

VOCs 汚染地盤バイオ浄化用高性能・高機能栄養材の開発

緒方 浩基 四本 瑞世

佐藤 祐司 宮崎 隆洋

(エソ[®] 本部環境技術第一部) (エソ[®] 本部環境技術第一部)

Development of Advanced Agents for in-situ Anaerobic Bioremediation of VOCs Contamination

Hiroki Ogata Mizuyo Yotsumoto

Yuji Sato Takihiro Miyazaki

Abstract

Volatile organic compounds (VOCs) penetrate deep into ground, and then diffuse widely in groundwater. VOCs can accumulate in the thin clay layer, and release VOCs for ages. It increases that case for the removal of VOCs in an operating yard. In response to these situations, we developed three high-efficiency agents for the bioremediation: (1) “Chloroclean[®]” with high water solubility and effective degradability by microorganisms that, degrade VOCs early, (2) “Chloroclean W” with less adsorption by soil that can diffuse in ground widely and (3) “Chloroclean L” made from emulsified vegetable oil that, can degrade VOCs for the long term. We applied them to many sites. They can clean up VOC-contaminated sites at a low price when they are combined effectively.

概要

揮発性有機化合物(VOCs)は、地下に深く浸透し、地下水の流れにより広域に拡散するため、浄化対象となる土量は膨大な量となってしまう。さらに、地層は複雑であり、薄い粘土層にVOCsが蓄積することで長期的な汚染の供給源となる。また、浄化のニーズも、土地売却のための浄化から、工場操業しながらの浄化等様々である。この膨大な汚染土量、複雑な地層、様々なニーズに応えるために、我々はこれまでに高性能、高機能なバイオ浄化用の栄養材を数種類開発し、現場に適用してきた。開発した栄養材は、水溶性が高く、VOCs分解が早いクロロクリン[®]、土粒子に吸着されにくく、地盤中で広域に浸透するクロロクリンW[®]、難分解性の高分子である乳化植物油を主体としVOCs分解を長期間持続できるクロロクリンL[®]の3種類あり、これらを効果的に組み合わせることで、様々な条件に対し、浄化コストの低減を可能とした。

1. はじめに

ドライクリーニングや電子部品の洗浄剤、溶剤として使用されていた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)などの揮発性有機化合物(以下、VOCs)による土壌、地下水汚染に、栄養材を注入し、現地の地盤中に存在する嫌気性微生物¹⁾を活性化させ、VOCsを分解する原位置嫌気バイオ浄化工事の適用事例が数多く報告されている。しかし、地層は複雑であるため、VOCsの汚染形態も複雑であり、かつ、汚染が深く浸透し、広域に汚染がおよぶため、原位置嫌気バイオ浄化工事は長期におよぶ場合が多々ある。また、本技術は、操業中の工場で適用されるケースが多く、様々な障害物が存在する中での施工が求められる。上記のような、様々で困難な条件下で、効率的に浄化工事を実施するために、3つの栄養材を開発した。

- 1) 水に容易に溶解し、溶解液は地盤中に注入しやすく、安価でVOCsの浄化が早い「クロロクリン[®]」

2) 3) 4)

- 2) 3種類の特性の異なる材料を混合し、地盤中で広域に浸透させることができる「クロロクリンW」⁵⁾

- 3) 乳化植物油を主剤とし、地盤中で、ゆっくりと水素を放出し、浄化を長期間持続することができる「クロロクリンL」⁶⁾

これらの3種類の栄養材は、食品添加物もしくは食品からなるため、安全性が高いことも特長である。

これらの栄養材を、条件によって使い分け、さらに、効果的に組み合わせることで、VOCs汚染地盤を、効率的に浄化することができる。

本報では、3種類の栄養材の特性を比較するとともに、適用条件や、効果的な組み合わせ方法について報告する。

2. VOCs 原位置バイオ浄化工法

2.1 VOCs 汚染形態

VOCsは水より比重が重く、かつ、粘性が低いため、地盤に浸透すると、地中深くまで浸透し、地下水の流れにより広域に拡散する。さらに、砂層の透水層であって

も、薄い粘性土が挟まっていることが多いため、ここに VOCs が蓄積すると、地下水への VOCs の長期的な供給源となる⁷⁾。この VOCs 汚染形態の概念図を Fig. 1 に示す。

