



Title	メタンとトリクロロエチレン(TCE)の競争阻害を基にした土壌カラム試験の解析と地下水循環法への適用に関する研究
Author(s)	北川, 政美
Citation	大阪大学, 2004, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/1933
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

メタンとトリクロロエチレン(TCE)の
競争阻害を基にした土壌カラム試験の
解析と地下水循環法への適用に関する
研究

2004年6月

北川 政美

目次

緒言	1
第1章 メタン資化性細菌による TCE 分解に関する研究動向	4
1-1. 微生物分解の研究開発の動向と実証試験事例	4
(1) 海外の動向	4
(2) 国内での実証試験	5
1-2. TCE 共代謝分解の特徴	7
1-3. 共代謝分解に関するモデル式	10
(1) モデル式	10
(2) 各パラメータの値	12
1-4. まとめ	16
第2章 共代謝分解のモデル式	17
2-1. 反応項のモデル式	17
(1) 分解微生物	17
(2) メタンの分解	19
(3) 酸素の消費	19
(4) TCE の分解	19
(5) 分解微生物の増殖	20
2-2. 溶質の移動方程式	21
(1) メタン	21
(2) TCE	21
(3) 分解微生物	21
2-3. まとめ	22
2-4. 記号一覧	23
第3章 密閉バイアル試験における TCE 分解の解析	24
3-1. 解析法	24
3-2. 単離菌体の TCE 分解容量測定時のパラメータ	26
(1) TCE 分解容量の試験方法と結果	26
(2) 解析法とシミュレーション結果	27
3-3. メタン集積培養体の分解パラメータ	28
(1) メタンが共存しない系での TCE 分解	28
(2) メタン、TCE 共存系のメタン消費	31
(3) メタン、TCE 共存系での TCE 分解	33
3-4. まとめ	35
第4章 土壌カラム試験における微生物分解の解析	36

4-1. バッチカラム試験の解析	36
(1) 計算法	37
(2) 初期微生物量、吸着パラメータ値	38
(3) 瞬時平衡吸着と非平衡吸着シミュレーションの比較	39
(4) パラメータの影響	44
4-2. 連続通水カラム試験の解析	54
(1) 解析法	54
(2) 分割時間 (Δt) の影響	58
(3) パラメータの影響	60
4-3. 土壌カラム試験との整合性	73
(1) 久留里市場の土壌カラム試験	73
(2) メタン添加バッチカラム試験の解析.....	74
(3) 芳香族炭化水素添加時の TCE 分解率	75
(4) メタン資化性細菌と芳香族（トルエン）資化性細菌の比較	78
4-4. 処理水にメタンを再注入して循環処理する連続通水カラム試験の検討	79
(1) 計算方法	79
(2) ワンパス滞留時間の影響	79
(3) 地下水を循環させた土壌カラム試験との整合性	83
4-5. 循環水の回収率が低下した場合の影響	87
4-6. まとめ	92
第5章 実証試験との整合性	94
5-1. 実証試験適用への考え方	94
5-2. 実証試験における処理性能	95
5-3. 土壌カラムをモデルにした実証試験の解析.....	104
5-4. TCE 分解能を持たないメタン資化性細菌による影響の検討	108
(1) 解析法	108
(2) 解析結果	109
5-5. 修復予測の計算例	112
5-6. まとめ	115
総括	116
謝辞	119
参考文献	120
本研究に関連のある主な発表論文等	125

「メタンとトリクロロエチレン (TCE) の競争阻害を基にした土壌カラム試験の解析と地下水循環法への適用に関する研究」

緒言

トリクロロエチレン(TCE)やテトラクロロエチレン(PCE)、1,1,1-トリクロロエタン(TCA)に代表される有機塩素系溶剤による土壌・地下水汚染の問題が取り上げられてから既に 20 年近く経ている。これらの有機塩素系溶剤は脱脂や洗浄能力が高く、取り扱いや安定性に優れていることから精密機械、電子工業、機械加工工業、クリーニング店などの多くの産業で幅広く使われてきた。その後発ガン性の疑いや変異原性のあることが指摘され、更に自然界に排出された場合、分解がなかなか進まず環境への負荷が大きいことから第一種有害化学物質に指定され、使用が制限された。しかし比重が重く、表面張力が小さくて浸透力も高いことから過去にこぼれたこれらの物質は地層深く浸透し、広域的な地下水汚染をもたらしており、その浄化対策が早急に求められている。

こうした土壌・地下水汚染が確認された場合、浄化対策として掘削除去、揚水曝気処理、土壌ガス吸引法、エアースパージングなどの物理的処理が一般に行われている。しかし、地下深くまで汚染が進行した場合、掘削除去は工事が大掛かりとなり、費用がかさむ。土壌ガス吸引法やエアースパージングなどの原位置処理技術は比較的低コストで浄化できるが、シルト質や粘土を多く含む地層がある場合その適用は困難である。揚水曝気処理も透水係数が低い帯水層や吸着性の高い土壌からなる地質では環境基準値レベルまで浄化するのに数年から数十年、場合によっては百年オーダーの長い年月がかかることが指摘されている。このため、低コストで安全に処理できる新たな修復技術の開発が望まれていた。

こうした浄化技術の一つとして好氣的条件下で TCE などを水と炭酸ガスの安全な形態まで生物学的に分解する、いわゆるバイオレメディエーション技術の実用化に 1990 年代初めころから期待が寄せられた。しかし、室内実験では効果的な TCE の分解ができるにもかかわらず実用化がなかなか進まなかった。その理由として、実際の汚染サイトでその分解効果がどの程度発揮できるのか、その評価方法や施工方法はどうするのか、安全性に問題はないのか、経済的にも成り立つのか、等々多くの課題が挙げられていた。これらの課題を克服し、実用化を促進するため米国では幾つかの実証試験が行われた。その中でも Stanford 大学の MaCarty ら¹⁾が行った Edwards 空軍基地でのバイオスチミュレーション実証試験は安定して高い除去効果が得られており、実用化に明るい兆しを与えるものであった。

一方、国内においても日本総合研究所主催のバイオレメディエーションコンソーシアム (BRNL : Bioremediation Network Laboratories) が 1994 年末から 1995 年にかけて TCE 汚染帯水層を対象に国内初の原位置バイオレメディエーション実証試験を千葉市で行った^{2), 3)}。また 1998 年から 2000 年にかけて NEDO/RITE が旧通産省(現 経済産業省)管轄下で同じく君津市久留里市場で TCE 汚染地下水帯を対象にした実証試験を行った^{4) ~10)}。いず

れも土着のメタン資化性細菌を利用したバイオスティミュレーションによる原位置浄化技術である。これらの実証試験を通し、実際の汚染サイトでもメタン資化性細菌の増殖と TCE 分解が行なわれること、サイトデザインによって浄化効果が大きく影響されること、安全性や土壌微生物生態系に大きな影響を及ぼすことはないなどが確認された。特に後者における実証試験では、事前評価試験として行った土壌カラム試験と実証試験における TCE 除去性能が同等の値を示し、事前評価試験が汚染サイトにおける浄化性能を予測する上でも重要なツールになることが示された。しかし、その一方で帯水層での微生物分解効果や地下水流れによる影響についての理解が不足していたため、一目で納得できる効果的な実証試験の成果を示すことができなかった。このため、バイオスティミュレーションの有効性が十分理解されないまま現在に至っている。

筆者は室内の事前評価試験と実証試験の結果をモデル式で一律に説明できるならば、処理効果とその有効性を定量的に評価することができ、しいては最適な施工方法や運転操作方法の決定、浄化期間の推定等のエンジニアリング的展開が可能になると考えた。また現在、バイオスティミュレーションの適用においては現地調査、バイアルおよび土壌カラムを用いたトリタビリティ試験、更に汚染サイトでの実証試験を経て実際の修復設計、施工を行うステップが必要とされている。しかし分解や吸・脱着のパラメータが室内の簡単な試験で得られた値を適用できるようになれば簡略化でき、時間、労力、経済的にも極めて有用となる。そこで NEDO/RITE で行った事前評価試験や実証試験結果にモデル式を適用し、その整合性を調べることでモデル式の有効性を評価し、併せてモデル式の各パラメータが処理効果に及ぼす影響を調べることを試みた。この解析においては複雑な解析ソフトを使用せず簡便に計算できることに重点を置いた。本論文はこれらの検討結果を取りまとめたものである。

第 1 章にメタン資化性細菌による TCE 分解に関する研究動向をまとめた。第 2 章ではモデル式とそのパラメータについてまとめた。第 3 章ではモデル式をバイアル試験に適用した場合の整合性について、また第 4 章では土壌カラム試験への適用結果についてまとめた。第 5 章では実証試験への適用とその整合性、および浄化効果の簡単な予測についてまとめた。

モデル式は既報の文献を参考に TCE の分解と増殖に競争阻害と代謝産物による毒性効果を含む Monod の修正式を適用した。分解微生物は土壌に付着しているものと、液相に浮遊しているものは同一のパラメータ値で分解・増殖を行うものとして、付着微生物も総て液相濃度に換算して解析した。TCE の土壌への吸着平衡は線形一次式で表せるものと仮定し、土壌カラム試験には一次元の溶質移動モデルを適用した。また、実証試験の解析も簡便性を考え、土壌カラム試験の解析をそのまま適用して一次元で計算した。このため二次元や三次元の解析を必要とする浄化に必ずしも十分対応できるものではない。しかし、バイオスティミュレーションによる浄化効果を理解し、合理的な設計・施工、運転操作方法を選定する上では簡易的な解析でも十分役立つものと考えた。シミュレーションの計算方法は

簡便性・汎用性を考え、一般の市販 PC ソフトである Microsoft の Excel を主に用いた。

その結果、NEDO /RITE プロジェクトのバイアル試験、土壌カラム試験、及び実証試験結果とモデル式を用いた解析結果とが比較的良好な整合性を示し、本モデル式による解析が有効であることを示した。また、微生物の分解パラメータ値が浄化効果に及ぼす影響や浄化効果を高めるための因子を明らかにすることができた。更に地下水循環法を用いた原位置バイオスティミュレーションは TCE 汚染帯水層を効果的に浄化することができ、その修復効果や浄化期間を簡易的に推測できることも示した。

本モデル式の有効性を評価するにはまだ多くの実験データとの検証が必要とされる。しかし、モデル式を用いた解析により、合理的な原位置バイオスティミュレーションの計画、設計・施工への展開が可能となり、汚染土壌、地下水の浄化を促進するひとつの道筋を作ることができた、と考える。

第1章 メタン資化性細菌による TCE 分解に関する研究動向

1-1. 微生物分解の研究開発の動向と実証試験事例

(1) 海外の動向

塩素系有機溶剤の微生物分解に関する研究開発は米国を中心に 1980 年代から始まった。1980 年代に地層に漏出した有機塩素系溶剤、主として TCE や PCE の一部が嫌氣的条件下で少しずつ脱塩素が行われ、シスジクロロエチレン(cDCE)や、トランスジクロロエチレン(tDCE)、ビニールクロライド(VC)等に変化していることが Vogel¹¹⁾や McCarty¹²⁾らによって明らかにされた。こうした嫌氣的脱塩素反応を利用する浄化技術は今日、多くの研究者や技術者によって精力的に進められている^{13),14)}。しかし、エチレンやエタンまでに完全に脱塩素化する技術は現在でもまだ確立しているとはいえない。特に cDCE や VC の嫌氣的脱塩素の途中段階で脱塩素反応が停滞し、これらの物質が地質中に蓄積される傾向も高い。しかもこれらの中間代謝産物は元の塩素系有機溶剤よりも有毒性や発ガン性のリスクが高いこともあり、中途半端な嫌氣的脱塩素化技術の適用はむしろ人体や環境に対するリスクを高める恐れもある。

一方、1985 年に Wilson ら¹⁵⁾は土着微生物に天然ガスを通気することで TCE が好氣的に分解できることを始めて示した。この分解がメタン資化性細菌によって行なわれていることが Oldenhuis ら¹⁶⁾によって明らかにされた。その後 1990 年までに多くの研究者によってメタン資化性細菌のみならず、トルエンやフェノール資化性細菌、プロパン資化性細菌、アンモニア酸化細菌がこれらの有機塩素系溶剤を好氣的に分解することが報告された^{17)~20)}。この好氣的分解は共代謝によって行なわれるが、嫌氣的脱塩素より分解速度が速く、代謝産物も安全な水と炭酸ガス、及び分解微生物であることからこの技術の実用化に多くの期待が寄せられた。

1980 年代末から 1990 年代前半にかけ Semprini, McCarty ら^{21)~26)}の Stanford 大学のメンバーは、カルフォニアの海軍航空基地である Moffett 基地でメタン資化性細菌やトルエン、フェノール資化性細菌を利用した原位置バイオスティミュレーション*1 の基礎研究や実証試験を精力的に進めた。彼らは注入井の微生物増殖による井戸閉塞防止と帯水層に分解微生物を広く増殖させるため、炭素源と酸素、栄養塩を交互にパルス的に注入する原位置処理プロセスを検討した。一連の実証試験、および土壌カラム試験を通して、炭素源としてトルエン、フェノールらを資化する芳香族資化性細菌の TCE 分解能が高いこと、一方、メタン資化性細菌は cDCE や VC らの代謝産物の分解に効果的であったことを示した。また、Michael ら²⁷⁾はカルフォニアの TCE 汚染工場サイトで芳香族資化性細菌である *Pseudomonas cepacia* G4 (現 *Burkholderia cepacia* G4)を炭素源、酸素、栄養塩と一緒に注入するバイオオーグメンテーション*2を採用し、周囲の観測井で明らかに TCE が低減することを確認した(1990)。更に米国エネルギー省 (DOE) は^{28),29)}Savannah River Site で 1992~1993 年にかけ、飽和帯、不飽和帯を含む TCE 汚染サイトに水平井戸を用いて 1~4%

濃度のメタンガスを注入した大規模な実証試験を実施した。この試験ではメタン酸化性細菌が増殖し TCE の減少も確認されたが、ガス態で炭素源や栄養源を注入したため物理的に TCE が揮散された影響も含まれた。このため、微生物による分解の定量的な評価は必ずしも十分でなかった。その後、McCarty ら¹⁾はカルフォニアの Edwards 空軍基地のサイト 19 でフルスケールの実証試験を行なった(実証試験エリア: 480m²)。この実証試験では、厚さ 2m の不透水層で区切られた上下 2 層の汚染帯水層(TCE: 0.5 – 1.2 mg·l⁻¹)に、下層から上層へ、及び上層から下層へ循環させる一対のポンプを設置し、トルエンを炭素源(7 – 13.4 mg·l⁻¹)として注入する連続処理を行なった。浄化試験は 444 日間継続し、微生物増加後の各帯水層内流れの上流側と下流側における除去率は上層の汚染帯水層で平均 87%、下層の帯水層で 83%であった。また処理影響エリアには上流側から汚染地下水が流入し、下流側から処理された地下水が流出していたが、この流入側の濃度と流出側の濃度差で比較した除去率は運転開始後 250 日後に 97 – 98%の高い値が定常的に得られた。添加したトルエンの除去率は 99.98%であり、残留トルエン濃度目標基準の 20 μg·l⁻¹を下回った。このフルスケールでの処理試験結果は原位置バイオスティミュレーションが有効かつ実用レベルで適用可能であることを定量的に示した最初の実例と言える。

*1 原位置バイオスティミュレーション: 汚染サイトに生息する分解微生物に栄養源を与えて増殖させ、分解浄化を図る修復技術

*2 バイオオーグメンテーション: 分解能の高い微生物を培養・注入して浄化を図る修復技術

(2) 国内での実証試験

1) BRNL の実証試験

日本でも日本総研が主催した民間会社からなるバイオレメディエーションコンソーシアム (BRNL)^{2),3)}が千葉市の TCE 汚染帯水層を対象にメタン酸化性細菌を利用した実証試験を 1994 年末から 1995 年 5 月までの期間に、米国民間会社 (ECOVA 社、後に Walsh 社に変更) の指導のもとで初めて行なわれた。

この試験では汚染サイト下流側で揚水曝気処理した地下水を 2 分し、一方にメタン、他方に酸素・栄養塩を添加溶解させて汚染サイト上流側に設けた別々の井戸にそれぞれの溶解水を約 1 ヶ月間継続注入した。注入により注入井近傍の汚染地下水は排除されたがメタンと酸素が混合する注入井下流帯の帯水層ではメタン酸化性細菌の増殖が認められた($10^{1\sim3}$ CFU·m³l⁻¹→ $10^{5\sim6}$ CFU·m³l⁻¹)。その後、注入を停止することで上流側にある TCE 汚染地下水は微生物の増殖したエリアを通して揚水井に流れ込んだ。汚染地下水の TCE は微生物ゾーンを通過したときに分解されるため分解活性が無くなるまで下流側の観測井の TCE 濃度は低い値が維持される。この方法はメタンと TCE が共存しないため競争阻害を与えないことから TCE を効果的に分解できる特徴をもつ。その分解効果は微生物増殖がない場合に観測井で TCE が元の濃度に戻る期間 (トレーサ試験を基に流れ解析のシミュレーションから算出) と、実際に TCE 濃度が流入側の濃度に戻るまでの期間とを比較することで評価した。その差は約 40 日間あり、この期間がメタン酸化性細菌によって TCE が分解され、そ

の効果が継続したと見積もられた。従ってかなりの長期間分解効果が持続したことになる。しかし、比較対象とすべきコントロール試験を事前に行なわなかったためシミュレーション計算結果が正しいのかどうかの確証は得られなかった。実証試験終了後しばらく経て同一条件でコントロール試験を実施したが、立ち上がり期間はシミュレーション予測値よりもかなり遅い結果となった。但し、微生物増殖をさせた後での試験であったため、帯水層土壌間隙部の閉塞や吸着効果の変化が起きていた可能性もあった。このためトレーサ物質の解析から求めた先の立ち上がり期間の推定法が間違っていたと判断することもできない。また、この試験では注入井と観測井及び揚水井をほぼ一直線上に配置したが、流れの横方向や注入井戸の上流側に観測井を設置することが敷地的な制限もあって十分できなかった。このため、面的にどの程度微生物ゾーンが形成されたのか確認できなかった。更に、実証試験の方法を模擬した土壌カラム試験での検討が不足していたため、実証試験結果との比較検討、特に定量的な評価は不十分であった、などの課題が残されていた。

2) NEDO / RITE の実証試験

上記反省を踏まえて、1998 年 9 月～2000 年にかけて行なった NEDO / RITE の実証試験では 4)、8)～10)、揚水した地下水を処理することなく、直接メタン、酸素・栄養塩を溶解させて再注入した。また併せて、微生物増殖を行なう前に同一水量条件でブランク試験を行い、微生物増殖を行なわせた場合との比較検討ができるようにした。更に注入井周囲に観測井を設けて微生物増殖や TCE 分解、およびトレーサ物質の挙動が面的にも把握できるようにした。この実証試験においても当初、千葉市で行なった方法と同じ注入方法（メタンと酸素を別の井戸から連続的に注入する）を検討した。しかし、シミュレーション及びトレーサ試験で、実証試験サイトの地質条件ではメタンと酸素が帯水層で十分混合しないことが分かり、採用しなかった。一方、McCarty らが行なったパルス注入の方がこの帯水層でのメタン、酸素の混合が広く行なわれることがシミュレーション結果で明らかにされた。このため、Edwards 空軍基地のフルスケール実証試験結果も参考にして、一対の揚水井、注入井からなる地下水循環系の浄化エリアを作成し、揚水した地下水にメタンと酸素・栄養塩を間欠的に繰り返し注入する地下水循環法を採用して実証試験を行った。この方法は BRNL で行なった試験と異なり、メタン、TCE が共存するため競争阻害が生じる。しかし、継続的な運転ができるため一度のメタン、酸素注入によるワンパスでの除去率（注入井から揚水井に向かう一回の流れ過程での分解率）が低くても循環を繰り返すことで系内の除去率を高めることができ、最終的には環境基準値以下まで浄化することが期待できた。しかし、1998 年に行った最初の実証試験では、周囲の地下水流れの影響を受けて注入した地下水が揚水井で回収される割合が 50%と低かったため、TCE の十分な低減効果は得られなかった。但し、ワンパスの除去効果や消費メタン当たりの TCE 分解量は土壌カラム試験結果と同等の性能であった。従って、土壌カラム試験結果を基にした実汚染修復のスケールアップが可能であることの確信を得た。その後現地の都合から長期にわたる継続した実証試験はできなかったが、TCE 濃度条件の異なる時期に 1 ヶ月から数ヶ月単位の実証試験を

計 3 回実施した。これらの実証試験結果と処理水にメタン、酸素を溶解させて再注入を繰り返した土壌カラム試験結果から、地下水循環法の有効性を確認することができた。また、メタン注入に伴いメタン酸化性細菌が $10^{1\sim3}$ CFU $\cdot$ m $^{-1}$ から $10^{5\sim6}$ CFU $\cdot$ m $^{-1}$ に増え、TCE 分解効果が認められた。更に注入停止と共に TCE の分解効果がなくなり、メタン酸化性細菌数も減少することを確認した。

1-2. TCE 共代謝分解の特徴

TCE を分解してエネルギーを得て増殖できる微生物は未だ確認されていない。TCE を分解できるメタン酸化性細菌やプロパン酸化性細菌、及びトルエン酸化性細菌、フェノール酸化性細菌はいずれもこれらの炭素源を分解する酵素 (*oxygenase* や *hydroxylase*) の反応特異性が広いため、共代謝的に TCE も分解する。

メタン酸化性細菌やプロパン酸化性細菌は TCE や cDCE など不飽和化合物のみならず、クロロホルム(CF)や TCA、1,2-DCA などの飽和化合物も分解できる^{30), 31)}。これに対し、芳香族酸化性細菌は飽和化合物の分解はできず、不飽和化合物のみ共代謝で分解する³⁰⁾。

Nakajima らは³²⁾メタン酸化性細菌である *Methylocystis* sp. M における TCE 分解経路として図 1-1 に示す経路を提示している。TCE の酸化において還元型の補酵素 NADH も同時に消費される。NADH はメタンを酸化した場合、ホルムアルデヒドと蟻酸の酸化過程で再生産されるため(図 1-2³³⁾) 絶えず補給することができる。しかし、メタンの供給がなくなると NADH が枯渇するため TCE の分解も停止する。TCE の分解速度や分解容量(単位菌体重量当たり分解できる TCE 総量)の増加に蟻酸添加が有効であると多くの研究者が報告しているが³⁴⁾³⁵⁾、その理由は NADH が補給されるためである。芳香族酸化性細菌についても TCE の分解に NADH の補給が必要であるが、メタン酸化性細菌と同様の効果をもたらす有機物の報告は見当たらない。一方、メタン酸化性細菌を用いた試験では蟻酸添加効果があり生じないこともある。これは細胞内に PHB のような脂質貯留物質を貯えているケースでは脂質貯留物質の代謝過程で NADH の補給が行われるためと考えられている³⁵⁾。更に窒素源を枯渇させた窒素固定条件下で TCE 分解が促進される効果も見出された³⁶⁾。この場合も窒素固定条件下では細胞内に脂質貯留物質が多く蓄えられているため NADH が補給されるためである。同様に低 DO 条件下でメタン酸化性細菌の培養を行なうと高い TCE 分解活性を有するが³⁷⁾、これも細胞内に脂質貯留物質が形成されるためと考えらる。

メタン酸化性細菌で TCE の分解に最初に関与する酵素はメタンをメタノールに酸化するメタンモノオキシゲナーゼ(MMO)である。MMO には細胞を破碎、遠心分離すると上清側にある可溶性のメタンモノオキシゲナーゼ(sMMO)と膜面分にある粒子状メタンモノオキシゲナーゼ(pMMO)に分かれる。TCE の分解に関与するのは主に sMMO である。メタノールを炭素源とした場合でもメタン酸化性細菌は増殖できる。しかし、メタン分解活性や TCE 分解活性が低い³⁸⁾、メタンを供給しないと TCE を分解できる sMMO の形成や発現は抑えられる。一方、TCE の分解活性は TCE の分解に伴って急速に低下する。また、メタン

の飢餓状態や空気に長時間晒すことでも低下する。特に TCE の分解においては MMO の酵素活性のみならず細胞自身も死滅する^{34),39)}。この場合、TCE そのものが毒性を有しているのではなく、TCE の細胞内代謝産物が毒性を有している。図 1-1 に示す TCE オキサイドのようなエポキシ化合物は反応性が高く、蛋白と結びつきやすいことからこれらが毒性を発現させるものと見られている。芳香族資化性細菌の場合も同様の現象が認められる³⁰⁾。

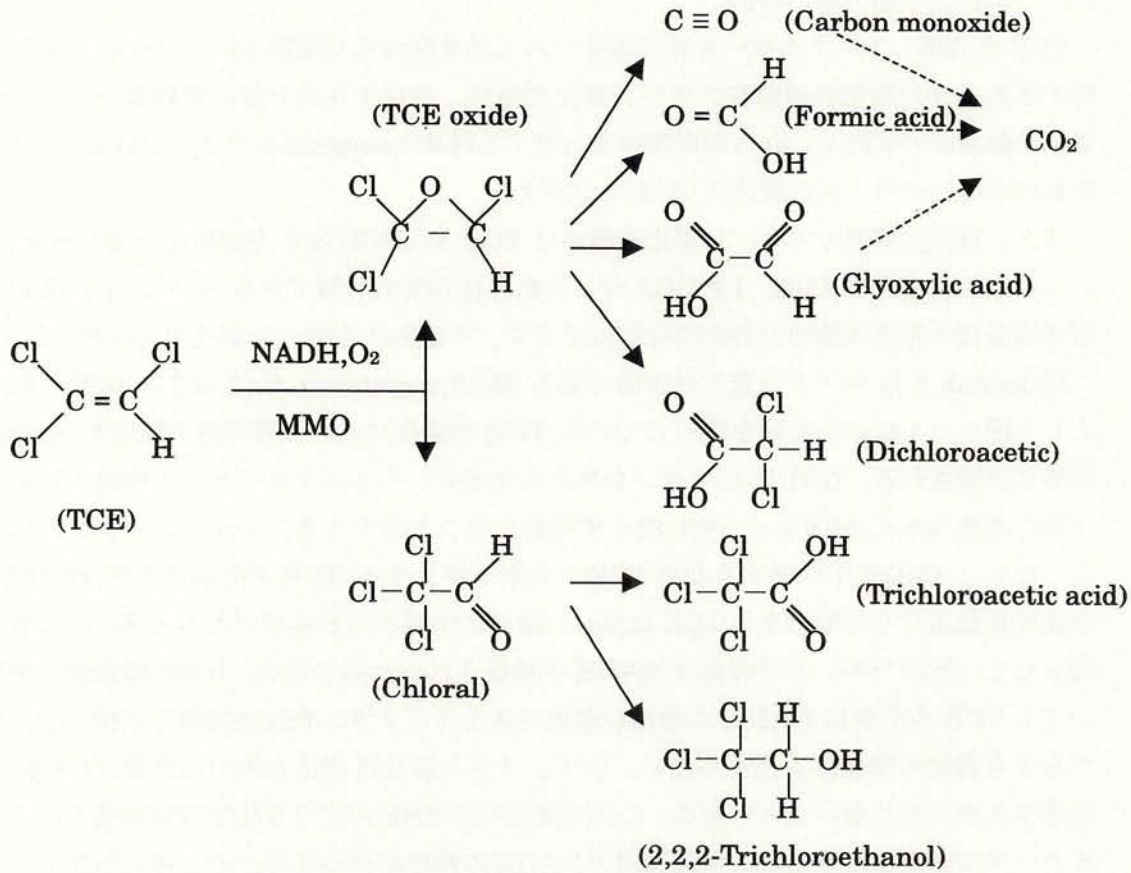


図 1-1 *Methylocystis* sp. M による TCE 分解代謝経路 (Nakajima ら³²⁾)

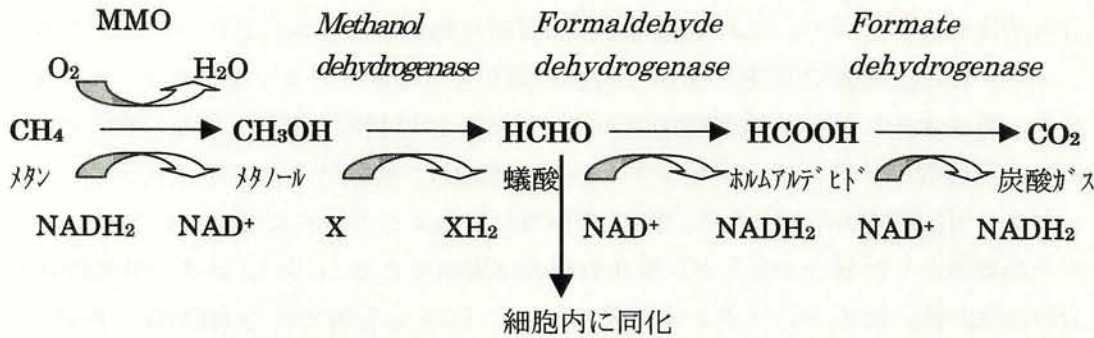


図 1-2 メタンの代謝経路と NADH の生成 (Dalton ら³³⁾)

MMO はメタンと TCE の両方に反応することからメタンと TCE が同時に存在した場合、それら分解において互いに競争阻害効果が生じる。

NEDO/RITE の実証試験に先立って行った室内試験において、久留里市場の土壌、地下水からメタン集積培養体を得、その洗浄菌体を NMS 培地に懸濁させてバイアル瓶に入れ、30% 気相メタン濃度の下で初期 TCE 濃度を変えた場合のメタン消費速度を測定した⁴⁰⁾ (第3章 図 3-9 参照)。図 1-3、1-4 に、そのときの結果を基に TCE とメタンの濃度比、あるいは TCE とメタンのモル比とメタン消費速度との関係をプロットした結果を示す。

図から TCE とメタンの濃度比、あるいはモル比が増加すると明らかにメタン消費速度は低下しており、メタンの消費は TCE に対し競争阻害関係にあることが判る。

一方、岡田と下村は⁴¹⁾メタン酸化性細菌である *Methylocystis* sp. M 株をアルギン酸カルシウムに包括固定し、33ml のバイアル瓶に投入後、気相のメタン濃度を 0~20% に変えた場合の TCE 分解活性を調べた。その結果、気相メタン濃度が高くなると TCE 分解活性は低下することを示した (図 1-5 参照)。従ってメタンの共存が TCE 分解に競争阻害を起こすことも明らかである。

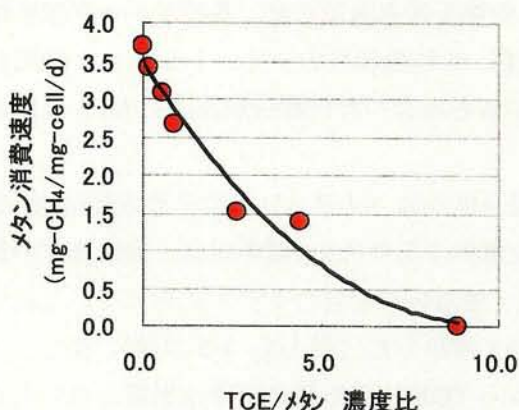


図 1-3 メタン消費に及ぼすTCE/メタン濃度比の影響⁴⁰⁾

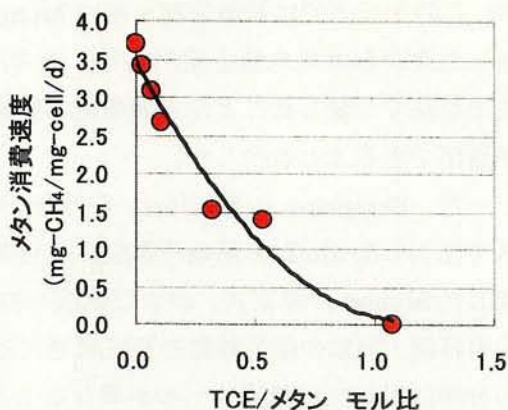


図1-4 メタン消費に及ぼすTCE/メタンモル濃度比の影響⁴⁰⁾

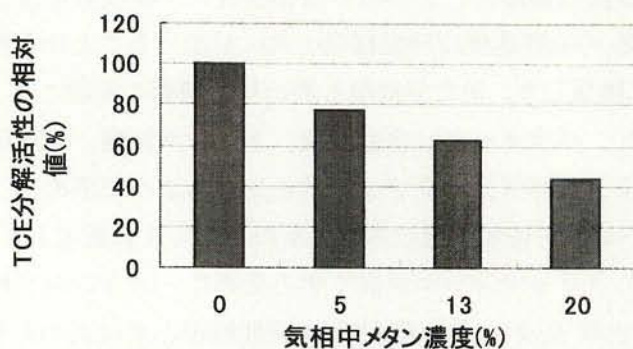


図 1-5 気相中のメタン濃度と包括固定したM株の TCE分解活性(初期TCE:1.3mg/L, 20℃)⁴¹⁾

1-3. 共代謝分解に関するモデル式

(1) モデル式

共代謝反応を対象としたモデル解析は 1990 年代に入り、幾つか検討が行われてきたが、実証試験との整合性も含めた検討事例は少なかった。

Alvarez-Cohen らは⁴²⁾メタン資化性細菌の TCE 分解能は TCE 分解に伴う代謝産物によって失活して菌体そのものも死滅することから、分解過程における単位菌体当たりの TCE 分解量は一定な値を持つものとしてこの値を TCE 分解容量(T_c : $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)と定義した。TCE の分解反応が Monod の式に従い、TCE の分解により分解容量分だけ分解菌が減少するものと仮定したモデル式を立て、メタン集積培養体の resting cells を用いた TCE 分解のバイアル試験結果にこのモデル式を適用した。パラメータ値は試験データおよびパラメータフィッティングで求めた。その結果、試験結果とモデル式によるシミュレーション結果は極めて良好な整合性が得られたことから、このモデル式は代謝産物による毒性効果を十分に反映させることができることを示した(表 1-1 参照)。更に集積培養体の resting cells に互いに競争阻害効果を持つ TCE とクロロフォルム(CF)を同時に添加した系に対しても解析した⁴³⁾。このケースでは競争阻害を持つ Monod の修正式を適用させ、各パラメータは単独で添加した系から求めた値を使用した。その結果、同時添加系のシミュレーション結果と試験結果が良く一致したことから競争阻害物質がある場合の共代謝分解反応に Monod の修正式が適用できることを示した。

一方、Semprini と MaCarty らは^{24),44)}電子供与体(メタン)と電子受容体(酸素)をパルスで注入した Moffett 基地の実証試験結果を解析するために、競争阻害と酸素濃度の影響を乗じた Monod の修正式、および土壌への吸・脱着効果を含むモデル式を立て、これを一次元の移流・分散の溶質移動方程式に当てはめて解析した(表 1-1, 1-2 参照)。但し、メタンの分解に対しては濃度レベルが異なることから TCE による競争阻害は影響しないものとして解析した。また吸・脱着については液相と固相の分配を線形一次式で表し、瞬時的な平衡吸着が起きる場合は吸・脱着の影響を遅延係数で表し、瞬時的な平衡に達しない非平衡吸着では液相と固相の移動速度が固相濃度と、その時の液相濃度に平衡な固相濃度の差に比例するものとして表した。TCE の分解速度は時間経過と共に減衰することから指数関数的に減衰する Fa 値を分解速度に積算した。また分解微生物は付着増殖のみ起こり、液相を移動しないものとして取り扱った。パラメータは室内試験、トレーサ試験、文献値を参考にフィールド試験に一致させるようにパラメータフィッティングによって求めた。但し、メタンと酸素の遅延係数は土壌への吸・脱着が起こらないものとして 1 に設定した。

この解析において試験データのフィッティングを良くするために、メタンの分解に関する最大分解速度定数 k_s 値と飽和定数 K_s の比(k_s/K_s)の値を時間経過と共に高めたり、あるいは分散係数をトレーサ実験より得られた値より低めに設定する必要がある。さらに計 3 回実施したフィールド試験毎に、及び観測井の位置により初期微生物量を変える必要もあった。これらはメタン資化性細菌の集積に伴って分解活性が上がったり、地下水の流れ状

況が変わったりしたことが影響を与えたものと考えられた。こうしたパラメータの値をケースに応じて一部変更する必要はあったが、おおむね試験結果とシミュレーション結果は良い整合性が得られた。また吸・脱着に関しては非定常解析で取り扱った方がフィールド試験との整合性が良かったと報告している。またパラメータの値を変動させた感度解析では、TCE の除去性能に対して菌体収率(Y)、メタン最大分解速度定数(k_s)の影響が大きく、メタンや酸素の飽和定数(K_S , K_A)、初期菌体濃度、自己分解速度定数(k_i)などはあまり大きな影響を与えなかった。パラメータフィッティングで得られたパラメータ値はおおむね文献値の範囲に入っていたが K_S , K_A 値が文献値より高い値となった。この原因として、分解微生物の移流による影響の可能性もあるとの考察を行った。さらに TCE の分解に対してはメタンの競争阻害の影響が大きく、高濃度メタンの添加は除去効果を抑制すると考察した。

大矢らは⁴⁵⁾、共代謝分解に関するモデル式を整理した Criddle⁴⁶⁾の報告を参考に、競争阻害、TCE 代謝産物による阻害、TCE の非平衡吸着を含むモデル式を立て次元の溶質移動方程式の解析を行った (表 1-1、1-2 参照)。パラメータは文献値を参考に設定し、シミュレーション結果と各種文献における試験結果の整合性を調べると共に TCE 除去効果に与える影響因子の解析を行った。飢餓状態にある初期微生物濃度レベルでは TCE 分解活性および自己分解速度は著しく小さくなること、TCE は現存微生物と増殖基質の菌体転化に伴う分解も加算されること、TCE の分解には付着と浮遊微生物の両者が寄与するものとしてこの分配を線形式で表し、微生物の付着と脱着の速度は非平衡吸着と同等に扱えるものとして解析を行った。但し、解析結果に対する TCE 分解容量(T_c)の影響が大きく、 T_c が小さいと微生物の増殖がほとんど行われない試算結果になったことから、実際の解析では代謝産物による毒性の影響はないものとして取り扱った。

液相は注入口から 3m 先まで TCE $1\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ で汚染され、固相も平衡吸着状態にあるとして初期条件を設定し、これにメタン $3\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 、酸素 $10\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 、浮遊微生物濃度 $1\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ の溶液が $v=0.5\text{m}\cdot\text{d}^{-1}$ で注入することを標準条件として解析した。その結果、メタンは注入口近傍で短期間(5 日)に消費された。分解微生物は浮遊微生物、付着微生物共に注入口近傍で最大値を示したが、時間経過と共に徐々に注入口から先に広がる傾向を示した。TCE は液相、固相共に時間経過とともに減少した。TCE 除去率に及ぼすメタンの競争阻害の影響は大きく、メタン $5\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 添加では除去効果が著しく低下した。逆に初期 TCE 濃度が高いケースでもメタン消費が抑制され、除去率が低下することを示した。また土壌の吸着特性による影響では、TCE の移動速度係数(k_m)を小さくすると固相に TCE が長く残り、大きくすると固相の TCE 濃度は急速に減少したが液側に高い濃度のピークが現れることを示した。微生物の分解効果と吸着効果の比を示す修正 Damköler 数 ($Dm = ((T_y k_s + k_c) X_{TL0}) / (k_m C_0)$) を定義し、 $Dm \gg 1$ では吸着が律速となり、 $Dm \ll 1$ では微生物分解が律速になることを示した。更に微生物の分配係数 (K_d) は TCE 分解に大きな影響を与えず、浮遊微生物の移動特性の影響は少ないことを示した。

この他最近では、付着微生物のマストランスファーを含めたモデル式⁴⁷⁾、上記モデル式

を三次元解析まで展開した解析ソフト、より複雑なものとして窒素、リンの栄養塩類の供給律速、原生動物による捕食の影響、不飽和帯も含めた三次元解析⁴⁸⁾なども行われている。これらはいずれも特殊な解析ソフトに習熟する必要があるが、基本的反応はいずれも上記阻害効果を含めた **Monod** の式に吸脱着反応、代謝阻害を含めた解析を基本にしている。

(2) 各パラメータの値

1) 分解・増殖パラメータ値

文献からメタン分解及びTCE分解の各パラメータに関するデータを調べた結果を表1-3、1-4に示す。

文献値からメタンの最大分解速度定数(k_s)は $0.94 \sim 20 \text{ mg} \cdot \text{mg-cell}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ ($59 \sim 1250 \mu \text{ M} \cdot \text{mg-cell}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$)、飽和定数(K_s)は $0.2 \sim 1.5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ($12.5 \sim 93.8 \mu \text{ M} \cdot \text{l}^{-1}$)の範囲にあった。また、TCEの最大分解速度定数(k_c)は $0.12 \sim 14.6 \text{ mg} \cdot \text{mg-cell}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ ($0.99 \sim 111 \mu \text{ M} \cdot \text{mg-cell}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$)、飽和定数(K_c)は $0.69 \sim 24.6 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ($5.3 \sim 188 \mu \text{ M} \cdot \text{l}^{-1}$)の範囲であった。飽和定数はモル濃度換算では同等だが $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 換算ではメタン分解の方が低い。最大分解速度定数はモル濃度換算値で比較するとメタンの方がTCEの値より1オーダー以上高い値になる。即ち、分子レベルでみれば基質親和性は同等だが分解速度はTCEに比べメタンの方が速いことになる。一方、TCE分解容量(T_c)は混合培養系で $0.04 \sim 0.06$ 、純菌系で $0.01 \sim 0.21$ レベルにあった。

表1-3に示した菌体転換率(Y)は連続培養リアクターでの値である。一方、NEDO/RITEのプロジェクトではTCE分解能を有する純菌、および久留里から単離した芳香族資化性細菌、メタン資化性細菌の対数増殖期終了時における菌体転換率を求めた(表1-5)⁵⁶⁾。メタン資化性細菌の菌体転換率(増殖収率)は0.4前後、トルエン、フェノール等の芳香族資化性細菌では0.7前後にあった。

2) 吸着パラメータ

大矢ら⁴⁵⁾は吸着に関するパラメータの文献値をまとめた。TCEに対する分配係数(K_d)は $0.09 \sim 94 \text{ l} \cdot \text{kg-soil}^{-1}$ と文献によって大きくばらついた。これは使用した土壌によって吸着特性が大きく変わることを反映したものと考えられる。また非平衡吸着におけるTCEの移動速度係数値(k_m)は $1.44 \sim 1.91 \text{ d}^{-1}$ の範囲にあった。

メタン資化性細菌の砂質土に対する分配係数(K_d)についてはJenkinsら⁵⁸⁾が報告している。砂質土を詰めたカラムにタイプの異なる3種類のメタン資化性細菌懸濁液を通水し、流出曲線から細菌の遅延係数(R_{cell})を求め、分配係数 K_d 値を算出している。この時の K_d 値は $0.23 \sim 0.5 \text{ l} \cdot \text{kg-soil}^{-1}$ の範囲にあった。

表 1-1 反応のモデル式

	Alvarez-Cohen ⁽⁴²⁾	Semprini & McCarty ⁽⁴⁴⁾	大矢ら ⁽⁴⁵⁾
基質 酸素		$\frac{dS}{dt} = -k_s X_{TL} \left(\frac{S}{K_s + S} \right) \left(\frac{A}{K_A + A} \right) \quad (\text{微生物分解})$	$\frac{dS}{dt} = -k_s X_{TL} \left(\frac{S}{S + K_1} \right) \left(\frac{A}{K_A + A} \right) \quad K_1 = K_s \left(1 + \frac{C}{K_c} \right)$
TCE 微生物分解	$\frac{dC}{dt} = -\frac{k_c X C}{K_c + C}$	$\frac{dA}{dt} = F \frac{dS}{dt} - f_d k_i X_{TL} \left(\frac{A}{K_A + A} \right)$ $\frac{dC}{dt} = -F_a X_{TL} k_c \left(\frac{C}{C + K_2} \right) \left(\frac{A}{K_A + A} \right)$ $\frac{dF_a}{dt} = -b_d F_a \quad K_2 = K_c \left(1 + \frac{S}{K_s} \right)$	$\frac{dA}{dt} = F \frac{dS}{dt} + F_c R_{CB}$ $R_c = R_{CS} + R_{CB}$
吸・脱着		$C_a = K_a C \quad (\text{平衡吸着時})$ $\frac{dC_a}{dt} = \alpha (K_a C - C_a) \quad (\text{非平衡吸着時})$	$R_{CS} : \text{吸脱着による変化、} R_{CB} : \text{微生物分解による変化}$ $R_{CB} = \frac{dC}{dt} = (F_y \frac{dS}{dt} - X_{TL} k_c) \left(\frac{C}{C + K_2} \right) \left(\frac{A}{K_A + A} \right)$ $R_{CS} = \frac{dC}{dt} = -k_m (C - \frac{C_a}{K_a}) \quad (\text{非平衡吸着})$
菌体の増殖	$\frac{dX}{dC} = \frac{1}{T_c}$ $X = X_0 - \frac{(C_0 - C)}{T_c}$	$\frac{dX_{TL}}{dt} = -Y \frac{dS}{dt} - k_i X_{TL} \left(\frac{A}{K_A + A} \right)$	$R_x = R_{XS} + R_{XB}$ $R_{XS} : \text{付着による変化、} R_{XB} : \text{増殖・死滅による変化}$ $R_{XS} = \frac{dX}{dt} = -k_{mb} \left(X - \frac{X_a}{K_d} \right)$ $R_{XB} = \frac{dX}{dt} = \left(-Y \frac{dS}{dt} + \frac{1}{T_c} \frac{dC}{dt} \right) \frac{X}{X_{TL}} - k_i (X - X_0)$ $\frac{dX_a}{dt} = -\frac{\theta}{\rho} R_{XS} + \left(-Y \frac{dS}{dt} + \frac{1}{T_c} R_{CB} \right) \frac{X_a}{X_{TL}} - k_i (X_a - X_{a0})$

注：記号は各文献の表現を統一するため変更している。

記号の定義は表 1-2 を参照。

表 1-2 連続通水滞水層のモデル式 (1 次元)

Semprini & McCarty ⁴⁴⁾		大矢ら ⁴⁵⁾	
基質	$R_D \frac{\partial S}{\partial t} = D_s \frac{\partial^2 S}{\partial l^2} - v \frac{\partial S}{\partial l} - \frac{dS}{dt}, \quad R_D = 1 + \frac{\rho}{\theta} K_D, \quad S_a = K_D S$	$\frac{\partial S}{\partial t} = D_s \frac{\partial^2 S}{\partial l^2} - v \frac{\partial S}{\partial l} - \frac{dS}{dt} \quad (\text{基質のメタンは土壤に吸着せず})$	
酸素	$R_A \frac{\partial A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 A}{\partial l^2} - v \frac{\partial A}{\partial l} - \frac{dA}{dt}, \quad R_A = 1 + \frac{\rho}{\theta} K_{O_2}, \quad A_a = K_{O_2} A$	$\frac{\partial A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 A}{\partial l^2} - v \frac{\partial A}{\partial l} - \frac{dA}{dt} \quad (\text{酸素は土壤に吸着せず})$	
TCE	$R_{TCE} \frac{\partial C}{\partial t} = D_c \frac{\partial^2 C}{\partial l^2} - v \frac{\partial C}{\partial l} - \frac{dC}{dt}, \quad R_{TCE} = 1 + \frac{\rho}{\theta} K_a, \quad C_a = K_a C$	$\frac{\partial C}{\partial t} = D_c \frac{\partial^2 C}{\partial l^2} - v \frac{\partial C}{\partial l} + R_{CS} + R_{CB}$	
菌体	$\frac{\partial C}{\partial t} = D_c \frac{\partial^2 C}{\partial l^2} - v \frac{\partial C}{\partial l} - \frac{\rho}{\theta} \alpha (K_a C - C_a) - \frac{dC}{dt} \quad (\text{非平衡吸着})$ $\frac{\partial X_{TL}}{\partial t} = -Y \frac{dS}{dt} - k_i X_{TL} \left(\frac{A}{K_A + A} \right) \quad (\text{付着増殖のみ})$	$\frac{\partial X}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 X}{\partial l^2} - v \frac{\partial X}{\partial l} + R_{XS} + R_{XB}$ $\frac{\partial X_a}{\partial t} = -\frac{\theta}{\rho} R_{XS} + (-Y \frac{dS}{dt} + \frac{1}{T_c} R_{CB}) \frac{X_a}{X_{TL}} - k_i (X_a - X_{a0})$	
記号	S: 基質濃度 ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$), S_a: 固相基質濃度 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), A: 酸素濃度 ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$), A_a: 固相酸素濃度 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), C: TCE 濃度 ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$), C_0: 初期 TCE 濃度 ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$), C_a: 固相 TCE 濃度 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), k_s: 基質の最大分解速度定数($\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$), K_S: 基質の飽和定数($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$), K_A: 酸素の飽和定数($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$), k_c: TCE の最大分解速度定数($\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$), K_C: TCE の飽和定数($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$), X: 浮遊微生物濃度 ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$), X_0: 初期浮遊微生物濃度 ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$), X_a: 付着微生物濃度 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{soil}$), X_{a0}: 初期付着微生物濃度 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{soil}$), X_{TL}: 液相換算全微生物濃度 ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{soil}$), F: 基質分解による酸素消費割合($\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1}$), f_d: 菌体の自己分解による酸素消費割合($\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1}$), d: 生分解可能な菌体の割合($\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1}$), k_i: 自己分解速度定数(d^{-1}), F_a: 全微生物に対する共代謝分解可能な微生物割合、b_d: TCE 分解微生物減衰の反応定数(d^{-1}), F_c: TCE 分解による酸素消費割合($\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1}$), K_D: 基質の分配係数 ($1 \cdot \text{kg}^{-1} \text{soil}$), K_{O_2}: 酸素の分配係数 ($1 \cdot \text{kg}^{-1} \text{soil}$), K_a: TCE の分配係数 ($1 \cdot \text{kg}^{-1} \text{soil}$), K_d: 分解微生物の分配係数($1 \cdot \text{kg}^{-1} \text{soil}$), a: TCE の固相側の移動速度係数(d^{-1}), k_m: TCE の液相側の移動速度係数(d^{-1}), Y: 菌体転換率($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$), T_c: 菌体当りの TCE 分解容量($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$), T_y: 消費基質当りの TCE 分解容量($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$), R_D: 基質の遅延係数 (—), R_A: 酸素の遅延係数 (—), R_{TCE}: TCE の遅延係数 (—), D_s: 基質の分散係数($\text{m}^2 \cdot \text{d}^{-1}$), D_A: 酸素の分散係数($\text{m}^2 \cdot \text{d}^{-1}$), D_c: TCE の分散係数($\text{m}^2 \cdot \text{d}^{-1}$), v: 土壌間隙中の実流速($\text{m} \cdot \text{d}^{-1}$), ρ: 土壌見かけ密度($\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$), θ: 空隙率 (—), t: 時間変数(d), l: 位置変数(m)		

注：記号は各文献の表現を統一するため変更している。

表 1-3 メタン資化性細菌のメタン分解パラメータ文献値

No.	使用株	k_s mg.mg ⁻¹ .d ⁻¹	K_s mg/L	Y	条件	引用
1	mixed culture	3.44	0.2	0.4	初期メタン濃度:0.45mg/L, 菌体濃度:4.3mg/L、10℃	Broholm ⁴⁹⁾
2	純 菌 /mixed culture	7.2 ~ 20	0.24 ~ 0.42	—	30℃以上	Broholm ⁴⁹⁾
3	Chemostat mixed culture	0.94	1.07	0.33	滞留時間 5d、20℃ 液温 26 - 28℃	Chang ³⁰⁾
4	<i>Methylosystis</i> sp. M	2.25	1.5	—	冷蔵保存のシャー培養菌体 28℃ 試験、菌 500mg/L, TCE 分解 $k_d/K_c=0.96$ L/mg/d	岡田、下村 ⁵⁰⁾

表 1-4 メタン資化性細菌の TCE 分解パラメータの文献値

No.	使用株	k_C mg.mg ⁻¹ .d ⁻¹	K_C mg/L	T_C mg/mg	Y	条件	引用
1	完全混合リアクタ mixed culture	0.84	0.69	0.043	0.33 ~ 0.37	バイアル: TCE15mg/L、 21℃	Alvarez-Cohen ⁵¹⁾
2	完全混合リアクタ mixed culture	4.8	7.9	0.061	—	リアクタ RT=9d、 CH ₄ :10.3%、 バイアル TCE 15mg/L、 21℃、ギ酸塩添加時	Alvarez-Cohen ⁵¹⁾
3	バイオリアクタ mixed culture	1.06	5.04	0.05	0.33	ギ酸塩添加時(20mM)	Chang ⁵²⁾
4	<i>Methylomonas methanica</i> 68-1	14.6	24.6		—	Stational phase culture, 25℃、TCE 0.66-65mg/L	Koh ⁵³⁾
5	<i>Methylosinus trichosporium</i> OB3b	6.3	16.5		—	Stational phase culture, 25℃、TCE 0.66-65mg/L	Koh ⁵³⁾
6	<i>Methylocystis</i> sp. M	0.122	2.1		—	25℃、冷凍保存菌株	Utiyama ⁵⁴⁾
7	OB3b	—	—	0.21	0.40	25℃	Hanada ⁵⁵⁾ , NEDO ⁵⁶⁾ , ⁵⁷⁾
	M. sp. St. M	—	—	0.16	0.36		
	KSWIII	—	—	0.02			
	EB-1	12.4	4.3	0.01			

表 1-5 TCE 分解能を有する微生物の増殖収率⁵⁶⁾

微生物	添加基質	Y	備考
<i>Methylosinus trichosporium</i> OB3B	メタン 20%	0.40	Type strain
<i>Methylocystis</i> sp. M	メタン 20%	0.36	Type strain
M18-2	メタン 20%	0.40	久留里から単離
<i>Burkholderia cepacia</i> G4	2mM フェノール	0.73	Type strain
P-10	2mM フェノール	0.08	久留里から単離
P-11	2mM フェノール	0.77	久留里から単離
P-19	2mM フェノール	0.86	久留里から単離
T-5	2mM トルエン	0.68	久留里から単離

1-4. まとめ

TCE の好気性代謝に関する国内外の実証試験の動向、メタン資化性細菌による TCE 分解の特徴を文献からまとめた。また TCE の生物学的な分解に関するモデル式を整理すると共に、そのパラメータ値を文献からまとめた。以下その概要は

- 1) 海外では MaCarty らが Moffet 基地で行った実証試験、DOE が Savannah River Site で行った実証試験が有名である。その後 MaCarty らは Edwards 空軍基地で実用レベルでの実証試験を行い、トルエン添加による原位置バイオスティミュレーションが有効であることを示した。
- 2) 国内では BRNL が千葉でメタン資化性細菌を用いた実証試験を初めて行なうと共に、それに引き続いて久留里市場で NEDO/RITE の実証試験が行われ、有効性や安全性に関するデータが収集された。
- 3) メタン資化性細菌による TCE の分解代謝は共代謝で行われるが、還元型の補酵素 NADH の供給が必要であり、これはギ酸や細胞内脂質顆粒の代謝により供給される。
- 4) TCE の分解に伴いその中間代謝産物によりメタン資化性細菌も死滅する。また TCE 分解ではメタンと TCE が競争阻害を起こす。またそのモデル式としてメタンと TCE の競争阻害、および酸素濃度の影響を乗じた Monod 型の反応式が提案されている。
- 5) 文献からメタンおよび TCE 分解に関するパラメータを整理したところ、メタンの最大分解速度定数(k_s)は $0.94 \sim 20 \text{ mg} \cdot \text{mg-cell}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 、飽和定数(K_s)は $0.2 \sim 1.5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 、TCE 最大分解速度定数(k_c)は $0.12 \sim 14.6 \text{ mg} \cdot \text{mg-cell}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 、飽和定数(K_c)は $0.69 \sim 24.6 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ の範囲にあった。また TCE 分解容量(T_c)は混合培養系で $0.04 \sim 0.06$ 、純菌系で $0.1 \sim 0.2$ レベルにあった。菌体転換率(Y)はメタン資化性細菌で 0.4 前後、トルエン、フェノール資化性細菌では 0.7 前後であった。
- 6) 土壌の吸着による TCE の分配係数(K_a)の文献値は $0.09 \sim 94 \text{ l} \cdot \text{kg-soil}^{-1}$ と大きくばらついていた。非平衡吸着時の TCE 移動速度係数(k_m)は $1.44 \sim 1.91 \text{ d}^{-1}$ の範囲にあった。
- 7) 文献値のメタン資化性細菌の砂質土に対する分配係数(K_d)は $0.23 \sim 0.5 \text{ l} \cdot \text{kg-soil}^{-1}$ であった。

