

# 石油系炭化水素およびテトラクロロエチレン汚染地下水の 生物処理における物質収支

Biological Treatment with Mass Balance Analysis for Two Types of Groundwaters  
Contaminated by Petroleum Hydrocarbons and Tetrachloroethylene

木 暮 敬 二 (こぐれ けいじ)

防衛大学校教授 土木工学教室

倉 石 淳 一 (くらいし じゅんいち)

(株)西原環境衛生研究所特定事業推進部 Hat チームリーダー

土 屋 之 也 (つちや ゆきなり)

(株)西原環境衛生研究所特定事業推進部 Hat チーム主任

## 1. はじめに

各種有害物質による地盤や地下水あるいは地表水の汚染が顕在化している。本報告は、ジェット燃料等の構成成分である石油系炭化水素および有機塩素系化合物の一つであるテトラクロロエチレン (PCE) をとり上げ、これら有害物質と水道水を混合した模擬汚染地下水の生物処理による無害化と物質の収支等について考案する。

地下水への石油系炭化水素の溶解は、接触時間、水質、環境因子等に影響されるが、水への溶解度の高いベンゼンやトルエン等は発がん性の高い物質として知られている。

PCEは現在、「廃棄物の処理および清掃に関する法律」で特別管理産業廃棄物に指定されているものの、法的規制が生じる以前の廃棄などによって、地盤中あるいは地下水中に管理されることなく存在していることがある。PCEは動物実験の結果からトリクロロエチレン (TCE) 等とともに発がん性物質とされており、それに起因する人の健康への悪影響が工業先進国において広く認識されている。PCEは揮発性があり、水に溶解しにくい、土粒子にも吸着しにくい。そのため汚染経路は地下水を媒体とする場合が多い。

一方、汚染地下水や汚染土の浄化処理対策についても、内外で多くの手法が開発されている<sup>1),2)</sup>。水を媒体とした浄化方法の一つとして、(汚染地下水の揚水) → (浄化処理) → (処理水の地中への還元) という、いわゆる Pump & Treat 法というシステムあるいはこれと他の手法を組合せたシステムがよく用いられる<sup>3),4)</sup>。従来このようなシステムでは、曝気拡散や活性炭吸着等を用いる方法が広く適用されている。しかし、これら物理化学的手法は汚染物質を地中から排除するのが主目的であり、最終的な無害化までは行われない。この様な観点から揮発性の汚染物質の曝気拡散技術や活性炭への吸着濃縮技術は、浄化処理システムの一つのプロセスであり、独立した浄化処理対策技術とはいえない。

それに対して、生物処理では汚染物質を炭酸ガス、水、無機イオンにまで分解できる可能性があり、実用化が期

待されるとともに将来性の高い手法といえよう。微生物の分解作用を実際に適用するにあたっては、システム全体の構築や各種の浄化処理法を組み合わせた複合的システムの構築がもちろん重要であるが、一方で、微生物による汚染物質の分解生成物などの物質の収支を明らかにしておく必要がある。

本報告においては、石油系炭化水素を主成分とするジェット燃料 (JP-4) と水道水、および、テトラクロロエチレン (PCE) と水道水、を混合した2種類の模擬汚染地下水 (以降、汚染水と記す) を対象として、回分式リアクターを用いた微生物の分解作用に関する無害化実験の結果を示し、その間の物質の収支について考察する。

## 2. ジェット燃料 (JP-4) 汚染水の浄化実験

### 2.1 実験装置

JP-4 汚染水の浄化実験には好気性リアクターを用いた。本装置は、汚染水投入ポンプ、実容積4.5 lの回分式リアクター、処理水排出ポンプ、サンプリング用ノズル等から構成されている。回分式リアクターは、一つの槽で時間的に異なる処理プロセスを順次行う方式であり、一つの完結したサイクルの単位操作が一つの槽で行われる。今回の処理プロセスは、汚染水の投入、反応、排出から成っている。

