



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	微生物固定化担体を用いた地下水浄化システム
Author(s)	小山田, 久美; 局, 俊明; 武智, 辰夫
Description	第4回衛生工学シンポジウム (平成8年11月7日 (木) -8日 (金) 北海道大学学術交流会館) . 1 生物処理 . P1-6
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 4, 28-33
Issue Date	1996-11-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/7818
Type	departmental bulletin paper
File Information	4-1-6_p28-33.pdf



微生物固定化担体を用いた地下水浄化システム

○小山田 久美(NKK) 局 俊明(NKK) 武智 辰夫(NKK)

1. はじめに

トリクロロエチレンやテトラクロロエチレン等の有害物質による地下水・土壌汚染が新たな環境問題として顕在化しつつあり、早急な対策技術の確立が求められている。その対策技術の中で、汚染サイトに生息する微生物の機能を利用するバイオレメディエーションは新しい処理技術として期待されている¹⁾。本報告は、トリクロロエチレンを含む地下水の処理のための、バイオリクター方式での連続室内実験に関するものである。

2. 実験方法

1) 試料

濃度1mg/l程度のトリクロロエチレンに汚染された井戸水を用いた。

2) 実験装置

図1に示すような小型カラムを含む実験装置を用いた。反応部には、当社が建設省との共同研究「バイオフィーラスWT」プロジェクトにおいて開発した発泡ポリプロピレン製の中空円筒状の結合固定化担体²⁾(図2)1L(空隙率48%)を充填した。

3) 水温

実験カラムの温度調整は行わず、実験室の気温条件(20℃~30℃)で実験を行なった。

4) 実験水準

メタン酸化菌によるトリクロロエチレンの分解^{3), 4)}を狙ってエア及びメタンの両者を吹き込んだ系(カラム2; 以下C2と略す)とコントロールとしてエアのみを吹き込んだ系(カラム1; 以下C1と略す)とを用いた。

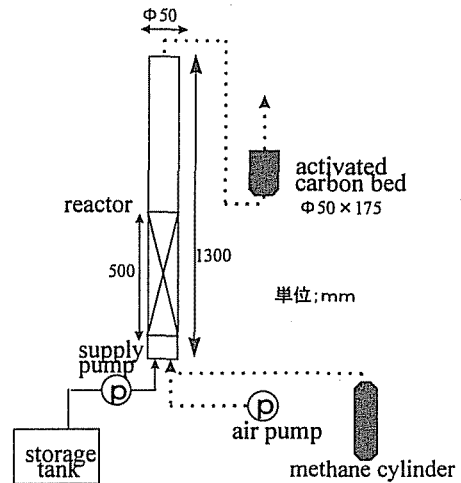


図1 実験装置図(C2)

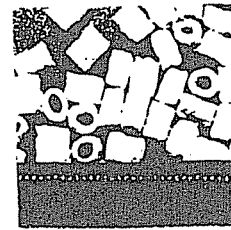


図2 担体

表1 実験装置運転条件

実験RunNO.	1	2	3	4	5	
期間	320~383	383~435	435~476	476~504	504~597	
C1	液流量	1ml/min	1ml/min	1ml/min	1ml/min	1ml/min
	ガス流量	17-5ml/min	-	17-5ml/min	酸素1ml/min	17-5ml/min
	H ₂ O ₂ *流量	-	5ml/hr.	5ml/hr.	-	蒸留水5ml/hr.
	滞留時間	8時間	8時間	8時間	8時間	8時間
	G/L比	5	-	5	1	5
C2	液流量	1ml/min	1ml/min	1ml/min	1ml/min	1ml/min
	ガス流量	17-4ml/min メタン1ml/min	メタン1ml/min	17-4ml/min メタン1ml/min	酸素1ml/min メタン1ml/min	17-4ml/min メタン1ml/min
	H ₂ O ₂ *流量	-	5ml/hr.	5ml/hr.	-	5ml/hr.
	滞留時間	8時間	8時間	8時間	8時間	8時間
	G/L比	5	1	5	2	5