第2章 共代謝分解のモデル式

NEDO/RITE プロジェクトで行った室内試験、実証試験の共代謝反応によるバイオステイミュレーションの解析を行うに当たり、特殊な解析プログラムソフトを必要とせず、汎用ソフトである **Microsoft Excel** を用いて簡易的に計算できることを主眼とした。

モデル式の考え方としては、Alvarez-Cohen ら⁴²⁾や大矢ら⁴⁵⁾の方法を参考にした。すなわち、メタンと TCE は共に競争阻害効果を持つことから、分解反応には競争阻害をもつ Monod の修正式を、分解微生物の増殖、死滅には TCE の分解に伴って T_C 分だけ菌体が死滅する Alvarez-Cohen らの考えを採用した。またメタンや TCE の分解には付着、浮遊微生物両者が関与する大矢らの考えを取り入れたが、計算を簡単にするために付着、浮遊微生物は同一条件で分解や増殖を行うものと仮定し、付着微生物も浮遊微生物濃度に換算した新たな液相換算微生物濃度(X_{TL})の概念を導入し、分解や増殖はすべてこの X_{TL} で計算した。また、浮遊と付着微生物濃度の関係は線形一次式で表わし、両者の濃度は瞬時的に平衡に達するものとして X_{TL} を分配した。

TCE の土壌への吸・脱着は非平衡吸着(大矢ら⁴⁵⁾)と平衡吸着(Semprini & McCarty⁴⁴⁾)について検討したがいずれも等温平衡吸着式は線形一次式で表せるものとした。なお、酸素についてはバイアル試験等で酸素不足が生じる場合を除き、土壌カラム試験等では酸素は十分にあり、律速にならないものとした。

土壌カラムでの解析は、Semprini ら⁴⁴⁾、大矢ら⁴⁵⁾と同様に1次元の移流・分散の溶質移動モデルを採用した。帯水層の溶質成分を C_i ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)、時間変数を t (d)、流れ方向の変数を l (m)とすると、溶質成分の移動方程式は一般に2-1式で表すことができる。

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial l} \left(D_i \frac{\partial C_i}{\partial l} \right) - v \frac{\partial C_i}{\partial l} + R_{Ci} \quad (2-1)$$

ここで、 D_i : i 成分の分散係数($\text{m}^2 \cdot \text{d}^{-1}$)、 v : 土壌間隙中の実流速($\text{m} \cdot \text{d}^{-1}$)、 R_{Ci} : C_i 成分の反応による変化項($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$)である。

2-1. 反応項のモデル式

共代謝分解の模式図を図2-1に示す。

(1) 分解微生物

飽和帯水層の単位土壌容積に含まれる全分解微生物濃度を X_T ($\text{mg} \cdot \text{l-soil}^{-1}$)、浮遊微生物を X ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)、付着微生物を X_a ($\text{mg} \cdot \text{kg-soil}^{-1}$) とすると、これらには2-2式の関係が成立する。

$$X_T = \theta X + \rho X_a \quad (2-2)$$

ここで θ は空隙率(—)、 ρ は見かけ密度($\text{kg} \cdot \text{l-soil}^{-1}$)である。

平衡時における浮遊微生物と付着微生物の分配は線形一次式の関係があるものと仮定したから、 K_d ($\text{l} \cdot \text{kg-soil}^{-1}$)を分配係数とすると

$$X_a = K_d X \quad (2-3)$$

従って 2-2 式は

$$X_T = (\theta + \rho K_d) X \quad (2-4)$$

ここで付着微生物量が少ない場合はメタンや TCE および酸素は浮遊微生物、付着微生物共に十分にいきわたる。この場合、増殖や TCE の分解は浮遊微生物、付着微生物共に同じ条件で行われるものと仮定して、付着微生物も含めた液相換算の全分解微生物濃度 X_{TL} を想定した。メタン、及び TCE の分解はすべて X_{TL} を基準に考えることができる。 X_{TL} と X 、 X_a には下記関係がある。

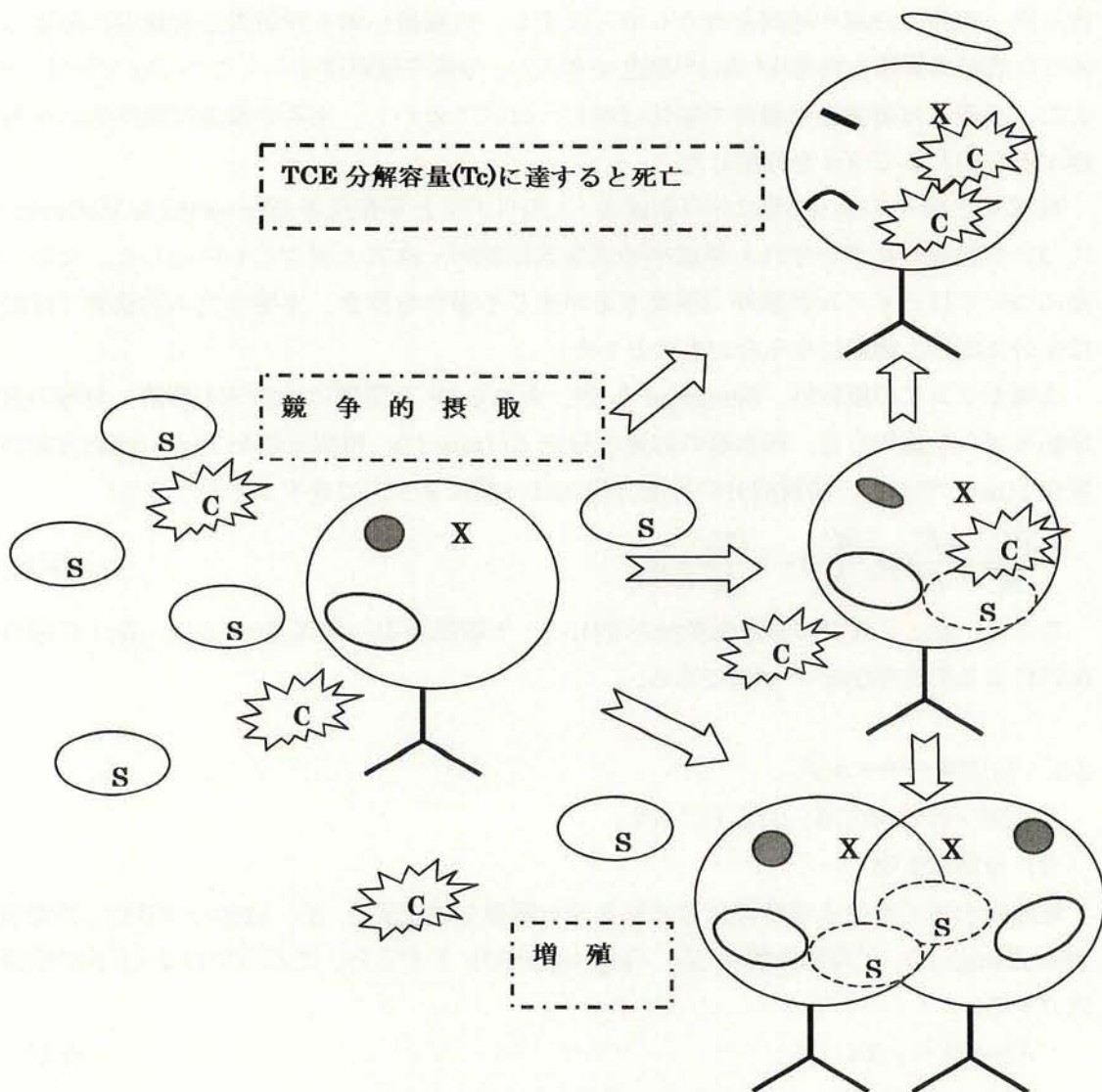


図 2-1 メタン(S)と TCE (C) の共代謝分解の模式図

$$X_{TL} = \frac{X_T}{\theta} = (1 + \frac{\rho}{\theta} K_d) X$$

$$X = \frac{1}{R_{cell}} X_{TL} \quad , \quad Xa = \frac{K_d}{R_{cell}} X_{TL} \quad (2-5)$$

$$R_{cell} = 1 + \frac{\rho}{\theta} K_d \quad R_{cell} : \text{浮遊微生物の遅延係数}(-)$$

注：遅延係数の名称は一般に移動方程式の中で定義されるものであり、この値によって物質の移送が遅れて見えることから付けられた。2-5 式の展開からは遅延係数と称する意味はないが、移動方程式の中で定義される R_{cell} と同じであるため遅延係数と名づけた。

(2) メタンの分解

メタンは土壤に吸着しないものとした。メタンと TCE は競争阻害を起こすものとして 2-6 式の Monod の式を適用した。なお、酸素律速がある場合は 2-7 式が適用できる。

$$Rs = \frac{dS}{dt} = -k_s X_{TL} \frac{S}{S + K_s (1 + C/K_c)} \quad (2-6)$$

$$Rs = \frac{dS}{dt} = -k_s X_{TL} \frac{S}{S + K_s (1 + C/K_c)} \frac{A}{A + K_A} \quad (2-7)$$

ここで、 S : メタン濃度($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)、 k_s : メタン最大分解速度定数($\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$)、 K_s : メタン飽和定数($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)、 C : TCE 濃度($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)、 K_c : TCE 飽和定数($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)、 A : 酸素濃度($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)、 K_A : 酸素の飽和定数($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)である。

(3) 酸素の消費

酸素は土壤に吸着しないものとした。また TCE の分解は酸素律速にならず、分解に要する酸素量も無視できるものとして、酸素の消費はメタンの分解に伴ってのみ起きるものとした。従って酸素濃度の時間変化(Ro)は

$$Ro = \frac{dA}{dt} = FRs \quad (2-8)$$

ここで、 F : メタンの分解に要する酸素の等量比(-)

(4) TCE の分解

TCE の反応は、土壤への吸・脱着反応(R_A)と微生物分解(R_B)が関与するものとした。液相の TCE 濃度の時間変化(R_C)は

$$R_C = R_A + R_B \quad (2-9)$$

1) 土壤の吸・脱着による変化 (R_A)

土壤に吸着した TCE の固相濃度を Ca ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) とすると、吸・脱着による液相濃度の変化は固相濃度の変化量に等しい。

$$\theta R_A = -\rho \frac{dCa}{dt} \quad (2-10)$$

従って R_A は 2-11 式で表せる。

$$R_A = -\frac{\rho}{\theta} \frac{dCa}{dt} \quad (2-11)$$

土壌への吸・脱着は瞬時的に平衡に達するケースと平衡に達するのに時間がかかるケース（非平衡状態）がある。一般に平衡吸着等温式として **Langmuir** や **Fleundlich** の式が用いられている。しかしここでは計算を簡易的に行うため、平衡状態における土壌への TCE 吸・脱着は線形一次式の関係が成り立つものとした。

TCE の土壌への分配係数を $K_a(l \cdot kg\text{-soil})$ とすると、

$$Ca = K_a C \quad (2-12)$$

平衡状態では 2-12 式を 2-11 式に当てはめる。

$$R_A = -\frac{\rho}{\theta} K_a \frac{dC}{dt} \quad (2-13)$$

一方、非平衡状態では、土壌への吸着速度はその時の液相濃度と、固相濃度に平衡な液相濃度 (C^*) の差に比例するものとする

$$R_A = -k_m (C - C^*) = -k_m \left(C - \frac{Ca}{K_a} \right) \quad (2-14)$$

ここで k_m : TCE の移動速度係数(d^{-1})

2)微生物分解(R_B)

メタンと同様に酸素律速がなく、メタンと競争阻害を起こすものとして

$$R_B = \frac{dC}{dt} = -k_c X_{TL} \frac{C}{C + K_c (1 + \frac{S}{K_s})} \quad (2-15)$$

ここで k_c : TCE 最大分解速度定数($mg \cdot mg^{-1} \cdot d^{-1}$)

(5) 分解微生物の増殖

分解微生物の増殖は、メタンの資化による増加、内生呼吸による減少、TCE 分解に伴う減少から成るから

$$R_{XL} = \frac{dX_{TL}}{dt} = -YR_S - k_i X_{TL} + \frac{R_B}{T_c} \quad (2-16)$$

ここで Y : 菌体転換率($g \cdot g^{-1}$)、 k_i : 自己分解速度定数 (d^{-1})、 T_c : TCE 分解容量($mg\text{-TCE} \cdot mg\text{-菌体}^{-1}$)

浮遊微生物 X と付着微生物 Xa の増殖は瞬時的に線形一次式の平衡関係が成り立つものとして 2-5 式から求めた。

2-2. 溶質の移動方程式

各成分の移動方程式は、2-1 式に上記各反応項を入れることにより求めることができる。

(1) メタン

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial l} \left(D_s \frac{\partial S}{\partial l} \right) - v \frac{\partial S}{\partial l} + R_s \quad (2-17)$$

$$R_s = -k_s X_{TL} \frac{S}{S + K_s (1 + C/K_c)}$$

D_s : メタンの分散係数($\text{m}^2 \cdot \text{d}^{-1}$)

(2) TCE

TCE の移動方程式は、平衡状態と非平衡状態で解析できる。

平衡状態では 2-13 式、2-9 式を 2-1 式に代入することで

$$R_{TCE} \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial l} \left(D_c \frac{\partial C}{\partial l} \right) - v \frac{\partial C}{\partial l} + R_B \quad (2-18)$$

$$R_B = \frac{dC}{dt} = -k_c X_{TL} \frac{C}{C + K_c (1 + S/K_s)}$$

ここで R_{TCE} : TCE の遅延係数(-) $R_{TCE} = 1 + \frac{\rho}{\theta} K_a$

非平衡状態では 2-14 式と 2-9 式を 2-1 式に代入することで、

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial l} \left(D_c \frac{\partial C}{\partial l} \right) - v \frac{\partial C}{\partial l} + R_A + R_B \quad (2-19)$$

$$R_A = -k_m \left(C - \frac{Ca}{K_a} \right)$$

$$R_B = \frac{dC}{dt} = -k_c X_{TL} \frac{C}{C + K_c (1 + S/K_s)}$$

(3) 分解微生物

移流・分散は浮遊微生物にのみ起こるため、2-5 式の関係を用いることで液相濃度の全分解微生物濃度 X_{TL} の移動方程式を導くことができる。

$$\frac{\partial X_{TL}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial l} \left(D_x \frac{\partial}{\partial l} \left(\frac{X_{TL}}{R_{cell}} \right) \right) - v \frac{\partial}{\partial l} \left(\frac{X_{TL}}{R_{cell}} \right) + R_{XL} \quad (2-20)$$

$$R_{XL} = \frac{dX_{TL}}{dt} = -Y R_s - k_i X_{TL} + \frac{R_B}{T_c}$$

2-3. まとめ

帯水層をメタン、TCE、浮遊微生物が移動することを想定し、下記反応条件を想定して一次元の溶質移動方程式に導入したモデル式を作成した。

- 1) 浮遊性微生物(X)と付着微生物(X_a)は同じ条件で分解、増殖する。付着微生物と浮遊微生物の分配は線形一次式の関係があり($X_a/X=K_d$)、その分配は瞬時的に平衡に達する。
- 2) 付着微生物も液相換算した全分解微生物 $X_{TL}(\text{mg} \cdot \text{l}^{-1})$ を想定し、分解、増殖は X_{TL} で計算する。
- 3) メタンは土壌に吸着しない。メタンの微生物分解は TCE との競争阻害を含む Monod の

$$\text{式 } (R_s = \frac{dS}{dt} = -k_s X_{TL} \frac{S}{S + K_s (1 + \frac{C}{K_c})}) \text{ で表せる。}$$

- 4) 酸素は TCE 分解による消費は無視できるものと仮定し、メタンの分解に伴ってその等量比 F の割合で消費されるものとする ($R_o = FR_s$)。但し、バイアル試験を除き、土壌カラム試験等では酸素律速は起こらないものとする。

- 5) TCE は土壌に吸・脱着し、その吸・脱着平衡は線形一次式で表せる($C_a/C=K_a$)。

- 6) 吸・脱着速度は瞬時的に平衡に達するケース ($R_A = -\frac{\rho}{\theta} K_a \frac{dC}{dt}$) と土壌への吸着速度がその時の液相濃度と、固相濃度に平衡な液相濃度の差に比例する非平衡状態のケース

$$(R_A = -k_m (C - \frac{C_a}{K_a})) \text{ を想定する。}$$

- 7) TCE の微生物分解速度(R_B)はメタンとの競争阻害を含む Monod の式

$$(R_B = \frac{dC}{dt} = -k_c X_{TL} \frac{C}{C + K_c (1 + \frac{S}{K_s})}) \text{ で表せる。酸素濃度は律速しない。}$$

- 8) 分解微生物はメタンの資化により増殖し、自己分解速度(k_i)、TCE の代謝により死滅す

$$\text{る } (R_{X_{TL}} = \frac{dX_{TL}}{dt} = -YR_s - k_i X_{TL} + \frac{R_B}{T_c}).$$

- 9) メタンの移動方程式は $\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial l} (D_s \frac{\partial S}{\partial l}) - v \frac{\partial S}{\partial l} + R_s$ で表せる。

- 10) TCE の移動方程式は吸・脱着が瞬時に

$$\text{平衡に達する場合、 } R_{TCE} \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial l} (D_c \frac{\partial C}{\partial l}) - v \frac{\partial C}{\partial l} + R_B \quad , \quad R_{TCE} = 1 + \frac{\rho}{\theta} K_a$$

$$\text{非平衡の場合、 } \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial l} (D_c \frac{\partial C}{\partial l}) - v \frac{\partial C}{\partial l} - k_m (C - \frac{C_a}{K_a}) + R_B \quad \text{で表せる。}$$

- 11) 液相換算分解微生物の移動方程式は

$$\frac{\partial X_{TL}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial l} \left[D_x \frac{\partial}{\partial l} \left(\frac{X_{TL}}{R_{cell}} \right) \right] - v \frac{\partial}{\partial l} \left(\frac{X_{TL}}{R_{cell}} \right) + \frac{dX_{TL}}{dt} \text{ で表せる。}$$

2-4. 記号一覧

記号	名称	単位
t	時間変数	(d)
l	位置変数	(m)
ρ	土壌見かけ密度	(g・m ⁻¹)
θ	空隙率	(-)
v	土壌間隙中の実流速	(m・d ⁻¹)
D_s	メタンの分散係数	(m ² ・d ⁻¹)
D_c	TCE の分散係数	(m ² ・d ⁻¹)
D_x	浮遊微生物の分散係数	(m ² ・d ⁻¹)
S	液相メタン濃度	(mg・l ⁻¹)
S_0	流入 (初期) メタン濃度	(mg・l ⁻¹)
C	液相 TCE 濃度	(mg・l ⁻¹)
C_0	流入 (初期) TCE 濃度	(mg・l ⁻¹)
C_a	固相 TCE 濃度	(mg・kg ⁻¹)
K_a	TCE の分配係数	(l・kg ⁻¹)
k_m	TCE の移動速度係数	(d ⁻¹)
X	(分解) 浮遊微生物濃度	(mg・l ⁻¹)
X_0	初期 (分解) 浮遊微生物濃度	(mg・l ⁻¹)
X_a	(分解) 付着微生物濃度	(mg・kg ⁻¹)
X_{a0}	初期 (分解) 付着微生物濃度	(mg・kg ⁻¹)
X_T	全分解微生物濃度	(mg・l ⁻¹ soil ⁻¹)
X_{TL}	液相換算全分解微生物濃度	(mg・l ⁻¹)
K_d	分解微生物の分配係数	(l・kg ⁻¹)
A	液相酸素濃度	(mg・l ⁻¹)
K_A	酸素の飽和定数	(mg・l ⁻¹)
k_s	メタンの最大分解速度定数	(mg・mg ⁻¹ ・d ⁻¹)
K_s	メタンの飽和定数	(mg・l ⁻¹)
k_c	TCE の最大分解速度定数	(mg・mg ⁻¹ ・d ⁻¹)
K_C	TCE の飽和定数	(mg・l ⁻¹)
Y	菌体転換率	(g・g ⁻¹)
k_i	自己分解速度定数	(d ⁻¹)
T_c	TCE 分解容量	(g・g ⁻¹)
R_{TCE}	TCE の遅延係数	(-)
R_{cell}	浮遊微生物の遅延係数	(-)
R_A	TCE の吸・脱着反応速度	(mg・l ⁻¹ ・d ⁻¹)
R_B	TCE の微生物分解速度	(mg・l ⁻¹ ・d ⁻¹)

第3章 密閉バイアル試験における TCE 分解の解析

微生物の TCE の分解特性を調べる場合には、最初に密閉式バイアル試験を行うのが一般的である。この試験では適量の培地と微生物を入れ、テフロンライナー付ゴム栓で蓋をした後、アルミシールで密閉する。その後、メタン添加時は、ヘッドスペースの空気を必要量のメタンと置換し、TCE をマイクロシリンジで注入し、恒温条件下で振とう混合する。定期的にヘッドスペースガスを採取し、TCE やメタン濃度をガスクロマトグラフで測定する。液相濃度はヘンリーの式を用いて計算する。また、微生物濃度の変化は分光光度計での吸光度 OD₆₀₀ 又は OD₅₈₀ 値を測定し、cell 数もしくは SS 濃度に換算する。経時的に TCE 濃度や微生物濃度を測定することで分解特性を把握することができる。密閉式バイアル瓶では微生物による TCE の分解やメタンの消費は液相で起きるが、その結果、気液平衡関係を維持するためにガス相から液相への溶解が生じる。従って、微生物によるメタンの消費量はガス相からの溶解も考量した系全体で計算する必要がある。ここではこうした密閉バイアル試験結果を、修正 Monod 反応式を用いたモデル式で解析し、その整合性を調べた。

3-1. 解析法

バイアル容器（容積： V_T ml）に、土壌を湿重量で $W_s(g)$ 添加し、これに地下水、培地、分解微生物らの液体を $La(ml)$ 加えて密閉条件で分解反応を行い、経時的に TCE やメタン濃度を計測する試験を想定する。バイアル瓶の液容積を $V_L(ml)$ 、気相容積を $V_G(ml)$ 、固液部容積を $V_{LS}(ml)$ とすると各容積は下記関係式で求められる。

$$V_L = La + W_s \frac{\omega}{\rho_w} = La + W_s \theta \frac{\phi}{\rho} \quad (3-1)$$

$$V_G = V_T - La + \frac{W_s}{\rho} \left(\theta - \omega \frac{\rho}{\rho_w} - 1 \right) = V_T - La + \frac{W_s}{\rho} (\theta - \rho_w \theta - 1) \quad (3-2)$$

$$V_{LS} = V_T - V_G \quad (3-3)$$

ここで、 ω ：含水率(—)、 ϕ ：水分飽和度(—)、 ρ ：土壌の見かけ密度($g \cdot ml^{-1}$)、

ρ_w ：水の密度($g \cdot ml^{-1}$)、 θ ：空隙率(—)、

注：3-1～3-3 式は V_s を土壌の容積、 V_{ds} を乾燥土壌の容積、 V_w を土壌間隙水容積、 V_v を土壌間隙気相容積とすると下記関係を代入して求めることができる。

$$V_s = V_{ds} + V_w + V_v,$$

$$V_s = \frac{W_s}{\rho}, \quad V_w = W_s \frac{\omega}{\rho_w}, \quad V_v = V_s \left(\theta - \frac{\rho}{\rho_w} \omega \right), \quad V_{ds} = \frac{W_s}{\rho} (1 - \theta)$$

液相における TCE の分解、メタン消費、メタン資化性細菌の挙動は第 2 章で示した 2-7 式と 2-13～2-15 式が適用できる（酸素律速がない場合は 2-6 式の適用）。一方、液相の TCE やメタン濃度とガス相の濃度の関係はヘンリーの法則を当てはめて考えることができる。従って

$$S_G = H_S S \quad (3-4)$$

$$A_G = H_A A \quad (3-5)$$

$$C_G = H_C C \quad (3-6)$$

S_G : メタンのガス相濃度($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ -ガス容積)、 S : メタンの液相濃度($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)

H_S : 温度 $T^\circ\text{C}$ におけるメタンのヘンリー一定数(無次元)

A_G : 酸素のガス相濃度($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ -ガス容積)、 A : 酸素の液相濃度($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)

H_A : 温度 $T^\circ\text{C}$ における酸素のヘンリー一定数(無次元)

C_G : TCE のガス相濃度($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ -ガス容積)、 C : TCE の液相濃度($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)

H_C : 温度 $T^\circ\text{C}$ における TCE のヘンリー一定数(無次元)

密閉バイアル瓶内でのメタン、TCE、酸素の重量を S_{TW} 、 C_{TW} 、 A_{TW} とすると

$$\begin{aligned} S_{TW} &= V_G S_G + V_L S \\ &= \alpha S \quad \text{ここで } \alpha = (V_G H_S + V_L) \end{aligned} \quad (3-7)$$

同様に

$$\begin{aligned} A_{TW} &= V_G A_G + V_L A \\ &= \gamma S \quad \text{ここで } \gamma = (V_G H_A + V_L) \end{aligned} \quad (3-8)$$

$$\begin{aligned} C_{TW} &= V_G C_G + V_L C + W_s C_a \\ &= \beta C + W_s C_a \quad \text{ここで } \beta = (V_G H_C + V_L) \end{aligned} \quad (3-9)$$

但し、メタン、酸素は土壌に吸着しないものとする。

時刻 t の液相濃度を S^t 、 A^t 、 C^t 、 X_{TL}^t 、固相 TCE 濃度を C_a^t 、全体のメタン、酸素、TCE 重量を S_{TW}^t 、 A_{TW}^t 、 C_{TW}^t 、微小時間 Δt 後の濃度、重量をそれぞれ $S^{t+\Delta t}$ 、 $A^{t+\Delta t}$ 、 $C^{t+\Delta t}$ 、 $X_{TL}^{t+\Delta t}$ 、 $C_a^{t+\Delta t}$ 、 $S_{TW}^{t+\Delta t}$ 、 $A_{TW}^{t+\Delta t}$ 、 $C_{TW}^{t+\Delta t}$ とすると、系全体の消失量は微生物反応のみで起きることから

$$\begin{aligned} \Delta S_{TW} &= S_{TW}^{t+\Delta t} - S_{TW}^t = R_s V_L \Delta t \\ S^{t+\Delta t} &= \frac{R_s V_L}{\alpha} \Delta t + S^t, \quad R_s = -k_s X_{TL} \frac{S^t}{S^t + K_s (1 + C^t / K_C)} \frac{A^t}{K_A + A^t} \end{aligned} \quad (3-10)$$

$$\begin{aligned} \Delta A_{TW} &= A_{TW}^{t+\Delta t} - A_{TW}^t = R_o V_L \Delta t \\ A^{t+\Delta t} &= \frac{R_o V_L}{\gamma} \Delta t + A^t, \quad R_o = F R_s \end{aligned} \quad (3-11)$$

$$\begin{aligned} \Delta C_{TW} &= C_{TW}^{t+\Delta t} - C_{TW}^t = R_B V_L \Delta t \\ C^{t+\Delta t} &= \frac{R_B + R_A}{\beta} V_L \Delta t + C^t \end{aligned} \quad (3-12)$$

$$R_B = -k_c X_{TL} \frac{C^t}{C^t + K_c (1 + S^t/K_s)}$$

$$R_A = -k_m (C^t - Ca^t/K_a)$$

$$Ca^{t+\Delta t} = -\frac{V_L}{W_s} R_A \Delta t + Ca^t \quad (3-13)$$

$$X_{TL}^{t+\Delta t} = (-YR_s - k_i X_{TL}^t + \frac{R_B}{T_c}) \Delta t + X_{TL}^t \quad (3-14)$$

一般的にはオイラー法と称されるこの数値計算法により十分に微小な Δt の値を与えれば上記 3-10～3-14 式を繰り返し行うことでその経時変化を近似的に求めることができる。 $\Delta t=0.02d$ 以下では計算結果にほとんど差がないことから近似計算の Δt は $0.02d$ で行った。

なお、ヘンリー定数と温度の関係は TCE に関しては Gossett ら⁵⁹⁾が、またメタンについては化学便覧⁶⁰⁾から求めることができる。この関係を図 3-1、図 3-2 に示す。

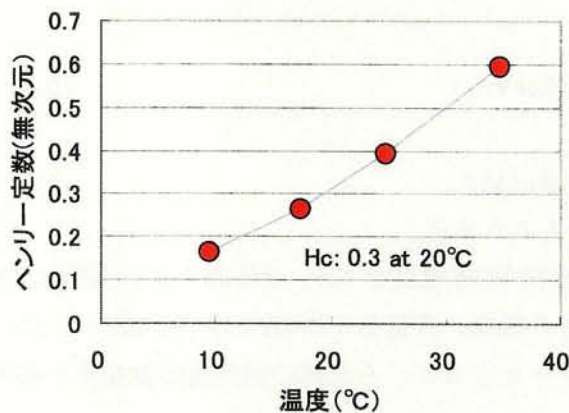


図 3-1 TCEのヘンリー定数と温度の関係

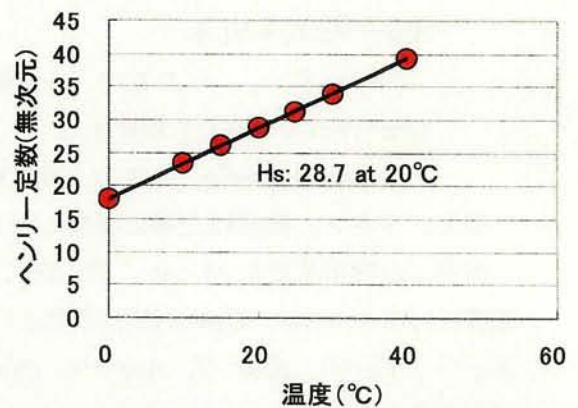


図 3-2 メタンのヘンリー定数と温度の関係

3-2. 単離菌体の TCE 分解容量測定時のパラメータ

久留里市場汚染土壌、地下水から単離した⁵⁵⁾メタン資化性細菌 *Methylocystis* sp. EB1、*Methylomonas* sp. KSWIII、および芳香族資化性細菌 *Rastonia eutropha* KT-1 の TCE 分解容量測定試験の経過を、モデル式との整合性で検討した。

(1) TCE 分解容量の試験方法と結果

TCE 分解容量の測定は、対数増殖期の培養菌体を回収し、10m/l リン酸緩衝液 (10mM、pH7) で洗浄後遠心分離し、リン酸緩衝液に再懸濁させた。33m/l のバイアル瓶にリン酸緩衝液を 5m/l 入れ密栓後、単離菌体濃度が $125\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ($5 \times 10^8 \text{ cells} \cdot \text{m}^{-3}$)、液相 TCE 濃度が $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ になるように注入し、 20°C 恒温室で静置培養した。経時的にヘッドスペース中の TCE 濃度を測定し、液相 TCE 濃度が $0.03 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 以下になったら新たに TCE を注入し、 $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ に再調整した。この操作を TCE 分解活性がなくなるまで行い、TCE 分解容量を求めた⁴⁰⁾。測定結果を図 3-3 に示す。

EB1 株では TCE 添加が 3 回、KSWIII 株では 2 回添加で分解効果はなくなったが KT-1

株では 7 回添加してもまだ TCE の分解効果は残っていた。TCE 分解活性がなくなった時の添加回数から 3-9 式を用いて TCE 分解量を求め、TCE 分解容量を求めた。このときの TCE 分解容量(T_C)は EB1 株で $0.062(\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$ 、KSWⅢ株で $0.041(\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$ 、KT-1 株で $0.2(\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$ となった。EB1 株、KSWⅢ株の T_C 値は表 1-4 に示した値と若干、異なった。これは測定条件が異なること (表 1-4 の T_C 測定は TCE 添加濃度 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 25°C で振とう)、および菌株の保存状態や培養状態によって値が変わることもあり、こうしたものが影響したと考える。

(2) 解析法とシミュレーション結果

この試験では resting cell を用いているためメタンの共存がなく、競争阻害が起きない。また土壌を添加していないため吸着効果も考慮する必要がない。従って 3-12 式、3-14 式はより簡単に表せる。

$$C^{t+\Delta t} = \frac{R_B}{\beta} V_L \Delta t + C^t, \quad R_B = -k_c X \frac{C^t}{C^t + K_c} \quad (3-15)$$

$$X^{t+\Delta t} = (-k_i X^t + \frac{R_B}{T_C}) \Delta t + X^t \quad (3-16)$$

$X=125 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $k_i=0.1\text{d}^{-1}$ に設定し、 T_C 値に上記実測値を入れて 3-15~3-16 式を用いて k_c 、 K_c をパラメータフィッティング操作により試験結果に合わせたときの結果を図 3-3 に実線として合わせて示す。またその時のパラメータ値を表 3-1 に示す。

k_c 値は $1.2\sim 4 \text{ mg}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ 、 K_c 値は $6\sim 12 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ の範囲にあり、各単離菌株間で大きな差はなかった。EB1 株、KT1 株の最後の TCE 分解時に計算結果と実測値に若干の差は見られるが概ね良く一致した。従って resting cell を用いた TCE の分解はメタン酸化性細菌、芳香族酸化性細菌共に代謝産物の毒性効果を含めた Monod のモデル式で良く表せることが確認できた。

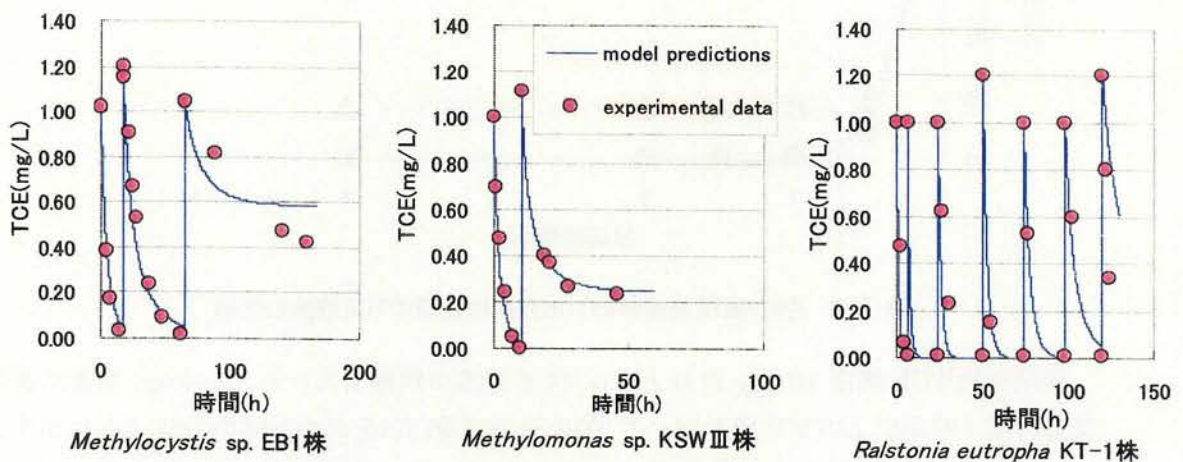


図3-3 各単離菌体のTCE分解容量の測定データとシミュレーション結果

表 3-1 単離菌体の TCE 分解容量測定時のシミュレーションパラメータ設定値

単離菌体 パラメータ	<i>Methylocystis</i> EB1	<i>Methylobacter</i> KSW III	<i>Ralstonia eutropha</i> KT-1
X_0 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	125	125	125
T_C ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	0.062	0.041	0.2
k_C ($\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$)	1.2	4	3
K_C ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	9	12	6
k_i (d^{-1})	0.1	0.1	0.1

3-3. メタン集積培養体の分解パラメータ

次にメタン集積培養体、および汚染帯水層土壌を用いた密閉形のバイアル、フラスコ試験結果についてモデル式との整合性を検討した。

(1) メタンが共存しない系での TCE 分解

久留里市場の TCE 汚染現場から採取した土壌と地下水にメタンを添加してメタン酸化性細菌の集積培養を行い、その集積培養菌体の TCE 分解特性を調べた⁴⁰⁾。

1) 試験法と測定結果

125mL のバイアル瓶に洗浄した集積培養体を NMS 培地に $\text{OD}_{600}=1.0$ (約 $250\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)になるようにして 20mL 入れ、バイアル瓶を密閉後、TCE 濃度をそれぞれ液相濃度で 1、5、10、25、50、100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ になるようにマイクロシリンジで注入した。30℃で振とうし、経時的に液相 TCE 濃度の変化を調べた。結果を図 3-4 に示す。

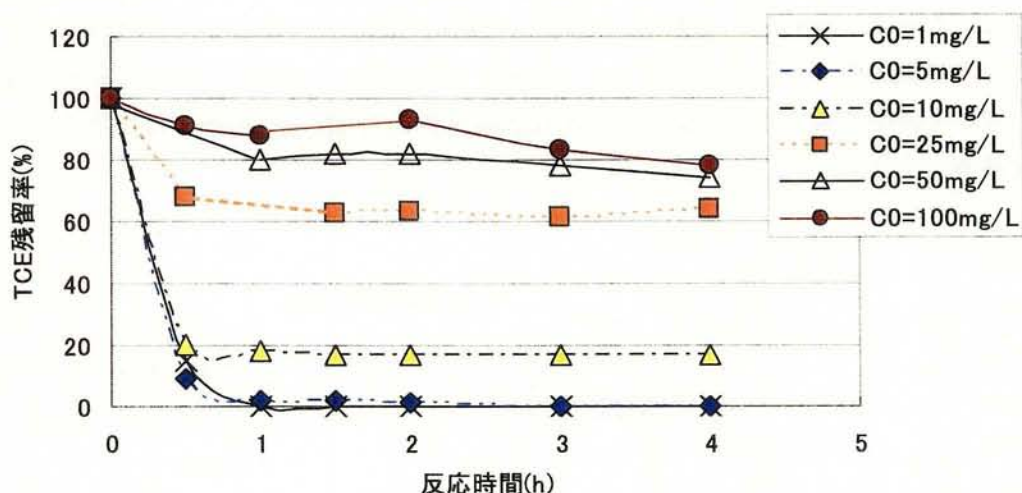


図 3-4 メタン集積培養体のTCE分解に及ぼすTCE濃度の影響

初期添加 TCE 濃度 10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上では TCE 濃度が残留していることから、定常に達した反応時間 1 時間以上の平均値を用いて TCE 分解容量(T_C)を求めた結果を図 3-5 に示す。

TCE 分解容量(T_C)は初期 TCE 添加濃度が高くなるにつれ若干増加する傾向が認められた。また集積培養体においても TCE10~50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ で 0.12~0.15 の高い T_C 値が得られた。

2) シミュレーション結果

この試験においてもメタンが共存しないこと、土壌を添加していないことから 3-15、3-16 式を用いて計算できる。一方、3-15 式から両辺を X で割って逆数をとると Lineweaver-Burk の関係式が得られる。

$$-XV_L \frac{\Delta t}{\Delta C_{TW}} = \frac{KC}{k_c} \frac{1}{C} + \frac{1}{k_c} \tag{3-17}$$

$C_{TW} = \beta C$ 、 $V_L 0.02 \text{ l}$ 、 $V_G 0.105 \text{ l}$ 、 30°C におけるヘンリー一定数は $H_C = 0.495$ から
 $\beta = (V_G H_C + V_L) = 0.072 \text{ (l)}$

図 3-4 の最初 30 分間の反応量を求め (表 3-2)、その結果を 3-17 式に当てはめて C を添加時の初期濃度 (表 3-3)、および 30 分間の反応の平均値 (表 3-4) を用いてそれぞれ計算した結果を図 3-6、3-7 に示す。

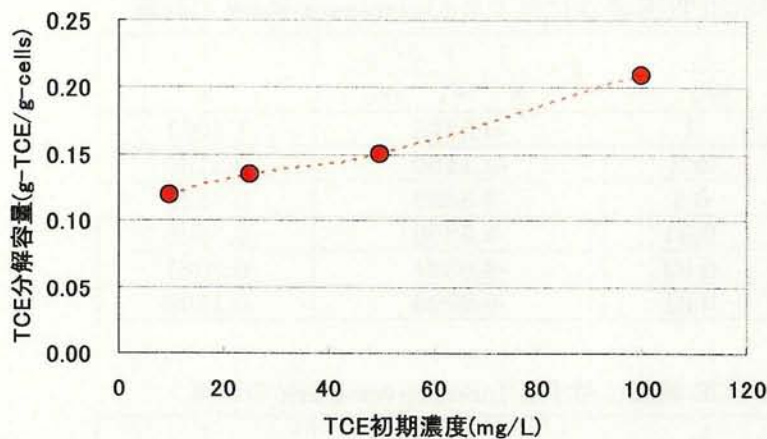


図 3-5 TCE初期濃度とTCE分解容量(Tc)の関係

表 3-2 初期 30 分間における TCE 分解速度の計算

C^{0h} ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)	C_{TW}^{0h} (mg)	$C^{0.5h}$ ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)	$C_{TW}^{0.5h}$ (mg)	$-\Delta C_{TW}$ (mg)	X^{0h} ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)
1	0.072	0.15	0.011	0.061	250
5	0.36	0.45	0.032	0.328	250
10	0.72	2.03	0.146	0.574	250
25	1.8	17	1.224	0.576	250
50	3.6	43	3.096	0.504	250
100	7.2	91	6.552	0.648	250

図から Lineweaver-Burk の計算で TCE 濃度を添加時初期濃度にプロットした場合、 $k_c = 10.3 \text{ mg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 、 $K_C = 16.2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ の値が、また 30 分間の平均濃度を用いた場合、 $k_c = 9.5 \text{ mg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 、 $K_C = 8.6 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ の値が得られた。いずれも相関係数の二乗値は 0.98 以上の高い値を示した。両計算で TCE 最大分解速度定数はいずれも $10 \text{ mg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 前後の値を示したが飽和定数は平均濃度でプロットした場合約半分の値となった。

一方、3-15～3-16 式を用いて、TCE の経時変化を求め、実験データに一致させるようにパラメータフィッティングを行った結果を図 3-8 に示す。初期菌体濃度 $250 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 、 T_c は

図 3-5 を参照に各濃度の実測値を代入した。この時の k_c は $25 \text{ mg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 、 K_C は $6 \text{ mg} \cdot \text{I}^1$ となり、**Lineweaver-Burk** の計算から求めた値に比べ、最大分解速度定数(k_c)は高めに、飽和定数(K_C)は低めであった。**Lineweaver-Burk** の計算から求めた k_c 値、 K_C 値を 3-15～3-16 式に入れてシミュレーションした場合、TCE 高濃度添加時で実測値と比較的良く一致したが、中濃度、低濃度領域では実測値とかなりの差が生じた (図示せず)。パラメータフィッティングをした場合も TCE $1 \text{ mg} \cdot \text{I}^1$ 、 $10 \text{ mg} \cdot \text{I}^1$ の初期残存率に違いは認められるがその他は実測値を良く反映しており、**Lineweaver-Burk** プロットによる計算でパラメータ値を求めるよりも整合性が良い。競争阻害が無い場合 3-15～3-16 式は比較的広い TCE 濃度の範囲で TCE 分解挙動を推定できることが示された。

表 3-3 初期添加 TCE 濃度に対する Lineweaver-Burk の計算

$C_0 \text{ (mg} \cdot \text{I}^1)$	$\frac{1}{C_0}$	$B = \frac{1}{X^{0h}} \frac{1}{V_L} \frac{\Delta C_{rw}}{\Delta t}$	$-\frac{1}{B}$
1	1	-0.5875	1.7021
5	0.2	-3.1450	0.3180
10	0.1	-5.5089	0.1815
25	0.04	-5.5296	0.1808
50	0.02	-4.8384	0.2067
100	0.01	-6.2208	0.1608

表 3-4 平均 TCE 濃度に対する Lineweaver-Burk の計算

$C_{av} \text{ (mg} \cdot \text{I}^1)$	$\frac{1}{C_{av}}$	$B = \frac{1}{X^{0h}} \frac{1}{V_L} \frac{\Delta C_{rw}}{\Delta t}$	$-\frac{1}{B}$
0.575	1.739	-0.5875	1.7021
2.725	0.367	-3.1450	0.3180
6.015	0.166	-5.5089	0.1815
21	0.048	-5.5296	0.1808
46.5	0.022	-4.8384	0.2067
95.5	0.010	-6.2208	0.1608

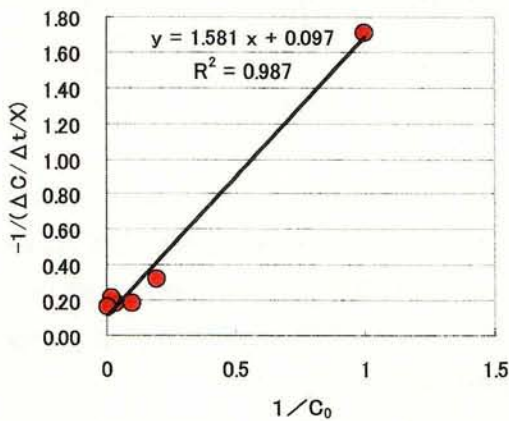


図 3-6 初期TCE濃度に対する Lineweaver-Burkプロット

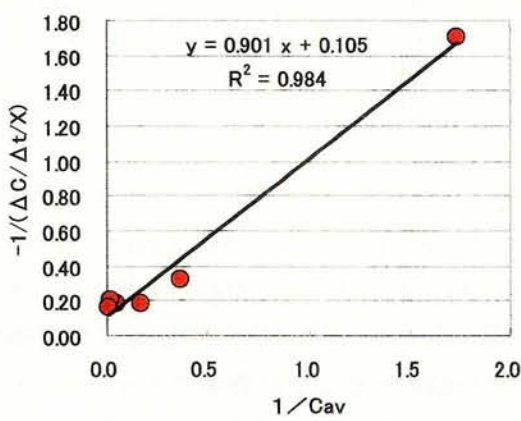


図 3-7 平均TCE濃度に対する Lineweaver-Burkプロット

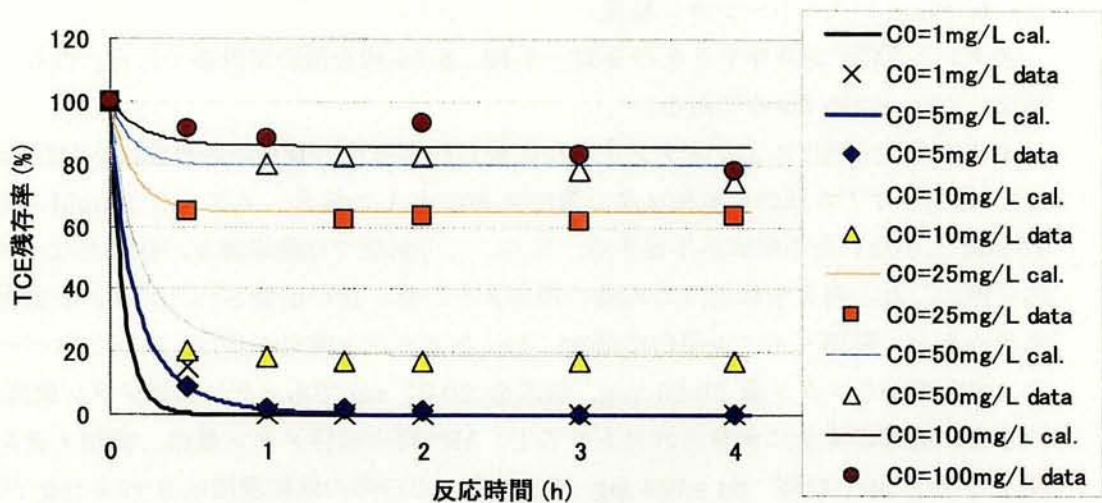


図3-8TCE分解に及ぼすTCE添加濃度の影響に対する計算値と実測値の比較

(2) メタン、TCE 共存系のメタン消費

1) 試験法と測定結果

久留里市場から得られたメタン集積培養体を遠心分離後、純水洗浄して MNS 培地に $OD_{600}=0.1$ (約 $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) になるように懸濁させてバイアル瓶(125mL)に 20mL/入れ、ヘッドスペースのメタン濃度が約 30% になるようにメタンを注入した。その後、TCE を液相濃度でそれぞれ 1、3、5、15、25、50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ になるようにマイクロシリンジで添加して振とうし(30°C)、経時毎の気相メタン濃度を調べた⁴⁰⁾。結果を図 3-9 に示す。

全体に TCE 添加初期のメタン消費に遅延が認められること、TCE 添加濃度に比例して消費が遅れる傾向が認められた。またいずれも気相メタン濃度 20% 前後で停止し、これ以上下がることはなかった。これは酸素が消費されたためと考えられる。

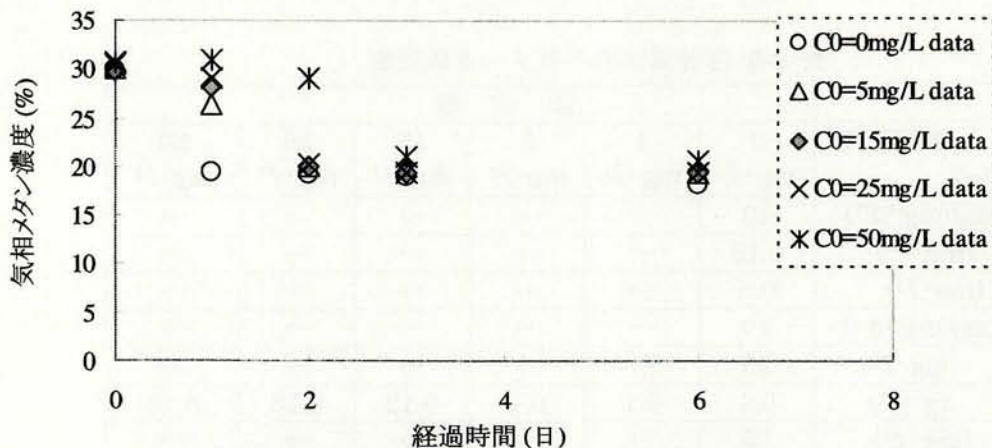


図3-9 各TCE濃度共存下における気相メタン濃度の変化(実験値)

2) 解析法とシミュレーション結果

メタンと TCE が共存するため 3-10～3-12、3-14 式を用いて計算できる。但し、土壌を添加してないため $R_A=0$ である。

メタンの完全酸化によりメタン 1 モルに対し約 2 モルの酸素が消費される (重量比で約 4 倍)。密閉バイアル瓶内の気相メタン濃度を 30%にした場合、メタンは 1.4mM、酸素は約 0.7mM しかないため酸素が不足する。即ち、この試験では酸素濃度が律速となって分解反応が停止したと考えられる。この時の残存メタン量、及び消費されたメタンと酸素量の比を求めると、密閉バイアル瓶内に最初にあったメタンと酸素の量は、ヘッドスペースのメタン含有率からメタン量 20.26 mg、酸素量 20.01 mg であった。気相メタン濃度が 19% のときに酸素が完全に消費されたとすると、19%時の残存メタン量は、気相メタン濃度を S_G とすると 30℃の時 $S_G = 122 \text{ mg} \cdot \text{I}^{-1}$ となる。この時の液相濃度は $S = 3.6 \text{ mg} \cdot \text{I}^{-1}$ (ヘンリー一定数 $H_{S30}=33.9$) となり、バイアル瓶内の全メタン量は 3-7 式から $S_{TW}=12.89 \text{ mg}$ となる ($\alpha=3.58$)。従って消費された酸素とメタン量の比(F)は 2.7 となる。

メタンの分解に酸素律速が生じるものとして 3-10～3-12、3-14 式を用いて計算を行った。但し、メタン消費における酸素の飽和定数は知られてないため、仮に硝化菌の増殖における酸素の飽和定数と同等の $0.5 \text{ mg} \cdot \text{I}^{-1}$ に⁶¹⁾設定した。TCE 分解容量は TCE 濃度によって異なることから図 3-5 を参考に TCE 初期濃度によって T_C を変えた。 k_s 、 K_s 、 k_c 、 K_c を任意に変えて実験値にパラメータフィッティングしたときの結果を図 3-10 に、このときのパラメータ値を表 3-5 に示す。図にはメタン消費の遅延がないものとして実測値のデータを 0.6 日ずらしてプロットした結果を合わせて示した。

TCE 添加濃度 $50 \text{ mg} \cdot \text{I}^{-1}$ では実験値と計算値にまだずれはあるが全体の傾向はほぼ似かよった。従って、酸素律速を含めたモデル式は TCE 共存下でのメタンの消費傾向を反映させることができるものとする。但し、TCE 高濃度添加領域ではパラメータ値の少しの変化でメタン消費は大きく変わる傾向があった。従ってこうしたケースではシミュレーション結果の取り扱いに注意する必要がある。

表 3-5 再計算時のパラメータ設定値

添加濃度 パラメータ	設 定 値					
	0 $\text{mg} \cdot \text{I}^{-1}$	1 $\text{mg} \cdot \text{I}^{-1}$	5 $\text{mg} \cdot \text{I}^{-1}$	15 $\text{mg} \cdot \text{I}^{-1}$	25 $\text{mg} \cdot \text{I}^{-1}$	50 $\text{mg} \cdot \text{I}^{-1}$
$k_s (\text{mg}/\text{mg} \cdot \text{d}^{-1})$	10	→	→	→	→	→
$K_s (\text{mg} \cdot \text{I}^{-1})$	0.15	→	→	→	→	→
$K_A (\text{mg} \cdot \text{I}^{-1})$	0.5	→	→	→	→	→
$k_c (\text{mg}/\text{mg} \cdot \text{d}^{-1})$	10	→	→	→	→	→
$K_C (\text{mg} \cdot \text{I}^{-1})$	25	→	→	→	→	→
$T_C (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	0.1	0.1	0.1	0.12	0.13	0.15
$X_0 (\text{mg} \cdot \text{I}^{-1})$	25	→	→	→	→	→
$Y (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	0.4	→	→	→	→	→
$k_i (\text{d}^{-1})$	0.1	→	→	→	→	→

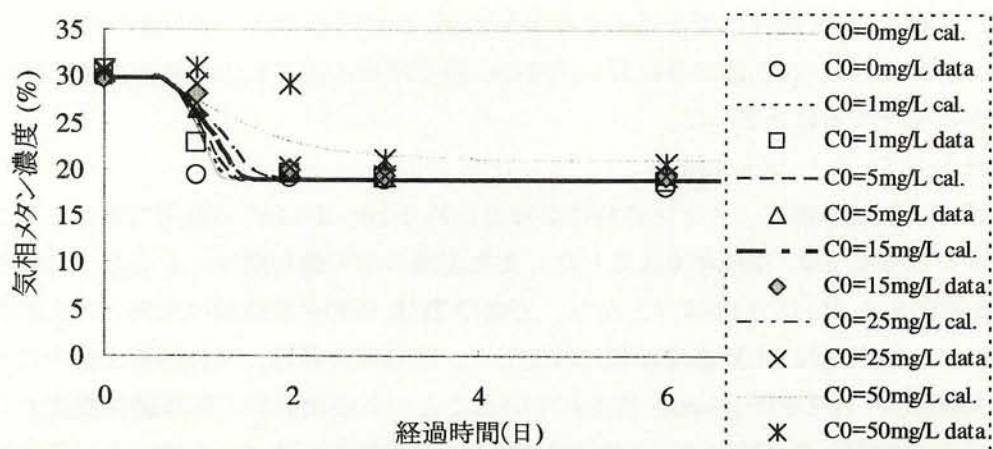


図3-10 気相メタン濃度変化の実測値と計算値の比較

(3) メタン、TCE 共存系での TCE 分解

1) 試験法と測定結果

125m^lのバイアル瓶に汚染サイトの土壌と地下水、NMS 培地を表 3-6 に示す条件で添加した。密栓後、気相部にメタン、TCE を添加して TCE の分解性能を調べた⁴⁰⁾。その結果を図 3-11 に示す。

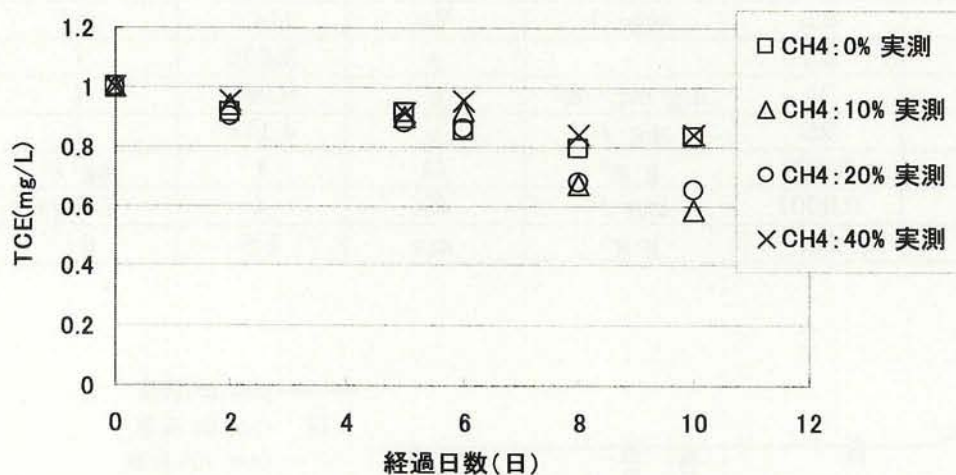


図3-11 メタン濃度が異なる条件における土壌添加時の
TCE処理経過(非平衡吸着)

