

# 揮発性有機塩素化合物を対象とする 大豆ホエーを用いたバイオレメディエーション技術

## Bioremediation for Volatile Organochlorine Compounds by Utilizing Soy-Whey

浅川 翔太\*1      田中 宏幸\*1      保賀 康史\*1  
Shota Asakawa      Hiroyuki Tanaka      Yasushi Hoga  
桂 敦也\*2      佐藤 匠\*2      芦田 茂\*3  
Atsuya Katsura      Takumi Sato      Shigeru Ashida

### 要旨

揮発性有機塩素化合物(VOC)による土壌・地下水汚染に対して行われるバイオレメディエーションは、微生物の働きを利用した環境浄化技術であり、低コスト・低環境負荷技術として普及が期待されている。筆者らは、バイオレメディエーションの浄化促進剤として、大豆たんぱくの製造時に発生する大豆ホエーを利用したバイオレメディエーション技術を開発した。大豆ホエーは糖質やたんぱく質、ミネラル等を豊富に含み、また従来の薬剤と比較して低コストである。本報告では、VOC 汚染地下水を対象とした大豆ホエーのバイオレメディエーション効果の実証試験結果について報告する。

キーワード：バイオレメディエーション 大豆ホエー 揮発性有機塩素化合物 地下水汚染

## 1. はじめに

バイオレメディエーションは微生物の活性を促し、汚染物質を浄化する技術であり、浄化促進剤を注入して地盤中の微生物を活性化するバイオスティミュレーションと、浄化促進剤と共に汚染物質を分解する微生物を注入するバイオオーグメンテーションの2種類がある。本研究では事前調査により、試験対象地における浄化対象物質を分解する微生物の息を確認したため、微生物を活性化するバイオスティミュレーションを実施した。

また、バイオレメディエーションの対象物質に揮発性有機塩素化合物(以下、VOC)がある。VOCによる土壌・地下水汚染は主にクリーニング店や工場の跡地で確認されており、土壌汚染対策法で定められた特定有害物質のうち、平成28年までに不適合となった物質割合の18%を占めている<sup>1)</sup>。

バイオレメディエーションは掘削除去と比較すると経済的で環境負荷の少ない方法であり、建物を解体せずに操業中でも実施が可能である。最近では、資源循環を考慮した廃グリセリン<sup>2)</sup>やワインの搾りかす<sup>3)</sup>等を浄化促進剤として使用する技術開発も行われている。以上のような背景から、VOCの除去に資源循環を意識した、安価なバイオレメディエーション技術の普及が期待されている。

筆者らは、大豆たんぱくの製造時に発生する大豆ホエーを浄化促進剤として用いるバイオレメディエーション技術を開発した。大豆ホエーに豊富に含まれている栄養が地盤

中のVOC分解性微生物を活性化し、VOCの分解を促進すると推定される。本報告では、大豆ホエーのVOCに対するバイオレメディエーション効果を把握するために実施した室内試験と、現場における実証試験の結果を報告する。

## 2. 実施方法

### 2.1 大豆ホエーの特徴

本試験に用いた大豆ホエー(写真1)は、大豆たんぱくを製造する工程において豆乳を酸沈・分離する際に生じる上澄み液であり、濃縮することで褐色の液体となる。水と容易に混和できるため、溶液の調製が可能である。

濃縮した大豆ホエーの成分分析例によると、季節的変動などがあるが、上澄みに残留した固形分はおおむね350~450g/Lで、たんぱく質60~80g/L、炭水化物200~250g/L、灰分50~100g/L等を含有している。また、全窒素を約11,000mg/L、全リンを約3,000mg/L含むため、微生物の栄養源になると見込まれる。pHは3.3~4.3の酸性で、糖度は26%以上である。なお、土壌汚染対策法で指定されている特定有害物質は、分析の結果、定量下限値未満であった。



