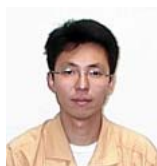


特集 「土壌汚染と対策技術」

トリクロロエチレン汚染土壌の低コスト微生物処理技術の開発

低濃度汚染粘性土を対象とした技術の開発



藤井 研介



井出 一貴



石川 洋二



峠 和男

(本土木技術本部環境技術第二部) (本土木技術本部環境技術第一部)

Low cost Bioremediation of Trichloroethylene Contaminated Soil For Low-concentration Contaminated Clay Soil

Kensuke Fujii

Kazuki Ide

Yoji Ishikawa

Kazuo Touge

Abstract

Biotreatment technology for excavated trichloroethylene (TCE) contaminated soil has been developed, and a low-cost flexible high-purification technology was established. Various examinations were carried out on selection of improvement materials. As a result, the treatment effect by materials addition was checked, the influence on the environment was evaluated, and decomposition treatment of the contaminant was efficiently carried out by using together water-absorptive soil-improvement materials: perlite and decomposition microbe. When the contamination reached about 0.3mg/L-TCE, it was below the standard in abbreviation one day. Furthermore, it was also determined that the number of added microbes decrease with time after purification is complete, and that other microbes in the soil do not have any influence. Moreover, the cost was less than that of disposal and short processing technology.

概要

掘削したトリクロロエチレン汚染土壌を対象とした微生物処理技術の検討を室内試験によって実施し、より低コストで汎用性の高い浄化技術を開発した。微生物処理が困難であった汚染された粘性土壌に、土壌改良資材を添加・混合することで、微生物にとって必要な酸素が十分に供給される環境を創出し、微生物の分解能力を最大限に発揮させることとした。改良資材の選定、資材添加による浄化効果の確認、環境への影響評価などに関する各種試験を実施した結果、吸水性土壌改良資材の真珠岩パーライトを分解微生物と併用することで、処理土を積上げて養生するだけで効率よく汚染物質を分解浄化でき、土壌環境基準の10倍程度の汚染の浄化期間が約1日であること、添加微生物が浄化終了後に経時的に減少すること、土壌中の他の微生物群に影響を与えないことが確認された。加えて、コストは、処理せずに埋立処分する方法等と比較して安価である。

1. はじめに

近年、土壌汚染の事例が顕在化している。平成12年に環境省が実施した「土壌汚染調査・対策事例及び対応状況に関する調査」の結果概要によると、揮発性有機化合物(以下、VOCs)による土壌汚染は、281件確認されている。281件の汚染で確認された物質は、トリクロロエチレン(以下、TCE)が178件、テトラクロロエチレンが152件、シス-1,2-ジクロロエチレン(以下、cis-DCE)が105件などとなっている。VOCsで汚染された土壌の対策手法としては、掘削を伴わない原位置処理法と掘削後に処理処分する掘削処理法に区分されるが、対策工の調査で回答のあった204箇所のうち、64箇所で浄化が確実に実施できる方法として掘削処理法を採用している。

VOCsによる汚染土壌を掘削した場合、そのまま処分場へ搬出するよりサイト内などで浄化することが多い。掘

削した土壌を処理する手法としては、攪拌曝気処理、加熱処理、化学分解処理、生分解処理などがあるが、攪拌曝気処理では処理期間が長くなることや油分共存時に効果が低いこと、加熱処理では設備や土壌中の重金属に影響を与えること、化学分解処理では土壌中の重金属や微生物生態系に多大なる影響をあたえることなど各処理方法には課題が存在し、一長一短である。

そこで、著者らは、土壌性状への影響が最も少なく、なおかつ分解浄化手法である生物処理の適用に着目し、TCEやcis-DCEを分解する能力を持つ微生物を利用して、掘削したTCE汚染土壌を浄化する技術の開発を行ってきた。

これまでに筆者らは砂質土壌¹⁾、高濃度の粘性土壌に対応する技術²⁾の開発を行い、効果を確認している。

今回は、生物処理に適しているとされる比較的濃度の低い汚染粘性土を対象として、より低廉な処理技術を開発したので報告する。

2. TCE分解微生物

使用している分解微生物は、自然由来のフェノール酸化性菌で、その種は*Janibacter sp.*である。活性汚泥中から単離した好気性微生物で、大量培養して使用する。培養した微生物の電子顕微鏡写真をPhoto 1に示す。微生物の大きさは0.5 μm程度の球形である。

