

バイオスティミュレーションによる地下水・土壌汚染の浄化

ー 水素供給剤による有機塩素化合物の原位置浄化工の施工とモニタリング ー

伊藤 浩* 佐野 洋**

要約： 有機塩素化合物による地下水・土壌汚染サイトにおいて、バイオスティミュレーションである水素供給剤（HRC：Hydrogen Release Compound）による原位置浄化工法を実施した。本工法は水素供給剤を注入し嫌気性微生物を活性化させ有機塩素化合物を分解・浄化する工法である。浄化には比較的長期間を要し、効果が地中環境に影響されるため、施工中のモニタリング管理が重要となる。また、本工法の地下水に対する適用例は比較的多いが、土壌への適用に関する知見は少ない。

地下水汚染に対しては、モニタリングにより地中環境を管理しながら、水素供給剤や酸素消費剤の追加注入を実施し所定期内に浄化を完了した。この中でモニタリング管理方法の有効性が確認され、追加注入に使用した酸素消費剤は、短期間で地中環境を還元状態に移行でき浄化促進に有効であることがわかった。また、地下水位以浅の土壌汚染への適用を試み浄化効果が得られ、地下水位以浅でも水分が豊富で嫌気性環境が維持されやすい条件があれば、本工法による原位置浄化も可能であることがわかった。

キーワード： 地下水汚染、土壌汚染、バイオスティミュレーション、有機塩素化合物、水素供給剤、モニタリング

目次： 1. はじめに
2. 汚染の状況
3. 工法概要

4. 地下水部の浄化
5. 土壌への適用
6. まとめ

1. はじめに

地下水や土壌汚染の有害物質である有機塩素化合物のテトラクロロエチレンやトリクロロエチレンなどは、粘性が低く水よりも比重の重い液体であるため、地下深く浸透し、深層部への汚染を引き起こしやすい。

深層部の地下水・土壌汚染浄化対策において、地下水における一般的な対策である揚水処理等の抽出工法では浄化にかなりの期間を要する。また、土壌における一般的な対策である掘削除去工法はコスト的、技術的に困難な場合が多い。このため、深層部の有機塩素化合物の汚染に対しては、原位置浄化工法が有効である。

そこで、深層への有機塩素化合物による地下水・土壌汚染が判明した実サイトにおいて、原位置浄化工法として、微生物を利用するバイオレメディエーションのうち土着微生物を活性化させるバイオスティミュレーションである水素供給剤（HRC：Hydrogen Release Compound）による原位置浄化を実施した。本工法は、水素供給剤を地中に注入して嫌気性環境を醸成し、脱塩素化を行う微生物を活性化させて対象物を分解・浄化する工法である。比較的長期の浄化期間を要し、浄化の効果や進み具合が地中の環境に影響されるため、施工中はモニタリングデータに基づく適切な管理が重要となる。

本論文では、地下水を対象に実施したモニタリングによる管理方法と、所定期内に浄化を完了させるために実施した水素供給剤の追加注入および酸素消費剤の使用とその効果について示す。また、付随的に実施した本工法の土壌への適用とその浄化効果についても考察した。

2. 汚染の状況

原位置浄化工を実施した実サイトの汚染状況を模式的に表した平面図および断面図を図1に、実サイトの汚染物質と濃度を表1に示す。

サイトの地層構成は、上部から埋土、粘性土（ローム、凝灰質シルト）、粘土質細砂、泥岩で、粘土質細砂層が帯水層となっており水位はT. P. 53～56m付近にある。

確認された汚染物質は、トリクロロエチレン（TCE）およびその分解生成物のシス-1, 2-ジクロロエチレン（cis-1, 2-DCE）であった。これらは、埋土部に混入した廃棄物中のトリクロロエチレンを含む溶剤が粘性土層を浸透・通過し、土壌汚染を起こすとともに、地下水へ到達して地下水汚染を引き起こしたものと推定された。