写真1 大豆ホエー

\*1 技術本部 環境エンジニアリング部      \*2 不二製油㈱      \*3 不二製油グループ本社㈱

## 2.2 実証試験サイト概要

実証試験の対象地(以下、サイト)において実施した地下水の事前調査によると、トリクロロエチレン(以下、TCE)およびシス-1,2-ジクロロエチレン(以下、c1,2DCE)が土壤汚染対策法に係る指定基準(以下、基準値)を超過していた。サイトにおいては、過去に有機溶剤等が使用された記録はなく、また、VOCの土壤溶出量が定量下限値未満であったことより、地下水のVOC汚染は敷地外からの汚染だと考えられる。

サイトの断面図を図1に、平面図を図2に示す。サイト内の地質はGL 0~2.3mが盛土層、GL-2.3~-4.5mが粘土層(以下、不透水層)、GL-4.5~-7.8mが砂礫層(以下、帯水層)、GL-7.8m以深が不透水層である。事前の地下水調査によると、帯水層の透水係数が $10^{-1} \sim 10^{-2} \text{cm/sec}$ 、動水勾配が0.7%、および地下水位が約GL-4mであり、帯水層内の地下水の流速は0.1~1m/dayと推定された。

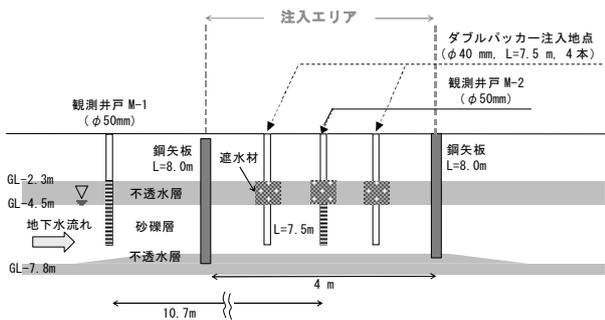


図1 実証試験サイト断面図

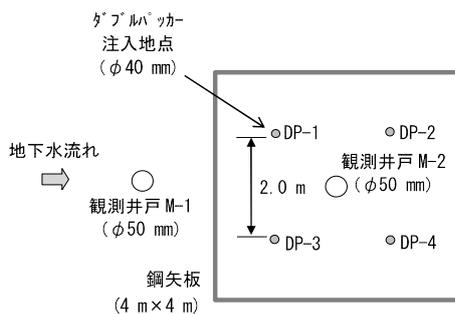


図2 実証試験サイトの平面図

## 2.3 室内試験

大豆ホエーを用いたバイオレメディエーションの適用可能性を把握するために、室内試験を行った。室内試験にはサイトの観測井戸M-1から採水した地下水を使用し、テトラクロロエチレン(以下、PCE)を10mg/L添加し試験に供した。表1に室内試験の実施条件を示す。試験作業は窒素ガ

スを置換した嫌気チャンパー内で行った。

地下水試料100mLに大豆ホエーを終濃度1g/Lとなるように添加したものを促進系とし、中和剤として炭酸水素ナトリウム(以下、 $\text{NaHCO}_3$ )を、緩衝剤としてリン酸緩衝液を加え、pHを7に調整した。また、VOCは嫌気性条件下で分解されるため、還元剤として $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を添加し、嫌気環境を確認するためにレサズリン・ナトリウムを添加した。大豆ホエーを添加した促進系と比較するため、PCEのみを添加した地下水試料100mLをコントロールとした。促進系およびコントロールはテフロンコートゴム栓とアルミシールを用いて密封し、室温20°Cの恒温室にて静置した。

分析は促進系およびコントロールを設置後、2週間隔で行った。分析はVOC濃度に加えて、微生物の栄養の指標として全有機炭素(以下、TOC)および微生物の生息条件としてpHについて行った。対象とするVOCについてはPCE、TCE、c1,2DCEおよびクロロエチレン(以下、VC)とし、ガスクロマトグラフ質量分析(GC/MS)で分析を行った。TOCは燃烧酸化-赤外線式TOC計で、pHはガラス電極法で分析を行った。また、大豆ホエーの添加によるVOC分解性微生物の増加を把握するため、コントロールおよび促進系におけるVOCの低減前および低減確認後に、PCE等を分解する嫌気性微生物である*Dehalococcoides*属細菌16S rRNA遺伝子量(以下、16S rRNA)、VCをエチレンに分解する*Dehalococcoides*属細菌の*bvcA*遺伝子量(以下、*bvcA*)およびジクロロエチレン(以下、DCE)とVCをエチレンに分解する*Dehalococcoides*属細菌の*vcrA*遺伝子量(以下、*vcrA*)を定量PCR法により分析した。

