

# オーダーメイド型の土壌・地下水浄化技術

## バイオブレンディー工法

大塚 誠治・河合 達司

本稿で報告する VOC（有機塩素化合物）により汚染された土壌や地下水を浄化するオーダーメイド型嫌気バイオ法は、汚染状況（浄化目的、汚染濃度、汚染範囲、地盤、地下水流速など）に応じて、VOC を分解する微生物を活性化させる栄養剤を調合することにより、土壌・地下水浄化を実現する工法である。微生物活性剤（嫌気バイオ剤）は、コーヒー抽出物や乳酸化合物、乳製品、エマルジョン油を主成分とし、即効性の成分と緩効性の成分を配合したもので、薬剤の環境生態系への影響や毒性はなく、従来の薬剤以上の浄化効果を有することを確認した。汚染状況に応じた低コストで効率的な浄化を可能とする。

キーワード：土壌汚染、地下水汚染、原位置浄化、VOC、バイオレメディエーション、嫌気分解

### 1. はじめに

テトラクロロエチレン（PCE）やトリクロロエチレン（TCE）などの揮発性有機化合物（Volatile Organic Compounds；VOC）による土壌や地下水の汚染は、不燃性金属洗浄剤やドライクリーニング溶剤として広く工業利用された結果、電気・電子や機械、クリーニング工場など様々な工場跡地などで検出される機会が多くなっている。国内では土壌・地下水汚染の1/3程度を占めている。これまで、VOCの汚染対策は、井戸を掘って汚染物質を揚水する方法や掘削除去する方法が一般的であったが、浄化までの期間や設備費、掘削後の汚染物質の処理費などが課題となっていた。汚染除去が確実な方法として、鉄粉を地盤中に注入する還元法も使われているが、高コストとなり採用が見送られるケースも多かった。また、土壌汚染対策法の改正により、原位置浄化など、汚染土壌を搬出しない対策が強く求められるようになってきている。このような背景から、低コストでVOCを原位置浄化する「嫌気バイオ法」が注目を集めている。

### 2. 嫌気バイオ法

PCEやTCEなどの塩素化されたVOCは、地盤内の嫌気微生物により脱塩素化され、cis-1,2ジクロロエチレン（DCE）、塩化ビニル（VC）、エチレンへ分解無害化されることが知られている。このVOCの嫌気分解を利用した原位置浄化技術は、1990年代より米

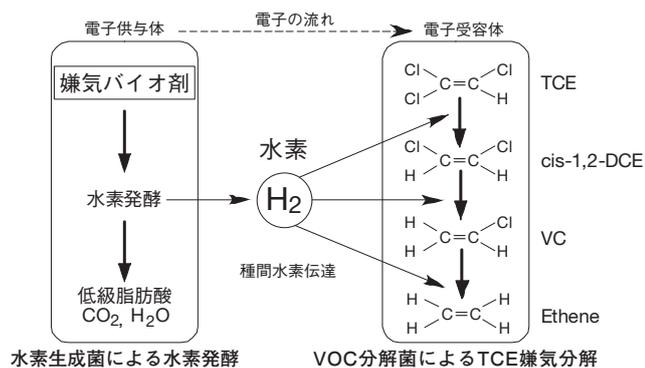
国を中心に開発が進められ、近年では国内においても実サイトへの適用実績が増加しつつある。

この技術は地下水中有機物などの嫌気微生物を活性化する化合物を注入し、嫌気微生物によるVOCの脱塩素反応を促進する方法である。

VOCの脱塩素化に直接関与する微生物として、*Dehalococcoides*属などの微生物の存在が明らかとなっているが、これらの微生物は脱塩素反応の際に塩素原子を置換するため水素原子と電子を必要とする。地盤に注入する有機物は、地盤中の嫌気性水素発酵菌により水素が生成され、電子供与体として働くことを目的として地盤に注入する。水素はVOCの分解に関与する嫌気微生物の共生関係の重要なファクターとなっている。このようなVOCの嫌気分解における有機物からの水素生成の流れは、メタン発酵や硫酸還元と共通する部分があり、注入される有機物は水素と電子を供与する役割を担っている。嫌気性VOC分解微生物は、この電子を利用して、VOCの脱塩素反応という形で嫌気呼吸によりエネルギーを獲得している（図1）。

