

VOC 汚染した多層地盤適用に向けた栄養剤クロロクリン®S の改良

緒方 浩基 西田 憲司
(本社エンジニアリング本部)

宮崎 隆洋
(本社エンジニアリング本部)

Improvement of Agent “Chloroclean® S” for In-Situ Anaerobic Bioremediation of VOC Contaminated Multilayered Ground

Hiroki Ogata Kenji Nishida
Takahiro Miyazaki

Abstract

Although the VOC-contaminated ground of sites for chemical and machine factories have been cleaned for 20 years, many sites are still have contaminated by VOCs. A major cause of this is the complicated ground layer. In particular, it is more difficult for in-situ bioremediation to clean up VOC contamination in multilayered ground that comprises a permeable layer and a low-permeable layer. Chloroclean S, which is a bioremediation agent developed by Obayashi Corporation to clean up VOC-contaminated low-permeable layers, was improved for the effective bioremediation of VOC-contaminated multilayered grounds. The improved Chloroclean S is applied for a machine factory site in a test operation; subsequently, its longevity for bioremediation is estimated. This site test indicates approximately two years for its longevity of bioremediation.

概要

化学工場や機械工場等におけるトリクロロエチレン等の揮発性有機塩素化合物(以下, VOC)による地盤汚染に対して、20年以上対策が取り組まれているが、まだ、多くのサイトでVOC汚染が残留している。その大きな原因の一つが複雑な地層汚染である。特に、難透水層と透水層から成る多層地盤では透水層の汚染拡散に係る汚染源が多くなり、原位置バイオ浄化を困難にしている。今回筆者らは、こうした多層地盤でのVOC汚染を原位置でより効率的に浄化するために、当社開発の粘性土対応のバイオ浄化用栄養剤であるクロロクリンSを改良し、某機械工場のサイトに試験的に施工した。その結果、多層地盤における約2年間にもおよぶVOC分解効果を確認することができた。

1. はじめに

化学工場や機械工場等の洗浄剤、溶剤として使用されてきたトリクロロエチレン等のVOC汚染対策は2000年前後から活発化し、2003年には土壤汚染対策法が施行されたが、依然として、多くのサイトにVOC汚染が残留している。これらのVOC汚染サイトは今後利用されずに未利用地になってしまうおそれがある。環境省から2007年にこの未利用地の問題の報告りがあり、約2.8万haの汚染土が未利用地になるおそれがあると報告している。この問題は、土地の価格に対して土壤汚染浄化のコストが高額になってしまうことが主な原因である。筆者らは、この高額となってしまう土壤汚染浄化コストを低減できるよう、土壌を掘削する必要のない原位置バイオ浄化技術“クロロクリンシリーズ”の開発を進めてきた。原位置バイオ処理技術は、地盤中に設置した井戸や削孔箇所から、地盤中に存在するVOC分解菌を活性させるための栄養剤を注入する技術である。筆者らは、様々な地盤条件や汚染形態に対応できるよう4つの栄養剤²⁾³⁾⁴⁾を開

発してきた。これらをTable 1に示す。

Table 1 クロロクリンシリーズ
Series of Chloroclean

栄養材	特徴・用途	外観
クロロクリン	即効性の栄養剤であり、安価に、早期に地盤を浄化する	
クロロクリンW	地盤中の拡散性が高く、障害物で井戸が設置できない場所を浄化する	
クロロクリンL	微細な乳化植物油を主体とし、長期的な浄化効果を発揮でき、土粒子に吸着した汚染も浄化する。	
クロロクリンS	粘性土での浸透性が高い栄養剤と長期持続性の栄養剤からなり、粘性土汚染を浄化する	

今回、筆者らは、この難透水層と透水層の多層となっている VOC 汚染地盤の浄化を可能とするため、粘性土対応型のバイオ浄化用栄養剤「クロロクリン S」の改良を行った。この新たに開発した栄養剤を、某機械部品工場のサイトに試験的に約 2 年間適用し、VOC 分解効果の持続性を確認することができた。本稿ではこの適用結果とともに、栄養剤の製造方法について報告する。

