

鉄粉と嫌気性集積培養菌を併用した塩化エチレン類汚染土壌浄化の効率化

廃棄物・有害物管理工学研究室 原 浩之

指導教官 小松 俊哉、藤田 昌一、姫野 修司

1 はじめに

近年、PCE(テトラクロロエチレン)、TCE(トリクロロエチレン)などの塩化エチレン類による土壌・地下水汚染が各地から報告されており、難分解性や催奇形性、発がん性といった問題点が指摘されている。このような問題点に対し、土壌汚染対策法が制定されるなど土壌浄化の必要性が高まっている。嫌気性集積培養菌を用いた有機塩素化合物汚染土壌のバイオレメディエーションは、他の浄化方法と比較して環境負荷が低くコストがかからないなどの点から期待されている。嫌気性集積培養菌はPCE等の塩化エチレン類を無害なエチレン(ETY)・エタン(ETA)に転換する(図1)際にエレクトロドナー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¹⁾。しかし嫌気性集積培養菌の至適活性pHは中性付近(6.8~8.0付近)であるため、有機物(エタノール)を用いた場合、pHの低い供試土壌には適用困難であるなどの問題点があった。

そこで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²⁾($Fe + 2H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 2OH^- + H_2$)によりエレクトロドナーとなる水素が発生することに着目し、水酸化物イオンの生成によってpHもある程度調整可能となる可能性も見出された³⁾。さらに鉄粉の化学的脱塩素作用による浄化の進行や、鉄粉添加量が少量(~1%)で済むといった利点も考えられる。このように鉄粉と嫌気性集積培養菌を併用することで鉄粉添加量の削減、pHの適正化など、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。

そこで本研究では塩化エチレン類汚染土壌浄化実験においてエチレン・エタンにまで転換する過程や鉄粉と嫌気性集積培養菌を併用した浄化法に影響を及ぼす因子⁴⁾について検討することを目的とした。

なお集積培養菌と鉄粉を併用させた系を併用系、菌体を使用しない鉄粉単独の系を単独系とする。

- ・鉄粉からの水素発生とpH変動に関する検討
- ・温度の影響
- ・菌体添加量の影響
- ・高濃度汚染に関する検討
- ・鉄粉の性状(粒径)に関する検討

- ・土壌の種類に関する検討
- ・併用系の長期的な浄化効果の検討



図1 嫌気性微生物分解

2 従来までの知見³⁾

- ・表1に示した実験条件により併用系を用いた場合、PCE24mg/kgであれば約30dayで転換完了である。
- ・エレクトロドナーとしての鉄粉必要量は4g/kgである。
- ・汚染物質をPCEとした場合、併用系では転換が進行するものの単独系では若干のETY・ETAのみである。
- ・土壌を用いない水系に比べ、土壌添加系で水素発生量が多い。

表1 基本的な実験条件

液量(ml)	40
土壌量(g)	20
菌体量(mg VSS/kg)	100
鉄粉添加量(g/kg)	砂質土 4
	粘性土 8
温度(°C)	25
汚染(PCE)濃度	24

3 実験試料

3.1 集積培養菌

本研究の各実験における植種源は、1年以上半連続培養(25°Cで培養液500mlの20%をFill & draw)時に引き抜いた菌体を用いた。集積培養系のSS・VSSはそれぞれ131、50mg/lで、PCE(20mg/l)を7日間でエチレン・エタンにのみ転換する能力(エレクトロドナー:エタノール100mgCOD/l)を持っている。この集積培養菌の起源は下水処理場の消化汚泥である。

3.2 鉄粉

実験に使用した鉄剤は土壌浄化用に開発された粉体状還元鉄粉(比表面積0.5m²/g)、スラリー状鉄粉(鉄微粒子を含有する水系懸濁液からなる土壌浄化剤、高アルカリ(pH12)水分散系⁵⁾)を用いた。

3.3 土壌

供試土壌には表2に示した6種類の土壌を用いた。

表2 供試土壌の諸性質

土壌種	pH	含水率(%)	強熱減量(%)
砂質土	7.2	9.7	1.7
赤色土	6.9	16.5	9.6
砂質土	6.5	10.2	1.0
粘性土	5.3	34.3	9.1
赤色土	5.1	19.4	6.3
黒ボク土	4.9	31.8	14.2

