

VOCs汚染地盤の原位置バイオ浄化工事におけるクロロクリン[®]の適用

四本 瑞世 佐藤 祐司
(本社土木技術本部)
緒方 浩基 久保 博

Application of Chloroclean[®] in-situ Treatment of VOCs Contamination

Mizuyo Yotsumoto Yuzi Sato
Hiroki Ogata Hiroshi Kubo

Abstract

In an underground water reservoir contaminated by chlorinated hydrocarbons, we applied in-situ treatment using anaerobic bioremediation by Chloroclean[®], and confirmed the following. First of all, we carried out a treatability test using a contaminated sample from the reservoir. We thus determined that the applicability of in-situ bioremediation by Chloroclean of this site was high because VOCs were degraded less than the environmental standard value and the Chloroclean diffused easily. A management method appropriate for the VOCs degrading microorganism was examined using a dechlorinating culture of VOCs acquired from the sample. About 0.3% of the density of Chloroclean was suitable for consumption and degradation of VOCs, and an appropriate pH for the VOCs degrading microorganism was 6.5-8.0.

概要

某現場におけるVOCs汚染地盤の浄化工事において、クロロクリンによる原位置嫌気バイオレメディエーションを適用し、以下を確認した。まず、現地のサンプルを用いたトリータビリティ試験より、VOCsを環境基準値以下にまで分解できること、栄養材が容易に拡散する地盤であることから、当サイトのクロロクリンによる原位置嫌気バイオレメディエーションの適用性は高いと判断した。浄化工事を効率よく行う為、現地サンプルより取得したVOCs分解菌群を用いて、VOCs分解微生物に適した環境条件について検討したところ、栄養材濃度は、その消費量とVOCsの分解程度から0.3%程度が適当であり、pH環境は6.5~8.0付近が適していることがわかった。クロロクリンによるVOCs汚染地盤の浄化工事は、工事開始から約半年が経過するが、TCE及びcisDCEの低下が認められ、デハロコッコイデス属細菌の増加が確認された。

1. はじめに

近年、テトラクロロエチレン（以下、PCE）、トリクロロエチレン（以下、TCE）などの揮発性有機塩素化合物（以下、VOCs）による地下水・土壌汚染の浄化対策として、地盤中に栄養材を注入して、現地の嫌気性分解微生物を活性化し、VOCsを分解する原位置嫌気バイオレメディエーションを適用する事例が多くなってきた。我々も、これまでに、食品添加物を主材とした安全性の高い独自の栄養材「クロロクリン」を開発し¹⁾、実汚染現場において試験工事をを行い、その有効性を確認している²⁾。また、バイオレメディエーションの適用性を評価したり、浄化工事の設計を行う上で、地盤中の栄養材の拡散性や、栄養材の消費に関与する酸化物質の評価が重要であることがわかってきた²⁾。

本報では、VOCs汚染の浄化工事でクロロクリンを適用した事例を中心に、現地のサンプルを用いたトリータビリティ試験、VOCs分解微生物に適した管理方法の検討、工事における現時点の浄化状況について述べる。

2. クロロクリンのVOCs分解性能

2.1 概要

クロロクリンは、食品添加物を主材とした白色の粉末で、水への溶解性が高い。地盤に注入すると、速やかに分解され、VOCs分解に適した嫌気状態を形成する。

嫌気性微生物によるVOCsの分解は、栄養材が分解される過程で発生する水素とVOCsの塩素が置き換わることで、PCEやTCEが、シス-1,2-ジクロロエチレン（以下、cisDCE）、塩化ビニル（以下、VC）を経て、無害なエチレンへと変換されるが、cisDCE以降の反応が非常に遅いケースが多い。これは、cisDCEの分解微生物であるデハロコッコイデス属細菌が存在しない、もしくは存在しても活性化できないことが原因と考えられる。そこで我々は、クロロクリンがデハロコッコイデス属細菌の活性化に有効な栄養材であるかを試験した。具体的には、デハロコッコイデス属細菌を含むサンプルを用いてVOCs分解試験を行い、cisDCEの分解期間を他の栄養材と比較することで評価した。