2. VOC 汚染した多層地盤の課題と浄化方法

2.1 VOC 汚染多層地盤の課題

VOC は比重が大きく、粘性が低いため、難透水層の小さな亀裂等へ浸透してしまう。この難透水層中に浸透した VOC が、透水層へ少しずつ供給されるため(Fig. 1 参照)、難透水層の VOC 汚染を浄化してからでないと、透水層地盤の汚染浄化が進まないことが課題であった。しかし、難透水層の原位置浄化には時間がかかってしまうため、多層汚染地盤の浄化工期もさらに長期間に及んでしまうと考えられた。

2.2 クロロクリン S の施工方法

クロロクリン S の施工方法を Fig. 2 に示す。汚染された粘性土地盤に約 1m 間隔でボーリング機械によりケーシング掘削する。次に、ケーシングを引抜きながら、クロロクリン S を充填していく。充填されたクロロクリン S が、粘性土地盤中で時間をかけて浸透し、VOC 分解菌を活性化させ、VOC 分解する。多層地盤においても同様の施工方法を適用することが効率的と考えられ、そのた

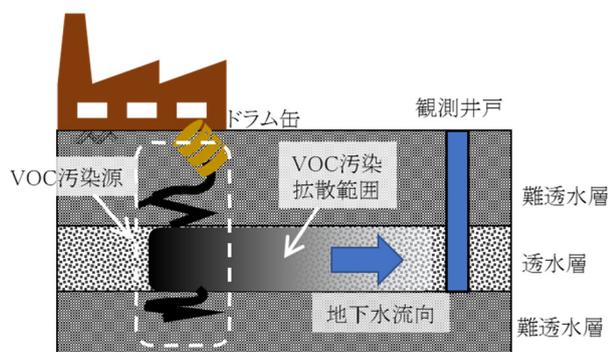


Fig. 1 多層 VOC 汚染地盤の状況
Illustration of VOC Contaminated Multilayered Ground

めにも、クロロクリン S の透水層における VOC 分解効果の長期持続性を確保するために、高分子栄養剤の透水層中での拡散性が必要になる。

2.3 多層地盤 VOC 汚染浄化用のバイオ栄養剤

多層地盤において、難透水層を原位置浄化してから、透水層を浄化するにはかなり長期間を要するし、注入工事でも難透水層及び透水層、それぞれに実施しなければならずコストがかかる。この浄化工事の工期短縮とコスト低減のために難透水層及び透水層の VOC 汚染を同時に原位置浄化できることが望ましい。そこで、難透水層を含む多層地盤での適用を目的として、クロロクリン S の透水層での拡散性の改善を試みた。従来型と改良型のクロロクリン S の比較を Fig. 3 に示す。従来型のクロロクリン S は、難透水層でも浸透性の高い材料と、VOC 分解効果を長期持続できる材料からなっている。一方、改良型クロロクリン S は、浸透性の高い材料は従来通りであるが、長期持続できる材料として、拡散性も併せ持つ材料(乳化植物油)を用いている。

従来型と改良型のクロロクリン S を水道水に添加した状況をそれぞれ Photo 1 と Photo 2 に示す。従来型クロロクリン S の浸透性の高い低分子の栄養成分は水に溶けると透明になり、VOC 分解効果持続性の長い高分子成分がビーカーの底に沈殿していることが分かる。一方、改良型クロロクリン S は、添加した水道水が乳白色になっている。これは VOC 分解効果の持続性の高い高分子の栄養成分が水道水中に分散して乳化(エマルジョン化)しているためであり、すなわち改良型クロロクリン S の拡散性の高さを示している。