* 表中のH₂O₂液は濃度0.3%のものを用いた。

本実験は約2年間実施したが、今回の報告は主としてこの実験期間の後半に得られた結果に関するものである。

5) 菌数の計測

従属栄養細菌に関し、標準寒天培地を用いて、平板法によって25℃で1週間培養した後に計数した。メタン酸化細菌はNMS培地(銅イオンを5 μM 添加したもの)を用いて4週間以上培養した後にMPN法で計数した。メタン酸化細菌培養時の気層部はメタン20%、空気80%とした。培養のための試料100mlに対して、超音波発生機(TOMY工業製、UD-201型)を用いて出力40Wで2.5分間の前処理を行った。

3. 実験結果

3-1 試料の性状

供試井戸水中には、トリクロロエチレンだけでなくその分解生成物であるc-1, 2ジクロロエチレンも同程度の濃度で存在していた。そのため、井戸水の連続処理実験に当たってはc-1, 2ジクロロエチレン処理の除去も重要な課題となった。井戸水中の無機塩類および重金属についての事前調査結果からすれば、供試井戸水中に微生物の生育に問題を来すような無機塩類および重金属が含まれているとは見られなかった。

3-2 連続実験結果

採取した井戸水中のトリクロロエチレン濃度の低い場合があったので、必要により最終トリクロロエチレン濃度の目標値を1mg/l程度としてトリクロロエチレン試薬を添加しながら実験を継続した。各実験系の各RunにおけるDO、pHおよび水温の平均値は表2及び表3に示した通りである。

表2 C1の各実験Runにおける平均DO, pH, 水温

	DO (mg/l)	pH	水温 (°C)
Run1	7.73	7.44	23.76
Run2	7.59	7.40	26.19
Run3	7.46	7.34	29.48
Run4	8.21	7.74	23.9
Run5	7.08	7.94	26.63
全体	7.48	7.63	26.05

表3 C2の各実験Runにおける平均DO, pH, 水温

	DO (mg/l)	pH	水温 (°C)
Run1	1.80	7.04	24.05
Run2	1.31	6.83	26.17
Run3	2.67	6.41	29.57
Run4	3.78	5	23.93
Run5	4.55	6.93	26.55
全体	3.06	6.85	26.09

1) 原水および処理水のトリクロロエチレン濃度について

図3に原水及び処理水中のトリクロロエチレン濃度の経日変化を示した。同図から明らかなように、C2の処理水中のトリクロロエチレン濃度は、全実験期間を通して水質汚濁防止法に定められたトリクロロエチレンにおける地下浸透禁止の評価基準値である0.03mg/l以下を満足するものであった。以下、水質汚濁防止法に定められた地下浸透禁止の評価基準値を評価基準値と記すことにする。これに対し

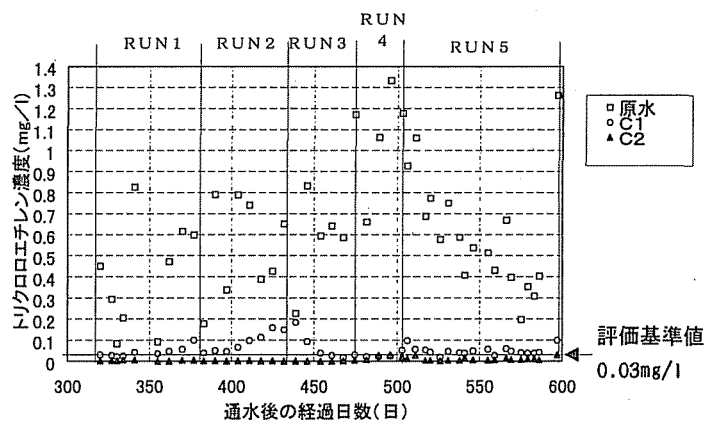


図3 原水及び各処理水中のトリクロロエチレン濃度の経日変化

てC1の処理水中のトリクロロエチレン濃度は評価基準値を越える場合が多かった。特に処理水濃度が評価基準値を大幅に越えた実験Run2は、エアーを停止して過酸化水素のみで酸素の供給を行なった