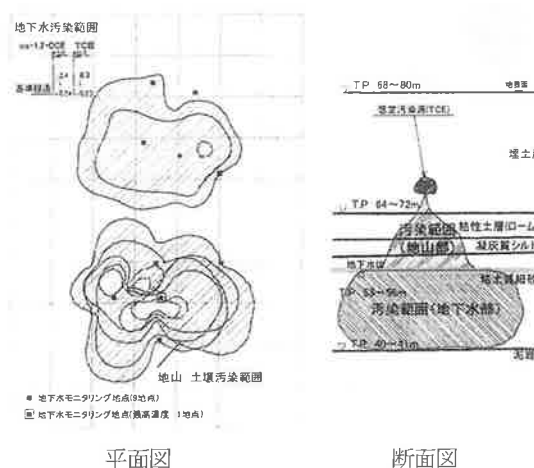


図1 サイトの汚染状況模式図

表1 汚染物質および濃度 濃度単位(mg/L)

部位	物質	基準値	最大値	範囲
地下水	トリクロロエチレン	0.03	4.7	面積:約 2,000m ² 厚さ:約 12~16m
	シス-1,2-ジクロロエチレン	0.04	0.75	
土壌	トリクロロエチレン	0.03	0.4	面積:約 350m ² 厚さ:約 10m
	シス-1,2-ジクロロエチレン	0.04	0.11	

※) 土壌は粘性土層の値

3. 工法概要

本サイトでは原位置浄化工法として、バイオスティミュレーションである水素供給剤による原位置浄化工法を採用した。バイオレメディエーションは、好氣的分解と嫌氣的分解に大別されるが、トリクロロエチレン等は嫌氣的環境下で微生物分解が進む事が知られている。

今回使用した工法は、嫌氣的環境下での微生物分解を促進する工法である。浄化の原理を図2に示す。注入する水素供給剤(HRC)は乳酸とグリセリンからなり、加水分解により乳酸を徐々に放出する。放出された乳酸は還元力となる水素イオンを放出しながらピルビン酸、酢酸へと変化して、水素イオンの供給により地中を還元状態にするとともに、塩素系化合物のうち塩素化脂肪族炭化水素(CAHs)の還元脱塩素化反応に使用される。

還元脱塩素化反応は、テトラクロロエチレン(PCE)を、トリクロロエチレン(TCE)、ジクロロエチレン(DCE)、塩化ビニル(VC)、エチレンの順に脱塩素化し、エチレンはさらに微生物により分解・消費される。ここで示した脱塩素化には微生物としてデハロココイデス(Dehalococoides)が関与するとされている。

本工法は、土着の微生物を利用し、さらに水素供給剤は土壌・地下水中への残存性もないため、他の化学的処理による原位置分解法、例えば酸化剤注入工法等のように、pH等その他の地中の環境に変化を与えにくい一方、浄化には比較的長期間を要する工法である。

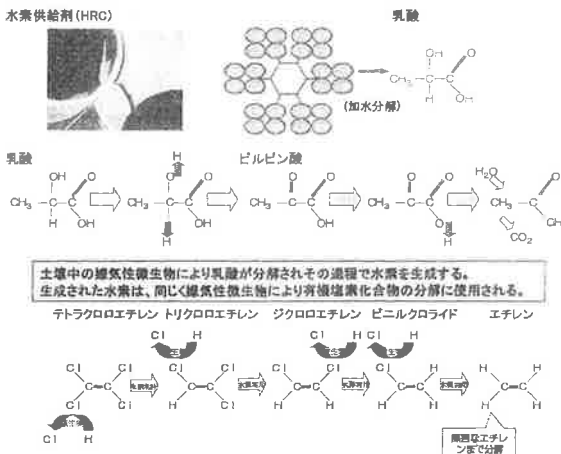


図2 分解の原理

工法採用にあたっては、微生物の存在、水分状態、環境指標等を調査し、本工法が適用可能なことを確認した。

4. 地下水部の浄化

4.1 モニタリング方法

本工法では、浄化の効果や進み具合が、微生物の活動に影響を与える地中の環境に大きく左右されるため、施工中は地中環境の管理が重要となる。そこで、施工中には嫌氣的環境の醸成度合や浄化の進捗状況管理のために、表2に示すような地下水のモニタリングを実施した。各項目の目的等を以下に示す。

