

## 鉄粉と嫌気性集積培養菌を併用した有機塩素化合物汚染土壌の浄化手法の開発

廃棄物・有害物管理工学研究室 佐野 亘

指導教官 小松 俊哉・桃井 清至

### 1.はじめに

近年、全国各地で有機塩素化合物による土壌・地下水汚染が問題となっている。そこで本研究室では嫌気性微生物反応により有機塩素化合物を無害化する嫌気性集積培養菌が得られている。嫌気性集積培養菌は PCE 等の有機塩素化合物を無害なエチレン (ETY)・エタン (ETA) に転換する際に電子供与体として水素が必要となり、本研究室では有機物 (エタノール) を電子供与体とすることで安定した浄化が得られてきた。しかし、嫌気性集積培養菌の活性が良いのは中性付近 (pH6.9~7.6 程度) であるため有機物を電子供与体とした場合では酸性土壌系には適用困難である。そこで本研究では嫌気条件下において、無機物である鉄粉から水との化学反応 ( $\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- + \text{H}_2$ ) により水素が発生すること、水素発生に伴い水酸化物イオンを生成し pH が上昇することに着目した。この化学反応で電子供与体となる水素が得られ、酸性土壌の pH を嫌気性集積培養菌の活性が良いとされる中性付近まで上昇させる可能性がある。また鉄粉単独でも還元作用があるため、近年鉄粉は有機塩素化合物汚染土壌浄化手法としても注目されている。このような背景から鉄粉と嫌気性集積培養菌を併用することで有機塩素化合物汚染土壌の浄化に向けて更に効率化が図れる可能性がある。また従来知見として鉄粉から水との化学反応により発生した水素を電子供与体として嫌気性集積培養菌により PCE を ETY に転換することが可能であることが得られている。

そこで本研究では、pH 調整を考えた鉄粉添加量、電子供与体として必要な鉄粉添加量、各種土壌への適応、高濃度 PCE 汚染土壌への適応などについて検討した。また、鉄粉単独の場合と比較して、嫌気性集積培養菌の投与効果を明らかにした。

### 2. 塩化エチレン類の嫌気性生物分解

塩化エチレン類の嫌気的生物分解は図1のようになる。PCEは集積培養菌の働きにより塩素が次々に水素と置換していき、最終的には無害なETY・ETAに転換する。これよりエレクトロドナー(水素)が必要である。そこで本研究では鉄粉と水との化学反応

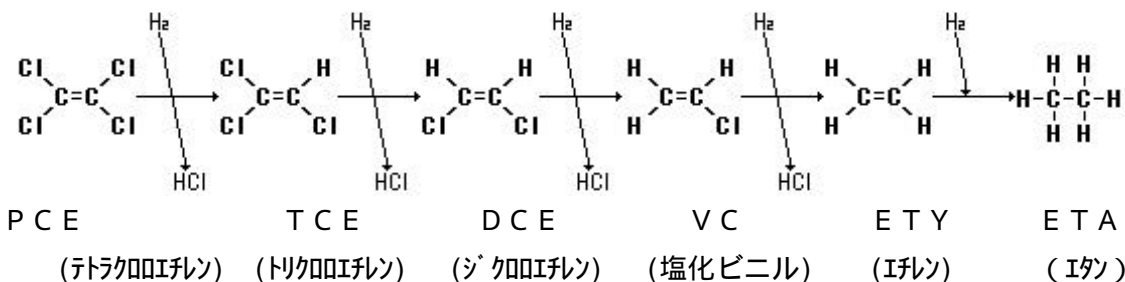


図1 塩化エチレン類の嫌気性生物分解過程

( $\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- + \text{H}_2$ ) により水素が発生することとで、エレクトロドナー

としての水素を得た。

### 3. 実験試料

#### 3.1 土壌

土壌は砂質土壌（中性土壌）粘性土壌（酸性土壌）の 2 種類の非汚染土壌を使用し、それぞれ pH、含水率、強熱減量は 7.16、9.7%、1.7%、5.29、34.3%、9.1%であった。

#### 3.2 集積培養菌

本実験で使用する集積培養菌はエタノール（EtOH）をエレクトロドナーとして培養した系であり。集積培養菌の MLSS は 50mgVSS/L であった。有機塩素化合物に対しての分解能力は PCE10mg/L を 7 日間で完全に ETY に分解できる。またその際の EtOH 添加量は 50mgCOD/L であった。

