地下水循環併用型原位置バイオレメディエーション による塩素化エチレン類の分解促進効果

EFFECTS OF *IN-SITU* BIOREMEDIATION WITH GROUNDWATER CIRCULATION
SYSTEM ON GROUNDWATER REMEDIATION OF CHLORINATED ETHENES

丸山裕嗣¹・江種伸之²・平田健正³・川原恵一郎⁴

Hiroshi MARUYAMA, Nobuyuki EGUSA, Tatemasa HIRATA and Keiichiro KAWAHARA

¹学生会員 和歌山大学大学院 システム工学研究科 (〒640-8510 和歌山県和歌山市栄谷930)

²正会員 博(工) 和歌山大学教授 システム工学部 (同上)

³正会員 工博 和歌山大学理事・副学長 (同上)

⁴正会員 博(工) 株式会社アースソリューション
(〒103-0014 東京都中央区日本橋蛸殻町1-3-5 共同ビル(兜町) 3階)

In order to evaluate effects of *in-situ* bioremediation with groundwater circulation system on groundwater remediation of chlorinated ethenes, a numerical simulation of advective-dispersive multisolute transport was conducted at a contaminated site. First order rate constants of all chlorinated ethenes were calculated by using field monitoring data. The results showed that the first order rate constants were larger than those under natural aquifer conditions by more than a few orders. This finding provides evidence that this technology is very useful for accelerating the reductive dechlorination of chlorinated ethenes in an aquifer.

Key Words: *groundwater remediation, in-situ bioremediation with groundwater circulation, chlorinated ethylens, reductive dechlorination, numerical simulation,*

1. はじめに

土壌地下水汚染対策の代表的なものには、汚染土の掘削除去と汚染地下水の揚水処理がある。これらは汚染物質を地中から確実に除去できることが大きな利点といえる。しかし、揚水処理では地下水中の汚染物質を少しずつしか取り除けないため、対策が長期化することが多い。一方、経費はかかるが短期間で浄化が可能な掘削除去は、現在のような不動産流動化の流れの中では、適用事例が非常に多い。ただし、掘削土は管理型最終処分場に埋め立てられることも多く、環境負荷の大きい対策と言わざるを得ない。

こうした状況の中で、揚水処理や掘削除去に代わる低負荷かつ低コストな新技術の開発が積極的に進められている。これら新技術の中心的なものに、微生物を利用して地中で汚染物質の分解・無害化を図る生物学的処理(原位置バイオレメディエーション)がある。この技術は、微生物の栄養となる物質(薬剤)を地中に注入して土着微生物を活性化させる方法(バイオスティミュレーション)

と、分離培養した分解能の高い微生物を薬剤などとともに地中に注入する方法(バイオオーグメンテーション)に分けられる。また、好気性微生物を利用する方法や嫌気性微生物を利用する方法など、利用する微生物は多岐に渡る。

原位置バイオレメディエーションの最も一般的なものは、複数の井戸から薬剤を注入する方法¹⁾である。この方法は、注入井と観測井のほかに薬剤注入装置や配管設備が必要であるが、地下水処理装置などは不要なので、地上設備が簡素になる。ただし、1本の井戸による薬剤の影響範囲は狭いため、浄化対象面積が広くなれば、非常に多くの注入井が必要になる。一方、汚染源、例えば事業所敷地から外へ汚染物質が流出することを防ぐ技術(拡散防止技術)として透過性浄化壁工法がある。この方法では、敷地境界に透過性の浄化壁を設け、汚染地下水がこの壁を通過する間に、浄化壁内に混ぜた薬剤により汚染物質の分解や吸着が促進される。使用する薬剤により反応過程は様々であり、生物学的処理を促進させる方法²⁾も実用化されている。この方法は、薬剤の効果が効いている間は地下水のモニタリングのみを行えばよいの

