The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	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
Author(s)	北川, 政美; 江口, 正浩; 渋谷, 勝利 他
Citation	水環境学会誌. 2004, 27(12), p. 803-809
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/2919
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

水環境学会誌 Journal of Japan Society on Water Environment Vol.27, No.12, pp.803-809 (2004)
〈論 文—Original Paper〉

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

北川政美* 江口正浩** 渋谷勝利***
惣田訓**** 藤田正憲****

Application of a Biostimulation Model to Trichloroethylene Transformation in Soil Column Tests

Masayoshi KITAGAWA*, Masahiro EGUCHI**, Katsutoshi SHIBUYA***
Satoshi SODA and Masanori FUJITA****

* Water Environment Technology Development Center, EBARA Corporation, 4-2-1 Honfujisawa, Fujisawa-shi 251-8502, Japan
** Central Research Laboratories, ORGANO Corporation, 4-9 Kawagishi 1-chome, Toda City 335-0015, Japan
***Institute of Technology, Shimizu Co., 4-17 Etchuujima 3-chome, Koto-ku, Tokyo 135-8530, Japan
**** Graduate School of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamada-oka, Suita, Osaka, 565-0871, Japan

Abstract

A transport-degradation model for trichloroethylene (TCE) with a modified competitve inhibition Monod kinetics, product toxicity and TCE sorption in soil was developed for the simulation of TCE removal from soil columns. The simulation results were compared with the experimental data. They show quantitatively good agreements with experimental data of TCE removal and carbon source degradation in the soil column amended with methane or aromatic compounds. Parameter sensitivity analysis of the model also shows that the TCE removal rate is highly sensitive to changes in yield coefficient, carbon source concentration, TCE concentration, and transformation capacity. However, it is relatively nonsensitive to changes in the maximum rate of TCE transformation and the half-velocity constant. This model could be an effective tool for predicting the treatability of a biostimulation approach to an aquifer contaminated with TCE.

Key words: biostimulation, trichloroethylene, soil column test, transformation model, cometabolic degradation

1. はじめに

トリクロロエチレン(TCE)等の塩素系溶剤による土壌・地下水汚染が各地で発見され早急な対策が求められている。その一つとして自然界に生息するTCE分解微生物を利用した原位置バイオスティミュレーションの適用が期待されている。しかしその分解効果や安定性はサイトに生息する微生物や地質，汚染状況およびその環境によって異なる。このため，事前に現地汚染土壌を用いた土壌カラム試験を行って分解率や処理性能の安定性を調べる必要がある。汚染土壌の修復に多くの経験を有する米国EPAでは土壌カラム試験で20%以上の除去性能が安定して得られた場合，バイオレメディエーションの適用効果があり，汚染サイトでの実証試験実施が可能であるとガイドライン[1]で示している。筆者らも千葉県久留里市場で実施したバイオスティミュレーションによる土壌汚染等修復技術開発プロジェクト[2]において実証試験に先立ち土壌カラム試験を行った。その結果，メタン添加時に20%近くのTCE除去率が安定して得られた[3]。またその後の実証試験でも土壌カラム試験と同等の処理効果が得られた[4]。しかし，土壌カラム試験では炭素源の種類やその添加濃度によりTCE分解効果が大きく異なることも示された[4]。このため微生物の分解特性や操作条件がTCE除去に大きな影響を及ぼすことが示唆されたが何ゆえこうした差が生じるのかを明瞭に説明することはできなかった。そこでモデル式を用いた解析を行うことで処理効果の違いを理論的に説明でき，しいては合理的な浄化計画や施工ができるのではないかと考えた。

* ㈱荏原製作所環境ｴﾝｼﾞﾆｱﾘﾝｸﾞ事業本部水環境・開発ｾﾝﾀｰ 〒251-8502 藤沢市本藤沢 4-2-1
** オルガノ㈱総合研究所 〒335-0015 埼玉県戸田市川岸 1-4-9
*** 清水建設㈱技術研究所 〒135-8530 東京都江東区越中島 3-4-17
****大阪大学大学院工学研究科 〒565-0871 吹田市山田丘 2-1

バイオレメディエーションの浄化や土壌カラムの解析は既に幾つか提案されているが[5,6]，実際の試験データとの比較の上で論じた例は少ない。筆者らは密閉したバイヤル瓶内でのTCE分解に，代謝物の毒性や競争阻害を含めたMonodの共代謝モデルを適用したところ，試験結果の挙動を整合よく説明できることの知見を得た[7]。そこでこのモデル式を久留里市場で行った土壌カラム試験結果の解析に応用し，その有効性を検討した。本文ではその解析法と試験結果との整合性，及びTCE除去効果に及ぼすパラメータ因子の影響等について検討した結果を報告する。

2. 方法

2.1 土壌カラム試験

土壌カラム試験は，炭素源としてメタンを用いた試験とフェノール，トルエンらの芳香族化合物を用いた試験の2通り実施した。但し，試験の容易性からメタン添加ではバッチカラム試験操作で行なったが，芳香族化合物添加では地下水帯での浄化反応に，より近づけた連続通水カラム試験操作で行なった。

(1)バッチカラム試験

バッチカラム試験は，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。これに窒素，りん酸等の栄養塩類を添加した地下水に酸素，メタンを溶解させ，TCE濃度0.5 mg・l^{-1}に調整した後5ml・min^{-1}で2時間通水，22時間保持(20℃)のバッチ操作を毎日繰り返した。比較対象としてメタン無添加の土壌カラム試験も実施した。

(2)連続通水カラム試験

フェノール，トルエン資化性細菌の利用には連続通水カラム試験を採用した。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 0.5mg・l^{-1}に調整した後，フェノール又はトルエンを10mg・l^{-1}添加して連続通水した(20℃)。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化合物無添加土壌カラム試験も実施した。