2.2 供試サンプル

2.2.1 デハロコッコイデス属細菌を含むサンプル

VOCs汚染現場より採取したサンプルにVOCsを添加し、VOCsが完全に分解した試験体について、デハロコッコイデス属細菌の菌数を測定し、100mlあたり 10⁷個以上の菌数が確認されたサンプル2種類を本試験に用いた。サンプルそれぞれのcisDCEが分解するまでに要した期間とデハロコッコイデス属細菌の菌数は、サンプルAでは40日間、5×10⁷個/100mlであり、サンプルBでは60日間、2×10⁹個/100mlであった。

2.2.2 使用した栄養材 試験に使用した栄養材は、クロロクリン、市販栄養材として2種類(①; 乳酸をベースにした高分子化合物, ②; 糖類が主成分)の他、デハロコッコイデス属細菌の培養等に使用されている乳酸、メタノール、エタノールの合計6種類とした。

2.3 試験方法 100ml容器に、各栄養材の0.1%溶解液を90ml添加し、栄養材に窒素や無機塩類を含まないものについては、微生物の培地として十分量の窒素と無機塩類を添加した。次に、分解菌液として、2.2.1で調整したサンプルA,Bをそれぞれ10ml添加後、サンプルAにはTCEを、サンプルBにはcisDCEを5~6mg/lとなるように添加し、25℃で静置培養した。経時的にヘッドスペースガスを採取し、ガスクロマトグラフによりVOCs濃度を測定した。

2.4 結果

結果をTable 1に示した。これより、cisDCEの分解に要した日数は、サンプルAでは、クロロクリン=乳酸>メタノール>エタノールの順で、サンプルBでは、クロロクリン=市販栄養材①=乳酸=メタノール>市販栄養材②>エタノールの順に少なかった。また、クロロクリン添加区では、VCの分解も速やかに進行した。これより、クロロクリンがデハロコッコイデス属細菌の活性化に有効な栄養材であることを確認した。

3. トリータピリティ試験

3.1 概要

バイオレメディエーションを適用する際、事前にトリータピリティ試験を行い、適用性を評価する必要がある。トリータピリティ試験として、栄養材の添加により、VOCsが環境基準値以下にまで分解できるかを調査する以外に、栄養材が容易に拡散する地盤であるかを評価することも重要である。後者は、栄養材の土粒子への吸着程度と、栄養材の消費に関与する地盤中の酸化物質の量から推定することができる。ここでは、現地のサンプルを用いたVOCs分解試験と栄養材の吸着性評価試験、地盤中の酸化物質については、栄養材消費に大きく影響する可能性のある溶解性鉄量の含有量試験²⁾を行った。

3.2 VOCs分解試験

3.2.1 供試サンプル 試験には、現場から採取した地下水と土を使用した。地下水の性状をTable 2に、土の性

Table 1 クロロクリンのVOCs分解性能
Degradation of VOCs by Addition of Chloroclean

栄養材の種類	経過時間(日)	サンプルA		サンプルB		
		cisDCE (mg/l)	VC (mg/l)	TCE (mg/l)	cisDCE (mg/l)	VC (mg/l)
クロロクリン	0	6.5	<0.005	5.2	<0.005	<0.005
	7	5.4	0.04	<0.005	2.7	0.62
	14	5.4	0.07	<0.005	<0.005	0.91
	21	4.9	0.84	<0.005	<0.005	<0.005
	28	<0.005	0.02			
市販栄養材① (乳酸をベースとした高分子化合物)	0	—	—	5.2	<0.005	<0.005
	7	—	—	<0.005	3.0	0.44
	14	—	—	<0.005	<0.005	1.2
	21	—	—	<0.005	<0.005	<0.005
	28	—	—	<0.005	<0.005	<0.005
市販栄養材② (糖類を主成分)	0	—	—	5.2	<0.005	<0.005
	7	—	—	<0.005	3.9	0.25
	14	—	—	<0.005	3.0	0.62
	21	—	—	<0.005	<0.005	<0.005
	28	—	—	<0.005	<0.005	<0.005
乳酸	0	6.5	<0.005	5.200	<0.005	<0.005
	7	5.5	<0.005	<0.005	1.9	0.80
	14	5.5	0.10	<0.005	<0.005	<0.005
	21	4.5	0.80			
	28	<0.005	0.13			
エタノール	0	6.5	<0.005	5.2	<0.005	<0.005
	7	6.0	0.04	<0.005	3.1	0.34
	14	5.8	0.05	<0.005	2.6	0.23
	21	5.0	0.80	<0.005	2.5	0.17
	28	2.0	0.06	<0.005	2.3	0.80
メタノール	0	6.5	<0.005	5.2	<0.005	<0.005
	7	6.5	<0.005	<0.005	1.2	1.0
	14	6.0	0.04	<0.005	<0.005	0.85
	21	4.7	0.90	<0.005	<0.005	0.05
	28	0.15	0.20			