分解微生物のTCE分解能力に関する試験結果をFig. 1に示す。微生物量10⁹CFU/mlによる液体系での分解実験であり、50mg/LのTCE（水質基準の1600倍）を1日で分解でき、TCE分解能力は非常に高い。

汚染土壌に生物処理を適用する場合、栄養分等を土壌に添加することが多いが、われわれが開発した生物処理技術では、分解微生物を培養・集積した後に、栄養分であるフェノール等を除去しているため、土壌に添加するのは微生物のみとなっており、栄養分は一切添加しない。そのため栄養分による二次汚染の心配が無く、土壌中で投入した微生物が増殖する可能性はきわめて少ない。

上記のように、微生物のみを土壌に添加する方法を用いて、10⁹CFU/g-wetの微生物量で実施したピーカーレベルでの汚染土壌浄化実験の結果をFig. 2に示す。栄養分の添加が無くても、微生物のみの添加で十分な分解効果があることがわかる。

筆者らがこれまでに開発した浄化技術でも同様の手法で微生物を添加・使用してきたが、微生物はその分解能力を十分発揮しており、ピーカーレベルから数10kgの土壌を使用する程度にスケールアップした試験でも、添加方法による処理能力の低減は無いことを確認している。

3. 微生物混合操作における土壌性状の課題

能力の高い微生物を用いて生物処理を実施する時には、分解微生物を汚染物質と接触させるために、土壌中にできるだけ均一に混合する必要がある。

砂質土壌への微生物の混合は特に問題ないが、細粒分が多く含水比が高い土壌では、一般に、ミキサーによる混合で長時間力を加え続けた場合、土壌間隙が減少し土壌の飽和度が高くなることが多い。

浄化処理に使用する微生物は好気性微生物であるため、活動には酸素が必要であり、飽和度が高くなると土壌中の酸素量は大幅に減少する。加えて、空隙の減少で土壌の通気性は著しく低減し、外部からの酸素の供給量も非常に少なくなってしまう。このような状況では、酸素の不足によって微生物の活性が低下してしまい、分解が途中で止まるために予定していた浄化効果が得られなくなってしまう。