2.2 解析モデル

(1)浮遊微生物と付着微生物の関係

飽和帯水層内の微生物は地下水流れと一緒に移動する浮遊微生物と，土壌粒子に付着または捕捉されて移動しない付着微生物があり，いずれも分解反応に寄与する。カラムに充填された土壌単位体積に含まれる全分解微生物濃度をX_T mg・l-soil^{-1}，浮遊微生物をX mg・l^{-1}，付着微生物をXa mg・kg-soil^{-1}とすると，

$$X_T = \theta X + \rho Xa \qquad (1)$$

θ：空隙率(−)　但し，水で100%飽和，

ρ：見かけ密度(kg・l-soil^{-1})

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の関係があるものと仮定すると（$Xa/X=K_d$，ここでK_d(l・kg-soil^{-1})は分配係数）(1)式は下記式で表せる。

$$X_T = (\theta + \rho K_d)X \qquad (2)$$

微生物量が少ない場合には土壌粒子表面の付着微生物への基質拡散律速はあまり考慮する必要がなく，増殖やTCEの分解は浮遊微生物と同等に扱えるものとみなすことができる。そこで付着微生物も液相に分散しているものと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。

$$X_{TL} = \frac{X_T}{\theta} = R_{cell}X, \qquad R_{cell} = 1 + \frac{\rho}{\theta}K_d \qquad (3)$$

Jenkinsらは[8]土壌カラム試験から，砂質土に対するメタン資化性細菌の分配係数は0.23〜0.5l・kg-soil^{-1}であったと報告している。本計算ではK_d値を0.3 l・kg-soil^{-1}に設定した。また汚染サイトの土壌にはメタン資化性細菌が10〜10^5cells・g-soil^{-1}生息していた。この土壌から集積培養したメタン資化性細菌はおおよそ乾燥菌体1mg≒10^9cellsの関係があった。従って10〜10^5cells・g-soil^{-1}は10^{-5}〜10^{-1}mg・kg-soil^{-1}になるが，計算ではXaを10^{-5}または10^{-4}mg・kg-soil^{-1}に設定した。

(2)TCEの分解と分解微生物の増殖

移流・分散のない液相系におけるTCE濃度の変化は微生物による分解と土壌による吸脱着により起こる。ここでは土壌に吸着したTCEは微生物分解を受けないものとした。一方，メタンの土壌吸着は無視できるものとし，炭素源に対する吸脱着はないものとした。吸脱着による液相でのTCEの変化量をR_A，微生物による分解をR_Bとすると液容積当たりでのTCE濃度(C)の変化R_Cは，

$$R_C = R_A + R_B \qquad (4)$$

1)土壌の吸脱着による変化（R_A）

土壌に吸着したTCEの固相濃度をCa mg・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と等しい。従って

$$\theta R_A = -\rho \frac{dCa}{dt} \qquad R_A = -\frac{\rho}{\theta}\frac{dCa}{dt} \qquad (5)$$

a)平衡一次吸着等温式による解析

TCEの吸着平衡に線形一次式が成り立つ（$Ca=K_aC$，K_a(l・kg-soil^{-1})：分配係数）とすると次式が成立する。

$$R_A = -\frac{\rho}{\theta}K_a\frac{dC}{dt} \qquad (6)$$

K_a値は，炭素源を添加しない連続通水土壌カラム試験から後述する遅延係数を求め，その値から計算することができる。試験サイトの遅延係数は1.2〜3の値であった[9]。この値からK_aを求めると(θ=0.3，ρ=1.6kg・l^{-1})，0.04〜0.4 l・kg^{-1}の範囲になる。そこで通常の計算ではK_a値を0.04〜0.4 l・kg^{-1}に設定した。

b)非平衡吸着式による解析

大矢らは[6]吸脱着速度が液相濃度Cとその時の固相濃度Caに対応する平衡液相濃度C^*との差に比例するものと仮定して非平衡吸着式による解析を行った。この場合R_Aは

$$R_A = -k_m(C - C^*) = -k_m\left(C - \frac{Ca}{K_a}\right) \qquad (7)$$

k_m：TCEの移動速度係数(d^{-1})

k_mの文献値[6]として1.44〜1.91 d^{-1}の値が示されていることから解析ではk_m値を1.5 d^{-1}に設定した。

2)微生物による分解と増殖

TCE は共代謝で分解され，炭素源と競争阻害的に摂取されることから炭素源と TCE の分解は競争阻害を含む Monod の修正式を適用した。また，分解微生物は TCE の分解代謝毒性により TCE の分解量に応じて一定の値(TCE 分解容量）で死滅することが知られている[10]。そこで分解微生物の増殖式に TCE 分解によって分解容量の分だけ死滅する項を加えた。メタン，TCE 濃度の微生物反応による変化(R_S, R_B)，および液相換算の全分解微生物濃度の変化(R_{TLG})は

$$Rs = -\frac{k_S S X_{TL}}{S + K_S(1 + C/K_C)} \tag{8}$$

$$R_B = -\frac{k_c C X_{TL}}{C + K_c(1 + S/K_s)} \tag{9}$$

$$R_{TLG} = -YR_S - k_i X_{TL} + \frac{1}{T_C} R_B \tag{10}$$

S：炭素源濃度(mg・l^{-1})，t：反応時間(d)，k_S：炭素源最大消費速度定数(mg・mg^{-1}・d^{-1})，K_S：炭素源飽和定数(mg・l^{-1})，Y：菌体転換率(g・g^{-1})，k_i：自己分解速度定数 (d^{-1})，k_C：TCE 最大分解速度定数(mg・mg^{-1}・d^{-1})，K_C：TCE 飽和定数(mg・l^{-1})，T_C：TCE 分解容量(mg-TCE・mg-菌体$^{-1}$)