2.2 原位置バイオ浄化工法

VOCs 汚染された透水層を対象とするバイオ浄化工法に関して解説する。

栄養材を注入する井戸を設置して、希釈した栄養材溶液を注入井戸から注入して浸透させ、現地の地盤中に存在する VOCs 分解菌を活性化させ、VOCs 汚染を浄化する。なお、地下水下流側の敷地境界に希釈した栄養材溶液を注入し、汚染地下水の敷地外への流出防止にも適用できる。この原位置バイオ浄化工法の概念図を Fig. 2 に示す。

3. 開発栄養材

開発した各栄養材の目的と特徴を Table 1 に示す。

3.1 クロロクリン

低コストで早く地盤を浄化することが顧客の基本的な要求である。そのため、地盤に注入しやすいよう(水に溶解しやすく、吸着性も低く)、微生物に分解されやすいカルボン酸塩を主体とした栄養材“クロロクリン”を開発した。この栄養材が原位置嫌気バイオ浄化の基本となる。

3.2 クロロクリンW

地盤中を広範囲に浸透させるにはかなり時間が必要となる。クロロクリンは、地盤中を広域に浸透する前に微生物分解されてしまう。これにより、クロロクリンの注入井戸の間隔は、現場実績で約7~10mである。

上記理由により、操業中の工場建屋下が浄化対象範囲の場合、工場建屋内に注入井戸が設置できないケースは、

原位置バイオ浄化工事が適用困難であった。そこで、浸透距離をクロロクリンの約2倍にすべく、地盤中の浸透性が高く、微生物分解されにくい栄養材“クロロクリンW”を開発した。

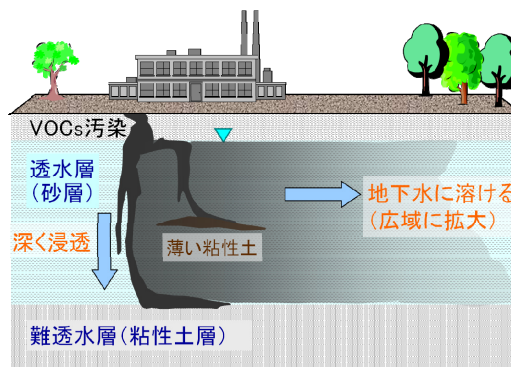


Fig. 1 VOCs 汚染形態
Illustration of VOCs Contamination

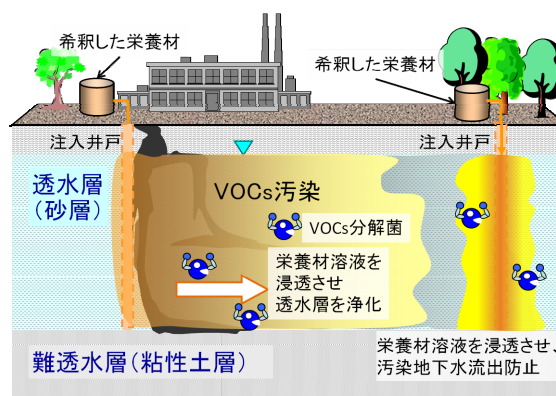





Fig. 2 原位置バイオ浄化工法
In-situ Bioremediation of VOCs

Table 1 各栄養材の目的と特徴
Purpose and Properties for Nutrients

栄養材	目的	主な特徴	外観
クロロクリン (カルボン酸塩を主体とした粉体栄養材)	早期に地盤を浄化	・栄養材が分解されやすい ・水に溶解しやすい	
クロロクリンW (吸着性、微生物分解性の異なる3種の材料を混合)	障害物があり、井戸の設置が困難場所(工場建屋下の汚染) →地盤中を遠くまで浸透	・水に溶解しやすい ・地盤に吸着されにくい成分を含む ・分解されにくい成分を含む	
クロロクリンL (乳化植物油主体の粒径1μmのエマルジョン)	・薄い粘性土から長期間汚染が供給 ・敷地外への長期的な汚染流出 →VOCs 分解を長期間持続 →敷地境界でバイオバリアを構築	・栄養材が難分解性 ・土粒子に吸着しやすい(流出しにくい)	

