〈論 文〉

テトラクロロエチレンの分解除去を目的とした 嫌気性汙床のスタートアップと処理特性

小 松 俊 哉* 島 崎 晴 一**
桃 井 清 至* 原 田 秀 樹*

Start-up and Treatment Characteristics of an Anaerobic Filter for the Degradation of Tetrachloroethylene

Toshiya KOMATSU*, Seiichi SHIMAZAKI**,
Kiyoshi MOMONOI* and Hideki HARADA*

* Department of Civil and Environmental Engineering, Nagaoka University of Technology, 1603-1, Kamitomi-okamachi, Nagaoka, Niigata 940-21 Japan

** Kandenko Ltd., 4-8-33, Shibaura, Minato-ku, Tokyo 108 Japan

Abstract

Tetrachloroethylene (PCE), a prevalent groundwater contaminant, can be completely dechlorinated to ethylene (ETY) and ethane (ETA) under anaerobic conditions in the presence of a suitable electron donor. ETY and ETA are harmless and environmentally acceptable products.

This study was conducted to examine the feasibility of using an anaerobic filter for the treatment of PCE in bioremediation process. A laboratory-scale continuously-fed upflow anaerobic filter was operated at hydraulic retention times (HRTs) of 4.0–1.0 days in a 25°C constant room. Influent PCE concentration was $2.8\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ and ethanol ($100\text{mg COD}\cdot\text{l}^{-1}$) was dosed as an electron donor. Anaerobic PCE-dechlorinating enrichment culture was used as inoculum. Immediately after the start-up, the system showed an excellent capability in dechlorinating PCE to trichloroethylene (TCE), dichloroethylene, vinyl chloride, ETY and ETA. PCE and TCE were never detected (less than $0.005\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) in the effluent and the conversion efficiency of PCE to ETY and ETA was above 97% at HRTs of 2.0–1.0 days. Moreover, effluent COD concentration was low ($20\text{--}25\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$). Results of this study suggest that the anaerobic filter system is a feasible bioremediation process for the treatment of chlorinated ethylenes.

Key words: groundwater contamination, chlorinated ethylenes, anaerobic filter, start-up, bioremediation

1. はじめに

溶剤として多量に使用され、全国規模で地下水汚染を引き起こしたテトラクロロエチレン(PCE)、トリクロロエチレン(TCE)は、嫌気条件下において適当なエレクトロンドナーが存在すれば、ジクロロエチレン

(DCE)、塩化ビニル(VC)を経て、無害なエチレン・エタンへ微生物分解が可能である^{1)–6)}。この転換はしばしば *cis*-1,2-DCE (*cis*-DCE) で停止するが^{7)–10)}、筆者らは、難分解性の *cis*-DCE をかなり速くエチレンに転換する嫌気性菌の集積培養に成功し、塩化エチレン類で汚染された地下水の嫌気プロセスでのバイオレ

* 長岡技術科学大学建設系 〒940-21 長岡市上富岡町1603-1

** (株)関電工 〒108 港区芝浦4-8-33

メデイエーション（微生物を用いた環境修復技術）の適用可能性を示した^{11),12)}。

汚染地下水のバイオレメディエーションの形態としては、大きく“汲み上げ（pump and treat, P & T）処理”と“原位置（in-situ）処理”の2形態に分けられる¹³⁾。このうち P & T プロセスは、汚染地下水を汲み上げて、地上に設置したバイオリアクターで浄化するものである。嫌気プロセスで効率的に P & T 処理を行うには、嫌気性汙床、嫌気性流動床、UASB 式リアクターなどの高効率型嫌気性バイオリアクターを設置する必要がある。これらはいずれもリアクター内に分解菌を高密度に保持させる方式であり、短い水理学的滞留時間（HRT）で運転が可能である。