- ①デハロココイデス: 有機塩素化合物を分解するデハロココイデスの存在を確認する。遺伝子検査により行う。
- ②環境指標: 微生物の生息環境の指標として水素イオン濃度(pH)、嫌氣的環境の確認のための酸化還元電位(ORP)
- ③水素供給剤の量・拡散状態: 乳酸等の有機酸の量と拡散状況を全有機炭素(TOC)により把握する。
- ④イオン濃度・嫌氣的微生物に関する項目: 硝酸イオン(NO₃⁻)、硫酸イオン(SO₄²⁻)、鉄イオン(Fe)は阻害物質となるため薬剤注入量の設計に必要となる。また注入後は嫌氣的微生物の働きや、嫌氣的環境の指標となる。
- ⑤浄化対象物質: 有機塩素化合物のトリクロロエチレンおよびシス-1,2-ジクロロエチレン(cis-1,2-DCE)と1,1-ジクロロエチレン(1,1-DCE)とした。また、ジクロロエチレンの分解を確認するためビニルクロライド(塩化ビニル、VC)も項目に加えた。

表2 モニタリング項目

目的	名称	性状・指標等
適用	デハロココイデス(Dehalococoides)	検出されること
環境指標	水素イオン濃度(pH)	中性域(微生物生育)
	酸化還元電位(ORP)	還元状態(マイナス領域)
	電気伝導度(EC)	水中のイオン量の目安
薬剤	全有機炭素(TOC)	薬剤(有機酸)量の確認
阻害物質・環境指標	硝酸イオン(NO ₃ ⁻)	・減少により嫌氣的確認(脱窒素反応)
	硫酸イオン(SO ₄ ²⁻)	・減少により嫌氣的の確認(硫酸還元反応)
	鉄イオン(Fe)	増加による嫌氣的の確認(鉄還元反応による溶解度増加)
浄化対象物質	トリクロロエチレン(TCE)	溶剤・工業製品
	シス-1,2-ジクロロエチレン(cis-1,2-DCE)	分解生成物(特定有害物質)
	1,1-ジクロロエチレン(1,1-DCE)	分解生成物(特定有害物質)
	ビニルクロライド(VC)	分解生成物(監視項目)

モニタリングには、図1に示したように、定期的にモニタリングを行う地下水観測井戸を10箇所設定した。また、モニタリング頻度は、採水によって、嫌氣的環境を損なわないよう、1ヶ月に1回程度を目安に実施した。

4.2 浄化の経過

水素供給剤の注入位置と、浄化対象物としてシス-1,2-ジクロロエチレン (cis-1,2-DCE) の浄化進行状況を模式図として図3に示した。

また、図4～図6に、浄化対象物質の最高濃度地点付近の観測井戸 (図1参照) のモニタリングデータの経時変化と水素供給剤等の注入時期を示す。図4には、浄化対象物質であるトリクロロエチレン (TCE) およびシス-1,2-ジクロロエチレン (cis-1,2-DCE) について、計画時の濃度変化予測および実測した地下水濃度の推移を示した。図5には、酸化還元電位 (ORP) と全有機炭素 (TOC) の経時変化を、また、図6には鉄 (Fe)、硫酸 (SO₄)、硝酸 (NO₃) の各イオンの推移を示した。

4.2.1 水素供給剤の注入状況

図3に示すように、地下水観測井戸における浄化対象物質の濃度や嫌気性環境等のモニタリングを行いながら、水素供給剤の注入を3回を実施した。注入の進行に伴い、シス-1,2-ジクロロエチレン (cis-1,2-DCE) の濃度が減少していく様子がわかる。

① 1回目注入

初期の汚染範囲から対策範囲を設定し、水素供給剤の注入位置を平面的に4 mピッチとして、既設井戸および裸孔ポーリング 138 本により、水素供給剤を約 23t 注入した。

② 2回目注入

注入開始後 200 日経過後より、酸化還元電位 (ORP) の上昇傾向がみられたため (図5参照)、まず既設井戸からの追加注入、次いで裸孔のポーリング 63 本により、約 9t の追加注入を実施した。

③ 3回目注入

400 日経過後より、全有機炭素 (TOC) の減少から水素供給剤の不足と、酸化還元電位 (ORP) の上昇傾向 (図5参照)、またトリクロロエチレン (TCE) の濃度減少傾向が緩やかになったこと (図4参照) から浄化の工期を考慮して、低分子型の水素供給剤 1200kg を注入した。