そこで、微生物の土壌への混合操作によって土壌性状が好気性微生物にとって悪化し、目標とする浄化効果が得られなくなることを防止するために、対策を行うこととした。

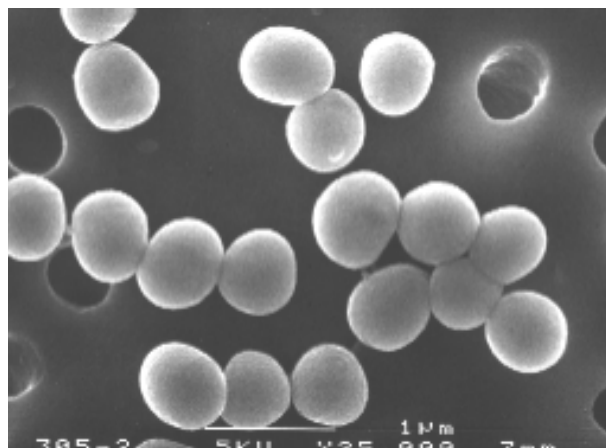


Photo 1 TCE分解微生物の電子顕微鏡観察結果
TCE Degrading Microbes

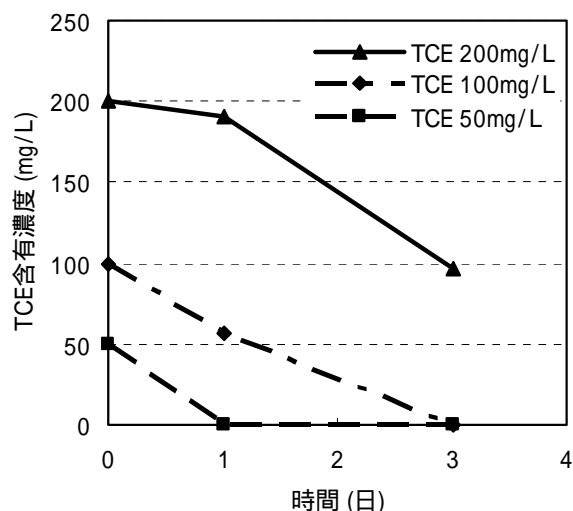


Fig. 1 分解微生物のTCE分解能力（溶液）
Degrading Rates of TCE by TCE Degrading Microbes

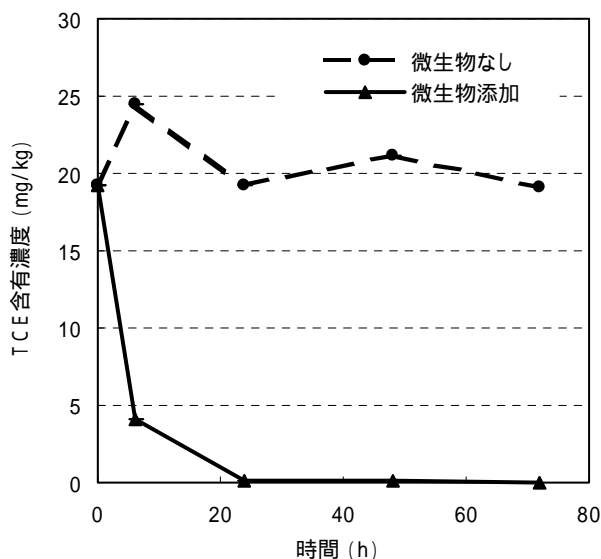


Fig. 2 分解微生物のTCE分解能力（土壌）
Degrading Rates of TCE by TCE Degrading Microbes in Soil

4. 土壌性状の改良

4.1 土壌改良資材の選定とその方法

改良の主目的は微生物処理に必要な空気（酸素）を確保することである。油汚染土壌の微生物処理では各種の方法が用いられるが、養生時に通気する方法は配管が必要で作業が煩雑であり、養生中土壌の再攪拌では揮発性汚染物質が大量に空气中に放出される等、問題がある。

そこで、植栽工事において土壌の通気性や保水性の改良に使用され、実際の施工が簡易である土壌改良資材を微生物の添加混合時に併用することで土壌性状を改良し、微生物に適した環境を創造することを試みた。

土壌改良資材には様々な種類があるが、選定対象とした土壌改良資材をTable 1に示す。

分解微生物の活動を阻害しないことを最低限必要な条件とし、加えて、浄化が完了した土壌を埋戻しに利用することから腐食・分解による形態変化をおこさない無機物であること、さらに土壌中の微生物環境や地下水環境への影響が少ないこと、などを選定条件とし、浄化の予備実験も含めた実験を実施し、土壌改良資材を選定した。

各種の土壌改良資材について検討した結果、通常の植栽工事において砂質土壌の保水性の改良に使用される、無機質の真珠岩パーライト（Table 1）が使用に適していると判断した。

4.2 真珠岩パーライトによる改良効果

4.1で選定した土壌改良資材の真珠岩パーライトは、土壌間隙中の水分を取り込む性質があるので、混合作業によって減少した間隙を満たすはずの水分を資材中に吸収し、土壌中の大きな間隙が空隙として存在することによって、分解微生物に適した環境である、酸素が多く含まれる状況を創造すると考えられた。

真珠岩パーライトの添加による土壌間隙水の移動状況を、土壌を凍結させてから電子顕微鏡（クライオSEM）によって観察した結果をPhoto 2に示す。

ミキサーで混合された土壌改良資材の空隙に土壌間隙水が移動し、間隙水が存在した場所が大きな空隙となっている状況が確認できた。

土壌中の空隙が多いほど土壌中に含むことのできる酸素量は増加する。また、土壌自体の通気性も向上するため、土壌中に多くの酸素が供給されやすくなり、好気性の微生物は高い活性を維持して持続的に汚染物質を分解することが可能となる。土壌改良資材を添加することによって、空隙が形成され、好気性微生物にとって活動しやすい環境が創造されると判断した。

なお、多孔質の資材であるために、汚染物質を吸収し、分解微生物が分解できなくなる恐れがあったため、汚染物質の吸着試験を実施したが、活性炭の様に汚染物質を多量に吸着することはなかった。また、資材の空隙の大きさは微生物よりはるかに大きいため、空隙中に取込まれた汚染物質も分解可能であると考えられた。

