

# VOCs 微生物分解に用いる有機資材の開発

## Development of the Organic Material for VOCs Bioremediation

黒川 幸彦 YUKIHIKO KUROKAWA

土木営業部 伊藤 哲郎 TETSURO ITO

土木営業部 河田 浩史 HIROSHI KAWATA

筆者らは VOCs 汚染土壌の修復技術であるバイオレメディエーションに用いるための、酵母抽出液などを成分とする有機資材（SMY 材）を開発した。市販品を含め数種類の材料を用いて VOCs 分解促進効果を比較評価する培養試験を行い、SMY 材が他の材料とほぼ同等の性能を有することを確認した。SMY 材は非常に安価で安全性の高い材料であり修復システムのコスト低減に寄与すると考えられる。

**キーワード：**VOCs, バイオレメディエーション, 有機資材, 培養試験

The organic material (SMY) which blended Yeast Extract and others for VOCs bioremediation have been developed. Cultivation tests with which resolution effect of VOCs is compared were conducted using several kinds of materials including marketing products, and it is demonstrated that SMY material showed almost the same performance as the other materials. SMY has advantages in cost and safety aspects comparing with other materials and is considered to contribute to the cost reduction for bioremediation system.

**Key Words:** VOCs, Bioremediation, Organic material, Cultivation test

### 1. はじめに

2010年4月に改正土壌汚染対策法が施行されるなど、土壌汚染対策に関わる情勢が変化してきており、掘削除去に代わるものとして低環境負荷で安価な浄化技術、たとえば原位置浄化技術が要請されてきている。こうした原位置浄化技術の代表的なものとしてバイオレメディエーションがある。バイオレメディエーションは、微生物、細菌類、植物などの生物が持っている化学物質の分解能力や蓄積能力などを利用して、有害物質で汚染された土壌や水環境を修復する技術である。

バイオレメディエーションにおいては分解菌などを活性化させることが重要であり、そのために用いる栄養塩など、さまざまな材料がこれまでに開発されている。しかし、工事費に占める材料費の割合が高く、筆者らはさらに安価で効果的な材料を求め静岡理科大学との共同研究を進めてきた。共同研究の結果、筆者らは酵母抽出液などを成分とする有機資材（SMY 材）を開発した。コストは従来品の 1/3 程度以下となる材料である。

本稿ではバイオレメディエーションに用いる添加材について、SMY 材と市販品を含めて比較培養試験を行

い、その分解促進効果を評価するとともに、SMY 材に補助材を加えて効果の向上を試みた結果について報告する。

### 2. バイオレメディエーションについて

バイオレメディエーションには、掘削土を地上で処理する方法も含めさまざまな手法があるが、中でも栄養塩などを直接地盤に注入し地中の微生物を活性化させて、有害物質の分解を促進し無害化する原位置浄化法が最も一般的な方法となっている。汚染状況によってはバイオレメディエーションを適用できない場合もあるので、汚染現場の諸条件を調査確認するとともに、適用の可否については事前のトリータビリティ試験が必要となる。

バイオレメディエーションは有害物質中、VOCs（有機塩素化合物）、油類、一部重金属類に適用可能であるが、筆者らが開発したのは VOCs を対象とするバイオレメディエーションに用いる添加材である。微生物による VOCs の分解は、VOCs 中に含まれる塩素を水素に置換する脱塩素化を段階的に行って塩素を含まない無害な物質にまで分解する形で進行する。VOCs 中最も汚染事例



写真-1 SMY材

表-1 使用した添加材

種別	主成分
SMY材	酵母抽出液ほか
A材	乳酸ほか
B材	アミノ酸ほか
C材	リン酸ほか
D材	蟻酸ほか

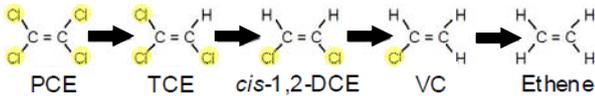


図-1 PCEの代表的分解経路

の多いPCE（テトラクロロエチレン）について代表的な分解経路を図-1に示す。図中のPCEがcis-1,2-DCE（シス-1,2-ジクロロエチレン，以下 cis-DCE），VC（塩化ビニル）を経てEthene（エチレン）にまで脱塩素化されてようやく無害化されたことになる。