また、浄化促進工法として、酸素消費剤 750kg を既設井戸より追加注入した。

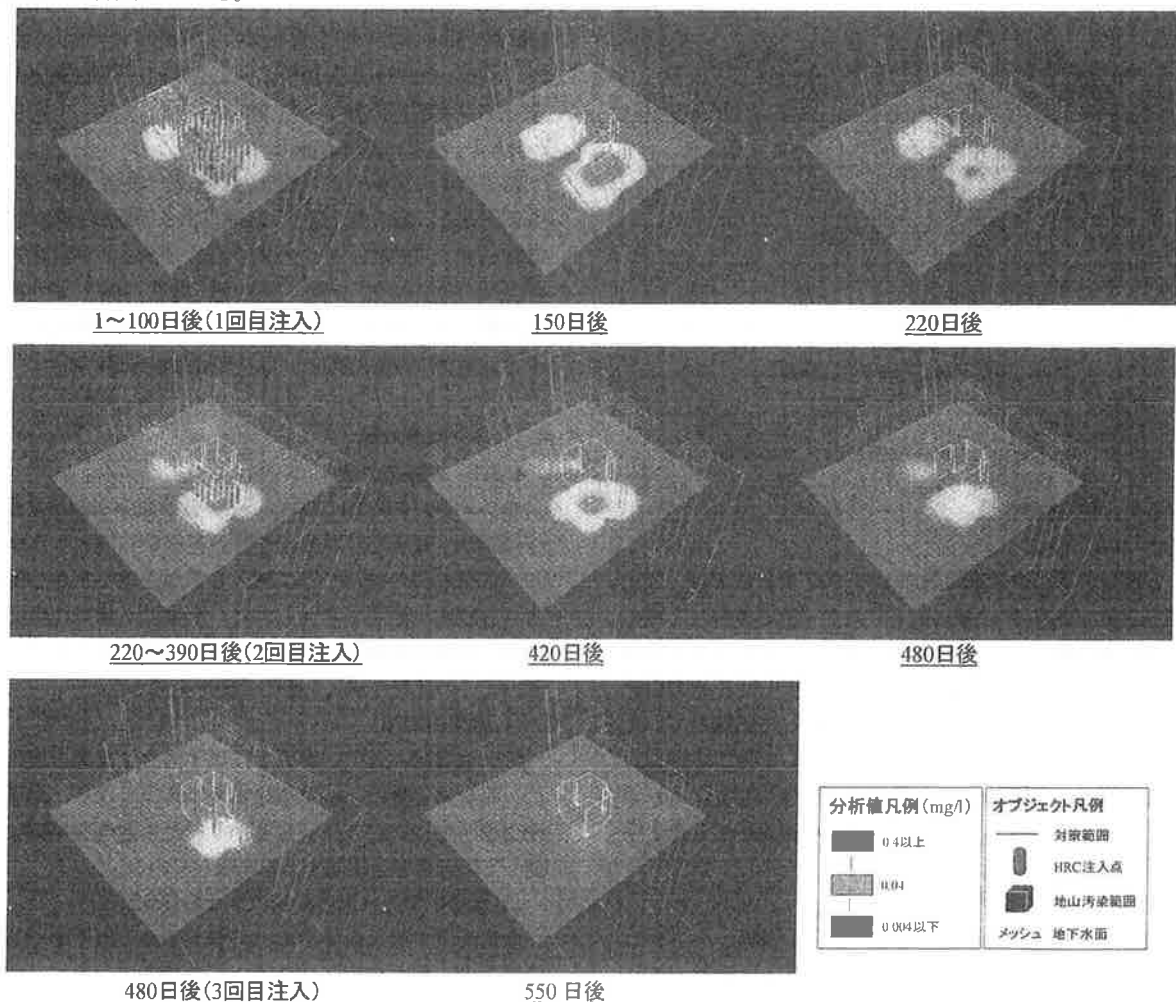


図3 浄化経過の模式図

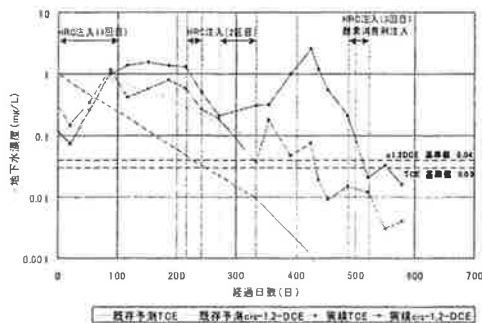


図4 浄化対象物質の濃度変化

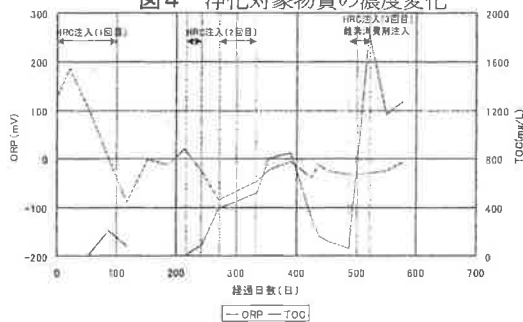


図5 ORPおよびTOCの濃度変化

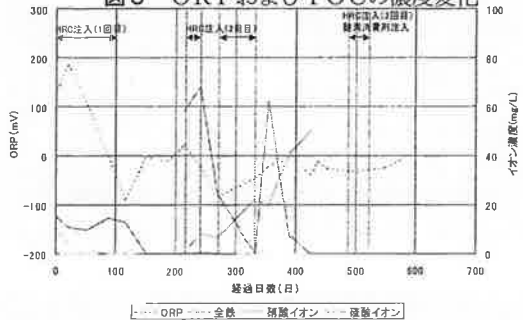


図6 イオン濃度とORPの変化

4.2.2 浄化進捗状況

①0～100日経過

1回目の水素供給剤の注入から100日目までは、酸化還元電位(ORP)が急激に低下したが(図5参照)、浄化対象物質の濃度は、予測曲線と異なり、低下せず上昇傾向がみられた(図4参照)。この原因として、水素供給剤の注入直前まで汚染拡散防止対策として実施していた揚水を停止したため、地下水位が回復して地下水水面付近に残存していた浄化対象物質が再溶出することにより濃度が一時的に上昇し、計画時予測との差異が生じたと考えられる。

②101～220日経過

100日経過後から再溶出による影響は薄れ、トリクロロエチレンの分解生成物であるシス-1,2-ジクロロエチレン濃度は増加したものの、徐々に浄化対象物質の濃度も低下傾向に転じた(図4参照)。しかし酸化還元電位(ORP)が上昇してプラスの領域になり嫌気性環境が損なわ

れてきたこと、また全有機炭素(TOC)の減少より水素供給剤の不足が考えられたことから(図5参照)、水素供給剤の追加注入(2回目注入)を実施した。

③221～390日経過

2回目の水素供給剤の注入効果により、酸化還元電位(ORP)はマイナス領域で嫌気性環境を維持し、また全有機炭素(TOC)は増加傾向にあり、水素供給剤の拡散が確認された(図5参照)。浄化対象物質の濃度も低下傾向を維持した(図4参照)。