4 実験方法

実験は、68 ml バイアルに集積培養菌混合液、土壌、鉄粉、PCE 又は TCE を所定量投与し嫌気状態とした上で静置後、FID・TCD 等を用いて測定を行った(図2)。液層は集積培養菌混合液40mlを遠心分離して得た5mlと無機培地35mlを併せて40mlとして使用し、土壌20gに対し固液比2とした。各諸因子の検討は、知見より得られている基本的な条件(表1)に基づいて行ったので、結果には検討項目に関する条件のみを記す。また結果はPCE又はTCEからETY・ETAへの転換状況、もしくはETY・ETAへの転換量を回収量基準の比で転換率として示した。測定項目は分解実験でCAH、ETY、ETA、CH₄、H₂、ガス量、pHの7項目、水素発生に関する検討についてはH₂、pHの2項目とした。

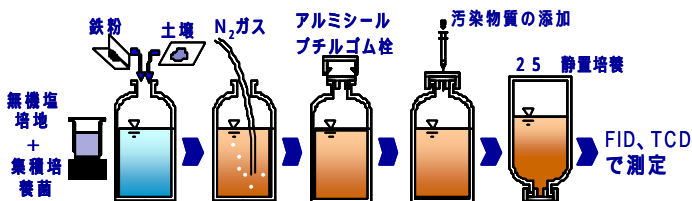


図2 実験手順

5 諸因子に関する検討

鉄粉と嫌気性集積培養菌を併用した塩化エチレン類汚染土壌の浄化実験を通し、影響諸因子に関する検討を行った。実験に使用した鉄剤は粉体状鉄粉である。

5.1 温度の影響

知見で得られた条件に対し、温度条件が及ぼす影響を検討した。実験はPCE濃度を24mg/kgとし温度15・25とした。供試土壌には砂質土壌、粘性土壌を用いた。

[実験結果]図3に結果を示す。

併用系の場合、25の系では早期からPCEが転換し実験開始後21dayにはほぼETY、ETAに転換しその量は併せて11mg asPCE/kgであったのに対し、15の系では多少分解速度は遅くなるものの実験開始後21日目にはPCEはほぼ転換し、併せて約8~9mg

asPCE/kgのETY、ETAが確認されたが、DCE、VCの残存も確認された。対照系では30dayまでPCEが4~6mg/kg残存し、併用系ほど中間性生物が見受けられなかった。また粘性土使用系においても同様な傾向は見られたことから低温条件によって転換効率、転換量は低下するものの、浄化自体は可能である結果が得られた。この結果は低温条件下で鉄粉の脱塩素速度、水素発生速度が小さくなることや⁶⁾、集積培養菌による水素利用速度などが低下したためと考えられる。

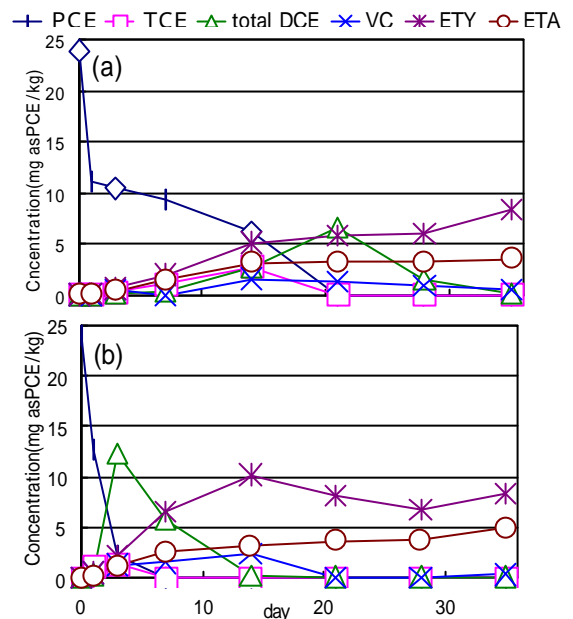


図3 (a)15 での転換状況(砂質土) (b)25 での転換状況(砂質土)