表1 室内試験の実施条件

項目	添加濃度		備考
	コントロール	促進系	
地下水	100 mL	100 mL	M-1
PCE	10 mg/L	10 mg/L	
大豆ホエー	-	1 g/L	浄化促進剤
レサズリン・ナトリウム	-	1 mg/L	還元性指示薬
リン酸系	-	添加	緩衝材
$\text{NaHCO}_3$	-	0.6 g/L	アルカリ剤
$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	-	0.1 g/L	還元剤

## 2.4 実証試験

現場における大豆ホエーを用いたバイオレメディエーションの適用可能性を把握するため、実証試験を行った。サイト内の地下水流は前述の通り約0.1~1m/dayと速く、注入した大豆ホエーの滞留時間を十分に確保できない可能性があったため、M-1の下流側10.7mの位置に、L=8.0mの鋼矢板をオーガー併用圧入工法で打設し、4m×4mの注入エリ

アを設置した。注入エリアの中心にφ=50mm、L=7.5mの観測井戸M-2を1地点、大豆ホエーが均等に注入されるようにφ=40mm、L=7.5mのダブルパッカー注入用の注入井戸DP-1～DP-4をM-2の周りに4地点設置した。井戸設置の際、上部の非汚染層への地下水および大豆ホエーの流入を防ぐため、遮水材(セメントベントナイト)をGL-2.3～4.5mに存在する不透水層のボーリング貫通箇所へ充填した。

大豆ホエーの注入条件を表2に示す。注入物質は浄化促進剤の大豆ホエー、中和剤のNaHCO<sub>3</sub>およびトレーサーのKBrの3つであり、上水に混合しダブルパッカー工法を用いて注入を行った。実証試験では1回目の注入から約50日後にTOCが減少したため、追加で2回目の注入を行った。1回目の注入量は、注入によるVOCの希釈を懸念し1.5m<sup>3</sup>、2回目は1回目の注入によるVOCの希釈が確認されなかったため3.0m<sup>3</sup>を注入した。

注入エリア内の観測井戸M-2および比較対象として注入エリアの地下水上流側にある観測井戸M-1の2地点において、モニタリングを1～3回/週の頻度で行った。実証試験では地下水のVOC濃度、VOC分解性微生物の活性に影響する地下水と注入水のpHおよび酸化還元電位(以下、ORP)、注入溶液の移流分散を把握するトレーサーとして臭化物イオン濃度(以下、Br<sup>-</sup>)および微生物の栄養の指標としてTOCを分析した。対象とするVOCはPCE、TCE、c1,2DCEおよびVCとし、同時に最終生成物のエチレンを分析した。VOC濃度の分析はガスクロマトグラフ質量分析(GC/MS)、エチレンの分析はガスクロマトグラフ/水素炎イオン化型検出器(GC-FID)で行った。pHおよびBr<sup>-</sup>はガラス電極法、ORPは白金電極を用いた複合電極、TOCは燃焼触媒酸化方式で分析を行った。また、大豆ホエー注入によるVOC分解性微生物の増加を把握するため、注入前およびVOCの低減確認後にM-1およびM-2における*Dehalococcoides*属細菌群の16S rRNA、*bvcA*および*vcrA*を定量PCR法により分析した。

表2 実証試験における注入条件

項目	注入条件		備考
	1回目	2回目	
注入量	1.5 m <sup>3</sup>	3.0 m <sup>3</sup>	
注入物質	大豆ホエー	60 g/L	浄化促進剤
	NaHCO <sub>3</sub>	36 g/L	中和剤
	KBr	9 g/L	トレーサー