本研究では、塩化エチレン類で汚染された地下水に対する P & T プロセスでのバイオレメディエーションを想定し、連続運転の嫌気性汙床による PCE の処理特性を検討する。嫌気性汙床法は1960年代後半に Young らによって基礎技術が確立された処理方式であり¹⁴⁾、リアクター内に汙材を充填し、汙材に付着あるいは汙材間に捕捉させることで菌体を高濃度に保持させるものである。嫌気性汙床を用いるのは、それが、①低濃度有機性廃水の処理に適している¹⁵⁾、②浮遊物質の少ない廃水の処理に適している¹⁴⁾、などの特徴を持つからである。また、連続実験開始の前に、種々の有機物を添加して PCE 分解菌の半連続培養を行い、連続実験で添加する有機物（エレクトロドナー）を選定する。連続実験では、高速処理の可能性を見るため PCE の転換効率に及ぼす HRT の影響を中心に検討する。さらに、高効率型嫌気性バイオリアクターの運転ではスタートアップがポイントになることが多いためスタートアップ方法についても注目する。

2. 実験方法

2.1 PCE 分解菌の半連続培養

容量705ml のバイアルを半連続培養装置として用い、培養量は500ml とした。Table 1 に基質組成を示す。植種源として、*cis*-DCE をエチレンに転換する嫌気性集積培養菌¹¹⁾を用いた。計5種類の培養系を設定し、各系に異なる主要基質（酢酸、プロピオン酸、エタノール、乳酸、シュクロース）をエレクトロドナーとして添加した。主要基質と PCE 以外の基質組成は、微量栄養源として低濃度の酵母エキスを今回添加したことを除いては、*cis*-DCE 分解菌の半連続培養¹¹⁾での基質組成と全く同一である。実験手順も全く同様であり、培養量の20%の fill & draw を概ね6～8日に1回行っていく、PCE 分解菌の集積を図った。

Table 1 Medium constitutions of PCE-degrading semicontinuous reactors (mg·l⁻¹)

primary substrate	100 (as COD)
PCE	10
yeast extract	5
NaHCO ₃	200
K ₂ HPO ₄	280
(NH ₄) ₂ HPO ₄	29
KCl	30
NH ₄ Cl	35
FeCl ₃ ·6H ₂ O	33
MgCl ₂ ·6H ₂ O	17
MgSO ₄ ·7H ₂ O	11
CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.8
CaCl ₂ ·6H ₂ O	6

2.2 嫌気性汙床による PCE の連続処理

2.2.1 実験装置

Fig. 1 に実験装置の概要を示す。リアクターは直径約8.5cm、高さ約45cm、液相部容積約2.4l の円筒状のガラス製容器であり、25℃の恒温室に設置した。揮発や吸着による PCE および PCE 転換物質のロスを最小限に抑え、PCE 転換の物質収支ができるだけ正確にとれるよう、以下のように工夫した。基質は PCE の揮発ロスをできるだけ防ぐため4℃でガラスタンクに

Fig. 1 Schematic of an anaerobic filter

保存し、タンクにはバイトン製の栓およびフッ素樹脂製ガスバッグを設けた。チューブは有機塩素化合物に対して安定なバイトンまたはテフロン材質のものを用い、基質を連続的に上向流で流入させた。

流入水と流出水のサンプルポートおよびリアクターの異なる高さに3カ所設けたサンプルポートは、サンプルをシリンジで採取するため、テフロンコートブチルゴム栓とアルミシールで固定できるように加工した。生成ガスはフッ素樹脂製ガスバッグで捕集し、シリンジで発生量を測定した。

リアクター内に充填した汙材は7~20mmの径に破碎した多孔質セラミックスで、リアクターの80%の高さまで充填した。汙材充填後のリアクター液相部容積は約1.8lであった。なお、予め各種汙材に対するPCEの吸着実験を行った結果、プラスチック製汙材やリングレース¹⁶⁾に対しては、PCEの吸着が顕著に起きたためそれらは使用しなかった。多孔質セラミックスを選定したのは、PCEの吸着が起きなかったこと、比表面積が大きく優れた菌体保持能力を示したと報告されていること^{17),18)}、PCEの吸着がない汙材の中では強度が高かったことなどによる。