### 2.2 汚染水と微生物源の調整

JP-4 汚染水は、18 lの水道水に20 mlのJP-4と2 mlの窒素・燐の混合液を加え、3日間以上密封した容器内で十分に攪拌し、静置した後の液相部とした。この汚染水に溶存する石油系炭化水素の約70%は、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼンおよびキシレン (総称してBETX<sub>S</sub>) であり、ベンゼンが全有機物質の20%以上を占めている。このJP-4 汚染水の全石油系炭化水素 (以降、TPHと記す) の濃度は30~42 mg/lである。

微生物源としては、ガソリンおよびディーゼル燃料で汚染された地盤、下水処理場の汚泥およびガソリン汚染の浄化に対して有効性が確かめられている微生物源 (Formulation L-104) の4種を選定し、これらに一定量の栄養塩とJP-4を加えて培養し、酸素消費速度の大

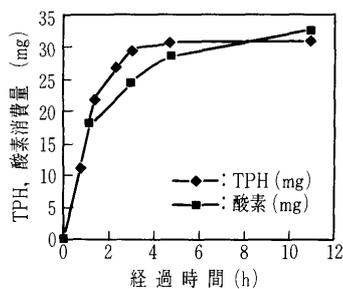


図-1 全石油系炭化水素 (TPH) と酸素の消費量

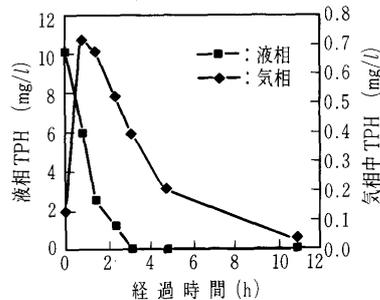


図-2 全石油系炭化水素 (TPH) の時間的变化

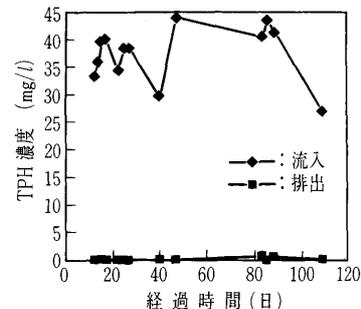


図-3 サイクルにおける全石油系炭化水素 (TPH) の除去

きい (活性度の高い) ものを用了。

### 2.3 実験方法

好気性リアクターの運転は平均水温 $20^{\circ}\text{C}$ の下で1日に2サイクルを基本とした。各サイクルにおける汚染水の投入量は $1\text{ l}$ であり、汚染物質の負荷は、TPH量で $30\sim 42\text{ mg}$ である。各サイクルにおいて、液相および気相中のTPHの濃度、溶存酸素の濃度、気相中の酸素ガス濃度等が測定された。

### 2.4 結果と考察

図-1に、運転時間11時間の1サイクルにおけるTPHおよび酸素消費量の変化を示した。両者の消費傾向はよく類似しており、微生物の分解作用によってTPHの消費が進行していることを物語っている。運転開始後ほぼ5時間で、投入された汚染物質としてのTPHの約99%以上が分解され、最終的な酸素消費量は $1.17\text{ mg O}_2/\text{mg TPH}$ となる。図-2は液相中およびリアクター上部空間内の気相中のTPHの時間変化を示したものである。液相中のTPHは運転開始とともに急速に減少し、サイクル終了時には完全に分解が終っている。気相中のTPHの減少は液相の場合ほど急速ではないが、絶対量は小さいことがわかる。データとして示されていないが、気相中のBTEXおよびプロピルベンゼンは徐々に減少するが、n-ヘキサン等はほとんど変化しなかった。なお、図-1のTPHは液相および気相中のTPHの合計量である。1日2サイクルで110日間の連続運転を行った際の、任意の13サイクルを選び、各サイクルの開始時と終了時のTPH濃度の変化を示したのが図-3である。各サイクルで投入された汚染水のTPH濃度は $30\sim 42\text{ mg/l}$ であり、浄化処理後においては99%以上のTPHが除去されていることがわかる。