現在、VOCの嫌気分解での水素と電子の供与体として利用できる有機物として、有機酸やアルコール、糖類、油脂の単独化合物とともにポリマー化した高分子化合物など、様々な化合物や混合物が提案されている。国内でも乳酸や糖アルコール、アミノ酸、植物油などをベースとしたVOCの原位置嫌気バイオ法の製剤が製品化されており、使用実績も増えつつある。

しかしながら、これらを用いた原位置処理に関して、浄化原理は共通するものの、使用する有機物の違いに

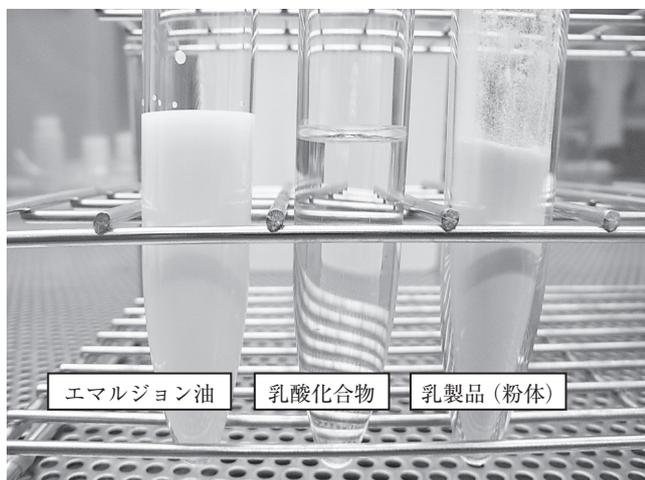


図一 嫌気バイオ剤による TCE の嫌気分解機構

よる分解特性の差違は十分に検討されているとはいえない。さらに、施工側にとって嫌気バイオ剤は、実際の浄化に至る細かなメカニズムが不明であるため一種のブラックボックスといえる。汚染状況（浄化目的、汚染濃度、汚染範囲、地盤、地下水流速など）を把握して、適切な栄養剤を使わないと浄化が困難であり、また、汚染場所に正確に栄養剤を注入する工法の選択も難しく、高度な管理技術が求められる。

このような課題を踏まえ、様々な種類の有機物を用いた VOC の嫌気分解に関する評価試験を行い、ドレッシングなどに使われるエマルジョン油、乳製品、コーヒーから抽出した成分などをベースに、汚染状況に応じて、様々な化合物を混ぜ合わせた栄養剤を用いるオーダーメイド型嫌気バイオ法を開発した。即効型や持続型など汚染状況に応じた最適な栄養剤を作り出すことができる。本工法の特徴は、低コストで高い浄化効果を持つことであり、また、独自開発したエマルジョン油は、従来にないナノサイズの粒径（平均 250 ~ 400 nm）を実現し、地盤への優れた浸透性を可能にした。

本稿では、室内での評価試験を行い、独自の配合に



写真一 開発した嫌気バイオ剤

よる嫌気バイオ剤（写真一）を開発し、実汚染現場でその効果を検証した結果について紹介する。

### 3. 室内評価試験

#### (1) 室内試験概要

嫌気環境下ではギ酸やピルビン酸、エタノールなど様々な有機化合物の発酵に伴い、水素が生成することが知られており、関連酵素などの詳細な水素生成メカニズムが解明されている。また、メタン発酵などの嫌気処理では、糖類やタンパク質、油類などの様々な有機物が酢酸などの有機酸に変換される際に、水素と二酸化炭素が生成されることも良く知られた現象である。

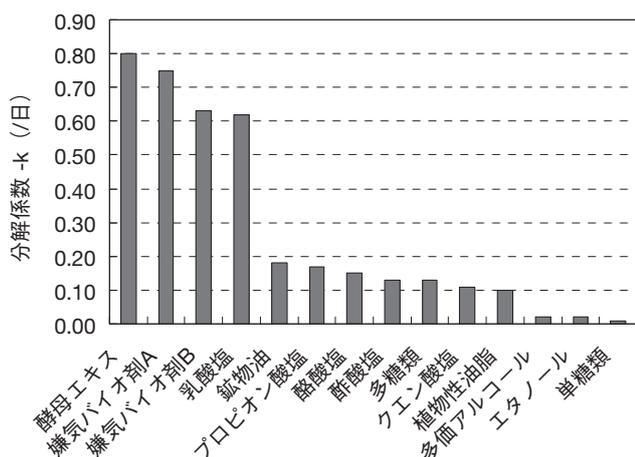
これらの知見を元に表一に示した 14 種の有機物を TCE の嫌気分解のための水素供与体として着目し、VOC の分解効果を比較検討した。検討に用いた有機物は、有機酸、油、糖、アルコールを各々ベースとする化合物に大別でき、同時に既存の嫌気バイオ用製剤や各種の水素供与体を混合したものも比較対照として試験に供した。