#### 3.3 鉄粉

鉄粉は還元鉄粉、還元鉄粉、アトマイズ鉄粉、電解鉄粉の 4 種類の内、予備実験において安定して水素を発生し、集積培養菌に対して阻害性を示さなかった還元鉄粉を使用した

### 4. 実験方法

全ての実験において以下の条件は同様である。バイアル容量 68ml、液量 40ml、土壌量 20g、集積培養菌添加量 100mgVSS/kg、温度 25 で静置した。

#### 4.1 中性土壌・酸性土壌に対する pH 調整剤・エレクトロドナーとしての最適な鉄粉量

pH の異なる中性土壌と酸性土壌に対して、pH を集積培養菌活性の至適範囲内 pH（6.9～7.6）に維持するための pH 調整剤としての最適な鉄粉量、またエレクトロドナーとしての最適な鉄粉量の検討を行った。土壌は中性土壌、酸性土壌の 2 種類で行い、PCE 添加量は 0.3  $\mu$ l（PCE 濃度 24mg/kg）、鉄粉添加量は中性土壌に 2, 4, 8, 16g/kg、酸性土壌には 4, 8, 16, 32g/kg とした。

#### 4.3 中性土壌・酸性土壌に対する高濃度 PCE 汚染土壌への適用

高濃度 PCE を添加することで、鉄粉と嫌気性集積培養菌を併用した有機塩素化合物汚染土壌浄化に阻害を示さないか、また高濃度 PCE 汚染土壌の浄化も可能であるか検討を行った。土壌は中性土壌、酸性土壌の 2 種類で行い、鉄粉を中性土壌には 4g/kg、酸性土壌には 8g/kg 添加し、PCE 添加量は両土壌とも 0.3, 0.6, 1.2  $\mu$ l（PCE 濃度 24, 48, 96mg/kg）とした。

#### 4.4 鉄粉単独による PCE 転換

鉄粉単独による還元反応により PCE 転換がどの程度有り得るのかを検討した。培地 40ml、PCE 0.3  $\mu$ l（24mg/kg）、鉄粉添加量を 0.08、0.16g（鉄粉添加濃度 2, 4g/L：土壌換算 4, 8g/kg）の 2 系列とし、土壌系と土壌なしの系で行い、土壌系には中性土壌に鉄粉を 4g/kg、酸性土壌には鉄粉を 8g/kg 添加した。

## 5. 実験結果

### 5.1 中性土壌・酸性土壌に対する pH 調整剤・エレクトロドナーとしての最適な鉄粉量

中性土壌系での鉄粉添加量 2、4g/kg 系の PCE 転換、pH 変動、水素蓄積量を図 1～図 4 に示す。鉄粉量 2g/kg 系では 28 日後に ETY・ETA に 67% に転換するに止まったが、その他の系においては 28 日後に完全に ETY・ETA に転換した。pH は鉄粉 2、4g/kg では終始集積培養菌活性の至適範囲内の pH に維持されていたが、鉄粉 8g/kg では 21 日後に、鉄粉 16g/kg 系では 7 日後に集積培養菌活性の至適範囲外の pH に上昇した。また、今回の PCE を完全に転換するのに必要な水素量は 9.4mgCOD/kg であるが、全ての系においてその数値を上回る水素量が確認された。

酸性土壌系での鉄粉添加量 4、8g/kg 系の PCE 転換、pH 変動、水素蓄積量を図 1～図 4 に示す。鉄粉量 8～32g/kg の系においては添加量が多いほど若干転換速度が速かったが、28 日後には完全に ETY・ETA へ転換した。一方、鉄粉 4g/kg の系では 28 日後に ETY・ETA へ 31% のみの転換であった。pH は完全に無害化の行われた鉄粉 8～32g/kg 系では実験開始初期に大きく pH が上昇し、7 日目以降、終始集積培養菌の活性の至適範囲内の pH に維持されていた。一方、鉄粉量 4g/kg 系では、pH は上昇したものの集積培養菌活性の至適範囲内には至らなかった。また酸性土壌系においても転換に必要な水素蓄積量が確認された。