2.2.2 運転方法

連続実験の基質組成をTable 2に示す。これらは水道水に溶解させた。基質は通常2日に1回作り替えたが、その間に流入水サンプリング口で、CODの減少はほとんど見られなかったが、PCEは基質タンク内での揮発ロスによって20%程度減少した。

Table 2 Constitutions of substrates for an anaerobic filter (mg・l⁻¹)

C ₂ H ₅ OH	100 (as COD)
PCE	3
yeast extract	5
NaHCO ₃	100
K ₂ HPO ₄	50
NaH ₂ PO ₄ ・2H ₂ O	80
NH ₄ Cl	38
CaCl ₂ ・6H ₂ O	6
MgCl ₂ ・6H ₂ O	17
mineral solution [#]	1(mL)

[#] FeCl ₂ ・4H ₂ O	2000	AlCl ₃ ・6H ₂ O	10
MnCl ₂ ・4H ₂ O	100	H ₃ BO ₃	6
CoCl ₂ ・6H ₂ O	190	Na ₂ MoO ₄ ・2H ₂ O	42.3
ZnCl ₂	70	NiCl ₂ ・6H ₂ O	24
CuCl ₂ ・2H ₂ O	2.5	HCl	1(mL)

スタートアップの方法については3.2.1に記載する。

連続運転では最初HRT 4日で運転を開始し、その後HRTを順次3日、2日、1.5日、1日に短縮させた。HRT 4日での運転以外は、そのHRTの少なくとも9倍以上の期間運転し、運転状況の安定性を確認した。なお、本研究ではHRTの算出は汙材充填後の液相部容積に基づいた。

2.3 分析方法と物質収支のとり方

半連続培養での主な分析項目は塩化エチレン類、エチレン・エタンである。これらの分析方法は前報¹¹⁾と概ね同じである。一方、連続実験ではそれらに加えて、ガスの発生量および組成、COD、エタノールも分析した。エタノールの分析にはFIDガスクロマトグラフを用いた(充填剤:TSG-1 15%, 定量限界2.5mgCOD・l⁻¹)。連続実験の場合、PCEおよびPCE転換物質がすべて揮発性なので、転換収支をとるには流出水濃度だけでなく気相部濃度も測定する必要がある。

液相部濃度の測定は以下に行った(ヘッドスペースガスクロマトグラフ法)。塩化エチレン類の場合、予め密封され大気圧に保つための注射針が刺された実容量約13mlのバイアルに、サンプルポートから採取したサンプル10mlをシリンジで素早く注入し、同時に圧力調整用の注射針を抜いた。この操作の際、若干揮発ロスが生じるが、低濃度域も定量できることからこの方法をとった。なお、揮発ロスは、ヘンリー定数値が高い¹⁹⁾PCE、VCでも10%未満、それ以外の化合物では5%未満に過ぎないことを確認した。その後、バイアルを25℃に保ち、気液平衡後に(0.5~1時間後)その気相部濃度を測定した。一方、エチレン・エタン、流入水PCEは、9mlの蒸留水を入れてから密封した同容量のバイアルに、サンプル1mlをシリンジで注入し、同様に気液平衡後にバイアルの気相部濃度を測定した。

気相部の塩化エチレン類、エチレン・エタンの分析では、気相部の一定量を直接ガスクロマトグラフで測定した。

PCEおよびPCE転換物質の濃度はPCE基準で表した。また、気相部に関しては、ガスの発生量と気相部での各化合物の濃度をもとに、流入水量基準に換算した。液相部での検出限界値は、PCE:0.005mg・l⁻¹、TCE:0.005mg・l⁻¹ as PCE、cis-DCE:0.005mg・l⁻¹ as PCE、VC:0.002mg・l⁻¹ as PCEであった。