TCEが検出下限値未満: , cisDCEが検出下限値未満: , VCが検出下限値未満:

Table 2 地下水の性状
Properties of Groundwater

項目	VOC濃度		理化学性	
	TCE	cisDCE	pH(H ₂ O)	有機性炭素(TOC)
単位	mg/l	mg/l	—	mg/l
供試地下水	3.7	0.02	7.6	2.0

Table 3 試料土の性状
Properties of Soil Sample

項目	VOC溶出量		理化学性	
	TCE	cisDCE	含水比	全炭素
単位	mg/l	mg/l	%	%
供試土	<0.01	<0.01	31	0.04

項目	粒度分布					土粒子密度
	>2mm	0.85~2mm	0.25~0.85mm	0.075~0.25mm	<0.075mm	
単位	%					g/cm ³
供試土	0	0	79	18	3	2.8

状をTable 3に示す。

地下水中のVOCs濃度は、TCEが3.7mg/lと環境基準値(0.03mg/l)の100倍の値を示した。TCEの分解生成物であるcisDCEは、0.02mg/lとほとんど含まれなかった。

土は、細粒分の少ない砂質土であり、全炭素濃度が0.04%と有機物もほとんど含まれなかった。VOCs溶出量は、TCE, cisDCEともに0.01mg/l以下であった。

3.2.2 試験方法 100ml容器に、現地採取土40gと地下水100mlを投入し、クロロクリンを0.1%となるように添加した。次に、ヘッドスペースを窒素ガスで置換した後、セブタムつきの蓋で密閉し、上下転倒して全体を混合した。20℃恒温室で静置培養し、経時的にヘッドスペースガスを採取し、ガスクロマトグラフによりVOCs濃度を測定した。

対照区は、クロロクリンを添加しない以外は、同条件で培養した。

3.2.3 結果 クロロクリンを添加した区の試験結果をFig.1に示す。クロロクリン添加区では、約2ヶ月でTCE, cisDCEともに、環境基準値を下回り、当現場の原位置嫌気バイオレメディエーションの適用性は高いことが確認できた。図示しないが、対照区では、TCEの変化はほとんどなかった。

3.3 栄養材の吸着性試験

3.3.1 供試土 3.2.1と同様のサンプルを用いた。

3.3.2 試験方法 クロロクリン及びクロロクリンが分解する過程で生成する有機酸3種類 (n-酪酸, プロピオン酸, 酢酸) を所定濃度に溶解させた溶解液100mlと試料土50gを100mL容器に投入した。3時間振とう後、遠心分離し、0.45μmのメンブレンフィルターでろ過した。ろ液のTOC濃度 (平衡液相濃度) を測定し、土壌への吸着量を算定した。ろ過などの実験操作上のロス分を考慮し、吸着性を示さない臭素も同時に添加して試験を行った。

3.3.3 結果 土壌への吸着量から土壌の蓄積作用を示す遅延係数を求めた。結果をFig. 2に示す。遅延係数が大きい程、栄養材の拡散速度は遅くなると考えられる。

これより、クロロクリン及び有機酸の遅延係数は、濃度による値のバラツキが認められたものの、吸着性を示さない臭素と同程度であった。既報²⁾の試験工事を行ったサイトの土は、細粒分を25%含む粘土混じりの砂礫土であり、クロロクリンに対して吸着性を示した。しかし、今回のサイトでは、クロロクリン、有機酸ともに、ほとんど吸着されずに、地盤中を拡散することが予想された。