### 3. 結果と考察

#### 3.1 室内試験

##### 3.1.1 揮発性有機塩素化合物(VOC)

図3にコントロールにおけるVOC濃度、図4に促進系に

おけるVOC濃度の分析結果を示す。なお、2つの系におけるpHは約7であり、VOC分解性微生物が働く適切なpHであったと推定される。

コントロールでは、42日後にPCEおよびTCEが基準値まで低減した。TOCが30mg/L含まれていたため、地下水に元来含まれていた有機物をVOC分解性の嫌気性微生物が利用し、分解したことが要因と推定される。一方で、c1,2DCEとVCは約5mg/Lと約0.008mg/Lまで増加し、減少は確認されなかった。PCEやTCEと比較して難分解性である特徴を有するc1,2DCEおよびVCの分解には有機物が不十分であったため、c1,2DCEおよびVCは分解されずにPCEおよびTCEの分解に伴って増加したと推定される。

促進系におけるPCEとTCEは、大豆ホエーを添加した28日後に減少し、それぞれの基準値0.01mg/Lと0.03mg/L以下に到達した。c1,2DCEとVCは、PCEおよびTCEの低減に伴い、それぞれ約6mg/Lと約1mg/Lまで増加したが、98日後にc1,2DCEは基準値0.04mg/L以下、VCは基準値0.002mg/L以下まで減少した。大豆ホエーの添加がVOC分解性の嫌気性微生物によるVOCの分解を促進したと考えられる。

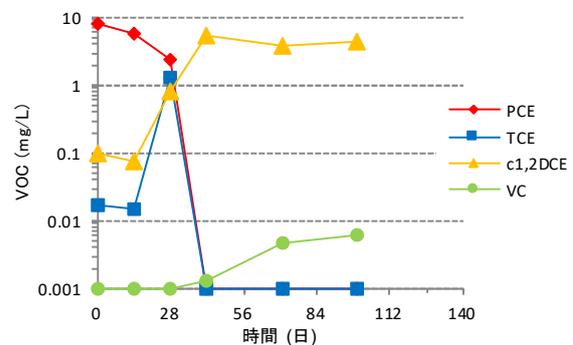


図3 コントロールにおけるVOC濃度

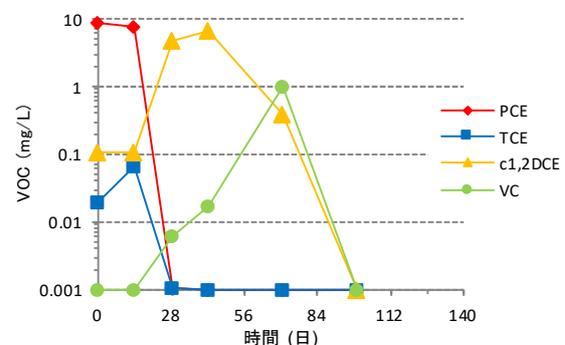


図4 促進系におけるVOC濃度

### 3.1.2 全有機炭素 (TOC)

有機物量の指標として、図5に促進系およびコントロールにおけるTOCの分析結果を示す。促進系におけるTOCは約140mg/Lで推移し、顕著な変化は確認されなかった。コントロールにおけるTOCは約30mg/Lで推移し、バックグラウンドに有機物が含まれることが示唆された。大豆ホエーを添加することにより促進系のTOCがコントロールと比較して約110mg/L高くなったため、VOC分解性の嫌気性微生物が活性化される条件が形成されたと考えられる。

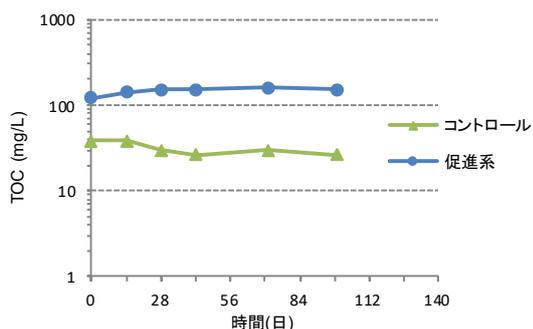


図5 室内試験における全有機炭素の推移

### 3.1.3 Dehalococcoides 属細菌群の遺伝子量

促進系およびコントロールにおける *Dehalococcoides* 属細菌群の遺伝子量の結果を表3に示す。処理後における促進系の16S rRNA および *vcrA* は、コントロールと比較して10倍以上高かった。一方で *bvcA* は定量下限値未満であった。DCEとVCをエチレンに分解する工程の遺伝子 *vcrA* が、c1,2DCEを分解する過程で、VCをエチレンに分解する工程の遺伝子 *bvcA* より早く増加したために、*bvcA* は増加せずにVCが分解されたと推定される。