Table 1 選定対象となった土壌改良資材一覧
Improvement Materials

No.	名称	主成分	特徴と改良点	粒径	pH
	黒曜石パーライト	SiO ₂	独立気泡体 ビーズ粒子 透水性改良 通気性改良	4~25mm	中性
	黒曜石パーライト	SiO ₂	独立気泡体 ビーズ粒子 透水性改良 通気性改良	3~5mm	中性
	硬質流紋岩発泡物	SiO ₂	硬質粒状 透水性改良 通気性改良 保水性改良	3~5mm	6.5 ~ 7.0
	真珠岩パーライト	SiO ₂	有効水分 保持量改良	3mm以下	中性
	固化剤	天然 吸水性 物質	通気性改良 保水性改良	繊維状	6~8
	固化剤	天然系 高分子 多糖類	添加量少量 で改質可能	微粉末	6.5 ~ 8.5
	再生木質炭	C	透水性改良 通気性改良 保水性改良 吸着性改良	数mm	7.5 ~ 8.5
	ベントナイト	SiO ₂ Al ₂ O ₃	造壁性改良 高粘性	250メッシュ 90%以上 通過	9.0 ~ 10.5
	山砂	SiO ₂ Al ₂ O ₃	シルト混じり砂	砂分88% シルト 9% 粘土 3%	7.2

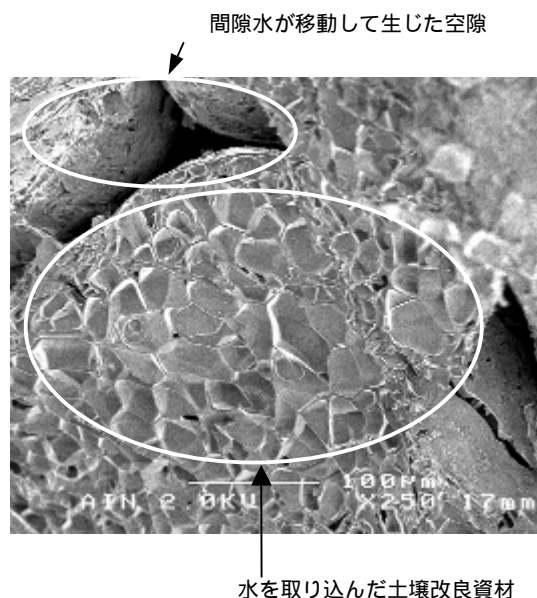


Photo 2 土壌改良資材（真珠岩パーライト）を混合した土壌のクライオSEM観察結果
Pore Water in Perlite Observed by SEM

5. 浄化実験および実用化のための諸条件の設定

5.1 使用土壌と試料調整

土壌改良資材の選定において、真珠岩パーライトを添加・混合することで分解微生物に適した環境が創造されることは確認されたものの、技術を確認し実用化するためには、土壌の状況に応じた土壌改良資材の添加量、土壌の改良効果を確認するための項目と最適値の設定、微生物の最適添加量、などを明確にしておく必要がある。

そこで、まず室内で1kg程度の土壌を用いた試験から開始し、その後スケールアップして各種条件を確認した上で、実用化に向けた浄化試験を実施することとした。

実験に用いた土壌は、シルト・粘土含量が53%、塑性限界が79%、液性限界が115%、自然含水比が74%の高液性限界の砂質有機質粘土である。この土壌の土質試験結果をTable 2に示す。

粘性土壌の中でも塑性・液性限界が高く、微生物懸濁液を添加して混合することで、好気性微生物にとって適さない状況になりやすい土壌であったことから、この土壌を用いて作製した模擬汚染土壌を浄化できるようになれば、非常に高い技術レベルに到達できると考えて選択した。

模擬汚染土壌の作製は、ステンレス製の密閉容器を使用して、下記の手順で実施した。

土壌の風乾	適量のTCE原液を添加
密閉状態で攪拌	1週間密閉養生
含水比調整	1週間密閉養生
完成	

Table 2 土質試験結果
Characteristics of Experimental Soil

項目	測定結果	
土粒子密度 g/cm ³	2.60	
自然含水比 %	73.5	
粒度	礫 分 2~75mm %	0
	砂 分 75µm~2mm %	47
	シルト分 5~75µm %	36
	粘土分 5µm以下 %	17
コンシステンシー特性	液性限界 %	115
	塑性限界 %	79
	塑性指数	36
	コンシステンシー指数	1.2
分類	分類名	砂質有機質粘土 (高液性限界)
	分類記号	OHS
有機物含有量 %	8.6	
強熱減量 %	14.4	