3.4 栄養材消費に影響する酸化鉄の評価

3.4.1 供試土 3.2.1と同様のサンプルを用いた。

3.4.2 試験方法 栄養材消費に影響する酸化鉄の量は、土の溶解性鉄量で評価することが可能である²⁾。溶解性鉄量の測定は、ジチオナイトで還元し、クエン酸キレートとして溶解・抽出する、還元抽出法により行った。また、全鉄量はフッ化水素酸硫酸分解法により分析した。

3.4.3 結果 試験結果を、既報²⁾の別サイトの土の分析結果とともに、Table 4に示す。

これより、今回対象土に含まれる全鉄量は、前回試験結果と同程度であるが、溶解性鉄量は、約1/10程度であった。

既報では、鉄を還元するのに消費した栄養材量が、他の酸化物質還元に必要なとした量の3~15倍高かったことより、今回のサイトでは、栄養材消費に影響する酸化鉄量は少ないと考えられた。

以上のトリータビリティ試験の結果より、今回の現場において、クロロクリンによる嫌気バイオレメディエーションの適応性は高いと判断した。

4. VOCs分解微生物に適した環境条件の検討

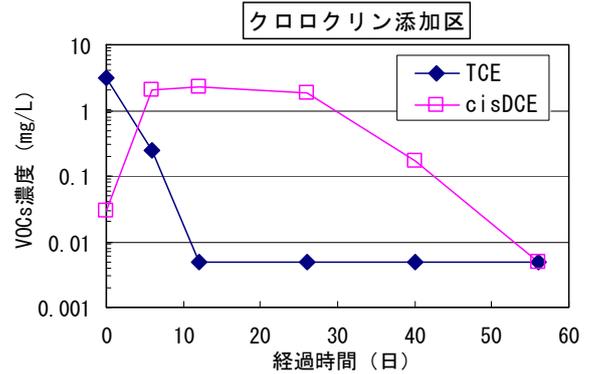


Fig. 1 トリータビリティ試験結果
Treatability Test

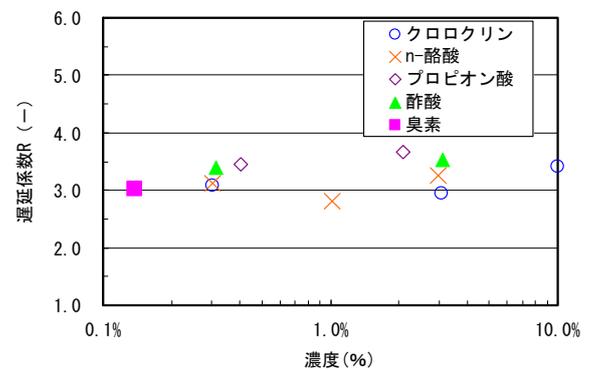


Fig. 2 クロロクリンと有機酸の遅延係数
Retardation Coefficient of Nutrient and Organic Acid

Table 4 土壌中の全鉄と溶解性鉄の分析結果
Total Iron and Soluble Iron in Soil

項目	全鉄量	溶解性鉄量 (II価鉄になりうる酸化鉄量)
単位	mg/kg乾土	
今回対象土	47,000	2,100
前回試験工事対象土	41,000	17,000

4.1 目的

原位置バイオレメディエーションを効率よく行うには、現地のVOCs分解微生物に適した環境条件を維持することが重要である。

ここでは、分解微生物に適した地下水中の栄養材濃度と、pH環境を評価する為、現場サンプルより取得したVOCs分解菌群を用いて、栄養材濃度及びpHの違いによるVOCs分解程度を室内試験により調査した。

4.2 方法

4.2.1 VOCs分解菌群の取得 3.2のVOCs分解試験終了サンプルを用いて、TCEによる継代培養を5回行い、デハロココイデス属細菌の菌数が、1mlあたり約10⁸個存在する集積培養液を取得した。

4.2.2 栄養材濃度によるVOCs分解試験 クロロクリンの濃度が0.2～0.5%となるように溶解させた液を、100ml容器にそれぞれ90ml添加し、4.2.1の集積培養液を10ml添加して、セプタムつきの蓋で密閉した。次に、TCE濃度が約5mg/lとなるようにTCE飽和液をガラスシリンジで添加し、25℃で静置培養した。試験期間中のpHは、7.0～7.4の範囲になるように調整した。それぞれの試験体について、経時的にヘッドスペースガスを採取し、ガスクロマトグラフによるVOCs濃度を測定した。