表 3-6 現地土壌、地下水を添加したバイアル試験条件

	C	T1	T2	T3
TCE 濃度 (mg・l ⁻¹)	1.0	1.0	1.0	1.0
気相メタン濃度(%)	0	10	20	40
土 (g)	1.0	1.0	1.0	1.0
T-1 地下水 (m ^l)	10.0	9.7	9.7	9.7
NMS 培地 (m ^l)	0	0.3	0.3	0.3

密栓後いずれも TCE 濃度は若干低下したがその後、6 日目までは一定の値を維持した。6 日目以降メタン 10%、20%添加系において TCE 濃度は更に低下したが無添加時、40%添加時は僅かに低下するに止まった。

2) 解析法とシミュレーション結果

この試験では土壌の添加、メタンの共存があるため 3-10～3-14 式が適用できる。ここで土壌の見かけ密度を 2.0、空隙率 0.3 にした。また土壌の水の飽和度は 1 とした。このときに V_L は 0.01015 l、 V_G は 0.1145 l となる。土壌の TCE 移動速度係数は大矢らの文献を参考に 1.5d^{-1} に、初期固相 TCE 濃度は零に設定した。初期菌体量は、現地汚染土壌中にメタン資化性細菌数が $10^3\text{CFU}\cdot\text{g}\cdot\text{soil}^{-1}$ 含まれていたことから液相換算の乾燥菌体濃度として $0.0001\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ に設定した ($1\text{mg}\cdot\text{dry cell}=10^9\text{ cells}$)。その他のパラメータはメタン資化性細菌の一般的な値、およびパラメータフィッティングにより求めた。実験結果に比較的良好一致させることができた時のシミュレーション結果を図 3-12 に、設定パラメータ値を表 3-7 に示す。

表 3-7 計算時のパラメータ設定値

パラメータ	設定値	単位	パラメータ	設定値	単位
k_s	8	$\text{mg}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$	k_i	0.1	d^{-1}
K_s	0.1	$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$	V_L	10.15	ml
K_A	0.5	$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$	V_G	114.5	ml
F	2.7	-	α	3.892	l
k_C	2	$\text{mg}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$	β	0.067	l
K_C	25	$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$	γ	4.114	l
T_C	0.008	$\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	C_0	1	$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$
X_{TL}^0	0.0001	$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$	K_a	4	$\text{l}\cdot\text{kg}^{-1}$
Y	0.4	$\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	km	1.5	d^{-1}

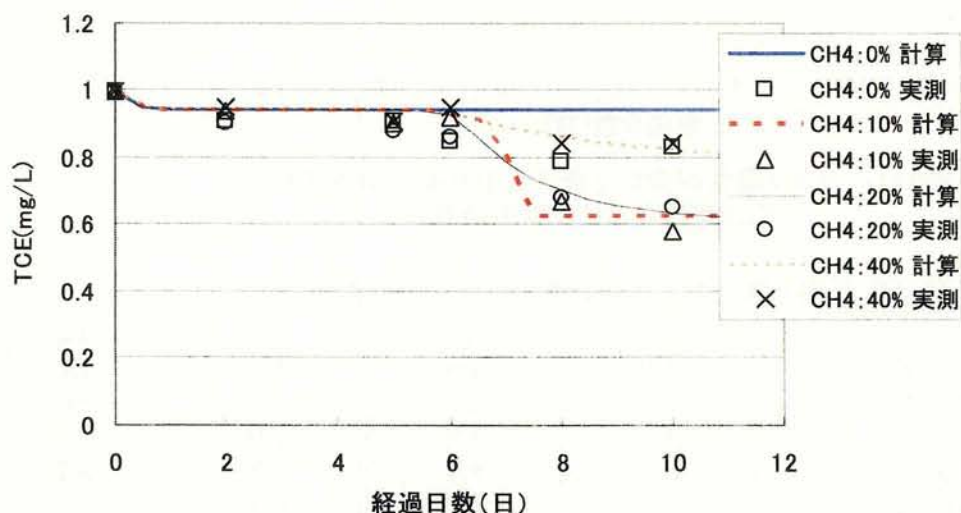


図3-12 土壌添加系のTCE処理経過(非平衡吸着)

TCE 分配係数 K_a を $4 \text{ l} \cdot \text{kg}^{-1}$ にした時に吸着効果を反映して初期の TCE 低減効果を再現させることができた。6 日目以降の TCE 低下はメタン資化性細菌の増殖に伴う減少であり、メタン無添加時を除き実測値の低下傾向を反映させることができた。メタン添加率 10% の時に 7 日目以降 TCE 除去効果が急速に低減したのはメタンが消失し、TCE 分解に伴って菌体が死滅したためであった。なお、集積培養体を用いた場合に比べ、TCE の最大分解速度定数(k_d)は小さな値にしないと実測値と一致しなかった。また TCE 分解容量も著しく小さな値にする必要があった。しかし、馴致されてない土壌中の微生物分解パラメータ値としてはむしろ妥当な値と思われる。

3-4. まとめ

密閉式のバイアルを用いた TCE の分解試験では、液相と気相にメタンや TCE がヘンリーの法則に従って分配されており、液相における微生物分解反応の変化に伴って気相濃度も変化する。従って密閉したバイアル試験における分解の解析には気相濃度や固相吸着量の変化も考慮した。微小時間における液相での微生物分解反応に伴う減少量が系全体の変化量として考え、瞬時的に気液平衡が成立するものと想定してメタンや TCE の分解、及びメタン資化性細菌の増殖式を求めた。

上記モデル式を久留里市場汚染サイトから単離した分解菌、メタン集積培養体、及び現地土壌を添加した各種バイアル試験結果に適用した。その結果、

- 1) resting cell を用いた TCE の分解経過と本モデル式のシミュレーションは良く整合し、TCE 代謝産物による菌体死滅の解析は妥当であることが示された。
- 2) メタン集積培養体においても TCE の最大分解速度定数が $9.5 \sim 25 \text{ mg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ と高く、TCE 分解容量の大きな値($0.1 \sim 0.21 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$)が得られることが示された。
- 3) TCE 分解容量は添加 TCE 濃度の増加と共に高くなる傾向が認められた。
- 4) 本モデル式によるシミュレーションは密閉バイアル瓶内におけるメタンと TCE の競合による分解傾向を良く反映させることができた。
- 5) 汚染サイトの土壌を添加したバイアル試験結果のパラメータフィッティングによるシミュレーションの結果、土着メタン資化性細菌の k_d は $2 \text{ mg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 、 K_c $25 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 、TCE 分解容量 $0.008 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ の値が得られた。
- 6) 本モデル式によるバイアル試験のシミュレーションでは試験条件によりパラメータ値を多少変更させる必要はあったが実測値の全体的な処理動向を良く反映しており、本モデル式の解析が有効なものであることを示した。

第4章 土壌カラム試験における微生物分解の解析

バイオスティミュレーションの適用性を評価する場合、バイアル試験で分解微生物の有無、処理性能、必要栄養条件等を確認した後、汚染帯水層での処理効果を模擬した土壌カラム試験が一般的に行われる。土壌カラム試験とは、汚染帯水層から採取した汚染土壌をカラムに詰め、現地汚染地下水にバイアル試験で確認した最適栄養塩や炭素源を添加して継続的に通水することで帯水層における微生物分解の除去効果を模擬的に調べる試験である。この試験では内径 25～50mm、長さ 30～50cm のガラスカラムあるいはステンレスカラムを用いることが多い。土壌を充填させたカラムに TCE、炭素源（メタン／トルエン／フェノール）、窒素・りん酸塩及び必要に応じ微量栄養源等を添加した現地汚染地下水を、原位置浄化を想定した場合の汚染帯水層における地下水流速と同等レベルの速度もしくは滞留時間で通水する。通水前後（カラムの入口と出口）の TCE、炭素源、微生物量等を継続的に測定することで処理性能を把握する。EPA の土壌カラム試験に対するガイドライン⁶²⁾では、目的の汚染物質の分解率がコントロール系の試験結果と比較して 20%以上の除去率が 3 週間以上継続した場合、バイオスティミュレーションによる現地実証試験の適用が可能であると推奨している。

NEDO/RITE の「土壌汚染等修復技術開発」のプロジェクトで行った土壌カラム試験では、実験と維持管理の容易性からメタン資化性細菌の適用においては毎日注入と静置を繰り返すバッチカラム試験を採用した。しかし、芳香族炭化水素資化性細菌の適用においては、バッチカラムの処理性能が不安定であったこと、及びより実際の修復時の流れに近似させた場合の処理性能を把握するため、連続的に注入を行なう連続通水カラム試験に変更した。そこで土壌カラム試験におけるバッチカラム試験と、連続通水カラム試験の解析を第2章で展開したモデル式を用いて検討し、それぞれの処理特性を調べると共に、両方式の比較を行った。また併せて、このプロジェクトで実施した土壌カラム試験との比較、および地下水循環法を模した土壌カラム試験の解析も試みた。

4-1. バッチカラム試験の解析

バッチカラム試験では、土壌カラムにその空隙容積の 2～3 倍量の原水を 1 時間もしくは 2 時間注入した。その後 22～23 時間静置し、メタン資化性細菌の増殖と TCE の分解をバッチ反応で行わせた。24 時間目に処理水をサンプリングした後、再度同じように原水の注入を繰り返した。このバッチ操作を繰り返し行うことで TCE 処理性能の動向を調べた。従ってバイアル瓶内でのバッチ運転を繰り返し行ったことになるが、気相部がないため炭素源や TCE の気相と液相の分配を考慮しなくて良い点がバイアル瓶内での反応と異なる。更に液側に浮遊している微生物は短時間に液交換が行なわれるためにその多くが Wash-out される可能性が高い。そこで、バッチ運転における初期微生物量はその前のバッチ運転で液側に浮遊していた微生物は排出され、カラム内に付着していた微生物量のみが残るものと

仮定して解析した。

(1) 計算法

バッチ運転の繰り返しであるためメタン、TCE、分解微生物の経時変化は第2章の(2-6)式、(2-8)~(2-16)式を基に、1回のバッチ操作における $S^{t+\Delta t}$ 、 $C^{t+\Delta t}$ 、 $Ca^{t+\Delta t}$ 、 $X_{TL}^{t+\Delta t}$ を以下の近似式で求めた。

1) メタンの変化

$$S^{t+\Delta t} = Rs\Delta t + S^t, \quad Rs = -k_s X_{TL} \frac{S^t}{S^t + K_s (1 + C^t/K_c)} \quad (4-1)$$

2) TCE の変化

$$C^{t+\Delta t} = (R_A + R_B)\Delta t + C^t, \quad R_B = -k_c X_{TL} \frac{C^t}{C^t + K_c (1 + S^t/K_s)} \quad (4-2)$$

i) 吸脱着が瞬時に平衡に達する場合は $R_A = -\frac{\rho}{\theta} K_a \frac{dC}{dt}$ であるから

$$C^{t+\Delta t} = \frac{R_B}{R_{TCE}} \Delta t + C^t, \quad R_{TCE} = 1 + \frac{\rho}{\theta} K_a \quad (4-3)$$

$$Ca^{t+\Delta t} = -\frac{\theta}{\rho} R_A \Delta t + Ca^t \quad (4-4)$$

ii) 吸脱着が非平衡の場合は $R_A = -k_m (C^t - \frac{Ca^t}{K_a})$ であるから

$$C^{t+\Delta t} = (-k_m (C^t - \frac{Ca^t}{K_a}) + R_B) \Delta t + C^t \quad (4-5)$$

$$Ca^{t+\Delta t} = -\frac{\theta}{\rho} R_A \Delta t + Ca^t \quad (4-6)$$

3) 分解微生物の増殖

$$X_{TL}^{t+\Delta t} = (-YRs - k_d X_{TL}^t + \frac{R_B}{T_c}) \Delta t + X_{TL}^t \quad (4-7)$$

$$X^{t+\Delta t} = \frac{X_{TL}^{t+\Delta t}}{R_{cell}}, \quad R_{cell} = 1 + \frac{\rho}{\theta} K_d \quad (4-8)$$

$$Xa^{t+\Delta t} = K_d X^{t+\Delta t} \quad (4-9)$$

$$X_T^{t+\Delta t} = \theta X_{TL}^{t+\Delta t} \quad (4-10)$$

4) バッチ操作開始時の初期条件

注入水のメタン、TCE、浮遊微生物濃度をそれぞれ $S_{in}=S_0$ 、 $C_{in}=C_0$ 、 $X_{in}=0$ とし、 $t=0$ 時のカラム内土壌の固相 TCE 濃度、浮遊微生物濃度、付着微生物濃度を $Ca^0=0$ 、 $X^0=X_0$ 、 $Xa^0=Xa_0$ とすると、

i) 瞬時平衡時

地下水を注入した時点で TCE と分解微生物は液相と固相間で瞬時平衡が成立すると仮定しているから注入後の各バッチ操作開始時の初期値は

1 回目： $S_1^0=S_0$

$$C_1^0 = \frac{C_0}{R_{TCE}}, \quad Ca_1^0 = K_a C_1^0$$

$$X_{TL1}^0 = R_{cell} X_0, \quad X_1^0 = X_0, \quad Xa_1^0 = Xa_0, \quad Xa_0 = K_d X_0$$

2 回目以降：前のバッチ終了時の固相 TCE 濃度、付着微生物濃度を Ca_n^e 、 Xa_n^e とすると、

$$S_{n+1}^0 = S_0$$

$$C_{n+1}^0 = (C_0 + \frac{\rho}{\theta} Ca_n^e) \frac{1}{R_{TCE}}, \quad Ca_{n+1}^0 = K_a C_{n+1}^0$$

$$X_{TLn+1}^0 = \frac{\rho}{\theta} Xa_n^e, \quad X_{n+1}^0 = \frac{X_{TLn+1}^0}{R_{cell}}, \quad Xa_{n+1}^0 = K_d X_{n+1}^0$$

ii) 非平衡時

1 回目： $S_1^0=S_0$

$$C_1^0 = C_0, \quad Ca_1^0 = 0$$

$$X_{TL1}^0 = R_{cell} X_0, \quad X_1^0 = X_0, \quad Xa_1^0 = Xa_0, \quad Xa_0 = K_d X_0$$

2 回目以降：

$$S_{n+1}^0 = S_0$$

$$C_{n+1}^0 = C_0, \quad Ca_{n+1}^0 = Ca_n^e$$

$$X_{TLn+1}^0 = \frac{\rho}{\theta} Xa_n^e, \quad X_{n+1}^0 = \frac{X_{TLn+1}^0}{R_{cell}}, \quad Xa_{n+1}^0 = K_d X_{n+1}^0$$

(2) 初期微生物量、吸着パラメータ値

1) 空隙率、見掛け密度

久留里市場汚染サイトの帯水層は細砂からなり、空隙率 θ は約 0.3 であった。見掛け密度 ρ は $1.6 \text{ kg} \cdot \text{H}^1$ に設定した。

2) 初期微生物量と分配係数

久留里市場汚染サイトの土壌にはメタン資化性細菌が $10 \sim 10^5 \text{ cells} \cdot \text{g-soil}^{-1}$ 生息していた。メタン資化性細菌の集積培養体における乾燥菌体 1 mg は約 10^9 cells に相当していたことから

ら $10 \sim 10^5 \text{cells} \cdot \text{g-soil}^{-1}$ は付着微生物の乾燥菌体重量換算で $10^{-5} \sim 0.1 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ に相当する。初期付着微生物濃度はこの範囲で任意に設定した。土壌と液相への分配係数は Jenkins らの砂質土を用いたカラム実験から求めた文献値⁵⁸⁾を参考に $K_d=0.3 \text{ l} \cdot \text{kg-soil}^{-1}$ に設定した。

3) TCE の分配係数、遅延係数

NEDO の試験では⁵⁶⁾久留里汚染現場の土壌を内径 2cm、長さ 10cm のカラムに詰め、TCE 溶解液の連続通水試験を行ない、その流出曲線から TCE の遅延係数を求めた。その結果 TCE 遅延係数(R_{TCE})は 1.2~3 の値であった。

$R_{TCE}=(1+\rho/\theta \times K_d)$ を基に分配係数 K_d 値を求めると、現地砂質土の K_d 値は $0.04 \sim 0.4 \text{ l} \cdot \text{kg-soil}^{-1}$ の値となる。そこで K_d 値は $0.04 \sim 0.4 \text{ l} \cdot \text{kg-soil}^{-1}$ の範囲で設定した。

また、非平衡時の TCE の移動速度係数は大矢ら⁴⁵⁾の文献を参考に $k_m=1.5 \text{ d}^{-1}$ とした。

(3) 瞬時平衡吸着と非平衡吸着シミュレーションの比較

久留里汚染現場の土壌を用いた土壌カラム試験結果を基に、TCE の分配係数(K_d)を $0.04 \text{ l} \cdot \text{kg-soil}^{-1}$ とした場合のバッチカラム試験経過の瞬時平衡吸着時のシミュレーション結果を図 4-1 に、非平衡吸着時の結果を図 4-2 に示す。また、毎日のバッチ操作終了時の濃度をプロットしたものを図 4-3~4-4 に示す。このときのパラメータ設定値を表 4-1 に示す。

Δt を変えてオイラー法で計算した結果、 $\Delta t=0.02 \text{d}$ 以下では計算結果にほとんど差がなかったことから Δt は以降 0.02d で計算した。

メタン添加によりメタン資化性細菌の増殖が始まり、3 日目には $0.7 \text{ mg} \cdot \text{l-soil}^{-1}$ まで増え、メタンは完全に消費された。各バッチ過程におけるメタン、メタン資化性細菌の動向は平衡吸着、非平衡吸着で大きな差はなかった。しかし、TCE 濃度はバッチ操作 1 回目には差が認められた。即ち、平衡吸着では瞬時に $0.41 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ に低下したのに対し非平衡吸着では時間経過とともに徐々に低下し、24 時間目に $0.41 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ となった。しかしバッチ操作 2 回目の 2 日目には共に $0.5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ まで上昇し、3 日目以降メタン資化性細菌の増殖により微生物による分解が加わり、バッチ操作終了時には $0.4 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ まで低下した。初日の TCE の減少は土壌への吸着によるものであり、この吸着が 2 日目には飽和に達したことからその減少効果がなくなった (図 4-7 参照)。3 日目以降両シミュレーション共メタンが消費され、そ

表 4-1 バッチカラム試験の瞬時平衡/非平衡吸着シミュレーションのパラメータ設定値

パラメータ	設定値	単位	パラメータ	設定値	単位
土壌見かけ密度 ρ	1.6	$\text{kg} \cdot \text{l}^{-1}$	k_s	10	$\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$
空隙率 θ	0.3	-	K_s	0.2	$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$
初期付着メタン資化菌 X_{a0}	0.0001	$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	k_c	5	$\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$
メタン資化菌分配係数 K_d	0.3	$\text{l} \cdot \text{kg}^{-1}$	K_C	10	$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$
添加メタン濃度 S_0	6	$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$	Y	0.4	$\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$
添加 TCE 濃度 C_0	0.5	$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$	k_i	0.1	d^{-1}
初期 TCE 吸着量 C_{a0}	0	$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	T_c	0.05	$\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$
TCE 分配係数 K_d	0.04	$\text{l} \cdot \text{kg}^{-1}$	吸着速度係数 k_m	1.5	d^{-1}

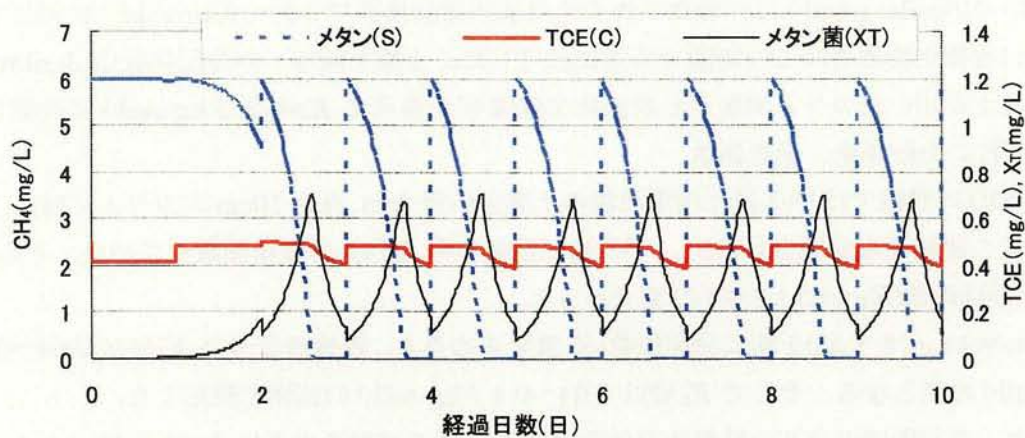


図 4-1 バッチカラム試験のシミュレーション(瞬時平衡吸着 $K_a=0.04\text{L/kg}$)

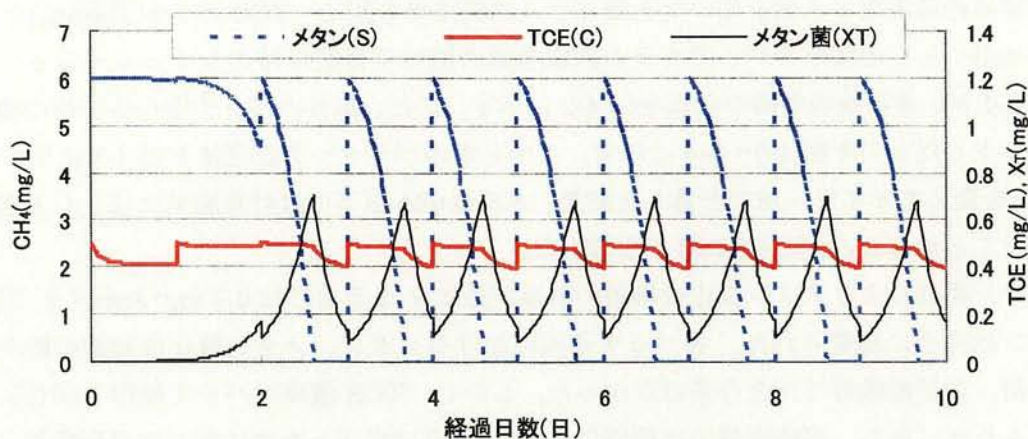


図 4-2 バッチカラム試験のシミュレーション(非平衡吸着 $K_a=0.04\text{L/kg}$)

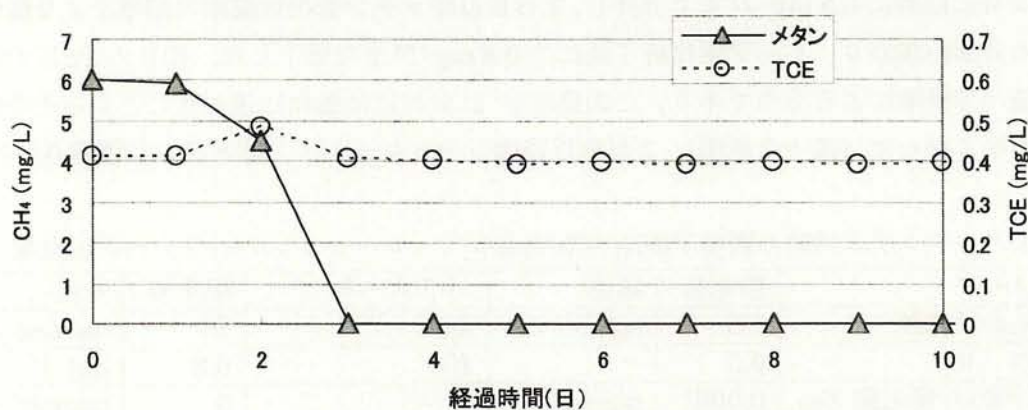


図4-3a 処理水メタン、TCEのシミュレーション(瞬時平衡吸着 $K_a=0.04\text{L/kg}$)

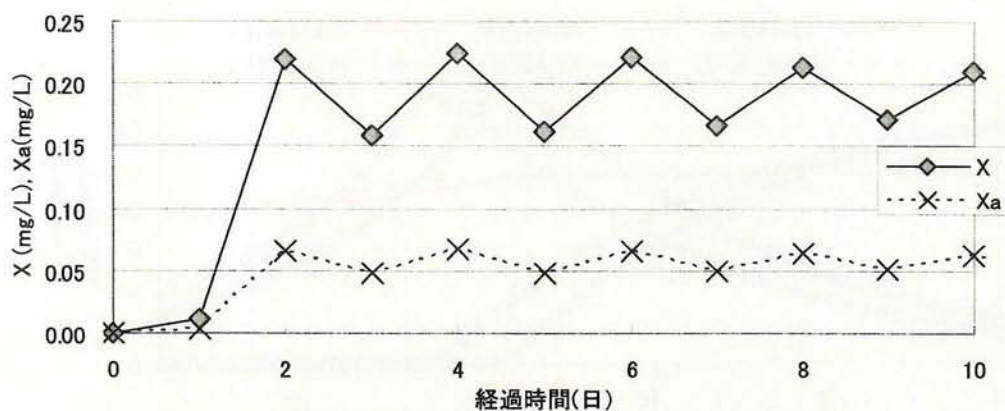


図4-3b メタン資化性細菌動向のシミュレーション(瞬時平衡吸着 $K_a=0.04\text{L/kg}$)

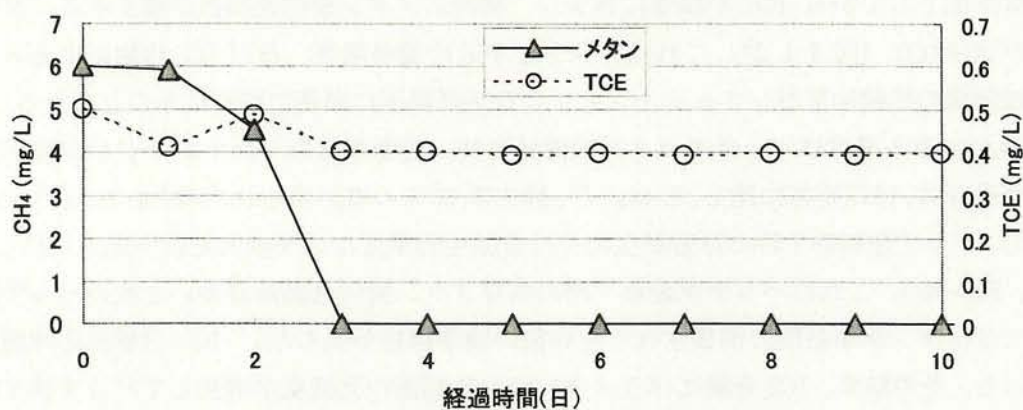


図4-4a 処理水メタン、TCEのシミュレーション(非平衡吸着 $K_a=0.04\text{L/kg}$)

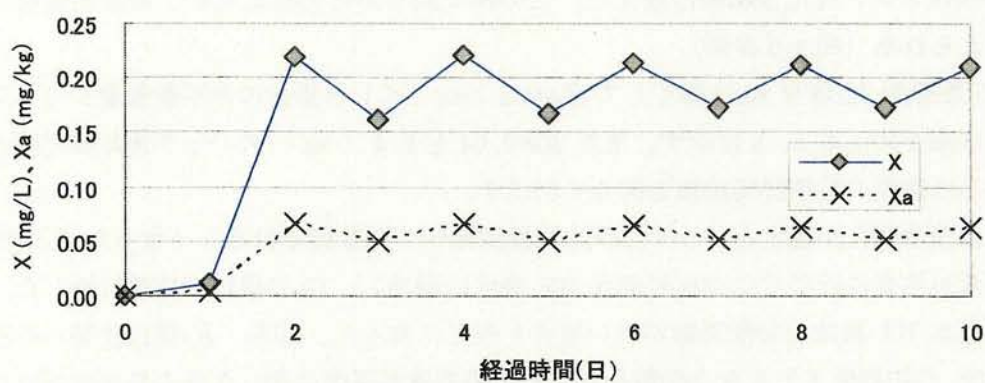


図4-4b メタン資化性細菌動向のシミュレーション(非平衡吸着 $K_a=0.04\text{L/kg}$)

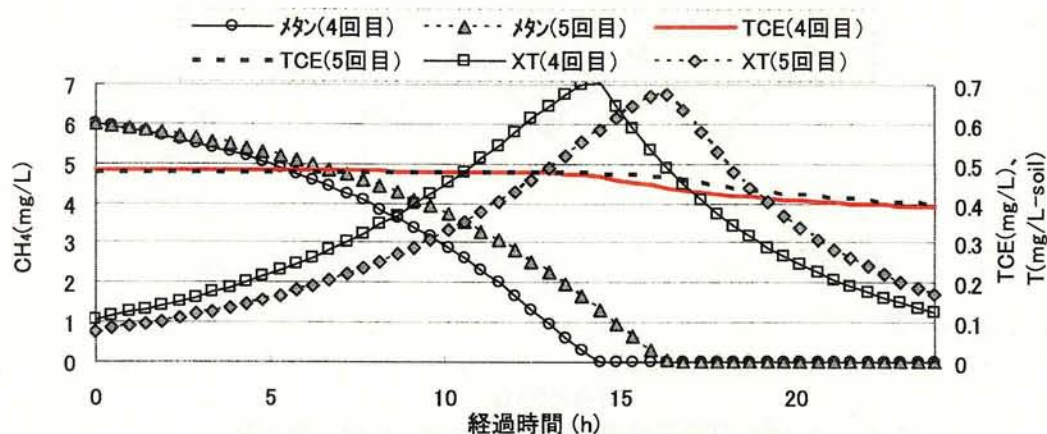


図4-5 各バッチ過程におけるメタン、TCE、メタン酸化性細菌の挙動

の濃度が低下してから TCE が顕著に減少し、同時にメタン酸化性細菌が減少するパターンが繰り返された (図 4-1, 2)。これはメタンと TCE の競争阻害、及び TCE 代謝によるメタン酸化性細菌の死滅効果がシミュレーションによる処理経過に顕著に現れたものとする。

処理水の TCE 濃度はバッチカラム試験開始当初、変動が認められたが 4 日目以降平衡、非平衡吸着共、ほぼ定常に達し、 $0.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、除去率 20% の値が得られた (図 4-3a、図 4-4a)。しかし、バッチ運転終了時の浮遊微生物や付着微生物濃度には周期的変動が認められた (図 4-3b、図 4-4b)。これはバッチ試験終了時の残存メタン酸化性細菌が多いと次のバッチ注入試験ではメタンが短時間で消費されてその後の競争阻害効果のない TCE 分解反応時間が長くなった。その結果、TCE 分解に伴うメタン酸化性細菌の死滅量が増加してバッチ終了時の残存メタン酸化性細菌量が減少した。次のバッチ操作では初期メタン酸化性細菌量が少ないためメタン消費に時間がかかり、結果、TCE 分解に要する時間が短くなるためバッチ操作終了時の残存メタン酸化性細菌は増えた。この繰り返しが行われたため、周期的変動が生じたと考えられる (図 4-5 参照)。

TCE の分配係数 K_d 値を 10 倍高くして $K_d=0.4 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ にした場合の非平衡吸着シミュレーションの結果を図 4-6 a、b に示す。また $K_d=0.04$ と $0.4 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ のバッチ運転終了時の液相、固相 TCE 濃度の処理経過比較を図 4-7 に示す。

土壌への吸着割合が増すとバッチカラム試験開始時の TCE 低下は著しくなった。しかし、固相吸着量が平衡に近づくにつれ処理水 TCE 濃度は増加し、10 日後には定常に達した。その時の処理水 TCE 濃度は分配係数が低い場合と同じになった。即ち、 K_d 値は土壌への吸着による TCE の初期低下に大きな影響を与えるが吸着量が平衡に達した後の処理性能には影響しない。また、固相濃度が平衡に達した後の処理性能は瞬時平衡吸着のシミュレーション結果と同じものになることが示された。

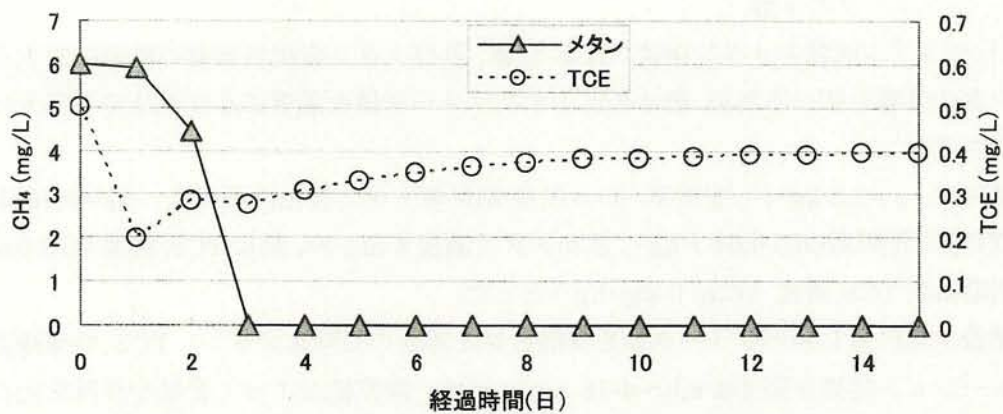


図4-6a 処理水メタン、TCEのシミュレーション(非平衡吸着 $K_a=0.4\text{L/kg}$)

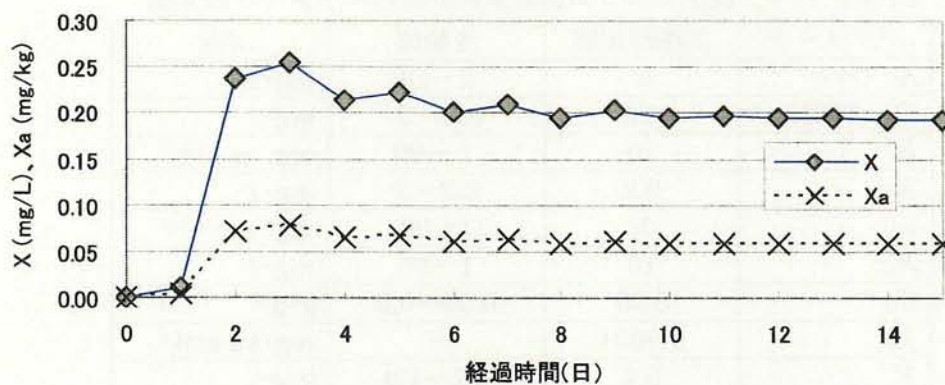


図4-6b メタン酸化性細菌動向のシミュレーション(非平衡吸着 $K_a=0.4\text{L/kg}$)

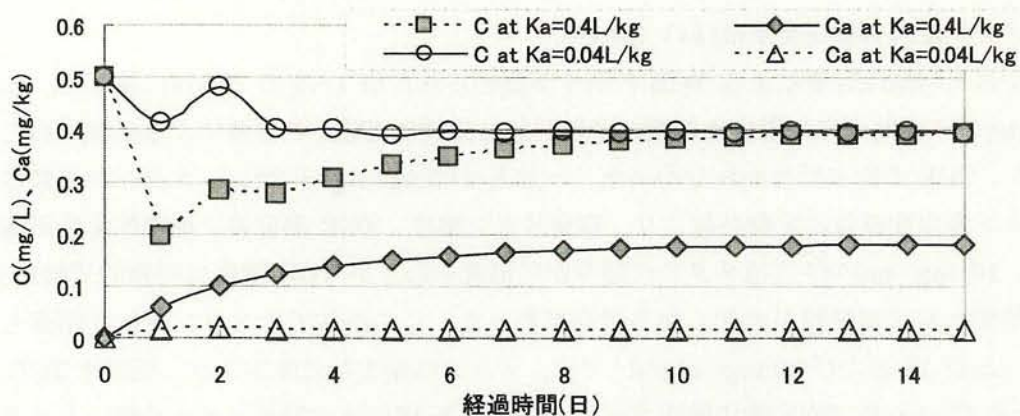


図4-7 液相、固相TCE濃度の K_a 値の違いによるシミュレーション結果 (非平衡吸着)

(4) パラメータの影響

バッチカラム試験のメタン消費、TCE 分解、及びメタン資化性細菌の動向に対する各パラメータの影響を調べるため 表 4-2 に示すパラメータ値を基準にそれぞれのパラメータ値を変動させた。

計算では、 $\rho = 1.6 \text{ kg} \cdot \text{I}^{-1}$ 、空隙率 $\theta = 0.3$ 、初期付着メタン資化性細菌量 $X_a^0 = 0.0001 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、TCE 分配係数(K_a) $0.04 \text{ l} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、添加メタン濃度 $4 \text{ mg} \cdot \text{I}^{-1}$ 、添加 TCE 濃度 (C_0) $0.5 \text{ mg} \cdot \text{I}^{-1}$ 、初期固相 TCE 濃度 (C_{a0}) $0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ とした。

基準設定値に対し各パラメータ値を変動させた場合の処理水メタン、TCE 処理経過のシミュレーション結果を図 4-8 a,b~4-16 a,b に示す。設定値によって変動や発散を起こすケースも認められた。以下、各パラメータのメタン、TCE 除去性能に及ぼす影響をまとめる。

表 4-2 バッチ繰返しカラム運転事例計算のパラメータ設定値

パラメータ	基準設定値	変動幅	単位
S_0 (メタン)	4	2~10	$\text{mg} \cdot \text{I}^{-1}$
C_0 (TCE)	0.5	0.3~2	$\text{mg} \cdot \text{I}^{-1}$
k_s	10	1~20	$\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$
K_s	0.2	0.2~3	$\text{mg} \cdot \text{I}^{-1}$
k_c	5	1~30	$\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$
K_c	10	1~30	$\text{mg} \cdot \text{I}^{-1}$
T_c	0.05	0.02~0.2	$\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$
X_a^0	0.0001	—	$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{soil}^{-1}$
Y	0.4	0.2~1.0	$\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$
k_i	0.1	—	d^{-1}
K_d	0.3	0.3~10	$\text{l} \cdot \text{kg}^{-1}$

1) メタン最大分解速度定数(k_s) (図 4-8)

いずれも初期に吸着による TCE の減少が認められたが 1~2 日で飽和に達した。 k_s が $1 \text{ mg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ ではメタン資化性細菌の増殖が起こる前に TCE の分解による死滅が起こり、メタン、TCE の除去は行われなかった。一方 k_s が $5 \text{ mg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ では、メタンは消費されたがメタン資化性細菌の変動が起こり、残留メタン濃度、TCE 濃度共に周期的変動が認められた。 $10 \text{ mg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ ではメタンは速やかに消費されたが TCE 濃度は周期的変動があり、経過時間と共に変動幅が大きくなる傾向があった。この条件ではメタン資化性細菌も変動した。 k_s が 15 および $20 \text{ mg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ では、メタンは速やかに除去され、処理水 TCE 濃度 $0.42 \sim 0.43 \text{ mg} \cdot \text{I}^{-1}$ で安定的に除去された。 k_s 値が k_c 値に比べ同等レベルか低いとメタン資化性細菌の増殖よりも TCE の分解による死滅が起きやすく増殖が不安定になり、結果、メタンや TCE の除去能が低下したと考えられる。一方、 k_s 値が高いとメタン資化性細菌の安定した増殖が得られるため、メタン、TCE 除去性能も安定したと考えられる。但し、 k_s 値が高くなっても TCE 除去率は上らず、TCE 分解率に及ぼす影響はそれほど大きくはなかった。

2) メタン飽和定数(K_s) (図 4-9)

K_s 値が $1 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}$ 以下では、メタンは速やかに消費されたが TCE 濃度は $0.41 \sim 0.45 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}$ で若干変動した。 K_s 値が $0.5 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}$ ではメタンは $0 \sim 0.5 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}$ の間で、TCE 濃度も $0.41 \sim 0.47 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}$ で変動した。 K_s 値が $0.5 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}$ 以下では各バッチ運転終了時のメタン酸化性細菌濃度は周期的変動を示した(データ不載)。これに対し K_s 値が $1 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}$ では、メタン酸化性細菌濃度は安定し、TCE 濃度も $0.44 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}$ で安定したがメタンは $0.26 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}$ で残留した。 K_s 値が $2 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}$ では、メタンや TCE の減少は1週間後から緩やかに起こり始め20日目にメタン濃度 $2.4 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}$ 、TCE $0.48 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}$ で処理性能は安定した。これは K_s 値が高くなると TCE 分解の方が親和性を増して TCE 分解が先行するためメタン酸化性細菌の死滅が起こり、メタンの消費や TCE 分解が低下したと考えられる。しかし、 K_s 値が小さくなくても TCE 分解率が増えることはなく、TCE 分解率に及ぼす影響はそれほど大きくなかった。

3) TCE 最大分解速度定数(k_c) (図 4-10)

k_c 値が $5 \text{ mg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 以下では、メタンは速やかに消費された。 k_c 値が $10 \text{ mg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 以上ではメタンの除去効果は不安定となり、大きく変動した。一方、TCE 除去性能では、 k_c が $1 \text{ mg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ で $0.45 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}$ (除去率 10%)、 k_c が $3 \text{ mg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ で $0.43 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}$ (除去率 14%) の値が安定して得られた。しかし k_c 値が $5 \text{ mg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 以上では TCE 濃度は $0.4 \sim 0.5 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}$ で周期的に変動し、不安定であった。このことは TCE 分解速度の高いメタン酸化性細菌が必ずしも高い TCE 除去効果を持つ訳ではないことを意味している。

4) TCE 飽和定数(K_c) (図 4-11)

K_c 値が $10 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}$ 以上では、メタンは完全に消費された。TCE 濃度は K_c 値が $10 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}$ では $0.41 \sim 0.46 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}$ で変動したが K_c 値 20 および $30 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}$ では $0.44 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}$ で安定した。一方、 K_c 値が $5 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}$ ではメタンの消費は不安定になり、TCE 濃度も大きく変動した。 K_c 値が $1 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}$ では、メタンの消費、TCE 分解は安定したがメタン濃度は $1.8 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}$ 残留し、TCE 濃度は $0.46 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}$ (除去率も 10%) であった。このことから K_c 値が低いことが必ずしも TCE 除去効果を高くする訳ではないことが示された。

5) 菌体転換率(Y) (図 4-12)

菌体転換率(Y)が $0.2 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ では、残留メタン濃度は $0 \sim 1.3 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}$ の間で変動を示したが、その他の転換率では完全に消費された。一方、TCE 濃度は Y 値が $0.2 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ で $0.46 \sim 0.49 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}$ 、 Y 値が $0.4 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ で $0.41 \sim 0.46 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}$ 、 Y 値が $0.7 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ で $0.37 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}$ 、 Y 値が $1.0 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ で $0.31 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}$ の値が得られ、菌体転換率の増加と共に明らかに TCE 除去効果も増すことが示された。

6) TCE 分解容量(T_c) (図 4-13)

T_c 値が $0.02 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 以下では、処理水メタン濃度、TCE 濃度は変動し、除去性能も不安定であった。しかし、 T_c 値が $0.05 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上ではメタンは完全に消費された。TCE 濃度は T_c 値が $0.05 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ では $0.41 \sim 0.46 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}$ で変動を示し、 T_c 値が $0.1 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ では $0.37 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}$ 、

T_c 値が $0.2 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ では $0.30 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ で TCE 濃度は安定した。TCE 除去性能は T_c 値の増加と共に比例的に増え、TCE 除去率は T_c 値 $0.05 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ で 8~18%、 T_c 値 $0.1 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ で 26%、 T_c 値 $0.2 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ で 40%が得られた。

7) メタン資化性細菌の分配係数(K_d)(図 4-14)

K_d 値は $0.1 \sim 1 \text{ l} \cdot \text{kg}^{-1}$ で変動させた。時間経過と共に水質変動が大きくなる傾向があったため 42 日間計算した。いずれの値でもメタンは当初、完全に消費されていたが K_d 値が $0.2 \text{ l} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以下では 30 日目以降変動が起こり、若干メタンが残留し始めた。TCE 濃度はいずれも時間経過と共に周期的変動が認められるようになった。 K_d 値が $0.6 \text{ l} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以上ではその変動幅は $0.42 \sim 0.44 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ でほぼ一定値に収まっていたが、小さくなると変動幅が大きくなり ($0.41 \sim 0.47 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$)、また K_d 値が $0.1 \text{ l} \cdot \text{kg}^{-1}$ では 35 日目以降急速に広がる傾向があった。同様な傾向はカラム内のメタン資化性細菌の動向にも認められた (図 4-14c 参照)。しかし付着特性が異なってもメタン消費や TCE 分解に大きな影響を与えないことが示された。

8) TCE 濃度(C_0)(図 4-15)

TCE 濃度は $0.2 \sim 2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ で変動させた。 C_0 が $0.5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 以下ではメタンは完全に消費されたが、 C_0 が $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 以上では、メタンの消費は大きく変動し不安定であった。一方、TCE 濃度は C_0 が $0.2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ では $0.14 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (除去率 30%) で安定したが、 C_0 が $0.5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ で $0.41 \sim 0.46 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (除去率 18~8%)、 $C_0=1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ で $0.91 \sim 0.98 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (除去率 9~2%)、 $C_0=2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ で $1.92 \sim 1.99 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (除去率 4~0.5%) で変動した。従って注入メタン濃度が一定であれば TCE 濃度が低いほうが除去効果は高いことが示された。

9) メタン濃度(S_0)(図 4-16)

メタン濃度は $2 \sim 10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ で変動させた。いずれも 3 日目までにメタンは完全に消費された。TCE 濃度は S_0 が $2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ で $0.46 \sim 0.49 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (除去率 8~2%)、 S_0 が $4 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ で $0.41 \sim 0.46 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (除去率 18~8%)、 S_0 が $6 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ で $0.39 \sim 0.40 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (除去率 22~20%)、 S_0 が $10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ で $0.32 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (除去率 36%) となり、メタン濃度の増加と共に TCE 除去率は明らかに向上した。

以上の結果をまとめると TCE 除去率に大きな影響を与えるのはメタン濃度、TCE 濃度、菌体転換率、TCE 分解容量であり、パラメータ値に比例又は反比例的に除去効果は変化した。一方、メタンや TCE の最大分解速度定数、飽和定数は、値によって除去性能が大幅に低下することもあるが、除去率向上への影響はそれほど大きくはなかった。

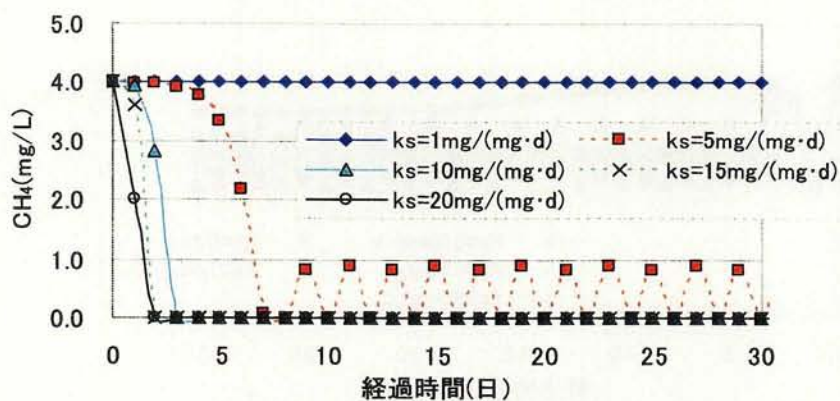


図4-8a バッチカラム試験のメタン処理経過計算
(k_s の影響)

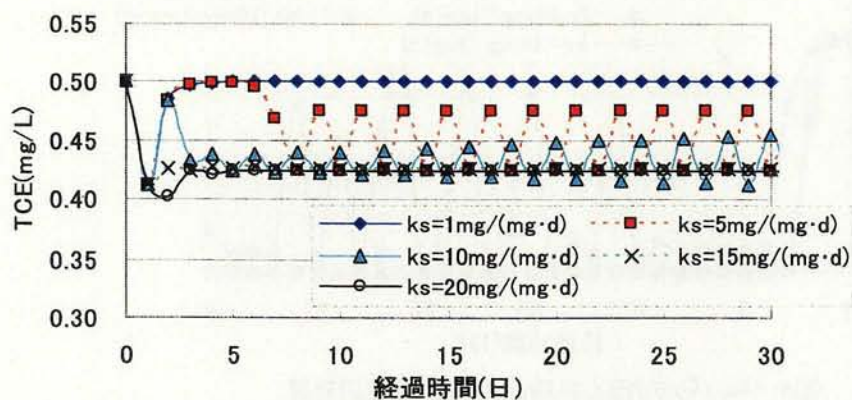


図4-8b バッチカラム試験のTCE処理経過計算
(k_s の影響)

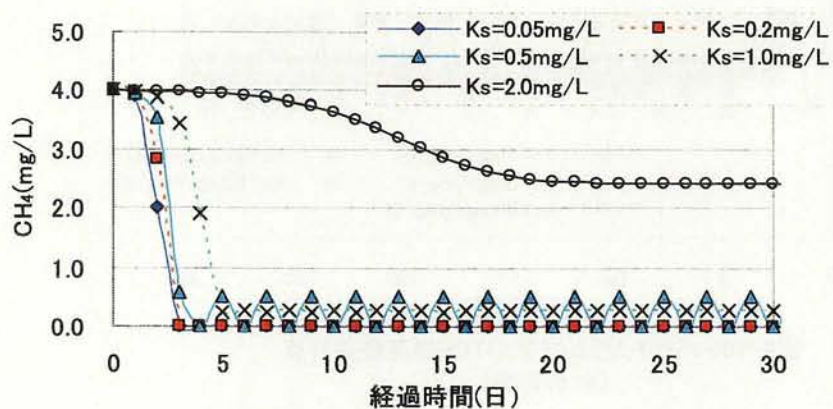


図4-9a バッチカラム試験のメタン処理経過計算
(K_s の影響)

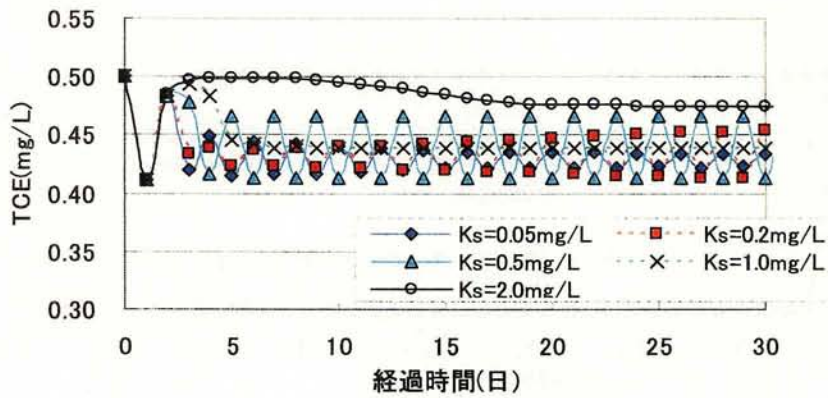


図4-9b バッチカラム試験のTCE処理経過計算
(K_s の影響)

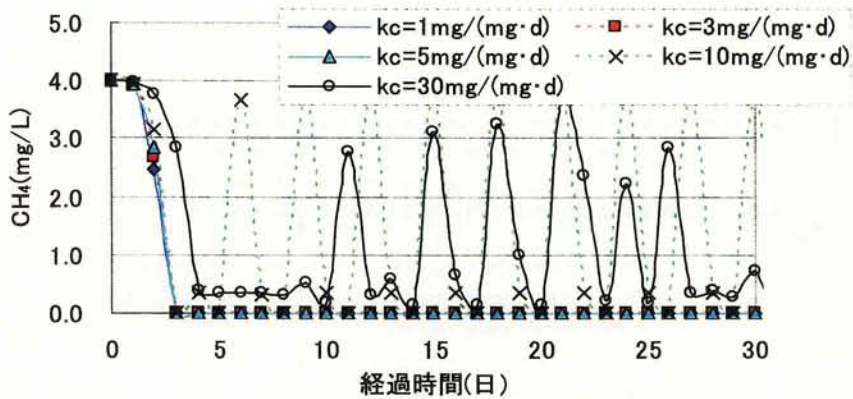


図4-10a バッチカラム試験のメタン処理経過計算
(k_c の影響)

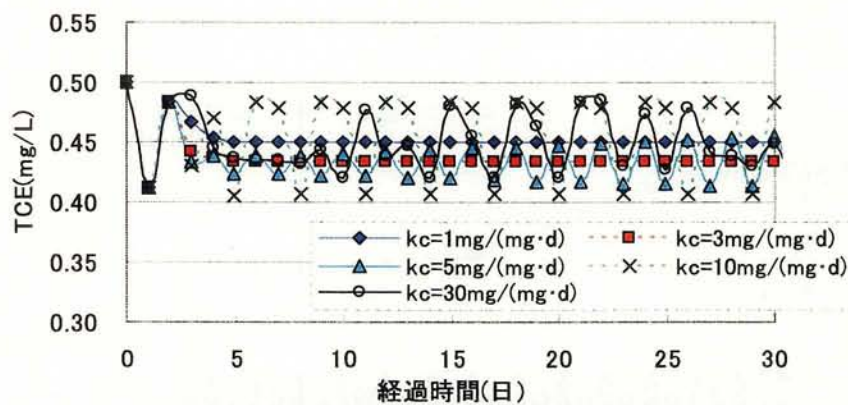


図4-10b バッチカラム試験のTCE処理経過計算
(k_c の影響)

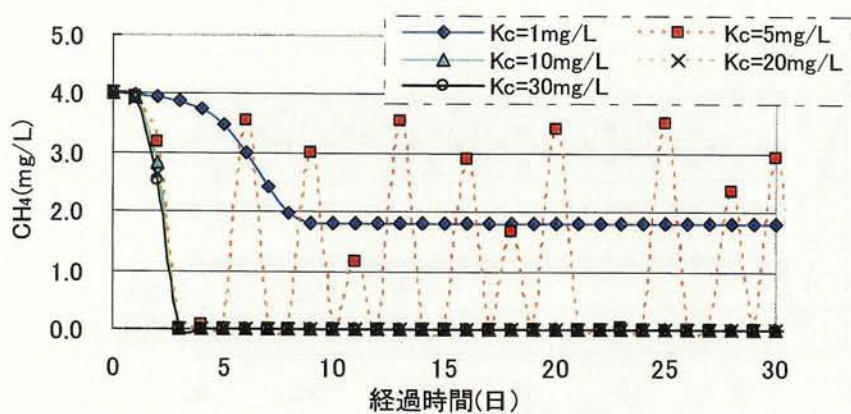


図4-11a バッチカラム試験のメタン処理経過計算
(K_c の影響)

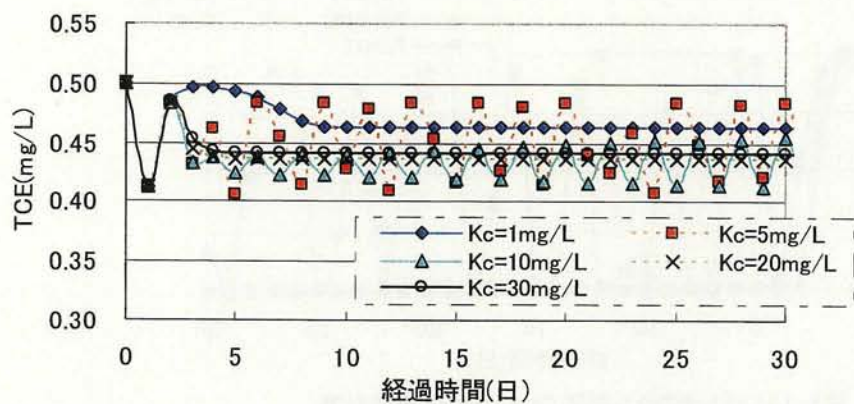


図4-11b バッチカラム試験のTCE処理経過計算
(K_c の影響)

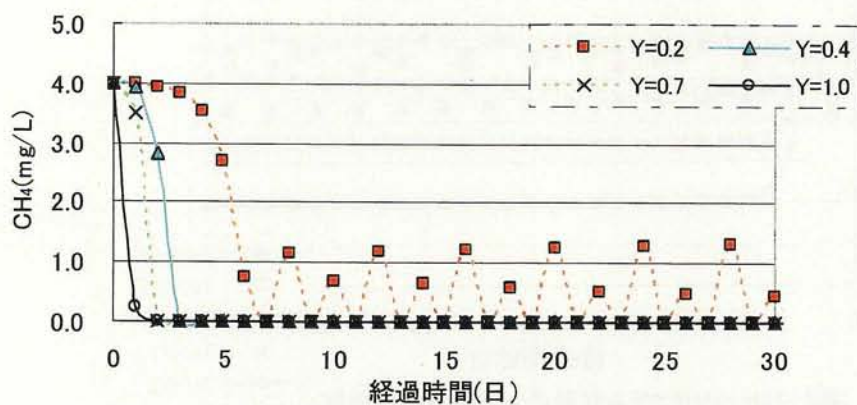


図4-12a バッチカラム試験のメタン処理経過計算
(Y の影響)