(3)バッチカラム試験の解析

平衡及び非平衡吸着の両方について上式を基に，微小時間Δtを設定してオイラー法により1バッチ24時間の反応で近似計算を行なった。次のバッチ操作では液相側の成分は一旦総て排出され，注入濃度に置き換わり，瞬時的に固相と液相で平衡関係になるものとして計算した。なおΔt=0.02d 以下では計算結果にほとんど差がないことからΔtは0.02dに設定した。

(4)連続通水カラム試験の解析

TCE の解析は液相と固相を含めた全体のマスバランスを考え，液相では溶質成分の移動方程式と土壌への吸脱着および微生物による分解反応による変化を，固相では吸脱着による変化のみ起こるものと考え，かつ液相と固相で瞬時的平衡関係が成立するものとして解析した。

土壌カラムの液相を移動する TCE を C(mg・l^{-1})，固相濃度を Ca (mg・kg^{-1})，液相の流れ方向を z(m)とすると，微小区間での TCE の時間変化は，

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho}{\theta}\frac{dCa}{dt} = \frac{\partial}{\partial z}\left(D_C \frac{\partial C}{\partial z}\right) - v\frac{\partial C}{\partial z} + R_C + \frac{\rho}{\theta} R_{Ca} \tag{11}$$

$$R_C = R_A + R_B \qquad R_{Ca} = \frac{dCa}{dt}$$

D_C：分散係数(m^2・d^{-1})，v：土壌間隙中の実流速(m・d^{-1})，上式に(5)，(6)式を代入することで(12)式が求まる。

$$R_{TCE}\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}\left(D_C \frac{\partial C}{\partial z}\right) - v\frac{\partial C}{\partial z} + R_B \tag{12}$$

$$R_{TCE} = 1 + \frac{\rho}{\theta} K_a$$

R_{TCE} は一般に遅延係数と呼ばれている。固相濃度は $Ca=K_aC$ の関係から求めた。また，炭素源については吸着がないものとして(13)式が求まる。

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}\left(D_S \frac{\partial S}{\partial z}\right) - v\frac{\partial S}{\partial z} + R_S \tag{13}$$

D_S：炭素源の分散係数(m^2・d^{-1})

分解微生物についても液相と固相の全体のマスバランスを考え，浮遊微生物は移流・分散による移動と，吸脱着による変化(R_{XA})，および増殖・死滅による変化(R_{XG})が，付着微生物では吸脱着による変化(R_{XaA})と増殖・死滅による変化(R_{XaG})が起きることから

$$\frac{\partial X}{\partial t} + \frac{\rho}{\theta}\frac{dXa}{dt} = \frac{\partial}{\partial z}\left(D_X \frac{\partial X}{\partial z}\right) - v\frac{\partial X}{\partial z} + R_X + \frac{\rho}{\theta} R_{Xa} \tag{14}$$

$$R_X = R_{XA} + R_{XG} \qquad R_{Xa} = R_{XaA} + R_{XaG}$$

ここで，吸脱着による浮遊微生物と付着微生物の変化は同じであるから，　$R_{XA} = -\frac{\rho}{\theta} R_{XaA}$

また，$Xa = K_d X$，$X_{TL} = X + \frac{\rho}{\theta} Xa \quad \{= (1 + \frac{\rho}{\theta} K_d) X\}$

の関係から，$\frac{dXa}{dt} = K_d \frac{dX}{dt}$，$\frac{dX_{TL}}{dt} = \frac{dX}{dt} + \frac{\rho}{\theta}\frac{dXa}{dt}$

即ち，$R_{TLG} = R_{XG} + \frac{\rho}{\theta} R_{XaG}$ の関係が求められ，これらを(14)式に代入すると，

$$(1 + \frac{\rho}{\theta} K_d)\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}\left(D_X \frac{\partial X}{\partial z}\right) - v\frac{\partial X}{\partial z} + R_{TLG}$$

上式を液相換算の全分解微生物濃度 X_{TL} で示すと

$$\frac{\partial X_{TL}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}\left\{D_X \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{X_{TL}}{R_{cell}}\right)\right\} - v\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{X_{TL}}{R_{cell}}\right) + R_{TLG} \tag{15}$$

D_X：浮遊微生物の分散係数(m^2・d^{-1})

計算では最初に X_{TL} の変化量を求め，X_{TL} から(3)式および $Xa = K_d X$ の関係を用いて浮遊微生物，付着微生物濃度を計算した。

炭素源や TCE の分散係数の値は中村等[11]がカラム実験から求めた値を参考に 0.001m^2・d^{-1} とした。浮遊微生物の分散係数は，付着性のないメタン資化性細菌を土壌カラムに添加通水した試験例において，カラム出口の濃度挙動が溶解性塩類とほとんど同じだったことから TCE の分散係数と同じ値を用いた。カラム出口の境界条件は流れ方向に対する濃度勾配がないものとした。また数値計算の発散や振動を抑えるため Courant 数，および Bear 数が下記条件を満足するように[12,13]Δt，Δzを選定した。実際の計算では v=0.3m・d^{-1}，Δt=0.02d，Δz=0.03m で行った。

Courant 数：$\frac{v\Delta t}{\Delta z} < 1$，Bear 数：$\frac{\Delta z}{v + \frac{2Dc}{\Delta z}} > \Delta t$