④391～500日経過

酸化還元電位(ORP)はマイナス領域を維持しているが、390日前後から全有機炭素(TOC)の減少による水素供給剤の不足と(図5参照)、450日経過後からトリクロロエチレン(TCE)の上昇が認められ(図4参照)、浄化の停滞が考えられた。そこで、浄化の促進を行うため、480日前後から3回目の低分子型の水素供給剤の注入(3回目注入)を行うとともに、浄化促進対策として酸素消費剤を同時に注入した。注入後、トリクロロエチレンの濃度は減少傾向に転じ、シス-1,2-ジクロロエチレン濃度も520日～550日にかけて見られたトリクロロエチレンの分解による一次的な上昇後に低下し、550日経過(約18ヶ月)で目標値以下となった(図4参照)。

4.2.3 イオン濃度の変化

図6に示した各イオン濃度と酸化還元電位(ORP)の関係を見ると、酸化還元電位(ORP)が低下傾向の際には、硫酸イオンと硝酸イオンの減少および鉄イオン濃度の上昇傾向が見られた。また、酸化還元電位(ORP)が上昇傾向の際には、各イオン濃度変化に逆の傾向がみられ、各イオン濃度の環境指標としての有効性が確認された。

4.3 浄化促進対策

4.3.1 対策の原理

モニタリング地点における450日前後からの浄化進行の停滞は、降雨時に地表面や井戸表面から流入する水や、井戸水採水時の攪拌の際に流入する周辺地下水から供給される酸素が原因と考えられた。酸素は、嫌気性環境の維持・促進阻害要因となるため、3回目注入として、以下の2つの材料を注入し浄化の促進を図った。

(1)酸素消費剤

酸素消費剤として、写真1に示す混合栄養源を使用した。混合栄養源は、嫌気微生物の栄養源となり、地下水や土壌浄化においては、分解が早いので酸素を早期に消費して嫌気状態を醸成するのに適している。