実験期間である。したがって、この結果からすれば、C1でのトリクロロエチレン除去に関してはエアーによる曝気効果が大きかったのではないかと考えられる。

2) 原水および処理水のc-1, 2ジクロロエチレン濃度について

図4に原水及び処理水中のc-1, 2ジクロロエチレン濃度の経日変化を示した。C2の処理水中のc-1, 2ジクロロエチレン濃度は、おおむね評価基準値の0.04mg/l以下を満足する値で推移したものの、Run 1の初期を除くと、Run2の期間中およびRun4の終末期には急激に上昇した。この期間は、酸素供給を過酸化水素もしくは純酸素に頼り、気液比を2以下として運転したものであり、カラム内部の攪拌混合を十分なものとするために、気液比5程度

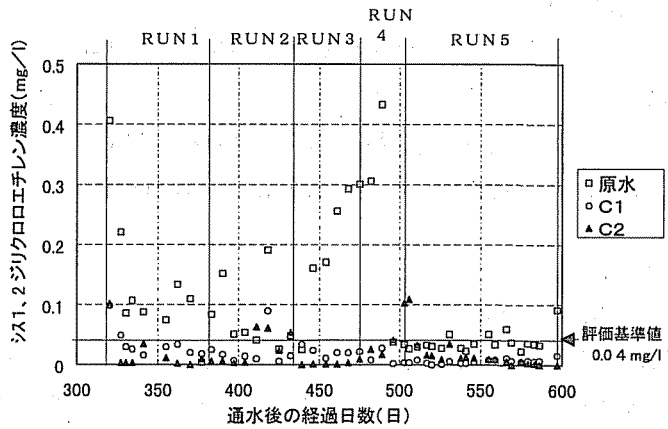


図4 原水及び各処理水中のシス1,2-ジクロロエチレン濃度の経日変化

度の送気量を必要とするのではないかと見られる。C1の処理水中のc-1, 2ジクロロエチレン濃度は、C2の処理水中のc-1, 2ジクロロエチレン濃度が評価基準値を大幅に越えたRun1の初期およびRun2の期間中を除くと、C2の処理水中のそれよりやや高めであったものの、ほぼ評価基準値を満足するものであった。C1はいずれのRunにおいても平均DOが7.0mg/l以上の好氣的条件下で運転されたため、c-1, 2ジクロロエチレンの除去に好適であったものと考えられる。

3) 原水及び処理水のトリクロロエチレン及びc-1, 2ジクロロエチレンの挙動について

本実験での処理成績を微生物による完全分解除去処理という観点から評価する際には、トリクロロエチレン及びc-1, 2ジクロロエチレンの両者の総和の挙動を評価することが必要と考えられる。嫌氣的な分解において、1モルのトリクロロエチレンから1モルのc-1, 2ジクロロエチレンが生成するという化学量論的な関係があり、これらのモル総和は一定である⁵⁾ことから、トリクロロエチレンおよびc-1,

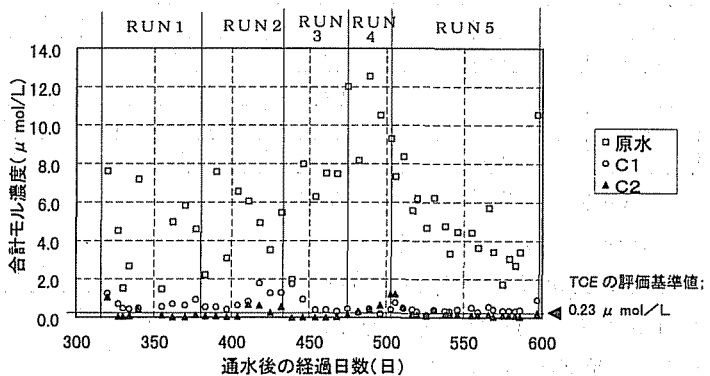


図5 原水及び各処理水中のトリクロロエチレン及びシス1,2-ジクロロエチレンの合計モル濃度の経日変化

2ジクロロエチレンのモル総和濃度を求めて、原水及び処理水についての経日変化としてまとめたものが図5である。同図において、C2での結果に着目すると、気液比の低い条件で運転し、図4に示したように、C2処理水のc-1, 2ジクロロエチレンの濃度の高くなったRun2及びRun4においては処理水中のモル総和濃度も高くなっていたことがわかる。また、この期間を除くと処理水中のモル総和濃度はトリクロロエチレンの評価基準値をモル濃度に換算した数値をも満足する値で排出されていたことがわかる。C1の処理水におけるトリクロロエチレンおよびc-1, 2ジクロロエチレンのモル総和濃度は、C2の処理水におけるそれより高めの値で推移しており、トリクロロエチレンの評価基準値をモル濃度に換算した数値をクリアしているデータは少なかった。