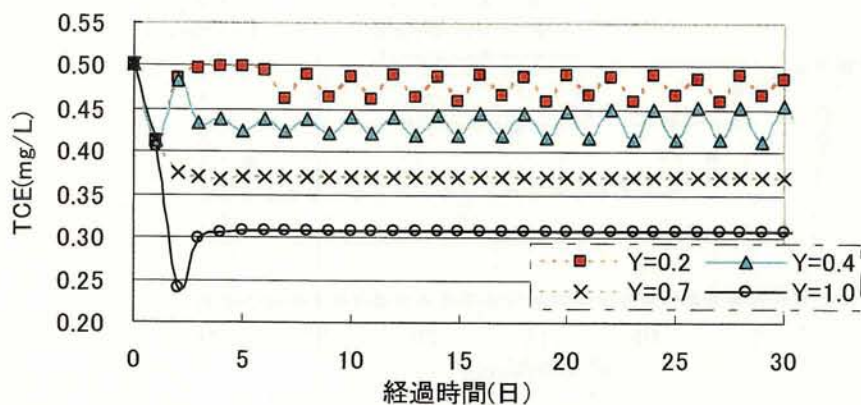


図4-12b バッチカラム試験のTCE処理経過計算
(Y の影響)

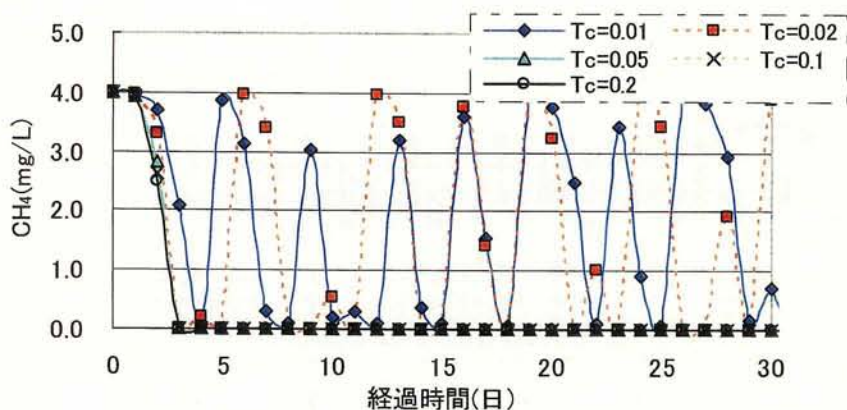


図4-13a バッチカラム試験のメタン処理経過計算
(T_c の影響)

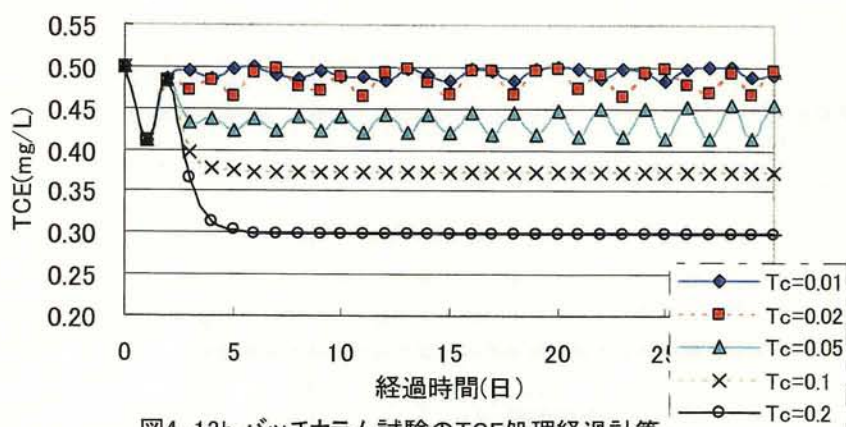


図4-13b バッチカラム試験のTCE処理経過計算
(T_c の影響)

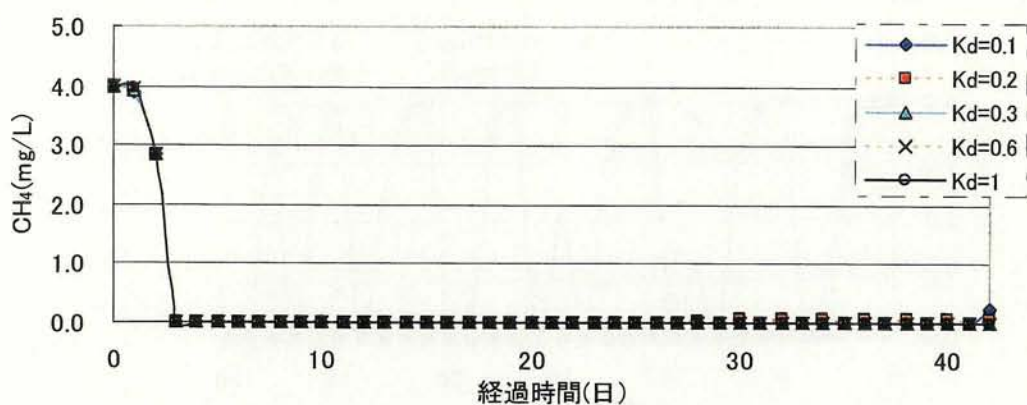


図4-14a バッチカラム試験のメタン処理経過計算
(K_d の影響)

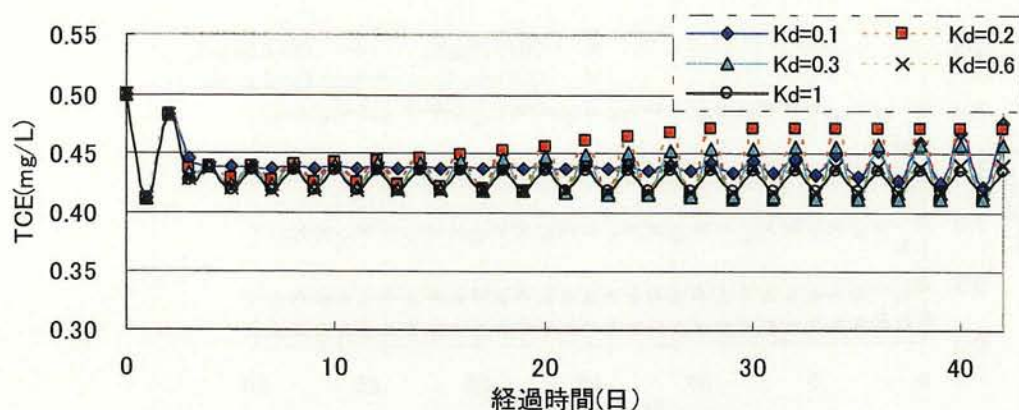


図4-14b バッチカラム試験のTCE処理経過計算
(K_d の影響)

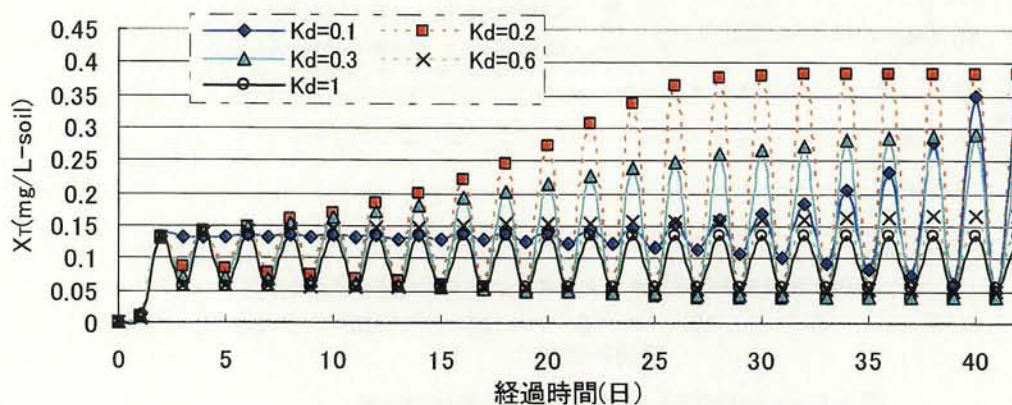


図4-14c バッチカラム試験のメタン産化性細菌経過計算
(K_d の影響)

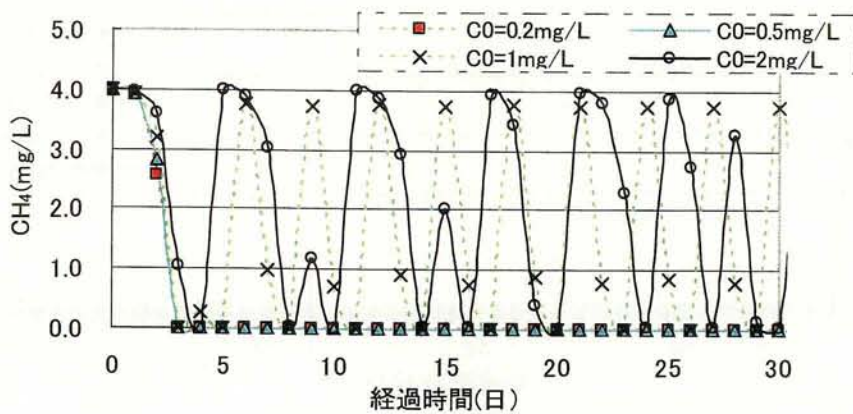


図4-15a バッチカラム試験のメタン処理経過計算
(C_0 の影響)

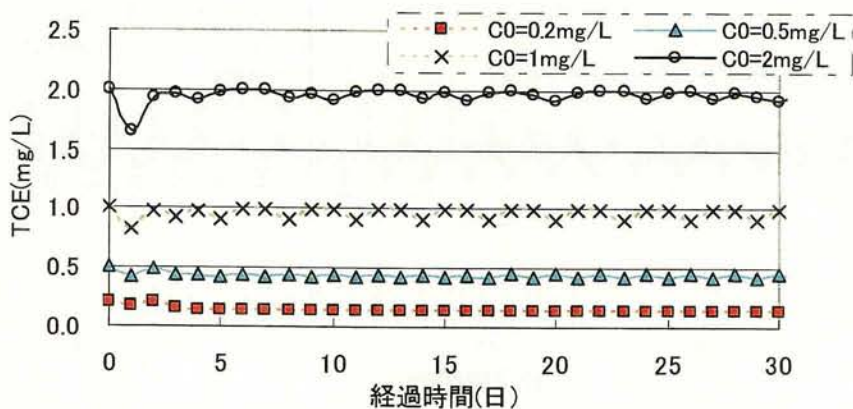


図4-15b バッチカラム試験のTCE処理経過計算
(C_0 の影響)

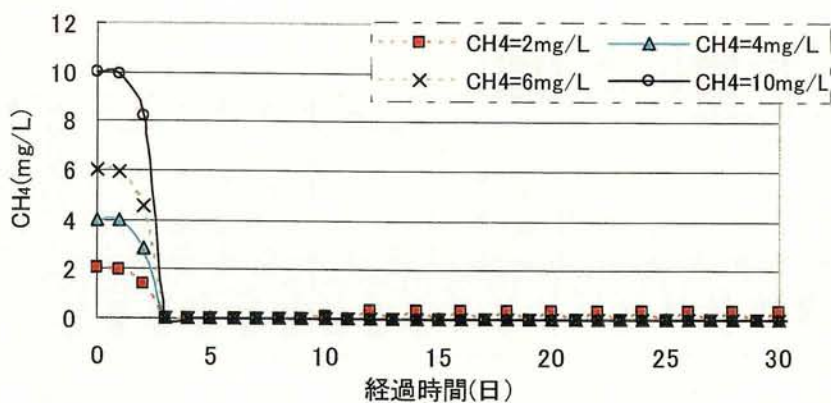


図4-16a バッチカラム試験のメタン処理経過計算
(S_0 の影響)

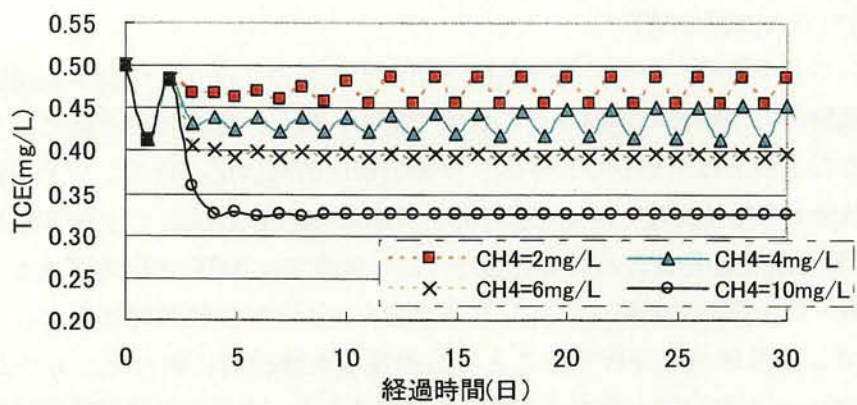


図4-16b バッチカラム試験のTCE処理経過計算
(S_0 の影響)

4-2. 連続通水カラム試験の解析

帯水層をワンパスで通過した時の処理性能を把握するためにはバッチカラム試験より連続通水カラム試験の方が修復の実態を良く反映できる。但し、経過時間と共にカラム内の圧力が増加することがあるためシリンジポンプ等の精度の高い定流量ポンプが必要となり、バッチカラム試験より維持管理に注意を要する。NEDO/RITE の試験では⁶³⁾芳香族資化性細菌による TCE 分解性能把握のため実施した。この試験では TCE 汚染地下水にメタンと酸素、及び窒素・リン等の栄養塩を添加した原水をカラム入口に連続的に通水し、反対側の出口から流出した処理水を分析することで処理性能を継続的に調べた。カラムは内径 40mm、長さ 300mm のクロマト用ガラスカラムを使用した。カラムの滞留時間は修復想定時の地下水平均流速でほぼ一日の滞留時間に設定した。

(1) 解析法

連続通水カラム試験の解析は第 2 章の溶質の移動方程式(2-17)～(2-20)式のモデル式が適用できる。但し、メタン、TCE 以外の条件 (pH、酸素濃度、栄養塩濃度等) は律速因子にならないものとした。また TCE の土壌への吸脱着は計算を簡単にするために瞬時に平衡に達し、線形一次の平衡吸着等温式に従うものとした。

1) 近似計算

図 4-17 に示す土壌カラムを M 分割した連続通水カラムを想定した。

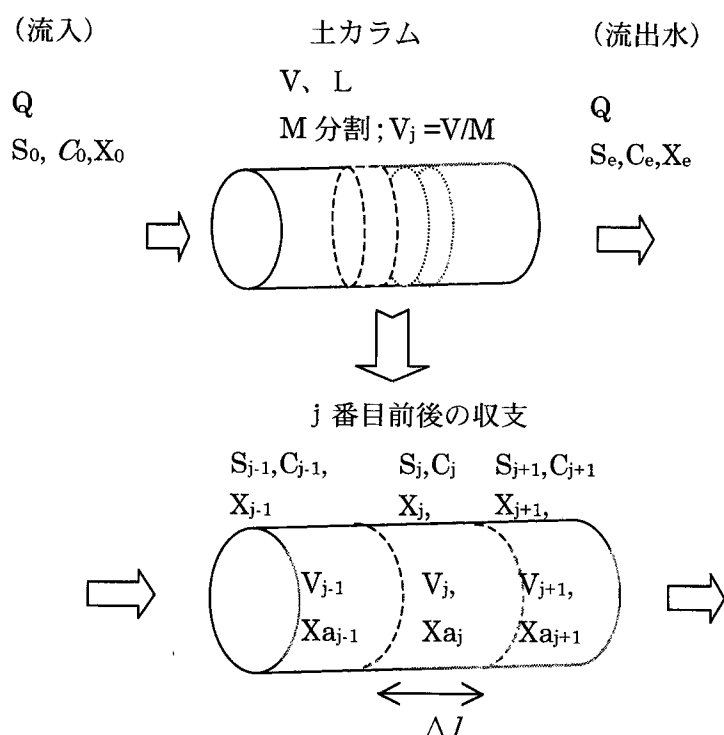


図 4-17 連続通水カラム解析の概念図

ここで

Q : 流量 ($l \cdot d^{-1}$)

L : カラム全長 (m)

S_0 : 流入水のメタン濃度 ($mg \cdot l^{-1}$)

Δl : M 分割時の微小容積の長さ(m)

C_0 : 流入水の TCE 濃度 ($mg \cdot l^{-1}$)

S_e : 流出水のメタン濃度 ($mg \cdot l^{-1}$)

X_0 : 流入水のメタン資化性細菌濃度 ($mg \cdot l^{-1}$)

C_e : 流出水の TCE 濃度 ($mg \cdot l^{-1}$)

V : 土カラムの全容積(l)

X_e : 流出水メタン資化性細菌濃度 ($mg \cdot l^{-1}$)

V_j : M 分割時の j 番目の土カラム容積(l)

θ : 空隙率 (-)

X_{aj} : V_j 層の付着メタン資化性細菌濃度($mg \cdot l^{-1} \cdot soil$)

微小区間を Δl 微小時間を Δt とした場合、 j 番目の微小容積 V_j における時間 t から $t + \Delta t$ の物質収支の近似計算は下記で示せるから、

$$\begin{aligned}\frac{\partial S_j}{\partial t} &\approx \frac{(S_j^{t+\Delta t} - S_j^t)}{\Delta t} \\ \frac{\partial^2 S_j}{\partial l^2} &\approx \frac{(S_{j+1}^t - 2S_j^t + S_{j-1}^t)}{\Delta l^2} \\ \frac{\partial S_j}{\partial l} &\approx \frac{(S_j^t - S_{j-1}^t)}{\Delta l}\end{aligned}$$

微小容積 V_j における $t + \Delta t$ 時間目のメタン、TCE、メタン資化性細菌濃度は

$$S_j^{t+\Delta t} = S_j^t + \left[D_s \frac{(S_{j+1}^t - 2S_j^t + S_{j-1}^t)}{\Delta l^2} - v \frac{(S_j^t - S_{j-1}^t)}{\Delta l} + R_s^t \right] \Delta t \quad (4-11)$$

$$R_s^t = -k_s X_{TL}^t \frac{S^t}{S^t + K_s (1 + C^t / K_c)}$$

$$C_j^{t+\Delta t} = C_j^t + \left[D_c \frac{(C_{j+1}^t - 2C_j^t + C_{j-1}^t)}{\Delta l^2} - v \frac{(C_j^t - C_{j-1}^t)}{\Delta l} + R_B^t \right] \frac{\Delta t}{R_{TCE}} \quad (4-12)$$

$$R_B^t = -k_c X_{TL} \frac{C^t}{C^t + K_c (1 + S^t / K_s)}$$

$$Ca_j^{t+\Delta t} = K_a C_j^{t+\Delta t} \quad (4-13)$$

$$X_{TLj}^{t+\Delta t} = X_{TLj}^t + \left[D_x \frac{(X_{TLj+1}^t - 2X_{TLj}^t + X_{TLj-1}^t)}{\Delta l^2 R_{cell}} - v \frac{(X_{TLj}^t - X_{TLj-1}^t)}{\Delta l R_{cell}} + R_{XL}^t \right] \Delta t \quad (4-14)$$

$$R_{XL}^t = -Y R_s^t - k_i X_{TL}^t + \frac{R_B^t}{T_c}$$

$$X_j^{t+\Delta t} = \frac{X_{TLj}^{t+\Delta t}}{R_{cell}} \quad (4-15)$$

$$Xa_j^{t+\Delta t} = \frac{K_d}{R_{cell}} X_{TLj}^{t+\Delta t} \quad (4-16)$$

$$X_T^{t+\Delta t} = \theta X_{TL}^{t+\Delta t} \quad (4-17)$$

2) 初期条件と境界条件

連続通水カラム試験の初期条件は、カラム内の液相にはメタンがなく、TCE は初期濃度 C_0 で液相と固相は平衡状態にあり、メタン資化性細菌は固相に Xa_0 付着して液相との間にその分配が平衡状態にあるものとして下記のように設定した。

$$S_j^0 = 0, C_j^0 = C_0, Ca_j^0 = K_a C_j^0, Xa_j^0 = Xa_0, X_j^0 = \frac{Xa_j^0}{K_d} \quad (4-18)$$

カラム入口の境界条件は連続的に注入する地下水濃度を、またカラム出口条件はカラム末端と外側では濃度勾配がないものとした。即ち

$$j=0: S_0' = S_0, C_0' = C_0, Ca_0' = 0, X_0' = Xa_0' = 0 \quad (4-19)$$

$$j=m: \frac{\partial S}{\partial l} = \frac{\partial C}{\partial l} = \frac{\partial X}{\partial l} = 0 \quad (4-20)$$

さらに、移流・分散の式の解析においては数値計算の誤差による発散や振動を防止するために、一般に Courant 数や Bear 数を求めて下記の式を満足するように微小時間 Δt 及び微小区間 Δl を設定する必要がある^{45),24)}。

$$\text{Courant 数} = v \frac{\Delta t}{\Delta l} < 1 \quad (4-21)$$

$$\text{Bear 数} = \frac{\Delta l}{(v + \frac{2D_c}{\Delta l})} > \Delta t \quad (4-22)$$

この他に分散に対する移流の速さの比を表すものとして Brenner 数がある（ペクレ数の一種）。

$$\text{Brenner No. } B = v \frac{L}{D_c} \quad (4-23)$$

この値が高いほど分散の効果が低くなり、カラム出口の物質の流出は押し出し流れに近い形状となる⁶⁴⁾。

3) 分散係数

物質（溶質）の分散係数 D_c は分子拡散係数 (D_{cm}) と流れの流路によって物質の移動が異な

るために生じる分散移動による物理的分散係数(D_{cp})の和である。しかし、水の平均流速が水中の分子拡散係数のオーダーである $10^{-5} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 以上では D_{cm} は D_{cp} に比べ無視できるようになるため分散係数に近似できる⁶⁴⁾。

$$D_c = D_{cm} + D_{cp}$$

$$v \gg 10^{-5} (\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}) \rightarrow D_c \doteq D_{cp} \quad (4-24)$$

また D_{cp} は分散移動が土壌間隙毎の流速の違いによって起きるので平均流速 v と合流に要する平均ルート (α ; 分散度) の関数となる。

$$D_{cp} = v \times \alpha \quad (4-25)$$

中村ら⁶⁵⁾は久留里市場の土壌を用いた土壌カラム試験、及び現地でのトレーサー試験からトレーサー物質の移動に関する理論式との最適化を行ない、 D_c を求め、縦方向分散度を計算した。その結果、縦方向分散度は観測スケールによって変化し、縦方向分散度の対数と観測スケールの対数が比例関係にあること、この関係は Neuman の実験式とも一致すると報告した(図 4-18 参照 : NEDO の報告から抜粋⁶⁶⁾)。

土壌カラムの長さを 30cm とすると、縦方向分散度は $2 \times 10^{-3} (\text{m})$ のオーダーにあった。従って 30cm のカラムを一日で通過する試験の場合、実流速は $0.3 \text{ m} \cdot \text{d}^{-1}$ となるから

$$D_{cp} = 0.6 \times 10^{-3} (\text{m}^2 \cdot \text{d}^{-1})$$

となる。浮遊微生物の分散係数はメタンや TCE のような溶解成分と異なることが考えられる。しかし、付着性のないメタン資化性細菌(EB1 株)を土壌カラムに注入して連続通水した試験において溶解性のイオンとほぼ同じ挙動を示した⁶⁷⁾ことから、連続通水カラム試験のシミュレーション解析では、 $D_s = D_c = D_x = 0.001 (\text{m}^2 \cdot \text{d}^{-1})$ として設定した。

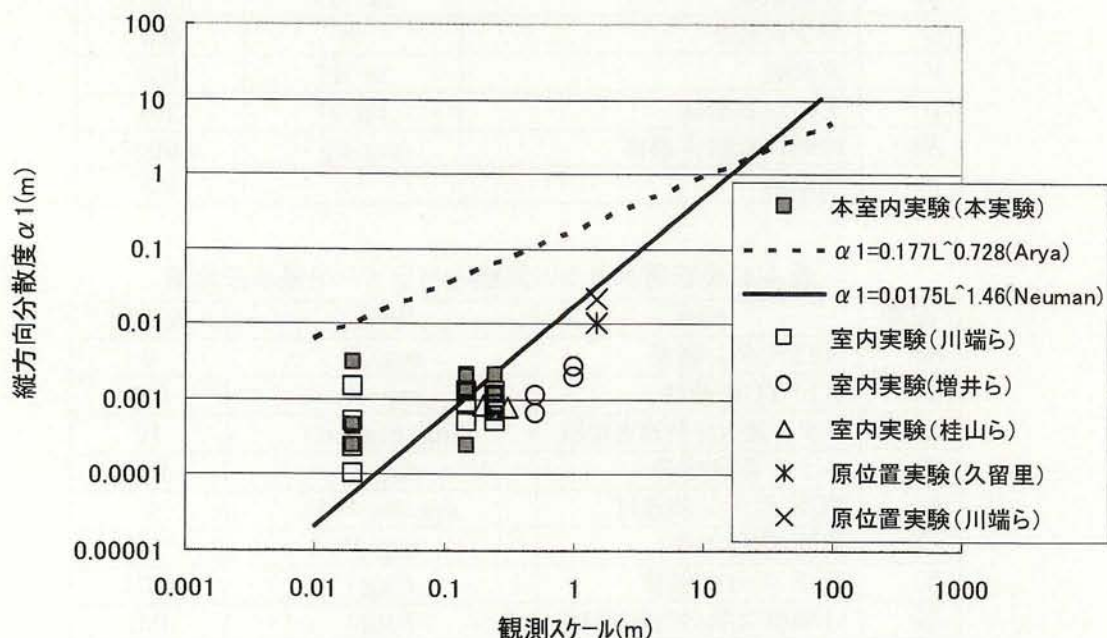


図 4-18 縦方向分散度と観測スケールの関係⁶⁶⁾

(2) 分割時間 (Δt) の影響

連続通水カラム試験（ワンパス）の基本設定条件は表 4-3、4-4 に示す値で検討した。

土壌中の初期付着菌体濃度(X_{a0})、分解菌の分配係数 K_d 、TCE 分配係数 K_a 及び分解パラメータ値はバッチカラム試験解析時のパラメータと同様の数値に設定した。

シミュレーションの計算を行うにあたり、微小時間 Δt の影響を検討した。長さ 30cm のカラムを想定し、10 等分 ($\Delta l=0.03m$)にして計算した。

図 4-19 a~d に $\Delta t=0.01$ 日、図 4-20 a~d に、 $\Delta t=0.02$ 日、図 4-21 a~d に、 $\Delta t=0.05$ 日で計算した時のカラム内各地点でのメタン濃度、TCE 濃度、および全メタン資化性細菌濃度(X_T)の経過、および処理性能が定常に達した 25 日目のカラム内分布を示す。

いずれの Δt でも似たような形状を示したが $\Delta t=0.05d$ では若干濃度経過に揺らぎがあり、カラム内分布も $\Delta t=0.01d$ や $0.02d$ に比べわずかな違いが認められた。これに対し Δt が $0.02d$ と $0.01d$ はほとんど同じ値を示した。従って以降、 $\Delta t=0.02d$ を基準に計算した。

計算の結果、メタン濃度は通水後 1 日目以降急速に消費が起り、3 日目以降出口濃度はほぼゼロになった。しかし、TCE 濃度含め各地点で定常に達するのに 10 日要した。表 4-4 の設定値ではメタンはカラム入口近傍では残っていたが中間地点では完全に消費された。TCE 濃度は入口から 5cm あたりから少しずつ減少し、20cm 以降一定値になった。メタン資化性細菌濃度は入口から 10cm のところで最大値を示し、出口に向かって減少した。

表 4-3 連続通水カラム試験計算のカラム設定条件

記号	内容	単位	設定値
D_c	分散係数	$m^2 \cdot d^{-1}$	0.001
L	カラム長さ	m	0.3
v	実流速	$m \cdot d^{-1}$	0.3
ρ	土のかさ密度	$kg \cdot l^{-1}$	1.6
X_{a0}	初期付着菌体濃度	$mg \cdot kg^{-1}$	0.0001
θ	空隙率	—	0.3

表 4-4 連続通水カラム試験のパラメータ基本設定値

記号	内容	単位	設定値
S_0	入口メタン濃度	$mg \cdot l^{-1}$	4
C_0	入口 TCE 濃度	$mg \cdot l^{-1}$	0.5
k_s	メタン最大分解速度定数	$mg \cdot mg^{-1} \cdot d^{-1}$	10
K_s	メタン飽和定数	$mg \cdot l^{-1}$	0.2
k_c	TCE 最大分解速度	$mg \cdot mg^{-1} \cdot d^{-1}$	5
K_c	TCE 飽和定数	$mg \cdot l^{-1}$	10
K_a	TCE の分配係数	$l \cdot kg^{-1}$	0.04
K_d	分解微生物の分配係数	$l \cdot kg^{-1}$	0.3
k_i	自己分解速度定数	d^{-1}	0.1
Y	菌体転換率	—	0.4
T_c	TCE 分解容量	$g \cdot g^{-1}$	0.05

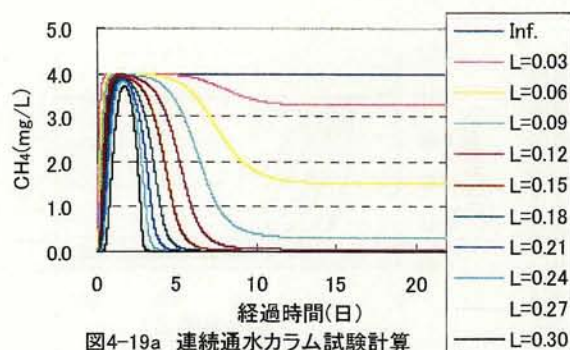


図4-19a 連続通水カラム試験計算
(メタンの処理経過 $\Delta t=0.01\text{d}$)

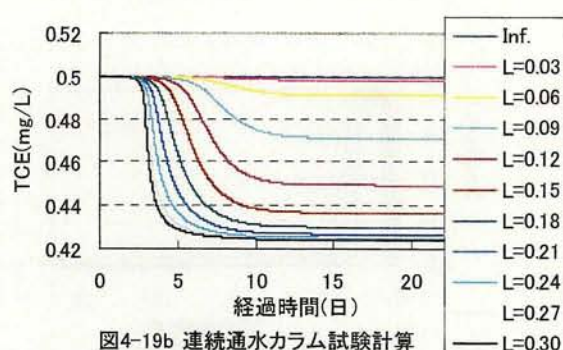


図4-19b 連続通水カラム試験計算
(TCEの処理経過 $\Delta t=0.01\text{d}$)

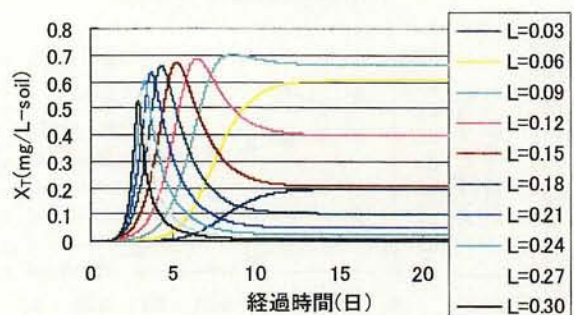


図4-19c 連続通水カラム試験計算
(X_T の経過 $\Delta t=0.01\text{d}$)

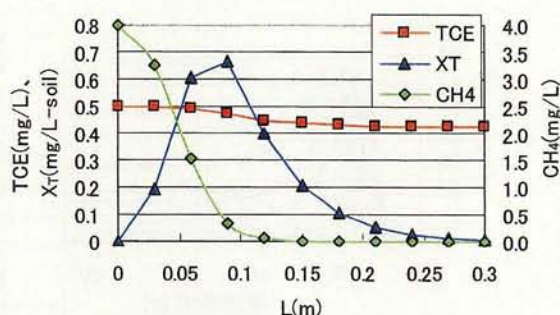


図4-19d CH_4 、TCE、 X_T のカラム内分布
(25日目 $\Delta t=0.01\text{d}$)

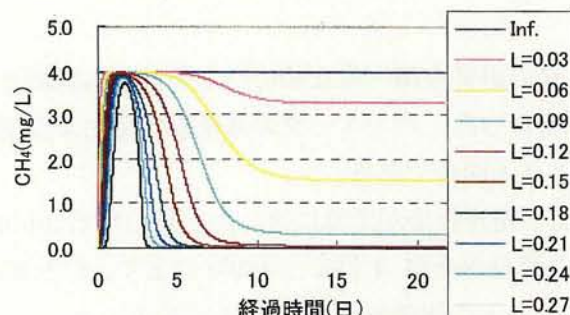


図4-20a 連続通水カラム試験計算
(メタンの処理経過 $\Delta t=0.02\text{d}$)

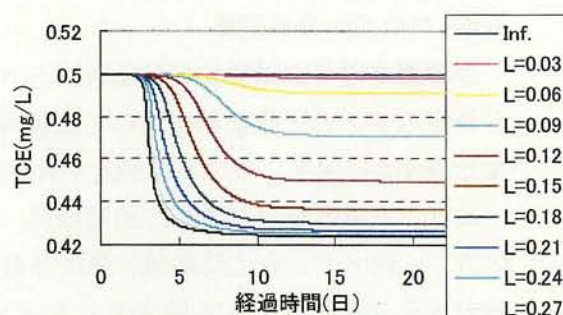


図4-20b 連続通水カラム試験計算
(TCEの処理経過 $\Delta t=0.02\text{d}$)

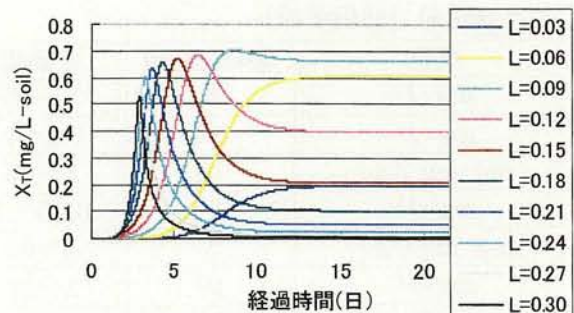


図4-20c 連続通水カラム試験計算
(X_T の経過 $\Delta t=0.02\text{d}$)

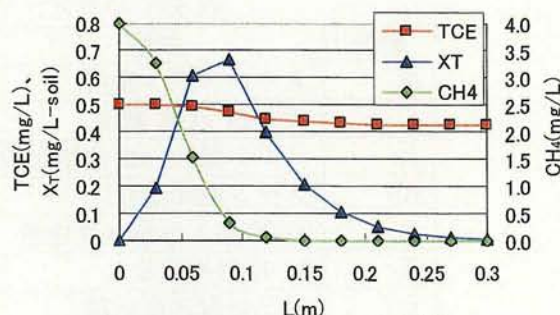


図4-20d CH_4 、TCE、 X_T のカラム内分布
(25日目 $\Delta t=0.02\text{d}$)

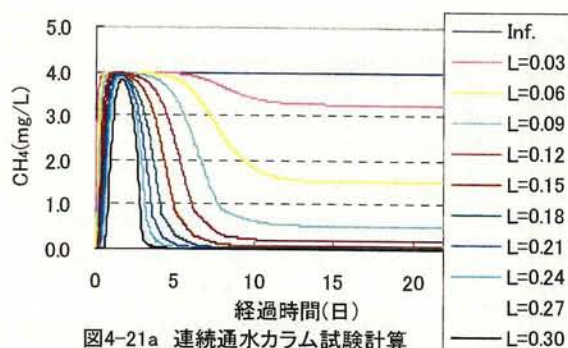


図4-21a 連続通水カラム試験計算
(メタンの処理経過 $\Delta t=0.05d$)

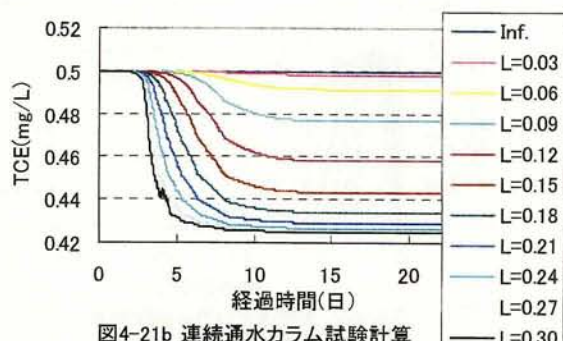


図4-21b 連続通水カラム試験計算
(TCEの処理経過 $\Delta t=0.05d$)

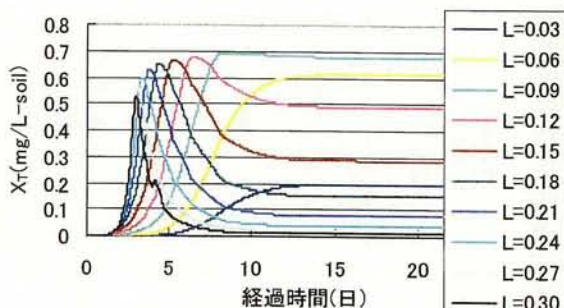


図4-21c 連続通水カラム試験計算
(X_T の経過 $\Delta t=0.05d$)

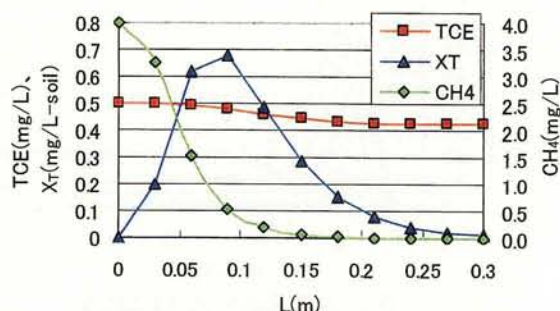


図4-21d CH_4 、TCE、 X_T のカラム内分布
(25日目 $\Delta t=0.05d$)

(3) パラメータの影響

連続通水カラム試験における各パラメータの影響を調べるためにバッチカラム試験と同じ基本パラメータ設定値を用いて感度解析を行った。パラメータの基準設定値および変動幅を表 4-5 に示す。カラムの設定条件は表 4-3 と同じである。

メタンの消費経過、TCE の処理経過、および処理性能が定常に達したと見られる 30 日目のカラム内メタン資化性細菌の濃度分布の計算結果を図 4-22a ~4-30c に示す。また 30 日目のメタン除去率、TCE 除去率と各パラメータとの関係を図 4-31a~i に示す。

表 4-5 パラメータの基本設定値 (感度解析)

記号	内容	単位	基準設定値	変動幅
S	入り口メタン濃度	$mg \cdot l^{-1}$	4	2~10
C	入り口 TCE 濃度	$mg \cdot l^{-1}$	0.5	0.2~2
k_s	メタン最大分解速度定数	$mg \cdot mg^{-1} \cdot d^{-1}$	10	5~20
K_s	メタン飽和定数	$mg \cdot l^{-1}$	0.2	0.05~1
k_c	TCE 最大分解速度定数	$mg \cdot mg^{-1} \cdot d^{-1}$	5	1~30
K_c	TCE 飽和定数	$mg \cdot l^{-1}$	10	1~30
k_i	自己分解速度定数	d^{-1}	0.1	—
Y	菌体転換率	—	0.4	0.2~1.0
T_c	TCE 分解容量	$g \cdot g^{-1}$	0.1	0.02~0.2
K_d	微生物分配係数	$l \cdot kg^{-1}$	0.3	0.1~1

1) メタン分解パラメータ (k_s , K_s)

メタン最大消費速度定数(k_s)を $5\sim 20\text{mg}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ に、およびメタン飽和定数(K_s)を $0.05\sim 1\text{mg}\cdot\text{I}^1$ まで変化させた場合のメタン、TCE の処理経過の計算結果を図 4-22a～図 4-23b に、30 日目のカラム出口処理水の k_s 、 K_s 値に対するメタン除去率、TCE 除去率、及びカラム内メタン資化性細菌の分布を図 4-31a～4-32b に示す。

メタン最大消費速度定数が $5\text{mg}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ ではメタン資化性細菌は一瞬増え始めたが TCE の分解によりすぐに死滅し、結果、メタンの消費及び TCE の分解もされなくなった。 $10\sim 20\text{mg}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ の範囲では、メタンは k_s 値の増加と共に速やかにかつ完全に消費された。TCE 濃度も k_s 値の増加と共に速やかに分解が進み、1 週間でいずれも $0.42\sim 0.43\text{mg}\cdot\text{I}^1$ の定常値を示した。定常時のメタン除去率は $7\text{mg}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ 以上ではほぼ 100%除去され、TCE は $10\sim 20\text{mg}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ の範囲では k_s 値に関係なく一定の除去率 (15%) を示した。メタン資化性細菌の最大濃度を示す地点は k_s 値の増加と共にカラム入口側に移動した。

メタン飽和定数(K_s)の値の変化では、飽和定数 $1\text{mg}\cdot\text{I}^1$ のケースではメタン資化性細菌はカラム出口でわずかに増加するにとどまり、メタンは最大時でも $0.44\text{mg}\cdot\text{I}^1$ 程度しか除去されなかった。また TCE の分解もほとんど起きなかった。飽和定数が $0.5\text{mg}\cdot\text{I}^1$ では、メタンは消費されたが $0.05\text{mg}\cdot\text{I}^1$ 程度残存した。飽和定数が $0.5\text{mg}\cdot\text{I}^1$ 未満では、メタンは 3 日目までに速やかにほぼ完全に消費された。TCE 濃度は K_s 値が $0.5\text{mg}\cdot\text{I}^1$ 以上では除去率は低下したが、 $0.5\text{mg}\cdot\text{I}^1$ 未満では $0.42\sim 0.43\text{mg}\cdot\text{I}^1$ の範囲で安定し、ほぼ一定の除去率が得られた。メタン資化性細菌は K_s 値の低下と共にカラム入口側に最大ピークの位置が移行し、かつその最大濃度も増加した。

2) TCE 分解パラメータ (k_c , K_c)

TCE 最大分解速度定数(k_c)を $1\sim 30\text{mg}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ に、また TCE 飽和定数(K_c)を $1\sim 30\text{mg}\cdot\text{I}^1$ まで変えた場合のメタン、TCE の処理経過の計算結果を図 4-24a～図 4-25b に、30 日目のカラム出口処理水の k_c 、 K_c 値に対するメタン除去率、TCE 除去率、及びカラム内メタン資化性細菌の分布を図 4-33a～4-34b に示す。

k_c 値が $1\sim 10\text{mg}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ ではメタンは速やかに消費されたが、 $20\text{mg}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ 以上では除去率は低下し、 $30\text{mg}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ でのメタンの消費は緩やかであった。これに対しカラム出口の TCE 濃度は k_c 値が $5\sim 20\text{mg}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ の範囲では $0.42\sim 0.43\text{mg}\cdot\text{I}^1$ のほぼ一定の値となり、それ以下でも以上でも除去率は若干、低下した。メタン資化性細菌の分布は、 k_c 値が高い $30\text{mg}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ ではカラム入口での増殖が少なく、カラム後半部で増加する傾向を示したがその最大値は低い値であった。 k_c 値 $10\text{mg}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ 以下ではカラム入口から 6～8 cm 地点で最大ピークを示し、 k_c 値が小さくなるほど最大値も増加した。

TCE 飽和定数 K_c を変動させた場合、 K_c 値が $1\text{mg}\cdot\text{I}^1$ ではメタン、TCE 共に処理されなかった。 K_c 値 $3\sim 30\text{mg}\cdot\text{I}^1$ では、メタンの消費は速やかに、ほぼ完全に消費された。カラム出口の TCE 濃度は K_c 値 $3\sim 10\text{mg}\cdot\text{I}^1$ では $0.42\sim 0.43\text{mg}\cdot\text{I}^1$ で除去率 15% のほぼ安定した値が得られた。しかし、 $10\text{mg}\cdot\text{I}^1$ 以上では除去率は少し低下する傾向が認められた。

メタン資化性細菌は K_c 値の増加と共に若干カラム入口に近づき、入口から 6~8 cm 地点で最大ピークを示した。また、 K_c 値が高くなるほど最大値も増加した。

k_c 値が高く、 K_c 値が低いことは TCE 分解活性に優れていることを意味する。しかし、連続通水カラムでの計算結果では必ずしも高い TCE 除去性能は得られていない。これは TCE の分解が促進される結果、メタン資化性細菌の死滅割合も増えるため、かえってメタン資化性細菌の増殖が抑制されて TCE 除去性能が低下したものと考えられる。従ってメタン共存系の浄化においては必ずしも分解活性の高いメタン資化性細菌を利用させる必要がないことは極めて興味深い知見といえる。

3) 菌体転換率(Y)

メタン資化性細菌の菌体転換率 (Y) を 0.2~1.0 まで変化させた時のメタン、TCE の処理経過の計算結果を図 4-26 a、b に、30 日目のカラム出口処理水の Y 値に対するメタン除去率、TCE 除去率、及びカラム内メタン資化性細菌の分布を図 4-35a、b に示す。

菌体転換率 0.2 ではメタン、TCE 共に処理されなくなった。これはメタン資化性細菌の増殖よりも TCE 分解に伴う死滅の影響が大きかったためと考える。これに対し Y 値が 0.4 以上ではメタンはほぼ完全に消費され、 Y 値が高くなるほどその消費は速やかであった。TCE の分解は、 $Y=0.4$ で $0.42 \text{ mg} \cdot \text{I}^{-1}$ (TCE 除去率 15%)、 $Y=0.7$ で $0.37 \text{ mg} \cdot \text{I}^{-1}$ (同 27%)、 $Y=1.0$ で $0.31 \text{ mg} \cdot \text{I}^{-1}$ (同 38%) であり、 Y 値の増加と共に TCE 除去率は比例的に増加した。またカラム入口近傍のメタン資化菌性細菌濃度も Y 値の上昇と共に増えた。

4) TCE 分解容量(T_c)

TCE 分解容量を $0.02 \sim 0.2 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ まで変化させた時の処理経過の計算結果を図 4-27 a、b に、30 日目のカラム出口処理水の T_c 値に対するメタン除去率、TCE 除去率、及びカラム内メタン資化性細菌の分布を図 4-36 a、b に示す。

カラム出口のメタン濃度は、 T_c 値 $0.02 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ では $0.07 \text{ mg} \cdot \text{I}^{-1}$ 残存したが $0.05 \sim 0.2 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ では 3 日目ではほぼ完全に消費された。カラム出口の TCE 濃度は、 T_c 値が $0.02 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ では $0.47 \text{ mg} \cdot \text{I}^{-1}$ (TCE 除去率 6%)、 0.05 で $0.42 \text{ mg} \cdot \text{I}^{-1}$ (同 15%)、 0.1 で $0.36 \text{ mg} \cdot \text{I}^{-1}$ (同 28%)、 0.2 で $0.28 \text{ mg} \cdot \text{I}^{-1}$ (同 45%) であり、 T_c 値の増加と共に TCE 除去効果は比例的に増えた。メタン資化性細菌もカラム入口 6~8 cm で最大値のピークを示し、 T_c 値の増加と共に最大値も増加した。

5) 付着パラメータ(K_d)

K_d 値を $0.1 \sim 1 \text{ I} \cdot \text{kg}^{-1}$ まで変化させた時の処理経過の計算結果を図 4-28 a、b に、30 日目のカラム出口処理水の K_d 値に対するメタン除去率、TCE 除去率、及びカラム内メタン資化性細菌の分布を図 4-37a、b に示す。

K_d 値 $0.1 \text{ I} \cdot \text{kg}^{-1}$ では、カラム後半部においてメタン資化性細菌の増殖が一時的に起こり、メタンも 5 日目に $0.31 \text{ mg} \cdot \text{I}^{-1}$ まで低下した。しかしその後徐々に減少していった。このため TCE はほとんど分解されなかった。一方、 K_d 値 $0.2 \sim 1 \text{ I} \cdot \text{kg}^{-1}$ では、メタンは速やかに消費された。また TCE 濃度も $0.42 \text{ mg} \cdot \text{I}^{-1}$ (除去率 15%) で安定し、 K_d 値による差はほと

んど無かった。一方メタン資化性細菌のカラム内分布は、 K_d 値の増加と共に、その最大値はカラム入口に近づき、最大値も増加した。

6) メタン濃度(S_0)

メタン濃度を $2 \sim 10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ まで変化させた時の処理経過の計算結果を図 4-29 a、b に、30 日目のカラム出口処理水の S_0 に対するメタン除去率、TCE 除去率、及びカラム内メタン資化性細菌の分布を図 4-38a、b に示す。

メタン濃度 $2 \sim 10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ではいずれもメタンは速やかに消費された。これに対し、TCE 濃度はメタン添加濃度の増加と共に比例的に低下し、 S_0 が $2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ で $0.46 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (TCE 除去率 7.5%)、 S_0 が $4 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ で $0.42 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (同 15%)、 S_0 が $6 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ で $0.39 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (同 23%)、 S_0 が $10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ で $0.31 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (同 37%) と除去効果は増した。またメタン資化性細菌の濃度分布もメタン添加濃度の増加と共にカラム入口近傍で著しく増えた。

7) TCE 濃度(C_0)

TCE 濃度を $0.2 \sim 2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ まで変化させた時の処理経過の計算結果を図 4-30a、b に、30 日目のカラム出口処理水の C_0 に対するメタン除去率、TCE 除去率、及びカラム内メタン資化性細菌の分布を図 4-39a、b に示す。

カラム出口のメタン濃度は C_0 が $2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ のときに $0.24 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 、 $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ のときに $0.04 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ であり、 $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 以上でメタン除去率は若干低下した。 $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 未満ではほぼ完全に消費された。これに対しカラム出口の TCE 濃度はいずれも除去された TCE 濃度で $0.067 \sim 0.076 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ のほぼ一定の値を示した。この結果、TCE 濃度の増加と共に TCE 除去率は低下し、 C_0 が $0.2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ のとき 34%、 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ のとき 16%、 $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ のとき 7.6%、 $2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ のとき 3.6%と反比例的に減少した。メタン資化性細菌は C_0 の低下と共に最大値のピークはカラム入り口近傍に近づき、かつその最大値も増加した。これは C_0 が高いほどカラム入口でのメタンの消費が抑制されるため、カラム後半部での増殖が起こるためと考えられる。

TCE 除去率に対するパラメータ値の影響をまとめると、メタン濃度、菌体転換率、TCE 分解容量は値の増加と共に TCE 除去率は比例的に増加し、TCE 濃度は反比例的に低下することが示された。メタンの最大分解速度定数、TCE の飽和定数は値が小さくなると TCE 除去率は低下するがそれ以外では大きな影響を与えなかった。また TCE の最大分解速度定数は TCE 除去率にあまり影響を与えず、メタン飽和定数は、一定値以上では値が高くなるに従い TCE 除去率は低下した。一方、付着と浮遊メタン資化性細菌の分配係数は一定値以上では TCE 除去率にほとんど影響を与えないことが示された。

同一条件下でのパラメータ値の TCE 除去率やメタン除去率に与える効果はバッチカラム試験と同じような傾向を示した。しかし、連続通水カラム試験の方が、TCE 除去効果が発揮できるパラメータの閾値が若干狭いものもあった (k_s 、 K_s 、 K_C 、 Y 、 K_d)。但し、バッチカラム試験ではパラメータ値により処理性能に周期的変動 (振動) が起こり不安定になる

傾向が多いのに対し、連続通水カラム試験の解析結果は安定していた。

表 4-6 にバッチカラム試験と連続通水カラム試験の 30 日目におけるメタン濃度、TCE 濃度の計算結果を同一条件毎にまとめて示す。バッチカラム試験の解析では条件によって処理水質にドリフトが生じることもあるが、パラメータの設定条件が同じであれば処理や分解性能はほとんど同じ値が得られることがわかる。但し、バッチカラム試験ではメタン消費後に TCE の除去が効果的に起こり、その結果メタン資化性細菌の死滅もバッチ時間経過後半で著しくなるため、バッチ処理時間の変動が残留する生菌体濃度に大きな影響を与える。このためバッチカラム試験の操作時間はかなり厳密に行う必要がある。

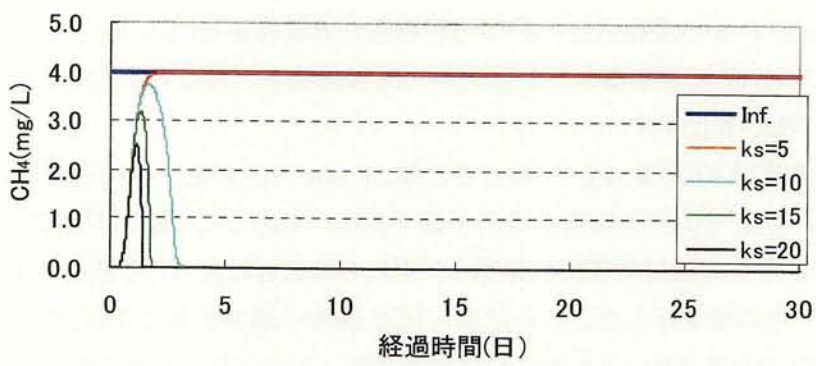


図4-22a メタンの消費経過(k_s の影響)

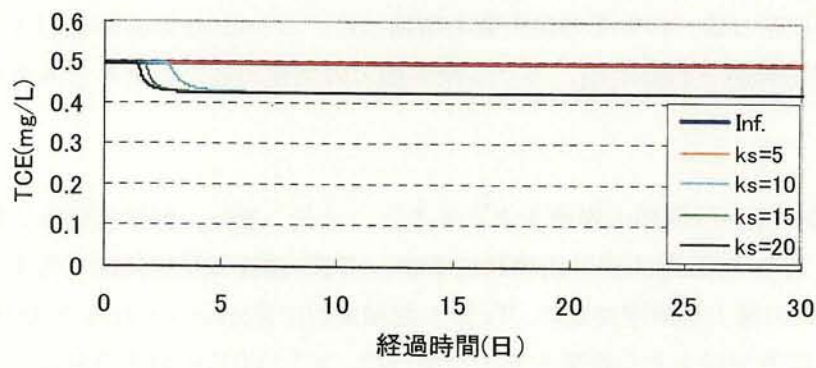


図4-22b TCEの処理経過(k_s の影響)

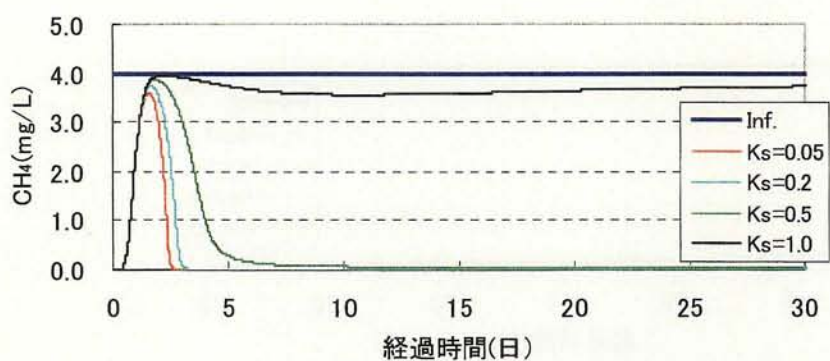


図4-23a メタンの消費経過(K_s の影響)

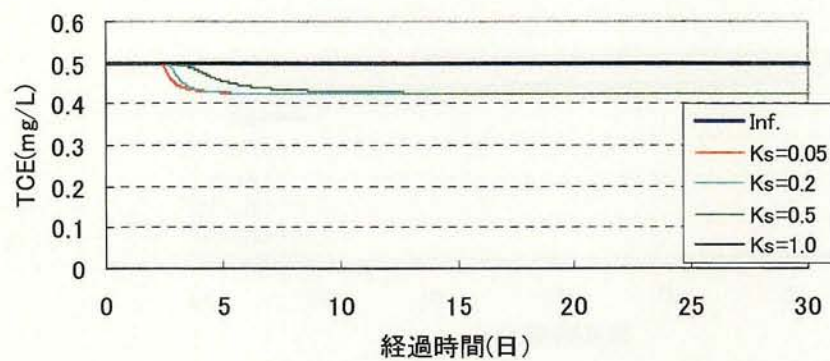


図4-23b TCEの処理経過(K_s の影響)