3.3 クロロクリンL

地盤構造は複雑なため、VOCs 汚染形態も複雑となる。例えば、透水層中に薄い粘性土を挟む場合にそこに吸着されているVOCsの溶出が長期的に継続することがある。このため、栄養材の注入を繰り返し行う必要がある。注入工事費がかなり高くなる。そこで、VOCs分解を長期間持続できる徐放性栄養材“クロロクリンL”を開発した。

4. 各栄養材の室内比較試験

開発栄養材クロロクリンとクロロクリンWおよびクロロクリンとクロロクリンLの地盤の吸着性、VOCsの分解性の比較試験結果を述べる。

4.1 クロロクリンとクロロクリンWの比較試験

4.1.1 吸着試験

(1) 目的 クロロクリンWはクロロクリン以外に2つの材料(栄養材A, 栄養材Bとする)を混合している。この2つの材料とクロロクリンの土粒子への吸着性の比較を行った。

(2) 試験方法 溶解液100mlを100ml容メジウム瓶に入れ、その中に、粘土混じり砂を50g投入した。試験体を振とう機で3時間振とうした(振とう回数200rpm, 20°C)。振とう終了後、遠心分離(3,000rpm, 20分)し、0.22 μ m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、土壌への吸着量を測定した。また、対照として、地盤への吸着が少なくトレーサー物質として用いられる臭素(臭化ナトリウムを添加)の吸着試験も行った。

(3) 試験結果 吸着試験の結果を吸着等温線としてFig. 3に示す。

吸着等温線の結果から地盤の浸透性の評価として、遅延係数を求めたので、この結果をFig. 4に示す。遅延係数とは各溶質が土粒子へ吸着することによる移動の遅れを、水の移動を1とした場合の比で表したものである。例えば、遅延係数2は水の移動時間に比べて2倍の時間がかかることになる。

クロロクリンと栄養材Bは低濃度になると若干遅延係数が上昇する傾向を示したが、栄養材Aは吸着が低い臭素とほぼ同等の低い値を示した。栄養材A, Bの地盤への吸着性は低く、特に栄養材Aの吸着性が低く、地盤中を浸透しやすいことが分かった。

4.1.2 VOCs分解試験

(1) 目的 VOCsの分解性をクロロクリンとクロロクリンWの構成栄養材である栄養材A, BおよびクロロクリンWで比較試験を行った。

(2) クロロクリンWの配合 クロロクリンWの配合は栄養材A(60%), 栄養材B(20%), クロロクリン(20%)とした。

(3) 試験方法 100ml容メジウム瓶に、某所のVO

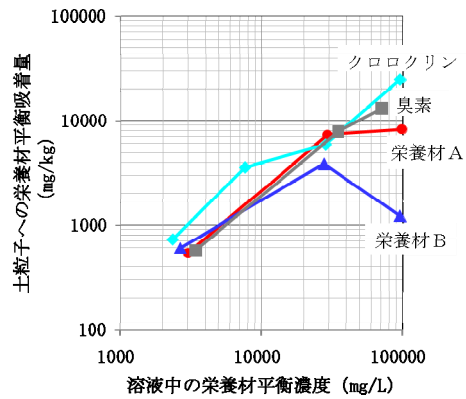


Fig. 3 栄養材の吸着等温線
Adsorption Isotherm of Nutrients

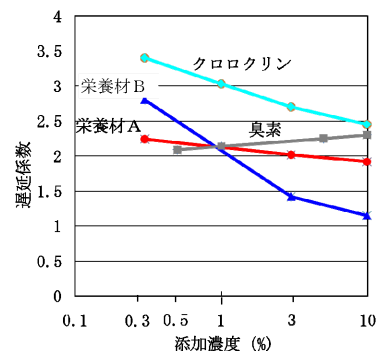


Fig. 4 栄養材の遅延係数
Retardation Coefficient of Nutrients

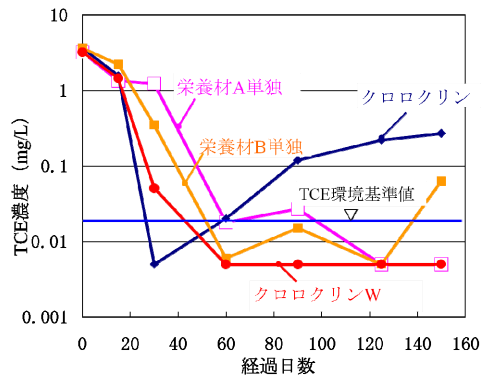


Fig. 5 クロロクリンWと各栄養材TCE分解性能評価
TCE Degradation Test by Mixed ChlorocleanW and Each Component