5.2 品質管理項目と目標の設定

現場での実施工時の運転管理では、容易に土壌改良効果を判定できることが重要であり、土壌改良資材を添加・混合した結果、土壌がどのような性状になったかを把握することが必要であった。

そこで、現場でも容易・簡便に測定でき、改良後の土壌性状を表現できる項目として、目視観察と土壌通気性などを選択した。

土壌の状態は、目視観察では団粒構造が個別に存在する状況が土塊状に比べて浄化程度が良く、また土壌通気性は高いほど浄化程度が良いという傾向であった。

品質管理項目と目標を設定するための浄化実験の結果から、浄化に必要な土壌性状を確保するための最適値を定めた。

5.3 土壌改良資材添加量と改良効果

土壌改良資材は、分解微生物の混合時に土壌の性状を改善するために使用するが、必要添加量は特に含水比の影響を大きく受けると考えられた。

そこで、含水比を調整した土壌を利用し、最適値を維持できる土壌改良資材(真珠岩パーライト)の添加量を求める実験を行った。

土壌改良資材の有無に対する含水比の影響を確認した実験結果をTable 3に、3水準の含水比の土壌を使用した土壌改良資材添加量と改良効果の関係をj確認した実験結果をTable 4に示す。なお、実験におけるミキサーによる混合時間は20秒で一定とした。

判断基準はいずれにおいても

○：すべての管理項目で最適値を確保

△：少なくとも1種の管理項目で最適値を確保

×：すべての管理項目で確保せず

とした。

実験の結果、含水比の高い土壌を対象とした浄化処理を実施する場合には、多くの土壌改良資材が必要となることが明らかとなった。

Table 3 真珠岩パーライトの有無に対する含水比の影響
Influence of Water Content to Perlite

資材量 (g/kg土)	土壌含水比(%)				
	60	70	80	90	100
なし			×	×	×
30				×	×

Table 4 真珠岩パーライト添加量と改良効果の関係
Relationship between Perlite Quantity and Effect

含水比 (%)	資材量(g/kg土)						
	15	20	30	35	40	45	50
72				-	-	-	-
81	-	×		-		-	-
86	-	-					

5.4 土壌性状改良時の生物処理効果

土壌改良資材（真珠岩パーライト）を用いて土壌性状を改良した処理の効果を図3に示す。含水比約80%の模擬TCE汚染土壌を1ケースあたり20kg使用し、土壌改良資材量は5.3の結果に基づき湿潤土壌1kgあたり30gとした。分解微生物は土壌1gあたり10⁸CFU程度を懸濁液として土壌改良資材とともにミキサーで添加・混合した。試験では土壌改良資材の有無、分解微生物の有無で計4ケースを実施した。

分解微生物を添加しても土壌改良資材を添加しないケースでは、土壌環境基準値(0.03mg/L)までの浄化は不可能であった。土壌中の微生物の残存分解活性を測定したところ十分残存していたことから、酸素の不足により微生物の活動が停止し、分解も停止したものと推測した。

土壌改良資材を添加した場合には通気性が非常に良くなることから、TCEは気化によりある程度は濃度が減少したものの、土壌環境基準には到達しなかった。これは、土の内部に吸着したTCEは容易に気化しないためと判断した。これに対して分解微生物と土壌改良資材の両方を添加したケースでは混合後の養生期間約1日で速やかに土壌環境基準以下まで浄化された。

微生物に適した環境では十分な分解効果が得られることが確認できたため、さらに微生物添加量を約半分にした試験の結果を図4に示す。微生物添加量を半減すると浄化期間が長くなったが、約2日で土壌環境基準値に、約3日では土壌環境基準値以下に浄化したことから、添加した微生物の分解活性が有効に利用されていることが明らかとなった。

この工法での処理コストは混合費用と微生物および改良資材のコストが主である。使用する微生物と改良資材の量は、処理開始時の汚染濃度、汚染土の性状（含水比や土質）によって異なるが、微生物のコストが占める割合が最も大きい。しかしながら、使用する微生物量を減少できることから低コスト化が可能であると判断した。