また後にエレクトロドナーとしての最適な鉄粉量を検討するため、中性土壌系には鉄粉添加量 1、0.5、0.25g/kg で、酸性土壌系には pH を集積培養菌活性の至適範囲内に調整した上で、鉄粉添加量 2、4g/kg で行ったが、全ての系で完全な無害化は行われなかった。

これらの結果を踏まえた上で今回使用した中性土壌、酸性土壌に対する pH 調整剤としての最適な鉄粉量は 4g/kg 以下、8～32g/kg であった。またエレクトロドナーとして必要な鉄粉量は中性土壌には 4g/kg 以上、酸性土壌には 8g/kg 以上であった。よって pH 調整剤としての効果およびエレクトロドナーとしての効果を共に考慮すると、最適な鉄粉添加量は中性土壌では 4g/kg、酸性土壌では 8g/kg であった。これらの鉄粉量は今回投与した PCE を ETY まで転換させる化学量論的に必要な量の 120 倍（鉄粉 4g/kg）、240 倍（鉄粉 8g/kg）である。

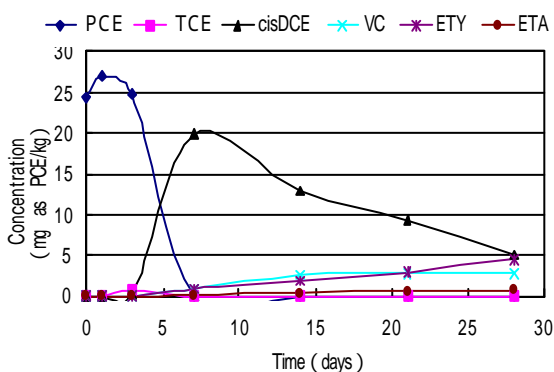


図 1 中性土壌中での鉄粉添加 2 g / kg の PCE 転換

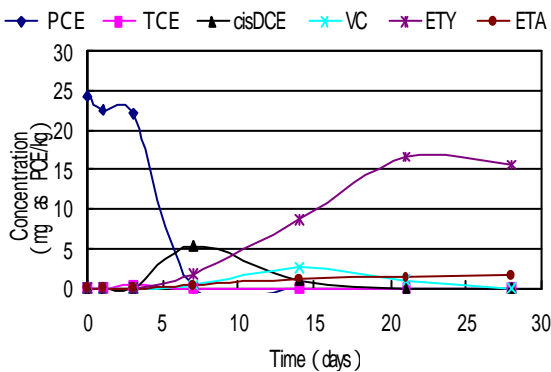


図 2 中性土壌中での鉄粉添加 4 g / kg の PCE 転換

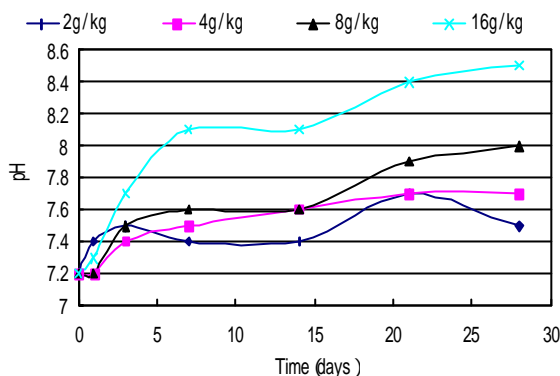


図 3 中性土壌中のpH変動