図-1 地中における塩素化エチレン類の微生物分解過程

で、メンテナンスフリーな技術として注目されている。ただし、目的はあくまで敷地外への汚染物質の流出防止であり、汚染源そのものを浄化するわけではない。

著者の江種ほかは、このような原位置バイオレメディエーションに注目し、特に薬剤を加えた地下水を注水井と揚水井を使って原位置で循環させながら地中の微生物を活性化させ、還元的脱塩素化により塩素化エチレン類の分解無害化を促進させる技術(地下水循環併用型原位置バイオレメディエーションと呼ぶ)の開発と評価を行ってきた³⁾⁴⁾。この方法の利点は、循環させている地下水に少量ずつ薬剤を加えるため、薬剤量のコントロールが容易になることである。また、帯水層への薬剤の供給過多による悪影響、例えば地下水の富栄養化などの防止にも効果がある。さらに、揚水井と注水井により地下水の流れを制御できるので、薬剤を帯水層内に均一に拡げやすくなるだけでなく、注水井の設置が困難な建屋下にも薬剤を供給できる。

このような地下水循環併用型原位置バイオレメディエーションについて、これまでは主に実証試験などを通して検討を行ってきた³⁾⁴⁾。その結果、テトラクロロエチレン(PCE)などの塩素化エチレン類の還元的脱塩素化を利用する場合には、十分な分解促進効果が得られることが明らかになった。そこで、本研究では、次の段階としてこの技術を適用した実対策現場における広範囲かつ長期間な観測データを用いて、実現現場スケールでの塩素化エチレン類の分解促進効果を数値計算により評価した。

2. 微生物分解過程

PCE、トリクロロエチレン(TCE)、ジクロロエチレン類(DCEs)、塩化ビニルモノマー(VC)といった塩素化エチレン類の地中における微生物分解経路は嫌気条件下と好気条件下で異なる。嫌氣的な地中に存在する塩素化エチレン類は、一般に共代謝、または生物反応における酸化還元反応の電子受容体として利用されることで脱塩素化が進む(還元的脱塩素過程)⁵⁾⁶⁾。図-1に地中における塩素化エチレン類の分解経路を、還元的脱塩素過程を中心に示す。PCEからVCまでが有害物質であるため、還元的脱塩素過程ではETHENEまで変換されることで無害化が達成される。この分解過程では、より塩素数の多い(酸化されている)物質の分解が速くなる傾向にある(PCE>TCE>DCEs>VC)。ただし、DCEsとVCは還元的脱塩

図-2 技術の模式図

素過程だけでなく、それ自身が一次基質(電子供与体)となり、前者はMn(IV)酸化物、後者はFe(III)水酸化物を電子受容体にして直接酸化(嫌気酸化)⁵⁾⁶⁾される。

一方、好氣的な地中で生じる分解(好気分解)には共代謝と直接酸化がある。このうち共代謝はPCE以外の物質に見られ、直接酸化はVCが酸素を電子受容体にして直接酸化される反応である⁵⁾⁶⁾。

3. 技術の概要

図-2に技術の模式図を示す。本研究で対象とする原位置バイオレメディエーションは、薬剤を加えた地下水を注水井と揚水井を使って原位置で循環させながら地中の微生物を活性化させて塩素化エチレン類の分解無害化(還元的脱塩素化)を促進させる方法である。今回対象とする現場の汚染物質はPCEなので、TCE、DCEs、VCを経てエチレンまで脱塩素化させることが目的になる。

地中の微生物作用による還元的脱塩素過程を利用する原位置バイオレメディエーションでは、還元的脱塩素化を促進させるために電子供与体や栄養分を含んだ薬剤を井戸から地中に供給する必要がある。今回使用する薬剤は野菜くずなどを原料とするコンポスト抽出物(有機物)であり、その主成分はL-乳酸を主体とした有機酸である。この薬剤は電子供与体または栄養源として作用し、塩素化エチレン類の還元的脱塩素化を進める。また、塩素化エチレン類と還元電位を競合する硝酸塩や硫酸塩等の電子受容体を消費させるためにも利用される。その他の薬剤としては、有機酸および窒素、リン等の栄養塩¹⁾、ポリ乳酸エステルを主成分とするHRC(水素供与剤)²⁾、エタノールと栄養塩⁷⁾、硫酸ナトリウムと糖液⁸⁾などがある。

図-3 地質概要図(断面図)