促進系の16S rRNA および *vcrA* がコントロールと比較して高い結果になった要因は、大豆ホエーの添加によりTOCと全窒素(データは記載せず)が増加し、これらの有機物や栄養を利用して *Dehalococcoides* 属細菌群が増えたためと

表3 室内試験における

*Dehalococcoides* 属細菌群の遺伝子量

項目	遺伝子量(copies/mL)			
	コントロール		促進系	
	処理前	処理後	処理前	処理後
<i>Dehalococcoides</i> 属細菌 16S rRNA 遺伝子	$1.3 \times 10^1$	$4.5 \times 10^5$	$1.3 \times 10^1$	$8.4 \times 10^6$
<i>Dehalococcoides</i> 属細菌 <i>bvcA</i> 遺伝子	$7.3 \times 10^1$	$<2.0 \times 10^0$	$7.3 \times 10^1$	$<2.0 \times 10^0$
<i>Dehalococcoides</i> 属細菌 <i>vcrA</i> 遺伝子	$<2.0 \times 10^0$	$5.3 \times 10^5$	$<2.0 \times 10^0$	$8.1 \times 10^6$

考えられる。また、図4の促進系においてVOC濃度が減少した結果に加えて、*Dehalococcoides* 属細菌群の遺伝子量が増加したため、大豆ホエーが *Dehalococcoides* 属細菌群によるVOC分解を促したと考えられる。

## 3.2 実証試験

### 3.2.1 揮発性有機塩素化合物 (VOC)

図6に比較対象の観測井戸M-1におけるVOC濃度およびエチレン濃度、図7に大豆ホエー注入エリア内の観測井戸M-2におけるVOC濃度およびエチレン濃度の測定結果を示す。図中の0.04mg/L、0.03mg/Lおよび0.002mg/Lの横方向の破線は、それぞれc1,2DCEの基準値、TCEの基準値およびVCの基準値を示しており、縦方向の破線は注入した時間を示している。また、PCE濃度およびエチレン濃度は0.001mg/Lを定量下限値としている。

M-1におけるPCE濃度は0.001mg/L以下、TCE濃度は約0.03mg/L、c1,2DCE濃度は約0.2mg/L、VC濃度は約0.0004mg/Lで推移し、顕著な変化は確認されなかった。また、エチレン濃度は0.001mg/Lで推移した。以上の結果より、M-1ではTCE濃度とc1,2DCE濃度が基準値を超過し、VOC濃度がおおよそ一定であることが確認された。