Cs汚染土150g(湿土, 砂質土)を投入し、栄養材溶解液(0.3%)を45ml添加した。次に、溶液中のTCE濃度が5mg/lとなるようTCE飽和液を添加後、25°Cの恒温室で静置培養した。定期的に、ヘッドスペースガスをサンプリングし、VOCsを測定した。

(4) 試験結果 試験結果をFig. 5に示す。TCE分解の早さは、クロロクリン>クロロクリンW>栄養材B>栄養材Aの順であった。一方、TCEの分解効果の持

続時間は、TCE濃度の再上昇から評価できる。これは、TCEは土粒子に吸着されやすく、長期間土粒子から溶出してくるため、栄養材が消費されるとTCE濃度が再上昇するためである。このTCEの濃度の再上昇の結果より、TCE分解効果の持続時間は、栄養材A≦クロロクリンW>栄養材B>クロロクリンの順で長かった。このことより、栄養材A、栄養材B、クロロクリンを混合してクロロクリンWとすることにより、VOCs分解を早めつつ、長期間VOCs分解を持続できることが分かった。

4.2 クロロクリンとクロロクリンLの比較試験

4.2.1 吸着試験

(1) 目的 クロロクリンとクロロクリンLの土粒子への吸着性の比較を行った。

(2) 供試材料 クロロクリンとクロロクリンLに加え、乳化植物油主体の市販の栄養材も試験を行った。市販の栄養材の粒径は概ね1 μ mであり、乳化植物油以外に、酵母エキス、乳酸、リンも若干であるが混合されていた。

(3) 試験方法 試験方法は、4.1.1項と同様に試験を行った。供試土は、山砂(シルト・粘土分11%、含水率7%)を投入した。なお、乳化植物油の粒径は約1 μ mであり、ろ過を行うと液中の乳化植物油が除去されるため、ろ過は実施せずに、遠心分離の上澄みを分析した。

(4) 試験結果 吸着試験の結果を吸着等温線としてFig.6に示す。

吸着等温線の結果から地盤の浸透性の評価として遅延係数を求めたのでFig.7に示す。クロロクリンと比較して、市販の乳化植物油、クロロクリンLともに高い遅延係数を示し、土粒子に吸着しやすいことが分かった。前述したように、クロロクリンLは、高分子のエマルジョンであるために、土粒子への吸着性が高く、地盤中の浸透性が低いことが分かった。

4.2.2 VOCs分解試験

(1) 目的 クロロクリンとクロロクリンLのVOCs分解性の比較を行った。

(2) 供試材料 クロロクリンとクロロクリンLに加え、4.2.1項と同様に乳化植物油主体の市販栄養材を加えて試験を行った。

(3) 試験方法 100ml容メジウム瓶に、某所のVOCs汚染土100g(湿土、砂質土)を投入し、脱イオン水を80ml添加し、クロロクリンLと市販の乳化植物油1mLずつを添加した。クロロクリン30%溶解液を、1.7mL添加した。次に、TCE飽和溶液と、某所から採取したVOCs分解菌を含む地下水を培養した液を添加した。クロロクリンLと市販の乳化植物油は、VOCs分解の持続性を評価するために、VOCsがほぼ分解した時点でTCE飽和溶液を追添加した。なお、4.1.2項と比較して、土の添加量を減らし、溶液の量を増加したが、この試験は、長期間、試験系の水をサンプリングするため、溶液