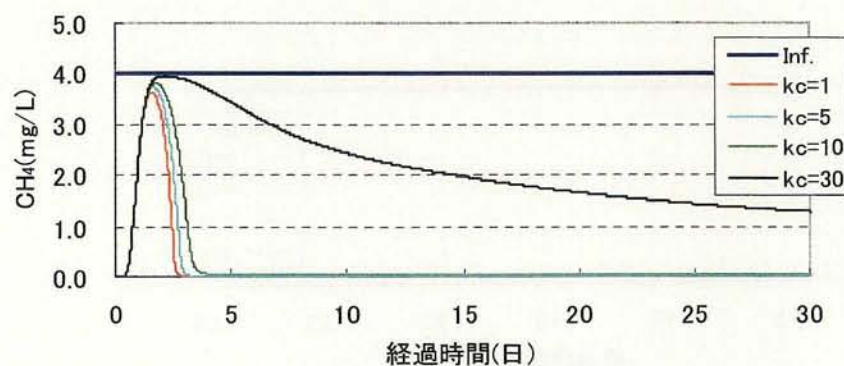


図4-24a メタンの消費経過(k_c の影響)

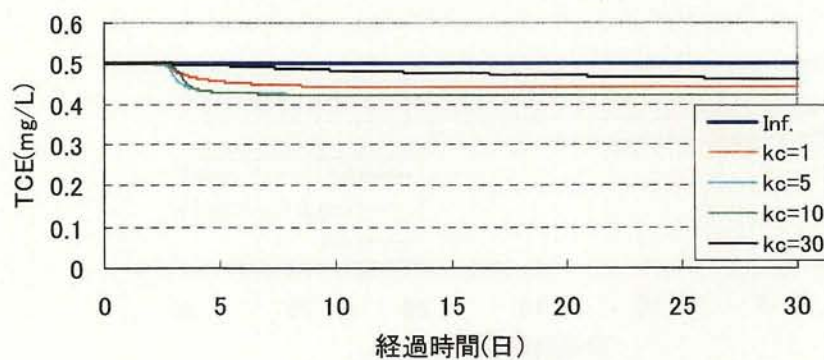


図4-24b TCEの処理経過(k_c の影響)

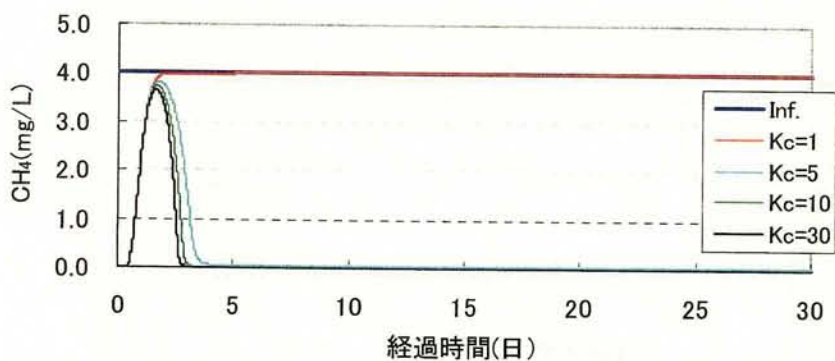


図4-25a メタンの消費経過(K_c の影響)

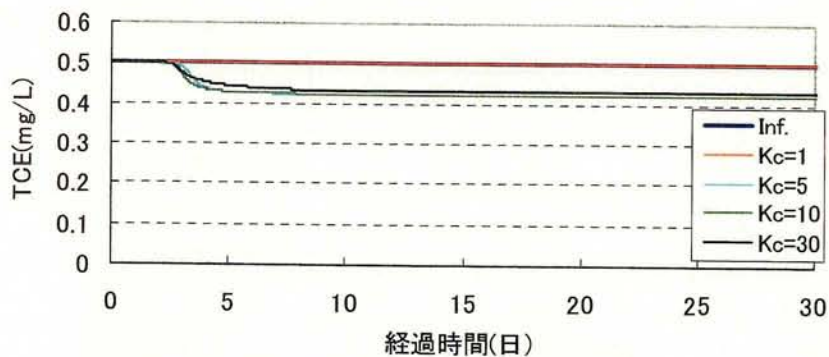


図4-25b TCEの処理経過(K_c の影響)

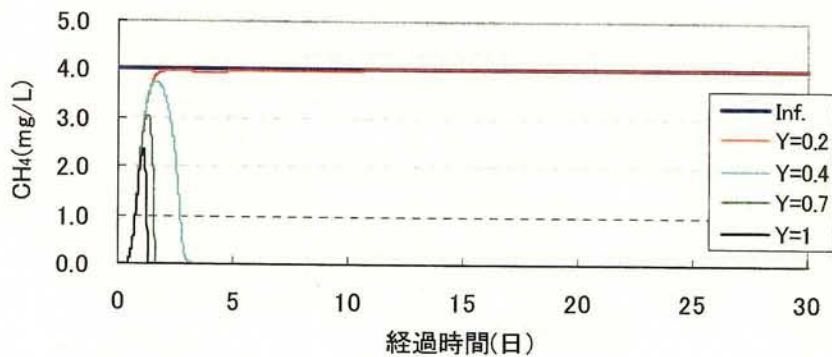


図4-26a メタンの消費経過(Y の影響)

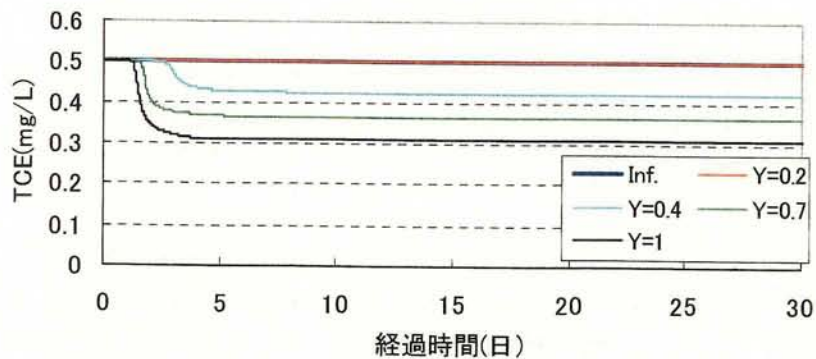


図4-26b TCEの処理経過(Y の影響)

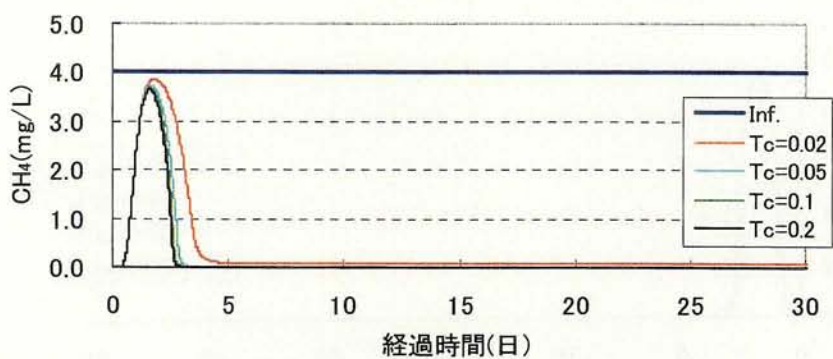


図4-27a メタンの消費経過(T_c の影響)

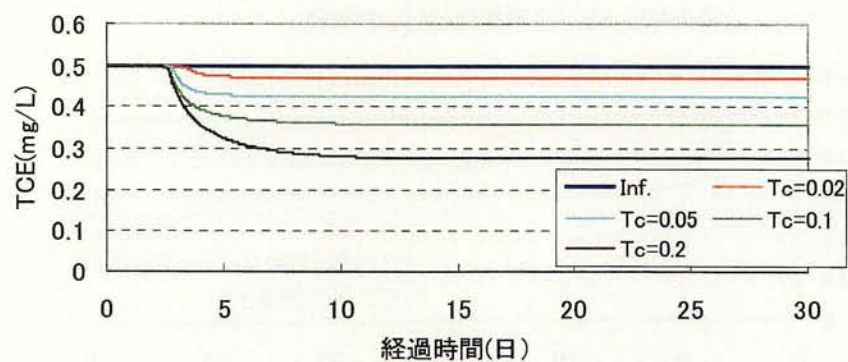


図4-27b TCEの処理経過(T_c の影響)

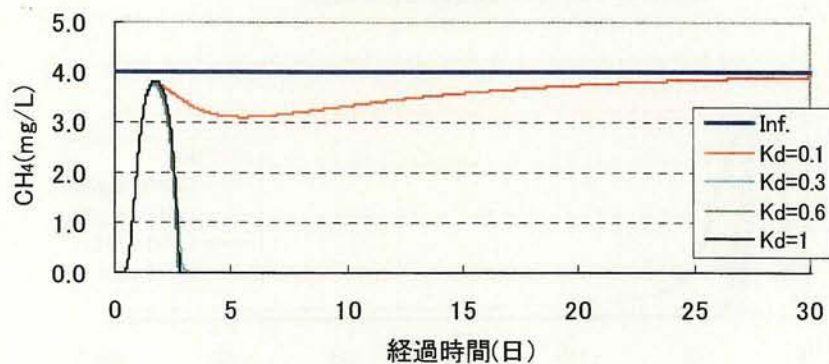


図4-28a メタンの消費経過(K_d の影響)

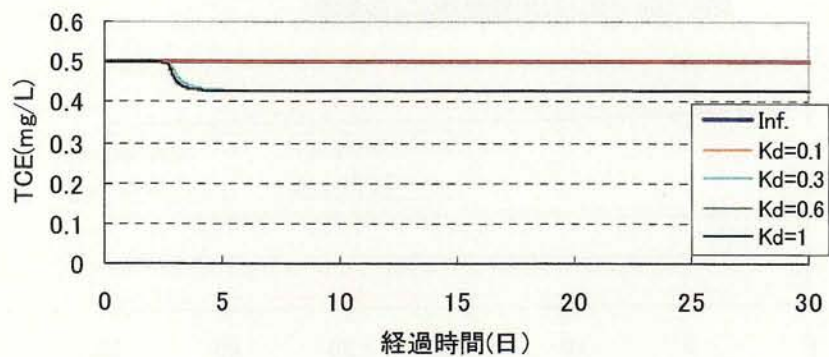


図4-28b TCEの処理経過(K_d の影響)

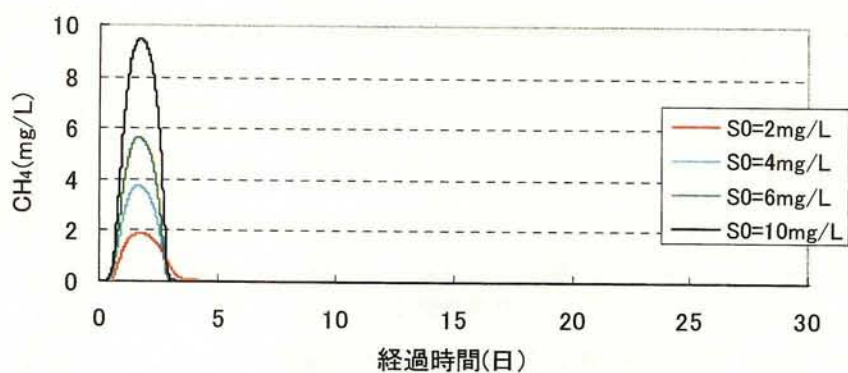


図4-29a メタンの消費経過(S_0 の影響)

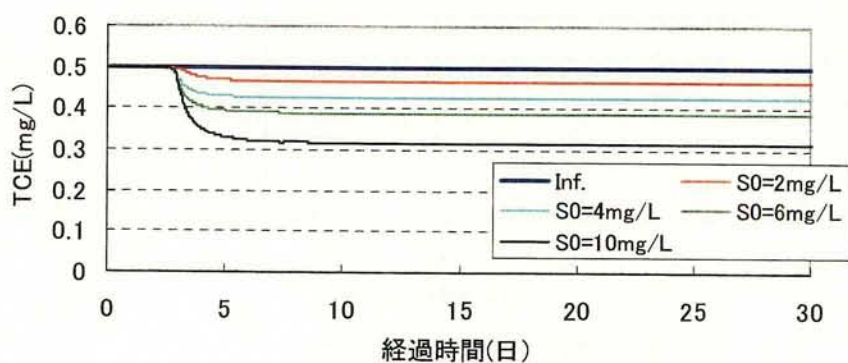


図4-29b TCEの処理経過(S_0 の影響)

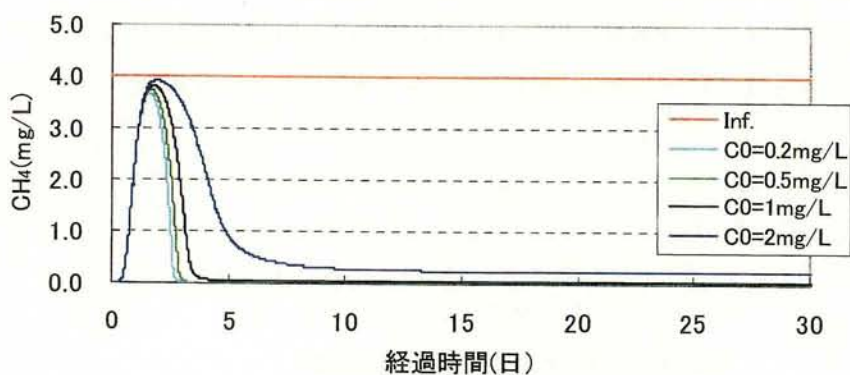


図4-30a メタンの消費経過(C_0 の影響)

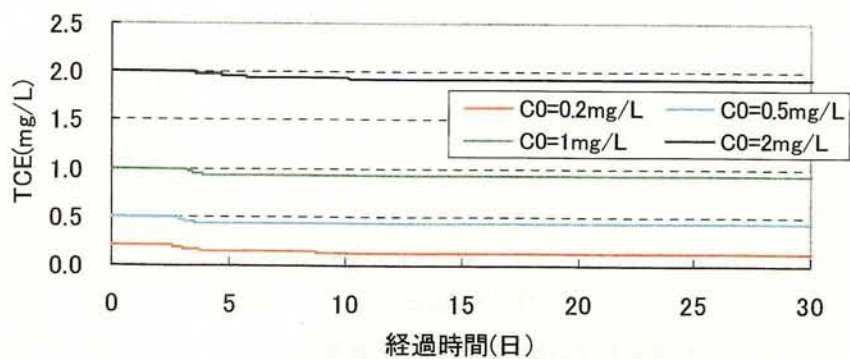


図4-30b TCEの処理経過(C_0 の影響)

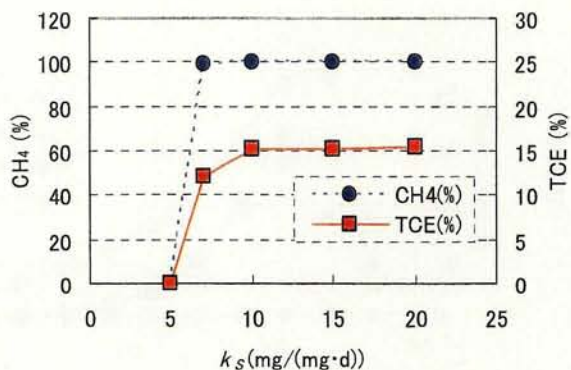


図4-31a メタン、TCE除去率に及ぼす k_s の影響
(30日目、 $S_0=4\text{mg/L}$ 、 $C_0=0.5\text{mg/L}$)

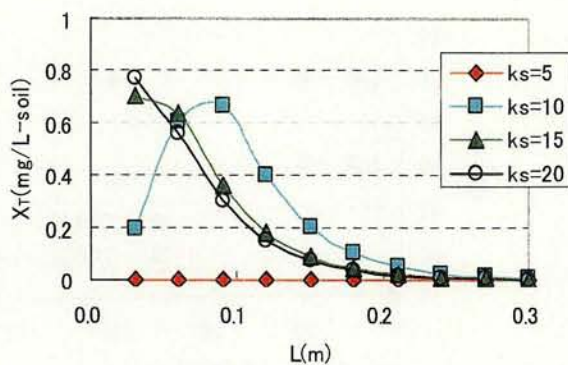


図4-31b X_T のカラム内分布
(k_s の影響; 30日目)

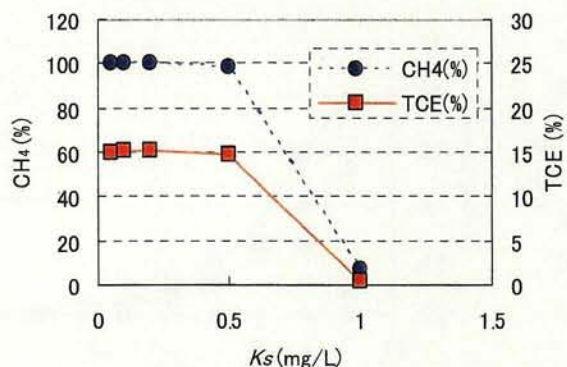


図4-32a メタン、TCE除去率に及ぼす K_s の影響
(30日目、 $S_0=4\text{mg/L}$ 、 $C_0=0.5\text{mg/L}$)

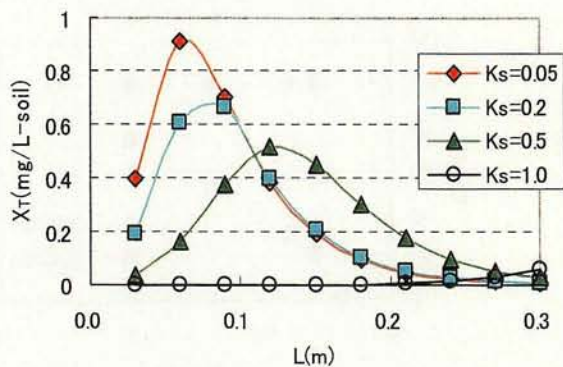


図4-32b X_T のカラム内分布
(K_s の影響; 30日目)

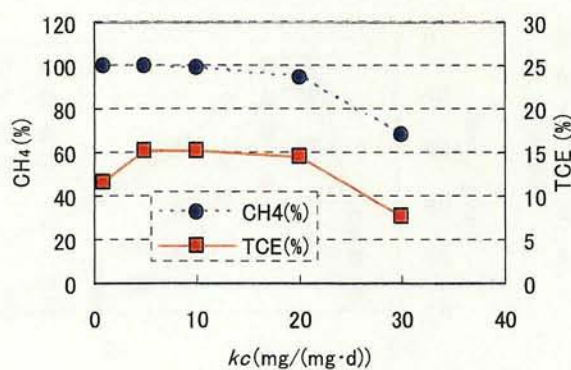


図4-33a メタン、TCE除去率に及ぼす k_c の影響
(30日目、 $S_0=4\text{mg/L}$ 、 $C_0=0.5\text{mg/L}$)

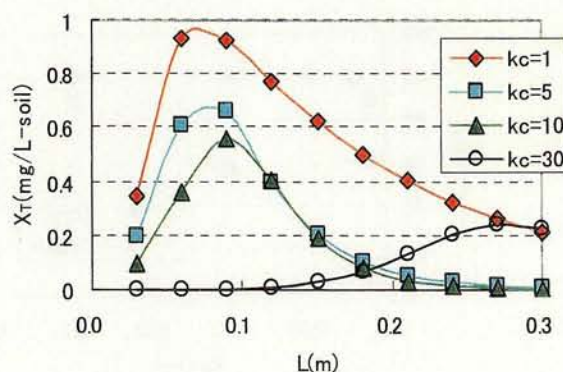


図4-33b X_T のカラム内分布
(k_c の影響; 30日目)

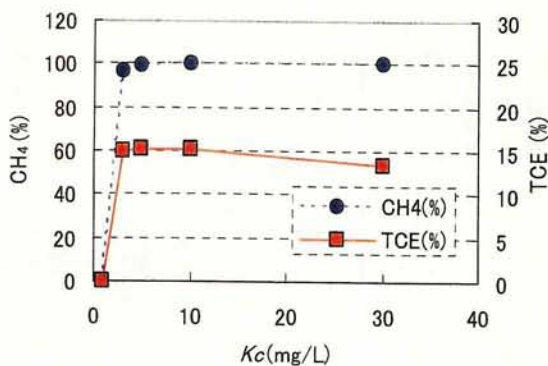


図4-34a メタン、TCE除去率に及ぼす K_c の影響
(30日目、 $S_0=4\text{mg/L}$ 、 $C_0=0.5\text{mg/L}$)

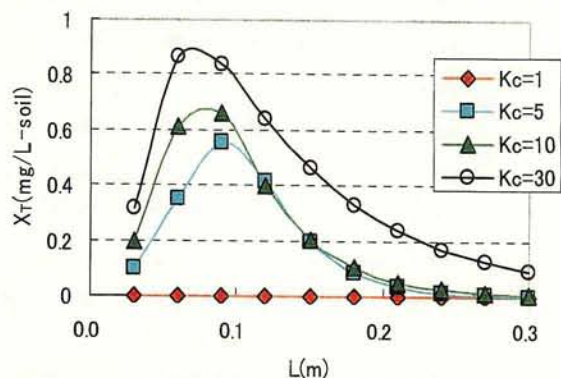


図4-34b X_T のカラム内分布
(K_c の影響; 30日目)

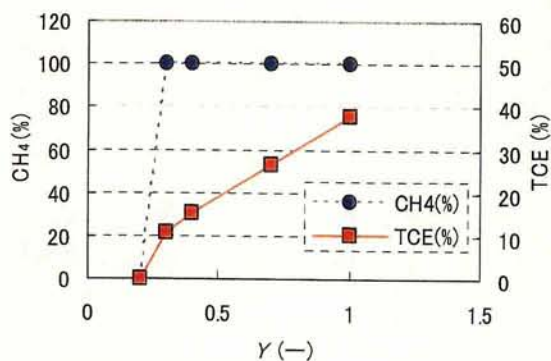


図4-35a メタン、TCE除去率に及ぼす Y の影響
(30日目、 $S_0=4\text{mg/L}$ 、 $C_0=0.5\text{mg/L}$)

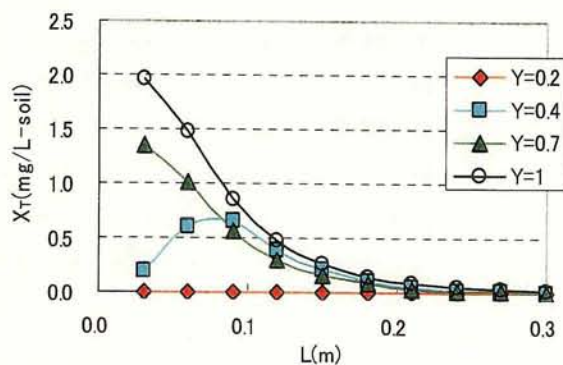


図4-35b X_T のカラム内分布
(Y の影響; 30日目)

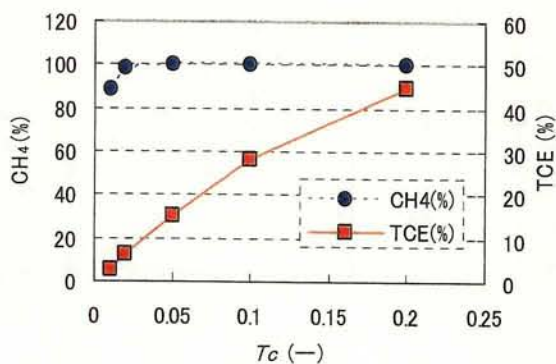


図4-36a メタン、TCE除去率に及ぼす T_c の影響
(30日目、 $S_0=4\text{mg/L}$ 、 $C_0=0.5\text{mg/L}$)

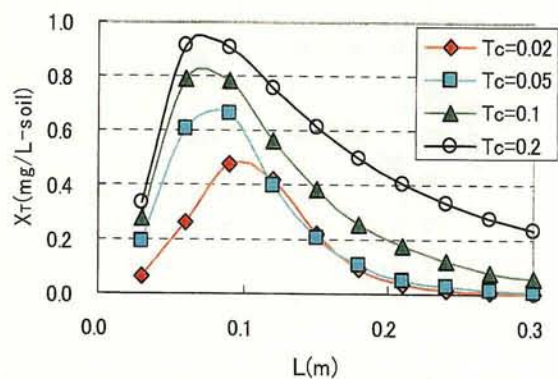


図4-36b X_T のカラム内分布
(T_c の影響; 30日目)

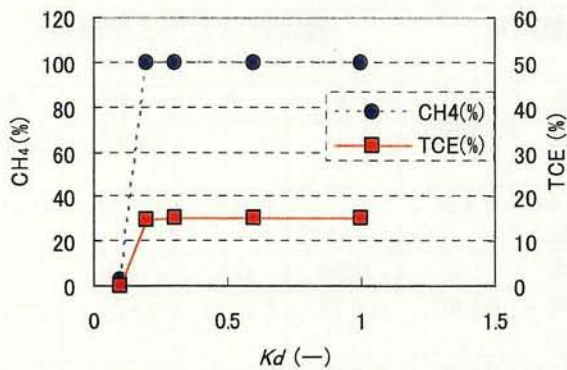


図4-37a メタン、TCE除去率に及ぼす K_d の影響
(30日目、 $S_0=4\text{mg/L}$ 、 $C_0=0.5\text{mg/L}$)

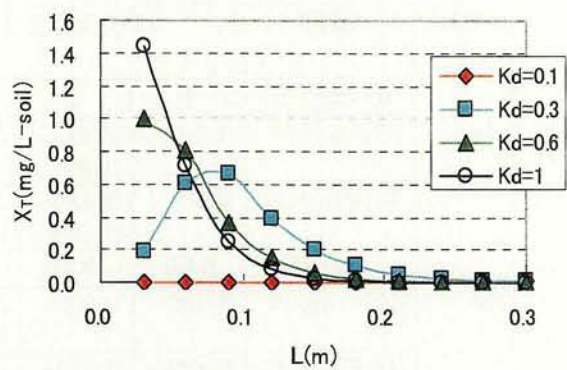


図4-37b X_T のカラム内分布
(K_d の影響; 30日目)

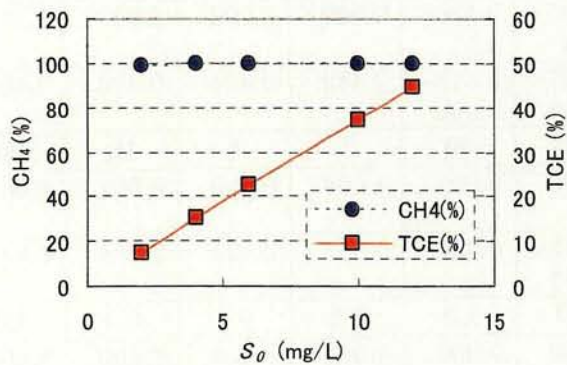


図4-38a メタン、TCE除去率に及ぼす S_0 の影響
(30日目、 $C_0=0.5\text{mg/L}$)

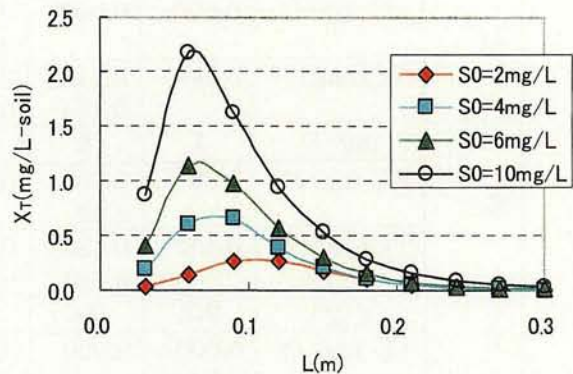


図4-38b X_T のカラム内分布
(S_0 の影響; 30日目)

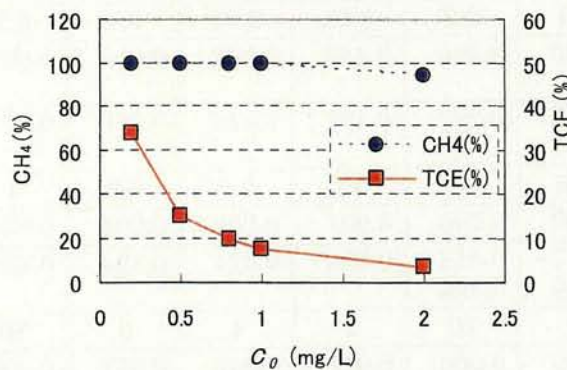


図4-39a メタン、TCE除去率に及ぼす C_0 の影響
(30日目、 $S_0=4\text{mg/L}$)

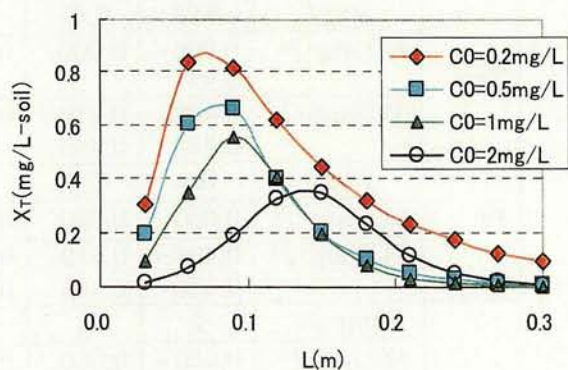


図4-39b X_T のカラム内分布
(C_0 の影響; 30日目)

表 4-6 バッチカラム試験と連続通水カラム試験の計算結果（30 日目）の比較

パラメータ	項目	バッチカラム試験解析				連続通水カラム試験解析			
	mg・mg ⁻¹ ・d ⁻¹	1	5	10	20	1	5	10	20
k _s	メタン mg・l ⁻¹	4.0	0.000 ~ 0.86	0.000	0.000	-	4	0.002	0.0003
	TCEmg・l ⁻¹	0.5	0.424~0.475	0.413~0.455	0.425	-	0.500	0.424	0.423
K _s	mg・l ⁻¹	0.05	0.2	0.5	1	0.05	0.2	0.5	1
	メタン mg・l ⁻¹	0.000	0.000	0.000~0.504	0.260	0.000	0.002	0.005	3.72
	TCEmg・l ⁻¹	0.422~0.434	0.412~0.454	0.413~0.465	0.439	0.425	0.424	0.427	0.498
k _c	mg・mg ⁻¹ ・d ⁻¹	1	5	10	30	1	5	10	30
	メタン mg・l ⁻¹	0.000	0.000	0.000~3.68	0.130~3.53	0.000	0.002	0.03	1.28
	TCEmg・l ⁻¹	0.449	0.412~0.454	0.407~0.483	0.418~0.482	0.442	0.424	0.426	0.462
K _c	mg・l ⁻¹	1	5	10	30	1	5	10	30
	メタン mg・l ⁻¹	1.79	0.000~2.92	0.000	0.000	4.000	0.029	0.002	0.000
	TCEmg・l ⁻¹	0.462	0.420~0.483	0.412~0.455	0.440	0.5	0.424	0.424	0.433
Y	g・g ⁻¹	0.2	0.4	0.7	1.0	0.2	0.4	0.7	1.0
	メタン mg・l ⁻¹	0.000~1.32	0.000	0.000	0.000	4.000	0.002	0.000	0.000
	TCEmg・l ⁻¹	0.459~0.488	0.412~0.455	0.371	0.307	0.500	0.424	0.366	0.310
T _c	g・g ⁻¹	0.01	0.05	0.1	0.2	0.01	0.05	0.1	0.2
	メタン mg・l ⁻¹	0.066~3.97	0.000	0.000	0.000	0.443	0.002	0.000	0.000
	TCEmg・l ⁻¹	0.482~0.499	0.412~0.455	0.373	0.297	0.487	0.424	0.359	0.276
K _d	l・kg ⁻¹	0.1	0.3	0.6	1	0.1	0.3	0.6	1
	メタン mg・l ⁻¹	0.000	0.000	0.000	0.000	3.901	0.002	0.004	0.009
	TCEmg・l ⁻¹	0.432~0.445	0.412~0.455	0.417~0.439	0.418~0.435	0.500	0.424	0.424	0.424
S ₀	mg・l ⁻¹	2	4	6	10	2	4	6	10
	メタン mg・l ⁻¹	0.000~0.364	0.000	0.000	0.000	0.014	0.002	0.001	0.000
	TCEmg・l ⁻¹	0.456~0.486	0.412~0.455	0.392~0.397	0.325	0.463	0.424	0.387	0.313
C ₀	mg・l ⁻¹	0.2	0.5	1.0	2.0	0.2	0.5	1.0	2.0
	メタン mg・l ⁻¹	0.000	0.000	0.000~3.74	0.032~3.98	0.000	0.002	0.036	0.242
	TCEmg・l ⁻¹	0.140	0.412~0.455	0.909~0.984	1.919~1.984	0.133	0.424	0.924	1.93

4-3. 土壌カラム試験との整合性

(1) 久留里市場の土壌カラム試験

メタン資化性細菌およびトルエン、フェノールを添加した芳香族資化性細菌をそれぞれ利用して、江口、渋谷らは⁶³⁾久留里市場の汚染土壌を充填した土壌カラム試験を行なった。

1) メタン添加土壌カラム試験

メタン添加の土壌カラム試験はバッチカラム試験で行った。バッチカラム試験は、連続通水カラム試験に比べカラムの滞留時間を一定に保つことができ、維持管理も容易である利点がある。内径 25mm、長さ 400mm のガラス又はステンレスカラムに汚染帯水層から採取した土壌（細砂）を詰めた。このカラムに、酸素、メタンを一定濃度溶解させ、窒素、りん酸等の栄養塩類を加え TCE 濃度を $0.5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ に調整した汚染地下水を $5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ で 2 時間通水した。その後、20℃の室温で 22 時間保持したのち、カラム内地下水を採取し、再度濃度を調整した汚染地下水を注入する操作を繰り返した。比較対象としてメタン無添加の土壌カラム試験も並列して行った。メタン注入濃度は $3 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ と $6 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$

の 2 条件で行なった。このときのカラム出口の TCE 除去率の経過を図 4-40 に示す。TCE 除去率にばらつきはあったがおおよそメタン $3 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 添加時で 5~10%、 $6 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 添加時 15~20% の TCE 除去率が得られた。

2) 芳香族炭化水素添加土壌カラム試験

フェノール、トルエンの芳香族炭化水素添加土壌カラム試験は連続通水カラム試験で行った。当初、バッチカラム試験で行ったが処理性能が不安定であったため、連続通水で行う実際のフィールドでの実証試験により近づけた連続通水カラム試験に変更した。

内径 40mm、長さ 300mm のクロマト用ガラスカラムに汚染サイトの土壌を詰め、酸素を溶解した地下水に無機栄養塩類を加え、TCE $0.5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ に調整した後、フェノール又はト

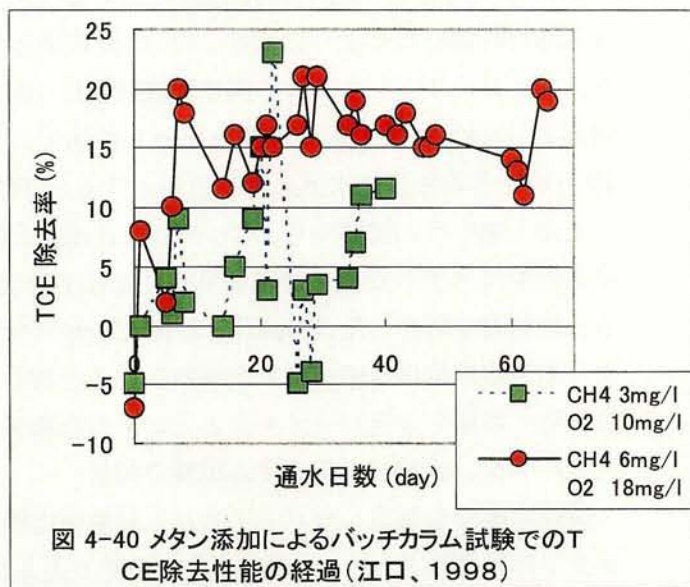


図 4-40 メタン添加によるバッチカラム試験での TCE 除去性能の経過 (江口、1998)

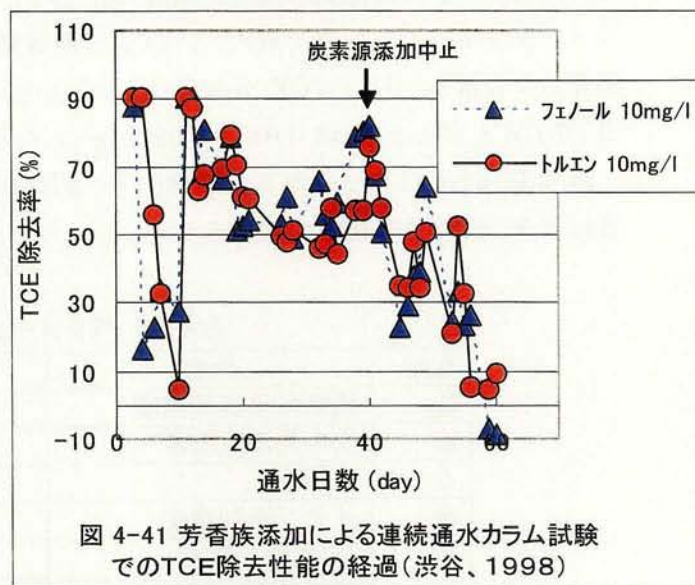


図 4-41 芳香族添加による連続通水カラム試験での TCE 除去性能の経過 (渋谷、1998)

ルエンを $10\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 添加して連続通水した (20°C)。カラム長さは実際の修復時を想定して一日の滞留時間になるように設定した。比較対照として芳香族無添加土壌カラム試験も実施した。フェノール、トルエンの添加濃度は共に $10\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ で実施した。このときの処理結果を図 4-41 に示す。トルエン、フェノール添加では、共に 50~90%の高い除去率が得られた。40 日目に芳香族炭化水素の添加を中止すると TCE 除去率は徐々に低下した。

上記土壌カラム試験から、バッチカラム試験と連続通水カラム試験の違いはあるが、TCE 除去効果はメタン資化性細菌を利用するよりも芳香族資化性細菌を利用した方が優れているとの結論が導かれた。Hopkins と McCarty²⁶⁾も TCE の分解に対してはメタン資化性細菌よりも芳香族資化性細菌の方が優れていると報告している。そこでこうした除去性能の差が微生物の増殖や分解パラメータとどのような関係があるのかを以下検討した。

(2) メタン添加バッチカラム試験の解析

瞬時平衡時を想定したバッチカラム試験の近似計算 4-1~4-4 式、及び 4-7~4-9 式を基に、メタン添加濃度 $3\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 、 $6\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ の条件で表 4-7 に示すパラメータ設定条件で計算を行った。パラメータの設定値は現地土壌を入れたバイアル試験時の解析 (表 3-7) を参考に、パラメータフィッティングで求めた。TCE 分解容量は江口らが行った土壌カラム試験では⁶³⁾消費メタン量当たりの TCE 分解量は $10\sim 18\text{mg}\cdot\Delta\text{TCE}/\text{g}\cdot\Delta\text{CH}_4$ であった。菌体転換率 (Y) を 0.4 とすると T_c は $0.045\sim 0.025\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ となるが計算では $T_c=0.05\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ とした。

図 4-42 a~c にバッチカラム試験を行った時の処理水メタン濃度、TCE 除去率、および液相メタン資化性細菌数の経過をシミュレーション結果と一緒に示す。

表 4-7 パラメータの設定値

記号	内容	単位	設定値
X_{a0}	初期付着菌体濃度	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.00001
ρ	土の見かけ密度	$\text{kg}\cdot\text{l}^{-1}$	1.6
θ	空隙率	—	0.3
S_0	メタン添加濃度	$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$	6/3
C_0	TCE 添加濃度	$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$	0.5
C_a	固相 TCE 濃度	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.02
k_s	メタン最大分解速度定数	$\text{mg}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$	6
K_s	メタン飽和定数	$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$	0.2
k_c	TCE 最大分解速度定数	$\text{mg}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$	3
K_c	TCE 飽和定数	$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$	20
K_a	TCE 分配係数	$\text{l}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.04
Y	菌体転換率	$\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0.4
k_i	自己分解速度定数	d^{-1}	0.1
T_c	TCE 分解容量	$\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0.05
K_d	分配係数	$\text{l}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.3

シミュレーションによる定常時の TCE 除去率はメタン添加濃度 $6\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ で 15.3%、 $3\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ で 7.7% となり、実測値とほぼ同等の成績が得られることが示された。またメタンの処理

経過もシミュレーションは実測値の経過と非常に良く一致した。これに対し処理水メタン資化性細菌数は $6\text{mg}\cdot\text{I}^{-1}$ 添加時は比較的良く一致したが、 $3\text{mg}\cdot\text{I}^{-1}$ での添加時の実測メタン資化性細菌数はシミュレーション結果より低い値となった。

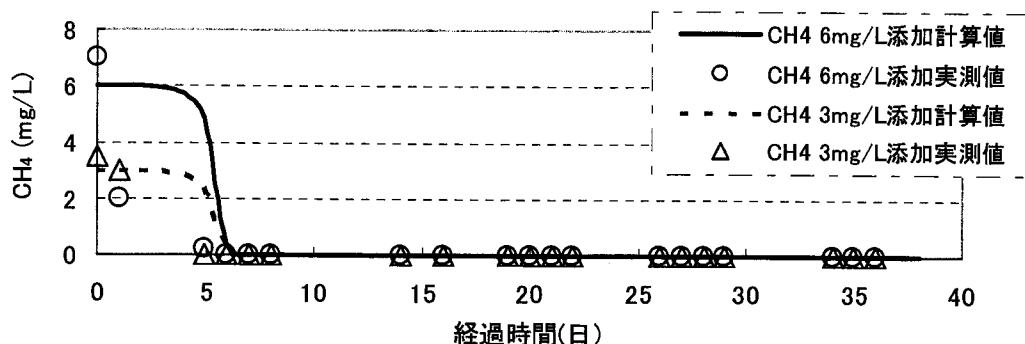


図4-42a バッチカラム試験の処理水メタン濃度の経過とシミュレーション結果の比較

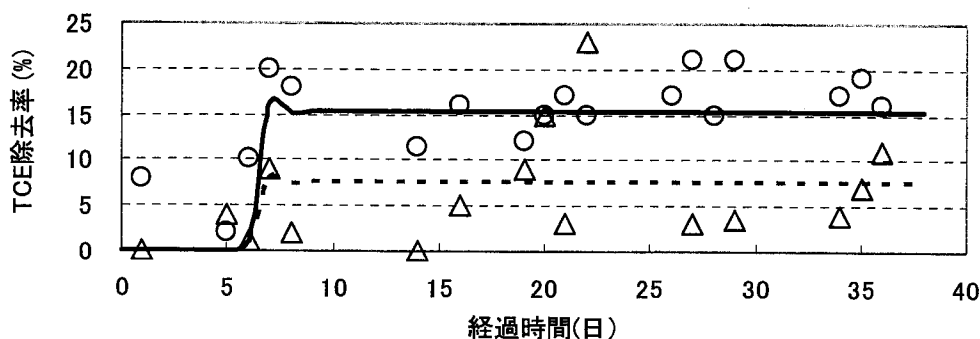


図4-42b バッチカラム試験の処理水TCE除去率の経過とシミュレーション結果の比較

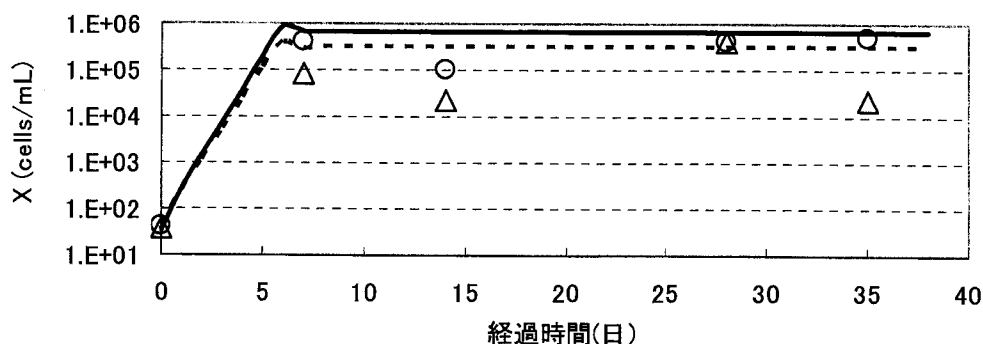


図4-42c バッチカラム試験の浮遊性メタン資化性細菌数の経過とシミュレーション結果の比較

(3) 芳香族炭化水素添加時の TCE 分解率

芳香族資化性細菌の菌体転換率は第 1 章の表 1-5 に示すように $0.7\sim 0.8$ の範囲にある。そこで 4-11～4-17 式を基にトルエン添加を想定し、流入水 TCE 濃度 $0.5\text{mg}\cdot\text{I}^{-1}$ 時の連続通水カラム試験のシミュレーションを行った。この時のパラメータ設定値を表 4-8 に示す。計

算は添加トルエン濃度 $10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 、 $Y=0.7$ で行った。また 40 日目にトルエン添加を中止した。この時のカラム内トルエン濃度、流出水トルエン濃度、トルエン資化性細菌の挙動、処理水 TCE 除去率の経過を図 4-43a～c、に示す。

カラム流出水のトルエン濃度はいずれも通水 3 日目にはほぼ完全になくなった。しかし、カラム入口から 0.06m の地点ではトルエン $10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 添加時で $0.32 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 残留した。処理性能が定常にある 30 日目のトルエン資化性細菌濃度(X)はカラム入口近傍で多く、入口から離れるに従い減少した。40 日目にトルエン添加を中止するとトルエン資化性細菌は急速に減少した。TCE 除去率は通水 1 週間で定常に達し 64% の値が得られ、実際の試験結果とほぼ同等の除去率が得られた。一方、40 日目にトルエン添加を停止すると TCE 除去率は急速に減少した。実際の連続通水カラム試験では、トルエン添加停止後の TCE の除去率は緩やかに減少しており（図 4-41）、計算結果と異なる様子を示した。カラム内には TCE 分解能が消失したとはいえ菌体残渣が多く残っており、有機物含有量が高い状態になっている。有機物含有量が高いと TCE 分配係数が変わり、TCE 吸着量が増す可能性がある。そこでトルエン添加停止時の K_a 値が $2 \text{ l} \cdot \text{kg}^{-1}$ に変化したと仮定した場合の TCE 除去経過を図 4-43b に併せて示す。TCE 除去率の低下は明らかに緩やかになった。従って、有機物含有量の違いがトルエン添加中止後の TCE 除去率の経過に影響を与えた可能性が示唆された。

全体的にシミュレーションによる TCE 除去率の値や挙動は渋谷らが行った図 4-41 の連続通水カラム試験結果と良く一致しており、共代謝モデルによるシミュレーションは連続通水カラム試験解析に有効と考えられた。

表 4-8 トルエン添加時の連続通水カラム試験のパラメータ設定値

記号	内容	単位	設定値
X_{a0}	初期付着菌体濃度	$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	0.00001
ρ	土の見かけ密度	$\text{kg} \cdot \text{l}^{-1}$	1.6
θ	空隙率	—	0.3
D_c	TCE の分散係数	$\text{m}^2 \cdot \text{d}^{-1}$	0.001
v	土壌間隙中の実流速	$\text{m} \cdot \text{d}^{-1}$	0.3
S_0	トルエン添加濃度	$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$	10
C_0	TCE 添加濃度	$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$	0.5
K_a	TCE 分配係数	$\text{l} \cdot \text{kg}^{-1}$	0.04
k_s	トルエン最大分解速度定数	$\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$	10
K_s	トルエン飽和定数	$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$	0.2
k_c	TCE 最大分解速度定数	$\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$	5
K_c	TCE 飽和定数	$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$	10
Y	菌体転換率	$\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	0.7
k_i	自己分解速度定数	d^{-1}	0.1
T_c	TCE 分解容量	$\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	0.05
K_d	分配係数	$\text{l} \cdot \text{kg}^{-1}$	0.3
Δt	計算のステップ時間	d	0.02

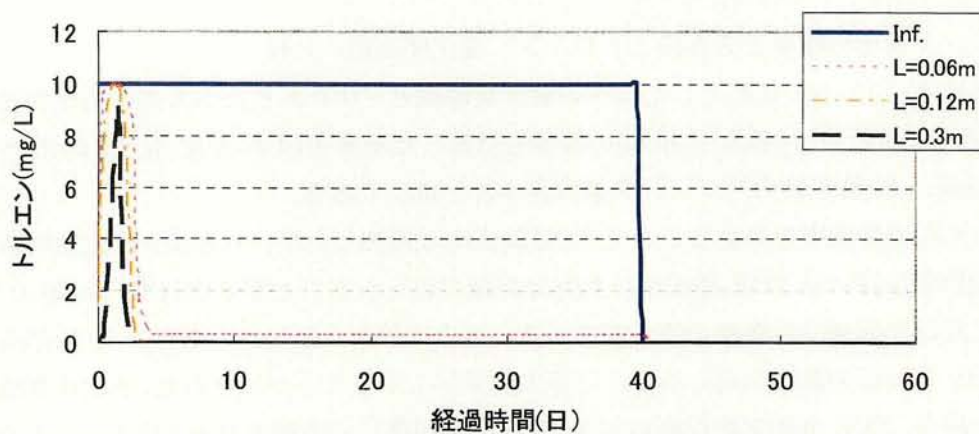


図4.43a 連続通水カラム試験のトルエン処理経過計算($S_0=10\text{mg/L}$ 、 $Y=0.7$)

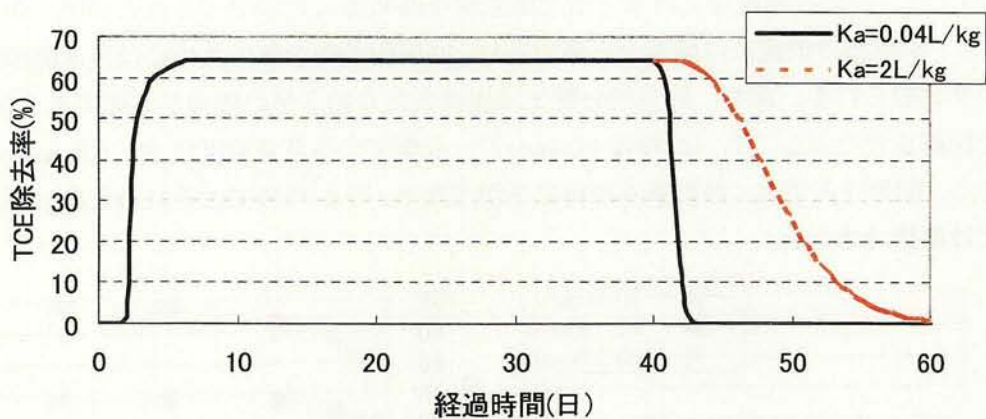


図4-43b 連続通水カラム試験のTCE除去率経過計算

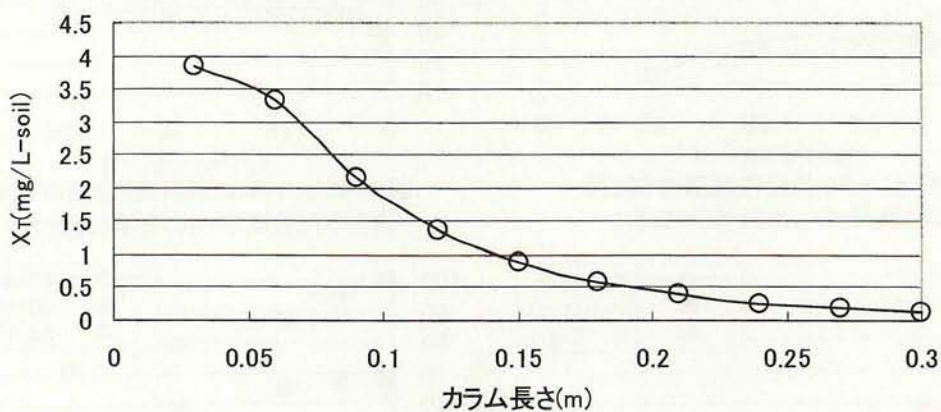


図4-43c 連続通水カラム試験のカラム内トルエン資化性細菌の分布計算 (30日目)

(4) メタン資化性細菌と芳香族（トルエン）資化性細菌の比較

菌体転換率（ Y ）を 0.4 としたメタン資化性細菌と、0.7 としたトルエン資化性細菌の TCE 除去率に及ぼす k_c 値及び K_c 値の影響を計算した結果を図 4-44 a~b、図 4-45a~b に示す。 k_c 値、 K_c 値以外のパラメータ値は表 4-8 と同じである。

いずれも炭素源濃度を高めることで TCE 除去率は増加したが、トルエン資化性細菌の方が菌体転換率が高い分 TCE 除去率は良好な成績が得られることが示された。 k_c 値の TCE 除去率に及ぼす影響は炭素源の添加濃度が低い場合は差が少ない。しかし、 k_c 値が高い微生物に対しては添加濃度を高めることで除去効果が上がることが示された。また炭素源濃度を高めた場合、TCE 飽和定数が低いと TCE 除去率が著しく改善されることも示された。従ってメタン資化性細菌と芳香族資化性細菌による TCE 除去率の違いは菌体転換率による影響が大きいこと、炭素源濃度を上げることで除去率を高めることができることが明らかになった。但し、炭素源の消費には酸素が必要であり、好氣的条件を保つためには炭素源添加濃度はおのずと限られる。即ち、好氣的分解では炭素当たり約 3 倍の酸素が必要であるから、純酸素で溶解させたとしても（溶解度 $40 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ）分解できる基質濃度は $10 \sim 13 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ が限度である。間欠注入では、平均濃度は更に下がるため、ワンパスではそれほど高い除去率は実際には期待できない。

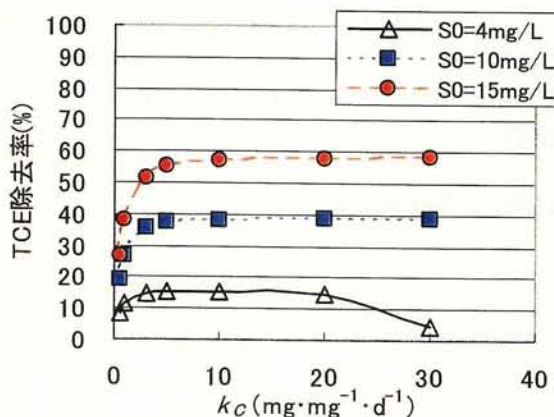


図 4-44 a メタン資化性細菌の TCE 除去率に及ぼす k_c の影響 (30 日目)

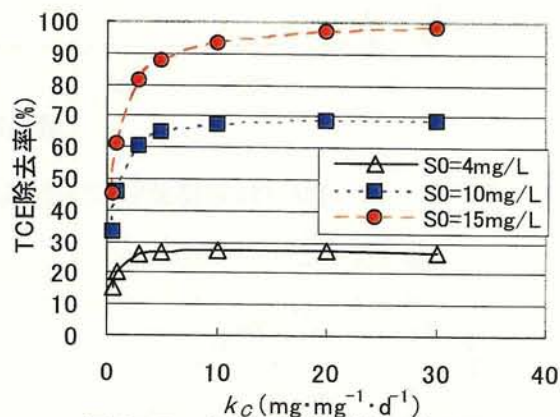


図 4-45 a トルエン資化性細菌の TCE 除去率に及ぼす k_c の影響 (30 日目)

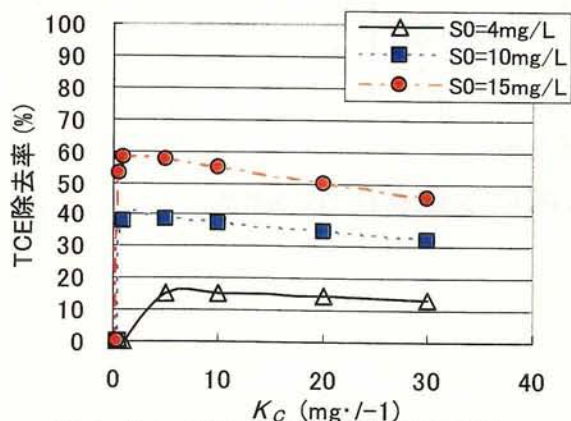


図 4-44 b メタン資化性細菌の TCE 除去率に及ぼす K_c の影響 (30 日目)

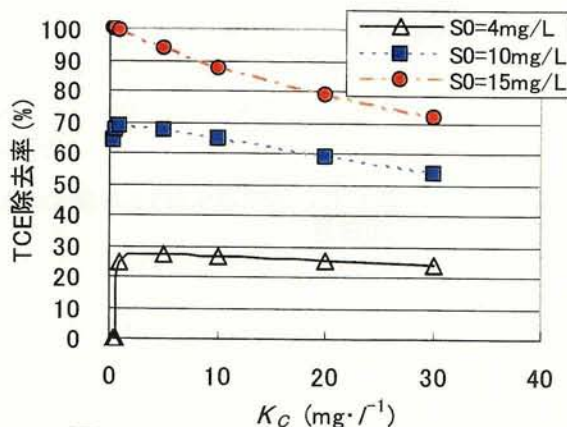


図 4-45 b トルエン資化性細菌の TCE 除去率に及ぼす K_c の影響 (30 日目)