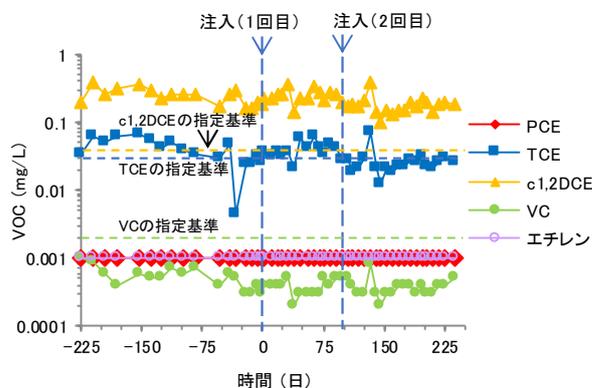


図6 観測井戸M-1におけるVOC濃度の推移

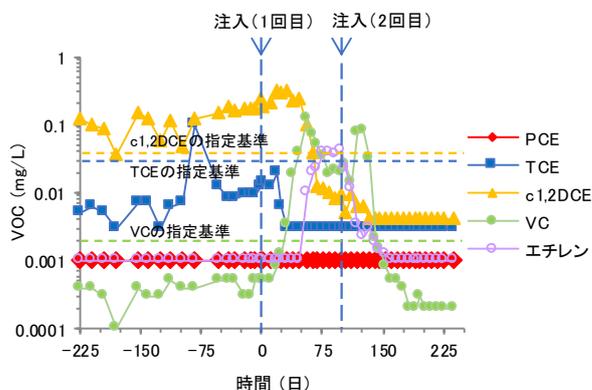


図7 観測井戸M-2におけるVOC濃度の推移

M-2 の PCE 濃度は 0.001mg/L を下回り、顕著な変化は確認されなかった。TCE 濃度は 1 回目の注入後に約 0.003mg/L まで減少し、c1, 2DCE 濃度は注入前に基準値 0.04mg/L 以上だったが、注入 60 日後に基準値以下まで減少した。VC 濃度は、注入前は基準値 0.002mg/L 以下であったが、1 回目の注入直後から上昇を始め、注入の約 60 日後に減少に転じ、1 回目の注入から約 140 日、2 回目の注入から約 40 日で基準値を満たした。エチレン濃度は VC 濃度の上昇に合わせて上昇したが、2 回目の注入後から減少し始め、初期値程度まで減少した。2 回目の注入後に観測井戸 M-2 の中で発泡が確認されたため、溶解度の小さいエチレンが揮発したと推定される。M-2 における TCE 濃度、c1, 2DCE 濃度および VC 濃度の減少は、大豆ホエーの注入が要因と推定される。

### 3.2.2 pH

図 8 に地下水の pH の推移を示す。M-1 における pH および大豆ホエー注入前の M-2 における pH は、約 6.2~6.5 を示した。1 回目の注入後における M-2 の pH は約 6.5 で推移した。また、2 回目の注入後の pH は 6.6~6.8 と、注入前と比較して約 0.4 上昇した。注入水の pH は 7.4 であった。

注入水の pH が地下水の pH より高く、また 1 回目の注入量を 1.5m<sup>3</sup>、2 回目は 3.0m<sup>3</sup> と注入量を増加させたために、2 回目の注入後に pH が上昇したと考えられる。pH がおおむね中性域で推移したので、注入エリアでは VOC 分解性の微生物が活動する適切な pH が維持されたと推定される。

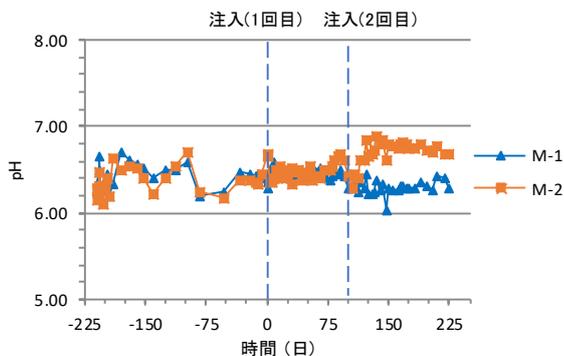


図 8 実証試験における pH の推移

### 3.2.3 酸化還元電位 (ORP)

図 9 に地下水の ORP の推移を示す。M-1 における ORP は、50 日以前は約 0mV で推移していたが、50 日以降は上昇傾向を示した。これに対して、M-2 における ORP は大豆ホエーの注入前では約 -90~-10mV であったが、1 回目の注入後には約 -270mV まで減少し、その後は約 -150~-100mV を推移した。

1 回目注入後の ORP の減少は、大豆ホエーの注入によって地盤中の好気性微生物が活性化し、酸素が消費されたた

めと考えられる。2 回目の注入後における ORP の減少は、1 回目注入後と比較して小さい減少であったが、その理由は定かではない。また、今回の測定対象としたそれぞれの観測井戸は構造上の仕様が異なっており、約 50 日以降から ORP が上昇している M-1 においては、地表面からの有機物の供給が要因として推測される。50 日以前は雨が多く、雨水によって地表面から地下水へ有機物が供給されていたが、季節の変化に伴った雨量の減少により有機物の供給も減少したことで、好気性微生物の活性が低くなり、ORP が上昇したと推測される。以上のことから、大豆ホエーの注入が、嫌気性微生物が活性化し、嫌気性雰囲気形成したと考えられる。