PCE以外の有機物(エタノール、酵母エキス)の物質収支にはCODを用いた。メタンに関しては、発生ガス中のメタンと流出水中に溶存したメタンの両方を測定し、溶存メタンの分析方法は液相部のエチレン・エタンの分析方法に準じた。

3. 結果および考察

3.1 半連続培養

前報での *cis*-DCE 分解集積培養菌の PCE に対する分解能を調べたバッチ実験の結果¹²⁾と同様に、培養開始直後はすべての系で PCE の分解は全く起きなかった。しかし、酢酸添加系以外の 4 系において、15日から20日のラグの後に分解反応が開始し、PCE は35日目までに概ねエチレンに転換した。fill & draw はこの時点で開始したが、それ以降 PCE はかなり速くエチレン・エタンに転換するようになり、PCE 分解菌の集積培養系が得られた。集積培養系では、各バッチ期間(6~8日)の終了時において、PCE 転換物質としてエチレン・エタンの比率が90%以上を占め、塩化エチレン類は VC のみが時々若干(10%未満)残存したに過ぎなかった。

一方、酢酸添加系は35日目に fill & draw を行わず、有機物(酢酸、微量の酵母エキス)のみを再添加してみたが、それ以降も PCE の転換はほとんど起きなかった。このことから、PCE の還元脱塩素反応の直接のエレクトロドナーは、*cis*-DCE のエレクトロドナー^{11),12)}と同様に水素と推定される。

4 集積培養系の中でも、エタノール添加系と乳酸添加系での転換が特に良好であった。Fig. 2 には、エタノール添加系での PCE 転換の代表例(10回以上 fill & draw を行った後のデータ)を示す。PCE は2日間で完全に分解され、分解中間体の DCE(*cis*-DCE のみが検出された)、VC も4日間でほぼ完全に分解され、それに伴いエチレン(ETY)が生成した。さらに若干ではあるがエタン(ETA)も生成した。図示はしないが、乳酸添加系も同程度の PCE 転換活性を示した。

Fig. 2 PCE transformation by an ethanol-fed enrichment culture

以上の結果から、エタノールと乳酸が連続実験で添加するエレクトロドナーの候補となったが、次の理由からエタノールを添加することにした。それは、これまでの実験結果から、PCE の転換の進行には、添加有機物の分解過程での水素の生成が不可欠と考えられることである。この点で、乳酸の分解では、水素生成性酢酸生成菌(acetogenic 菌)以外での分解経路も報告されており、水素が生成しない場合がある²⁰⁾のに対して、エタノールは acetogenic 菌による分解以外は分解経路が報告されておらず^{21),22)}、分解に伴い水素が生成するのが確実であるからである。

3.2 嫌気性汙床による連続処理

3.2.1 リアクターのスタートアップ

最初、エタノール添加系の集積培養菌500ml をリアクターに植種し、無機塩類溶液で満たした後に HRT 3 日で直ちに運転を開始した。しかし、菌体の流出が激しく、また PCE の転換もほとんど進行せず、この方法でのスタートアップは失敗した。

そのため、次は菌体の汙材への付着期間を設けることにした。また、Young らは植種の方法として、なるべく底部に高濃度で植種させた方が良いとしている¹⁴⁾。そこで、最初に汙材を少量充填してから、エタノール培養菌500ml を入れた後に残りの汙材を充填した。液相部を無機塩類溶液で満たした後、基質組成と同濃度となるようにエタノールと PCE を添加し、この状態で7日間バッチ培養し、汙材への付着を促した。その間にエチレンの生成も確認された。このバッチ期間の後に、乳酸培養菌500ml とエタノール、PCE を再度添加し、同様に7日間バッチ状態にしてエチレンの生成を確認した。植種源の VSS 量の合計は55mg であった。この二度のバッチ期間の後に HRT 4 日で連続運転を開始したところ、菌体の流出は起きず、また次節に示すように、PCE のエチレンへの転換が運転開始直後から進行した。