5.2 菌体量の影響

条件にある菌体量100mgVSS/kgは鉄粉添加量(4、8g/kg)、土壌(20g)に対しそれぞれ~2.5%、0.01%と僅かだが実際はなるべく少量が望ましい。そこで菌体量による影響を検討した。実験は液層の菌体量を0(鉄粉単独系)、50、100、200mgVSS/kgとなるよう調整した。供試土壌には砂質土壌を用いた。

[実験結果]図4に結果を示す。

通常使用している菌体量100mgVSS/kgの系は14dayにETY・ETAへ約21mg asPCE/kg転換し、50mgVSS/kgの系では28dayにETY・ETAへ約20mg asPCE/kg、菌体量200mgVSS/kgの系においては7日目の時点でETY・ETAへ20mg asPCE/kg転換し、14日目にはほぼ完全に転換した。中間生成物も菌体量が大きくなるほど早期に転換することが確認された。

結果的に菌体量200mgVSS/kgの系が最も転換効率が高かった。逆にこれまでの半分の菌体量

50mgVSS/kg でも浄化可能であったことから使用する菌体量としては更に削減可能であると考えられる。

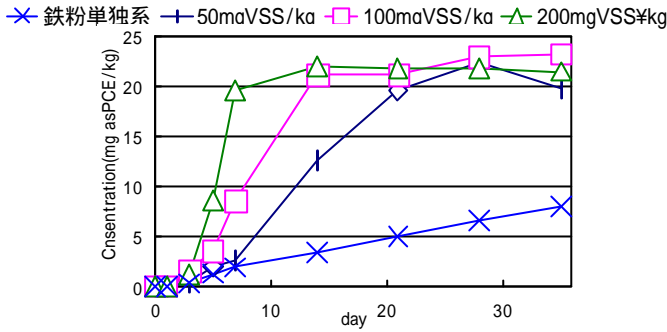


図4 各菌体量別のETY・ETA転換の様子

5.3 高濃度汚染に関する検討

実際の土壌・地下水の汚染濃度において100mg/kg以上の汚染濃度が多数報告されている⁷⁾ため、併用系の浄化効果を検討すべく実験を行った。

実験は供試土壌に砂質土を用い、汚染物質にTCE(水飽和溶解度 1100mg/l(20))を使用した。汚染濃度は鉄粉添加量を4g/kgに対し24、48、96mg/kg、鉄粉添加量8g/kgに対し48、96mg/kgとした。また対照系に鉄粉単独系(鉄粉添加量4g/kg、TCE濃度24mg/kg)を設定した。

[実験結果]図5~7に結果を示す。

鉄粉添加量4g/kgとした場合、TCE濃度24mg/kg、48mg/kgの系は30dayにはほぼETY・ETAに転換したのに対し、96mg/kgの系では30dayの時点で16mg as TCE/kgのDCEが蓄積しており、転換完了には実験開始から約50dayを要する結果となった。これに対し鉄粉添加量8g/kgとした系では、30dayにはほぼETY・ETAに転換し、鉄粉添加量4g/kgの場合と比較して速やかに転換が進行した。また鉄粉単独系を上回る併用系の効果も確認された。以上より鉄粉添加量を増加させることによりさらに速やかに転換が進行することが確認され、高濃度汚染土壌にも本法が適用できる可能性が示された。