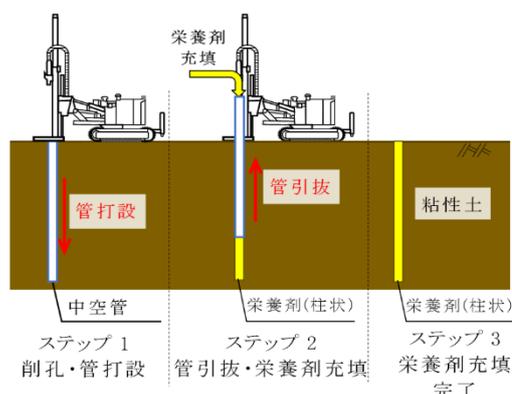


Fig. 2 クロロクリン S の施工方法
Filling Method of Chloroclean S

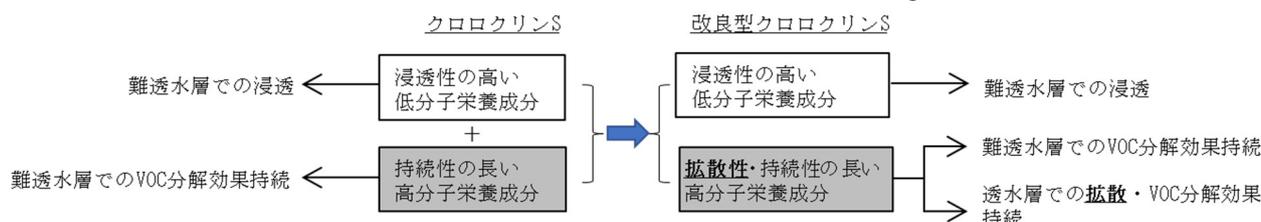


Fig. 3 従来型クロロクリン S と改良型クロロクリン S の比較
Comparison of Conventional and Improved Chloroclean S

3. 改良型クロロクリン S の製造方法

3.1 改良型クロロクリン S の製造の課題

前章の検討より、改良型クロロクリン S は、透水層での拡散性を高めるため、乳化植物油を用いることとした。この乳化植物油の製造には、通常、高速で攪拌する乳化機が必要である。しかし、クロロクリン S は現場で製造するため、このような特殊な機械は使用できない。また、乳化植物油には植物油を水に分散させる必要があるため、栄養剤の中に水を添加する必要がある。クロロクリン S の施工方法は、前述した 2 章の Fig. 2 に示すように、ボーリング機械で削孔した孔に充填する。したがって、迅速に削孔するためには細い孔が望ましいが、その細い孔に充填できる栄養剤量は限られる。できるだけ多くの栄養剤を削孔した細い孔に充填するには、水の添加は避ける必要がある。以上の理由より、改良型クロロクリン S の製造方法の方針は次のようになる。

- ・改良型クロロクリン S に混合した植物油が、地下水に接触した際にエマルジョン化して、地下水中に拡散するようにする。
- ・上記目的のために、乳化剤等は添加するが、水は添加しない。また、植物油も含め、栄養剤を作製する際は、ハンドミキサー等による簡易の攪拌装置で製造できるようにする。

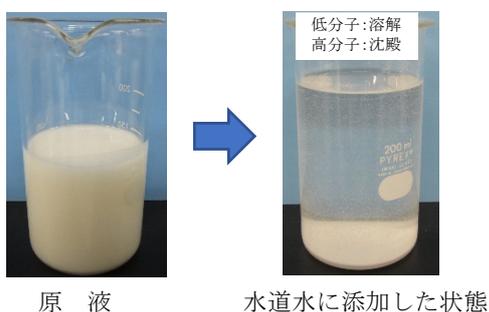


Photo 1 従来型クロロクリン S の水道水中での拡散状況
Diffusion of Conventional Chloroclean S in Tap Water

Table 2 材料混合手順実験
Experiments of Agents Mixture Procedure

No	材料	混合手順			混合状況 (目視)
		添加①	添加②	添加③	
1	植物油	界面活性剤	でんぷん系材料	低分子	分離
2	植物油	界面活性剤	低分子	でんぷん系材料	分離
3	植物油	でんぷん系材料	界面活性剤	低分子	分離
4	低分子	界面活性剤	植物油	でんぷん系材料	分離
5	低分子	界面活性剤	でんぷん系材料	植物油	分離
6	低分子	でんぷん系材料	界面活性剤	植物油	混合