4.2.3 pHの違いによるVOCs分解試験 リン酸緩衝液を用いて、初期のpHが5.6, 5.9, 6.5, 7.0, 7.4, 8.0になるように調整したクロロクリン0.3%溶解液を作成した。

100ml容器に、それぞれの溶解液を90ml添加し、4.2.1の集積培養液を10ml添加して、4.2.2と同様にVOCs分解試験を実施した。

4.3 結果

4.3.1 栄養材濃度によるVOCs分解程度 Fig. 3に、各栄養材濃度における残存VOCs量 (TCE, cisDCEの総和量)の経時変化を示した。これより、栄養材の濃度が0.5%までであれば、VOCsの分解が著しく低下することはなかったが、濃度の低い方が、VOCsの分解が早い傾向を示した。

次に、Table 5に、各試験区における試験開始21日後までに消費した栄養剤量を示した。

これより、栄養材の濃度が高い程、栄養材の消費量は多くなった。今回の試験では、土や地下水由来の栄養材消費物質は含まれないため、消費に関与したのは、微生物の増殖とメタン生成が主と考えられる。すなわち、栄養材の濃度が高いと、必要以上に、微生物の増殖やメタン生成に栄養材が使われると推測される。上記試験結果と、地盤中での栄養材の拡散を考慮し、現場における栄養材の注入濃度は0.3%程度が適当と考えた。

4.3.2 pHの違いによるVOCs分解程度 Fig. 4に、各pH環境における残存VOCs量 (TCE, cisDCEの総和量)の経時変化を示した。これより、pHが5.6と5.9では、VOCsの分解が著しく阻害された。一方、pHが6.5～8.0では、残存するVOCs濃度が、経過時間とともに低下した。これより、VOCsの分解に適したpH環境は、6.5～8.0付近であることがわかった。以上から、浄化工事では、pH緩衝材を添加し、pHを6.5～8.0付近に維持することとした。

5. クロロクリンの浄化工事への適用

5.1 サイトの概要

浄化対象のサイトは、約2年前より地下水揚水等や、一部土壌掘削により、浄化工事を進めてきた。その結果、かなりの浄化が進められてきたが、さらに浄化を促進するために、クロロクリンによる原位置嫌気バイオレメディエーション等の追加対策を適用することとなった。工事の対象面積は約6,000m²、浄化対象深度は地表面から-16mであり、対象土量は約100,000m³である。

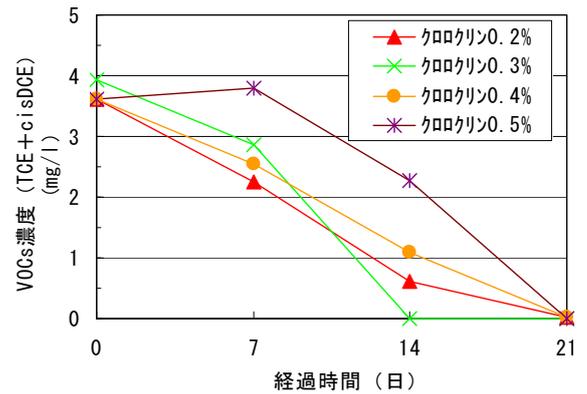


Fig. 3 初期の栄養材濃度とVOCs分解の関係
Effect of density of Chloroclean on VOC's Degradation

Table 5 各栄養材濃度における消費量
Effect of density of Chloroclean on its consumption

栄養材濃度	0.2%	0.3%	0.4%	0.5%
試験開始21日後までに消費した栄養材量 (TOC値)	300mg/l	330mg/l	360mg/l	380mg/l