## 3. テトラクロロエチレン (PCE) 汚染水の浄化実験

PCEの生物分解については、嫌気性条件における結果のみが報告されている<sup>5),6)</sup>。しかし、嫌気性条件のみでは脱塩素は完全ではなく、分解性物質としてのトリクロロエチレン (TCE) や cis-1, 2-ジクロロエチレン (DCE) が残留する。これらの脱塩素を好気性条件下で行うことによって、PCEの完全無害化を目的とした実験を行った。PCEを無害化するプロセスの概要は図-4のようであり、このプロセスを嫌気性および好気性回

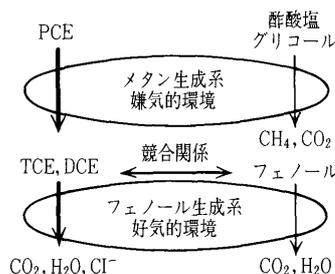


図-4 テトラクロロエチレンの無害化処理のプロセス

分式リアクターを直列に連結して実施した。

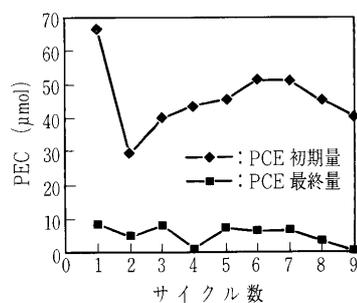
### 3.1 実験装置

嫌気性および好気性リアクターを連結した装置を用いた。嫌気性リアクター (AnSBR) は、培養基質の投入、処理水の排出ポンプ、回分式リアクター (容積 $1.3\text{ l}$ )、ガス回収トラップ等より構成されている。好気性リアクター (SBR) の構成は嫌気性のそれと同じであるが、リアクターの容積が $0.8\text{ l}$ である。SBRへの汚染水の投入はAnSBRの排出口を直結して行った。なお、実際の実験においては、AnSBRおよびSBRを単独運転して、浄化処理を確認する実験も実施した。

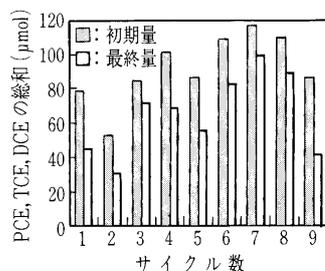
### 3.2 微生物源と汚染水の調整

AnSBRについては、下水処理施設の汚泥消化槽より採取した汚泥を微生物源とした。この汚泥を実験用リアクターにおいて、グルコース、酢酸および窒素・リンを主成分とした培養基質によって培養した。一方、SBRに用いた汚泥は、農村集落の排水処理施設の曝気槽より採取したものである。この汚泥を振とうフラスコにおいて、フェノール、窒素、リンを主成分とする培養基質によって約1か月培養したものを用了。

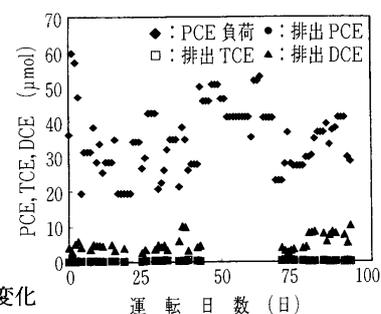
AnSBRにおけるPCE汚染水の調整は、先に述べた微生物培養液をリアクターに投入し、その後PCEを注入して行った。運転当初のPCEの注入は、PCEとメタノールの混合液をマイクロシリンジを用いてPCE量が $36\text{ }\mu\text{mol}$  (約 $6\text{ mg}$ ) となるように注入した。運転5週以降はPCE水溶液と微生物培養液を混合した汚染水を作成し、これを1サイクルあたり $400\text{ ml}$  (PCE量約 $5\text{ mg}$ ) 投入した。装置の運転中におけるPCE負荷は、自動運転以前 (5週以前) で $25.7\text{ }\mu\text{mol/日}$ 、自動運転以後は $30\text{ }\mu\text{mol/日}$ である。一方、SBRに投入される汚染水は、AnSBRで処理されたものを直結して用いており、汚染物質負荷の調整は行っていない。SBRに添加する