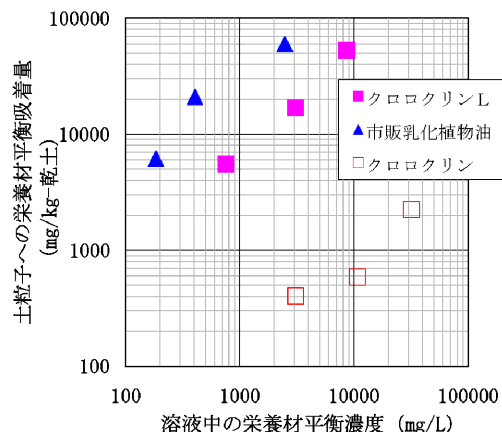


Fig. 6 栄養材の吸着等温線
Adsorption Isotherm of Nutrients

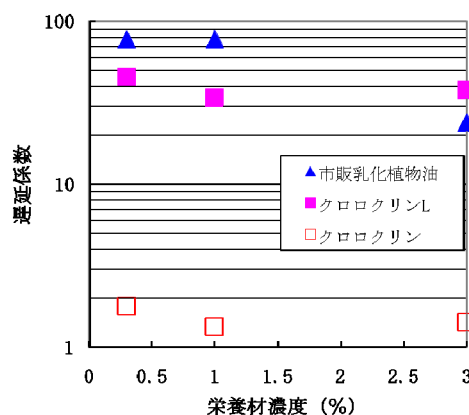


Fig. 7 栄養材の遅延係数
Retardation Coefficient of Nutrients

量を増やすこととした。また、クロロクリンWよりクロロクリンLの方が長期持続型なので、TCEを追添加することとした。

(4) 試験結果 試験結果をFig.8~10に示す。TCEと分解生成物であるシス-1,2-ジクロロエチレン(以下、cis-DCE)濃度を示す。

クロロクリンは、TCEとその分解生成物であるcis-DCEの濃度が環境基準以下になるまで約90日間であったのに対し、クロロクリンLと市販の乳化植物油は、約150日間であった。一方、クロロクリンLと市販の乳化植物油は1000日以上、VOCs分解を継続したことが確認できた。以上より、クロロクリンLは高分子であり、難分解性のため、初期のVOCs分解菌の増殖はゆっくりであるが、逆に、難分解性であるため、VOCsの分解を長期間持続できることが分かった。