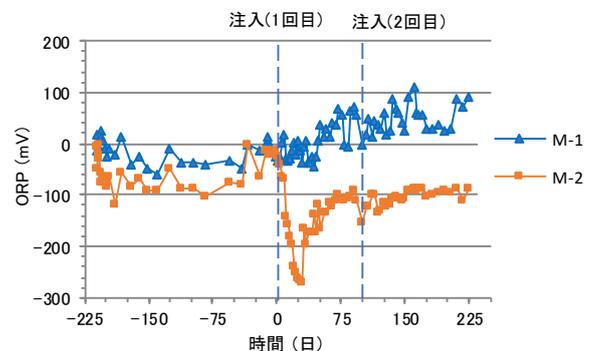


図 9 実証試験における ORP の推移

### 3.2.4 臭化物イオン (Br<sup>-</sup>)

図 10 に地下水の Br<sup>-</sup>濃度の推移を示す。M-1 における Br<sup>-</sup>濃度は、試験期間を通じて定量下限値未満 (0.1mg/L) であった。M-2 における Br<sup>-</sup>濃度は、注入前は定量下限値未満であったが、1 回目の注入後は約 500mg/L に、2 回目の注入後は約 1,000mg/L に上昇し、その後横ばいで推移した。

Br<sup>-</sup>は土粒子への吸着がない安定したイオンであり、Br<sup>-</sup>濃度が注入時の濃度のまま横ばいで推移した結果を考えると、鋼矢板を打設した注入エリアにおける VOC 汚染地下水の流入あるいは注入水の流出は小さいと推察される。

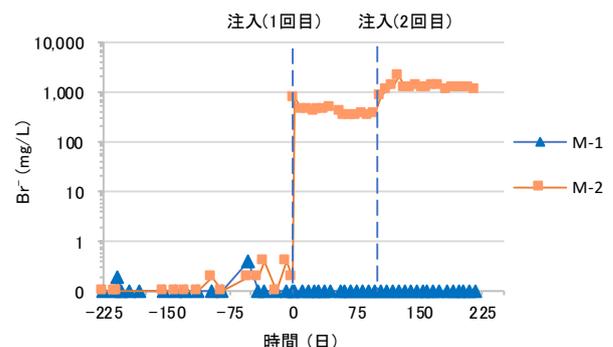


図 10 実証試験における Br<sup>-</sup>濃度の推移

### 3.2.5 全有機炭素(TOC)

図 11 に地下水の TOC の推移を示す。M-1 における TOC は、約 0.8~3mg/L で推移しており、顕著な変化は確認されなかった。M-2 では、注入前は約 1~10mg/L であったが、1 回目および 2 回目の注入後は約 600mg/L まで増加し、その後減少した。Br<sup>-</sup>濃度の結果(図 10)より、注入エリアにおける地下水や注入水の流出は小さいと考えられる。そのため、TOC の減少は土壤中の微生物による有機物の消費が主要な要因と推定される。

M-1 と比較すると、M-2 では大豆ホエー注入後における TOC 濃度が顕著に増加したため、微生物が活性化する環境が構築されたと考えられる。また、注入から約 50 日で M-2 における TOC が約 30mg/L に減少し、図 7 の VC の減少速度が約 80 日で緩やかになったため、大豆ホエーの維持期間はおよそ 50~80 日間と推定される。

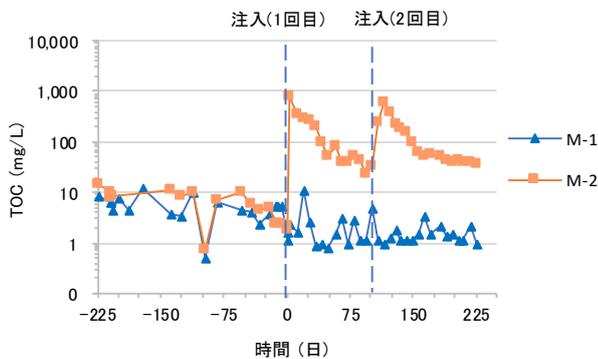


図 11 実証試験における TOC の推移

### 3.2.6 Dehalococcoides 属細菌群の遺伝子量

大豆ホエー注入前の 0 日目および M-2 における VOC の低減確認後の 154 日目における *Dehalococcoides* 属細菌群の遺伝子量の結果を表 4 に示す。大豆ホエー注入前では、M-1 と M-2 の結果に顕著な違いは確認されなかった。VOC の低減確認後における M-2 では、M-1 と比較して 10 倍以上大き