3．結果

Table 1 Parameters used in the simulation for the batch-operation column test

Parameter	Input data	unit	Parameter	Input data	unit
ρ	1.6	$kg\cdot l^{-1}$	k_m	1.5	d^{-1}
θ	0.3	—	k_S	10	$mg\cdot mg^{-1}\cdot d^{-1}$
Xa_0	0.0001	$mg\cdot kg^{-1}$	K_S	0.2	$mg\cdot l^{-1}$
K_d	0.3	$l\cdot kg^{-1}$	k_C	5	$mg\cdot mg^{-1}\cdot d^{-1}$
S_0	6	$mg\cdot l^{-1}$	K_C	10	$mg\cdot l^{-1}$
C_0	0.5	$mg\cdot l^{-1}$	Y	0.4	$g\cdot g^{-1}$
Ca_0	0	$mg\cdot kg^{-1}$	k_i	k_i	d^{-1}
K_a	0.04	$l\cdot kg^{-1}$	T_C	0.05	$g\cdot g^{-1}$

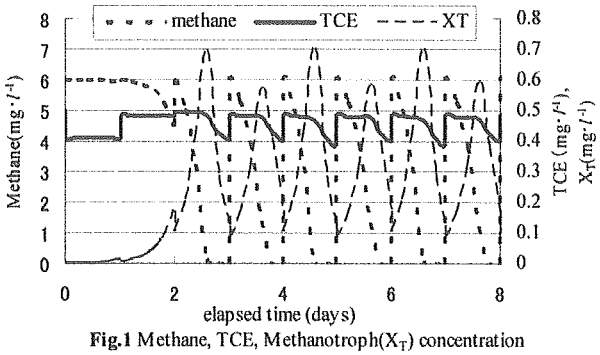

Fig.1 Methane, TCE, Methanotroph(X_T) concentration in the batch-operation column predicted by the equilibrium linear-sorption model (K_a=0.04$l\cdot kg^{-1}$)

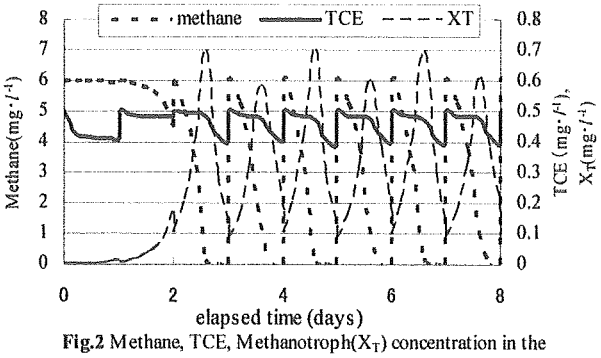

Fig.2 Methane, TCE, Methanotroph(X_T) concentration in the batch-operation column predicted by the nonequilibrium sorption model (k_m=1.5 d^{-1}, K_a=0.04 $l\cdot kg^{-1}$)

3.1 バッチカラム試験時の解析

メタン資化性細菌によるバッチカラム試験を平衡，及び非平衡の吸着モデルで解析した。パラメータ値はバイアル試験時のパラメータ値[7]を参考に **Table 1** に示す値を用いた。非平衡吸着モデルでは K_a 値 0.4$l\cdot$kg-soil^{-1} についても計算した。最初の8回のバッチ運転時におけるメタン，TCE 及び土壌中の全メタン資化性細菌濃度の計算結果を **Fig.1，2** に示す。また，各バッチ操作後の処理水 TCE 濃度，及び吸着，非吸着モデルにおける土壌吸着 TCE 濃度の経過を **Fig.3，4** に示す。メタンの消費，メタン資化性細菌の経時変化は平衡吸着モデル，非平衡吸着モデル共にほぼ同じ挙動を示した(**Fig.1，2**)。しかし最初のバッチ運転の TCE 濃度は，平衡モデルでは瞬時的に土壌に吸着し，濃度が低下したのに対し，非平衡吸着モデルでは徐々に低下した。しかし，2 回目以降のバッチ操作では両者にほとんど差がない。これは K_a 値 0.04$l\cdot$kg-soil^{-1} では 2 日目に Ca がほぼ定常に達していることからも理解できる。一方，K_a 値 0.4$l\cdot$kg-soil^{-1} では処理水 TCE 濃度は一旦急激に低下した後，徐々に増加した。これは Ca が定常に達するのに 10 日ほど要したためである。しかし，定常に達した後は K_a 値の違いによる処理水 TCE 濃度の差は生じていない。従って土壌への TCE 吸着が平衡に達した後は両モデルによる TCE 除去効果に差がなく，また，K_a 値による差もないことが示された。なお **Fig1，2** から，土壌吸着効果を除き TCE の分解はメタンが消費された後で顕著に起こり，同時にメタン資化性細菌が急速に減少した。これは，モデル式での競争阻害や TCE 分解に伴う代謝毒性の効果が反映されたものである。またバッチカラム試験初期の TCE の周期的変動はバッチ開始時の微生物量変動が影響を及ぼした。

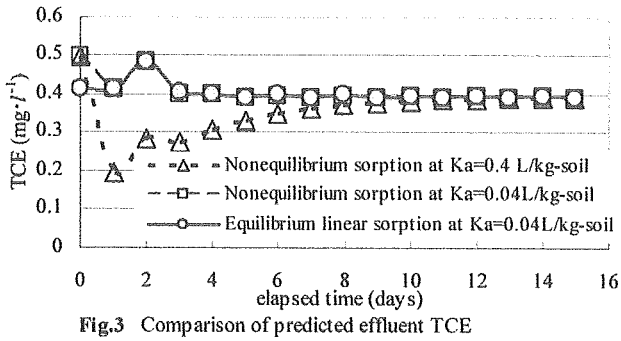

Fig.3 Comparison of predicted effluent TCE concentrations between equilibrium linear sorption and nonequilibrium sorption models.