4) 原水に含まれて流入するトリクロロエチレン及びc-1, 2ジクロロエチレン量と処理水及び排ガスに含まれて流出するトリクロロエチレン及びc-1, 2ジクロロエチレン量の比較

今回のプロセスでは曝気を行っており、トリクロロエチレン及びc-1, 2ジクロロエチレンが揮発しやすい物質であることからすれば、処理水側に残留していても排ガス中に含まれているという可能性がある。そこで、排ガス中のトリクロロエチレン及びc-1, 2ジクロロエチレン濃度を計測し、一定時間あたり原水成分として流入するトリクロロエチレン及びc-1, 2ジクロロエチレンの量と処理水並びに排ガスに含まれて流出するトリクロロエチレン及びc-1, 2ジクロロエチレンの量を測定した。その結果を経日変化としてまとめ、C1については図6に、C2については図7に示した。これらの図には比較のために前年度のデータの1部も示した。流入量は1分間に流入するトリクロロエチレン及びc-1, 2ジクロロエチレンのモル数の和として表し、流出量は1分間に流出するトリクロロエチレン及びc-1, 2ジクロロエチレンのモル数を、別個に、そして処理水による流出量と排ガスによる流出量とにわけて表してある。

図6において、排ガスとして排出されるトリクロロエチレン量と処理水として排出されるトリクロロエチレン量とを比較すると、ほぼ全トリクロロエチレン排出量の6~7割程度が排ガス側に出ていることがわかる。また、通水開始後460日目~500日目頃には全トリクロロエチレン排出量が他の時期と比較して少なかった。図6に対比して

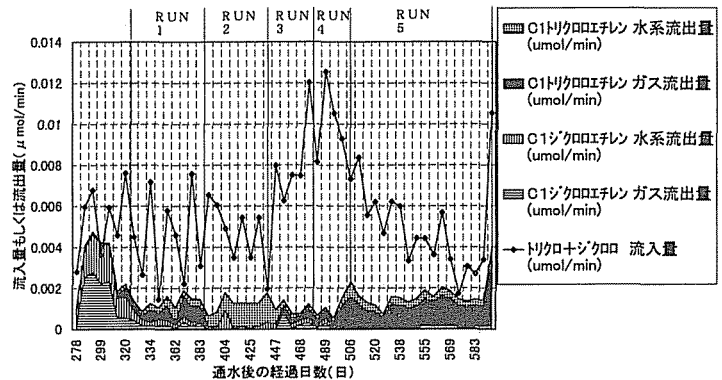


図6 モル数の和に関するトリクロロエチレン及びC1,2ジクロロエチレンのカラム(C1)への流入及び流出量の経日変化

図7を見ると、C2の場合にはほぼ実験期間を通して処理水によるトリクロロエチレン及びc-1, 2ジクロロエチレン排出量も、排ガスによるトリクロロエチレン及びc-1, 2ジクロロエチレン排出量も少なかった。これは、総じてC2の運転条件の方がトリクロロエチレン及びc-1, 2ジクロロエチレンを処理するのに適していたことを示すものである。C2におけるRun 4の後半とRun 5の中盤にメタンガスの流量低下または停止という実験