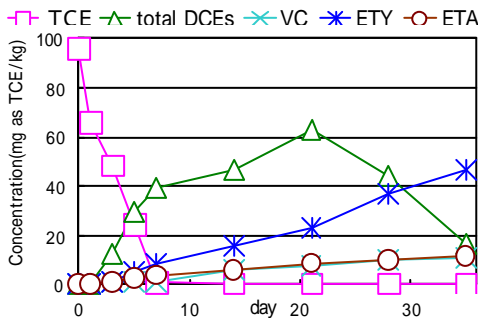


図5 併用系
鉄粉添加量4g/kg TCE濃度96mg/kg

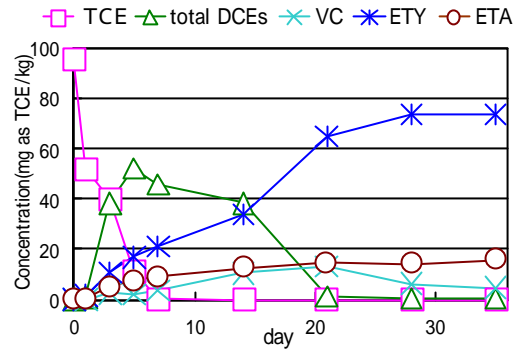


図6 併用系 鉄粉添加量8g/kg TCE濃度96mg/kg

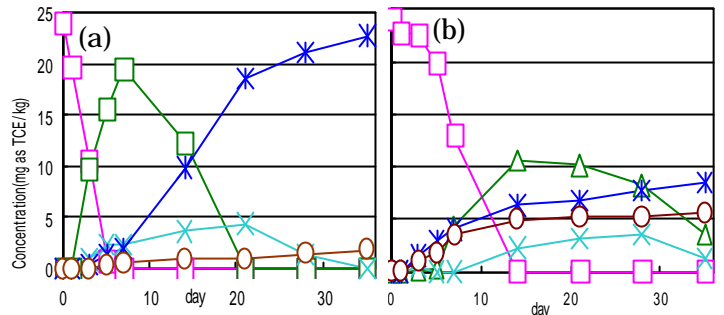


図7 (a)併用系 鉄粉添加量4g/kg TCE濃度24mg/kg
(b)単独系 鉄粉添加量4g/kg TCE濃度24mg/kg

5.4 鉄粉の性状(粒径)に関する検討

同鉄粉添加量でも粒径が小さいほど水素発生量が大きくなる結果は事前の基礎実験にて得られており、鉄粉粒径の調整によって鉄粉添加量を削減できる可能性があることから粒径による影響を検討した。

実験は汚染濃度を24mg/kg(PCE、TCE)とし、鉄粉添加量4g/kgとした。鉄剤には粉体状鉄粉の粒径を-45μm、45~75μm、75~106μmに調製し、供試土壌には砂質土壌を用いた。また鉄粉単独系(鉄粉添加量4g/kg、鉄粉粒径-45μm)を設定した。

[実験結果]図8に結果を示す。

粒径の小さい方から順に30dayでETYへ約19、20、20mg asPCE/kg程度転換しており、ETAの発生と併せると転換完了が確認された。また中間体についてもほぼ粒径によらず同様な転換状況であった。ETY・ETA発生の結果と併せると今回の鉄粉の粒径を変化させた条件において、鉄粉粒径が及ぼす影響による顕著な差は生じないことが確認された。これは水系での事前検討の結果より、鉄粉粒径が小さいほど水素発生量が若干上昇するものの、転換効率を上昇させるまでの量でなかったことが考えられる。今回の結果やこれまでの知見、5.3の結果などから、塩化エチレン類の転換効率を上昇させるには鉄粉粒系を調整させる場合に比べ、単純に鉄粉添加量を増すことによって可能であることが示された。汚染物質をTCEとした場合、PCEと比べて転換経路が短いために早期(21day以降)での転換完了が確認されたが、同様

に粒径による転換効率に差は見られなかった。

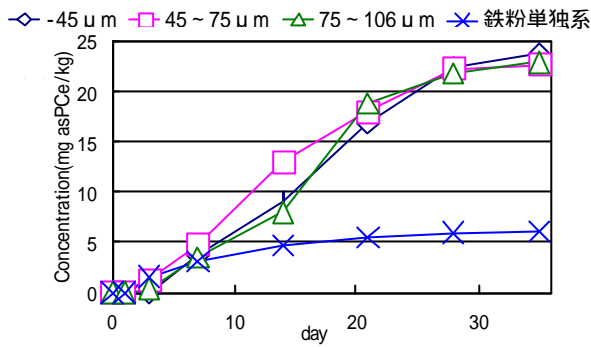


図8 鉄粉粒径別の ETY・ETA 転換量

5.5 土壌の種類に関する検討

知見より得られた条件を元に、鉄粉添加量の目安や各種土壌への適用などを検討すべく供試土壌の種類を増やして行った。

実験は PCE 濃度を 24mg/kg、供試土壌には 3.3 に示した 6 種類の土壌を使用した。なお知見より、砂質土、砂質土、赤色土には鉄粉添加量 4g/kg、粘性土、赤色土、黒ボク土には鉄粉添加量 8g/kg とし全て併用系で行った。