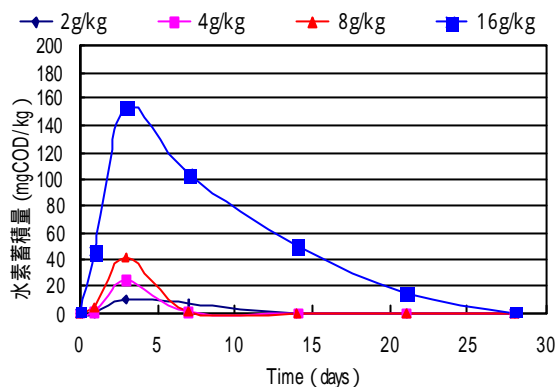


図 4 中性土壌中の水素蓄積量

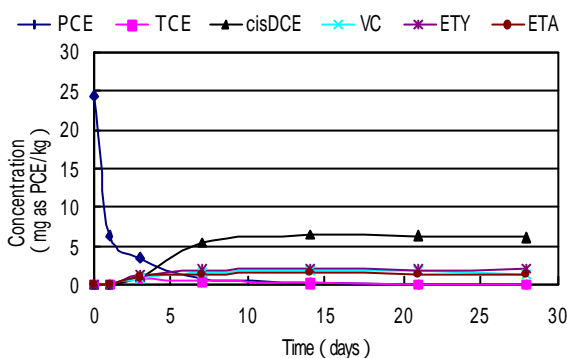


図 5 酸性土壌中の鉄粉添加濃度 4 g/kgのPCE転換

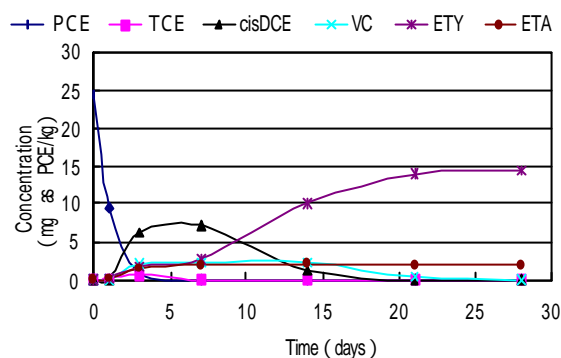


図 6 酸性土壌中の鉄粉添加濃度 8 g/kgのPCE転換

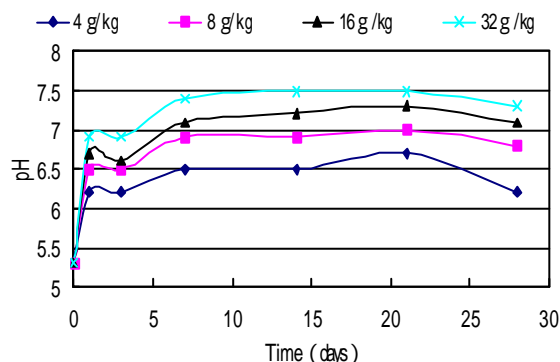


図 7 酸性土壌中におけるpH変動

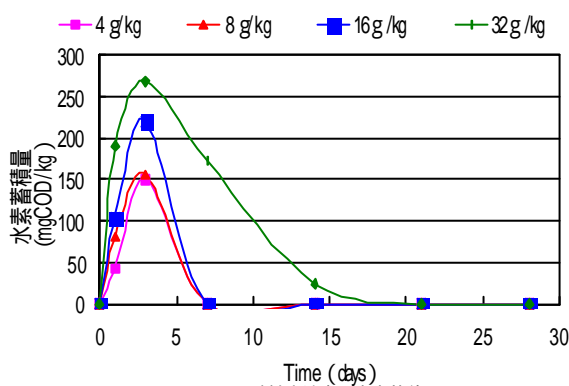


図 8 酸性土壌中の水素蓄積量

## 5.2 中性土壌・酸性土壌に対する高濃度PCE汚染土壌への適用

中性土壌系、酸性土壌系の結果を図9～図12に示す。中性土壌系ではPCE24, 48mg/kg系では30日後に全溶出量がETY・ETAに転換されており完全な無害化が行われたことが言えるが、PCE96mg/kg系では若干のDCEが残存したが、PCE48mg/kgと同等のETY・ETAを生成した。pHは終始集積培養菌活性の至適範囲内のpHに維持されていた。酸性土壌系ではPCE24mg/kg系では28日後に全溶出量がETY・ETAに転換されたが、PCE48、96mg/kg系では6～10mg as PCE/kgのDCEが残存した。pHは終始集積培養菌活性の至適範囲内のpHに維持されていた。酸性土壌系は中性土壌の系に比べて溶出量が少なくな