表 4 大豆ホエー注入前と VOC 低減確認後における *Dehalococcoides* 属細菌群の遺伝子量

項目	遺伝子量(copies/mL)			
	M-1		M-2	
	0日 (注入前)	154日 (VOC低減 確認後)	0日 (注入前)	154日 (VOC低減 確認後)
<i>Dehalococcoides</i> 属細菌 16S rRNA 遺伝子	7.3×10 <sup>0</sup>	3.5×10 <sup>1</sup>	6.3×10 <sup>0</sup>	6.3×10 <sup>3</sup>
<i>Dehalococcoides</i> 属細菌 <i>bvcA</i> 遺伝子	<2.0×10 <sup>0</sup>	4.0×10 <sup>0</sup>	<2.0×10 <sup>0</sup>	6.7×10 <sup>1</sup>
<i>Dehalococcoides</i> 属細菌 <i>vcrA</i> 遺伝子	3.8×10 <sup>0</sup>	1.8×10 <sup>1</sup>	3.3×10 <sup>0</sup>	2.5×10 <sup>3</sup>

い結果となった。また、M-2 において注入前と VOC の低減確認後では 10~1,000 倍大きい結果となった。

M-2 における *Dehalococcoides* 属細菌群の増加の要因として大豆ホエーの注入が考えられる。大豆ホエーの注入に伴う TOC の増加によって好気性微生物が活性化し、ORP が低下したために、嫌気性微生物である *Dehalococcoides* 属細菌群が活性化する環境が形成され、増加したと考えられる。

## 4. まとめ

本報告では、VOC で汚染された地下水に対する、大豆たんぱくの製造時に発生する大豆ホエーのバイオレメディエーション効果を把握するために実施した試験結果について示した。

VOC で汚染された地下水に大豆ホエーを添加する室内試験では、大豆ホエーを添加した促進系において、浄化対象とした PCE と TCE、c1,2DCE および VC 濃度の低減と、VOC 分解性の嫌気性微生物である *Dehalococcoides* 属細菌群の遺伝子量の増加を確認した。試験結果から、大豆ホエーが嫌気性微生物による VOC の分解を促進することがわかった。

サイトにおいて帯水層へ大豆ホエーを注入する実証試験では、大豆ホエーを注入したエリアで、TOC の増加と ORP の減少に伴った PCE、TCE、c1,2DCE および VC 濃度の低減が確認された。また、*Dehalococcoides* 属細菌群の遺伝子量を分析した結果、VOC 濃度の低減確認後における遺伝子量が顕著に増加した。これらの試験結果より、現場スケールにおいても大豆ホエーを VOC に対するバイオレメディエーションの浄化促進剤として使用することができ、土壤汚染対策法にかかる指定基準を満たす水準で浄化可能であることが確認された。

今後は、大豆ホエーの供給濃度や保存日数等が VOC の分解促進に与える影響についての検討を行う予定である。

### 参考文献

- 1) 環境省：平成 28 年度 土壤汚染対策法の施行状況及び土壤汚染調査・対策事例等に関する調査結果、p. 62、2018. 4
- 2) 緒方浩基、四本瑞世、佐藤祐司ほか：BDF 副生成物の原位置バイオ浄化用栄養材としての適用性、第 19 回廃棄物学会研究発表会講演論文集、B5-5、2008. 11
- 3) 高橋季之、井上潤一、山口和昭ほか：ワインの搾りかすを用いた VOC 汚染浄化に関する検討、第 23 回 地下水・土壤汚染とその防止対策に関する研究会講演集、pp. 85-88、2017. 11