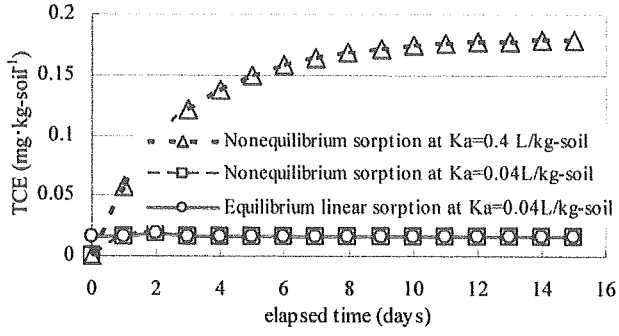

Fig.4 Solid-phase TCE concentration predicted by the nonequilibrium sorption model.

3.2 土壌カラム試験との比較

TCE 濃度 0.5mg$\cdot l^{-1}$ の汚染地下水に対し，メタン添加濃度を 6mg$\cdot l^{-1}$，および 3mg$\cdot l^{-1}$ に設定してバッチカラム試験を行なった時の処理水メタン濃度，メタン資化性細菌数，TCE 除去率の実験結果を **Fig.5-A～C** に示す。図には平衡吸着モデルで計算した結果も併せて示す。このときのパラメータ設定値を **Table 2** に示す。初期 Ca 値は添加 C_0 と平衡に達しているものとして計算した。また，初期付着菌体濃度は試験開始時の浮遊菌体濃度から逆算した値を，TCE 分解パラメータは現地汚染土壌を添加したバイアル試験時の解析から得られた値を参考に[7]，パラメータフィッティングで若干の修正を行った値を用いた。

TCE 除去率はメタン添加濃度 6 mg$\cdot l^{-1}$ の実験結果が平均 16%に対し，計算値は 16.6%，3 mg$\cdot l^{-1}$ の添加では実験値が平均 6%であるのに対し，計算値は 8.3%になり，ほぼ同等の除去効果を示した。また，除去性能が定常に達し

Table 2 Parameters for the batch-operation column simulation employing the equilibrium liner sorption model

Parameter	Input data	unit	Parameter	Input data	unit
ρ	1.6	$kg\cdot l^{-1}$	k_S	8	$mg\cdot mg^{-1}\cdot d^{-1}$
θ	0.3	–	K_S	0.2	$mg\cdot l^{-1}$
Xa_0	0.00001	$mg\cdot kg^{-1}$	k_C	3	$mg\cdot mg^{-1}\cdot d^{-1}$
K_d	0.3	$l\cdot kg^{-1}$-	K_C	20	$mg\cdot l^{-1}$
S_0	6 / 3	$mg\cdot l^{-1}$	Y	0.4	$g\cdot g^{-1}$
C_0	0.5	$mg\cdot l^{-1}$	k_i	0.1	d^{-1}
Ca_0	0.02	$mg\cdot kg^{-1}$	T_C	0.05	$g\cdot g^{-1}$
K_a	0.04	$l\cdot kg^{-1}$	–	–	–

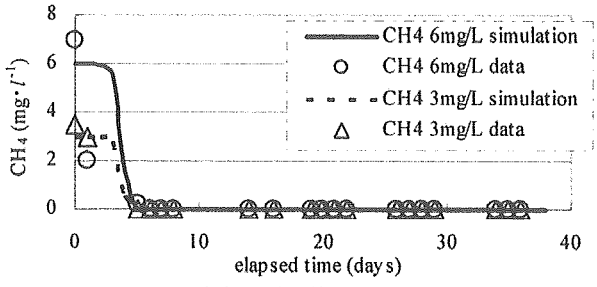

Fig.5-A Temporal change in effluent methane concentrations under different influent methane concentrations in the batch-operation column tests.

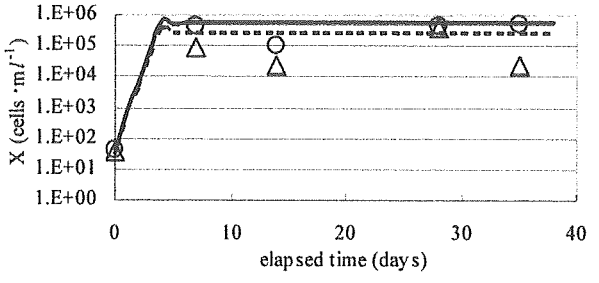

Fig.5-B Temporal change in effluent methanotroph density under different influent methane concentrations in the batch-operation column tests.

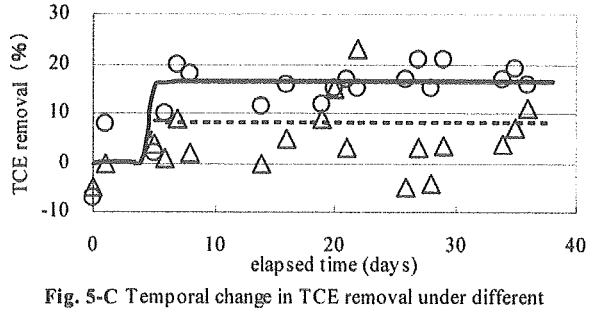

Fig. 5-C Temporal change in TCE removal under different influent methane concentrations in the batch-operation column tests.