3.2 改良型クロロクリン S の製造方法の検討

3.2.1 補助剤の検討 低分子栄養剤に植物油と界面活性剤を添加して、長時間攪拌を行っても低分子栄養剤と植物油を混合することはできなかった。ここで言う混合とは、各栄養剤が長期間分離しないで混ざり合っ、かつ、混合した栄養剤を水に添加すると植物油がエマルジョン化する状態のことである。そこで、安定して混合できる補助剤を検討した。植物油のエマルジョン化には、界面活性剤以外に、高分子を添加することでエマルジョンが安定化することが報告されている⁵⁾。この事例を参考に、でんぷん系の材料を補助剤として添加することとした。

3.2.2 材料混合手順の実験 栄養剤の最適な混合手順を検討した。材料として、低分子栄養剤、でんぷん系材料、界面活性剤、植物油を用いて、検討した混合手順と、目視による添加翌日の混合状況の結果を Table 2 に示す。実験の結果、Table 2 の No.6 の低分子、でんぷん系材料、界面活性剤、植物油の順で混合する方法のみで、安定して混合され、かつ、水へ添加した場合に植物油が分離することなく、エマルジョン化されていた。

3.2.3 でんぷん系材料最適添加量 でんぷん系材料の最適添加量の検討を行った。混合手順は、前項で検討した方法と同様とした。また、でんぷん系材料と植物油の重量の合計が全体の概ね半分とし、でんぷん系材料の重量の増加分は植物油の重量を低下させることで調整して実験を行った。

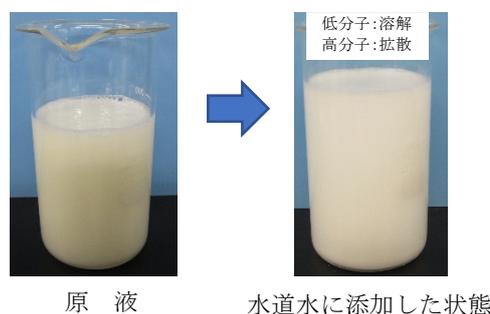


Photo 2 改良型クロロクリン S の水道水中での拡散状況
Diffusion of Improved Chloroclean S in Tap Water

Table 3 でんぷん系材料の最適添加実験
Experiments of Optimum Addition of Agents of Starch

No	でんぷん系高分子重量割合 (%)	乳化状況
1	0	分離
2	2.5	分離
3	5	24時間後分離
4	7.5	安定して混合
5	10	安定して混合
6	20	安定して混合

添加条件と目視による観察結果を Table 3 に示す。混合してすぐに地盤に注入できれば、でんぷん系材料が 5%でも適用可能であったが、7.5%以上添加すれば長期間安定して混合していることが分かった。混合した原液の状態と、水に分散させた状態は、前述した Photo 2 に示している。

3.2.4 改良型クロロクリン S の基本物性 クロロクリン S の比重は 1.1 であり、地下水以下でも孔内に充填しやすいようになっている。また、中性の栄養剤で、安全に取り扱うことができる。

4. 試験工事による長期持続性評価

4.1 試験工事の目的

試験工事では、粘性土層と、粘土混じり砂礫層からなる地層に従来型及び改良型クロロクリン S を適用し、栄養剤自体の持続性及び VOC 微生物分解効果の確認を行った。

4.2 栄養剤の充填に関して

4.2.1 地層、井戸、注入孔の平面配置状況 井戸の深度と平面配置状況を Fig. 4, Fig. 5 に、観測井戸の構造と地層断面図を Fig. 6 に示す。なお、従来型クロロクリン S の観測井戸②-1 は、既存井戸を利用したため、他の観測井戸と長さが異なり、9m となっている。地層は地表面から GL-3m まで粘性土、GL-3m~9m まで粘土混じり砂礫である。各地層に注入孔(内径 50mm)を設置した。粘土層の観測井戸から 0.3m 離して、長さ 3m の注入孔を 2 本設置し栄養剤を注入した。同様に、砂礫層の観測井戸から 0.3m 離して、長さ 6m の注入孔を 2 本設置し、栄養剤を注入した。