図—5 サイクルにおけるテトラクロロエチレン (PCE) の分解



図—6 塩化エチレン (PCE, TCE, DCE) 総和量の変化



図—7 投入量と排出量の比較

表—1 任意9サイクルの詳細結果 (単位は µmol)

サイクル	塩化エチレン量						Cl イオン量 (分析値)			塩化エチレン塩素含量			c/f×100 (塩素基準)
	初期			最終			初期 a	最終 b	増加量 c	初期 d	最終 e	減少量 f	
	PCE	TCE	DCE	PCE	TCE	DCE							
1	66.3	1.2	11.3	8.1	10.6	26.8	761	811	51	292	118	174	29.3
2	29.3	6.4	17.5	4.8	9.0	16.8	761	887	127	171	80	91	139.6
3	39.9	3.0	42.2	7.7	11.1	53.2	831	887	56	253	171	82	68.3
4	43.5	6.7	51.5	1.3	3.4	64.1	859	963	104	297	144	154	67.5
5	45.5	2.1	39.1	7.2	8.4	40.6	831	938	107	266	135	131	81.7
6	51.2	5.3	52.8	6.4	10.8	65.6	873	938	65	327	189	138	47.1
7	51.1	6.8	59.5	6.5	10.9	82.3	859	938	79	344	223	120	65.8
8	45.3	6.8	58.1	3.3	7.5	78.8	893	963	70	318	193	124	56.5
9	40.7	4.6	41.7	0.6	1.5	39.3	893	938	45	260	86	174	25.9
平均値	45.9	4.8	41.5	5.1	8.1	51.9	840	918	78	281	149	132	64.6

培養基質としてのフェノールは、10 g/lの水溶液を作成し、各サイクル終了時の残存度合より添加量を調節して注入した。

### 3.3 実験方法

AnSBRの運転は1日1サイクルの回分式とし、水温36°C、滞留日数2.25日を基本とし、pHの制御は行わなかった。運転中の分析項目は、PCE, TCE, DECであり、ガスクロマトグラフによった。塩素イオン分析はチオシアン水銀(Ⅱ)吸光光度法(JIS K 0101)によった。一方、SBRの運転は1日1サイクルの回分式とし、滞留日数は2日を基本とした。水温とpHの制御は実施しなかった。また、酸素の供給は各サイクルの終了時に0 mg/lとならないように制御した。運転中の分析項目はAnSBRの場合と同じである。

### 3.4 結果と考察

#### (1) AnSBR 単独運転による結果

AnSBRを単独で200日158サイクルにわたって連続運転した場合の期間中のガス発生量の平均値は203 ml/サイクル、水温は31.6~37.8°C(平均35.5°C)、pHは7.4~8.3(平均7.8)であった。各サイクルでの平均PCE投入量は34.1 µmol/サイクルであり、158サイクル中に投入されたPCEは5.40 mmol(895 mg)である。これに対して排出されたPCEは0.138 mmol(22.9 mg)であり、分解率は97.5%となり、用いた微生物は嫌気性条件のもとで十分にPCEを分解する能力のあることがわかった。図—5は、塩素分析を行った9サイクルについて、各サイクル開始時と終了時のリアクター内のPCE量を示したものである。各サイクルでの投入PCEの平均値は45.9 µmolであり、PCEの平均分解率は88.9%である。