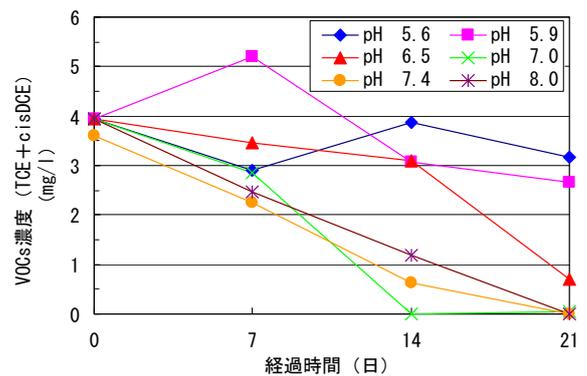


Fig. 4 pHの違いによるVOCs分解
Effect of pH on VOC's Degradation

地下水位は、地表面から-5m程度に位置し、地層構造は、砂層の不飽和帯と、砂層、礫混じり砂、シルト混じりの砂層で構成される帯水層であった。

地盤の透水係数は約1×10⁻³ cm/sと比較的透水性の良い地盤であった。また、動水勾配は0.001程度と低く、地下水の流れは速くなかった。地下水流向は、おおむね南東より北西方向であった。

5.2 浄化工事の概要

浄化工事サイトの平面図をFig. 5に示す。

主要な汚染物質はTCEであり、対策範囲をTCEの濃度により2つの工区に分けた。

TCEの濃度が、地下水環境基準値 (0.03mg/L) の10倍程度の軽微な汚染範囲をA工区 (約対象面積: 4,000m²) と

し、A工区に比べ地下水濃度が高い（地下水環境基準値の10倍を超える）範囲をB工区（対象面積：2,000m²）として、浄化対策を行った。

適用した浄化工法について、地下水より上の不飽和帯を土壤ガス吸引、地下水以下は、原位置嫌気バイオレメディエーションを適用した。また、不飽和帯の一部は、掘削して攪伴曝気処理を行った。地下水下流側の敷地境界は、止水矢板による遮水およびバリア井戸の揚水処理により、敷地外への地下水汚染や栄養材の流出を防止した。

浄化工事の工期は約11ヶ月間である。

5.3 浄化工事の設備について

5.3.1 浄化用井戸の仕様 浄化用井戸の構造をFig. 6に示す。不飽和帯の土壤ガス吸引と、原位置嫌気バイオレメディエーションの栄養材注入を兼用するものとした。

井戸の仕様は、内径10cm、長さ16mとした。地表面から2mまでを無孔管とし、それ以深14mを有孔管とした。

5.3.2 浄化用井戸の設置 A工区には、井戸を約100m²に1箇所となるように41本設置した。同様にB工区も、井戸を約100m²に1箇所となるように22本設置した。

井戸の配管状況をPhoto 1に示す。

5.3.3 栄養材の注入設備 栄養材注入設備は、Fig. 5に示すように、A工区内に設置した。栄養材は、まず、5m³の攪拌槽で溶解させて約1.8%の栄養材溶解液を作成し、次に、30m³の希釈槽で0.3%に希釈したものを、ヘッダー管により各井戸に分配して、地盤中に注入した。

栄養材注入設備をPhoto 2に示す。

5.4 施工について

5.4.1 栄養材の注入 栄養材はクロロクリンを使用し、注入濃度は0.3%とした。栄養材が分解して生成する有機酸によって地下水が酸性化するのを防止するために、pH緩衝材を0.1%濃度で注入した。

次に、栄養材の注入は、B工区、A工区の順に行った。栄養材の注入量は、対象面積2,000m²に対して2,000m³であり、注入期間は約2週間であった。栄養材の注入が終了した後は、地下水中のVOCs濃度等をモニタリングする過程で、栄養材が不足していると判断される井戸について、順次栄養材の追加注入を行った。

5.4.2 施工管理 バイオレメディエーションの施工管理は、約2週間毎に地下水をモニタリングすることで行った。モニタリング項目は、VOCs（TCE, cisDCE）、pH、電気伝導度、酸化還元電位、COD（パケットテスト）、TOC（総有機炭素）とした。

VOCsの分解状況と、栄養材の残存量により、栄養材の追加注入を実施した。栄養材の残存量の評価は、酸化還元電位とCODの値の変化により判断した。すなわち、酸化還元電位が0mV以上であれば、栄養材はほぼ残存していないと判断した。また、酸化還元電位が-100mV～0mV付近であっても、CODがほとんど検出されない場合は、栄養材が残存していないものと判断した。

