考えられた。実際に汚染ガスの処理を行う場合には、浄化開始から所定の負荷量に対して十分な処理能力を有していることが望ましい。特に、汚染土壌の原位置浄化処理法では、浄化初期ほど回収されるガス濃度が高い。このような点を考慮すると、微生物処理槽における有用微生物の分解活性を速やかに高めてシステムを迅速に立ち上げる方策が必要である。

本節では、BTEX で汚染されている実汚染ガスをを用いて、個々の汚染物質の分解特性を把握するとともに、 σ -キシレンの分解性を高めることを目的とした菌体投入効果についても検討を行った。

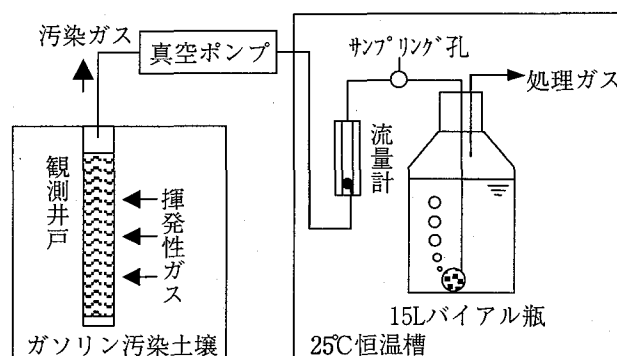


図-4 実証試験装置の模式図

3.2 試験方法

本試験はガソリンで汚染されたガソリンスタンド跡地で実施した。汚染は GL-1m~4m までのシルト混じり砂層で観測され、試験期間中の地下水位は GL-10m であった。実験装置の模式図を図-4 に示す。本実験は汚染土壌に設置された観測井戸 (全長 13 m、スクリーン長 GL-3m~13m) から、真空ポンプを用いて地盤中の VOCs ガスを連続的に採取した。吸引したガスは流量計により流量を毎分 100~500mL の範囲で調整後、15L 容のガラス製バイア

表-3 試験条件

試験条件	液体	添加物	
		汚染土壌*	TKN14株
条件-1	TKN14株+汚染土壌	培地**	1g/L
条件-2	汚染土壌のみ	培地**	1g/L
条件-3	コントロール	蒸留水	-

* ガソリン土壌を無機塩培地で懸濁させた後の上澄み液

** 無機塩培地 (表-2)

ル瓶に散気管を用いて通気した。微生物曝気槽は、表-3 に示す 3 条件の培養液を用いて試験を実施した。微生物曝気槽の液量は 10L に設定し、スターラーで常時攪拌しながら 25℃の恒温槽内で 33 日間連続して通気し、汚染ガスの処理性能を評価した。

試験期間中に微生物曝気槽の入口および出口よりガスサンプルを採取し、BTEX 濃度を GCMS により測定した。GCMS 測定では、Agilent 社製の HP-1 (長さ=60m、内径=320 μ m、膜厚=1 μ m) をカラムとして用い、測定は SIM モードで行った。Injector Temp は 200℃、カラム温度は初期温度を 30℃で 5 分間保持した後、5℃/min で昇温させ、150℃で 15 分間保持した。微生物曝気槽における従属栄養細菌数の測定は 10 倍希釈した Tryptic Soy Broth (Difco) を含む寒天プレートを用いて測定し、培養液中の pH はハンディー pH メーター (堀場製作所) を用いて測定した。

3.3 結果および考察

試験期間中の条件-1 および条件-2 における培養液中の従属栄養細菌数および pH の経時変化を図-5 に示す。TKN14 株を投入していない条件-2 における浄化初期の細菌数は条件-1 と比較して 1/100 以下であったが、浄化開始 7 日後にはほぼ同様の細菌数となった。その後、両条件とも細菌数は漸増し、試験終了時には 10⁹CFU/ml オーダーに達した。一方、リン酸バッファー効果により、両条件とも菌数の増加にかかわらず、pH はほぼ一定値で推移した。

条件-3 のバイアル瓶出口から流出する BTEX 濃度に対する条件-1 および条件-2 の BTEX 除去率を図-6 に示す。この結果、TKN14 株を投入した条件-1 では、浄化開始 6 日目以降に微生物曝気槽に通気させたガス中の BTEX がいずれも 90%以上除去された。一方、条件-2 では、 σ キシレンが安定して浄化されるまで約 15 日間のラグタイムが存在した。したがって、 σ キシレンを浄化開始から安定して分解させるためには、予め有用菌体を微生物曝気槽に投入することが有効であることが確認された。

汚染ガスに含まれる全芳香族分の流入負荷量に対する分解率を図-7 に示す。BTEX は浄化期間を通じて全芳香族分の流入負荷量の約 90%を占めた。試験期間を通じて流入負荷量を徐々に高めた結果、浄化開始 20 日以降の全芳香族分の分解率は 90%以上に維持された。また、菌体を投入した条件-1 では浄化開始時から安定して汚染ガス中の VOCs の浄化が行われていることが明らかとなった。今回の試験に