同じ9サイクルについて、塩化エチレン総和量(PCE, TCE, DCEの和:tCEs)の変化を図—6および表—1に示した。塩ビモノマー(VC)は検出限界以下であったことから、PCEは塩化エチレン類(CEs)とVC以外の物質に変換されたことになる。この未回収分は平均42.7%となる。また、塩素イオン増加量は平均して78 µmolであり(表—1)、この増加塩素イオンはCEsの脱塩素によるものと推定される。推算によれば、実測した塩素イオン増加量はCEsの減少によって生成すると考えられる塩素イオン量に対して平均64.6%である。したがって、未回収のCEs(1-[最終tCEs]/[初期tCEs]=0.427)のうち27.6%(64.6%×0.427)は完全に脱塩素されたものと考えられる。残り15.1%は結合塩素として分析対象物質以外の化合物として溶存するか、あるいはリアクター外へ失われたものと推定される。

#### (2) SBR 単独運転の結果

運転は75日間44サイクル連続して実施された。連続運転における各サイクルへの汚染物質の投入量および排出量の最大値、最小値、平均値、総量をまとめたのが表—2である。AnSBRからの排水として投入されたPCE, TCEおよびDCEの平均値は各々0.4, 1.0, 36.8 µmol/サイクルであり、44サイクル中に投入されたDCEは1.513 mmol(146.7 mg)となっている。これに対し排出されたDCEは31.1 µmol(3.03 mg)であり、分解率は98.0%である。通常のカテゴリに加えて塩素イオンを測定した11サイクルの運転結果を表—3にまとめた。表中の塩素収支は、(蓄積量+排出量)/(DEC分解量×2)を百分率で表したものである。表—3において、塩素収支はDCE分解量から推算される理論塩素イオン発

表-2 負荷と排出量

運転日数 44サイクル	投入量				排出量		
	Phenol mg TOC	PCE μmol	TCE μmol	DCE μmol	PCE μmol	TCE μmol	DCE μmol
平均	7.4	0.4	1	36.8	0	0	1
最大	11.5	1.2	2	73.1	0	0.4	6
最小	1.5	0	0	0	0	0	0
44サイクル 合計	324.8	17.8	42.5	1543.8	0	0.8	31.1

表-3 解析データ一覧

	蓄積量		排出量			投入量 DCE	分解量 DCE	塩素 収支
	DCE	Cl	DCE 流出	DCE 排出	Cl			
第1週	0.0232	0.7301	0.0166	0.002	0.718	0.528	0.4866	148.8
第2週	0.0109	-0.2434	0.0156	0.001	0.921	0.264	0.2361	143.5
期間全体	0.0241	0.5476	0.0322	0.003	1.646	0.792	0.7328	149.7
未投入期	-0.0080	-0.0608	0.0061	0.001	0.482	0	0.0013	

単位はすべて mmol

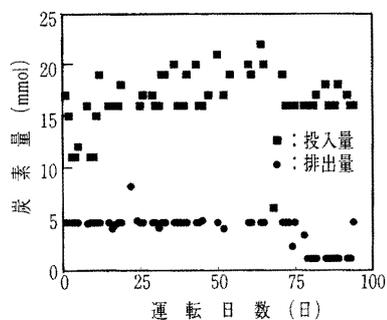


図-8 投入炭素量と排出炭素量の比較

量の40~50%増となっている。この出所不明の塩素イオンは、未投入期においても塩素イオンの発生が確認されていることから、通常の運転中に吸着などによってリアクター内に蓄積されていたDCEが再溶出・分解されたことによるものと推察される。このような余剰の塩素イオンの補正を行うと、塩素収支は71.2%以上となる。