4.2.2 クロロクリン S の充填 改良型クロロクリン S の充填状況を Photo 3 に示す。粘土層(L=3m)には、1 本当たり約 6.5kg、粘土混り砂礫層(L=6m)には、1 本当たり約 13kg の栄養剤をそれぞれ充填した。

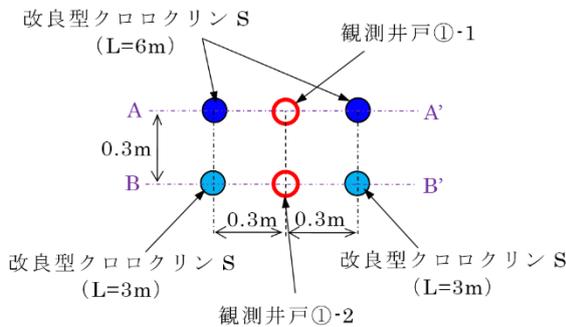


Fig. 4 改良型クロロクリン S の充填と観測井戸の平面配置

Position of Improved Chloroclean S and Monitoring Wells

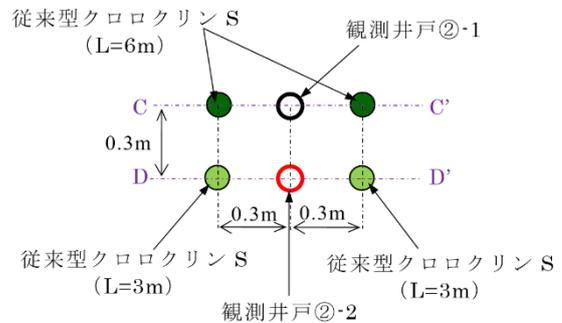


Fig. 5 従来型クロロクリン S の充填と観測井戸の平面配置

Position of Conventional Chloroclean S and Monitoring Wells

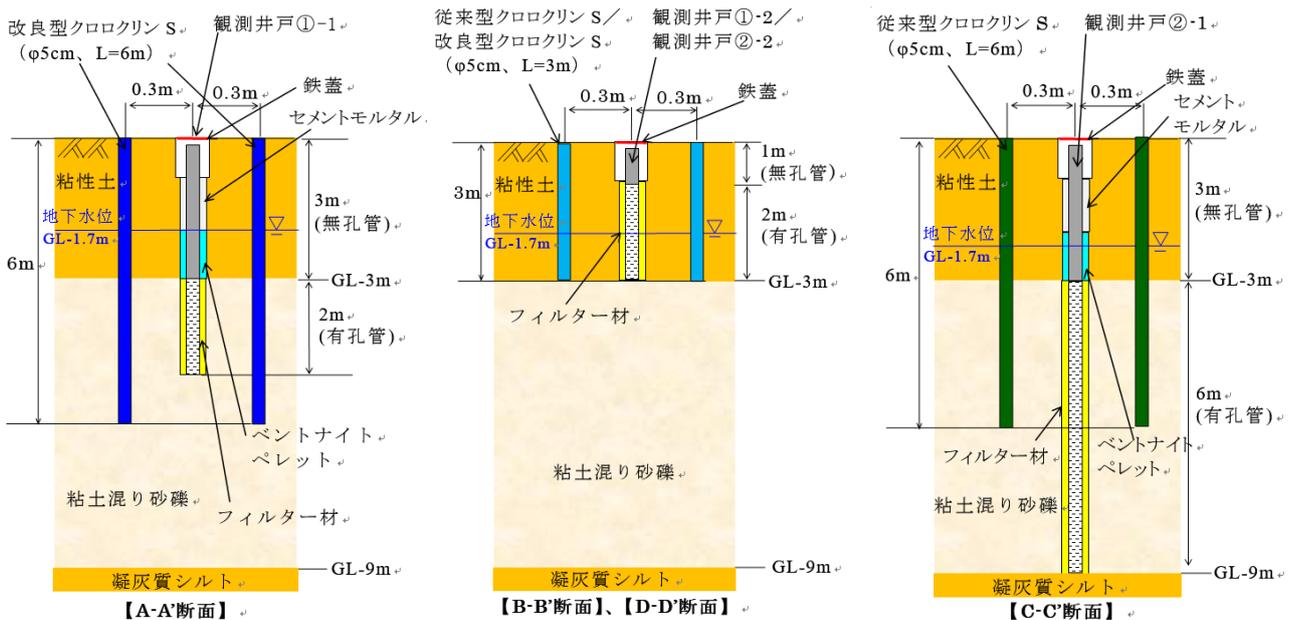


Fig. 6 地層と観測井戸構造及びクロロクリン S の充填深度
Geological Layer, Well Structure and Filling Depth of Chloroclean S

4.3 地下水観測結果

本節では、観測井戸の地下水中の VOC 濃度と、地下水中の栄養剤濃度の結果を示すが、地下水中の VOC 汚染は改良型クロロクリン S を適用した場所にしか検出されなかったため、改良型クロロクリン S のみの結果とする。また、地下水中の栄養剤濃度は、総有機炭素濃度(以下、TOC)として結果を示す。

4.3.1 地下水中の VOC 濃度推移 改良型クロロクリン S を適用した粘性土層中に設置した観測井戸の地下水中の VOC 濃度を Fig. 7 に、粘土混り砂礫層に設置した観測井戸の地下水中の VOC 濃度を Fig. 8 に示す。

粘性土中の地下水は、当初、トリクロロエチレン(以下、TCE)が検出されたが、微生物分解を受けて、シス-1,2-ジクロロエチレン(以下、cis-DCE)が生成された。