っている原因として、有機分を多く含む土壌の性状と高濃度 PCE を添加した関係から PCE が多く吸着したものと考えられる。

両土壌の結果から、鉄粉と嫌気性集積培養菌を併用することで、従来添加してきた PCE 濃度より高濃度の PCE 汚染土壌に対しても適用可能であるといえる。

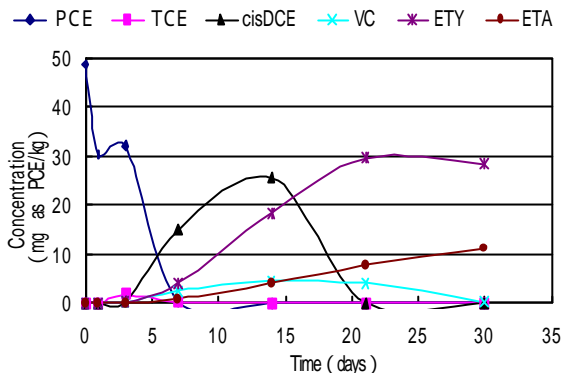


図 9 中性土壌中のPCE48mg/kg添加のPCE転換

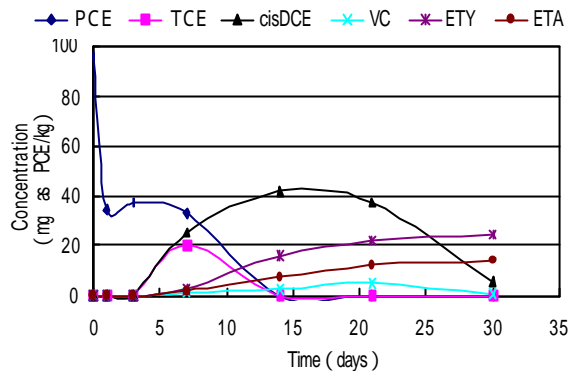


図 10 中性土壌中のPCE96mg/kg添加のPCE転換

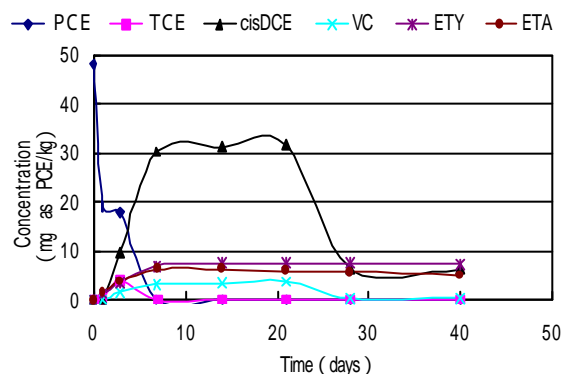


図 11 酸性土壌中のPCE48mg/kg添加のPCE転換

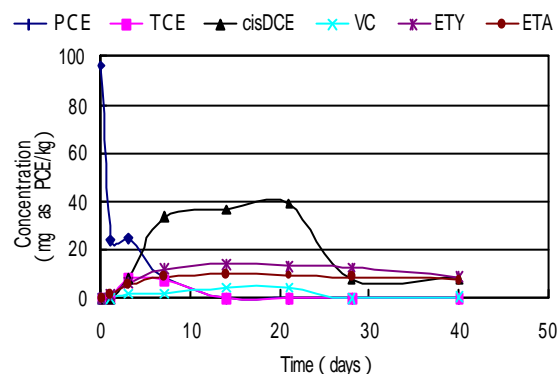


図 12 酸性土壌中のPCE96mg/kg添加のPCE転換

#### 5.4 鉄粉単独による PCE 転換

実験結果を図 13 ~ 図 16 に示す。

図に示すように、土壌なしの系では鉄粉 2, 4g/L (土壌基準: 4, 8g/kg) 系どちらも 4mg/L (8mg/kg) 前後の PCE が残存し、3mg as PCE/L (6mg as PCE/kg) 前後の ETY・ETA が生成した。また土壌ありの系では中性土壌系(鉄粉添加量 4g/kg)では PCE が 6mg/kg 残存し、ETY・ETA に 6mg as PCE/kg 転換し、酸性土壌系(鉄粉添加量 8g/kg)では DCE が 4mg as PCE/kg 残存し、ETY・ETA に 10mg as PCE/kg 転換した。土壌なしの系で鉄粉添加量の差による PCE 転換量、ETY・ETA の生成量の差が観られなかったことから、酸性土壌中においては土着菌による働きがあることが示された。また鉄粉単独による若干の ETY・ETA の生成は有り得るものの、完全な無害化は行われなかったことが確認できた。