表一 試験に供した水素供与体

NO.	水素供与体	分類
1	嫌気バイオ剤 A	1) 既存の嫌気バイオ剤
2	嫌気バイオ剤 B	
3	酢酸塩	2) 有機酸類
4	酪酸塩	
5	プロピオン酸塩	
6	クエン酸塩	
7	乳酸塩	3) 油類
8	鉱物油	
9	植物性油脂	4) 糖類
10	単糖類	
11	多糖類	5) アルコール類
12	エタノール	
13	多価アルコール	
14	酵母エキス	6) アミノ酸などの混合物

#### (2) 室内試験結果

TCE の分解速度を指数関数により近似した分解係数  $-k$  (1/日) として算出し、分解の速いものから順に図二に示す。酵母エキス及び既存の嫌気バイオ剤、乳酸塩が、高い TCE 分解能を示した。その他の水素供与体に関しては、分解速度が有機酸類 = 油類 > 糖類 > アルコール類の順になる傾向が見られ、糖類やアルコール類などの水素生成が容易な化合物よりも、有機



図一 2 各水素供与体の TCE 分解係数 (-k (1/日))

酸や油など水素生成が遅いものほど、VOC の分解効果が高くなる傾向が見られた。なお、乳酸塩に関しては、このような傾向は示さず、単独でも高い VOC 分解促進効果を示した。これは、乳酸からの水素生成反応が熱力学的に他の有機酸やエタノールよりも有利な反応であることが一因であると考えられる。

これらの基礎的な検討に基づき、様々なタイプの水素供与体（速効性、緩効性等）を最適に配合することにより独自の嫌気バイオ剤（以後、本バイオ剤）を開発した。室内試験で得られたこの薬剤による VOC の分解特性の一例を表一 2 に示す。

表一 2 嫌気バイオ剤による VOC 分解特性<sup>※)</sup>

VOC 分解効果	本バイオ剤	既存嫌気バイオ剤	
		A	B
PCE → 1,2-DCE	約 6 日	約 7 日	約 9 日
1,2-DCE → VC	約 40 日	約 40 日	約 50 日
VC → 浄化	約 70 日	約 80 日	約 150 日

※) 上記結果は、同一条件下での室内試験により比較したものである。

実際の浄化効果は、サイトの諸条件によりサイト毎に異なる。

## 4. 安全性評価

### (1) 目的

本バイオ剤は、食品成分や食品添加物を主とする薬剤であり環境への安全性が高い。客観的な試験により安全性を評価することを目的として、薬剤の毒性や環境生態系への影響などを評価した。

### (2) 急性毒性評価

雌ラットを用いた急性経口毒性試験を行った。すべての試験群で死亡及び剖検による異常は認められず、LD<sub>50</sub> 値（半数致死量）は 2,000 mg/kg 以上であることから、急性毒性はない。

### (3) 環境生態系評価

OECD Guidelines for the Testing of Chemicals 201 (2006) に準拠し、藻類 *Pseudokirchneriella subcapitata* や甲殻類オオミジンコ *Daphnia magna*, 魚類ヒメダカ *Oryzias latipes* を用いた環境生態系への評価試験を行った。藻類の EC<sub>50</sub> (半数生長阻害濃度) は 880 mg/L, 甲殻類の EC<sub>50</sub> は 1,200 mg/L, 魚類の LC<sub>50</sub> (半数致死濃度) は 1,300 mg/L であった。いずれの値も 100 mg/L を上回ることから、水生環境有害性はない。

## 5. VOC 汚染サイトへの適用

### (1) 実証試験概要

本バイオ剤の VOC 汚染への浄化効果を検証するため、TCE 等により汚染された地下水に本バイオ剤と既存の嫌気バイオ剤 A を注入し、TCE などの VOC の分解効果を比較評価した。現地の地盤は一部にシルト混じり細砂を含む、ほぼ均質な細砂層から構成され、透水係数は概ね  $2 \times 10^{-3}$  cm/sec であった。地下水位は、GL - 2.9 m 程度に位置し、数年にわたり地下水中に TCE が 0.03 ~ 0.08 mg/L 検出されていた。写真一 2 ~ 4 に嫌気バイオ剤の注入井戸、注入状況、注入装置を示す。