[実験結果]図 9、10 に結果を示す。

土壌の pH によって鉄粉添加量を選択した結果、土壌の性質によって効率的な転換の進行に差が生じることが確認された。水素発生量は土壌によって異なることが事前の水素発生に関する基礎検討によって得られているが、転換に必要な水素量が発生していれば、その転換効率は集積培養菌の活性に依存する。また回収量を基準とした各土壌系の ETY・ETA 転換率と pH の結果とを比較すると pH 値が約 7.5~8.0 付近にある土壌系ほど転換率が高くなることが確認された。このことより土壌によらず、実験時の pH が集積培養菌の至適活性範囲(6.8~8.0)に保持されれば、併用系を用いた浄化の効率化を図れる可能性が示された。

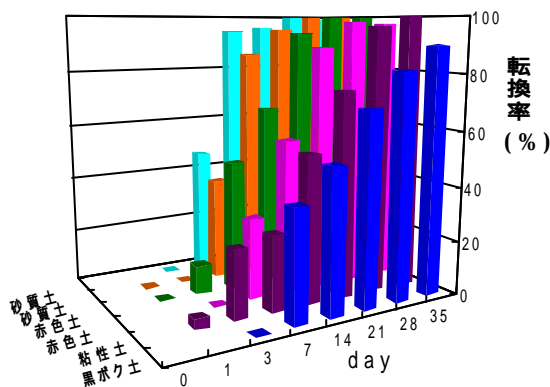


図9 土壌別の転換率

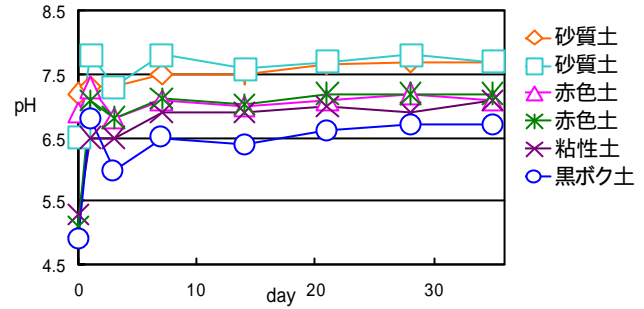


図10 土壌別の pH 変動

5.6 併用系の長期的な浄化効果の検討

併用系を用いた浄化過程が長期に渡る場合、集積培養菌の生物活性低下や鉄粉表面の腐食が進行すると共に不動態膜が形成され、エレクトロドナーとなる水素の発生が見込めなくなるなどの問題点が生じる。そのため長期的な視点から併用系の効果の持続性及び、浄化効果の回復などについて検討した。

実験は PCE 濃度：24mg/kg、供試土壌：砂質土、鉄粉添加量 4g/kg とし全て併用系とした。なお長期的な汚染として PCE24mg/kg を転換完了の時点で再添加した。また浄化効果の回復剤として鉄粉(4g/kg)、または比較のためのエタノール(100mgCOD/kg)の再添加を異なる系に添加した。

[実験結果]図 11、12 に結果を示す。

結果的に PCE の再添加は 21、42day の計 2 回行い、初期添加を含め合計 72mg/kg の PCE を添加した。また 28day に条件にある鉄粉量(4g/kg)を、42day にエタノール(100mgCOD/kg)をそれぞれ異なる系に添加した。回復剤をしない系では 40day 以降は PCE の転換が非常に遅く、70day にて約 8mg/kg の残存が確認された。また ETY への転換も進行が見られなかったことから、微生物活性の維持が可能であったのは 40day 程度であった。対照的に回復剤を添加した系は、40day 以降も転換が進行した。3 系の結果より集積培養菌の生物活性は若干低下するものの、転換が進行しない理由として鉄粉からの水素供給不足が考えられる。つまり、鉄粉を再添加することによって浄化効果の回復する可能性がある。