4-4. 処理水にメタンを再注入して循環処理する連続通水カラム試験の検討

メタン資化性細菌を利用する場合、帯水層にメタンや栄養塩を一度だけ流入させることで低濃度レベルまで浄化を図ることは困難である。しかし、揚水井と注入井を用いて揚水した地下水に炭素源、栄養源を添加して再度注入する地下水循環法は、帯水層を一度通過する時のワンパス TCE 除去率が低い場合においても循環を繰り返すことで環境基準値レベルまで浄化することができる。そこで連続通水カラム試験の解析を地下水循環法に応用することで地下水循環法の処理効果を検討した。

(1) 計算方法

地下水循環法の解析は連続通水カラム試験の処理水にメタンを再添加してカラム入口に戻すことを想定して解析した。即ち、4-11～4-17 式の Microsoft Excel による連続通水カラム試験の近似計算において、 $t+\Delta t$ 時間目の流入水濃度を、 t 時間目のカラム末端出口の処理水濃度にメタン添加濃度を加えた値に設定して繰り返し計算を行うことで解析できる。

具体的には、 $t+\Delta t$ 時間目の流入水メタン濃度を $S_{0t+\Delta t}$ 、流入水 TCE 濃度 $C_{0t+\Delta t}$ 、浮遊性メタン資化性細菌濃度を $X_{0t+\Delta t}$ 、カラムを M 分割した末端区間 M 番目の t 時間目の値をそれぞれ S_M^t 、 C_M^t 、 X_M^t 、添加メタン濃度を $A \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ するとカラム流入水濃度をそれぞれ下記式に置き換えて繰り返し計算を行った。

$$\text{メタン濃度} \quad S_{0t+\Delta t} = S_M^t + A \quad (4-26)$$

$$\text{TCE 濃度} \quad C_{0t+\Delta t} = C_M^t \quad (4-27)$$

$$\text{浮遊菌体濃度} \quad X_{0t+\Delta t} = X_M^t \quad (4-28)$$

(2) ワンパス滞留時間の影響

図 4-46～図 4-48 に長さ 30cm の地下水循環土壌カラム試験の滞留時間(RT)を 1d、2d、3d (実流速(v)=0.3m・d⁻¹、0.15 m・d⁻¹、0.1 m・d⁻¹) とした時のメタン濃度の消費経過、TCE 濃度の処理経過、及びカラム内メタン資化性細菌濃度の分布を示した。他のパラメータの設定条件は表 4-9 に示すとおりである。

流入水メタン濃度は通水開始直後流出水のメタン濃度が残存するため一時的に高いピークが認められた。しかし、その後ほぼ設定濃度近傍に維持された。これに対しカラム出口のメタン濃度は、カラム滞留時間が 1 日の時では速やかにほぼ完全に消費された。しかし、カラム滞留時間が 2 日および 3 日の時では、メタン濃度が 0.05 mg・l⁻¹ 以下になるのにそれぞれ 1 週間、2 週間要し、滞留時間が長くなるに従い完全消費に要する時間が延びた。これに対しカラム出口の TCE 濃度が環境基準以下(0.03 mg・l⁻¹)になるには、カラムの滞留時間が 1 日で 18 日、2 日では 34 日、3 日では 49 日であった。即ち滞留時間を長く取るほど、浄化に要する時間は長くなっている。カラム内の全菌体濃度 X_t はカラム滞留時間が長いほど最大値は小さくなるが、循環を行うことで経過時間と共にカラム全体に分解微生物が行き渡ることが示された。図 4-49 に滞留時間 1 日で TCE の分配係数を 0.04~2 l・kg⁻¹ に変化させた場合の地下水循環土壌カラム試験の TCE の処理経過の計算結果を示す。

K_d が高くなると明らかに TCE の低下が遅くなることが示された。これは土壌への吸着量

が多い分、それだけ処理に時間がかかることを意味している。

表 4-9 地下水循環土壌カラム試験のパラメータ設定値

記号	内容	単位	設定値
L	カラム長さ	m	0.3
ρ	土の見かけ密度	$\text{kg} \cdot \text{l}^{-1}$	1.6
X_{a0}	初期付着菌体濃度	$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	0.0001
θ	空隙率	—	0.3
Dc	分散係数	$\text{m}^2 \cdot \text{d}^{-1}$	0.001
ΔL	カラムの分割長さ	m	0.03
S_0	添加メタン濃度	$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$	4
C_0	最初の TCE 濃度	$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$	1
k_s	メタン最大分解速度定数	$\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$	10
K_s	メタン飽和定数	$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$	0.2
k_c	TCE 最大分解速度定数	$\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$	5
K_c	TCE 飽和定数	$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$	10
K_a	TCE 分配係数	$\text{l} \cdot \text{kg}^{-1}$	0.04
k_i	自己分解速度定数	d^{-1}	0.1
Y	菌体転換率	$\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	0.4
T_c	TCE 分解容量	$\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	0.05
K_d	分解微生物の分配係数	$\text{l} \cdot \text{kg}^{-1}$	0.3

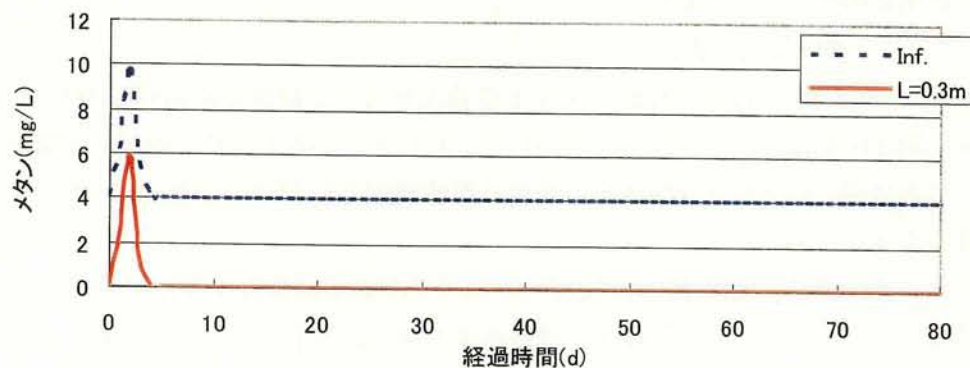


図 4-46 a 地下水循環土壌カラム試験のメタン消費経過(RT=1day)

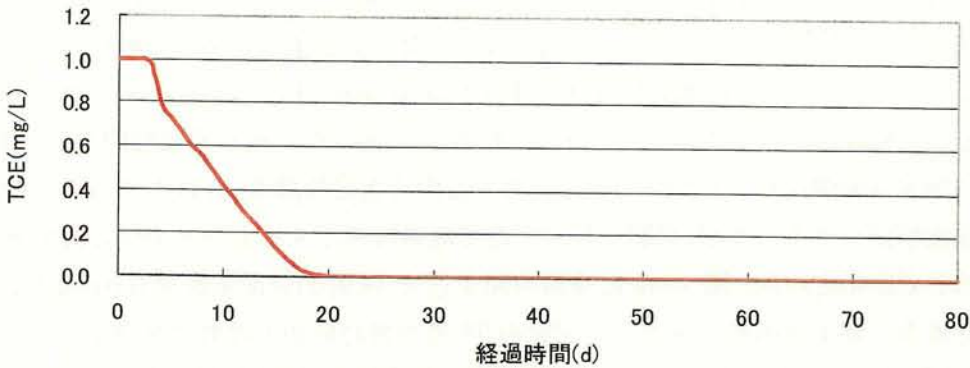


図 4-46 b 地下水循環土壌カラム試験のTCE分解経過(RT=1day)

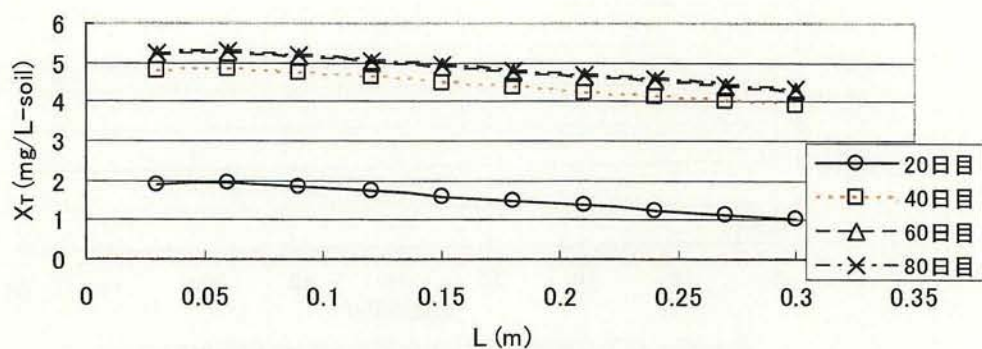


図4-46c 地下水循環土壌カラム試験のカラム内 X_T の分布経過(RT=1day)

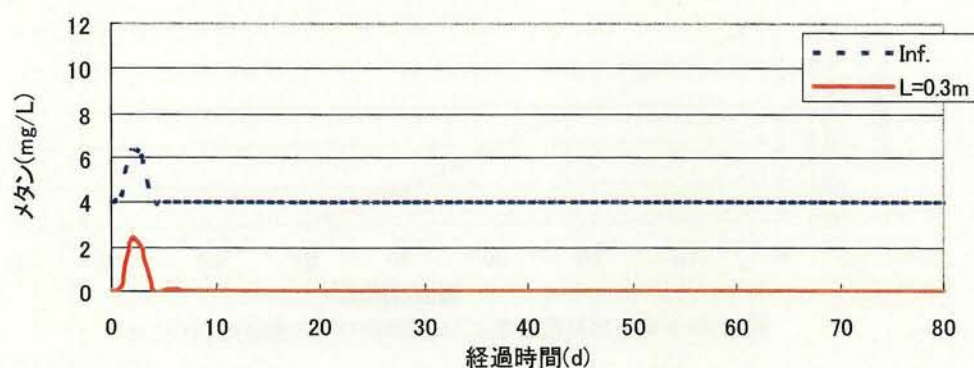


図 4-47 a 地下水循環土壌カラム試験のメタン消費経過(RT=2day)

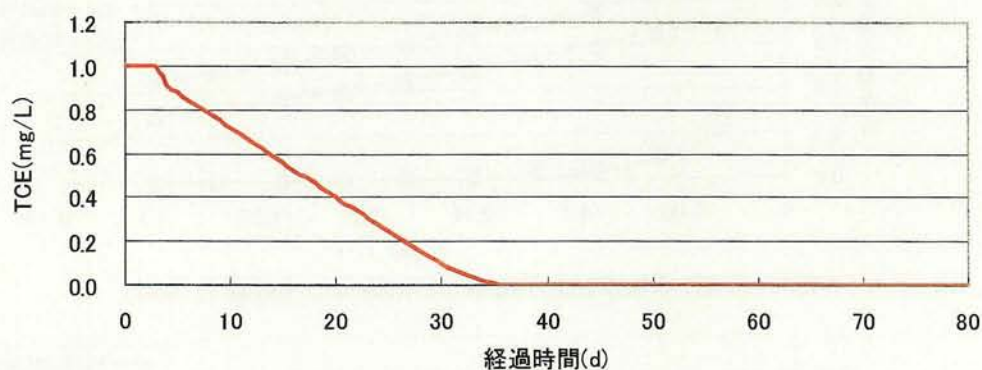


図 4-47 b 地下水循環土壌カラム試験のTCE分解経過(RT=2day)

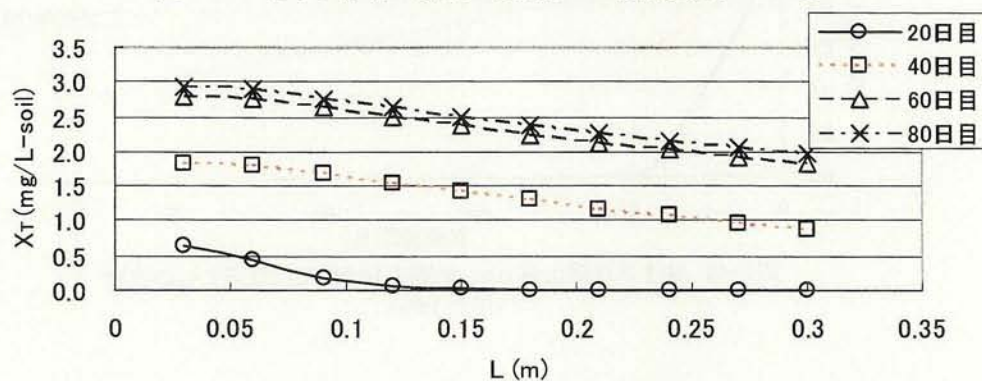


図4-47c 地下水循環土壌カラム試験のカラム内 X_T の分布経過(RT=2day)

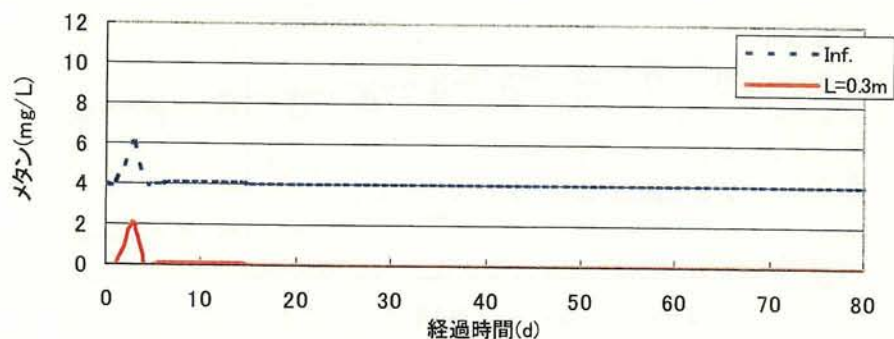


図 4-48 a 地下水循環土壌カラム試験のメタン消費経過(RT=3day)

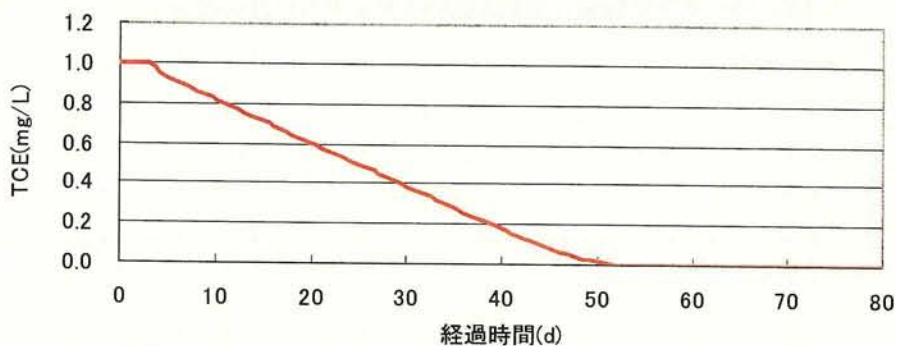


図 4-48 b 地下水循環土壌カラム試験のTCE分解経過(RT=3day)

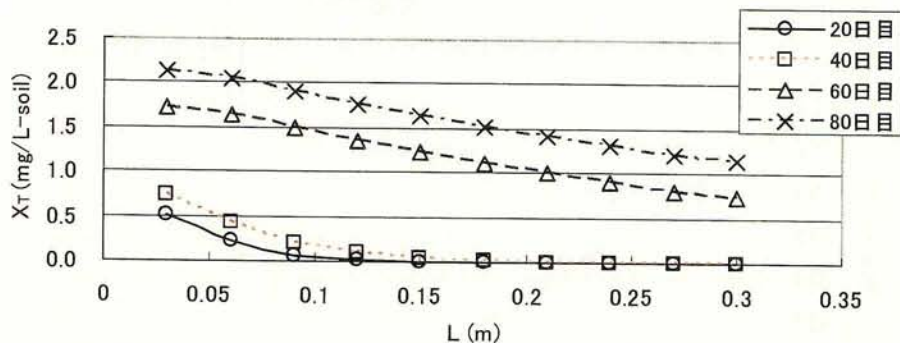


図4-48c 地下水循環土壌カラム試験のカラム内 X_T の分布経過(RT=3day)

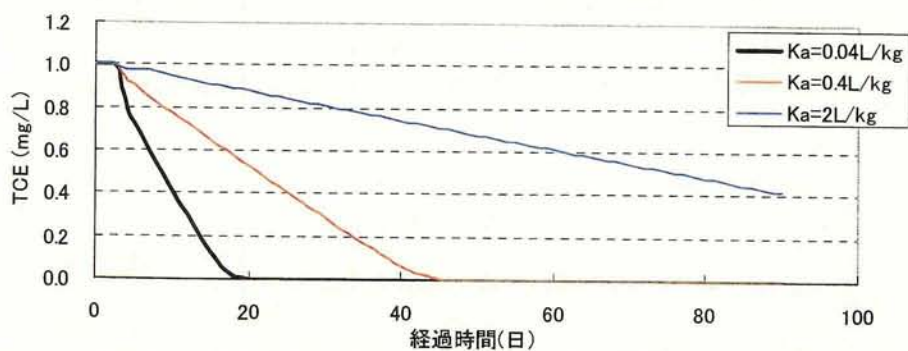


図4-49 地下水循環土壌カラム試験のTCE低下に及ぼす K_a の影響 (RT=1day)

(3) 地下水を循環させた土壌カラム試験との整合性

地下水循環法の処理性能を評価するために、久留里市場の汚染土壌を内径 25mm、長さ 400mm のカラムに詰め、メタン、酸素、栄養塩を溶解させた汚染地下水を通水させた。通水は $2.5\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ で 0.5 時間通水してカラム内の地下水を置き換えた後 23.5 時間通水停止のサイクルを繰り返すバッチ式の運転を行った⁶⁸⁾。同一濃度で 3～4 日間運転し、処理水濃度が安定した後、今度はその処理水 TCE 濃度を流入水濃度に調整して通水を繰り返すことで地下水循環法の性能を評価した。最初の流入水 TCE 濃度は $0.2\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ でメタン濃度および酸素濃度はそれぞれ $5\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 、 $20\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ に設定した。その時の結果を図 4-50 に示す。

結果、約 2 ヶ月半で TCE の環境基準値 $0.03\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ を下回ることができた。また処理水のメタン酸化性細菌数はコントロール系(メタン、栄養塩を添加しない系)が $10^3\text{cells}\cdot\text{m}^{-1}$ であるのに対し、メタン添加系は $10^5\sim 10^7\text{cells}\cdot\text{m}^{-1}$ に増加した。

上記試験はバッチ式で通水していること、同一濃度の汚染地下水を一定期間注入して性能が安定していることを確認した後、流入水 TCE 濃度を変えているため連続通水カラム試験のシミュレーション計算と厳密に合わせることはできない。しかし、カラムの滞留時間を同一濃度注入していた期間に設定することで同様の性能効果が得られるかどうかを比較検討することは可能である。

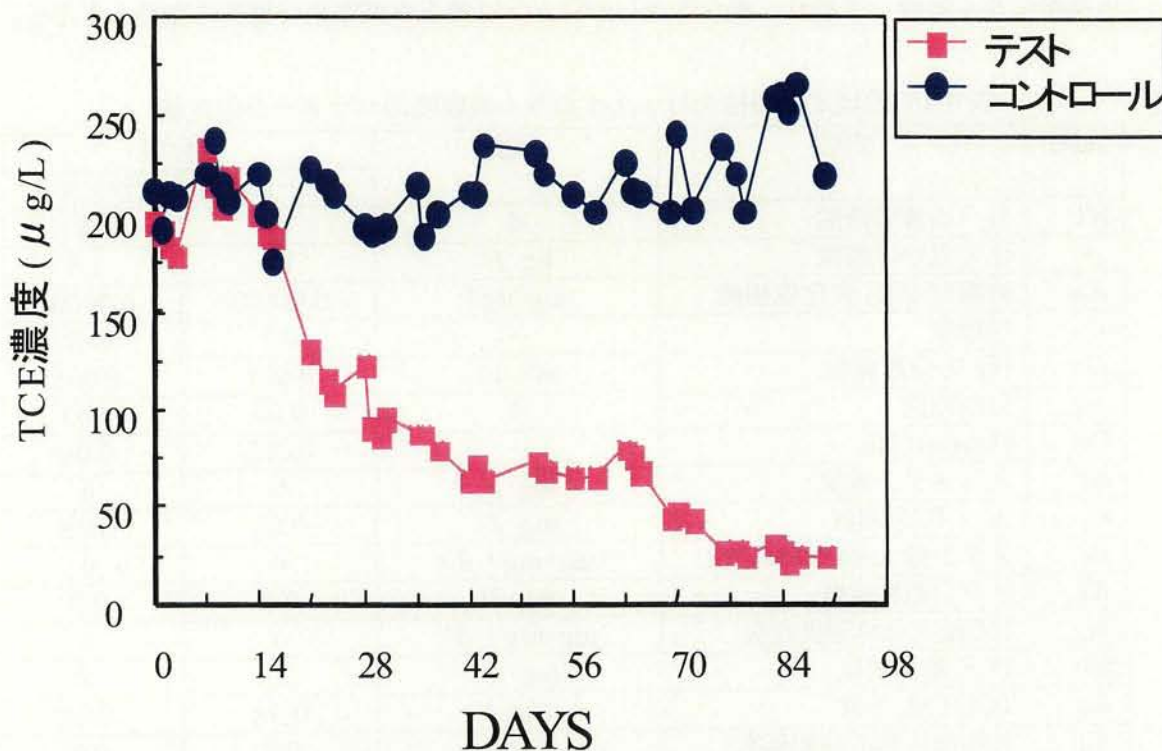


図 4-50 土壌カラム試験による地下水循環法の TCE 処理効果⁶⁸⁾

(オルガノ株) 江口氏提供

図 4-51 a～c、4-52a～c に、流入水メタン濃度を $5 \text{ mg} \cdot \text{I}^{-1}$ 一定とし TCE 初期濃度 $0.25 \text{ mg} \cdot \text{I}^{-1}$ の条件で土壌カラムの滞留時間を 3d および 4d とした時の処理水メタン濃度、TCE 濃度、カラム内浮遊メタン資化性細菌数の挙動を示す。パラメータ値は連続通水土壌カラム試験の解析に使用した値（表 4-7）を参考にしたが、TCE 分解容量は $T_c=0.01 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ と低めに設定した。計算に用いたパラメータ値を表 4-10 にまとめる。図 4-50 示す実験データの初期 TCE 濃度は設定値の $0.2 \text{ mg} \cdot \text{I}^{-1}$ より若干高めに変動していたことから計算では $0.25 \text{ mg} \cdot \text{I}^{-1}$ に設定した。浮遊メタン資化性細菌数はカラム入口近傍（ $L=0.03\text{m}$ ）と出口の計算値を示す。

計算結果、メタンはいずれのケースも速やかにほぼ完全に消費された。これに対しカラム出口 TCE 濃度が環境基準値（ $0.03 \text{ mg} \cdot \text{I}^{-1}$ ）以下になるのは $\text{RT}=3\text{d}$ で 46 日後、 $\text{RT}=4\text{d}$ で 61 日後であり、図 4-50 の実験結果より若干早く到達した。また、浮遊メタン資化性細菌数はカラム入口で $10^6 \text{ cells} \cdot \text{mI}^{-1}$ オーダー、カラム出口では一旦高くなった後低下し、その後徐々に増加して 80 日目には $10^5 \sim 10^6 \text{ cells} \cdot \text{mI}^{-1}$ オーダーの値が得られた。図 4-50 の実験はバッチカラム試験であり、カラム内浮遊メタン細菌数を計測していることを考えると、計算結果は実験結果に匹敵した値であると言える。図 4-53 に滞留時間 3 日で TCE 分配係数（ K_a ）を $0.04 \sim 0.4 \text{ I} \cdot \text{kg}^{-1}$ に変化させたときの TCE 処理経過を示す。 K_a 値が大きくなるに従い TCE 濃度が $0.03 \text{ mg} \cdot \text{I}^{-1}$ に達するのに時間がかかる。久留里市場の土壌の K_a 値が上記範囲にあったことを考えると、地下水循環土壌カラムのシミュレーション結果は図 4-50 の試験結果の挙動を良く反映しており、本シミュレーションは地下水循環法の解析に有効と考える。

表 4-10 処理水循環法を行った土カラム試験時のパラメータ設定値

記号	内容	単位	設定値	
			ケース 1	ケース 2
RT	カラム滞留時間	d	3	4
ρ	土の見かけ密度	$\text{kg} \cdot \text{I}^{-1}$	1.6	1.6
X_{a0}	初期付着メタン資化性細菌	$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	0.00001	0.00001
θ	空隙率	—	0.3	0.3
D_c	TCE の分散係数	$\text{m}^2 \cdot \text{d}^{-1}$	0.001	0.001
Δt	分割時間	d	0.02	0.02
Cr	Courant No.	—	0.067	0.05
S_0	入口メタン濃度	$\text{mg} \cdot \text{I}^{-1}$	5	5
C_0	入口 TCE 濃度	$\text{mg} \cdot \text{I}^{-1}$	0.25	0.25
k_s	メタン最大分解速度定数	$\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$	6	6
K_s	メタン飽和定数	$\text{mg} \cdot \text{I}^{-1}$	0.2	0.2
k_c	TCE 最大分解速度定数	$\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$	3	3
K_c	TCE 飽和定数	$\text{mg} \cdot \text{I}^{-1}$	20	20
K_a	TCE 分配係数	$\text{I} \cdot \text{kg}^{-1}$	0.04	0.04
K_d	分解微生物の分配係数	$\text{I} \cdot \text{kg}^{-1}$	0.3	0.3
k_i	自己分解速度定数	d^{-1}	0.1	0.1
Y	菌体転換率	$\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	0.4	0.4
T_c	TCE 分解容量	$\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	0.01	0.01

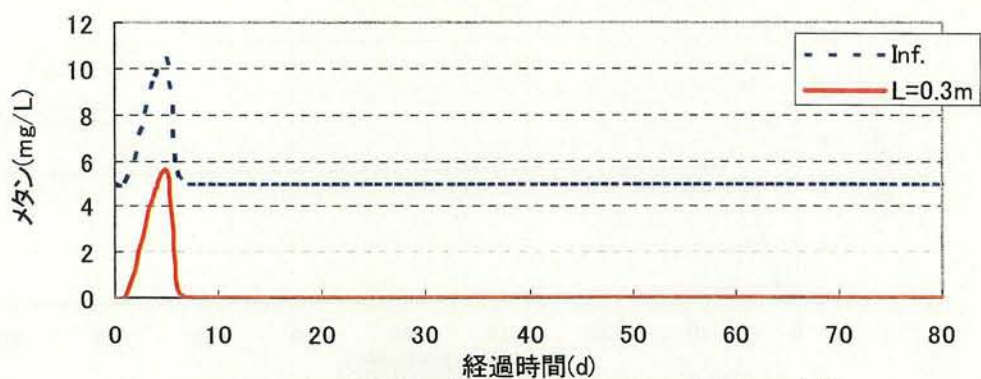


図 4-51 a 地下水循環土壌カラム試験のメタン消費経過計算
($RT=3\text{day}$ $K_a=0.04\text{L/kg}$)

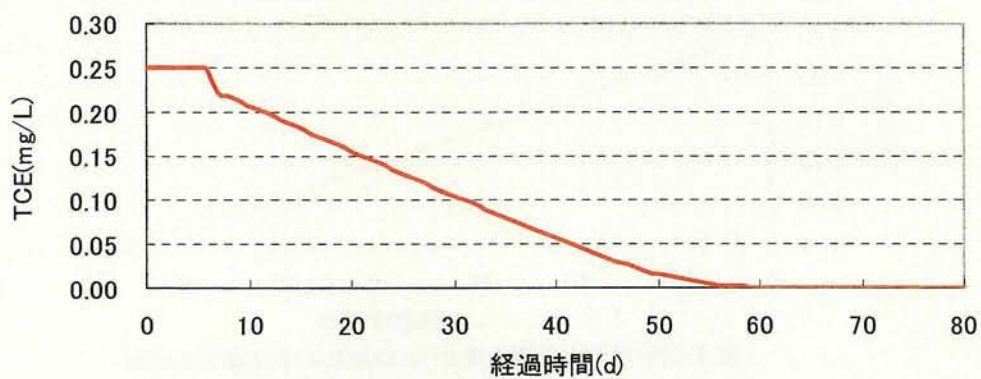


図 4-51b 地下水循環土壌カラム試験のTCE分解経過計算
($RT=3\text{day}$ $K_a=0.04\text{L/kg}$)

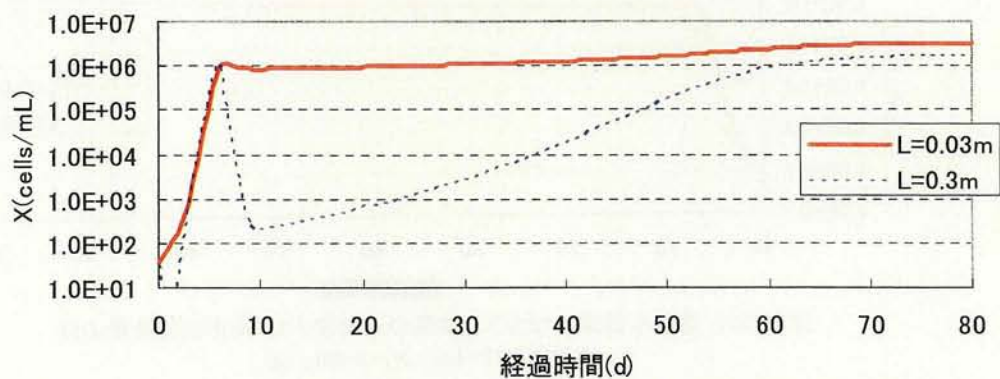


図 4-51c 地下水循環土壌カラム試験の浮遊性メタン資化性細菌数の経過計算 ($RT=3\text{day}$ $K_a=0.04\text{L/kg}$)

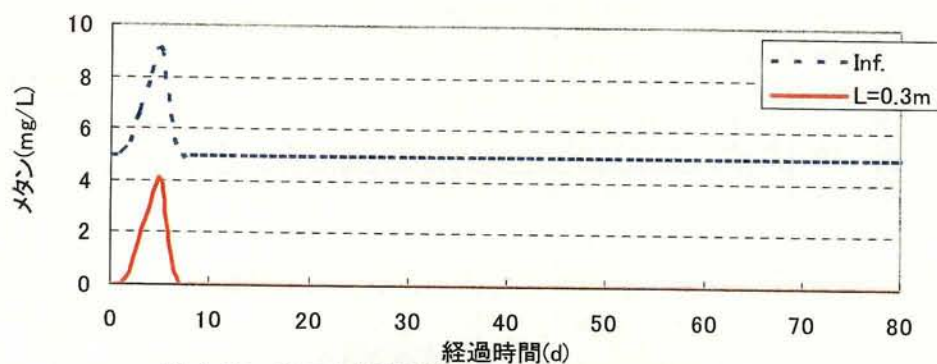


図 4-52 a 地下水循環土壌カラム試験のメタン消費経過計算
($RT=4\text{day}$ $K_a=0.04\text{L/kg}$)

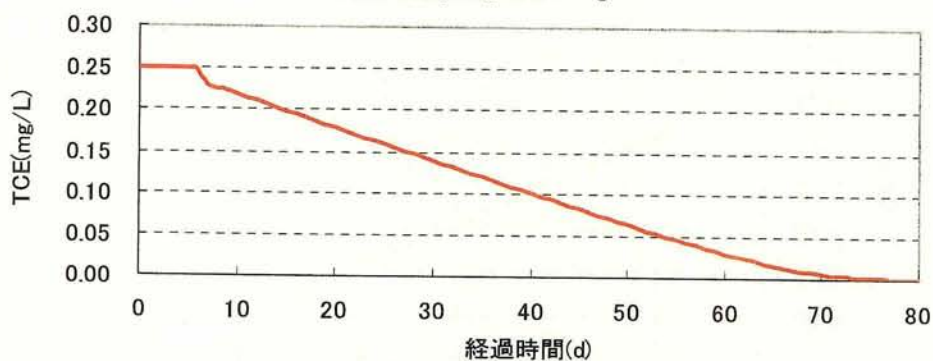


図 4-52b 地下水循環土壌カラム試験のTCE分解経過計算
($RT=4\text{day}$ $K_a=0.04\text{L/kg}$)

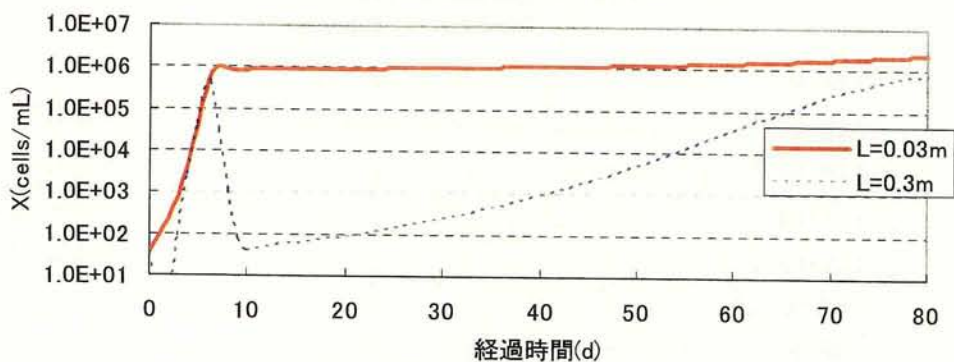


図 4-52c 地下水循環土壌カラム試験の浮遊性メタン酸化性細菌数の経過計算 ($RT=4\text{day}$ $K_a=0.04\text{L/kg}$)

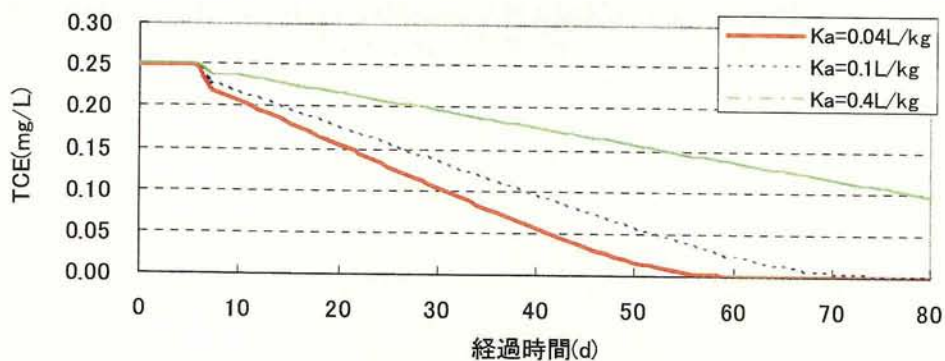


図 4-53 地下水循環土壌カラム試験のTCE分解経過計算
 K_a による影響 ($RT=3\text{day}$ $K_a=0.04\sim 0.4\text{L/kg}$)

4-5. 循環水の回収率が低下した場合の影響

久留里の実証試験では地下水流れの場合に地下水循環法適用による人為的な流れを形成させた。人為的な流れは元の地下水流れの流速に比べ1オーダー以上速かったが注入した地下水が揚水井側に向かって流れ、揚水井によって再度汲み上げられて回収される回収率（R）は井戸配置により大きく変化した。こうした回収率が除去性能にどの程度影響を与えるのかを確認するため、土壌カラムをモデルに処理水の循環率を変化させた場合の検討を行った。

図 4-54 にモデルの模式図を示す。揚水井と注入井に一定の通路があり、揚水井で $Q \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ 揚水するが、注入井で注入した水は $(1-R) \times Q \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ 系外に漏れるものとする。従って揚水井に戻る通路には $RQ \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ 流れ、揚水井ではこの $RQ \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ と上流から流入する $(1-R) \times Q \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ が揚水され、注入井に送られる。注入井に送る途中にメタンや酸素を溶解する装置があり、ここでメタンを地下水に対し $A \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 加える。上流の地下水はメタンやメタン酸化性細菌を含まないが TCE 濃度は C_0 一定の値が含まれているとする。通路を通して揚水井に入る TCE、メタン、浮遊メタン酸化性細菌濃度をそれぞれ C_e 、 S_e 、 X_e とすると注入時の濃度は模式図に示す関係を持つ。即ち、回収率を R とすると、 $t + \Delta t$ 時間目にカラムに流入するメタン濃度（ $S_{0t+\Delta t}$ ）、TCE 濃度（ $C_{0t+\Delta t}$ ）、浮遊菌体濃度（ $X_{0t+\Delta t}$ ）は

$$\text{メタン濃度} \quad S_{0t+\Delta t} = R \times S_e + A \quad (4-29)$$

$$\text{TCE 濃度} \quad C_{0t+\Delta t} = (1-R) \times C_0 + R \times C_e \quad (4-30)$$

$$\text{浮遊菌体濃度} \quad X_{0t+\Delta t} = R \times X_e \quad (4-31)$$

で表せる。注入井から揚水井に戻る通路を土壌カラムに見立て、カラム流入水の濃度を上記 4-29～4-31 式にして連続流入カラム試験のシミュレーションを行うことで回収率が変化する場合のモデルを計算することができる。

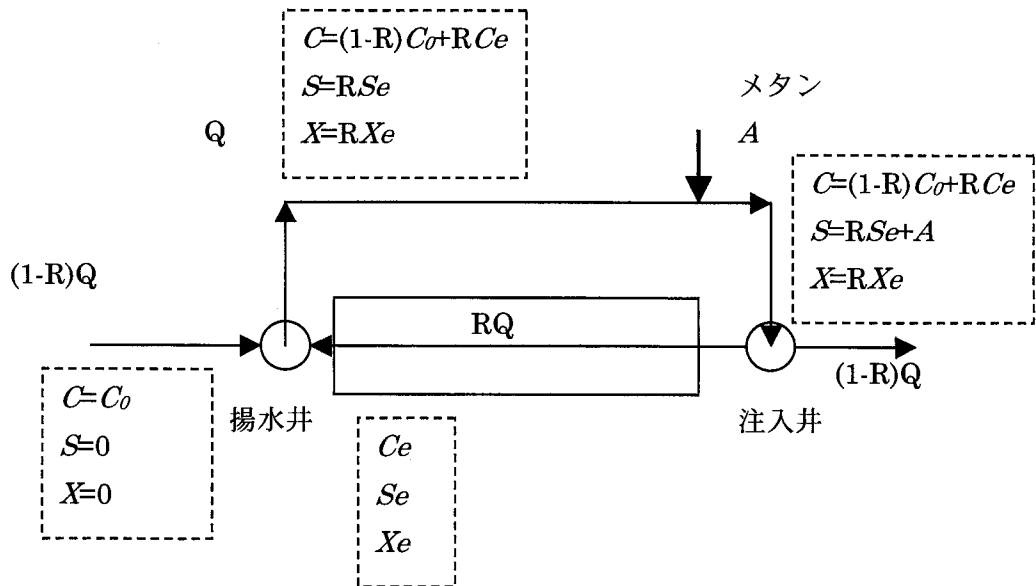


図 4-54 注入水の一部が系外に漏れた場合の地下水循環法模式図

カラム滞留時間2日間、TCE 濃度 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ のケースについて、回収率を 100% ($R=1$)、90% ($R=0.9$)、70% ($R=0.7$)とした時のメタン濃度の消費経過、TCE 濃度の処理経過、およびメタン資化性細菌のカラム内分布経過を計算した結果を図 4-55a~4-57c に示す。また、回収率 R を 1~0.5 に変えた場合のカラム出口 TCE 濃度、 X_T のカラム内分布をまとめたものを図 4-58a、b に示す。他のパラメータの設定条件は表 4-9 と同じである。

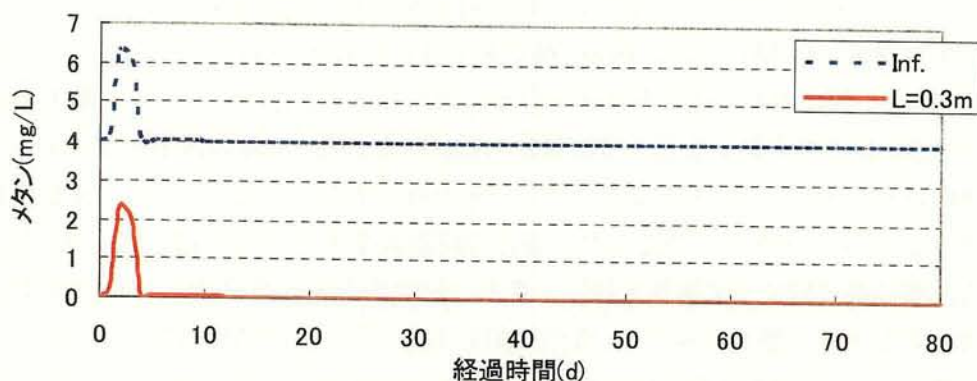


図 4-55 a 地下水循環土壌カラム試験のメタン消費経過計算
($RT=2\text{day}$ $R=1.0$)

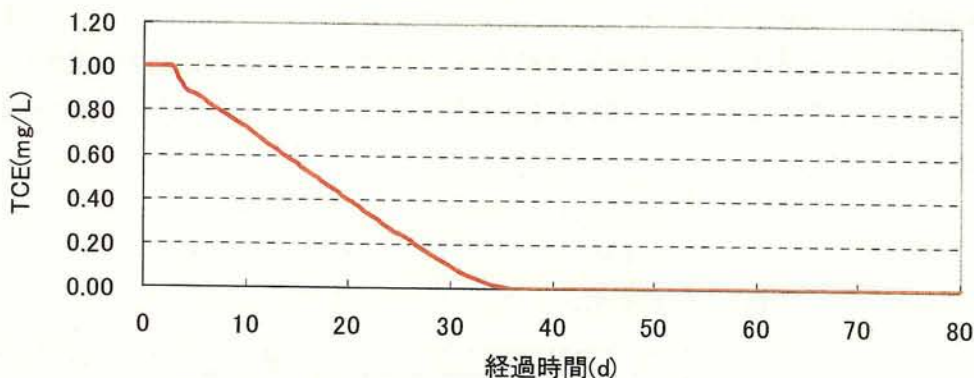


図 4-55b 地下水循環土壌カラム試験のTCE分解経過計算
($RT=2\text{day}$ $R=1.0$)

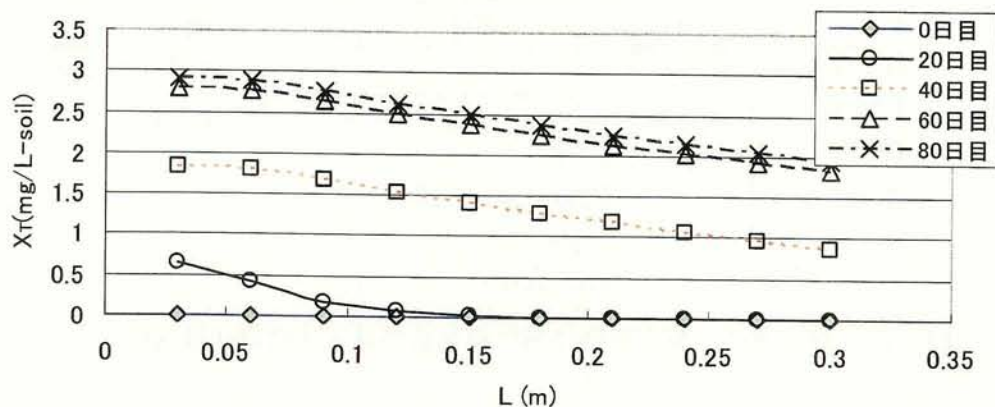


図4-55c カラム内 X_T の分布経過($R=1.0$)

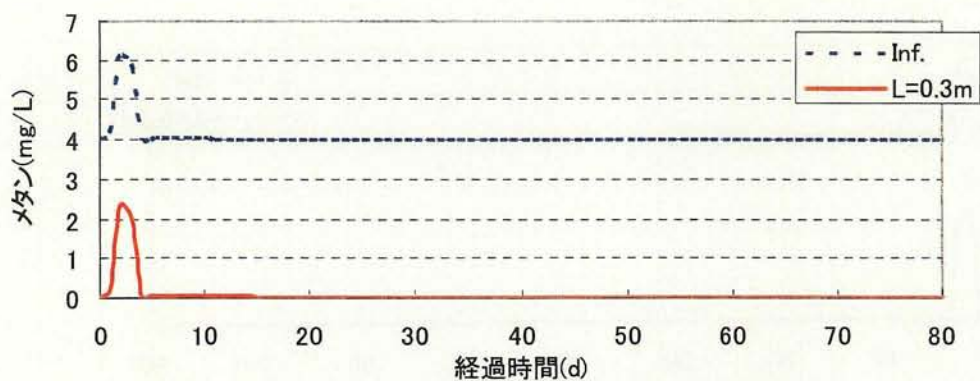


図 4-56 a 地下水循環土壌カラム試験のメタン消費経過計算
(RT=2day R=0.9)

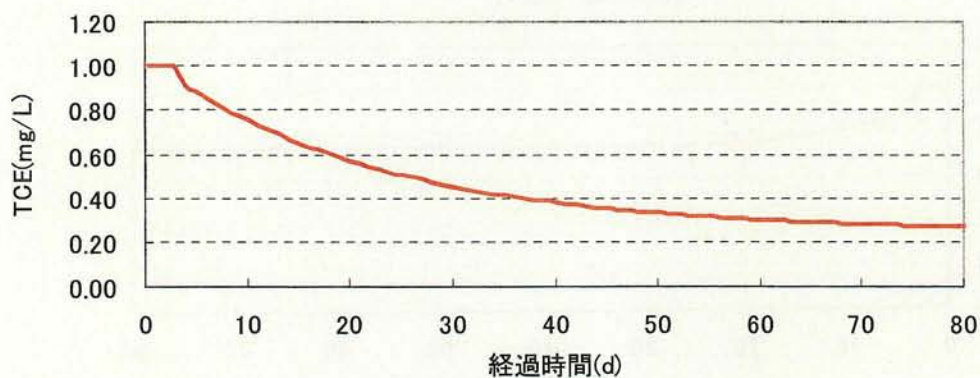


図 4-56b 地下水循環土壌カラム試験のTCE分解経過計算
(RT=2day R=0.9)

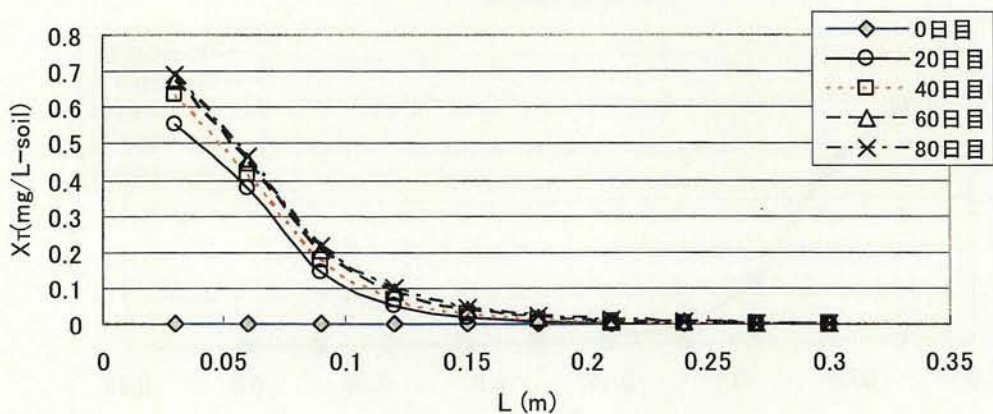


図4-56c カラム内 X_T の分布経過(R=0.9)

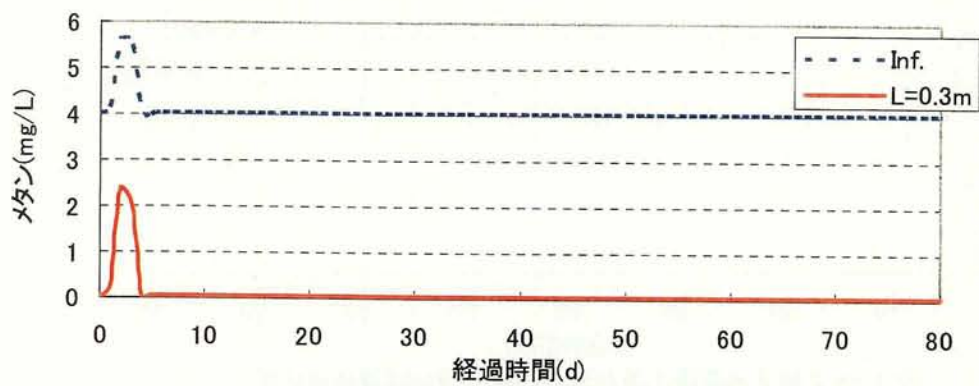


図 4-57 a 地下水循環土壌カラム試験のメタン消費経過計算
($RT=2\text{day}$ $R=0.7$)

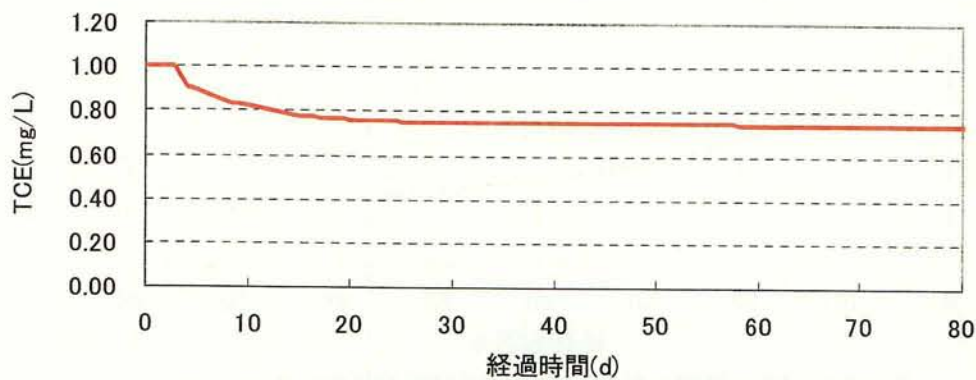


図 4-57b 地下水循環土壌カラム試験のTCE分解経過計算
($RT=2\text{day}$ $R=0.7$)

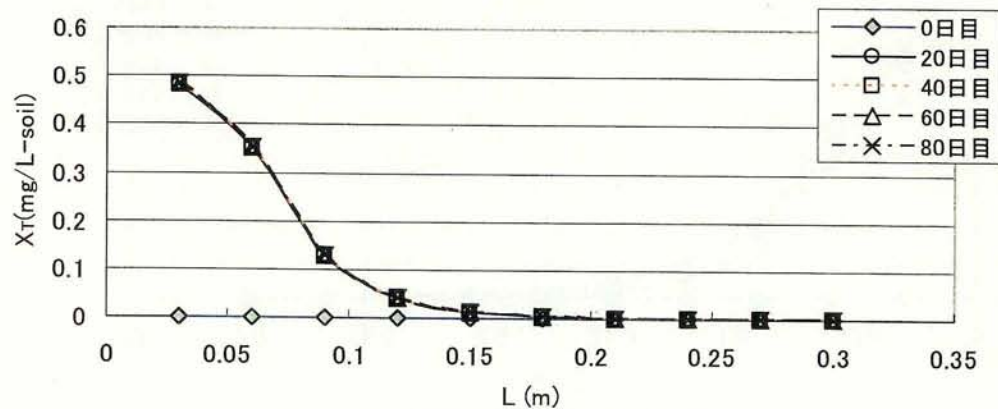


図4-57c カラム内 X_T の分布経過($R=0.7$)

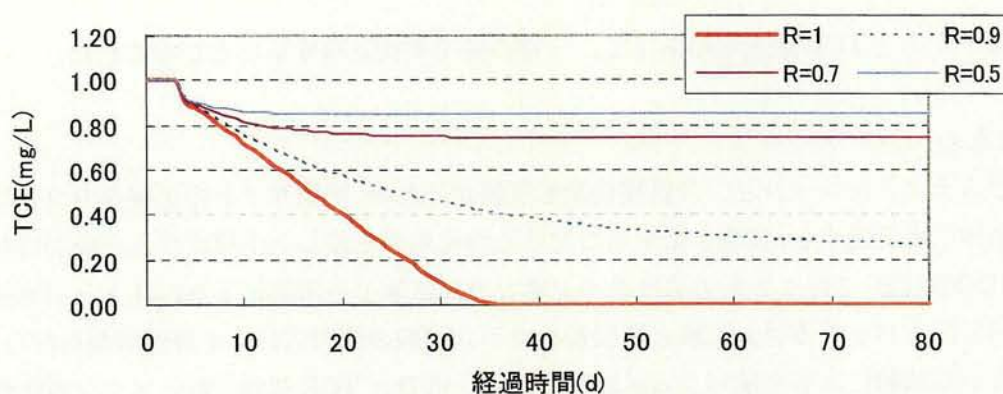


図 4-58a 地下水循環土壌カラム試験の回収率がTCE処理経過に及ぼす影響の計算 (RT=2day)

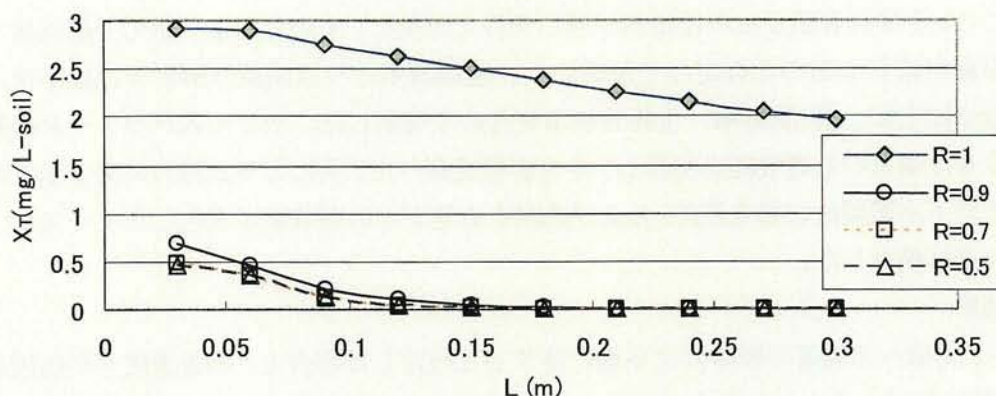


図4-58b カラム内 X_T の分布(80日目)に及ぼす回収率Rの影響

計算結果、カラム出口のメタン濃度が $0.03 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下になるのは回収率が 1 の場合 11 日目、回収率が 0.9 では 13 日目であったが回収率 0.7 では $0.036 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下にならなかった。即ち、TCE 濃度が高い場合には回収率が低下するとメタンが残る傾向が認められた。これは回収率が低下すると系外から流入する TCE 濃度のため、カラム内 TCE 濃度が高くなり、メタンに対する競争阻害効果が強くなってメタン消費速度が低下するために生じた現象と考えられる。一方、TCE の処理経過は、回収率が 1 のケースでは TCE が直線的に減少し、34 日目には環境基準値以下になった。しかし、回収率 0.9 以下では時間経過とともに TCE の減少割合は低減し、運転経過 80 日目における TCE 濃度は回収率 0.9 で $0.27 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、回収率 0.7 で $0.74 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ であった。また定常時のカラム出口 TCE 濃度は回収率の低下と共に高くなる傾向を示した(図 4-58a)。カラム内のメタン資化性細菌の分布は、回収率が 1.0 では時間経過と共に菌体濃度は増え 80 日目以降、ほぼ定常に達してカラム内に広く分布した(図 4-55c)。しかし、回収率が 0.9 以下では 20 日目くらいで定常に達し、それ以上増える傾向はなく(図 4-56c、図 4-57c)、かつ同様の濃度でカラム前半部に分布した(図 4-58b)。これはメタンの消費による増殖と系外から定常的に流入する TCE 濃度の分解による細菌の死滅が同様の割合で起こり、比較的早い時期に平衡に達するためと考えられる。以上から回