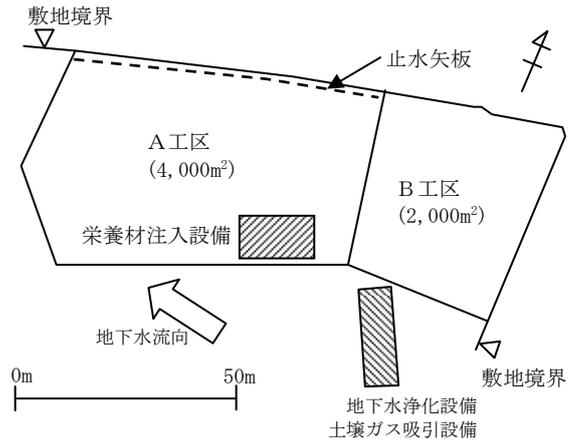


Fig. 5 浄化工事サイトの状況
Layout of Equipment for Clean Up

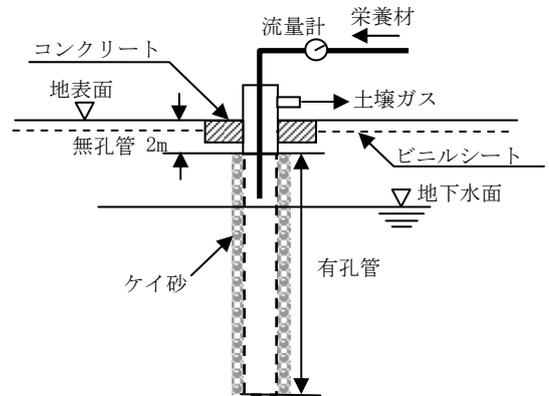


Fig. 6 浄化用井戸の構造
Specification of Well for Clean up



Photo 1 浄化用井戸への配管状況
Pipe Laying for Well for Clean up

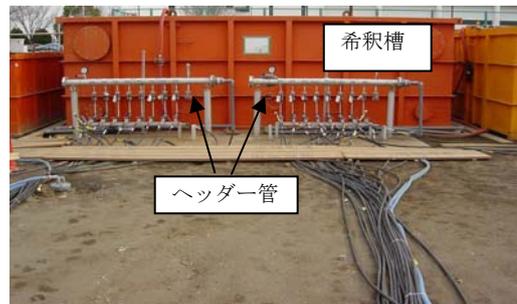


Photo 2 栄養材注入設備
Equipment of Nutrients Injection

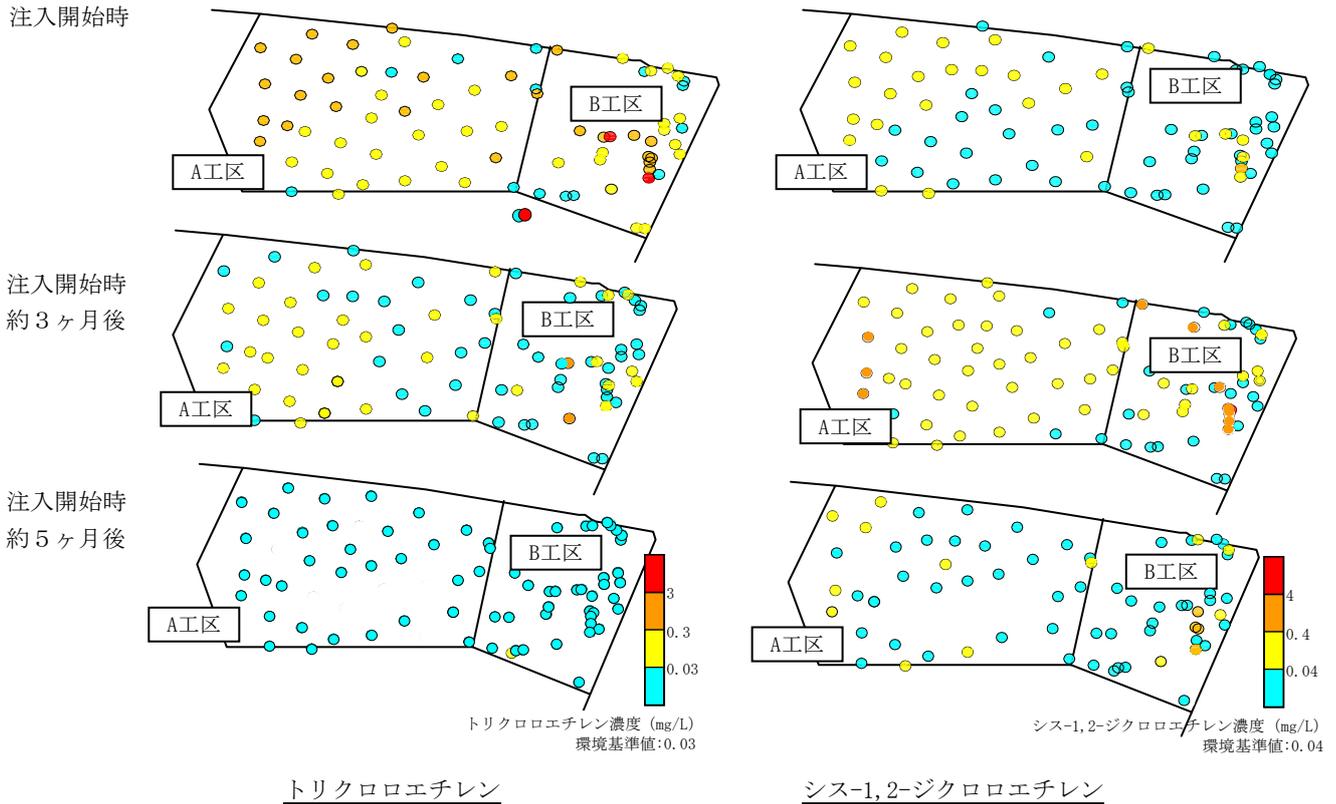


Fig. 6 地下水中のVOCs濃度推移
Concentration of VOCs in Groundwater

5.5 地下水の浄化状況

現在、浄化工事の途中であるが、多くの井戸で、原位置微生物分解による浄化効果が現れてきている。

A工区、B工区の地下水中のVOCs濃度の状況をFig. 6に示す。A工区、B工区ともに、栄養材注入後、TCE濃度は順調に低下し、約半年後には、ほとんどの観測井戸で地下水環境基準値（0.03mg/L）を下回った。

TCEの分解に伴い、分解生成物であるcisDCE濃度が上昇したが、2～3ヶ月後にはcisDCEの濃度も次第に低下してきており、約半年後に、約8割の観測井戸で地下水環境基準値（0.04mg/L）を下回った。工期内に全ての井戸で地下水環境基準値を達成するものと考えられる。