de Bruin らは⁹⁾、嫌気性汙床型リアクターにより、乳酸をエレクトロドナーとして用いて PCE をほぼ完全にエチレン・エタンに転換することができた。しかし、その転換は、ライン川の底泥および砂糖大根加工廃水を処理する UASB リアクターのグラニュール汚泥の両方を植種源として用いた場合に限られ、片方のみでは、PCE の転換は *cis*-DCE でほぼ停止したことを報告している。従って、リアクター性能に対して植種源が極めて重要となるが、本研究の結果は、植種源としてエチレンに転換する集積培養菌を用いれば、単独かつ少量の植種でスタートアップが成功することを示している。

3.2.2 PCE の転換効率に及ぼす水理学的滞留時間の影響

Fig. 3 に液相部における PCE の転換の経日変化を示す。濃度軸は対数表示で表しており、検出限界未満の場合は検出限界値を示した。半連続培養と同様に、PCE は TCE, DCE (*cis*-DCE のみが検出された), VC を経てエチレン (ETY)・エタン (ETA) に転換した。

連続運転開始直後から PCE の転換は良好に進んだ。主な最終転換物質は初期はエチレンであったが、22日目以降はエタンまで転換するようになった。36日目に HRT を3日から2日に短縮したが、*cis*-DCE, VC, エチレンの蓄積量が減少し、エタンへの転換比率がさらに高くなった。46日目に PCE が僅かに検出されたが、これ以降処理水中に PCE, TCE は全く検出されなかった。

58日目にエチレン・エタンへの転換比率が大幅に下がったが、これは、その前日にリアクター流入口のチューブが外れる事故が起こり、培養液約500ml が流出したためである。しかし、その後速やかにエタンへの転換能が回復したことがわかる。

HRT1.5日での運転時には(67~83日目)、塩化エチレン類およびエチレンの残存はほとんどなく、最も安定してエタンに転換したことがわかる。HRT 1 日では(83日目以降)、*cis*-DCE, VC が若干残存することが多くなったが、塩化エチレン類のすべてが検出限界未満になった場合もあった。このように HRT の短縮とともに転換程度がむしろ高まったのは、リアクターの保持菌体量が増加したためと考えられる。

以上は液相部の濃度推移だが、PCE の転換を化学量論的に示すには、気相部における転換比率も考慮する必要がある。Table 3 に各 HRT における PCE の転換バランスを、液相部と気相部に分けて示す。表示した値は各 HRT における全測定値の平均である。ただし、検出限界未満の場合は検出限界値を用いて平均値を計算したが、その HRT で検出された回数が1回のみの場合は不検出と表示した。気相部における転換物質もエチレン (ETY)・エタン (ETA) が大部分を占め、塩化エチレン類は VC 以外は検出されなかったことがわかる。さらに、HRT が2日と1.5日の場合には、VC も全く検出されなかった。

Table 3 Mass balance of PCE transformation

HRT (days)		3.0	2.0	1.5	1.0
influent (mg/L)	PCE	2.77	2.92	2.78	2.65
	PCE	0.006	ND*	ND	ND
	TCE	0.008	ND	ND	ND
	DCE	0.026	0.019	ND	0.021
	VC	0.094	0.028	0.004	0.034
	ETY	0.678	0.139	0.003	0.045
effluent (mg/L as PCE)	ETA	0.734	1.485	1.481	1.375
	PCE	ND	ND	ND	ND
	TCE	ND	ND	ND	ND
	DCE	ND	ND	ND	ND
	VC	0.003	ND	ND	0.005
	ETY	0.127	0.022	0.028	0.016
total (effluent + gas-phase)		2.121	2.377	2.196	2.187
Recovery (%)		76.6	81.4	79.0	82.5