バイオレメディエーションに関する既往の研究については，VOCsの分解に関与する微生物に関する研究，阻害要因の研究に加え，活性化を促進する材料の研究が報告されている。

VOCs分解に関与する微生物については20種類以上の細菌類（主に嫌気性分解菌）が発見されているが<sup>1)</sup>，全分解過程に関与する分解菌類としてはDehalococcoides（デハロココイデス）属菌が確認されたのみであり，そのほかの細菌類については研究が進んでいない。ある調査結果によれば，国内VOCs汚染現場14箇所中7箇所Dehalococcoides属菌の生息が確認されており<sup>2)</sup>，一般的にはかなり高い確率でVOCs汚染地盤中に生息していると考えられる。バイオレメディエーションにおいては分解菌の生息が重要な要素であり，Dehalococcoides属菌の有無をこの手法を適用するかどうかの判断材料としている場合もある。

阻害要因については，分解菌に適した低い還元環境下で競合するメタン生成菌や硫酸還元菌など微生物による阻害の研究報告<sup>3)</sup>がある。他の微生物との関係については競合あるいは共代謝の両者の報告があつて，分解菌類の生態に関しては未解明な部分が多いようである。

また，バイオレメディエーションに用いる材料については，さまざまな材料が研究開発されており，乳酸，乳糖，アルコール，アミノ酸，植物油などをベースとした材料が市販されている。比較試験も行われており，糖蜜と市販の有機資材を比較した報告<sup>4)</sup>や，TCEの分解については乳酸化合物，有機酸とアミノ酸などの混合物が有効であるとした報告<sup>5)</sup>がある。既往の研究結果では，微



図-2 バイアル瓶



写真-2 培養状況

生物の活性化に有効な材料としては，分解菌による脱塩素化に必要な水素を供給する水素供与体と，栄養源となる有機酸を組み合わせた材料が主流となっている。

バイオレメディエーションは比較的安価な工法として最近普及しはじめているが，土壌汚染対策については，やはり，コストが大きな課題となっている。バイオレメディエーションは掘削除去と比較すれば安価な技術であるが，さらなるコスト低減が要請されている。

### 3. 比較試験概要

バイオレメディエーションに用いる添加材として，筆者らの開発したSMY材と，市販品を含め表-1に示す5種類の材料を比較する形で分解菌培養試験を行った。試験には数箇所のVOCs汚染現場より採取したPCEなどを含有する汚染土あるいは汚染地下水を用いた。PCEの分解は図-1に示す分解経路で脱塩素化されると考えられており，cis-DCE，およびVCの生成・増加・減少をもって分解促進効果の評価を行った。

#### (1) 試験方法

培養試験は100 mLのバイアル瓶に汚染地下水10 mL（もしくは汚染土10 g + 水5 mL）を入れ，各添加材を加え窒素ガスでパージした後，PCE濃度が10ppmになるようにPCEを添加した（図-2）。その後約25°Cで培養し（写真-2），7日～14日毎にヘッドスペースからマイクロシリンジでガスを採取しGC-MS法（ガスクロマトグラフ質量分析法）にて分析した。

#### (2) 培養試験 (1)

培養試験は，まず汚染土を対象にSMY材とA材を添加材として選択し開始したが，図-3のPCEの濃度変化に示すように，土壌吸着分の溶出によるリバウンドが生じるなどVOCs分解の傾向が不明確であったため，対象を汚染土から汚染地下水に変更して以降の試験を行った。この段階でA材については効果が低いと判断されたため，汚染地下水を用いた比較試験から除外した。