5.5 処理の適用温度条件の検討

通常、生物処理は低温条件には不向きであるとされており、本技術で使用する微生物についても低温条件では分解活性が低下することが確認されているが、実際の汚染土壌浄化における温度の影響は未確認であった。

そこで、室内温度条件（15～20℃）の実験と併せて低温条件（8～13℃）で実施した浄化試験結果を図5に示す。

低温条件では浄化速度が減少し、室内温度条件で環境基準に到達した時間（48時間）では浄化が完了しなかったが、浄化の傾向は続いているため、浄化期間を長く設定することで対応は可能と考えられた。

ただし、温度が低下するほど浄化速度が低下するので、最高気温が10℃以下の状況が継続するような環境では、保温などの何らかの対策を併用しないかぎり、技術の適用は不可能である。

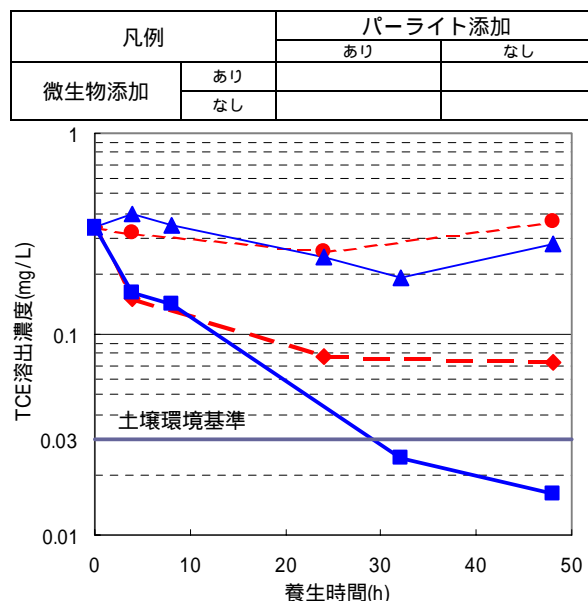


Fig. 3 TCE汚染土壌の浄化試験結果
The Results of TCE Bio-Degradation with Perlite

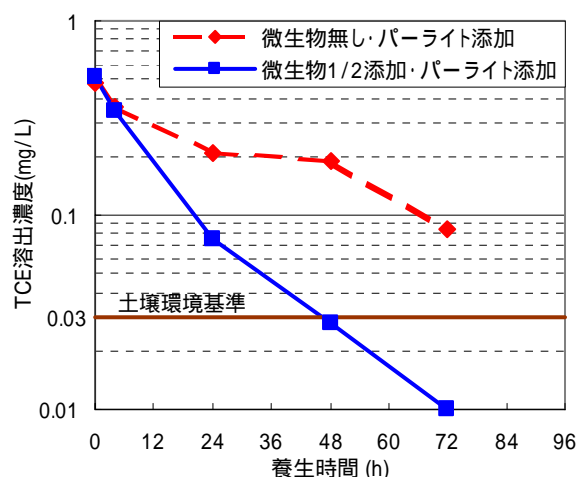


Fig. 4 微生物添加量半減時の浄化試験結果
TCE Bio-Degradation of 1/2 Microbes

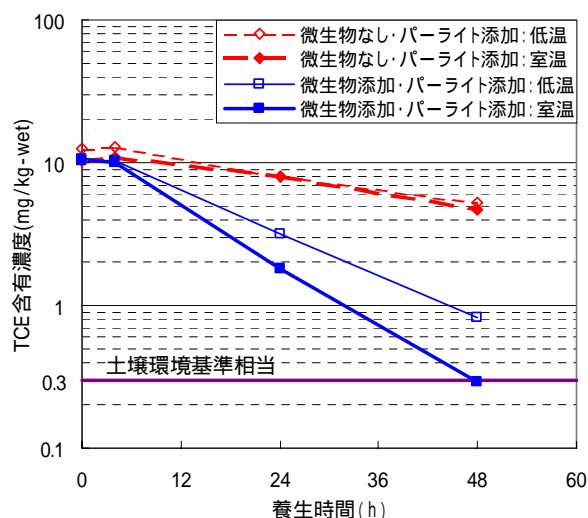


Fig. 5 適用温度条件の検討試験結果
Influence of Temperature

6. 技術の実用化に向けて

6.1 施工機械による微生物・土壌改良資材の混合試験

本技術による浄化工事のための施工機械について検討を行い、処理能力や汎用性の高さなどから自走式土質改良機がもっとも施工機械に適していると推測した。しかしながら、自走式土質改良機による資材等の混合精度が不明であったため、実際に自走式土質改良機を用いて土壌改良資材（真珠岩パーライト）や微生物を混合し、その混合精度や施工性を確認するための試験を実施した。

