

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 10 日現在

機関番号：11201

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760685

研究課題名(和文) 廃棄物を有効利用した太陽光と微生物による地下水・土壌汚染浄化法の開発

研究課題名(英文) Soil and Groundwater Remediation Using Photoreaction Utilizing Organic Acid Included in Waste and Biological Reaction

研究代表者

晴山 渉 (HAREYAMA, Wataru)

岩手大学・工学研究科・助教

研究者番号：00451493

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円、(間接経費) 1,140,000円

研究成果の概要(和文)：鉄イオンとヤマブドウジュースの製造工程から発生するヤマブドウ果汁残渣中に含有する酒石酸を用いて、揮発性有機化合物の光分解が可能であることを明らかにし、その分解条件を明らかにした。また、青森・岩手県境産業廃棄物不法投棄現場の地下水から採取したジクロロメタン分解微生物群は、ヤマブドウ果汁残渣中に含有するカリウムを栄養塩として、ジクロロメタンを分解可能であることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In this study, volatile organic compounds were decomposed by the photoreaction of iron ion and tartaric acid included in waste from vitis coignetiae juice industry factory. Dichloromethane degrading microorganisms in groundwater in Aomori and Iwate prefecture illegal dumped site degraded Dichloromethane with potassium leached the waste from vitis coignetiae juice industry factory.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・地球・資源システム工学

キーワード：地層汚染修復 揮発性有機化合物 光分解 バイオレメディエーション 廃棄物有効利用

1. 研究開始当初の背景

近年、地下水・土壌汚染は、健康被害のみならず不動産取引にも影響を及ぼす大きな社会問題となっている。その主な汚染物質である揮発性有機化合物(VOC)の浄化方法には、地下水揚水法が多く用いられている。地下水揚水法は、汚染地下水を揚水し、地上部で汚染物質を活性炭に吸着させる方法である。しかし、汚染物質を吸着後の活性炭の二次処理にコストを要する。また、地下水揚水法は、高濃度の汚染を効率よく処理できるが、汚染が低濃度になると効率が悪化し、この手法のみで環境基準を満たすのは、困難であり、他の浄化方法との併用がよく用いられる。一方高濃度の汚染の浄化には適さないが、低濃度の汚染の浄化方法には、汚染現場に生息するVOC分解微生物を活性化させ浄化する方法(バイオレメディエーション)が注目されている。

筆者は、地下水・土壌汚染の地下水揚水後のVOCの分解手法として、廃棄物中に含有する有機酸と鉄イオンによる光反応によるVOCの分解の検討を行ってきた。この分解反応に必要な物質は、酸素、光、鉄イオン、有機酸であり、空気中の酸素、太陽光、地下水中の鉄イオンを用いれば、有機酸のみの供給で、VOCの分解反応は進行する。また、有機酸の供給源として、廃棄物中に含有する有機酸を用いて分解が進行することが分かっている。

また、その廃棄物中には、有機酸以外にも様々な元素が含まれていることが考えられ、これらはVOCの地下水・土壌汚染のバイオレメディエーションにおける微生物の栄養塩となり得ることが考えられる。

つまり、高濃度のVOC汚染地下水を揚水後、太陽光と廃棄物中の有機酸を用いてVOCの光分解を行い、地下環境中に残った低濃度の汚染は、光反応によって生成した栄養塩を地中に供給して微生物分解を行うことができれば、効率よい浄化法となると考えられる。そのため、これらの2つの浄化方法を組み合わせることによって、効率の良い浄化方法ができる可能性がある。

2. 研究の目的

本研究では、揮発性有機化合物(VOC)による地下水・土壌汚染の浄化方法として、太陽光と廃棄物中に含まれる有機酸と鉄イオンによる地下水揚水後の地下水中のVOCの分解処理と微生物分解によるVOCの分解を組み合わせることにより、効率の良いVOCの浄化手法を開発することを目的とした。

廃棄物にはヤマブドウジュースの製造工程から発生するヤマブドウ果汁残渣、VOC分解微生物には青森・岩手県境産業廃棄物不法投棄現場から採取したジクロロメタン(DCM)分解菌群を用いた。

実験は、まずヤマブドウ果汁残渣中に含有する有機酸を用いたVOCの光分解実験をお

こない、光分解の反応条件等の検討を行った。次にジクロロメタン分解菌によるVOCの分解実験を行い、微生物分解の反応条件の検討を行なった。さらに、これらのプロセスを組み合わせ、効率的な地下水・土壌汚染浄化が可能か検証を行った。

3. 研究の方法

(1)ヤマブドウ果汁残渣に含有する有機酸と鉄イオンを用いたVOCの光分解

ヤマブドウ果汁残渣の組成分析は、X線回折分析装置で行った。また、ヤマブドウ果汁残渣から水中に溶出する有機酸、無機イオンの測定は、それぞれUV-vis検出器付液体クロマトグラフ、イオンクロマトグラフにより測定した。