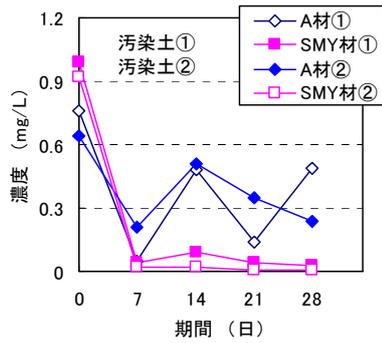


図-3 PCE の濃度変化

表-2 培養試験 (2) の結果

種別	添加濃度	PCE	cis-DCE	VC
SMY材	1.0%	減	増	検出有
B材	0.3%	微減	増	検出有
B材	1.0%	減	増	検出無
C材	1.0%	減	微増	検出無
D材	1.0%	減	増	検出無

表-3 培養試験 (3) 配合ケース

ケース	汚染地下水	配合濃度 (%)	
		SMY材	B材
I-1	I	0.2	0.0
I-2	I	0.0	0.1
I-3	I	0.1	0.1
II-4	II	0	0.2
II-5	II	0	0.1
II-6	II	0.1	0.1
II-7	II	0.15	0.05
II-8	II	0.18	0.02

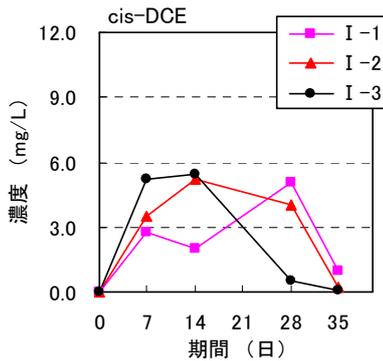


図-4 cis-DCE の濃度変化 ( I )

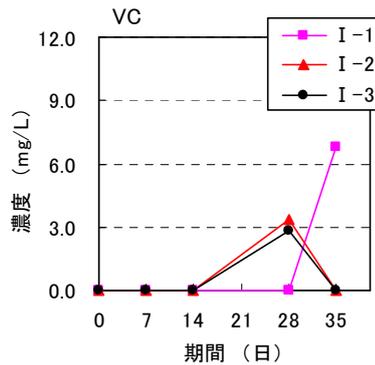


図-5 VC の濃度変化 ( I )

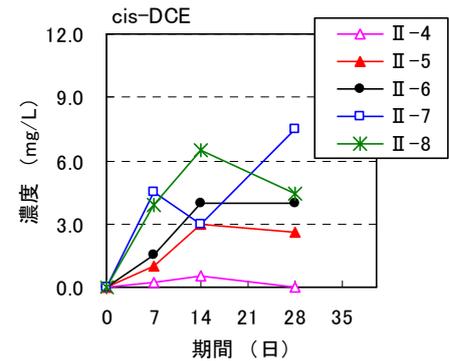


図-6 cis-DCE の濃度変化 ( II )

### (3) 培養試験 (2)

汚染地下水をバイアル瓶に入れ栄養源無添加で60日間培養した後に、表-2に示す添加材を0.3～1.0%の濃度で加え30日後の結果を分析した。その結果、どの添加材でも cis-DCE が増加するなどの一定の効果が確認されたが、SMY材とB材を添加した場合のみVCを検出し、他のケースではVCが検出されなかった。また、B材濃度が1.0%の場合にはVCが検出されず、添加量が多いと分解が進まないことが確認された。そこで、次のステップとして添加濃度を0.1～0.2%に調整し、SMY材にB材を混合したケースを加え培養試験を行った。

### (4) 培養試験 (3)

SMY材とB材単独の場合、それぞれの比率を変えて混合した場合など、表-3に示す8ケースで2種類の汚染地下水 (I, II) を用いた比較試験を行った。結果の一部を図-4～図-6に示す。まず、ケースI-1～I-3では cis-DCE の生成分解が I-3 > I-1 > I-2 の順に早く進んでいるが、35日目にはほぼ同レベルまで濃度が低下した (図-4)。VCについては21日から35日目の間に生成及び減少しており (図-5)、Etheneの生成も確認された。次にケースII-4～II-8では cis-DCE の生成増加がII-4を除きほぼ同程度に進んでいるが、汚染地下水Iを用いた場合に比較して遅いようであり、現時点ではVCの生