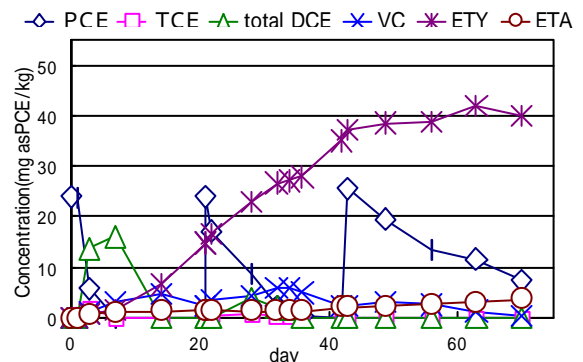


図11 回復剤無添加

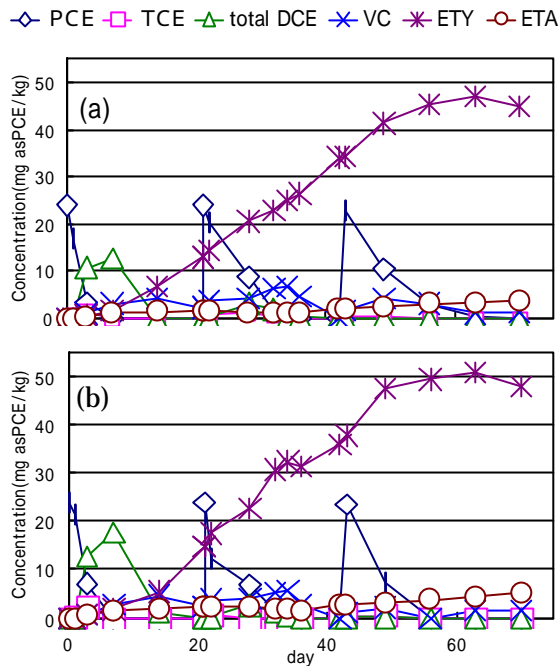


図 12 (a)エタノール再添加系 (b)鉄粉再添加系

6 転換の効率化へ向けた検討

5.5 の結果より土壌の種類によらず鉄粉添加による pH の範囲を集積培養菌の至適活性範囲に保持することで転換率、転換量の上昇が予想される結果となった。そこで6 では実験 pH に着目し、転換の効率化へ向けた検討を行った。

6.1 粉体状鉄粉を用いた検討

鉄粉の使用による pH の上昇に着目し、5.5 の検討にて最も転換率の劣っていた黒ボク土を供試土壌として用い、鉄粉添加量を増やし pH を集積培養菌の至適活性範囲に保持することで転換率、転換量の向上が可能かを検討すべく、検討を行った。

実験は PCE 濃度を 24mg/kg、供試土壌を黒ボク土とした。鉄粉添加量を 8, 16g/kg とし、それぞれ併用系、対照系を設けた。

[実験結果] 図 13 に結果を示す。

結果より併用系における鉄粉添加量 8, 16g/kg の系を比較(35day)すると、回収量基準の転換率でそれぞれ 90%、96%、ETY・ETA への転換量で約 14, 18mg asPCE/kg となり、その差は 7~14day 以降に見られた。また pH も 16g/kg の系で全体的に上昇(6.8~7.5)が確認され、鉄粉添加量を増やすことで転換率、転換量が上昇した。またこれまでの結果と同様に鉄粉単独系を上回る併用系の効果が確認された。しかし効率的な転換が可能であった鉄粉添加量 16g/kg は一般に鉄粉単独による浄化に使用される量(土壌に対し 1~10%)と比較すると量的に効率的でない。