(2)低分子型の水素供給剤(加水分解物)

通常使用する水素供給剤は分解が極めて緩やかであり、低濃度の水素を放出し続けることが可能であるが、短期間に水素が必要な場合には、不利な化合物となっている。本供給剤は、水素供給剤を低分子型にし通常よりも早く水素を放出する化合物としたものである。なお、混合栄

養源による酸素消費剤に比べると反応は緩やかである。



写真1 酸素消費剤（混合栄養源）

4.3.2 注入方法

促進剤の配合および注入量を表3に示す。

酸素消費剤と水を混合攪拌・調整して溶液を作成し、観測井戸へ注入した。また、酸素消費剤の効果を確認するため、注入材料の条件を変えて、比較検討を行った。

注入に使用した水は、塩素および浄化対象物質の有機塩素化合物を含まないものとし、表4のように周辺の地下水を分析し、注入水として使用可能と判断した。

なお、ORP（酸化還元電位）が+175mV と高かったが、+100～+200mV であるため、酸素消費剤の添加によって速やかに嫌気性が得られる範囲と考えられた。

表3 注入内容

No.	注入状況	使用材料		備考
		酸素消費剤溶液 (混合栄養源)	水素供給剤 (低分子型)	
①	酸素消費剤 +水素供給剤	150kg (栄養源 15kg)	100kg	水素供給剤 先行注入
②	酸素消費剤	600kg (栄養源 60kg)	—	
③	水素供給剤	—	100kg	

表4 注入用水 分析結果

項目	PCE	TCE	cis-1,2-DCE	1,1-DCE
測定値	N.D	N.D	N.D	0.004mg/ℓ
項目	pH	ORP	EC	DO
測定値	7.63	175 mV	19.2 mS/m	3.3 mg/ℓ
項目	Fe	NO ₃	SO ₄	TOC
測定値	N.D	0.51mg/ℓ	53.1mg/ℓ	4.79mg/ℓ

4.3.3 効果確認

注入施工7日後の、水質の変化の結果を表5に示す。

酸素消費剤を注入した①、②の地点では、注入後7日後の測定で ORP（酸化還元電位）がマイナス領域となって還元状態が確認されたが、水素供給剤のみの③ではプラス領域であり酸化状態のままである。これにより酸素消費剤の速効性が確認された。

なお、酸素消費剤のみでは還元状態の維持は困難であるので、浄化を継続するためには、酸素消費剤に比べ反応が緩やかな水素供給剤の併用が必要である。

表5 酸素消費剤 効果確認結果

No.	注入状況	施工前		施工後(7日後)	
		水位 (管頭-m)	ORP (mV)	水位 (管頭-m)	ORP (mV)
①	酸素消費剤 +水素供給剤	19.16	9	19.40	-72
②	酸素消費剤	17.20	52	17.42	-65
③	水素供給剤	21.36	54	21.14	52

5. 土壌への適用

5.1 適用理由

水素供給剤による原位置浄化工法は、土壌への適用事例が少ないため、当初、地下水部だけを対象としたが、以下のことから、地下水位より浅い地山部分での浄化効果の得られる可能性があり適用を試みた。

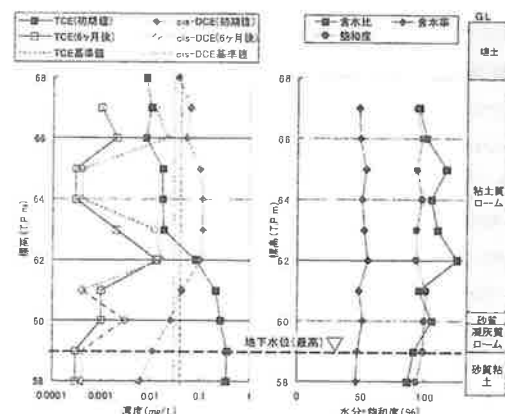
- ①土壌対策範囲に水素供給剤の反応に必要な間隙水が十分にあり、水素供給剤の効果が期待できたこと。
- ②対象とする地山部土層の上層には埋土があり、この埋土層の被覆により対象部位の嫌気状態の維持が比較的されやすいと考えられたこと。

一般的に地下水へ水素供給剤を適用する場合は、嫌気性環境になり効果が現れるまでに3～6ヶ月程度有することが多いが、今回の地山部では、水素供給剤の注入後、約6ヶ月後に、ボーリング調査を行い、対象物質のトリクロロエチレン、シス-1,2-ジクロロエチレン、1,1-ジクロロエチレンが浄化目標値に達している事が確認された。