ND; not detected

Fig. 3 Time course of influent PCE and effluent PCE and its transformation products

各 HRT での PCE 転換の回収率はすべて80%前後となる。この原因として、流入 PCE 濃度が2日で80%程度に減少したことを2.2.2で述べたが、基質作成直後の PCE 濃度が高い時点で測定した値を流入濃度とした影響が大きいと考えられる。この PCE 転換の回収量のうち、エチレン・エタンの占める比率は、HRT 3日:94%, HRT 2日:98%, HRT1.5日:99%, HRT 1日:97%となり、PCE は全運転期間を通してほぼ完全にエチレン・エタンへ転換したことがわかる。なお pH は、全運転期間を通して、流入が約7.2, 流出が約7.0に保たれていた。

高効率型嫌気性バイオリアクターを用いた研究で、PCE が本研究のようにほぼ完全にエチレン・エタンに転換したのは、de Bruin らの報告⁴⁾があるだけにすぎない。ただし、3.2.1で述べたように、それが達成されたのは2種類の植種源を同時に用いた場合に限られる。その他の研究では、PCE の主な転換物質は *cis*-DCE^{4),23)}または VC^{5),6),24)}となっている。こうした転換程度の差異は、嫌気性微生物の活性が一般に温度条件に大きく左右されることから、温度が支配因子となったために起きた可能性があるが、実際にはこれらの研究での温度の影響は不明確である(温度条件は de Bruin らの報告では10~20°C, 他は例えば30°C²³⁾, 15°C⁵⁾, 35°C⁶⁾)。それよりもむしろ、植種源、エレクトロドナーの違い(種類および添加量)が大きな因子であったことが示唆され、それらの条件が適切ならば、塩化エチレン類はかなり短い HRT においてもエチレン・エタンに転換すると予想される。

3.2.3 COD 除去およびメタン生成状況

Fig. 4 に全運転期間における流入水 COD, 流出水 COD(共に全 COD)の経日変化を、Table 4 に各 HRT 毎の平均値を示す。約120mg・l⁻¹の流入水 COD に対して、流出水 COD は HRT が3日, 2日では30~40mg・

Fig. 4 Time course of influent COD and effluent COD

l⁻¹であったが、HRT が1.5日, 1日では20~25mg・l⁻¹となり、HRT を短縮するにつれて除去率が次第に高くなった。また、時々流出水の溶解性 COD(遠心分離の上澄み部分)も測定したが、流出水の全 COD とほぼ等しかった。さらに、SS の顕著な流出が常に起きなかったことを流出水タンクで確認した。従って、リアクターからの菌体の流出がほとんど起きず、保持菌体量が増加したため、除去率が次第に高くなったと考えられる。なお、HRT 1日での運転時にエタノールの分析を行ったが、流出水中のエタノール濃度は常に検出限界未満であった。

Fig. 5 に各 HRT 毎の COD 転換バランスを示す。生成メタンは、低濃度有機性廃水処理での生成状況²⁵⁾と同様に、発生ガス中の割合が低く、溶存メタンの割合が高いことがわかる。また、図には示していないが、PCE の転換で消費された COD 比率は1%程度である。ここで、すべての場合に回収率が50%程度にすぎないことがわかる。この原因であるが、流入 COD 濃度が低かったことで、菌体に転換した COD 比率や無機物の還元によって消費された COD 比率が相対的に高くなったためと考えられる。

3.2.4 リアクター内の基質濃度プロフィール

HRT 1日で運転していた88日目での、リアクター高さ方向における PCE 転換のプロフィールを Fig. 6 に、COD 転換のプロフィールを Fig. 7 に示す。高さ0の値は流入水中の濃度を表す。

Table 4 Averages of influent COD and effluent COD

HRT (days)	3.0	2.0	1.5	1.0
influent COD (mg/L)	122	128	118	116
effluent COD (mg/L)	36	33	27	20