た後の浮遊メタン資化性細菌数は，メタン 6 $mg\cdot l^{-1}$ 添加時に実験の平均値が 3.6×10^5cells·ml^{-1} に対し，計算値が 5.6×10^5cells·ml^{-1}，メタン 3mg·l^{-1} 添加時に実験の平均値が 1.3×10^5cells·ml^{-1} に対し，計算値が 2.7×10^5cells·ml^{-1} となった。いずれも計算値が若干高めではあるが，オーダー的には同等の値を得た。またメタン添加開始から定常値に至る経過は実験結果と挙動が似ており，モデル式の計算と試験結果には比較的良い整合性が認められた。

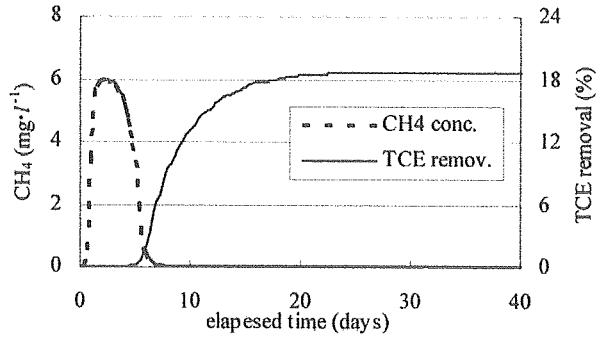

Fig.6 Temporal change in effluent CH_4 concentration and TCE removal predicted by the equilibrium sorption model under continuous flow operation.

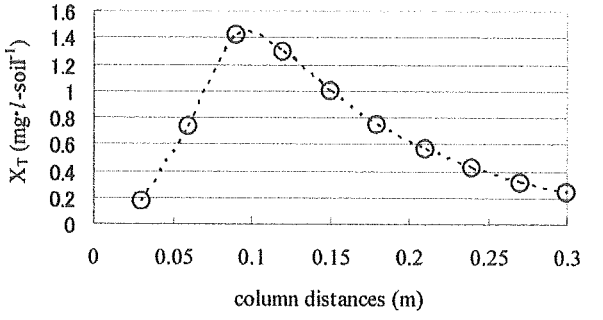

Fig.7 Methanotroph(X_T) density at different distances predicted by the equilibrium sorption model under continuous flow operation at t=30 days.

3.3 連続通水カラム試験の解析

（1）バッチカラム試験との比較

バッチカラム試験と連続通水カラム試験での処理効果に差が生じるのかどうかを確認するため，**Table2** に示した分解パラメータおよび分散係数 Dc $0.001m^2\cdot d^{-1}$ を用いてメタン 6mg·l^{-1} 添加時の連続通水カラム試験のシミュレーションを行った。結果を **Fig.6** に示す(カラム全長を 0.3m で計算)。また処理性能が定常に達している 30 日目における土壌カラム内全分解微生物濃度(X_T) の分布を **Fig.7** に示す。

バッチカラム試験のシミュレーション(**Fig.5-A, C**)に比べ連続通水では TCE 除去率は 18.6%と若干高く，また除去率が定常に達するのに時間を要した。K_d 値が 0.3 $l\cdot kg^{-1}$ のときの全分解微生物濃度(X_T)の分布は，カラム入口から 0.1m の地点で X_T は最大値になり，その先で徐々に低下した。

（2）TCE 除去性能に及ぼすメタン資化性細菌のパラメータによる影響

連続通水カラム試験の TCE 及びメタン除去率に及ぼす各パラメータの影響を調べるため平衡吸着モデルで感度解析を行なった。**Table 1** のパラメータ値を基準に実際に起こり得る範囲内で値を振った。計算は，t=0 の初期条件を S_j^0=0 $mg\cdot l^{-1}$，C_j^0=0.5 $mg\cdot l^{-1}$，Xa_j^0=0.0001 $mg\cdot kg^{-1}$，カラム入口の境界条件を $S_0{}^t$=4 $mg\cdot l^{-1}$，$C_0{}^t$=0.5 $mg\cdot l^{-1}$，$X_0{}^t$=0 $mg\cdot l^{-1}$ として行った。処理性能が安定した 30 日目のメタン及び TCE 除去率をプロットした結果を **Fig.8** に示す。

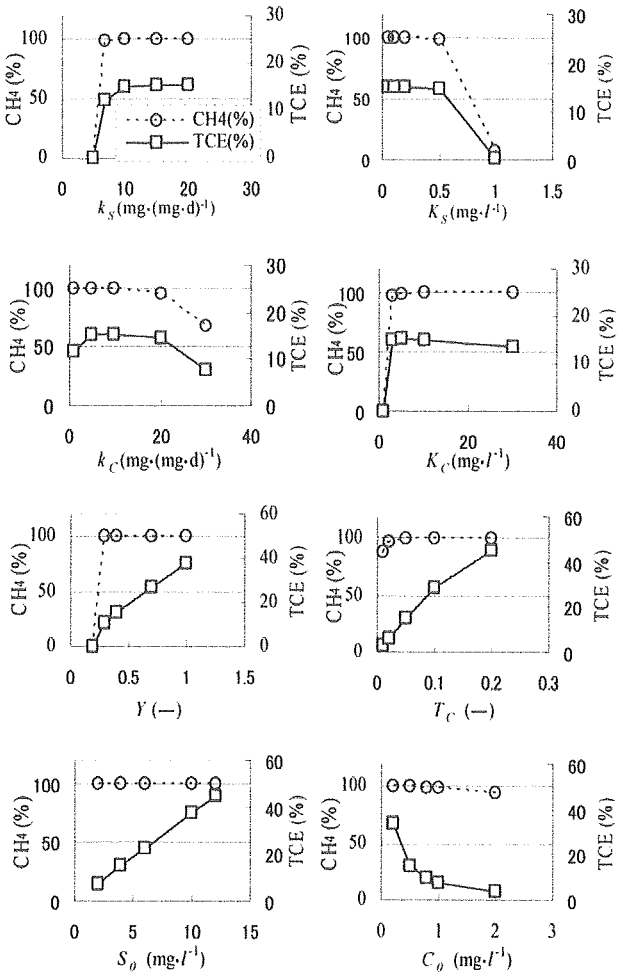

Fig.8 Effects of parameter values to methane (circle) and TCE (square) removal in the continuous flow column model at t=30 days.