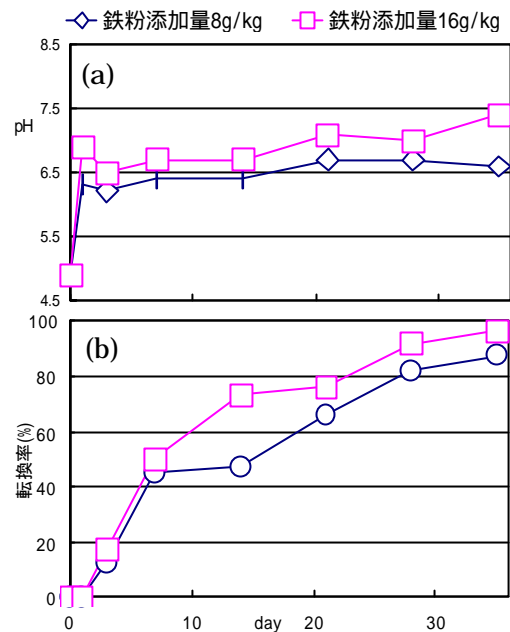


図 13 (a)鉄粉添加量別の pH 変動 (b)添加量別の転換率

6.2 スラリー状鉄粉を用いた検討

6.1 より黒ボク土や粘性土といった酸性を示す土壌に対しては、粉体状鉄粉を併用系に用いた場合、効果的な転換を行うための鉄粉添加量を増やさざるを得ない。そこで研究の方向性を広げるべく「スラリー状鉄粉」に着目した⁸⁾。これは鉄微粒子を含有する水系懸濁液からなる土壌浄化剤で、高アルカリ(pH12)、水分散系であるといった特徴を持つ。この特徴より、これまで用いた粉体状の還元鉄粉に比べ、粘性土や黒ボク土といった酸性を示す土壌に対し、集積培養菌の至適範囲での pH 保持が容易であると予想される。そこでスラリー状鉄粉と集積培養菌を併用させて転換の効率化へ向けた検討を行った。

実験は供試土壌に砂質土、粘性土、黒ボク土を用い、PCE 濃度 24mg/kg とした。基本的な条件は表に示したとおりである。またスラリー状鉄粉単独による汚染土壌の浄化は通常、鉄粉添加量 10g/kg 程度で行われる。そのためいずれの条件も 10g/kg(1%)以下となるよう鉄粉添加量を設定した(砂質土：鉄粉量 1, 2, 4g/kg、粘性土：2, 4, 8g/kg、黒ボク土：4, 8g/kg)。使用したスラリー状鉄粉は鉄粉濃度が 25%(25g/L)であったため、希釈して設定濃度となるよう調整した。

[実験結果] 図 14~16 に結果を示す。

供試土壌に砂質土を使用した系、また粘性土(鉄粉量 4g/kg)、黒ボク土(8g/kg)の系においては、実験時の pH が集積培養菌の至適活性範囲を上回り(pH9~)スラリー状鉄粉のみによる ETY・ETA への転換が確認された。これに対し粘性土、黒ボク土使

用系のそれぞれ鉄粉添加量 2g/kg、4g/kg で pH は 7.5 付近を示し、全系において最も効率的に浄化が進行すると共に併用系の効果が確認された。

粉体状鉄粉を使用した浄化実験より、効率的な転換に必要な鉄粉量は粘性土、黒ボク土のそれぞれに対し 8g/kg、16g/kg であることから結果的に 1/4 の鉄粉添加量で ETY・ETA までの転換が可能であった。

また水素発生量に関しても粉体状鉄粉を使用した場合と比較して顕著な差は見受けられなかった。

粉体状鉄粉を使用した実験結果結果(5.5 土壌の種類に関する検討より 砂質土・、赤色土・)、またスラリー状鉄粉を使用した実験結果(粘性土:2g/kg、黒ボク土:4g/kg)について、実験期間内に同様な pH 変動(pH7.3、pH7.6)を示す土壌について転換率を比較した。結果を図 15、16 に示す。結果より転換完了までの期間、転換量などの点で同様な傾向を示したことから pH 値が集積培養菌の至適範囲を示すことで効率的な転換の進行が可能であった。

またエレクトロドナーの供給源として必要な鉄粉添加量(2~4g/kg)を基準とした場合、砂質土のような pH が比較的中性域にある土壌には粉体状鉄粉で、黒ボク土のような酸性域を示す土壌にはスラリー状鉄粉が有効であることがわかった。