### (3) AnSBR・SBRの連結運転結果

AnSBRでのガス発生量の平均値は222 ml/サイクル、水温は19.7~37.8°C(平均37.5°C)、pHは7.34~7.90(平均7.67)であった。SBRの水温は20.0~27.0°C、酸素消費量は1~5 mg/lである。また、AnSBRに添加された酢酸塩、グルコース、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>の平均値は各々10.1, 0.33, 1.23 mmol/サイクルであり、SBRへのフェノール注入量は平均で1.03 mmol/サイクルである。図-7にPCE投入量と排出されたPCE, TCE, DCEの結果を示した。PCEの平均除去率は99.2%となる。なお、排出したDCEは嫌気性ガスと好気性処理液に含まれるものの合計であるが、ガス中での放散が処理液中のそれを大幅に上回っている。PCEの無害化の指標として脱塩素率を用いることとし、脱塩素率を(1-系外へ排出された有機塩素量/系内へ投入された有機塩素量)の百分率で表すと、脱塩素率は90.0%となる。

最後に炭素収支について考える。AnSBRには培養基質として炭素が投入されるが、1サイクルあたりの炭素

投入量は平均22.11 mmolであり、排出炭素量は18.14 mmolであった。したがって炭素収支は82%であり、残り18%は微生物増殖分として装置内に蓄積したものと考えられる。図-8はSBRに投入された炭素量と排出された炭素量を比較したものである。1サイクル平均16.59 mmolの炭素が投入され、平均排出量は3.88 mmolであり、炭素収支は平均23.4%である。投入と排出の炭素量の差は汚泥増殖分と考えられるが、汚泥増加量を測定していないので定かではない。

## 4. まとめ

JP-4およびPCEをとり上げ、これらの生物処理による無害化について考察し、以下の結論が得られた。

(1) JP-4による模擬汚染地下水に溶存する石油系炭化水素の生物処理より、TPHの98~99%が生物学的に分解され、0.06~1.3%が処理水として排出された。処理水のTPH濃度は50 μg/l以下であり、地中に還元あるいは地表水として放流する条件を十分に満たしている。

(2) AnSBRによるPCEの生物処理実験より、投入されたPCE(5.26 mmol)が、158サイクルの連続運転によって、TCEやDCEなどに分解され、その分解率は97.5%であった。また、詳細調査を行った9サイクルにおいて、初期塩化エチレン類の約27.6%が脱塩素された。

(3) SBRによる44サイクルの処理実験において、投入されたPCE, TCEおよびDCEの分解率は各々100, 98.1および98.0%であった。また、塩素収支は71.2%以上になると推測される。

(4) AnSBRとSBRを直列に組合せたPCEの無害化実験より、平均35.1 μmol/サイクルのPCE負荷において、PCE除去率99.2%を得ることができた。また、結合塩素量を指標とすると、PCE無害化率は99.0%となった。AnSBRで増殖したと推定される微生物量は投入炭素量の17%以下と示唆され、また、SBRのそれは76.6%より低いものと推定される。

## 参考文献

- 1) 平田健正・今村 聡：講座、地盤環境汚染の現状とその対策、9.日本における汚染浄化対策技術の現状、土と基礎、Vol. 42, No. 12, pp. 63~70, 1994.
- 2) 高橋 忍・佐々木憲一：講座、地盤環境汚染の現状とその対策、10. 海外における汚染浄化対策技術の現状(1),(2), 土と基礎、Vol. 43, No. 1, pp. 49~57, Vol. 43, No. 2, pp. 49~54, 1995.
- 3) Thomas, J. M. and Word, G. H.: Ground water bioremediation, Geoenvironment 200, New Orleans, ASCE, Vol. 1, pp. 1456~1466, 1995.
- 4) Brubaker, G. R.: In situ bioremediation of aquifers, Geoenvironment 200, New Orleans, ASCE, Vol. 1, pp. 1437~1455, 1995.
- 5) Mohn, W. and Tiedje, J.: Microbial reductive dehalogenation, Microbial Reviews, 56, 3, 1992.
- 6) 倉石淳一・土屋之也・鷹取 信：生物リアクターを用いたテトラクロロエチレン汚染水の処理、環境衛生工学研究、Vol. 9, No. 3, pp. 239~242, 1995.

(原稿受理 1997.2.28)