写真一 2 注入井戸



写真一 3 注入状況



写真-4 注入装置

(2) 水質の変化

地下水の pH は、概ね 6 ~ 7 の中性範囲に収まり、本バイオ剤と嫌気バイオ剤 A と共に嫌気分解への阻害や重金属の溶出促進などの影響は生じない pH 変化であった。嫌気分解の阻害要因となる溶存酸素濃度は、本バイオ剤、嫌気バイオ剤 A とともに同等の低減効果を示した。酸化還元電位は、本バイオ剤は既存の嫌気バイオ剤 A よりも長期間低い値を維持し、還元力の持続性が高い可能性を示した。

(3) VOC 分解効果

本バイオ剤と既存の嫌気バイオ剤 A を VOC 汚染地盤に適用し、得られた VOC 分解効果を図-3 及び図-4 に示す。VOC の除去効果に関しては、本バイオ剤と嫌気バイオ剤 A は同程度の浄化効果を示した。主汚染物質であった TCE は 2 ヶ月以内に検出限界以下に分解除去され、その後地下水中の VOC はほぼ cis-1,2-DCE のみに変化した後、約半年間で環境基準値 (0.04 mg/L) 以下に浄化できた。嫌気バイオ剤 A は 9 ヶ月目でリバウンドが確認されたが、本バイオ剤

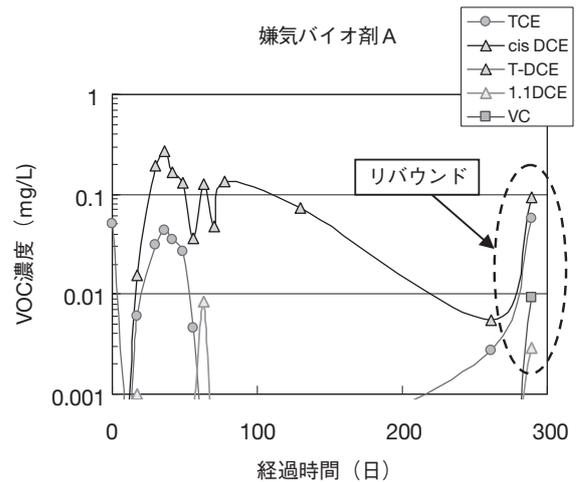


図-4 嫌気バイオ剤 A による VOC 濃度の経時変化

では環境基準以下を維持した。本バイオ剤には、速効性の促進剤と共に緩効性の植物油のエマルジョンを添加しているため、持続効果が従来の薬剤よりも長いと考えられる。このように、本バイオ剤は、既存の薬剤と同等以上の浄化効果を有することが実証試験により確認できた。

6. 施工方法

(1) 早期浄化が条件の場合

汚染域全体に栄養剤 (活性剤) を行き渡らせるために、井戸を汚染域全面に構築し、即効性・持続性に優れた栄養剤を多点注入することにより早期に浄化を完了させる (図-5)。

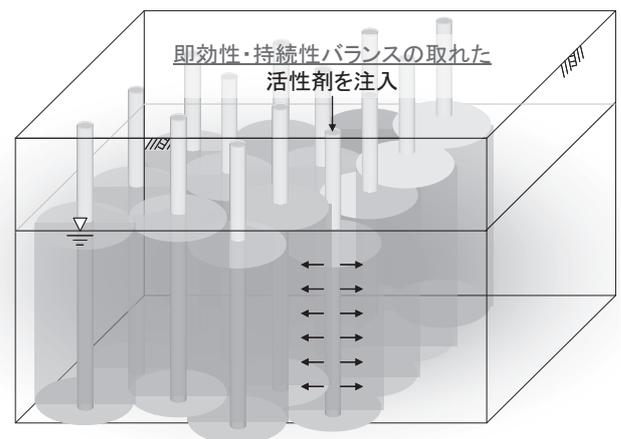


図-5 汚染範囲全体の浄化対策 (多点注入)