5. 原位置バイオ栄養材の組み合わせ

5.1 組み合わせの効果

前述したように、クロロクリンシリーズの3種類の栄

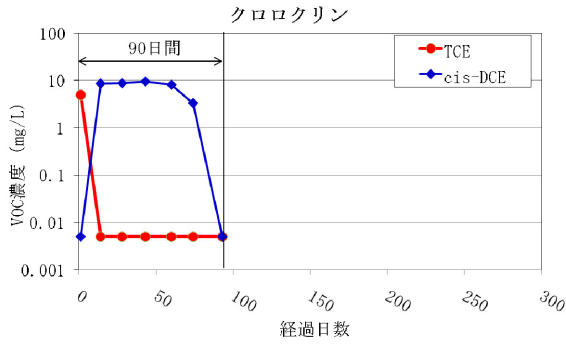


Fig. 8 クロロクリン VOCs 分解試験
VOCs Degradation Test by Chloroclean

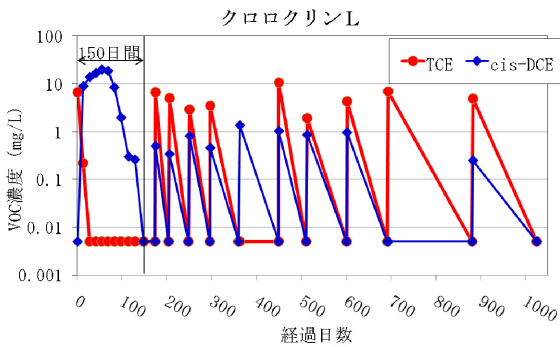


Fig. 9 クロロクリンL VOCs 分解試験
VOCs Degradation Test by Chloroclean L

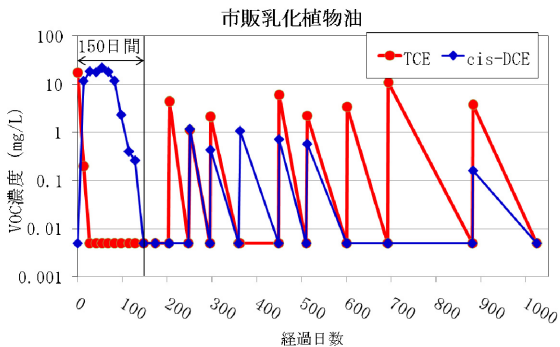
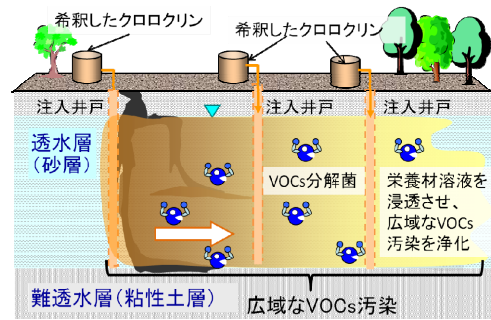


Fig. 10 市販の乳化植物油 VOCs 分解試験
VOCs Degradation Test by Emulsified Vegetable Oil of Another Company

養材を組み合わせることで、さらに、原位置バイオ浄化工法の効率向上が可能となる。代表的な例として、クロロクリンとクロロクリンLの組み合わせがあげられる。

広範囲を速効性のクロロクリンで短期間に浄化し、次に、VOCs 汚染溶出が長期的に持続する汚染源範囲をクロロクリンLで浄化する。クロロクリンLは難分解性で、拡散性が低い、逆に、クロロクリンで浄化した範囲は微生物が豊富なため、クロロクリンLが難分解性であっても、VOCs 分解は遅延することはない。逆にクロロクリンを追加注入した場合、微生物が豊富な地盤であるため、クロロクリンは早期に消費されてしまう。また、クロロクリンLは地下水によって流出しないため、

①第1段階：クロロクリン広域のVOCs 汚染で浄化



②第2段階：クロロクリンLで残留する汚染源を浄化

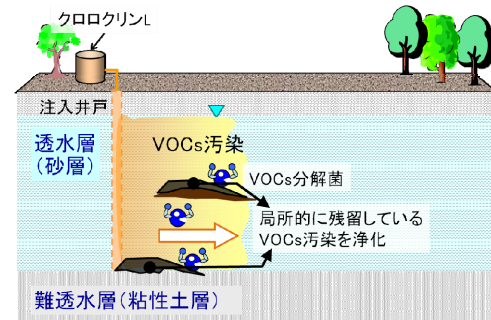


Fig. 11 クロロクリンとクロロクリンLの組み合わせによる効果的なバイオ浄化工法
Effective Bioremediation by Combination of Chloroclean and Chloroclean L

Table 2 地下水 VOCs 濃度
VOCs Concentration in Groundwater

VOC 項目	PCE	TCE	cis-DCE
濃度(mg/L)	280	16	19

狭い範囲の汚染源に集中的に栄養材を供給することができる。

5.2 現場適用事例

5.2.1 現場状況 現場の状況は、高濃度PCEで汚染された粘性土層であり、長期間PCEが溶出してくることが考えられた。

対象とする地盤は、シルト主体で砂層を挟んだ地層であり、土質の状況を Fig. 12 に示す。地下水は浅く、地表面下-1~-2m 程度であった。地下水中のVOCs 濃度を Table 2 に示す。

5.2.2 栄養材の注入 現場に内径 100mm の塩化ビニル製の管を設置した。スリットは地表面下-2.4m~-12.4m とした。先に、クロロクリンを約 0.5% となるように工業用水(35m³)に溶解し、pH 緩衝材として炭酸水素ナトリウムをクロロクリンの約 1/3(重量比)を添加した。クロロクリン注入後約 2 ヶ月でクロロクリンが消費され、