cis-DCE は、TCE よりも濃度が高くなったが、TCE は、cis-DCE よりも土壌に吸着しやすいため、土壌に吸着されていた TCE が分解され、cis-DCE として地下水中に溶出してきたものと考えられる。なお、地下水の分析は、ガスクロマトグラフ(PID 検出器)で行っており、定量下限値は 0.01mg/L であった。注入 800 日経過後は、クロロエチレン(以下、CE)が地下水基準値(0.002mg/L)を適合しているか評価するため、定量下限値が 0.001mg/L であるガスクロマトグラフ質量分析計でも測定し、地下水基準値以下であることを確認している。これは、粘土混り砂礫層中の地下水も同様である。また、粘土混り砂礫層の地下水では、cis-DCE 濃度が一度低下した後、注入 100 日経過後に再び上昇した。事前の調査で周囲の地下水から cis-DCE が検出されていることから、100 日経過後の上昇は周囲からの流入によると考える。しかし、注入 400 日経過後から、再度、cis-DCE 濃度が低下し続けていることより、注入後 800 日まで安定して、cis-DCE を分解できていたものと考えられる。

次に、地下水中の pH の結果を示すが、粘性土層の結果を Fig. 9、粘土混り砂礫層の結果を Fig. 10 に示す。高濃度の栄養剤を添加すると酸性化しやすいが、粘土層では pH は 6~7 と中性を示し、粘土層の緩衝作用が大きいためと考えられた。粘土混り砂礫層では従来型と比較して、改良型が pH6 を下回り若干酸性化した。これは、次に示す地下水中の栄養剤濃度が改良型の方がかな



Photo 3 改良型クロロクリン S の充填状況
Filling Chloroclean S into Well

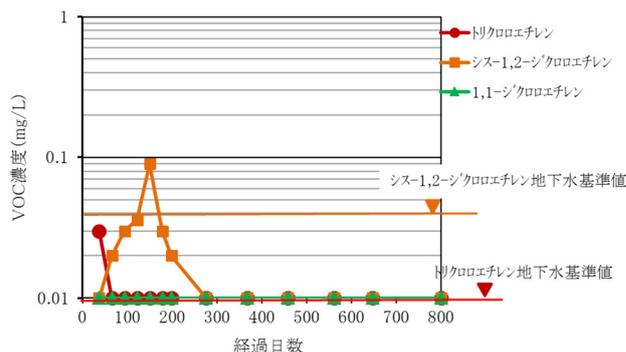


Fig. 7 改良型クロロクリン S 適用粘性土層の地下水中の VOC 濃度
VOC Concentration of Groundwater in Cohesive Soil Layer Applied by Improved Chloroclean S