試験では、浄化試験に使用した土壌とほぼ同等の性状を有する汚染していない有機質砂質粘性土を使用し、自走式土質改良機はコマツ製リテラBZ210-1を使用した。自走式土質改良機をPhoto 3に示す。

混合試験では、土壌改良資材添加量や施工速度を調整することで、必要な土壌改良効果を得ることができ、なおかつ微生物の混合精度も確保できることが確認された。

このことから、土壌への資材・微生物の添加混合に、自走式土質改良機が有効な施工機械であると判断した。



Photo 3 自走式土質改良機
Mobile Soil-Improvement Machin

6.2 コストの試算

本技術は、土壌に土壌改良資材を混合することで、分解微生物にとって適した環境を創出し、保有する分解能力を効率よく発揮できる状態となり、結果として添加微生物量を低減でき、微生物にかかる費用を抑制することができた。

また、使用する設備も自走式土質改良機と一般的な重機のみで、特殊な設備は一切不要である。

このことから、本技術による汚染土壌の処理コストは、十分に競争力を有していると考えられたので、詳細なコスト算出を実施した。

土壌浄化工事で想定される施工フローは、掘削 小運搬 投入 混合 積込 整形 養生 積込 運搬 仮置・分析 埋戻しであるが、掘削工事は土質や対象面積・深さなどの影響で、は施工場所の状況で大きくコストが異なるため算出対象から除外した。また、以降の埋め戻しに関する工事も同様であるため除外し、コストの算出はフローの投入から積込までを対象に実施した。

代表コストの算出は、以下の仮定条件で実施した。

- ・ 総処理土量 : 9000 m³
- ・ 1日当りの処理土量 : 250 m³
- ・ 時間当たり処理土量 : 40 m³
- ・ 養生ヤード面積 : 2000 m²
- ・ 養生時間 : 24 時間
- ・ 資材添加量 : 30 g/kg-wet soil
- ・ 土壌湿潤密度 : 1.8 t/m³

微生物のコストは浄化対象濃度によって大幅に異なるため確定できないものの、汚染土壌 1 m³当りのコストは、20,000円以下と算出された。

このコストは、処理せずにそのまま場外搬出して埋立処分する方法等と比較して安価である。

低コスト化の実現により、短期間で安価で処理できる環境負荷の低い技術として確立された。

6.3 処理の安全性

微生物を添加する浄化方法は、経済産業省が定める「組換えDNA技術工業化指針」の対象となるなど、安全性について問われることが多い。

本技術で使用する微生物については既報²⁾のとおり、微生物農薬の安全性評価に関する基準に準じた各種試験で安全性を確認している。

微生物分解によるジクロロ酢酸の生成の可能性があったが、試験後の試料ではすべてにおいて不検出であった。

微生物の添加による土壌中の各種微生物への影響については、一般細菌数、糸状菌数、放線菌数、大腸菌群数について微生物混合前と混合2日後、35日後で比較を行ったが明確な増減は見られず、影響は無いと判断できた。

微生物自体が安全であり、副生成物の残留が無く、土壌性状への悪影響も無いことから、処理自体は安全なものであると判断した。

7. まとめ

TCE汚染土壌の掘削処理に関して、TCE分解微生物によるより安価な処理技術を開発することができた。

土壌改良資材を使用して、TCE分解微生物にとって適した土壌環境にすることによって、簡易な混合作業とそれに引き続いた1～2日間の積上げ養生のみで、処理は完了する。

参考文献

- 1) 藤井, 辻, 他: TCE汚染土壌のバイオレメディエーション技術の研究開発報告 - その1 - , 第6回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集, pp.107～110, (1998)
- 2) 石川, 藤井, 他: トリクロロエチレン汚染土のハイブリッド型バイオレメディエーション処理システムの開発, 大林組技術研究所報, No.63, (2001)