収率が低下すると TCE 除去率が低下し、一定の値で平衡に達することが示された。

4-6. まとめ

バイオスティミュレーションの処理性能を評価するため、汚染サイトの土壌をカラムに詰めて汚染地下水を通水し、実際の帯水層における浄化効果を模した土壌カラム試験が行われる。NEDO/RITE で行った久留里市場の土壌カラム試験でも汚染地下水の注入と引き抜きを回分的に行うバッチカラム試験と連続通水カラム試験の両方式による評価実験を行った。バッチカラム試験による土壌カラム試験でのメタン消費と TCE 処理性能、メタン資化性細菌の動向をバイアル試験と同様に吸・脱着反応や、競争阻害を基にした Monod 型の反応式によって解析を試みた。メタン資化性細菌の増殖には TCE 分解に伴う分解菌の死滅項を加えると共に、土壌付着菌と液相浮遊菌は同じ条件で増殖し、その分配は一定の分配係数で瞬時的に平衡に達するものと仮定して解析した。連続通水カラム試験の解析では地下水の移流・分散項に上記、吸・脱着項、生物分解項を含めて解析した。そして各パラメータの数値を変動させた場合の処理性能を解析し、その影響を調べた。更にカラム出口の地下水を再度注入する地下水循環法の処理性能、および循環する地下水の回収率が変化したケースについてもそれぞれ検討した。

その結果、

- 1) TCE の土壌への吸着が瞬時的に平衡に達すると仮定した場合と、吸着速度が平衡吸着量との差に比例するとした場合の挙動をバッチカラム試験のモデル解析で検討した。その結果、土壌への吸着量が少ない初期の運転経過では両方式に差が認められた。しかし、飽和吸着に近づいた後は処理性能に差はなかった。従って一定濃度で通水する土壌カラム試験での除去性能評価では瞬時的に平衡に達すると仮定して計算しても問題がないことが示された。
- 2) バッチカラム試験の解析結果、バッチカラム試験では微生物分解パラメータによりメタンの消費、TCE の分解、メタン資化性細菌濃度に周期的変動が起き、処理性能が不安定になるケースのあることが示された。
- 3) バッチカラム試験ではメタン消費後に TCE の除去が効果的に起こり、その結果メタン資化性細菌の死滅もバッチ経過時間の後半部で顕著であった。反応時間は残留する生菌体数に大きな影響を与えるため、バッチカラム試験の操作時間はかなり厳密に行う必要があることが示された。
- 4) バッチカラム試験、連続通水カラム試験のメタン、TCE 除去率に及ぼす各パラメータの影響度合いは似ていたが、連続通水カラム試験の方が若干その閾値に狭いところもあった。
- 5) バッチカラム試験では水質に変動が生じることも示された。しかし、平均的な水質値は連続通水カラム試験での解析結果と同等であり、全体的な処理経過や特性は似ていた。
- 6) TCE 除去率に大きな影響を与えるパラメータ因子は、メタン添加濃度(S_0)、TCE 濃度(C_0)、

菌体転換率(Y)、TCE 分解容量(T_c)であり、メタン添加濃度、菌体転換率、TCE 分解容量は TCE 除去率と比例的な関係が、TCE 濃度は反比例的な関係にあった。

- 7) メタン最大分解速度定数 (k_s) は値が小さくなると TCE 除去率も低下した。しかしそれ以上ではほぼ一定の値となり、TCE 除去率に大きな影響を与えなかった。またメタン飽和定数(K_s)は、一定値までは除去率に影響がなく、それ以上では TCE 除去率は低下した。
- 8) TCE 最大分解速度定数(k_c)の TCE 除去率に及ぼす影響は小さく、TCE 飽和定数(K_c)も一定値以下では除去率は低下するがそれ以上では影響度合いは小さかった。従って土壌カラム試験では TCE 分解能力の高いメタン資化性細菌が必ずしも高い TCE 除去率を与えるものではないことを意味した。
- 9) 付着と浮遊微生物の分配係数(K_d)は一定値以下では菌体の死滅や流出が起こり、メタンや TCE の除去効果はなくなった。しかし、それ以上ではメタン、TCE 除去率は一定値となり、影響は認められなかった。但し、分配係数が大きくなるに従いカラム内のメタン資化性細菌濃度の最大値は入り口側に片寄り、かつその最大値も大きくなった。
- 10) NEDO/RITE で実施した土壌カラム試験におけるメタン資化性細菌と芳香族資化性細菌の TCE 除去率の違いは、炭素源添加濃度と菌体転換率の違いで説明できることが示された。
- 11) 地下水循環法によるシミュレーション解析の結果、処理水を循環することでメタン資化性細菌はカラム内に広がり、TCE 濃度は環境基準値以下まで十分低下できることが示された。低下に要する時間は、カラム滞留時間が長くなるほど、また土壌への TCE 分配係数(K_d)が大きくなるほど時間を要した。
- 12) 地下水循環法によるシミュレーション解析の結果は、NEDO で行ったカラム試験結果と似た傾向が得られ、この解析が地下水循環法の解析に有効であることが示された。
- 13) 注入した地下水が系外に漏出することで揚水井での回収率(R)が低下し、その分、上流側から一定の TCE 濃度が流入するとしたモデルを土壌カラムに適用した。その結果、回収率が下がると TCE 除去率は急速に低下し、回収率に応じて TCE 濃度は一定の値に漸近した。

第5章 実証試験との整合性

メタン資化性細菌を利用した第一回目の実証試験は久留里汚染サイトで1999年9月から12月まで行われた⁸⁾。実証試験は一对の揚水井、注入井を用いており、注入した地下水は二つの井戸を焦点にした楕円形に近似して広がり、揚水井で回収される(図5-1 a 参照)。

(地下水流れと移流・分散を基にした解析では、影響エリアは時間と共に広がり、その境界線は揚水井を上にした洋梨型の形状となる。しかしここでは簡易的に説明する。)

注入、揚水に伴う地下水流れの移流、分散項に吸着や生物反応項を加えて計算することで2次元や3次元での有害物質の拡散や分解をシミュレーションすることは可能であり、実際詳細に解析するソフト⁶⁹⁾も海外では提供されている。しかし、高度な解析ソフトはシミュレーション解析に精通した専門化が必要であり、その解析手法も複雑で分かりにくく、また多くのパラメータを含んでいることから検証も困難で、実用面ではほとんど使われていないのが実情である。そこで、本研究で用いたモデル式が土壌カラム試験結果との整合性が良かったことから、土壌カラム試験の解析を一次元での実証試験の解析に拡張させ、実証試験結果との整合性を調べると共に、この手法を用いて実際の修復計画における浄化効果や施工による影響を簡易的に推測する事例についても若干の検討を行った。

5-1. 実証試験適用への考え方

注入された地下水の流れは注入井と揚水井を結ぶ幾つかのカラムを合成したものであると考え(図5-1 b 参照)、その主要な流れが中央の直線部分にあるとすると、土壌カラムの計算結果を基にその挙動を簡易的に推定することも可能であると考えた。特に汚染サイトに多数の揚水井、注入井を設ける場合は、その流れが土壌カラムを並列させた形状に近似できるため一次元の土壌カラム試験の解析を用いた簡易的な計算でも処理効果や処理性能を評価することが可能と考えられる(図5-1 c 参照)。

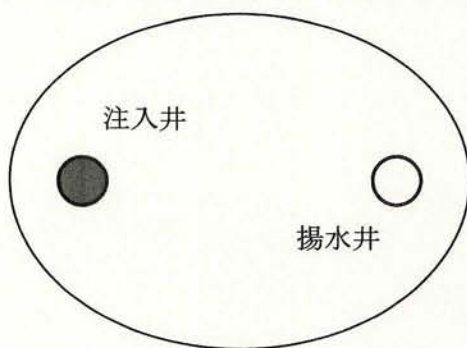


図 5-1 a 一对の注入井と揚水井による地下水流れの影響エリア (概念図)

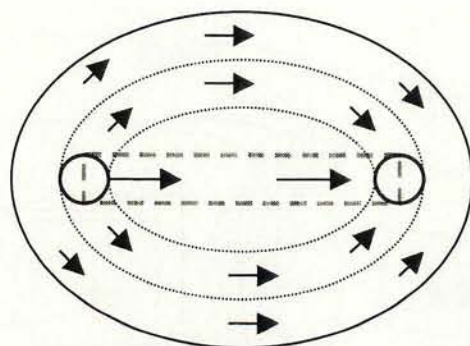


図 5-1 b 一対の注入井と揚水井における流れの模式図

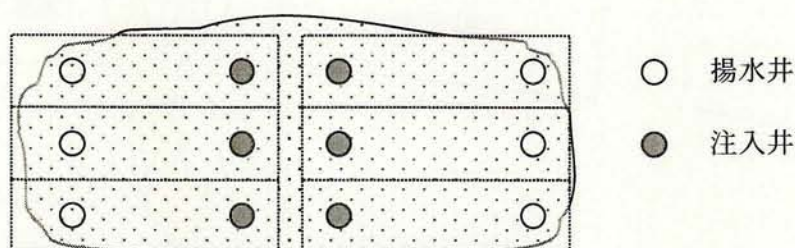


図 5-1 c 複数の注入井と揚水井の組み合わせによる地下水循環法による修復概念図

5-2. 実証試験における処理性能

メタン資化性細菌を利用した第一回目の実証試験は1999年秋から冬にかけて行われた。図 5-2 に試験サイトに設けた揚水井、注入井、および観測井の井戸配置を示す。また表 5-1 に実証試験の運転条件を示す。当初、Inj.1 から Inj.3 の井戸を用いてメタン、酸素を別々に注入する予定であった。しかし、シミュレーション解析の結果、観測エリア内での十分な混合が得られないことが判り、M5 の井戸を揚水井に、Inj.4 を注入井(IW)に変更してメタンと酸素をパルス注入することに変更した。メタン注入に先立ち、8月19日からメタン、酸素の注入をしないで地下水のみを実証試験と同じ注入、揚水量で地下水循環を行い、観測井も含む試験エリア内 TCE 濃度の均質化を行った。その後、9月25日からメタン、酸素、栄養塩の注入を開始した。注入は注入装置配管内や注入井内での微生物増殖を防ぐため、メタン溶解地下水→無添加地下水→酸素及び栄養塩類添加地下水→無添加地下水の順で繰り返すパルス注入を行った。パルス注入のサイクルは10月20日まではメタン(190分)→水(50分)→酸素・N、P源(190分)→水(50分)で行った。しかし、注入井の閉塞やメタン濃度の低下が認められたため、10月21日からパルス注入条件をメタン(240分)→水(120分)→酸素・N、P源(240分)→水(120分)に変更した。また配管内や注入井戸内での微生物増殖を抑えるため過酸化水素を $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 添加した。上記条件でパルス注入しても注入井

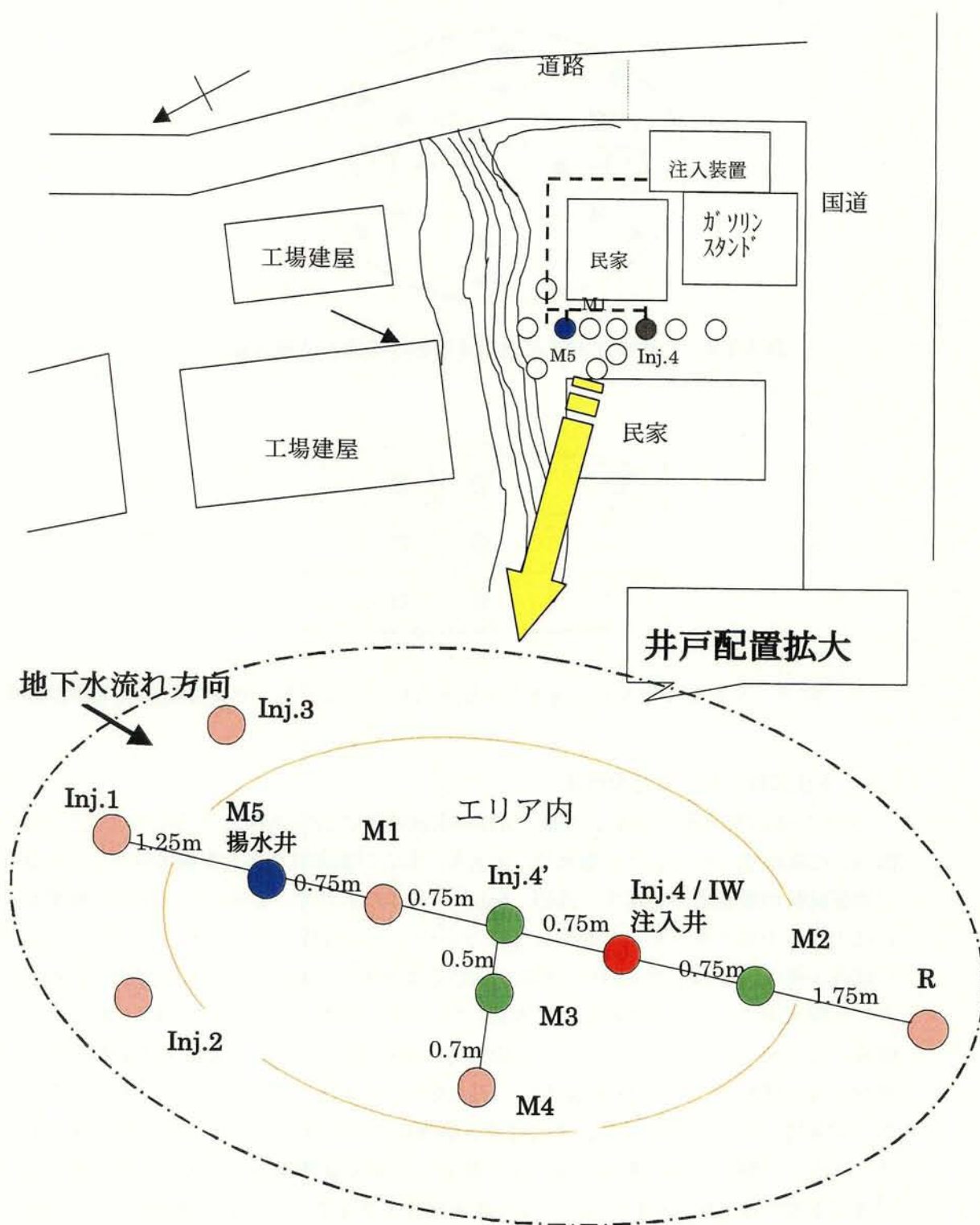


図 5-2 実証試験サイトの概要と第 1 回実証試験の井戸配置図

表 5-1 実証試験の注入条件と添加濃度

使用井戸		流量
揚水井 (M5 を使用)		1.5 L/min.
注入井 (Inj.4 を使用)		1.5 L/min.
注入物質		濃度
メタン		$10 \text{ mg} \cdot \text{I}^{-1} / 12 \text{ mg} \cdot \text{I}^{-1}$
酸素		$30 \text{ mg} \cdot \text{I}^{-1}$
KH_2PO_4 (りん源)		$46 \text{ mg} \cdot \text{I}^{-1}$ as PO_4
KNO_3 (窒素源)		$78 \text{ mg} \cdot \text{I}^{-1}$ as NO_3
NaCl (トレーサー)		$33 \text{ mg} \cdot \text{I}^{-1}$ as Cl
注 入 サ イ ク ル	ブランク試験 8/19～9/24	$1.5 \text{ I} \cdot \text{min}^{-1}$ で揚水、注入の循環運転
	メタン注入サイクル 1 : 9/25～10/20	メタン → 水 → 酸素・N、P 源 → 水 (190 分) (50 分) (190 分) (50 分)
	メタン注入サイクル 2 : 10/21～12/22	メタン → 水 → 酸素・N、P 源 → 水 (240 分) (120 分) (240 分) (120 分)
	トレーサーは連続注入	

近傍でメタンと酸素、及び栄養塩は十分混合することは事前のシミュレーション解析で確認した。混合時のメタンや酸素の濃度はメタンや酸素の注入時間を全体のパルス注入時間で除した値に近似される。パルス 1 の条件ではメタンの添加時濃度を $10 \text{ mg} \cdot \text{I}^{-1}$ に設定したため混合時の平均濃度は約 $4 \text{ mg} \cdot \text{I}^{-1}$ となる。またパルス 2 の条件ではメタン注入時の濃度を $12 \text{ mg} \cdot \text{I}^{-1}$ に上げ、混合濃度が $4 \text{ mg} \cdot \text{I}^{-1}$ と同じになるように設定した。図 5-3、5-4 に注入後の各観測井でのメタン濃度、酸素濃度の経時変化を示す。メタンは注入開始後速やかに消費され、1 週間後にはほぼ完全に消費された。また酸素もメタンの消費に伴って同様に減少するのが認められた。除去されたメタン当たりの酸素消費量比は 1～3 で変動した。注入井近傍の観測井は注入井から周囲 0.75～0.9m の位置に複数本あり、いずれもメタンは消費されていたことからほぼこの間にメタンの消費とメタン資化性細菌の増殖が起きたことになる。

図 5-5 に TCE 濃度の経過を示す。濃度変動はあるがメタン注入前に行った地下水循環により、注入井と周囲の観測井での TCE 濃度はほとんど差が無く均一化された。一方メタン注入開始後、試験エリアの TCE 濃度は徐々に低下すると共に注入井(IW)濃度に対し、周囲の観測井 TCE 濃度が明らかに低下する現象が認められた。しかし、試験エリア内の TCE 濃度はその後 $0.17 \sim 0.16 \text{ mg} \cdot \text{I}^{-1}$ で逡減し、これ以上低下しなかった。注入開始 3 ヶ月後の 12 月 22 日にメタンの注入を停止すると注入井と観測井間での TCE 濃度差は認められなくなった。また観測井でのメタン資化性細菌数は注入開始後 $10^2 \sim 10^3 \text{ cells} \cdot \text{mI}^{-1}$ オーダー増加した(図 5-6 参照)。注入停止後のメタン資化性細菌の動向を把握するためサンプリングは注入停止後 41 日目の 2 月 1 日まで行った。

図 5-7 には注入井から各観測井までに至る地下水流れの場合で消費されたメタン当たりの TCE 分解量の経過を示す。メタン注入開始以降 1 ヶ月までにこの値は 0.2% から 2% まで増

加したがその後急減し、以降 0.3~1%の間で変動した。菌体転換率を 0.4 とみなすと TCE 分解容量はおおよそ 1~2%の範囲にあることが判る。この値はバイアル試験や土壌カラム試験と同程度の値であり、実証試験でも事前のトリタビリティ試験で得られた性能が再現された。また、図 5-8 には注入井でのメタン濃度と各観測井に到達するまでに消費されたメタン当たりの TCE 分解量との関係を示す。消費メタン当たりの TCE 分解量は注入時メタ

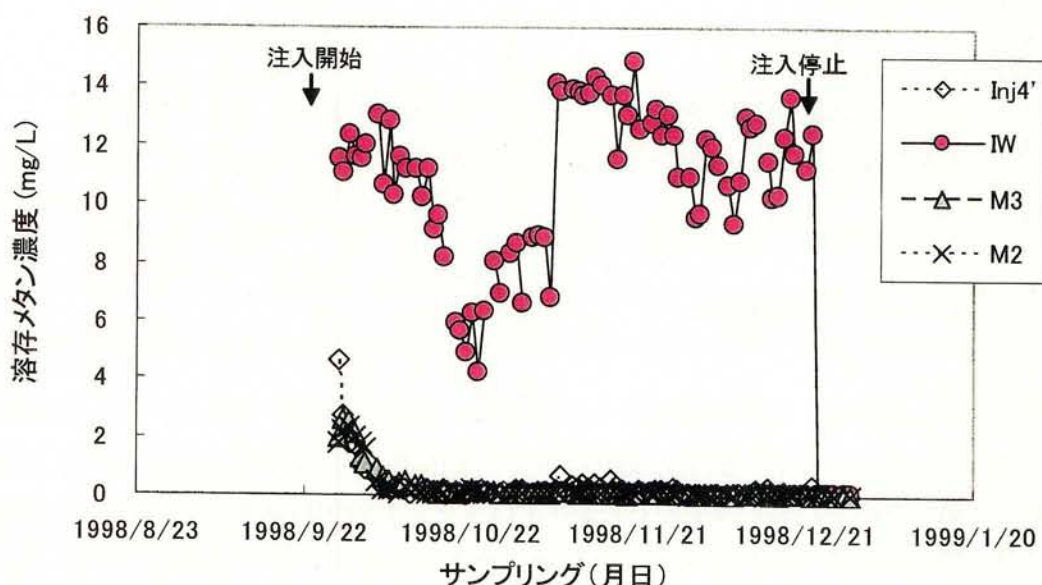


図 5-3 メタン、酸素注入後の溶存メタンの動向(実証試験1回目)

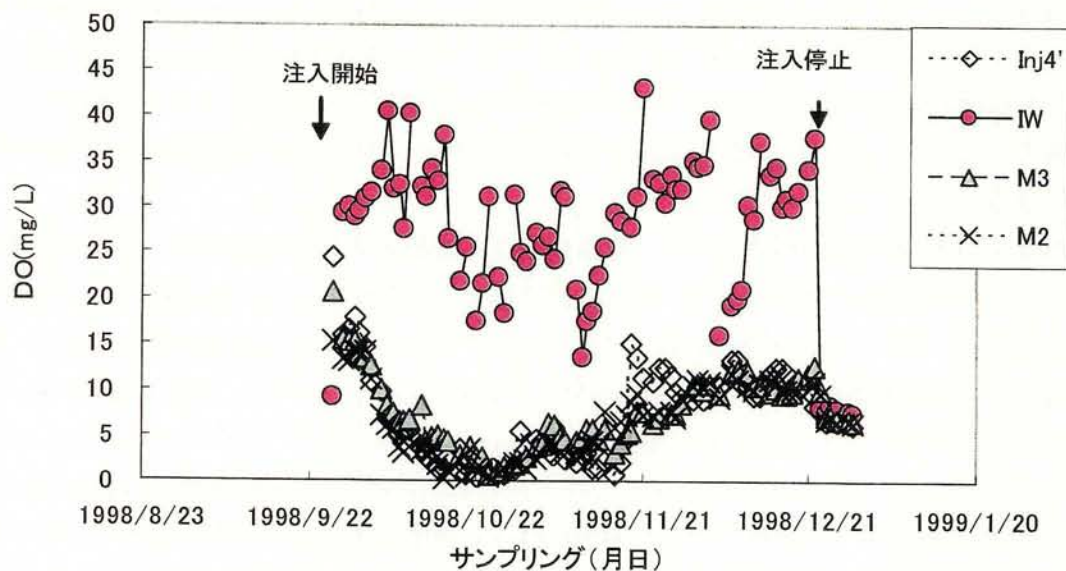


図 5-4 メタン、酸素注入後の溶存酸素の動向(実証試験1回目)

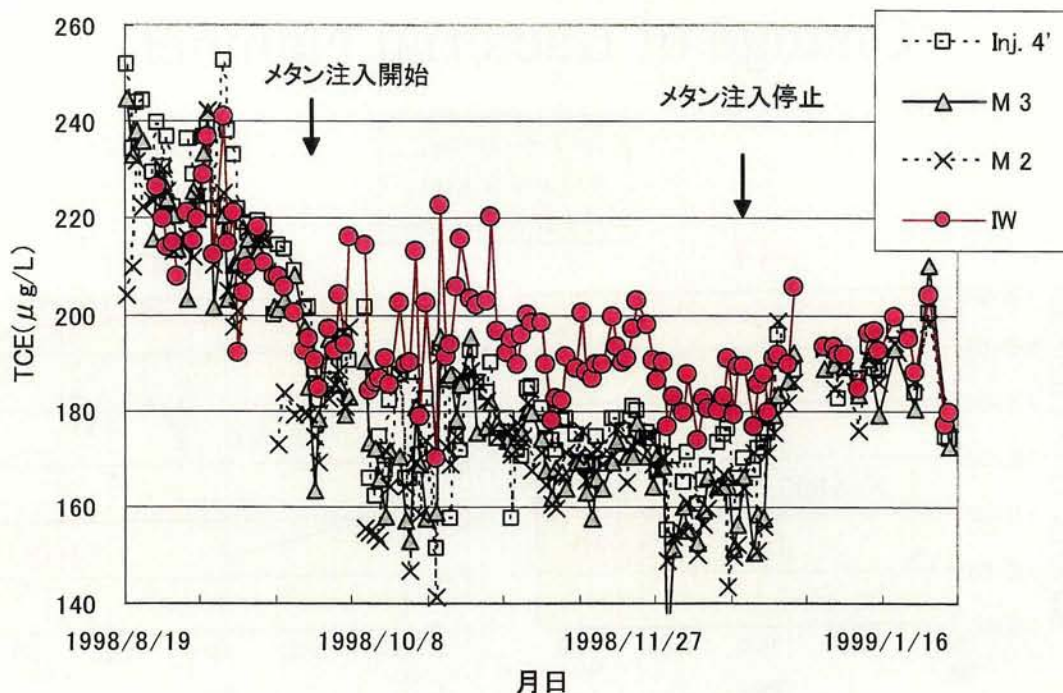


図 5-5 TCEの経日変化(第1回バイオステミュレーション実証試験)

ン濃度と負の相関が認められ、TCE 分解がメタン濃度によって阻害を受ける傾向にあることが実証試験でも裏付けられた。一方、TCE 濃度が $0.17 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 前後で減ったことに対して検討した結果、本来、注入した地下水が揚水井に循環して回収されるはずのものが、一部回収されずに試験サイト内からサイト外に流出していることが推定された。そこでトレーサー物質の挙動を解析し、その回収率を求めた結果、回収率は約 0.5 であった。図 5-9 に、試験サイトでの水位測定結果から水位勾配を求め、この地下水位が変動しない（定常解）ものとして地下水流モデルから 2 次元的な地下水流速分布を求めた結果を示す。注入された地下水の一部が下流側に流れ、揚水井(M5)には戻らないことが示された。計算で求められた流速分布を基に、パーティクルトラッキング法を用いて注入地下水の回収率を求めた結果を図 5-10 に示す。回収率は約 50% であった。即ち、注入された地下水の内、約 50% が下流側に流れ、揚水した地下水には流出した分に相当する量が上流側から新たに加わったことになる。上記回収率を基に、臭素イオントレーサー濃度の計算値と観測値を、注入濃度に対する比濃度でプロットしたものを図 5-11 に示す。計算値と観測値が比較的良く一致しており、本計算による回収率が妥当であることが判る。

図 5-12 に、注入井と揚水井を結ぶ直線部分の流速分布を示す。注入井、揚水井近傍で流速は急速に上昇するが平均流速は $0.61 \text{ m} \cdot \text{d}^{-1}$ である。また注入井から観測井 Inj.4'、M1、揚水井に到達する時間はそれぞれ 0.95 日、2.7 日及び 3.7 日であった。

Change of Bacterial Number

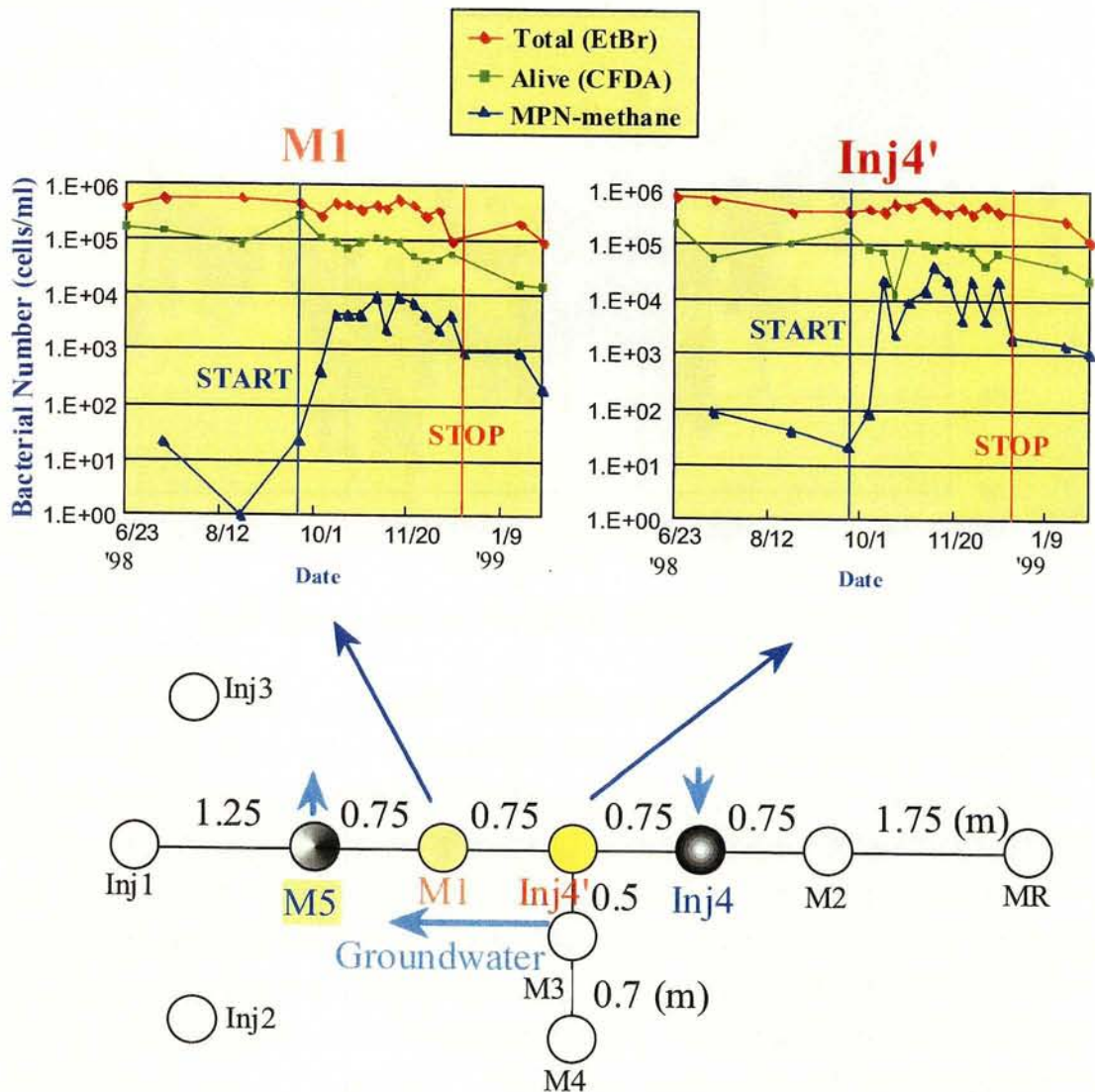


図 5-6 第 1 回実証試験におけるメタン資化性細菌数、全菌数、生菌数の挙動⁷⁰⁾
(栗田工業(株)中村氏提供)

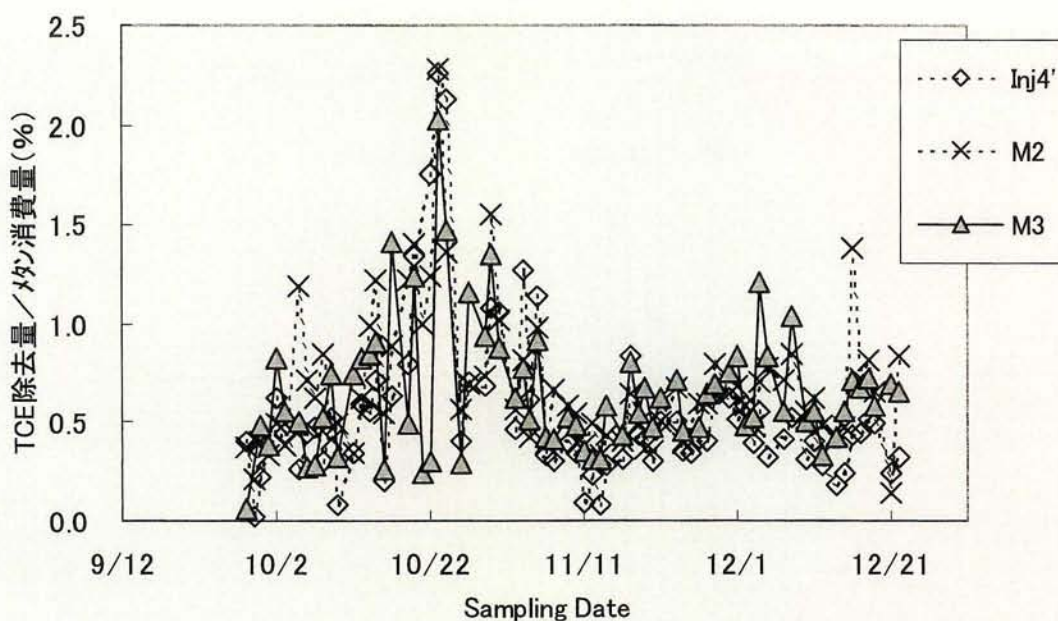


図 5-7 各観測井における消費メタン当たりのTCE除去量の推移

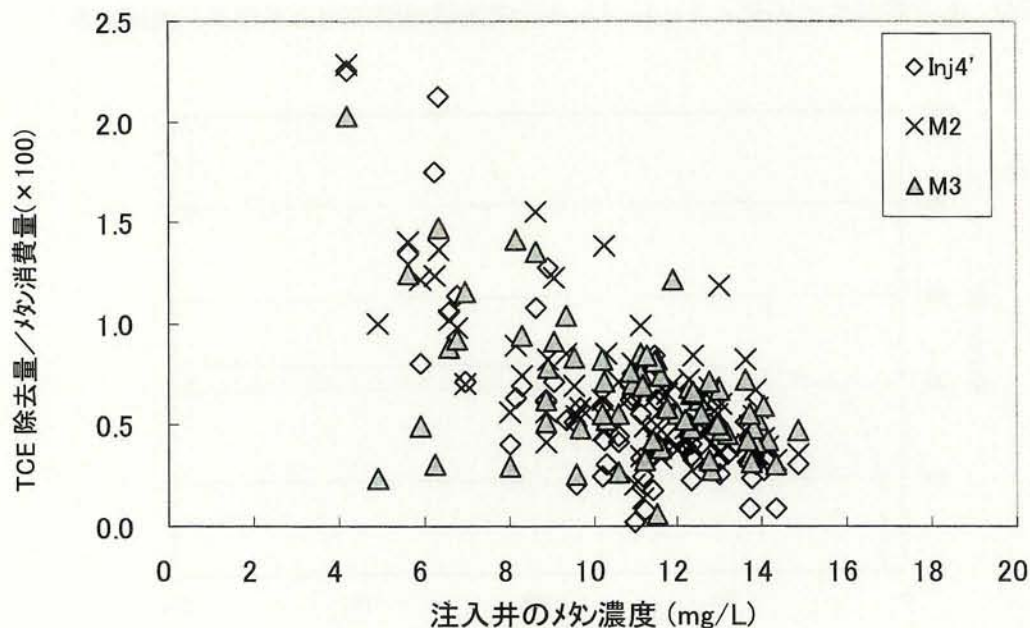


図 5-8 注入井のメタン濃度と周囲観測井の消費メタン当たりのTCE除去量との関係

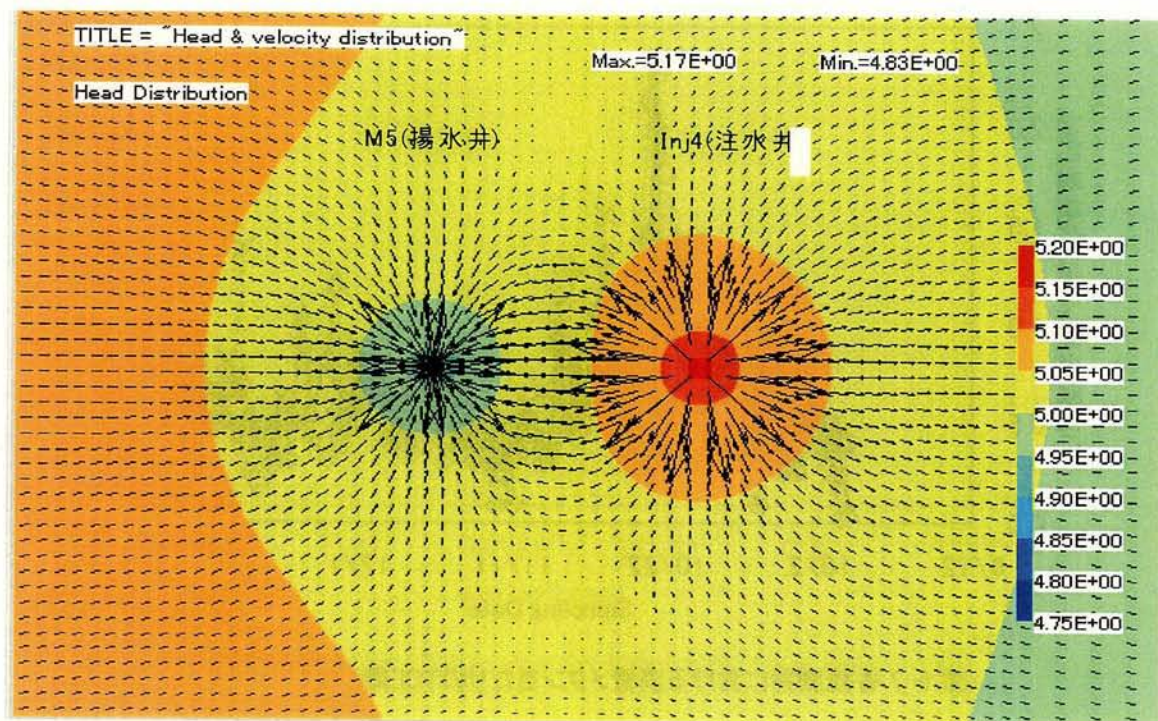


図 5-9 原位置バイオスティミュレーション実証試験時の地下水位及び流速分布

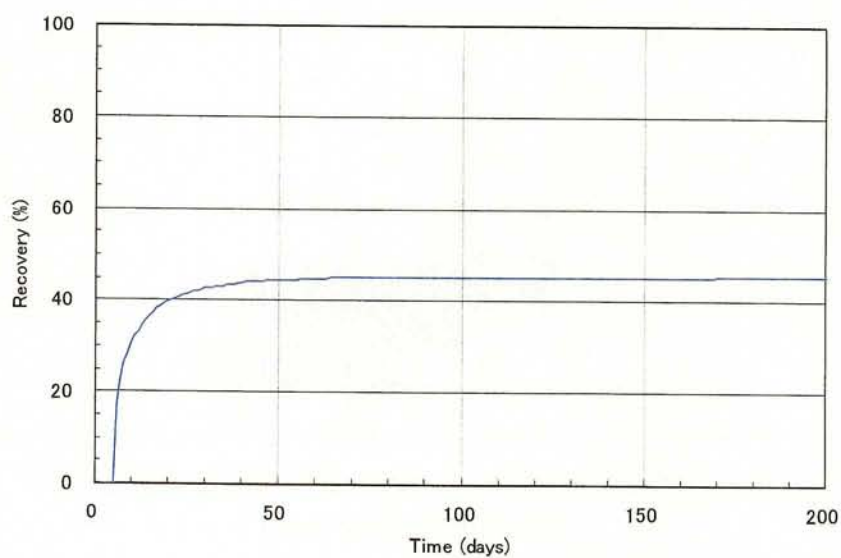


図 5-10 パーティクル トラッキング法によるトレーサー物質(Br)の回収率

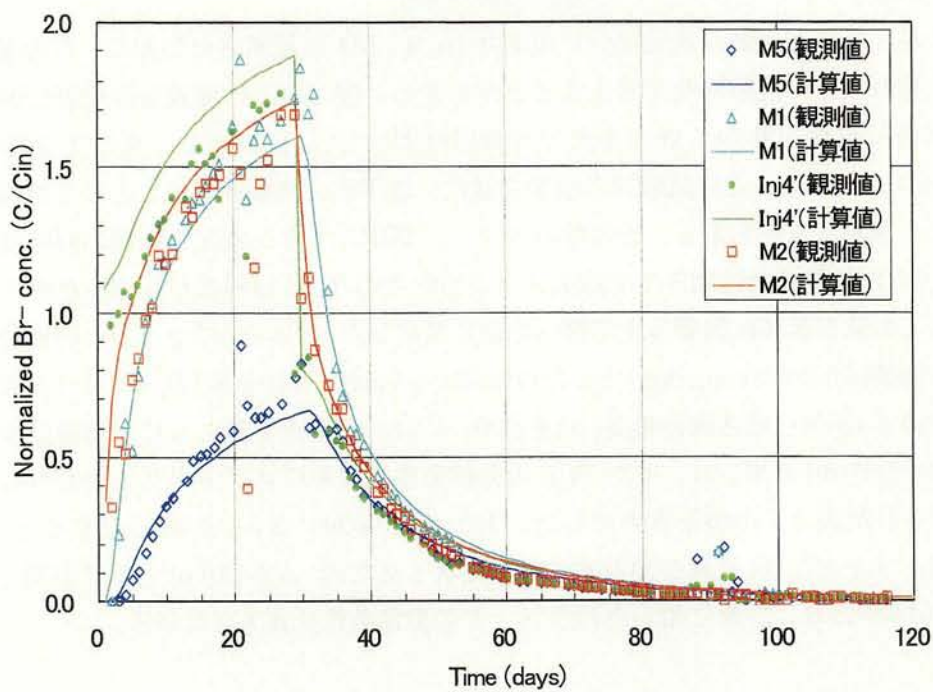


図 5-11 トレーサー濃度の観測値と計算値の比較

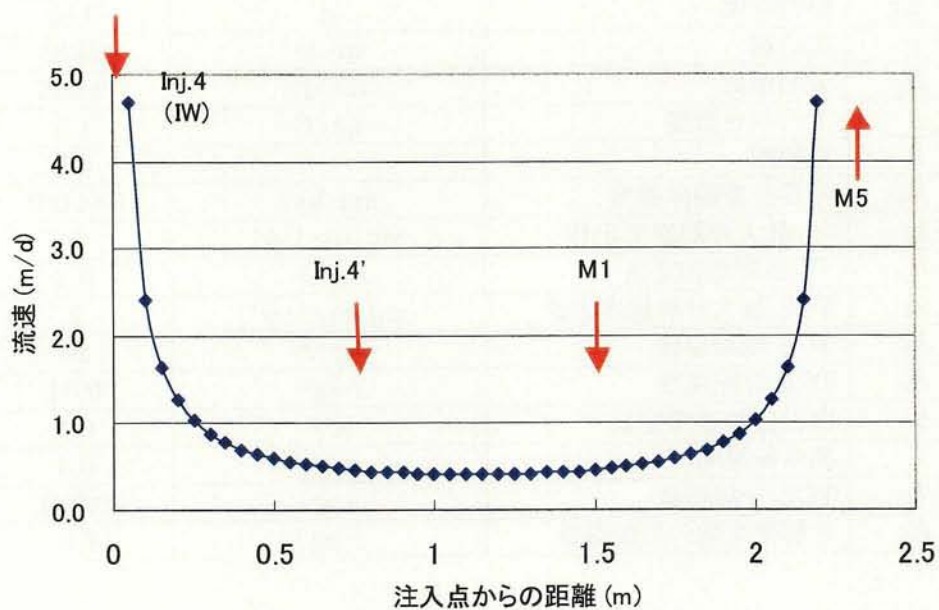


図5-12 注入井と揚水井を結ぶ直線部分の流速分布

5-3. 土壌カラムをモデルとした実証試験の解析

注入井と揚水井を結ぶ直線部分に観測井 Inj.4'、M1 が配置されており、この部分での流れは土壌カラムに近似させて考えることができる。図 5-12 の流速分布を基に計算すると実証試験では注入井から揚水井までの滞留時間は 3.7 日である。従って平均実流速は $0.608\text{m}\cdot\text{d}^{-1}$ となる。実証試験での結果を基に、地下水の回収率を 0.5 として処理水を循環させた土壌カラムを想定し、その時のメタン、TCE、メタン資化性細菌の経時変化を計算した。TCE 分解容量は図 5-7 で除去メタン当たりの TCE 分解量が平均 0.005 であったことからこの値を菌体転換率 0.4 で割った値に設定した ($T_c=0.013\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)。初期付着メタン資化性細菌は $0.00001\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ とした ($10\text{cells}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{soil}$)。分散係数 (D_c) はカラム長を 2.25m として図 4-18 から縦方向分散度 (α) を求め、4-24、4-25 式を基に α に平均流速をかけた値 $D_c=0.035\text{m}^2\cdot\text{d}^{-1}$ を用いた。また TCE の分解速度定数等はメタンのバッチカラム試験の解析で得られた表 4-7 の値を参考にした。また $\Delta t=0.02\text{d}$ 、 Δl を 0.03m とすると、Bear 数が $0.01\text{d}<\Delta t$ となり、計算が発散するようになったため、 $\Delta t=0.05\text{m}$ として計算した (Bear 数 $=0.025\text{d}>\Delta t$)。計算に用いたパラメータの設定条件を表 5-2 に示す。

表 5-2 実証試験を模した土壌カラム試験時の解析パラメータの設定値

記号	内容	単位	設定値
L	カラム長さ	m	2.25
Δl	分割長さ	m	0.05
Δt	分割時間	d	0.02
v	実流速	$\text{m}\cdot\text{d}^{-1}$	0.608
D_c	分散係数	$\text{m}^2\cdot\text{d}^{-1}$	0.035
ρ	土のかさ密度	$\text{kg}\cdot\text{l}^{-1}$	1.6
θ	空隙率	—	0.3
X_{a0}	初期付着菌体濃度	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.00001
k_s	メタン最大分解速度定数	$\text{mg}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$	6
K_s	メタン消費飽和定数	$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$	0.2
k_c	TCE 最大分解速度定数	$\text{mg}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$	3
K_c	TCE 飽和定数	$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$	20
K_a	TCE 分配係数	$\text{l}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.04
k_f	自己分解速度定数	d^{-1}	0.1
Y	菌体転換率	$\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0.4
T_c	TCE 分解容量	$\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0.013
K_d	分解微生物の分配係数	$\text{l}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.3

計算は注入水の TCE、メタン濃度を実証試験期間中の平均濃度にして一定であるとしたケース ($C_0=0.191\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 、 $S_0=3.82\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) と、実測値を直接入れたケース (メタン濃度はメタンと酸素、栄養塩が均一に混合されたものとして求めた) で行った。計算結果を図 5-13 a ~e、および図 5-14 a ~e に示す。

注入井の濃度を一定とした場合、初期の TCE 濃度の低下は実測と計算が比較的一致した

が、その後の TCE 濃度は実測値が $0.17\sim 0.16\text{ mg}\cdot\text{I}^{-1}$ で定常になったのに対し、計算では $0.155\text{ mg}\cdot\text{I}^{-1}$ となり、実測より若干、低い値となった。

一方、注入井のメタンや TCE 濃度に実測値を入れた場合では、メタン注入後 40 日目までの Inj4'および M1 観測井の TCE 挙動は計算値と比較的良く一致したが 40 日目以降は実測値に比べ計算値は低めの値を示した。しかし、メタン注入停止後の挙動は実測値と計算値は良く一致した。従って分解項のない移流・分散の計算は実証試験を良く反映できることが示された。実測値のメタン濃度は 40～50 日目の Inj4'で若干、残留したがこれは降雨時の影響や井戸洗浄時の影響が現れたものであり、この時期を除くと、計算と実測値の挙動は良く一致していると言える。またメタン注入後の浮遊性メタン資化性細菌数は Inj4'で計算値が若干高めであるが、オーダー的には実測と計算結果は近い値が得られた。しかし、メタン注入停止後は、計算ではメタン資化性細菌は速やかに減少したのに対し、実測は徐々に減少しており、明らかに違いが生じた。

40 日目以降の TCE 濃度に違いが生じた原因の一つとして水温の影響が考えられる。即ち、メタン注入開始時の水温は約 20°C であったのに対し、12 月中旬には 14°C まで低下した。このためメタンや TCE の最大分解速度定数も水温低下に伴って下がり、結果として TCE 除去効果が低くなったことが考えられる。しかし、メタン注入停止後のメタン資化性細菌の挙動の違いは水温の低下では説明できない。他の原因として、TCE 分解能を持たないメタン資化性細菌の影響が考えられる。即ち、メタン資化性細菌には TCE 分解能を有する細菌と分解能を持たない細菌がいる。メタンを最初に代謝する酵素には TCE 分解能を有する溶解性メタンモノオキシゲナーゼ(sMMO)と TCE 分解能の低い膜画分の粒子状メタンモノオキシゲナーゼ(pMMO)がある。pMMO は基質特異性が狭いため TCE 分解能をほとんど持たない。一方、sMMO は一般に銅制限下で基質特異性が広いため TCE 分解能を有している。しかし、TCE 分解による中間代謝産物によって自らも傷ついて死滅していく。従ってもしメタンを注入するバイオスティミュレーションにおいて TCE 分解能を有するものと分解能を有しないメタン資化性細菌が存在した場合、その増殖において TCE 分解能を持つ細菌種が不利となる。その結果、処理経過に伴って TCE 除去効果が低下したり、TCE 分解能を持たない細菌種に淘汰されて TCE 分解が起こらなくなる恐れもある。事実、Inj.4'における sMMO と pMMO の遺伝子解析を試みた結果では、メタン注入開始 40 日目までは sMMO、pMMO 遺伝子コピー数は著しく増えたが、その後 pMMO 遺伝子のコピー数は一定の値が保たれたのに対し sMMO 遺伝子のコピー数は急速に低下したことが報告されている⁷¹⁾。遺伝子のコピー数と微生物生息数との関係が明らかでないため、両微生物数の挙動を正確に追跡することはできないが、40 日目以降の TCE 濃度の実測値と計算値の違い、及びメタン注入停止後のメタン資化性細菌の違いは 2 種類のメタン資化性細菌の量的関係の変化が影響したことも十分考えられる。

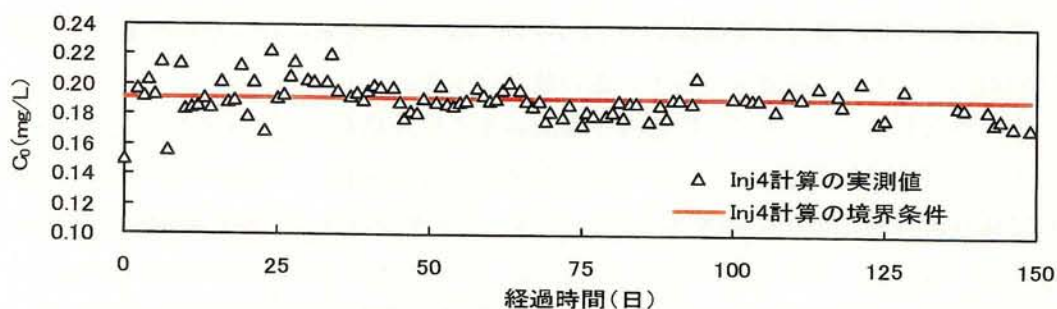


図5-13 a 注入井のTCE濃度と計算の設定値 ($C_0=0.191\text{mg/L}$ 一定値)

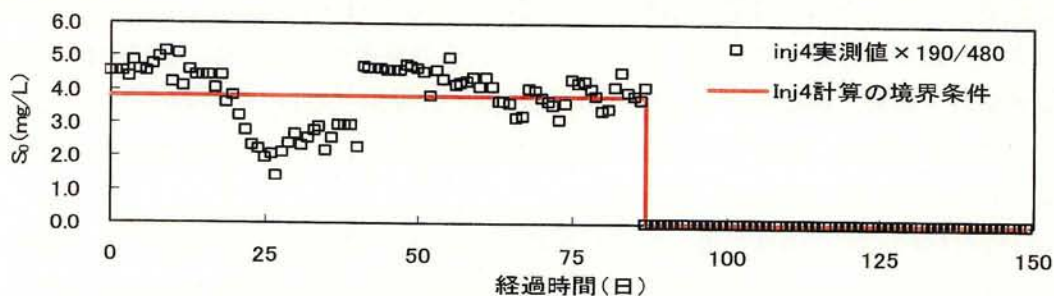


図5-13 b 注入井のメタン濃度(補正)と計算の設定値 ($S_0=3.82\text{mg/L}$ 一定値)

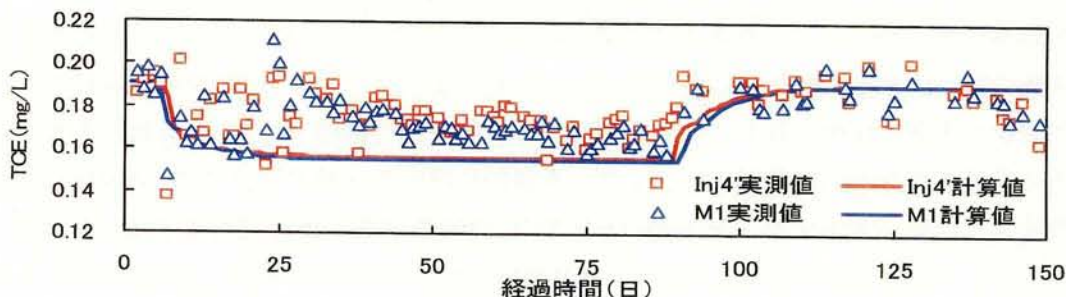


図5-13 c 観測井Inj.4'とM1のTCE濃度と計算値の比較

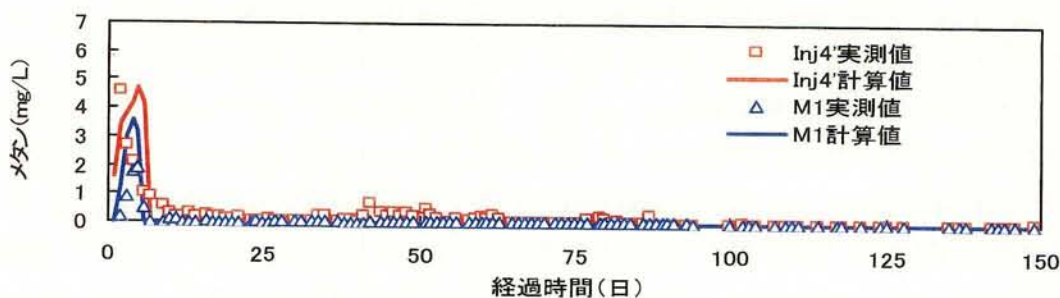


図5-13 d 観測井Inj.4'とM1のメタン濃度と計算値の比較

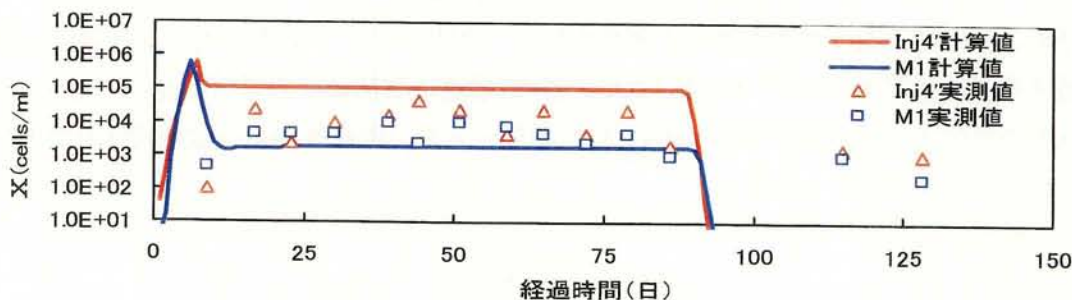


図5-13 e 観測井Inj.4'とM1のメタン酸化性細菌数と計算値の比較

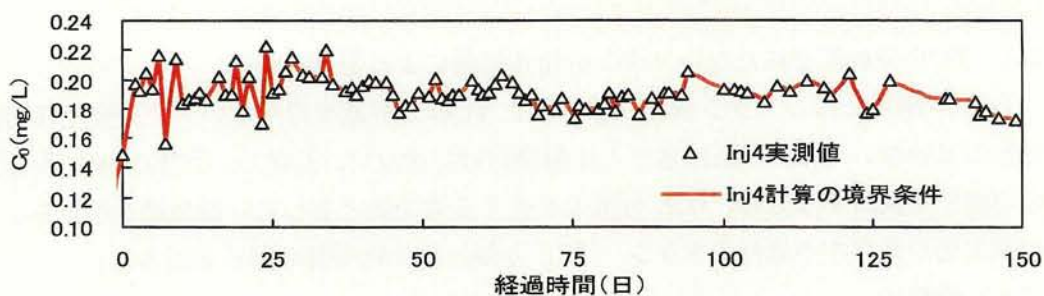


図5-14 a 注入井のTCE濃度と計算の設定値(変動)

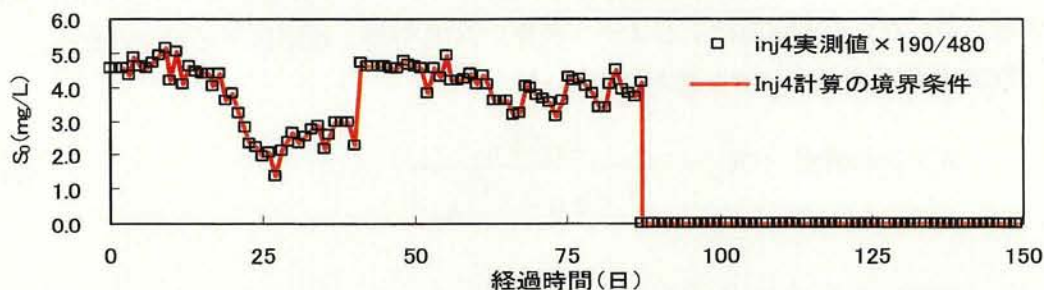


図5-14 b 注入井のメタン濃度(補正)と計算の設定値(変動)