(2) 長期間の敷地外への拡散防止が条件の場合

敷地外への汚染地下水の拡散を防止するため、境界内側に井戸を列状に構築し、持続性が高い栄養剤を地下水下流側に注入する (バイオバリア) とともに、浄

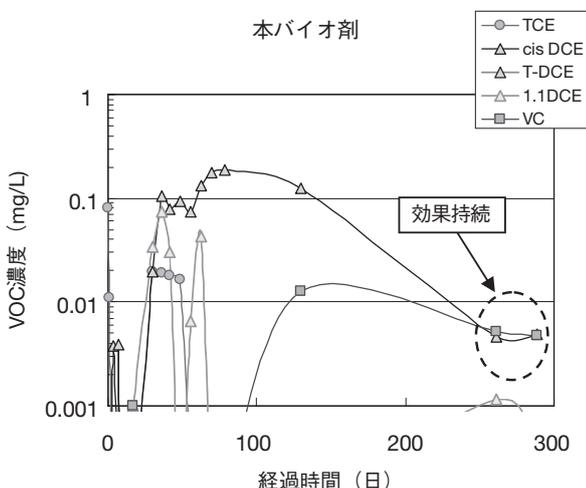


図-3 本バイオ剤による VOC 濃度の経時変化

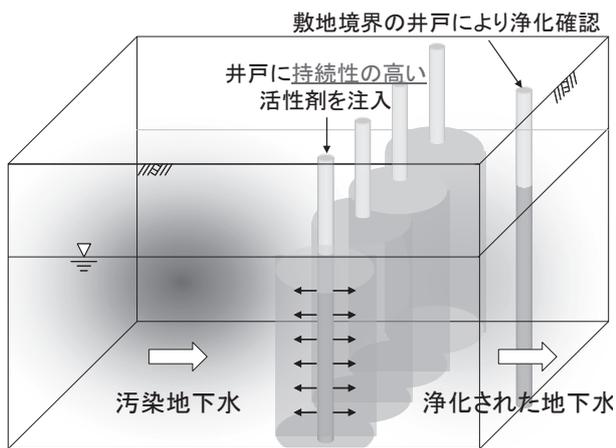


図-6 拡散防止対策（バイオバリア）

化期間が長期になることから、敷地境界に井戸を設置して浄化効果を常時モニタリングする（図-6）。

## 7. おわりに

本稿で報告したオーダーメイド型嫌気バイオ法は「バイオブレンディー工法」と命名、登録した。バイオブレンディー工法は、汚染サイトの状況に応じ、独自の開発材料をベースに、様々な化合物を組み合わせた最適配合の栄養剤を用いるオーダーメイド型の嫌気

バイオ法である。

短期間での浄化を目指した汚染領域全面への注入や長期的な地下水汚染拡大防止を目指したバイオバリアなど、様々な対策手法に適した栄養剤を配合し、これまで培ってきた様々な土壌改良や拡散防止などの施工技術と地盤中の地下水の流れや汚染物質の挙動を高精度で評価する技術を組み合わせて、最適な対策工法を提案することにより、顧客のニーズに合った最適な技術サポートを提供できるように努めていきたい。

JCMA

【筆者紹介】

大塚 誠治（おおつか せいじ）  
鹿島建設㈱  
環境本部  
担当部長



河合 達司（かわい たつし）  
鹿島建設㈱  
技術研究所  
首席研究員



## 平成 23 年度版 建設機械等損料表 発売中

### ■内 容

- ・国土交通省制定「建設機械等損料算定表」に基づいて編集
- ・機械経費・機械損料に関係する通達類を掲載
- ・損料積算例や損料表の構成等をわかりやすく解説
- ・各機械の燃料（電力）消費量を掲載
- ・主な機械の概要と特徴を写真・図入りで解説
- ・主な機械には「日本建設機械要覧（当協会発行）」の関連ページを掲載

■ B5判 約 710 ページ

■ 一般価格  
7,700 円（本体 7,334 円）

■ 会員価格（官公庁・学校関係含）  
6,600 円（本体 6,286 円）

■ 送料（単価） 600 円（但し沖縄県を除く日本国内）  
注 1）複数冊発注の場合は送料単価を減額します。  
注 2）沖縄県の方は一般社団法人沖縄しまたて協会  
（電話：098-879-2097）にお申し込み下さい。

### 社団法人 日本建設機械化協会

〒 105-0011 東京都港区芝公園 3-5-8（機械振興会館）

Tel. 03 (3433) 1501 Fax. 03 (3432) 0289 <http://www.jcmanet.or.jp>