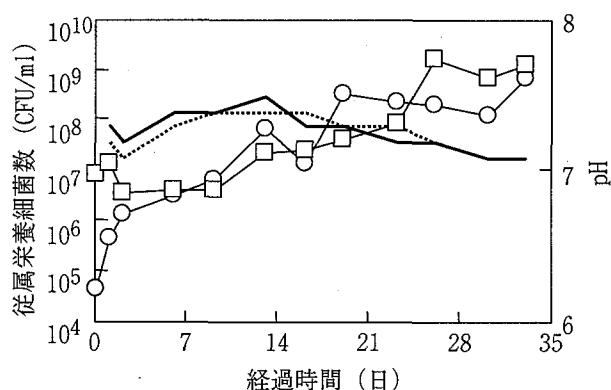


図-5 微生物槽内の従属栄養細菌数およびpHの推移
□；従属栄養細菌数 (条件-1)
○；従属栄養細菌数 (条件-2)
実線；pH (条件-1)、破線；pH (条件-2)

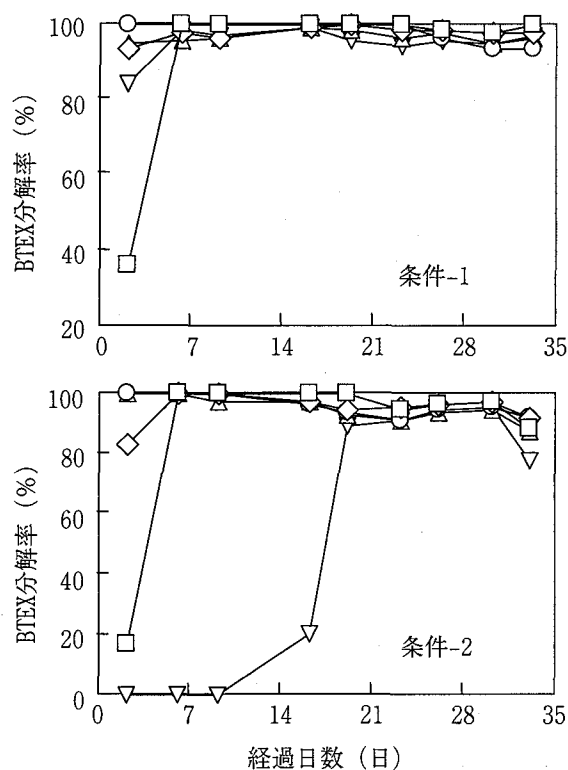


図-6 条件-1および条件-2におけるBTEX分解率の推移
□；ベンゼン、◇；トルエン、
○；エチルベンゼン、
△；m,p-キシレン、▽；o-キシレン

より、本装置は芳香族炭化水素化合物に対して約 20 mg/L/h の容積負荷を許容できることが明らかになった。

4. まとめ

BTEX を含む汚染ガスの直接曝気法は、1 m³の生物処理槽に対して、一日に約 10kg の活性炭を使用するのと同等の処理能力を有していることが実証試験から確認された。また、地下水処理に付随して生成した BTEX 含有ガスを、10 m³規模の微生物処理槽を用いて浄化を実施した結果、実証試験とほぼ同様の処理能力により BTEX を分解され、本技術がスケールアップにも十分対応できることを確認している。直接曝気法で分解可能な汚染物質や分解速度は微生物曝気槽に投入する細菌によって大きく変わると考えられる。したがって、これらの特性を見極め、適切な分解菌を用いることにより、汚染空気中の汚染物質の種類に対応した効率的な浄化が行えるものと考えている。

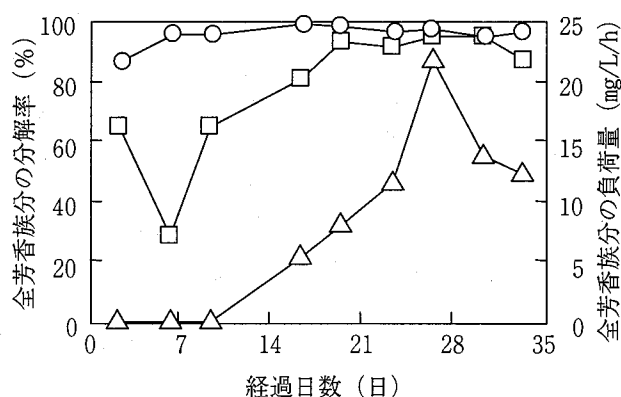


図-7 全芳香族分の負荷量および分解率の推移
○；全芳香族分の分解率 (条件-1)
□；全芳香族分の分解率 (条件-2)
△；全芳香族分の流入負荷量

参考文献

- 1) U.S. Environmental Protection Agency: List of Lists, July (1987).
- 2) Fingas, M., Laroche, N., Sergy, G., Mansfield, B., Cloutier, G., Mazerolle, P.: Proceedings of the 8th technical seminar on chemical spills, Environment Canada: Ottawa, pp.223-332 (1991).
- 3) Dewulf, J., Langenhove, H. V., Dirckx, J.: Exergy analysis in the assessment of the sustainability of waste gas treatment systems. Sci. Total. Environ. 273:41-52 (2001).
- 4) Deshusses, M. A.: Biological waste air treatment in biofilters, Curr. Opin. Biotechnol. 8:335-339 (1997).
- 5) Solano-Serena, F., Marchal, R., Casaregola, S., Vasnier, C., Lebeault, J. M., Vandecasteele, J. P.: A Mycobacterium strain with extended capacities for degradation of gasoline hydrocarbons. Appl Environ Microbiol. 66:2392-9. (2000).
- 6) 瀧 寛則、珠坪 一晃、原山 重明、土壌土着細菌による α -キシレン分解に関する検討、第 35 回日本水環境学会年会、p.542 (2001).