また、地下水中のVOCs分解菌として、デハロコッコイデス属細菌の菌数を、浄化工事前と、浄化工事3ヶ月後に測定した。浄化工事前のデハロコッコイデス属細菌の菌数は、地下水100mlあたり約 10^3 個であったものが、浄化工事3ヶ月後には、多いところで、約 10^8 個の菌数が検出された。栄養材の注入によって、デハロコッコイデス属細菌が増加していることが確認された。

6. まとめ

VOCs汚染の浄化工事におけるクロロクリンの有効性について、現地サンプルを用いたトリータビリティ試験、

VOCs分解微生物に適した環境条件の検討、工事における浄化状況について調査し、以下を確認した。

- 1) クロロクリンは、デハロコッコイデス属細菌の活性化に有効な栄養材である。
- 2) トリータビリティ試験より、当サイトのクロロクリンによる原位置嫌気バイオレメディエーションの適用性は高いと判断した。
- 3) VOCs分解微生物に適した環境条件について、栄養材濃度は、その消費量とVOCsの分解程度から、0.3%程度が適当であり、pH環境は6.5～8.0付近が適している。
- 4) クロロクリンによるVOCs汚染地盤の浄化工事は、工事開始から約半年が経過したが、TCE及びcisDCEの低下が認められ、全観測井戸の約8割で環境基準値を達成している。また、cisDCEの分解微生物であるデハロコッコイデス属細菌の増加が確認された。

参考文献

- 1) 四本ら：VOCs汚染地盤の原位置嫌気バイオ浄化技術の開発、大林組技術研究所所報、No. 69、2005
- 2) 緒方ら：VOCs汚染地盤の原位置嫌気バイオ浄化技術の開発（その2）、大林組技術研究所所報、No. 70、2006