Fig. 5 COD mass balance

Fig. 6 Concentration profiles of PCE and its transformation products after 88 days of operation

Fig. 7 Concentration profiles of total COD, dissolved COD and ethanol after 88 days of operation

Fig. 6 から、リアクター下部（汙床底面から50mm上のサンプルポート）において、PCE は $0.74 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ まで分解されており、分解中間体の濃度も低く、エタン(ETA)の濃度が既に最も高いことがわかる。リアクター中部・上部においては、各化合物の濃度はほとんど等しい。従って、転換の大部分はリアクター下部で行われていたと考えられる。

一方 Fig. 7 から、リアクター下部において溶解性COD およびエタノール濃度がかなり低くなっており、CODの除去も大部分がリアクター下部で行われていたと考えられる。さらに、リアクター中部・上部では、全CODと溶解性CODの濃度がほぼ等しいことから、菌体は概ねリアクター下部に保持されていたと考えられる。

以上述べたリアクター内の基質濃度プロフィールから、HRTをさらに短縮しても菌体流出の危険性は低いと考えられ、PCEのエチレン・エタンへの転換は十分に起きると予想される。

4. ま と め

塩化エチレン類で汚染された地下水に対するバイオレメディエーションを想定し、嫌気性汙床を連続運転してPCE(約 $2.8 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$)の処理特性を検討した。エレクトロドナーとしては、エタノール($100 \text{ mgCOD} \cdot \text{l}^{-1}$)を添加した。本研究の主な結論は以下のようになる。

1) PCEをエチレン・エタンへ転換する集積培養菌を植種源に用いることにより、少量の植種でスタートアップが成功した。

2) PCEは、HRTが2日～1日の条件で、ほぼ完全に(回収量基準で97～99%)エチレン・エタンに転換した。

3) CODも良好に除去され、処理水CODは20～25 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ であった。

以上から、嫌気性汙床法がバイオレメディエーションの方法として十分適用可能性を持つことが示された。今後は、塩化エチレン類の転換効率に及ぼす、流入濃度の影響、エレクトロドナー添加量の影響、温度の影響等について、さらに検討する必要がある。

(原稿受付 1995年10月2日)

(原稿受理 1996年2月13日)

参 考 文 献

- 1) Freedman, D.L. and Gossett, J.M. (1989) Biological reductive dechlorination of tetrachloroethylene and trichloroethylene to ethylene under methanogenic conditions, *Applied and Environmental Microbiology*, **55**, 2144-2151.
- 2) DiStefano, T.D., Gossett, J.M. and Zinder, S.H. (1991) Reductive dechlorination of high concentrations of tetrachloroethene to ethene by an anaerobic enrichment culture in the absence of methanogenesis, *Applied and Environmental Microbiology*, **57**, 2287-2292.
- 3) DiStefano, T.D., Gossett, J.M. and Zinder, S.H. (1992) Hydrogen as an electron donor for dechlorination of tetrachloroethene by an anaerobic mixed culture, *Applied and Environmental Microbiology*, **58**, 3622-3629.
- 4) de Bruin, W.P., Kotterman, M.J.J., Posthumus, M.A., Schraa, G. and Zehnder, A.J.B. (1992) Complete biological reductive transformation of tetrachloroethene to ethane, *Applied and Environmental Microbiology*, **58**, 1996-2000.
- 5) Carter, S.R. and Jewell, W.J. (1993) Biotransformation of tetrachloroethylene by anaerobic attached-films at low temperatures, *Water Research*, **27**, 607-615.
- 6) Chu, K.h. and Jewell, W.J. (1993) Treatment of tetrachloroethylene with anaerobic attached film process, *Journal of Environmental Engineering*, **120**, 58-71.
- 7) Scholz-Muramatsu, H., Szezyk, R., Szezyk, U. and Gaiser, S. (1990) Tetrachloroethylene as electron acceptor for the anaerobic degradation of benzoate, *FEMS Microbi-*