TCE の除去率は菌体転換率(Y), TCE 分解容量(T_C), メタン濃度に比例して高くなり，TCE 濃度には反比例的に減少し，これらのパラメータによる影響は大きかった。一方，TCE 最大分解速度定数(k_C)は 20 mg·mg^{-1}·d^{-1} 以下で，また TCE 飽和定数(K_C)は 3 mg·l^{-1} 以上で TCE 除去率の変化は小さく，そのパラメータの影響は小さかった。同様に，メタン最大消費速度定数(k_S)は 7 mg·mg^{-1}·d^{-1} 以上で，またメタン飽和定数(K_S)は 0.5 mg·l^{-1} 以下で TCE 除去率の変化は小さく，そのパラメータの影響は小さかった。また図示しないが分配係数 K_d は 0.2 l·kg^{-1} 以下では分解微生物の流出のためメタン，TCE 共に除去しなくなったがこの値以上では除去性能に影響を与えなかった。

（3）芳香族資化性細菌による TCE 除去性能

Fig.9 にフェノール及びトルエンを炭素源とした時の連続通水カラム試験の TCE 除去経過を示す。運転開始時に一時的に 80%以上の高い除去率が得られたがその後急激に低下した。10 日目以降再び高い除去率が得られ，20 日目以降約 60%の除去率で安定した。40 日目に炭素源添加を中止すると TCE 除去効果は失われた。

S_0 を 10 mg·l^{-1} に設定し，菌体転換率をトルエン資化性細菌の一般的な値である 0.7 にし，他の基本的なパラメータは **Table 1** の値を用いた時の TCE 除去率の計算結果

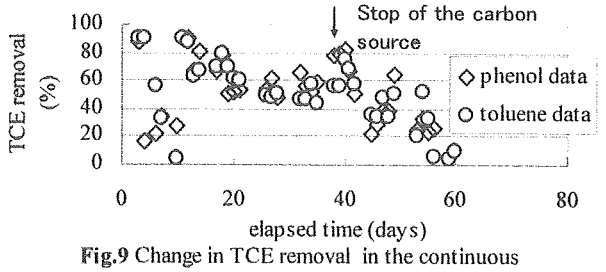

Fig.9 Change in TCE removal in the continuous flow soil column tests amended with aromatic compounds.

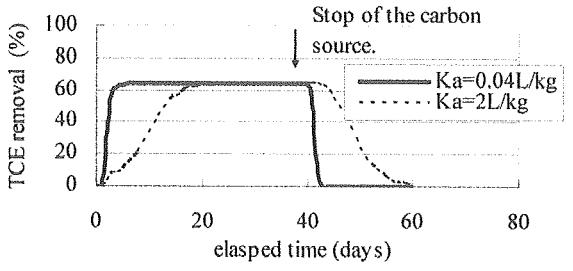

Fig.10 TCE removal profiles predicted by the continuous flow model amended with toluene.

を **Fig.10** に示す(K_d=0.04 l·kg^{-1})。TCE 除去率は 64%の値が得られ，試験結果とほぼ同等の性能が得られた。この値は同一パラメータ値でメタン添加濃度を 10 mg·l^{-1} にした時の TCE 除去率 37%（**Fig.8** 参照）より明らかに高い値であった。従って，メタン添加時の土壌カラム試験に比べ芳香族化合物添加時に高い TCE 除去率が得られたのは，添加炭素源濃度および菌体転換率の違いが影響したと理解することができる。一方，40 日目に炭素源を停止すると計算値の除去率は急速に低下したのに対し，実験結果は計算結果より緩やかに低下しており，明らかに異なる結果となった。

4. 考察とまとめ

土壌カラム試験における TCE の除去性能を，競争阻害項を含む Monod 型反応式を適用して検討を行なった。その結果，モデルによるメタン消費，TCE 分解性能の解析結果は，メタン資化性細菌によるバッチカラム試験，芳香族資化性細菌による連続通水カラム試験共にその除去特性や挙動を合理的に説明することができた。また，土壌による TCE の吸着は非平衡吸着モデルの方が初期の TCE 減少効果をより実際に近い形で反映できるようである。しかし土壌吸着量が平衡に達した場合には線形一次の平衡吸着等温式を用いても TCE 除去効果は同じであり，簡易的な解析による処理性能評価には平衡吸着等温式のモデルでも問題ないと考える。

一方，**Fig.10** に示すように炭素源添加中止後の TCE 除去率低下の挙動は計算値とは明らかに異なる様子を示した。土壌の TCE 分配係数(K_d)は土壌の性状によって大きく異なる。特に有機物含有量が高いと TCE 吸着量が増えるため分配係数も大きくなる可能性が高い。炭素源添加によりカラム内には生菌，死菌含め有機物が蓄積されてくるため TCE 分配係数を一定とする仮定は成り立たない可能性が高い。そこで TCE 分配係数を K_d=2 l·kg^{-1} と著しく大きくした場合の TCE 除去率の経過を計算した結果も

併せて **Fig.10** に示した。バッチカラム試験の解析と同様に K_a 値が高くなると定常に達するのに時間はかかるが，定常後のTCE除去率は K_a 値に関係なく一定の値を示した。一方，40日目に炭素源停止をした場合，K_a=2 $l \cdot kg^{-1}$ のケースではTCE除去率の低下は緩やかに推移した。連続通水カラム試験において芳香族化合物添加中止によりTCE除去率が緩やかに低下した原因の一つとして K_a 値が変化した可能性も考えることができる。