◇ 砂質土 1g/kg □ 粘性土 2g/kg ▲ 黒ボク土 4g/kg

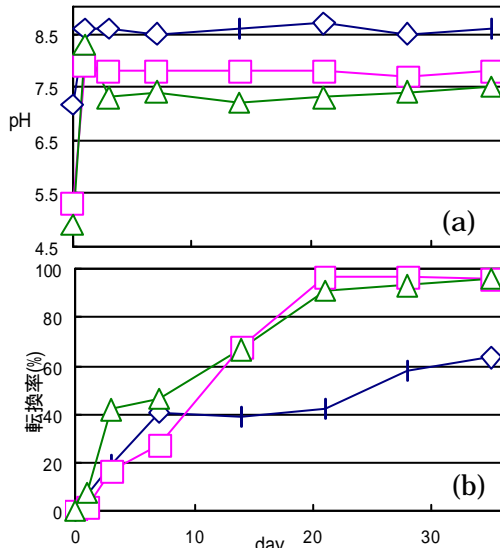


図 14 (a)各土壌系の pH 変動 (b)各土壌系の転換率

◇ 黒ボク土 4g/kg □ 赤色土 4g/kg ▲ 赤色土 8g/kg

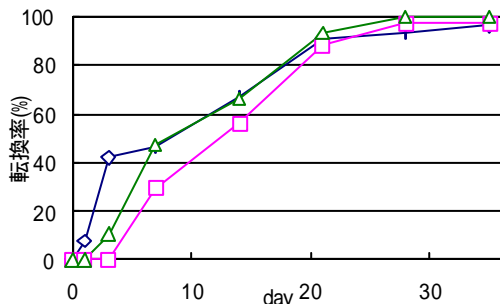


図 15 pH7.3 付近での転換率

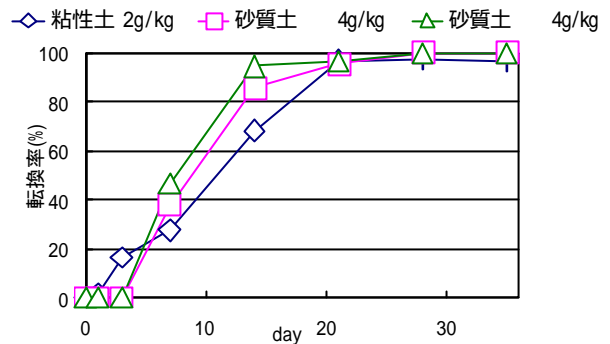


図 16 pH7.6 付近での転換率

7 結論

1. 今回の各種実験において、単独系を上回る併用系の効果、特に TCE に比べ PCE に対して効果的で、鉄粉単独系を上回る併用系の効果が確認された。
2. 低温度条件によって集積培養菌の転換速度、転換率が低下したが、ETY・ETA への転換は進行した。
4. 菌体量を 200mgVSS/kg とした場合、中間生成物の消失や ETY・ETA への転換が早期に見られた。また 1/2 の 50mgVSS/kg でも転換は進行した。
5. 高濃度汚染に対し鉄粉添加量を増やすことで速やかに ETY・ETA へ転換した。
6. 鉄粉粒径の影響による顕著な転換効率の差は確認されなかった。
7. 併用系の長期的な効果を考えた場合、鉄粉を再添加することによって浄化効果が回復する可能性がある。
8. 各種土壌に対し本法は有効であり、土壌の性質によらず pH が集積培養菌の至適活性範囲に近づくことで効率的に転換が進行することが確認された。
9. エレクトロドナーの供給源として必要な鉄粉添加量(2~4g/kg)を基準とした場合、砂質土のような pH が比較的中性域にある土壌には粉体状鉄粉が、黒ボク土のような酸性域を示す土壌にはスラリー状鉄粉が有効であった。

参考文献

- 1) 小松、土肥、桃井：水環境学会誌、23、232-237 (2000)
- 2) Matheson and Tratnyek：Environ. Sci. Technol. 28, 2045-2053 (1994)
- 3) 佐野、小松、桃井：長岡技術科学大学修士論文、130-132 (2001)
- 4) 菊地良一：有機塩素化合物で汚染された地下水の修復技術、用水と廃水、Vol.36 No8(1994)
- 5) 前田、今井他：コロイド状鉄による有機塩素系溶媒の処理、地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集(2000)
- 6) 三ツ谷、伊藤他：水環境学会講演集、293(1998)
- 7) 岩田、喜田他：土の環境圏、1122(1997)
- 8) 新日本製鐵株式会社 環境水ソリューション事業部資料(2002)