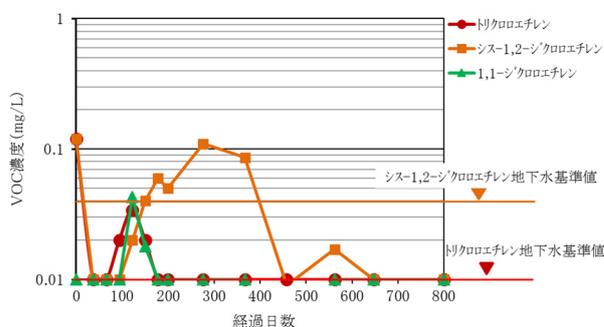


Fig. 8 改良型クロロクリン S 適用粘土混り砂礫層の地下水中の VOC 濃度
VOC Concentration of Groundwater in Clay Mingled Sand Gravel Layer Applied by Improved Chloroclean S

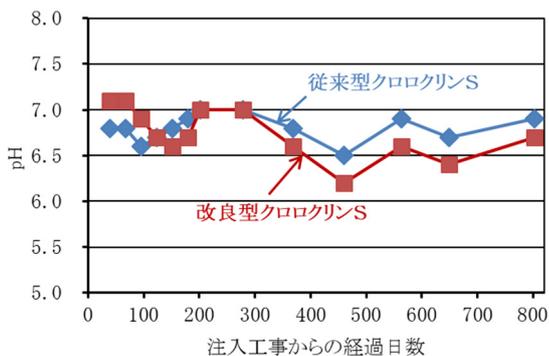


Fig. 9 粘性土層の地下水中の pH
pH of Groundwater in Cohesive Soil Layer

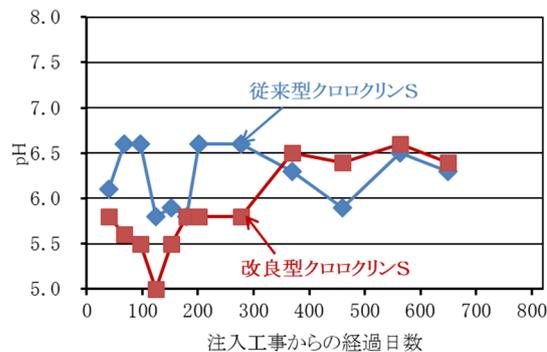


Fig. 10 粘土混り砂礫層の地下水中の pH
pH of Groundwater in Clay Mingled Sand Gravel Layer

り高かったためと考えられる。しかし、改良型も次第に中性に戻り VOC 分解が進んだ。

4.3.2 地下水中の栄養剤濃度 粘性土層中に設置した観測井戸の地下水中の TOC 濃度を Fig. 11 に、粘土混り砂礫層に設置した観測井戸の地下水中の TOC 濃度を Fig. 12 に示す。各グラフには改良型、従来型クロロクリン S の TOC の濃度を示す。

粘性土層中の TOC 濃度は、従来型クロロクリン S は注入した当初から濃度が高かった。改良型クロロクリン S は注入 100 日後から徐々に上昇していった。浸透性の高い栄養成分の添加量はどちらも同様なため粘性土層での拡散性は同じと考えられる。そのため、従来型クロロクリン S の濃度が注入当初より高かった理由は、適用した粘性土に水みち等が存在したためではないかと推察された。栄養剤の長期持続性に関しては、従来型クロロクリン S は地下水中のバックグラウンドとほぼ同様の 10mg/L に約 350 日程度で到達したのに対し、改良型クロロクリン S は、注入 800 日経過後もバックグラウンドの 10mg/L を超えており、長期的な持続性が向上したことが分かった。