5.2 効果に関する考察

地下水より浅い地山部分において、水素供給剤による浄化効果が得られた理由を検証するため、水素供給剤の効果に影響が大きい土の水分状態に係わるパラメータに着目し、効果との関係性を検証した。

浄化効果が確認された地点における深度別の土の水分の状態について、有機塩素化合物（VOC）の濃度分布を図7(a)に、および土の飽和度、含水率、含水比の分布を図7(b)に示す。



(a) VOC 濃度

(b) 水分状態

図7 深度別 有機塩素化合物・水分状態

飽和度については、地表面から2m以深であれば、地下

水位より上部でもほとんど飽和状態にあることがわかる。また含水率は、水素供給剤が土壌中の間隙水と反応し水素を放出するために最低必要となる含水率 20%程度に対し 50%程度と高く、十分な水分があることがわかった。

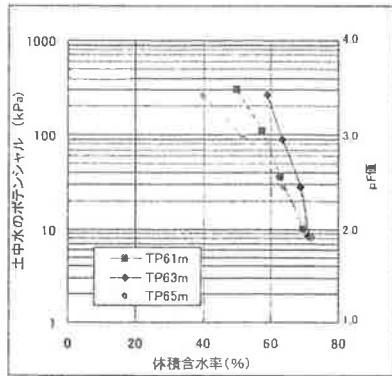


図8 土の水分特性曲線

また土の保水性試験より得られた水分特性曲線を図8に示す。この結果から含水率が水素供給剤と間隙水との反応に支障を来す 20%まで低下するにはかなりのポテンシャルが必要なことが推測され、上部が埋土などで覆われた状態では、地表の蒸発散の影響により埋土下部の層で含水率が低下する可能性は極めて低いと考えられる。

したがって、地下水より上部の地層においても必要な水分状態が保たれており、水素供給剤が常に水と反応し、嫌気性環境も継続されやすいことから、地下水位が浅の土壌においても水素供給剤による浄化の効果が得られたものと考察される。

6. まとめ

有機塩素化合物による地下水・土壌汚染サイトにおいて、浄化対策としてバイオスティミュレーションの一つである水素供給剤 (HRC) による原位置浄化工を実施した。その結果、以下の知見を得られた。

- ①地下水浄化においては、適正なモニタリングによる管理により、浄化を進める必要がある。
- ②地下水の浄化促進工法として使用した混合栄養源による酸素消費剤を実サイトで試験した。その結果1週間程度の短期間で還元状態に移行できることがわかり有効性を確認した。
- ③土壌については、地下水位より浅い地層で有っても水分が豊富で嫌気性環境が維持されやすい条件があれば、水素供給剤 (HRC) による原位置浄化も可能と考えられる。以上の知見を、今後の有機塩素化合物による土壌・地下水汚染の浄化対策に生かしたい。

謝辞

本データ収集にあたり、施主・現場担当者・協力業者の方々に多大なるご協力をいただきました。末筆ながら関係各位に厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 地盤環境技術研究会：土壌汚染対策技術、(株)日科技連出版社

A CASE STUDY OF IN-SITU REMEDIATION BY BIOSTIMULATION IN UNDERGROUNDWATER AND SOIL CONTAMINATION

H.Ito H.Sano

In underground water and soil contamination site by chlorinated hydrocarbons, we remediated by in-situ remediation method pouring Hydrogen Release Compounds (HRC), which is one of the biostimulation methods. In this method, HRC make the underground environment to anaerobic and activate microbe "Dehalococoides", so the chlorinated hydrocarbons are dechlorinated by "Dehalococoides". It takes a long term to be finished remediation, comparatively. And the progress of remediation is influenced according to the condition in the underground, so it is important that appropriate management by monitoring under remediation. There is few data about soil condition for remediation effect of HRC method.

About the underground water contamination, we have taken the progress management by monitoring, and the countermeasure that poured HRC and oxygen-consumption-compounds, so it was able to finished remediation in the term of a contract. And oxygen-consumption-compounds were useful to make to anaerobic environment quickly. Also, about soil contamination, it was able to finish remediation by HRC method, because moisture condition of soils was good and there was easy to keep an anaerobic environment, though it was an unsaturated layer.