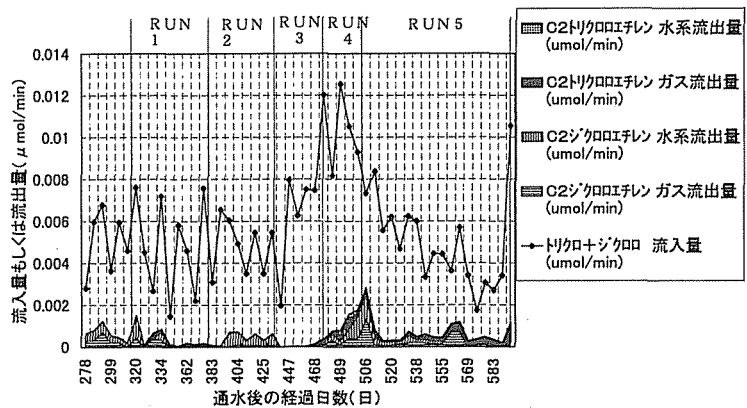


図7 モル数の和に関するトリクロロエチレン及びC1,2ジクロロエチレンのカラム(C2)への流入量及び流出量の経日変化

運転上のトラブルが起こった。これらのトラブルの後急激に処理成績が悪化しており、メタンガスの供給不足の影響は大きかった。C2における処理成績がメタンガス供給量によって影響されたことからすれば、C2においては、当初の狙い通り、メタン資化菌によるトリクロロエチレンの処理が行なわれていたものと見られる。また、エアー及び過酸化水素を供給したC2の実験Run3においては排ガス及び処理水側にトリクロロエチレン、c-1, 2ジクロロエチレンのいずれもがほとんど検出されなかった。C2における実験Run 5もRun3の場合と同じ運転条件によるものであるが、Run3の場合と比較してRun5の場合の方が処理成績が悪かったのはメタンガス供給の不足による影響が現れているものと見られる。

5) C2におけるトリクロロエチレン換算量除去速度とDO, 水温及びpHとの関係

C2における原水中のトリクロロエチレン換算量(C-1, 2ジクロロエチレンをトリクロロエチレンに換算した重量とトリクロロエチレン重量との和)の除去速度とDO、水温及びpHとの関係を、それぞれ図8、図9および図10に示した。これらの図は、C2において処理成績が良好であった気液比5の運転条件で実験を行なったRun1、Run3およびRun5において得られたデータについてまとめたものである。尚、Run5におけるメタンガスの流量トラブル時のデータは除外した。図8に見られるように、トリクロロエチレン換算量除去速度とDOとの関係は明確ではなかったが、DO4mg/l以上の場合にはトリクロロエチレン換算量除去速度が大となるのではないかと見られる。また、図9はトリクロロエチレン換算量除去速度と水温との関係を示したものであるが、トリクロロエチレン換算量除去速度と水温との相関も明確ではなかった。図10はトリクロロエチレン換算量除去速度と処理水のpHとの関係を示したものである。この場合には負の相関が見られ、処理水中のpHが低いときには除去速度が高いという結果となった。メタン酸化菌によるメタンとトリクロロエチレンの共分解