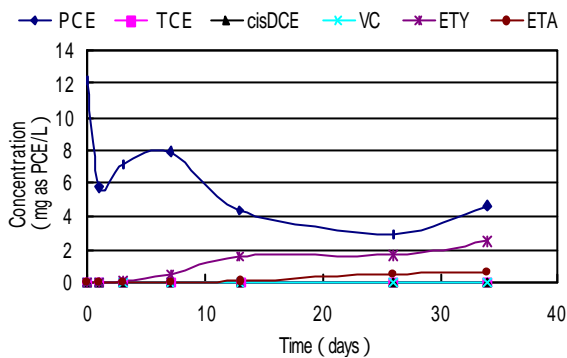


図 13 培地、鉄粉2g/LのPCE転換

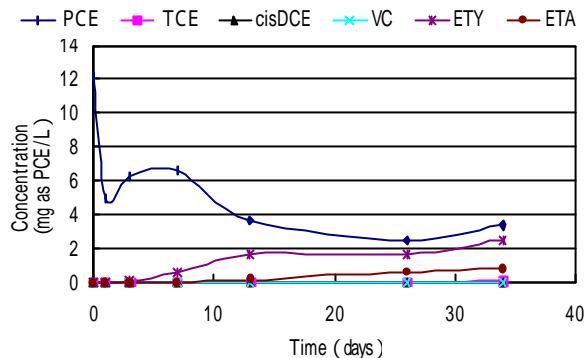


図 14 培地、鉄粉4g/LのPCE転換

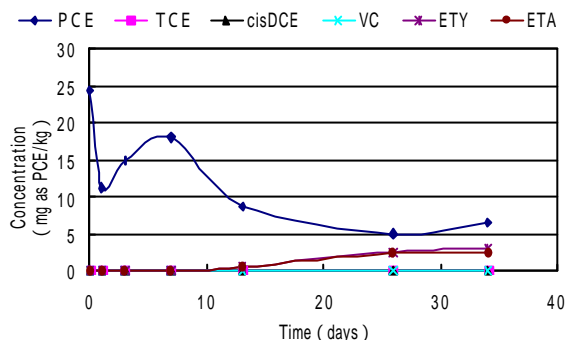


図 15 中性土、培地、鉄粉 4 g/kgのPCE転換

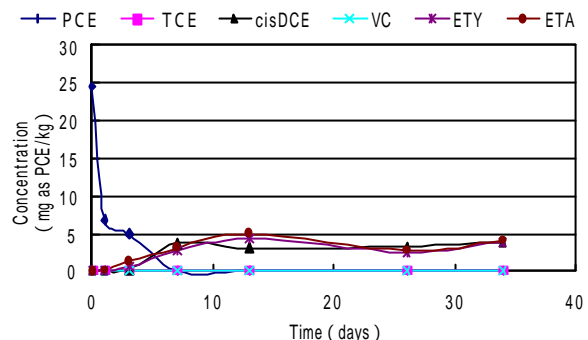


図 16 酸性土、培地、鉄粉 8 g/kgのPCE転換

## 6. まとめ

PCE 汚染土壌のバイオレメディエーションの利用による浄化のための基礎として、鉄粉から発生する水素を嫌気性集積培養系のエレクトロドナーとして利用するための検討を行った次のような知見が得られた。

- (1) 鉄粉と嫌気性集積培養菌を併用することでEtOHをエレクトロドナーとした場合には困難であった酸性土壌も浄化可能である。
- (2) 少量の鉄粉と嫌気性集積培養菌を併用することで中性土壌も浄化可能である。
- (3) pH調整剤としての効果およびエレクトロドナーとしての効果を共に考慮すると、最適な鉄粉量は中性土壌では4g/kg(土壌に対して0.4%、化学量論値の120倍)、酸性土壌では8g/kg(土壌に対して0.8%、化学量論値の240倍)以上であった。
- (4) 鉄粉単独によるPCEからETY・ETAへの転換は行われるが、中間生成物が残存するため完全な無害化は行われない。
- (5) 高濃度PCE汚染土壌に対しても鉄粉と嫌気性集積培養菌を併用し浄化可能である。

本研究の結果より、鉄粉と嫌気性集積培養菌を併用することで中性土壌・酸性土壌のどちらのPCE汚染土壌に対しても適用可能であることが確認できた。

日本の土壌は酸性土壌が一般的であり、これから多くの汚染サイトが発見された場合、酸性土壌である可能性も大きい。したがって本浄化法はかなり広い適用範囲を持つと考えられる。