パラメータ値の感度解析によるTCEの除去性能は，分解微生物におけるTCE分解パラメータ（k_C，K_C）よりも菌体転換率，TCE分解容量及び添加基質濃度が大きな影響を及ぼした。TCEの分解量は分解する微生物量が多いほど高くなるため，生存や増殖に影響の大きいこれらのパラメータ値が除去性能に大きな影響を及ぼしたことは当然と考えられる。また土壌カラム試験ではメタン資化性細菌に比べ芳香族資化性細菌によるTCE除去率の方が高い値を示した。これは炭素源添加濃度や菌体収率の違いが除去率に差をもたらしたものと考えることができる。このことは炭素源添加濃度を高めることで浄化効果を高めることができることを示唆している。しかし，実際には酸素濃度律速や土壌間隙の閉塞なども起きることからこれらの影響も考慮する必要がある。

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モデル解析では，連続通水カラム試験の方がTCE除去率は若干高い値を示したが大きな差ではなかった。しかしバッチカラム試験の解析ではパラメータ値によって処理性能が周期的に変動するケースもあり，安定性に欠けていた。周期的変動が起きる要因としてバッチ操作時の生存分解微生物濃度の変動が考えられる。即ち，最初に分解微生物量が多いとメタンは速やかに分解され，その後の競争阻害のない状態でのTCE分解時間が長くなり，TCE除去率は高まるが分解菌の死滅量も増えて生菌数は減少する。次のバッチ反応では初期分解微生物が少ないためメタン分解に時間を要し，結果，競争阻害のない状態でのTCE分解時間が短くなるためTCE除去率の低下し，分解微生物の生存量も前のバッチ操作より増えることになる。従って維持管理に難点はあるが処理性能評価には連続通水カラム試験の方が良いと考える。

謝　辞

本研究は通産省（現 経済産業省）の委託で，NEDOからRITEが再委託されて行なった「汚染土壌等修復技術開発」プロジェクトの成果についてモデル解析を行なったものである。資料，データの利用に多大のご理解，協力を頂いた関係各位に末尾ながら心から謝意を申し上げる。

（原稿受付　2003年7月15日）
（原稿受理　2004年9月28日）

使用記号

ρ：土壌見かけ密度(g・ml^{-1})，θ：空隙率（−），
S：液相炭素源濃度 (mg・l^{-1})，C：液相TCE濃度 (mg・l^{-1})，
Ca：固相TCE濃度 (mg・kg^{-1})，
K_a：TCEの分配係数 (l・kg^{-1}-soil)，
k_m：TCEの移動速度係数(d^{-1})
R_{TCE}：TCEの遅延係数（−），R_{cell}：浮遊微生物の遅延係数（−），
D_C：分散係数(m^2・d^{-1})，v：土壌間隙中の実流速(m・d^{-1})
X_T：全分解微生物濃度 (mg・l^{-1}−soil)，
X：浮遊微生物濃度 (mg・l^{-1})，
Xa：付着微生物濃度 (mg・kg^{1}−soil)，
X_{TL}：付着菌含めた液相換算全分解微生物濃度 (mg・l^{-1}−soil)
K_d：分解微生物の分配係数(l・kg^{-1}-soil)
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})

参考文献

1) USEPA (1991) GUIDE FOR CONDUCTING TREATABILITY STUDIES UNDER CERCLA: AEROBIC BIODEGREDATION REMEDY SCREENING, EPA/540/2-91/013A, July.
2) Eguchi M., Kitagawa M, SuzukiY., Nakamura M., Kawai T., Okamura K., Sasaki S., and Miyake Y.(2001) A Field Evaluation of In Situ Biodegradation of Trichloroethylene through Methane Injection, *Wat. Res.* **35**, (9), 2145-2152.
3) 江口正浩，明賀春樹，佐々木正一，三宅酉作(2000) メタンを用いたバイオレメディエーションによるトリクロロエチレン分解に各種供給物質が及ぼす影響，水環境学会誌，**23**，(7)，421-426.
4) 北川政美，長谷川武，江口正浩，河合達司，中村寛治，岡村和男(2001) メタン資化性細菌を利用したトリクロロエチレン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，250-255.
5) Semprini, L., and McCarty, P. L.,(1991) Comparison Between Model Simulations and Field Results for In-Situ Biorestration of Chlorinated Aliphatics: Part 1. Biostimulation of methanotrophic Bacteria, *Ground Water*, **29**, (3), 365-374.
6) 大矢俊次，ｱﾙﾊﾞｰﾄ ﾊﾞﾛｯｷ，古市 徹 (1997) 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，**39**，(1)，17-31.
7) 北川政美，長谷川武，江口正浩，渋谷勝利，藤田正憲(2004) 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，投稿中.
8) Jenkins, M.B., Chen, J.H., Kadner, D.J., and Lion, L.W. (1994) Methanotrophic Bacteria and Facilitated Transport of Pollutants in Aquifer Material, *Appl. Environ. Microbiol.* **60**, (10), 3491-3498.
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9年3月，175-180.
10) Alvarez-Cohen, L., and McCarty, P.L.、(1991) A Cometabolic Biotransformation Model for Halogenated Aliphatic Compounds Exhibiting Product Toxicity, *Environ. Sci. Technol.*, **25**, (8), 1381-1387.
11) 中村充利，川端淳一，河合達司(1997) 地下水浄化システムの設計における物質移行特性値の設定方法の検討，地下水・土壌汚染とその防止策に関する研究集会，第5回講演集，167-172.
12) 大西和栄監修 (1986) パソコンによる流れ解析，朝倉書店，p85
13) Bear, J.(1979) Hydraulics of Groundwater, McGraw-Hill, New York.