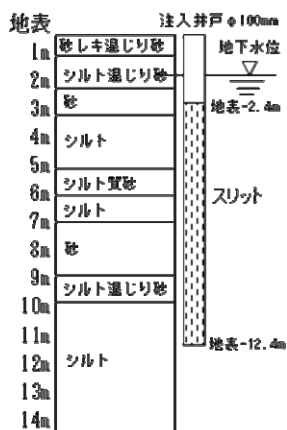


Fig. 12 土質と注入井戸の設置状況
Soil Texture and Installation of Injection Well

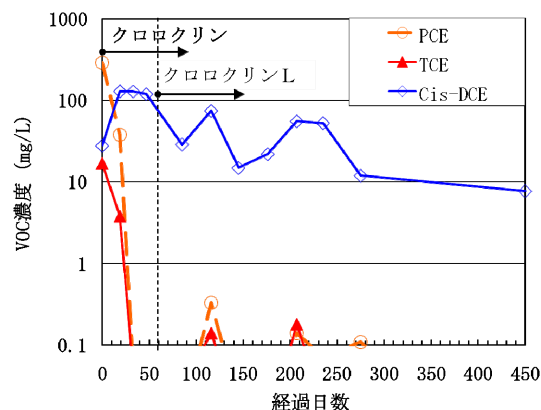


Fig. 13 注入井戸地下水中のVOCs濃度
VOCs Concentration of Groundwater in Injection Well

VOCs 分解菌も増殖したと考えられたので、クロロクリン L を 50 倍希釈して、11m³ の溶液を作成し、地盤に注入した。

5.2.3 地下水分析結果 注入井戸での地下水中の VOCs 濃度を測定した結果を Fig. 13 に示す。クロロクリンを添加したことで、急激に PCE 濃度が低下し、cis-DCE 濃度が上昇し、100mg/L を超えた。次に、クロロクリン L を添加することで、徐々に、cis-DCE 濃度が低下し、クロロクリン L 注入後、約 450 日経過した時点で、cis-DCE 濃度は約 7mg/L となり、クロロクリン L 注入前の約 1/20 となった。適用した地盤は、PCE 高濃度汚染した粘性土層であることより、PCE 汚染が長期間溶出してきたことが考えられた。すなわち、クロロクリン L が注入後、約 450 日間、溶出してくる PCE も含め、cis-DCE の分解を持続させることができたと考えられる。

6. まとめ

本研究の結果と工法への適用について以下にまとめる。

- 1) クロロクリンは、地盤への注入が容易で VOCs 分解が早く VOCs 汚染地盤の早期浄化に優れているが、すぐに消費されてしまうため、VOCs 分解が長期持続しない。
- 2) クロロクリン W の構成成分は、土粒子への吸着性が低く、地盤中の浸透性が高い。VOCs 分解は遅いが、VOCs 分解を長期持続することが可能である。この構成成分をクロロクリンと複合化することで、VOCs 分解を遅延させずに、VOCs 分解を持続することができる。
- 3) クロロクリン L は、土粒子に吸着しやすく、地盤中の浸透性は低い。VOCs 分解は遅いが、長期間 VOCs 分解を持続することができる。クロロクリ

ン適用後の局所的な対策や、バイオバリアとしての利用に適している。

謝辞

土壌・地下水浄化用栄養材である優れた乳化植物油をご提供いただき、本研究を実施する機会を与えていただいた、東洋インキ製造株式会社(現：トーヨーケム株式会社)浅見政彦様に深謝いたします。

参考文献

- 1) 四本瑞世, 他: DNA 解析手法を用いた VOCs 分解微生物の検出および特性評価, 大林組技術研究所報, No.73, (2009)
- 2) 四本瑞世, 他: VOCs 汚染地盤の原位置嫌気バイオ浄化技術の開発, 大林組技術研究所報, No.69, (2005)
- 3) 緒方浩基, 他: VOCs 汚染地盤の原位置嫌気バイオ浄化技術の開発(その 2), 大林組技術研究所報, No.70, (2006)
- 4) 四本瑞世, 他: 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, 大林組技術研究所報, No.71, (2007)
- 5) 緒方浩基, 他: 嫌気バイオ栄養材「クロロクリン W」の開発, 大林組技術研究所報, No.72, (2008)
- 6) 緒方浩基, 他: VOCs 汚染地盤の原位置嫌気バイオ浄化用徐放性栄養材の開発, 第 16 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会, (2010)
- 7) Tom Early: "Enhanced Attenuation: A Reference Guide on Approaches to Increase the Natural Treatment Capacity of a System" WSRC-TR-2005-00198, (2006)