VOCの光分解実験は、以下の手順で行った。バイアル瓶にpHを調整した蒸留水と有機酸含有するヤマブドウ果汁残渣を採取し、これにVOC(約100mg/L)を添加した。このバイアルを密封後に、恒温器内で90分以上振盪攪拌し、初期VOC濃度をFID検出器付きガスクロマトグラフを用いて測定した。この試料に所定量のFe()水溶液をゴム栓を通じて添加し、恒温器内に設置したブラックライトランプ照射下で振盪器により攪拌した。この試料を所定時間ごとに、VOC濃度を測定した。また、有機酸、二酸化炭素、塩化物イオン濃度をそれぞれUV検出器付き液体クロマトグラフ、TCD検出器付きガスクロマトグラフ、イオンクロマトグラフで測定した。

(2)微生物を用いたVOC分解実験

青森・岩手県境不法投棄現場の地下水から採取したジクロロメタン分解菌群は、DCMとMS培地(硫酸アンモニウム:0.5g/L、リン酸水素ナトリウム:0.5g/L、リン酸水素二ナトリウム十二水和物:0.5g/L、リン酸水素一ナトリウム二水和物、硫酸マグネシウム七水和物0.5g/L、硫酸鉄()七水和物:0.001g/L、塩化カルシウム:0.001g/L)を用いて、継代培養を行った。

微生物分解実験は以下の手順で行った。その培養液をバイアル瓶に採取し、VOC(約100mg/L)を添加した。このバイアルを恒温器内で振盪攪拌し、所定時間ごとに、VOC濃度を測定した。また、VOCの分解前後の菌体濃度を光学顕微鏡により菌体数を計測することにより測定した。

(3)光分解と微生物分解を併用したVOC分解実験

まず、(1)の光分解実験と同様に、ヤマブドウ果汁残渣とFe()によりVOCの分解実験を行った。VOCには、トリクロロエチレン(TCE)とジクロロメタン(DCM)をそれぞれ100mg/Lとなるように添加した。準備した試料をブラックライトランプ照射下で、所定時間攪拌振盪し、VOC濃度を測定した。

所定時間光分解実験を行った後の試料に

pH 調整、栄養塩の添加などの条件を設定後に、(2)の微生物分解実験で用いたジクロロメタン分解菌群濃縮液を試料に添加した。この試料を所定時間ごとに VOC 濃度を測定することで実験を行った。

4. 研究成果

(1) 廃棄物に含有する有機酸と鉄を用いた VOC の光分解

廃棄物として、ヤマブドウ果汁残渣を用いた。ヤマブドウ果汁残渣の基礎組成を明らかにするために X 線回折分析を行ったところ、ヤマブドウ果汁残渣は酒石酸水素カリウムを主に含有することが分かった。また、ヤマブドウ果汁残渣に蒸留水を加え溶出する酒石酸濃度を測定し、ヤマブドウ果汁残渣の添加量を変化させ、攪拌後の酒石酸濃度を測定した。その結果、飽和状態で約 5000mg/L の酒石酸が溶出することが分かった。また、酒石酸が溶出すると同時に、カリウムも溶出し、酒石酸とカリウムのモル比がほぼ 1:1 であることが分かった。

次に、ヤマブドウ果汁残渣から溶出する酒石酸と鉄イオンを用いて TCE の光分解実験を行い、反応条件の検討を行った。

ヤマブドウ果汁残渣の添加量は、5~100 mg/15mL に変化させ、TCE の分解実験を行ったところ、ヤマブドウ果汁残渣の添加量が 5mg/15mL の条件が最も分解速度が大きかった。これは、過剰な酒石酸濃度は、TCE を分解する光反応の過程で生成する活性酸素種を消費してしまうことが考えられる。

初期 Fe() 濃度の条件は、0.19-1.14 mmol/L に変化させ TCE の光分解実験を行ったところ、0.38 mmol/L 以上の添加量で TCE の分解速度に大きな変化が無かった。よって、Fe() は、0.38mmol/L の条件が最も効率良く VOC を分解できると考えられる。

初期 pH の条件は、初期 pH2~10 に変化させ、TCE の光分解実験を行い検討した。その結果、初期 pH2-6 の条件で TCE の光分解は進行し、pH が低いほど TCE の分解速度が大きかったことが分かった。また、この TCE が光分解する pH 領域は、Fe() が酒石酸と錯体を生成する pH 領域と一致しており、酒石酸鉄錯体が光を吸収し、TCE の分解が進行することが考えられる。

また、これらの分解条件は、酒石酸試薬を用いて光分解を行った場合と実験結果がほぼ一致しており、ヤマブドウ果汁残渣は VOC の光分解に必要な有機酸の供給源となることが可能であることが分かった。

前述までの内容で得られた反応条件を基に、種々の VOC の分解実験を行った。その結果、100 mg/L の濃度を 90%程度分解するのに要した時間が、トリクロロエチレン、cis-1,2-ジクロロエチレンで約 2 時間、クロロホルム、1,1,2-トリクロロエタンで約 40 時間、ジクロロメタンで 72 時間であった。四塩化炭素、1,1,1-ジクロロエタンは、反応