次に、粘土混り砂礫層中の TOC 濃度は、改良型、従来型両方とも同様に上昇したが、改良型クロロクリン S の方が、TOC 濃度が高くなった。このことより、改良型クロロクリン S の透水層中での拡散性の高さを確認することができた。また、長期持続性に関しては、従来型クロロクリン S は注入 400 日程度でバックグラウンドの TOC 濃度(10mg/L)となったが、改良型クロロクリン S は注入 800 日経過後も TOC 濃度が 100mg/L 以上と高濃度を維持することができ、従来型クロロクリン S に比べて、かなり長期的な持続性を維持できることが分かった。これは乳化植物油がでんぷん系材料よりも長期持続性の材料であったためと考えられる。

5. まとめ

原位置浄化が困難とされていた透水層と難透水層からなる多層地盤への対応を目的として、粘性土地盤対応の VOC バイオ浄化用栄養剤“クロロクリン S”の改良を行った。この改良したクロロクリン S を VOC に汚染された実際の多層地盤に試験的に適用した。その試験結果をまとめて以下に示す。

- 1) 改良型クロロクリン S を現場でハンドミキサーを用いて、植物油を分離せずに混合させるために、でんぷん系材料を 5%以上、長期的な混合状態を維持させるには、7.5%以上添加することが有効であった。
- 2) 改良型クロロクリン S を適用した現場において、粘性土層、粘土混り砂礫層とも、従来型と比較して 2 倍程度の長期的な VOC 分解効果の持続性を

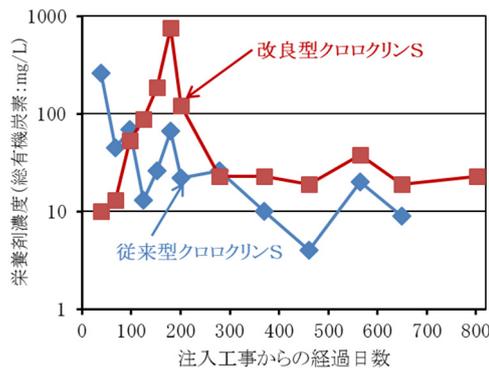


Fig. 11 粘性土層の地下水中の TOC 濃度
TOC Concentration of Groundwater in Cohesive Soil Layer

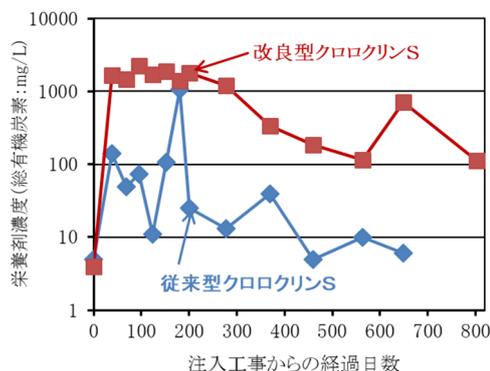


Fig. 12 粘土混り砂礫層の地下水中の TOC 濃度
TOC Concentration of Groundwater in Clay Mingled Sand Gravel Layer

確認できた。特に、粘土混り砂礫層においては高濃度に栄養剤濃度を維持することができた。

- 3) 改良型クロロクリン S を適用した現場において、粘性土層、粘土混り砂礫層とも 2 年程度 VOC の濃度を低減することができた。

参考文献

- 1) 環境省：土壤汚染をめぐるブラウンフィールド対策手法検討調査, <https://www.env.go.jp/press/8300.html>, 閲覧日 2018.06
- 2) 緒方浩基, 他：困難な現場条件に適応した VOCs 原位置嫌気バイオ浄化工法, 環境浄化技術, Vol.11, No.5, pp.9-12, 2012.9
- 3) 緒方浩基, 他：VOCs 汚染地盤バイオ浄化用高性能・高機能栄養剤の開発, 大林組技術研究所報, No.75, 2011.12
- 4) 竹崎聡, 他：VOCs 汚染多層地盤を対象とした生物処理による原位置浄化事例, 土木学会第 69 回年次学術講演概要集, pp.167-168, 2014.9
- 5) 藤田哲：“食品の乳化—基礎と応用—” pp.111-113, 幸書房, 2006.02