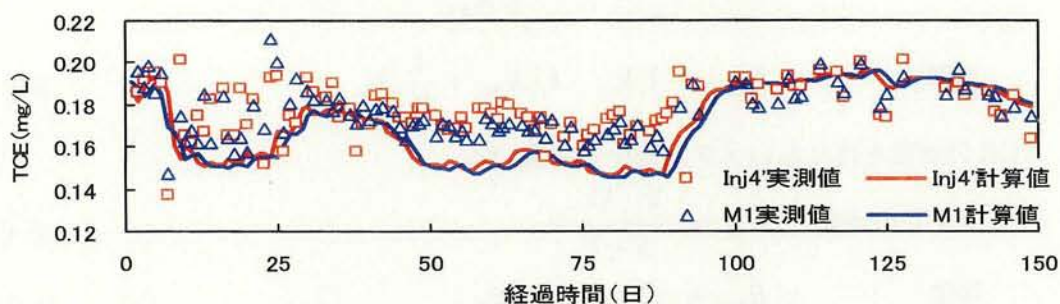


図5-14 c 観測井Inj4'とM1のTCE濃度と計算値の比較

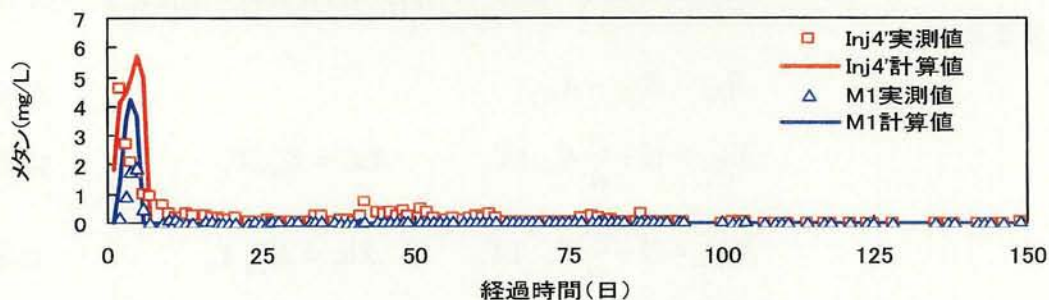


図5-14 d 観測井Inj4'とM1のメタン濃度と計算値の比較

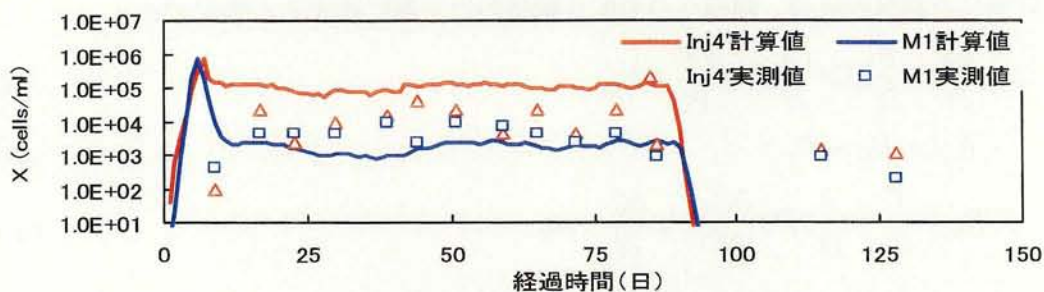


図5-14 e 観測井Inj4'とM1の浮遊性メタン酸化性細菌数と計算値の比較

5-4. TCE 分解能を持たないメタン資化性細菌による影響の検討

TCE 分解能を持つメタン資化性細菌数と TCE 分解能を持たないメタン資化性細菌数の計数ができないため、検証に基づく比較検討はできない。しかし、TCE 分解に及ぼす影響の可能性を検討するため、TCE 分解能を有する微生物と有しない微生物を想定し、2 種類の微生物が共存する場合のメタン、TCE 分解と微生物挙動の解析を試みた。

(1) 解析法

X_1 はメタンおよび TCE 分解能を有し、 X_2 はメタンのみ分解するメタン資化性細菌種とする。それぞれの細菌種によるメタン消費、TCE 分解、増殖は下記式で表せる。

TCE 分解能を持つメタン資化性細菌 X_1

$$\text{メタンの消費} : R_{S1} = -\frac{k_{S1}SX_{TL1}}{S + K_{S1}(1 + \frac{C}{K_C})} \quad (5-1)$$

$$\text{TCE の分解} : R_B = -\frac{k_C CX_{TL1}}{C + K_C(1 + \frac{S}{K_{S1}})} \quad (5-2)$$

$$\text{増殖} : R_{TL1} = -Y_1 R_{S1} - k_{i1} X_{TL1} + \frac{1}{T_C} R_B \quad (5-3)$$

TCE 分解能を持たないメタン資化性細菌 X_2

$$\text{メタンの消費} : R_{S2} = -\frac{k_{S2}SX_{TL2}}{S + K_{S2}} \quad (5-4)$$

$$\text{増殖} : R_{TL2} = -Y_2 R_{S2} - k_{i2} X_{TL2} \quad (5-5)$$

メタン資化性細菌の増殖および液相、固相への分配は共存細菌の影響を受けないものとする

$$R_{TL} = R_{TL1} + R_{TL2} \quad (5-6)$$

$$X_{TL1} = (1 + \frac{\rho}{\theta} K_{d1}) X_1 \quad Xa_1 = K_{d1} X_1 \quad (5-7)$$

$$X_{TL2} = (1 + \frac{\rho}{\theta} K_{d2}) X_2 \quad Xa_2 = K_{d2} X_2 \quad (5-8)$$

土壌カラムにおけるメタン、TCE、各メタン資化性細菌の収支は TCE の吸脱着やメタン資化性細菌の液相、固相への分配が瞬時的に平衡に達すると想定すると

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial l} (Ds \frac{\partial S}{\partial l}) - v \frac{\partial S}{\partial l} + R_{BS} \quad (5-9)$$

$$R_{BS} = R_{S1} + R_{S2} \quad (5-10)$$

$$R_{TCE} \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial l} (Dc \frac{\partial C}{\partial l}) - v \frac{\partial C}{\partial l} + R_B \quad (5-11)$$

$$\frac{\partial X_{TL1}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial l} (D_x \frac{\partial}{\partial l} (\frac{X_{TL1}}{R_{cell}})) - v \frac{\partial}{\partial l} (\frac{X_{TL1}}{R_{cell}}) + R_{TL1} \quad (5-12)$$

$$\frac{\partial X_{TL2}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial l} (D_x \frac{\partial}{\partial l} (\frac{X_{TL2}}{R_{cell}})) - v \frac{\partial}{\partial l} (\frac{X_{TL2}}{R_{cell}}) + R_{TL2} \quad (5-13)$$

上記(5-1)から(5-13)式を連続通水時の土壌カラム試験解析と同じく微小時間ステップ Δt および微小区間 Δl 毎に繰り返し計算することでメタン消費経過、TCE 処理経過、およびそれぞれのメタン資化性細菌の動向を求めることができる。

(2) 解析結果

TCE 分解能を持つメタン資化性細菌 X_1 と分解能を持たない X_2 のパラメータはメタン最大分解速度定数 k_s のみ異なり、その他のパラメータは同一であると仮定して実証試験時の挙動を表 5-2 の設定値を用いて計算した。表 5-3 に計算に用いた初期付着菌体量、メタン分解パラメータを、その計算結果を図 5-15 a～c に示す。

表 5-3 X_1 及び X_2 共存時解析のメタン分解パラメータ

名称	初期付着菌体量 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	k_s	K_s
		$\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$	$\text{mg} \cdot l^{-1}$
X_1	0.000005	6	0.2
X_2	0.000005	3.5	0.2

TCE 分解能を持たない X_2 を想定することで実証試験後半部の TCE 濃度の挙動は実測値に更に近づけることができた。一方、メタン注入時のメタン資化性細菌数は若干実測値との差が大きくなった。しかし、メタン添加停止後にメタン資化性細菌が徐々に減少していく傾向が再現できた。このことからメタン添加により TCE 分解能を持たないメタン資化性細菌も増えていくこと、メタン添加停止後に TCE 分解能を持つ微生物は速やかに死滅していくのに対し、TCE 分解能を持たないメタン資化性細菌は徐々に減少するため、全体としてメタン資化性細菌が緩やかに減少していく傾向になったと説明することができる。一方、図 5-16 a、b、図 5-17 a、b は他のパラメータは同じにして X_2 の k_s を $3.0 \text{ mg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 、および $4 \text{ mg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ にした時の TCE 濃度、浮遊性メタン資化性細菌数の挙動を計算したものである。 X_2 の k_s 値がわずかに変わることによって X_1 の生息数が大きく変化し、TCE 処理効果に大きな影響を与えることが示された。

メタン資化性細菌数は TCE 分解能を持つものも持たないものも一緒に NMS 培地を用いた MPN 法で計数される。しかし、sMMO と pMMO を持つ細菌数を分けて計測することはできず、またそれぞれの分解パラメータを分けて求めることも困難である。このため TCE 分解能を持たないメタン資化性細菌の増殖により TCE 分解能やメタン添加停止後のメタン資化性細菌の残存性に大きな影響を与えることは示唆されたが、TCE 分解能を持たないメタン資化性細菌の影響を考慮した定量的な解析は実際には困難である。このため、予測解析においては TCE 分解能を持たないメタン資化性細菌の存在は考慮せずにシミュレーショ

ンを行うのが現実的である。

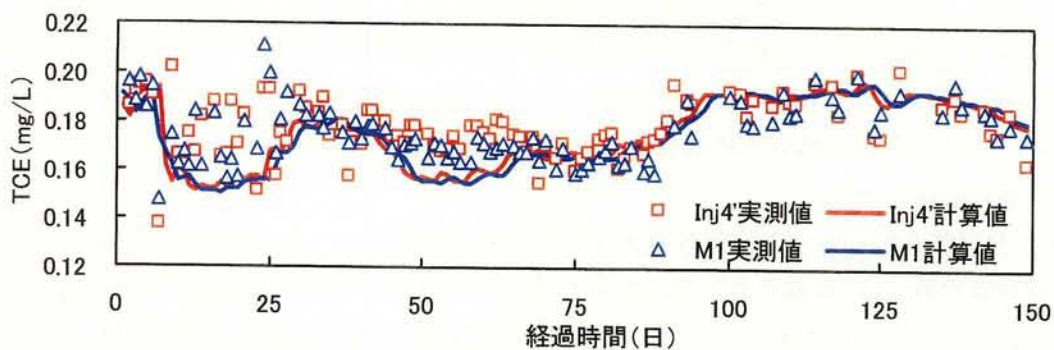


図 5-15 a TCE分解能を持つものと持たないメタン資化性細菌が共存した場合の計算例

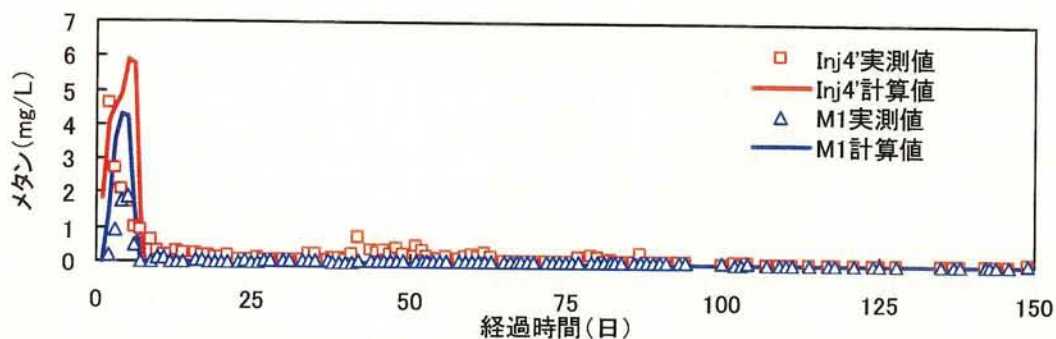


図 5-15 b TCE分解能を持つものと持たないメタン資化性細菌が共存した場合の計算例

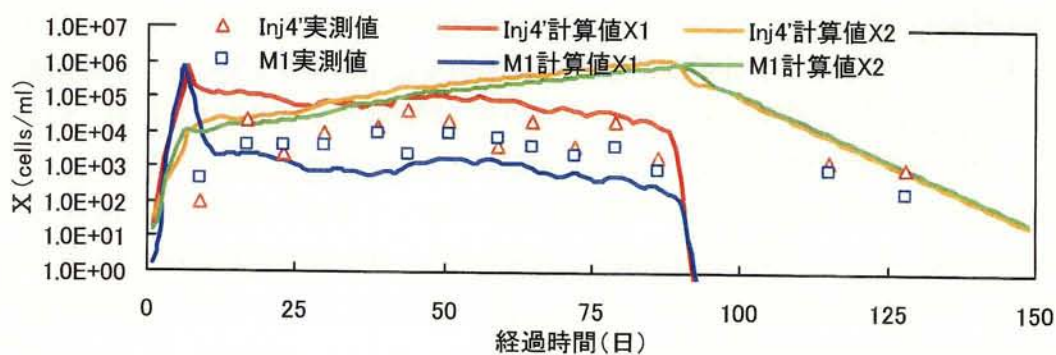


図 5-15 c TCE分解能を持つものと持たないメタン資化性細菌が共存した場合の計算例

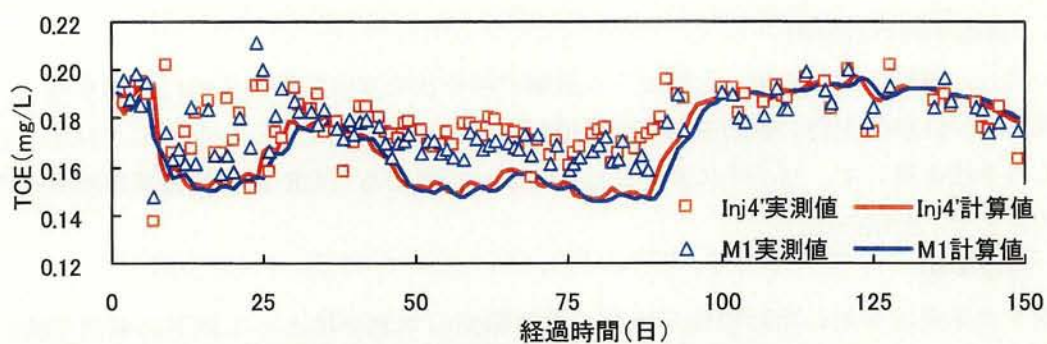


図 5-16 a X_1, X_2 共存時の計算事例 ($X_1; k_s=6 \text{ mg/mg/d}$, $X_2; k_s=3 \text{ mg/mg/d}$)

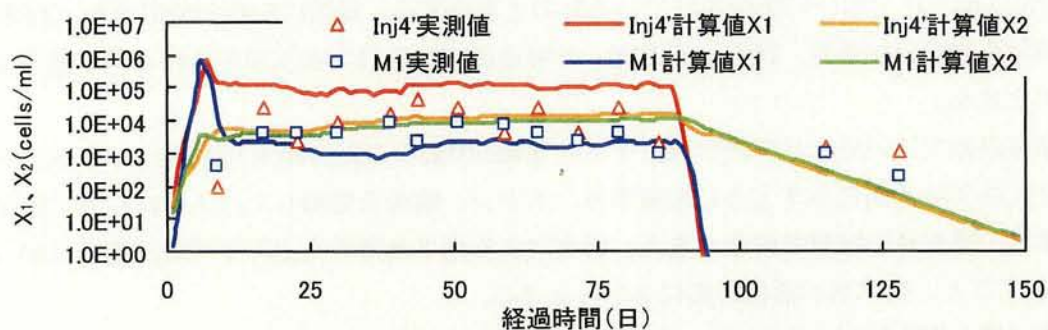


図 5-16 b X_1, X_2 共存時の計算事例 ($X_1; k_s=6 \text{ mg/mg/d}$, $X_2; k_s=3 \text{ mg/mg/d}$)

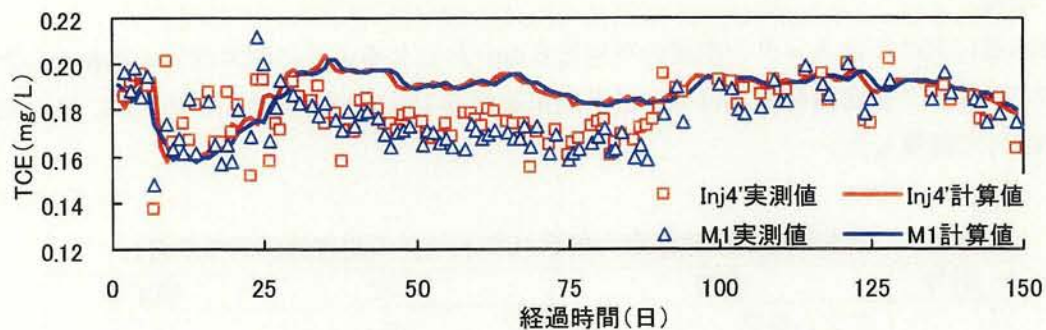


図 5-17 a X_1, X_2 共存時の計算事例 ($X_1; k_s=6 \text{ mg/mg/d}$, $X_2; k_s=4 \text{ mg/mg/d}$)

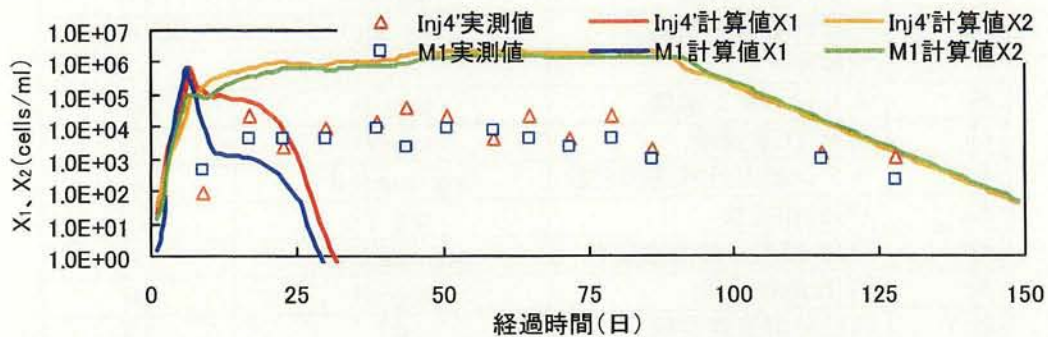


図 5-17 b X_1, X_2 共存時の計算事例 ($X_1; k_s=6 \text{ mg/mg/d}$, $X_2; k_s=4 \text{ mg/mg/d}$)

5-5. 修復予測の計算例

一次元の解析ではあるが、土壌カラム試験の解析法を実証試験の解析に適用することで処理効果や分解微生物の挙動をある程度把握することは可能であることが示された。そこでこの手法を用いて、バイオスティミュレーションによる TCE の修復効果を推測するケーススタディを試みた。

1) 設定条件

地下水循環法を用いた汚染地下水帯の修復期間の予測計算として以下の事例で検討した。図 5-18 に示す幅 6m、長さ 6m の面積で帯水層厚さが 5m、空隙率 0.3 の地下水帯が TCE $0.5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ で均一に汚染されているものと仮定する。地質は均質で分散係数、TCE や分解微生物の分配係数、TCE 分解容量、分解速度定数等は実証試験解析時と同じ値を持つものとする。

修復計画では汚染エリア内の両サイドに 4.5m 間隔の 3 対の揚水井(RW)を、中央に 3 本の注入井(IW)を図に示すように配置する。メタン、酸素を溶解した注入水は左右に向かって流れ、揚水井で回収される。注入、揚水による地下水帯の人工的平均実流速を $0.61 \text{ m} \cdot \text{d}^{-1}$ とすると、帯水層の滞留時間は 3.7 日となる。

帯水層の汚染地下水量は 54 m^3 であり、これを 3.7 日間で入れ替えるとなると、必要な揚水ポンプの容量は $10.1 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ となる。

2) 計算

帯水層における注入メタン濃度の平均を $6 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ になるように間欠注入の運転をした場合のパラメータ設定値を表 5-4 に、計算結果を図 5-19 に示す。回収率 R は 90、95、および 100% で計算した。

表 5-4 帯水層修復期間推定の解析パラメータの設定値(RT=3.7 日)

記号	内容	単位	設定値
L	カラム長さ	m	2.25
v	実流速	$\text{m} \cdot \text{d}^{-1}$	0.61
ρ	土壌見かけ密度	$\text{kg} \cdot \text{l}^{-1}$	1.6
X_{a0}	初期付着微生物濃度	$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	0.00001
θ	空隙率	—	0.3
S_0	入り口メタン濃度	$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$	6
C_0	初期 TCE 濃度	$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$	0.5
K_S	メタン最大分解速度定数	$\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$	6
K_S	メタン飽和定数	$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$	0.2
k_C	TCE 最大分解速度定数	$\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$	3
K_C	TCE 飽和定数	$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$	20
k_i	自己分解速度定数	d^{-1}	0.1
Y	菌体転換率	—	0.4
Tc	TCE 分解容量	$\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	0.013
K_d	分解微生物の分配係数	$\text{l} \cdot \text{kg}^{-1}$	0.3

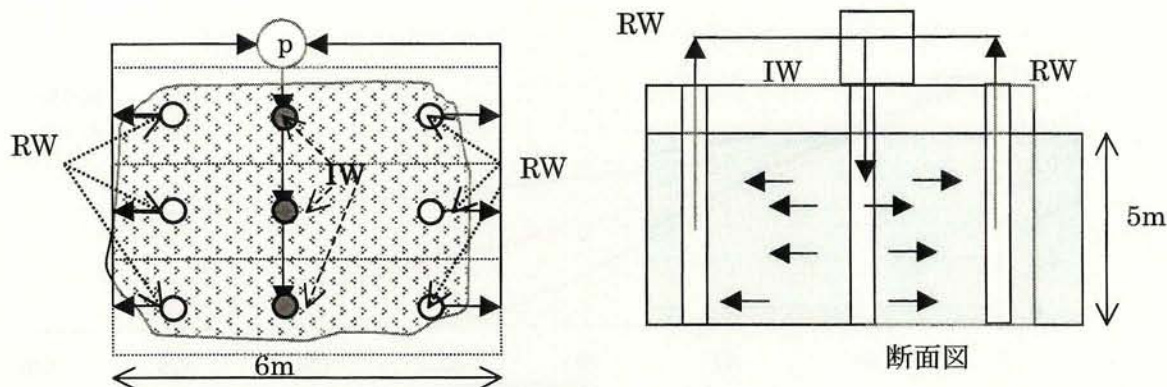


図 5-18 修復事例計算のサイト概要

地下水環境基準値の $0.03 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ を達成するためには、回収率 100% では 73 日必要であったのに対し、回収率 95% では 130 日必要となった。一方、回収率が 90% に低下すると TCE 濃度は $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ で安定し、これ以上に下がることはなかった。従って、修復期間に対する回収率の影響は極めて大きいと言える。但し、この計算では修復エリア外の TCE 濃度も $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ であり、回収率が 100% 未満ではこの外部の TCE 濃度が流入するため処理効果が停滞することになる。しかし、修復エリア外の TCE 濃度が低い場合は異なる結果が得られる。回収率 90% で修復エリア外部の TCE 濃度が $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ と $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ のケースを比較計算した結果を図 5-20 に示す。外部 TCE 濃度が $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ のケースでは 50 日で修復エリア内の TCE 濃度は環境基準以下となった。従って汚染エリアが小さいケースでは比較的短期間で修復が図れることが推察された。一方、図 5-21 にトルエン添加を想定して菌体転換率を $Y=0.7$ とし、回収率 90% で計算した場合の計算結果を示す。他のパラメータ値はメタン添加時と同じで外部 TCE 濃度が $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ のケースとした場合、トルエン添加時は 58 日で環境基準値を達成することが示された。

以上、本計算はあくまで修復期間を簡易的に予測計算したものであるが、実用面ではかなり有効に使えるものと考えられる。

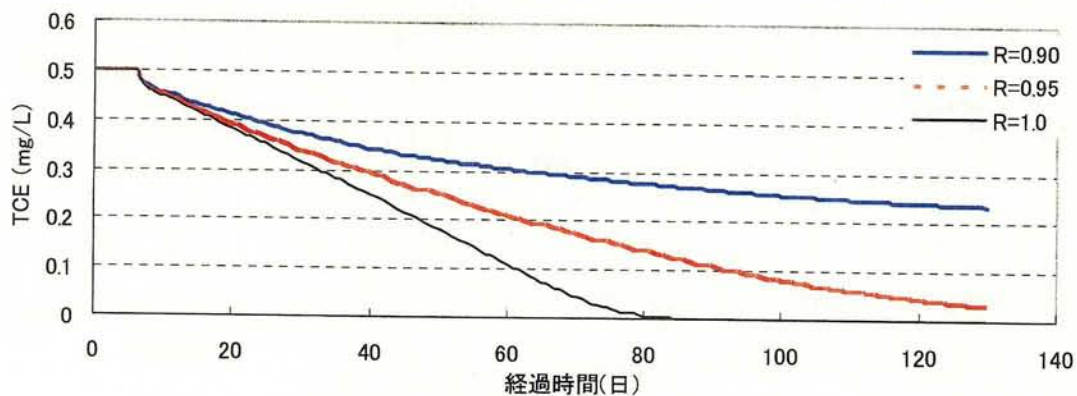


図 5-19 地下水循環法によるメタン添加時のTCE処理経過
($S_0=6\text{mg/L}$ 、 $R=1\sim0.90$ 、 $C_{out}=0.5\text{mg/L}$)

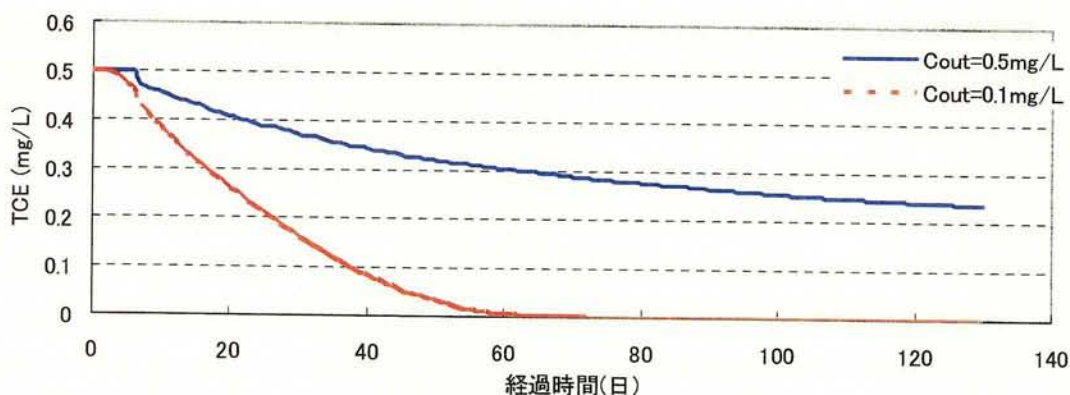


図 5-20 外部から流入するTCE濃度(C_{out})が異なる場合のTCE処理経過
($S_0=6\text{mg/L}$ 、 $R=0.90$)

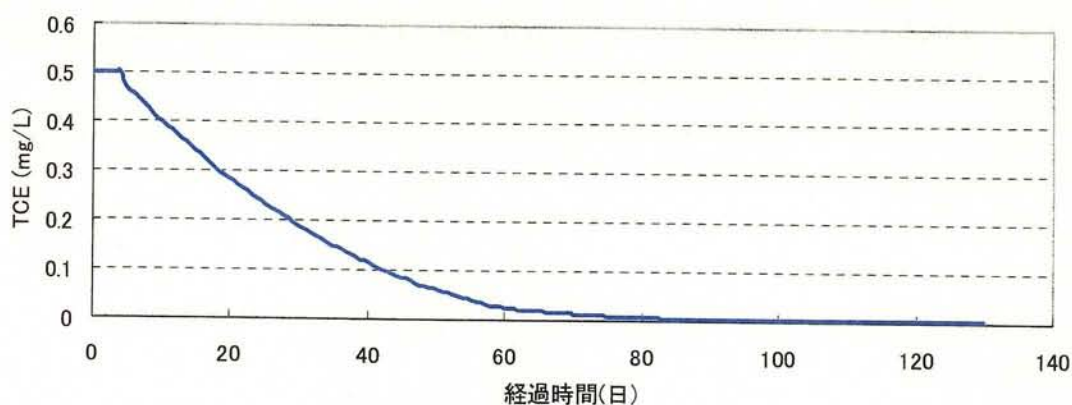


図 5-21 トルエン添加時のTCE処理経過($S_0=6\text{mg/L}$ 、 $R=0.90$)

5-6. まとめ

NEDO/RITE で行った久留里市場でのバイオスティミュレーション実証試験の結果を、処理水を流入水に循環させる土壌カラム試験のシミュレーションに模擬させて計算結果との整合性を比較検討した。使用した分解パラメータ値は室内の土壌カラム試験の解析で得られた値を採用した。但し、TCE 分解容量は実証試験で得られた消費メタン当りの TCE 除去量の実測データ平均値から菌体転換率 0.4 として求めた。分散係数は観測スケールと縦方向分散度との関係をまとめた中村らの報告を参照した。

その結果、

- 1) 土壌カラムのシミュレーションは実証試験における Inj.4'及び M1 観測井のメタン消費動向、および初期の TCE 濃度の低下とメタン添加停止後の TCE 濃度の変化と良く一致した。また浮遊性メタン資化性細菌数の動向もオーダー的には近い値を示した。しかし、メタン添加 40 日目以降では実測値と計算値には明らかな違いが認められ、計算値の方が若干、低い値を示した。更に、メタン添加停止後のメタン資化性細菌は計算では速やかに低下したのに対し実測値は緩やかに低減しており、明らかな違いが認められた。
- 2) 上記差が生じた原因を明らかにするために、TCE 分解能を持たないメタン資化性細菌が共存するケーススタディを行った。その結果、TCE 分解能を持つメタン資化性細菌より、分解能を持たないメタン資化性細菌が運転後半で増加することで TCE の処理経過、及びメタン添加停止後のメタン資化性細菌の残存性のある程度説明できることが示された。しかし、2 種類のメタン資化性細菌の分解パラメータや量的計測を行うことができないため検証できず、この仮説を用いた定量的解析を実施することは困難と判断された。
- 3) TCE $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ で汚染された帯水層を $6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ のメタン添加濃度で修復した場合の修復期間の予測を試算した。結果、地下水循環の回収率が 100% のケースでは 73 日で環境基準値に達した。回収率が 90% では $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ で安定し、それ以上の低下は困難であった。しかし、修復エリア外の TCE 濃度が $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ のケースでは 50 日で環境基準値以下になることから、小規模汚染エリアの浄化には十分適用可能と判断された。また、注入炭素源としてトルエンを利用した場合はメタンより浄化効果を早めることができると予測された。

以上の結果、地下水循環を想定した土壌カラムのシミュレーションはバイオスティミュレーションの性能や挙動を簡易的に予測する上で有効であることが示された。

負の遺産である土壌・地下水汚染の修復浄化を進める上で、低コストで確実、安全な浄化技術の開発と確立は今後ますます必要性が増している。特に塩素系溶剤による汚染は、地下深く浸透し、汚染が時間と共に広がる恐れが高いことから有効な原位置浄化技術の早急な確立が求められている。原位置浄化技術の一つとして、共代謝を利用した有機塩素系溶剤の原位置バイオレメディエーション技術は1990年代初めから米国を中心にその開発が進められてきた。1990年代半ばから行われた **Edwards** 空軍基地における実用レベルでの実証試験¹⁾の成功は今後の展開に大きな弾みをつけるものであった。しかし、開放系における微生物の効果や挙動、安全性に関する知見や情報が少なく、また国内では原位置浄化技術に関する知識や経験不足もあって実用化への進展はなかなか進んでいない。

筆者は国内初めての原位置バイオスティミュレーション実証試験^{2), 3)}、及びその後行われた **NEDO/RITE** 主催の「土壌汚染等修復技術開発」のプロジェクト⁴⁾に参加し、室内試験や汚染サイトでの実証試験を通してその効果や性能に関する多くの知見を得てきた。しかし、微生物の分解性能や原位置浄化技術に対する理解度や経験の不足、適用サイトの条件や物理的制限等もあって **NEDO/RITE** の実証試験では **Edwards** 空軍基地での実証試験に匹敵するような顕著な浄化効果を示すことはできなかった。特に室内試験から得られた微生物の分解特性が実際の浄化効果にどの程度理論的に反映できるのかについて、プロジェクトの期間内に詰めることはできなかった。

本論文は、**McCarty** や **Alvarez-Cohen** ら⁴²⁾によって行われた共代謝を利用したメタン酸化性細菌によるリアクターでの **TCE** 分解が **Monod** 型の分解・増殖速度式で良く説明できるとの報告からモチベーションを得て、**NEDO/RITE** で行った室内、実証試験を含む一連の評価試験結果に対し、モデル解析を試みた結果をまとめたものである。筆者はシミュレーション解析に対する基礎的な知識を元々それ程持っていなかったため、1次元である土壌カラムをモデルに、通常の **PC** ソフトである **Microsoft Excel** を主に用いて簡易的に計算する手法をとった。

モデル式の構成は以下のようにした。

- 1) メタンと **TCE** の分解、分解微生物の増殖
 - ？競争阻害を含む修正 **Monod** 式の適用
 - ？**TCE** の分解に比例して菌体は死滅
 - ？浮遊微生物と付着微生物は線形一次で分配
 - ？浮遊微生物と付着微生物の分解反応と増殖は同じ→付着微生物を液相濃度に換算
- 2) **TCE** の土壌への吸・脱着
 - ？線形一次の平衡吸着等温式/非平衡吸着式の採用
- 3) 土壌カラム試験の解析
 - ？一次元の移流・分散溶質移動モデルの適用

その結果、

- 1) バイアル試験、土壌カラム試験および実証試験におけるメタン、TCE の分解特性、メタン資化性細菌の挙動をいずれも比較的整合良く説明することが可能であった。
- 2) 土壌カラム試験で示されたメタン資化性細菌と芳香族資化性細菌による TCE 除去性能の違いは、菌体転換率の違い、および添加した炭素源濃度の差が大きく影響したと考えられた。
- 3) 炭素源と TCE が共存する連続通水カラム試験の感度解析の結果、TCE 除去性能に大きな影響を与える因子は、TCE 濃度、添加炭素源濃度、菌体転換率、TCE 分解容量であり、炭素源や TCE の最大分解速度定数や飽和定数および付着と浮遊微生物の分配係数はさほど大きな影響を与えないことが示された。
- 4) 地下水循環法の適用では、注入した地下水が揚水井に戻る割合を示す回収率が揚水井と注入井を含む修復エリア内の処理効果に大きな影響を及ぼすことが明らかにされた。
- 5) 回収率が低下する原因は、地下水循環法適用による修復エリア内の人工的な流れに対し、修復エリア周辺では本来の水位勾配による地下水流れの影響が無視できなくなっているために起きたものであった。本来の水位勾配による地下水流れの上流側に注入井を、下流側に揚水井を設置することで回収率を上げることができる。
- 6) 回収率が低下することによる悪影響は、上流側から高濃度の TCE が流入するために起きた。周囲の TCE 濃度が低濃度のケースでは回収率低下の影響はより少なくなることがモデル計算で予測された。
- 7) メタン資化性細菌を利用したバイオスティミュレーションの長期適用では、TCE 分解能を持たないメタン資化性細菌の増殖による影響が生じる可能性のあることがモデル計算で示唆された。

以上の結果、モデル解析は TCE の共代謝分解を理解するだけでなく、室内試験による分解パラメータの測定とサイトキャラクタリゼーションによる地質、汚染特性を把握することで修復効果や施工法の検討を簡易的に行う上でも有効なツールになり得ることが示された。

但し、TCE 処理効果に大きな影響を及ぼす TCE 分解容量は、実証試験でのばらつきが大きく ($0.008 \sim 0.06 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 、平均 $0.013 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$)、室内試験の値とも差が認められた (バイアル試験の集積培養体: $0.1 \sim 0.21 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 、集積されてない土壌微生物: $0.008 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 、土壌カラム試験: $0.05 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$)。このため室内試験で得られた値をそのまま適用するのは問題があり、かなり安全をみる必要があることが認められた。

また、分解微生物の分配係数についてはパラメータ変動による影響が少なかったことからその影響を余り考慮する必要はないが、シルト質や粘土質を含む土壌に対しての知見はないため今後データを取る必要がある。一方、分散係数に対しては今回、中村らのデータ⁶⁵⁾を基に適用スケールに応じて設定したが、観測スケールと縦方向分散度との関係がどの程度成り立つのかどうか、データを更に蓄積する必要がある。

また、今回のモデル解析では付着と浮遊微生物の反応は同一条件で行われると仮定したが、死菌も含めた微生物の付着量が著しく増えた場合、この仮定は成り立たなくなる。また、モデル解析では汚染サイトの地質は均質系として取り扱ったが、実際にはもっと複雑である。このため、本モデルの適用はおのずと限界がある。

こうした課題をまだ多く抱えているが、バイオスティミュレーションのような原位置浄化を行う上でどういうことを考慮すべきであるかモデル解析からある程度合理的に説明できたものと考えている。またこの手法はバイオのみならず今後の物理化学的な原位置浄化技術を評価する上でも有効な手法であると確信している。

今後、土壌・地下水汚染の調査、浄化においてシミュレーション解析はますます重要になっていくものと思われる。しかし、実際のデータとの検証が十分になされていないと絵に描いた餅に終わる恐れがある。今回の実証試験結果が室内試験の成果を基にモデル解析でその挙動を良く反映できたのは、実証試験サイトの地質が均一でかつ十分な調査データが得られていたことによる。原位置浄化の評価において場の均一性が保障されないと解析が困難であり、久留里市場のサイトはモデル解析の評価に最適な場であったと言える。

簡易的な手法ではあるがモデル解析の有効性を示すことができたのはこうした幸運に恵まれていたからであるが、長期にわたりバイオスティミュレーションの開発を進めてきた筆者の責務の一部をようやく外すことができたとも感じている。

謝辞

本研究の実施と論文作成にあたり、終始ご懇切なご指導、ご鞭撻を賜りました大阪大学大学院工学研究科 藤田 正憲 教授に心から厚く御礼申し上げます。藤田教授には、本論文の基になった NEDO/RITE の「土壌汚染等修復技術開発」プロジェクト実施においても深甚なるご指導、ご鞭撻を賜り、その後の論文作成においても温かく励ましていただきました。今回、論文をまとめることができたのも一重に藤田教授の御支援、御指導を賜ったことによるものであり、心から謝意を表します。

また、本論文のご高閲とご高見を頂きました地球総合工学専攻 山口 克人 教授、情報科学研究科 清水 浩 教授、環境工学専攻 池 道彦 助教授に心から謝意を表します。

更に今回の原位置バイオレメディエーションの解析をまとめることができたのは、NEDO/RITE の多大な支援が得られ、「土壌汚染等修復技術開発」のプロジェクトと一緒に仕事をした RITE の細川氏、君津市の鈴木氏、オルガノ(株)の佐々木氏、鹿島建設(株)の小玉氏、清水建設の岡村氏、栗田工業の中村氏、MBI の二又氏を始め多くの人々のご支援を得て、その研究成果やデータ、知見を利用することができたことによるものであります。特に、オルガノ(株)の江口氏、鹿島建設(株)の川端氏、河合氏、中村氏、栗田工業(株)の中村氏、清水建設(株)の岡村氏、渋谷氏、(株)荏原製作所の長谷川氏、大矢氏、及び岡田さんからは資料をいただいたり、データや報告書をいろいろ参考させていただきました。ここに紙面を借りて心から厚く御礼を申し上げます。

また土壌カラム試験のシミュレーションを行う過程で筆者は最初、かなり独善的な手法での展開や解析を行い、基礎的な間違いやミスを多数犯していました。こうした問題点の指摘や解決に対する適切なアドバイス、具体的な方法論に対するご指導を大阪大学 大学院工学科 惣田助手、ならびに(株)荏原製作所 大矢氏から賜り、また多くの時間を割いていただきました。ここに紙面を借りて心から厚く御礼申し上げます。なお、本論文中的間違いやミスは総て筆者に起因するものであり、その責任は総て筆者にあります。

最後にこうした解析方法が今後の原位置浄化技術の実用化や修復の一助として利用され、更に発展することで少しでも汚染土壌・地下水の修復に役立つことを祈念して末尾とします。

参考文献

- 1) McCarty, P. L., Goltz, M.N., Hopkins, G.D., Dolan, M.E., Allan, J.P., Kawakami, B.T., Carrothers, T.J., Full-Scale Evaluation of In Situ Cometabolic Degradation of Trichloroethylene in Groundwater through Toluene Injection, *Environ. Sci. Technol.*, 1998, Vol.32, No.1, 88-100.
- 2) 水上春樹、他、トリクロエチレン汚染現場への原位置バイオレメディエーションの適用、地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会、第4回講演集、1995、45-78
- 3) 北川政美、下村達夫、谷口紳、バイオレメディエーション実証試験、造水技術、1996、Vol.22, No.2, 58 - 62
- 4) 北川政美、長谷川武、江口正浩、河合達司、中村寛治、岡村和夫、メタン資化細菌を利用したトリクロエチレン(TCE)汚染地下水の原位置実証試験、第9回 衛生工学シンポジウム論文集、2001、250 - 255
- 5) 新エネルギー・産業技術総合開発機構、土壌汚染等修復技術開発 研究報告書、平成8年3月
- 6) 新エネルギー・産業技術総合開発機構、土壌汚染等修復技術開発 研究報告書、平成9年3月
- 7) 新エネルギー・産業技術総合開発機構、土壌汚染等修復技術開発 研究報告書、平成10年3月
- 8) 新エネルギー・産業技術総合開発機構、土壌汚染等修復技術開発 研究報告書、平成11年3月
- 9) 新エネルギー・産業技術総合開発機構、土壌汚染等修復技術開発 研究報告書、平成12年3月
- 10) 新エネルギー・産業技術総合開発機構、土壌汚染等修復技術開発 最終成果報告書、平成13年3月
- 11) Vogel, T.M., Criddle, C.S., McCarty, P.L., *Environ. Sci. Technol.* 1987, Vol.21, 722-736
- 12) Bouwer, E.J., McCarty, P.L., *Appl. Environ. Microbiol.* 1983, Vol.45, 1286-1294
- 13) Peter J. M. Middelorp, M. L. G. C. Luijten, B. A. van de Pas, M. H. A. van Eekert, S. W. M. Kengen, G. S. Schraa, A. J. M. Stams, Anaerobic Microbial Reductive Dehalogenation of Chlorinated Ethenes, *Bioremediation Journal*, 1999, Vol.3, No.3, 151 - 169
- 14) 藤田正憲、矢木修身 監修、バイオレメディエーション実用化の手引き、Realize Inc., 2001, 179 - 202
- 15) Wilson, J.T., Wilson, B.H., Biotransformation of trichloroethylene in Soil, *Appl. Environ. Microbiol.* 1985, Vol.29, 242-243

- 16) Oldenhuis, R., Vink, R.L., Janssen, D.B., Witholt, B., Appl. Environ. Microbiol. 1989, Vol.55, 2819-2826
- 17) Wackett, L.P., Gibson, D.T., Degradation of Trichloroethylene by toluene dioxigenase in whole-cell studies with *Pseudomonas putida* F1., Appl. Environ. Microbiol. 1988, Vol.54, 1703-1708
- 18) Nelson, M.J., Montgomery, S.O., Mahaffey, W.R., Pritchard, P.H., Biodegradation of Trichloroethylene and involvement of an aromatic biodegradative pathway., Appl. Environ. Microbiol. 1987, Vol.53, 949-954
- 19) Wackett, L.P., Brusseau, G.A., Housholder, S.R., Hanson, R.S., Survey of microbial oxygenases: trichloroethylene degradation by propane-oxidizing bacteria., Appl. Environ. Microbiol. 1989, Vol.55, 2960-2964
- 20) Vannelli, T., Logan, M., Arciero, D.M., Hooper, A.B., Degradation of halogenated aliphatics compounds by ammonia-oxidizing bacterium *Nitrosomonas europaea*., Appl. Environ. Microbiol. 1990, Vol.56, 1169-1171
- 21) Robert, P. V., Hopkins, G.D., Mackay, D.M., Semprini, L., A Field Evaluation of In-Situ Biodegradation of Chlorinated Ethenes: Part 1, Methodology and Field Site Characterization, Ground Water, 1990, Vol.28, No.4, 591-604
- 22) Semprini, L., Roberts, P.V., Hopkins, G.D., McCarty, P.L., A Field Evaluation of In-Situ Biodegradation of Chlorinated Ethenes: Part 2, Results of Biostimulation and Biotransformation Experiments, Ground Water, 1990, Vol.28, No.5, 715-727
- 23) Semprini, L., Hopkins G.D., Roberts, P.V., Grbic-Galic, D., McCarty, P.L., A Field Evaluation of In-Situ Biodegradation of Chlorinated Ethenes: Part 3, Studies of Competitive Inhibition, Ground Water, 1991, Vol.29, No.2, 239-250
- 24) Semprini, L., McCarty, P.L., Comparison Between Model Simulations and Field Results for In-Situ Bioremediation of Chlorinated Aliphatics: Part 1. Biostimulation of Methanotrophic Bacteria, Ground Water, 1991, Vol.29, No.3, 365-374
- 25) Hopkins, G. D., Semprini, L., McCarty, P.L., Microcosm and In Situ Field Studies of Enhanced Biotransformation of Trichloroethylene by Phenol-Utilizing Microorganisms, Appl. and Environ. Microbiol., 1993, Vol.59, No.7, 2277-2285
- 26) Hopkins, G. D., McCarty, P. L., Field Evaluation of In Situ Aerobic Cometabolism of Trichloroethylene and Three Dichloroethylene Isomers Using Phenol and Toluene as the Primary Substrates., Environ. Sci. Technol., 1995, Vol.29, 1628-1637
- 27) Michael J, Nelson, Kinsella, J.V., Montoya, T., In Situ Biodegradation of TCE Contaminated Groundwater, Environmental Progress, 1990, Vol.9, No.3, 190-196
- 28) Hazen, T. C. In Situ Bioremediation via Horizontal Wells, WSRC-MS-93-362, Rev.1
- 29) Los Alamos, In Situ Bioremediation: Cost Effectiveness of a Remediation

Technology Field Tested at the Savannah River Integrated Demonstration Site, LA-UR-94-1714

30) Chang, H. L., Alvarez-Cohen, L., Transformation Capacities of Chlorinated Organics by Mixed Cultures Enriched on Methane, Propane, Toluene, or Phenol, *Biotech. & Bioeng.* 1995, Vol.45, 440-449

31) 矢木修身、内山裕夫、バイオレメディエーション技術を用いる揮発性有機塩素化合物汚染土壌・地下水の浄化、*BIO INDUSTRY*, 1993, Vol.10, No.8, 477-482

32) Nakajima, T., Uchiyama, H., Yagi, O., Nakahara, T., Novel Metabolite of Trichloroethylene in a Methanotrophic Bacterium, *Methylocystis* sp. M, and Hypothetical Degradation Pathway., *Biosci. Biotech. Biochem.*, 1992, Vol.56, No.3, 486-489

33) Dalton H. and Stirling D.I. Co-metabolism, 1982, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* 297, 481-496

34) Alvarez-Cohen, L., McCarty, P.L., Effects of Toxicity, Aeration, and Reductant Supply on Trichloroethylene Transformation by a Mixed Methanotrophic Culture, *Applied and Environmental Microbiology*, 1991, Vol.57, No.1, 228-235

35) Henry S. M., Gribić-Galić, D., Influence of Endogenous and Exogenous Electron Donors and Trichloroethylene Oxidation Toxicity on Trichloroethylene Oxidation by Methanotrophic Cultures from a Groundwater Aquifer, *Applied and Environmental Microbiology*, 1991, No.1, 236-244

36) Chu, K. H., Alvarez-Cohen, L., Effect of Nitrogen Source on Growth and Trichloroethylene Degradation by Methane-Oxidizing Bacteria, *Appl. Environ. Microbiol.* 1998, 3451-3457

37) 北川 政美、長谷川 武、岡田 扶佐子、内山 裕夫、矢木 修身、特許公報、排水処理方法及び装置、平 8-54973

38) Shimomura, T., Okada, F., Mishima, K., Uchiyama, H., Yagi, O., Change in Trichloroethylene Decomposition Activity of *Methylocystis* sp M during Batch Culture, *Bioremediation of Chlorinated and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Compounds*, Battelle Press, Columbus Ohio, 1994, 298 - 302

39) CHU, K. H., Alvarez-Cohen, L., Evaluation of Toxic Effects of aeration and Trichloroethylene Oxidation on Methanotrophic Bacteria Growth with Different Nitrogen Sources, *Appl. Environ. Microbiol.* 1999, 766-772

40) 新エネルギー・産業技術総合開発機構 “土壌汚染等修復技術開発 研究報告書” 平成9年3月、207 - 216

41) 岡田 芙佐子、下村 達夫 “難分解性有機物の分解に関する研究：TCE等、有機塩素化合物に関する研究（11報）” 1993、荏原総研社内報告書

- 42) Alvarez-Cohen, L., McCarty, P.L., A Cometabolic Biotransformation Model for Halogenated Aliphatic Compounds Exhibiting Product Toxicity, Environ. Sci. Technol., 1991, Vol.25, No.8, 1381 – 1387
- 43) Alvarez-Cohen, L., McCarty, P.L., Product Toxicity and Competitive Inhibition Modeling of Chloroform and Trichloroethylene Transformation by Methanotrophic Resting Cells, Appl. Environ. Microbiol., 1991, Vol.57, No.4, 1031-1037
- 44) Semprini, L., McCarty, P.L., Comparison Between Model Simulations and Field Results for In-Situ Bioremediation of Chlorinated Aliphatics: Part 2. Cometabolic Transformations, Ground Water, 1992, Vol.30, No.1, 37-44
- 45) 大矢 俊次、アルバート バロッキ、古市 徹、地下水におけるトリクロロエチレンの挙動及びコメタボリズム分解に関する数値モデル、地下水学会誌、1997、Vol.39, No.1, 17-31
- 46) Criddle, C. S., The Kinetics of Cometabolism, Biotech. Bioeng., 1993, Vol.41, No.11, 1048 - 1056
- 47) MacDonald, T. R., Kitanidis, P. K., McCarty, P. L., Roberts, P. V., Mass-Transfer Limitations for Macroscale Bioremediation Modeling and Implications on Aquifer Clogging, Ground Water, 1999, Vol.37, No.4, 523 – 531
- 48) Bryan J. Travis, Rosenberg, N. D., Modeling in Situ Bioremediation of TCE at Savannah River: Effects of Product Toxicity and Microbial Interactions on TCE Degradation, Environ. Sci. Technol., 1997, Vol.31, No.11, 3093 – 3102
- 49) Broholm, K., Jensen, B. K., Chritensen, T. H., Olsen, L., Toxicity of 1,1,1-Trichloroethane and Trichloroethene on a Mixed Culture of Methane-Oxidizing Bacteria, Appl. Environ. Microbiol., 1990, Vol.56, No.8, 2488-2493
- 50) 岡田 芙佐子、下村 達夫、難分解性有機物の分解に関する研究：TCE 等、有機塩素化合物に関する研究（第 21 報）、1993、荏原総研社内報告書
- 51) Alvarez-Cohen, L., McCarty, P. L., Two-Stage Dispersed-Growth Treatment of Halogenated Aliphatic Compounds by Cometabolism, Environ. Sci. Technol. 1991, Vol.25, No.8, 1387-1393
- 52) Chang, H. L., Alvarez-Cohen, L., Two-Stage Methanotrophic Bioreactor for the Treatment of Chlorinated Organic Wastewater, Wat. Res. 1997, Vol.31, No.8, 2026-2036
- 53) Koh, S. C., Bowman, J. P., and Sayler, G. S., Soluble Methane Monooxygenase Production and Trichloroethylene degradation by a Type I Methanotroph, *Methylobacterium methanica* 68-1, Appl. Environ. Microbiol., 1993, Vol.59, No.4, 960-967
- 54) Uchiyama, H., Oguri, K., Nishibayashi, M., Kokufuta, E., and Yagi, O., Trichloroethylene Degradation by Cells of a Methane-Utilizing Bacterium, *Methylobacterium* sp. M, Immobilized in Calcium Alginate, J. Ferment. Bioeng. 1995, Vol.79, No.6, 608-613

- 55) Hanada S., Shigematsu T., Shibuya K., Eguchi M., Hasegawa T., Soda F., Kamagata Y., Kanagawa t., Kurane R., Phylogenetic Analysis of Trichloroethylene-Degrading Bacteria Newly Isolated from Soil Polluted with This Contaminant, J. Ferment. Bioeng., 1998, Vol.86, No.6, 539-544
- 56) 新エネルギー・産業技術総合開発機構、土壌汚染等修復技術開発 研究報告書、平成 9 年 3 月, p44
- 57) 新エネルギー・産業技術総合開発機構、土壌汚染等修復技術開発 研究報告書、平成 10 年 3 月, p163
- 58) Jenkins,M. B., Chen, J. H., Kadner, D .J., Lion, L. W., Methanotrophic Bacteria and Facilitated Transport of Pollutants in Aquifer Material, Appl. Environ. Microbial., 1994, Vol.60, No.10, 3491 – 3498
- 59) Gossett, J. M., Mesurements of Henry's Law Constants for C1 and C2 Chlorinated Hydrocarbons, Env. Sci. Technol., 1987, p202
- 60) 化学便覧基礎編 改定Ⅱ版、p771
- 61) 田中和博、村上孝雄、1982、循環式窒素除去プロセスの運転管理に関する技術調査、日本下水道事業団試験部報、352-371
- 62) USEPA, GUIDE FOR CONDUCTING TREATABILITY STUDIES UNDER CERCLA: AEROBIC BIODEGREDEATION REMEDY SCREENING , EPA/540/2-91/013A ,1991、July
- 63) 新エネルギー・産業技術総合開発機構 “土壌汚染等修復技術開発 研究報告書” 平成 10 年 3 月、128 – 151
- 64) 中野政詩、“土の物質移動学”、東京大学出版会、1991、52 – 73
- 65) 中村充利、川端淳一、河合達司 “地下水汚染を対象としたバイオレメディエーションの設計手法について” 地下水・土壌汚染とその対策防止に関する研究集会、第 6 回講演集、37-40
- 66) 新エネルギー・産業技術総合開発機構 “土壌汚染等修復技術開発 研究報告書” 平成 9 年 3 月、175 – 180
- 67) 新エネルギー・産業技術総合開発機構 “土壌汚染等修復技術開発 研究報告書” 平成 11 年 3 月、81 – 89
- 68) 新エネルギー・産業技術総合開発機構 “土壌汚染等修復技術開発 研究報告書” 平成 11 年 3 月、68 – 76
- 69) Zheng,C., Wang, P. P., MT3DMS, 1999, U.S. Army Corps of Engineers
- 70) 新エネルギー・産業技術総合開発機構 “土壌汚染等修復技術開発 最終成果報告書” 平成 13 年 3 月、p92
- 71) 新エネルギー・産業技術総合開発機構 “土壌汚染等修復技術開発 研究報告書” 平成 12 年 3 月、239 – 242

本研究に関連のある主な発表論文等

1. Monitoring impact of in situ biostimulation treatment on groundwater bacterial community by DGGE

(原位置バイオスティミュレーション処理による地下水細菌相に及ぼす影響の DGGE によるモニタリング)

FEMS Microbiology Ecology, Vol.32, 129 -141,2000

- 2 . A FIELD EVALUATION OF IN SITU BIODEGRADATION OF TRICHLOROETHYLENE THROUGH METHANE INJECTION

(メタン注入によるトリクロロエチレンの原位置バイオレメディエーションのフィールド評価)

Water Research, Vo.35,No.9 2145 -2152, 2001

3. 産官学連携事例報告一 『産』企業の立場から一

RITE 土壌汚染等修復プロジェクトでの成果と課題

水環境学会誌、Vol.26,No.2,21-25,2003

4. トリクロロエチレンの共代謝競争阻害分解モデルを用いたバイアル試験の解析
環境技術、 投稿中

5. 土壌カラム試験でのトリクロロエチレン浄化に対するバイオスティミュレーションモデルの適用

水環境学会誌、投稿中