4. 現場概要

図-3に現場の地質断面図を示す。現地の地質は、TP+3mからTP+2mまでが砂礫・礫混じり砂の盛土層、TP0mまでが粘性土層、TP-5mまでが砂礫層、TP-6mまでが粘性土層、TP-13mまでが砂質層である。その下は不透水層と考えられる粘性土層が存在する。帯水層はTP0mからTP-5mまでの砂礫層(第一帯水層)およびTP-6mからTP-13mまでの砂質土層(第二帯水層)から成る。第一帯水層の地下水位はTP0m付近の粘性土層内にあるため、第二帯水層だけでなく第一帯水層も被圧帯水層と考えられる。なお、地下水のダルシー流速は第一帯水層が27m/y、第二帯水層が12m/y、対策開始前の動水勾配は第一帯水層が 2.25×10^{-4} 、第二帯水層が 9.28×10^{-4} であった。

図-4に現場の平面概略図を示す。対象領域は140m×110mと広いので、今回は9工区に分け、工区ごとに地下水を循環させることにした(図のsite No.1~No.9)。これにより、工区ごとに薬剤注入量を適正に管理しながら対象領域内全体に薬剤を十分行き渡らせることが可能になる。また、第一帯水層と第二帯水層は粘土層で分けられているため、対象帯水層ごとに注水井、揚水井、および観測井を設置して工区ごとに地下水を循環させることにした。ただし、第二帯水層の第8工区(site No.8)のみ、地上建屋の都合により観測井が設置されていない。なお、全ての井戸のストレーナは帯水層全体に設けている。また、地下水循環量は194.4m³/d(1工区あたり21.6m³/d)、薬剤添加量は16.4L/d(1工区あたり1.0~2.7L/d)である。

・第一帯水層

・第二帯水層

図-4 井戸配置図(平面図)

直上方にz軸をとり、総和規約に従って表示すると次式のようなになる。

・地下水流動に関する基礎式

$$S \frac{\partial h}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left\{ k_{ij} \left(\frac{\partial h}{\partial x_j} + \frac{\partial z}{\partial x_j} \right) \right\} + q \quad (1)$$

5. 数値解析モデル

塩素化エチレン類の分解速度(一次反応速度定数)の算定には数値解析を用いる。数値解析モデルは、地下水流動に関する基礎式(浸透流方程式)と物質輸送に関する基礎式(移流分散方程式)で表わされ、水平方向にx,y軸、鉛

・物質輸送に関する基礎式

$$\frac{\partial c_P}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(D_{ij} \frac{\partial c_P}{\partial x_j} \right) - v_i \frac{\partial c_P}{\partial x_i} - \lambda_P c_P \quad (2)$$

$$\frac{\partial c_T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(D_{ij} \frac{\partial c_T}{\partial x_j} \right) - v_i \frac{\partial c_T}{\partial x_i} + Y_{T/P} \lambda_P c_P - \lambda_T c_T \quad (3)$$

$$\frac{\partial c_D}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(D_{ij} \frac{\partial c_D}{\partial x_j} \right) - v_i \frac{\partial c_D}{\partial x_i} + Y_{D/T} \lambda_T c_T - \lambda_D c_D \quad (4)$$

$$\frac{\partial c_V}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(D_{ij} \frac{\partial c_V}{\partial x_j} \right) - v_i \frac{\partial c_V}{\partial x_i} + Y_{V/D} \lambda_D c_D - \lambda_V c_V \quad (5)$$

($i, j = 1, 2, 3, (1: x, 2: y, 3: z)$)

ここに、下付*P*はPCE、*T*はTCE、*D*はDCEs、*V*はVC、*t*は時間、*S*は比貯留係数、*h*は圧力水頭、*k_{ij}*は透水係数テンソル、*q*は揚水量または注水量、*c*は溶質濃度、*D_{ij}*は分散係数テンソル、*v_i*は地下水実流速、*Y_{αβ}*は親物質*α*に対する子物質*β*の分子量比、*λ*は一次反応速度定数である。

本稿では、このモデルを使って汚染現場における塩素化エチレン類の一次反応速度定数を算定し、原位置バイオスティミュレーションの分解促進効果を評価した。具体的には、各物質濃度の解析値が実測値の変化の傾向を再現できるように、モニタリング間隔ごとに一次反応速度定数を試行錯誤的に求め、塩素化エチレン類の自然減衰速度(一次反応速度定数で $10^{-3}/\text{d}^{\text{9)}$)と比較した。