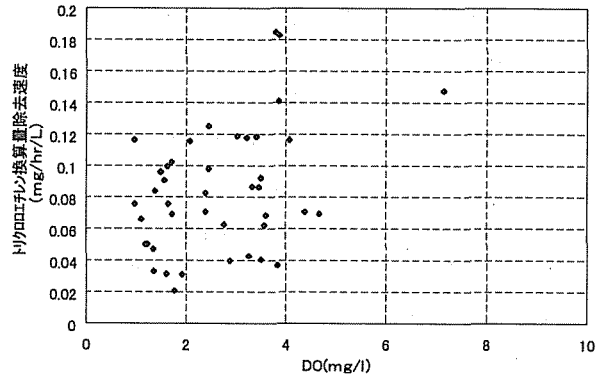


図8 C2におけるDOとトリクロロエチレン換算量の除去速度の関係

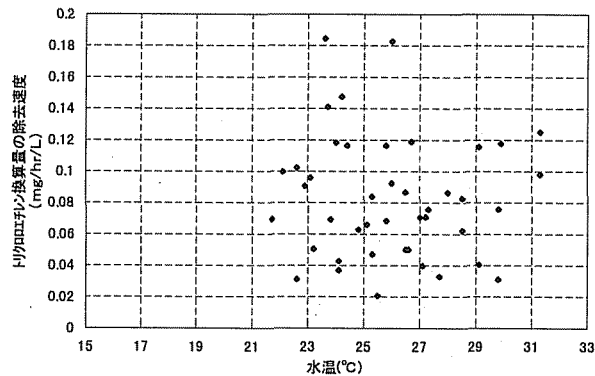


図9 C2における水温とトリクロロエチレン換算量の除去速度の関係

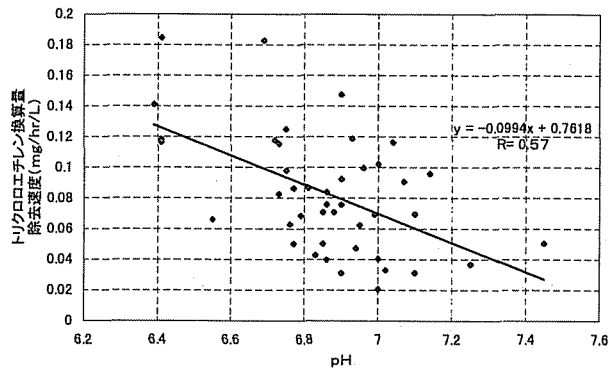


図10 C2におけるpHとトリクロロエチレン換算量の除去速度の関係

に伴ってぎ酸等の酸が生成されることが報告されている³⁾が、本実験データはC2内でメタン酸化菌によってトリクロロエチレンが良好に分解されていた場合には酸生成も活発であったことを示すものと見られる。

3-3 菌数の測定

C1の内部液、C2の内部液及び供試井戸水について従属栄養細菌とメタン酸化性菌を計数した結果を表4に示す。

表4 菌数の計測結果

		採取井戸水	C1内部液	C2内部液
従属栄養細菌数	CFU/ml	4.3×10^3	4.9×10^4	2.2×10^6
メタン資化菌数	MPN/ml	1.2×10^3	1.2×10^3	1.2×10^6

供試井戸水中にはメタン資化菌が 1.2×10^3 /ml検出され、本井戸水中でのメタン資化菌の存在が確認できた。また、C1の内部液にも井戸水と同数のメタン資化菌が検出された。C2内部液においては、メタン資化菌が 1.2×10^6 /mlと供試井戸水及びC1内部液の1000倍の濃度で検出され、C2内にはメタン資化菌が高濃度に存在していることがわかった。従属栄養細菌についても井戸水が 4.3×10^3 /ml、C1内部液が 4.9×10^4 /ml、C2内部液が 2.2×10^6 /mlと測定され、特にC2内には従属栄養細菌が井戸水での濃度の1000倍の濃度で生息していることがわかった。C2には有機物としてはメタンしか与えていないが、メタン資化菌はメタンを利用した際に生成する物質(メタノール等)を利用する菌と共生関係にあることが多く⁶⁾、それらの菌が検出されたものと考えられる。

4. まとめ

今回の実験条件において、エアーのみでの曝気系では、処理水のトリクロロエチレン濃度は評価基準値を満足するものとはならなかったが、メタンを吹込んだ系においては処理水のトリクロロエチレン濃度は評価基準値を満足するものとなり、その際、排ガスとして流出するトリクロロエチレンおよびc-1, 2ジクロロエチレンも少なかった。しかし、トリクロロエチレン負荷量の限界値を求めるには至っておらず、この点は今後の課題である。また、このような小型の実験装置を用い、低濃度のトリクロロエチレン汚染井戸水を小流量通水するという今回の実験条件では誤差を生じやすいため、より大型の装置を用いての確認実験を行なう必要がある。一般に微生物による汚染物質の除去処理は、物理化学的方法の適用される濃度領域よりは低濃度の場合に適していると言われており、本処理システムの適用できる汚染原水濃度領域、あるいは物理化学的処理方法との組み合わせ処理技術についても検討する必要があると見られる。

<謝辞>

本研究は、横浜市環境保全局のご協力を得て行われたものである。関係各位に深く感謝の意を表します。

参考文献

- 1)「土壌・地下水汚染の現状と企業活動における規制・環境対策上の留意点」
環境庁水質保全局 鶴戸口昭彦 ビジネスコープ社1993
- 2)「樹脂系流動床型バイオリアクターの特性と適用例」
局 俊明 PPM 1993/11
- 3)「揮発性塩素化脂肪族炭化水素の微生物分解」
微生物 vol. 5 NO. 6 八木修身 1989
- 4)「メタン資化細菌によるトリクロロエチレンの分解」古川憲治
地下水汚染とその防止対策に関する研究集会 1992
- 5)「テトラクロロエチレンの分解反応モデルを用いた地下水汚染解析方法」
二宮 勝幸、酒井 学ら 水環境学会誌 Vol. 15 No. 11 1992
- 6)微生物の分離法
児玉 徹ら R&Dプランニング社(東京) 1986