- ology Letters, 66, 81-86.
- 8) 森山登, 寺尾通徳, 川田邦明, 植村達夫, 白井文雄 (1988) トリクロロエチレンの土壌微生物による分解, 衛生化学, 34, 360-370.
- 9) 矢口久美子, 渡辺学, 平田一郎, 伊藤武, 濱田昭 (1991) 嫌気性土壌細菌によるテトラクロロエチレンの生分解に関する研究, 水質汚濁研究, 14, 479-486.
- 10) 二宮勝幸, 酒井学, 柏木宣久 (1992) テトラクロロエチレンの分解反応モデルを用いた地下水汚染解析方法, 水環境学会誌, 15, 822-827.
- 11) 小松俊哉, 桃井清至, 松尾友矩, 花木啓祐 (1995) *cis*-1,2-ジクロロエチレン分解嫌気性菌の集積培養, 水環境学会誌, 18, 396-404.
- 12) 小松俊哉, 桃井清至, 松尾友矩, 花木啓祐 (1995) *cis*-1,2-ジクロロエチレン分解嫌気性集積培養菌の水素利用機構, 水環境学会誌, 18, 569-575.
- 13) 菊地亮一 (1994) 有機塩素化合物で汚染された地下水の修復技術, 用水と廃水, 36, 693-702.
- 14) Young, C.Y. and McCarty, P.L. (1969) The anaerobic filter for waste treatment, *Journal Water Pollution Control Federation*, 41, R160-173.
- 15) 松重一夫, 稲森悠平, 須藤隆一, 砂原広志 (1990) 嫌気性ろ床法の処理能に及ぼす有機物濃度の影響, 用水と廃水, 32, 39-43.
- 16) 宮原高志, 松本明人, 野池達也 (1994) 嫌気性ろ床法による浮遊物質含有排水の処理特性, 水環境学会誌, 17, 109-116.
- 17) 室山勝彦, 太田智久, 天羽俊夫 (1995) 固定床メタン発酵反応器のスタートアップ特性, 環境技術, 24, 92-97.
- 18) 片岡正治, 赤間泰, 中島一郎 (1987) 嫌気性ろ床による下水処理, 第24回下水道研究発表会講演集, 341-343.
- 19) Gossett, J.M. (1987) Measurement of Henry's law constants for C_1 and C_2 chlorinated hydrocarbons, *Environmental Science and Technology*, 21, 202-208.
- 20) Zellner, G., Neudorfer, F. and Diekmann, H. (1994) Degradation of lactate by an anaerobic mixed culture in a fluidized-bed reactor, *Water Research*, 28, 1337-1340.
- 21) Bryant, M.P., Wolin, E.A., Wolin, M.J. and Wolfe, R.S. (1967) *Methanobacillus omelianskii*, a symbiotic association of two species of bacteria, *Archives Microbiology*, 59, 20-31.
- 22) Chartrain, M. and Zeikus, J.G. (1986) Microbial ecology of whey biomethanation: Characterization of bacterial trophic populations and prevalent species in continuous culture, *Applied and Environmental Microbiology*, 51, 188-196.
- 23) 沼田雅彦, 松浦健一, 結城由美子 (1994) 嫌気/好気直列バイオリアクターによるテトラクロロエチレンの連続分解, 第28回日本水環境学会年会講演集, 224-225.
- 24) Vogel, T.M. and McCarty, P.L. (1985) Biotransformation of tetrachloroethylene to trichloroethylene, dichloroethylene, vinyl chloride, and carbon dioxide under methanogenic conditions, *Applied and Environmental Microbiology*, 49, 1080-1083.
- 25) 佐々木康成, 初又繁, 星川寛, 河野道之輔 (1990) 固定床型嫌気性バイオリアクターによる生活排水処理に関する実験的研究, 下水道協会誌, 27, 64-73.