時間 100 時間程度では、ほとんど分解が見られなかった。以上のことから、ヤマブドウ果汁残渣と鉄イオンを用いた VOC の光分解は、クロロエチレン類の汚染地下水に対して効果的であることが分かった。

(2) 微生物を用いた VOC 分解実験

岩手・青森県境産業廃棄物不法投棄現場は廃棄物中に含まれていた DCM により汚染されていた。この汚染地下水から採取したジクロロメタン分解菌群を用いて、VOC の分解条件の検討を行った。

微生物の菌体濃度が約 10^8 cells/mL の条件で、好気条件化において約 100mg/L の DCM を約 24 時間で、検出限界以下まで分解した。また、微生物が DCM の分解活性を持つ pH 領域は、pH5-9 程度であることが分かった。

これらの条件を基に、種々の VOC の分解実験を行った。用いた VOC は、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロロエチレン、cis-1,2-ジクロロエチレン、1,1,1-ジクロロエチレンである。共代謝も考えられることから、ジクロロメタンと種々の VOC との混合条件においても微生物分解実験を行った。その結果、ジクロロメタン分解菌群は、どの VOC と混合した条件においても DCM を分解することは出来なかった。

(3) 光分解と微生物分解を併用した VOC 分解実験

(1)の結果より、ヤマブドウ果汁残渣を用いた光分解では、クロロエチレン類が速やかに分解されること、(2)の結果より、微生物分解では、DCM とクロロエチレン類が混合した条件においても DCM を速やかに分解可能であることが分かっている。このことから、クロロエチレン類と DCM により複合した汚染等では、これらの 2 つの分解処理方法を併用することで、効率の良い浄化法となる可能性がある。また、ヤマブドウ果汁残渣から溶出するカリウム等の成分は、DCM 分解菌を活性化させる栄養素となり得る可能性もある。

よってヤマブドウ果汁残渣から溶出する酒石酸と鉄イオンを用いて TCE と DCM の混合溶液の光分解を行なった。TCE の光分解がほぼ完了した後、光反応速度の遅い DCM が残留した試料に、DCM 分解微生物群の増菌培地の濃縮液を添加し、DCM が微生物分解可能か検討した。その結果、DCM 分解微生物を添加しただけでは、DCM の分解は進行しなかった。これは、ヤマブドウ果汁残渣から溶出する成分のみでは、DCM 分解微生物の栄養塩が不足していること、ヤマブドウ果汁残渣の添加で pH3 程度まで pH が低下してしまうことが考えられた。

そこで、光分解が完了した試料の pH を 5~6 に調整した。さらにヤマブドウ果汁残渣は、(1)に記述したとおり、カリウムを多く含有していることから、MS 培地中のカリウム

塩以外の MS 培地の成分(硫酸アンモニウム:0.5 g/L、リン酸水素二ナトリウム十二水和物:0.5g/L、硫酸マグネシウム七水和物 0.5g/L、硫酸鉄()七水和物:0.001g/L、塩化カルシウム:0.001g/L)を添加し、DCM の微生物分解実験を行った。その結果、DCM 分解菌の添加から約 40 時間で DCM の分解がほぼ完了しており、その有効性が示された。

以上の結果から、ヤマブドウ果汁残渣から溶出する酒石酸と鉄イオンを用いた光分解反応は、特にクロロエチレン類の分解に対して、有効な方法である。また、ヤマブドウ果汁残渣に含まれるカリウムは、バイオレメディエーションにおける栄養塩の供給に有効であることが分かった。

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表](計 4 件)

晴山 涉、福土 淳子、ラビヤ ママツ、中澤 廣、Fe()とヤマブドウ果汁残渣中の有機酸を用いた VOC の光分解、第 48 回日本水環境学会年会、2014.3.17-19、東北大学(宮城県)

Wataru Hareyama, Atsuko Fukushi, Rebiya Maimaiti, Hiroshi Nakazawa, Degradation of TCE by utilizing organic acid included in waste from vitis coignetiae juice industry factory, EARTH2013, 2013.11.3-7, Sunshine hotel & resort Zhangjiajie (中国)

ラビヤ ママツ , 晴山 涉 , 中澤 廣、酒石鉄錯体を用いた TCE の光分解に及ぼす酒石酸と Fe()濃度の影響、資源・素材 2012(秋田)、2012.9.11-13、秋田大学(秋田県)

Wataru Hareyama, Atsuko Fukushi, Rebiya Maimaiti, Hiroshi Nakazawa, Photodegradation of TCE using iron ion and organic acid included in waste, The 10th Korea/Japan International Symposium on Resources Recycling and Materials Science, 2012.5.28-30, Daejeon Convention Center (韓国)

6 . 研究組織

(1)研究代表者

晴山 涉 (HAREYAMA, Wataru)

岩手大学・工学研究科・助教

研究者番号：00451493