成は確認できていない (図-6)。比較試験の結果としてどのケースも大きな差は出ていないが、SMY材とB材を混合した場合にやや分解時期が早まる結果となった。

また、B材の添加量が多い場合 (ケースII-4) には分解が進まない結果となっている。VOCsの微生物による分解については、DO (溶存酸素)、ORP (酸化還元電位)、pHなどに依存するとされており、さらに、cis-DCEの分解には酸化還元電位が-200 mV程度の低い還元環境が必要とされている<sup>6)</sup>。また、pHについては中性付近にある場合に分解が進み高pHの場合に分解が進まないことが報告されている<sup>7)</sup>。バイアル瓶中の各種ガスの測定結果から、B材を使用した場合に水素の生成量が多くなることが確認されており、ケースII-4のようにB材を多く添加した場合には水素がやや高濃度となり、pHの上昇やPCEの分解菌とメタン生成菌等との競合 (PCE分解菌はメタン生成菌に比較して低濃度で水素を使用するとされている<sup>2)</sup>ため) などによって、分解が進まなかったと考えられる。逆にB材を適量加え水素の供給量を調整した場合には、ケースI-3のように分解が促進されることが考えられる。

SMY材に鉄分などを加えた場合に、B材を加えた場合と同様に分解促進効果が得られており、補助材については今後も研究を進めていく予定である。

#### 4. まとめ

バイオレメディエーションに用いる添加材について、筆者らの開発した SMY 材と市販品を含めて培養試験を行ってその分解促進効果を比較した。その結果、各有機資材の中ではアミノ酸などを成分とする B 材が最も効果的であったが、筆者らの開発した SMY 材も同程度の効果があることが確認された。また、SMY 材を主材として、B 材などを混合添加した場合にさらに効果が上がることが確認された。SMY 材は非常に安価な材料でありコスト低減に寄与すると考えている。

**謝辞：**一連の培養試験につき御指導、御助言を賜りました静岡理工科大学物質生命科学科惣田昱夫元教授及び実験を担当いただいた同大学大学院生小林珠恵氏に感謝の意を表します。

#### 参考文献

- 1) 伊藤善孝, 鈴木圭一, 安藤拓也, 梨本一男, 丹波和裕, 島田和哉: 土壌・地下水浄化有用微生物の検出技術とバイオレメディエーション, 松下テクニカルジャーナル, vol.53, No.1, pp.16-21, 2007.
- 2) 上野俊洋, 奥津徳也, 水本正浩, 石田浩昭: 塩素化エチレンを対象とした嫌気性バイオレメディエーション

- 技術の開発と現場適用, 環境バイオテクノロジー学会誌, Vol.10, No.2, pp.79-89, 2010.
- 3) 伊勢孝太郎, 須藤孝一, 井上千弘: 嫌気性細菌群によるトリクロロエチレン脱塩素反応中におけるメタン生成細菌の影響, 環境バイオテクノロジー学会誌, Vol.10, No.2, pp.105-108, 2010.
  - 4) 伊藤雅子, 根岸昌範, 高畑陽, 井上大介, 清和成, 池道彦: VOCs の脱塩素化に用いる有機資材の適合性評価, 第13回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会要旨集, pp.332-335, 2007.
  - 5) 河合達司, 仲山賢治, 伊藤圭二郎, 浜村憲, 川端淳一: 水素供与体物質の違いによる VOC の嫌気分解効果に関する検討, 第13回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会要旨集, pp.453-456, 2007.
  - 6) 伊藤雅子, 根岸昌範, 高畑陽, 樋口雄一, 有山元茂: 揮発性有機塩素化合物汚染地盤の微生物浄化技術, 大成建設技術センター報, 第40号, pp.42-1 ~ 42-8, 2007.
  - 7) 清水泰貴, 上田剛, 鈴木圭一, 安藤卓也, 伊藤善孝: バイオスティミュレーション法に与えるpHの影響について, 第16回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会要旨集, pp.173-176, 2010.