式中に含まれる透水係数は現場実測データ(ダルシー流速と動水勾配)より第一帯水層で $3.8 \times 10^{-3} \text{ m/s}$ 、第二帯水層で $4.1 \times 10^{-4} \text{ m/s}$ とした。実測データの無いものは文献10)より砂礫や砂質土の一般的な値を推定し、両帯水層とも比貯留係数は 1.0×10^{-5} 、有効間隙率は30%とした。また、分散長は空間スケールを考慮して文献10)より、縦分散長を10m、縦分散長と横分散長の比を0.1、縦分散長と垂直方向の分散長の比を0.01とした。

一方、初期条件は、対策開始前の地下水位の実測値を現場全体に、塩素化エチレン類濃度は実測値を工区ごとに与えた。地下水流動解析の境界条件は上流境界($x=0\text{m}$)と下流境界($x=140\text{m}$)で指定水頭境界、左側境界($y=120\text{m}$)と右側境界($y=0\text{m}$)で不透水性境界とした。また、物質輸送解析の境界条件は、上下流境界でフラックス一定、左右境界でフラックスゼロの条件を与えた。なお、差分格子間隔は2.5m、差分時間間隔は2時間であり、数値解析コードは、地下水流動解析にMODFLOW-2000、物質輸送解析にRT3Dを用いた。

6. 結果と考察

図-5に第一帯水層と第二帯水層の地下水流動解析結果を示す。解析結果はおおむね現場地下水流動に沿った形

・第一帯水層

・第二帯水層

図-5 地下水流動解析結果
(定常時の地下水流向・流速)

で、注水井から揚水井への地下水流動が再現されている。

図-6に塩素化エチレン類の物質輸送解析結果の一例として、第一水帯層第7工区(site No.7)の実測値と解析値の時間変化を示す。なお、対策実施当時はDCEsの環境基準値は個別に指定されていたが、本現場ではcis-1,2-DCEが大半を占めていることから、図中の環境基準値はこの値を示している。また、VCの環境基準値は対策実施当時には定められていなかったため示していない。

今回の数値解析では実測値のばらつきなどにより実測値の正確な再現が困難であった。そこで、前述したように、一次反応速度定数の算定は、還元的脱塩素化の進行による対象物質の濃度変化の傾向を示すことを重視して行った。このため、解析結果は実測値を厳密に再現できていないが、濃度低下の傾向は十分表されている。また、VCを含めたすべての塩素化エチレン類の濃度が低下していることから、本技術により塩素化エチレン類の完全無害化が可能であることがわかる。

表-1に第一帯水層第7工区(site No.7)の一次反応速度定数を示す。全体的な傾向として、全物質で浄化期間前半よりも後半の一次反応速度定数が大きくなっている。本

図-6 移流分散解析結果（第一帯水層，7工区）

表-1 一次反応速度定数（第一帯水層，7工区）

経過時間 (days)	一次反応速度定数(1/d)			
	PCE	TCE	DCEs	VC
0-175	0.001	0.001	0.040	0.060
175-451	0.004	0.001	0.040	0.060
451-623	0.004	0.005	0.040	0.060
623-723	0.080	0.100	0.100	0.100

表-2 一次反応速度定数（第一帯水層，全工区）

サイト	一次反応速度定数(1/d)			
	PCE	TCE	DCEs	VC
No.1	max	-	0.120	0.100
	min	-	0.050	0.010
No.2	max	0.006	0.040	0.200
	min	0.005	0.012	0.004
No.3	max	-	0.100	0.300
	min	-	0.010	0.008
No.4	max	0.720	0.600	1.200
	min	0.004	0.010	0.006
No.5	max	0.001	-	0.200
	min	0.001	-	0.001
No.6	max	-	-	0.900
	min	-	-	0.010
No.7	max	0.080	0.100	0.100
	min	0.001	0.001	0.040
No.8	max	0.050	0.100	0.600
	min	0.005	0.050	0.008
No.9	max	-	0.200	0.200
	min	-	0.002	0.020

表-3 一次反応速度定数（第二帯水層，全工区）

サイト	一次反応速度定数(1/d)			
	PCE	TCE	DCEs	VC
No.1	max	0.040	0.040	0.020
	min	0.001	0.002	0.001
No.2	max	-	-	0.020
	min	-	-	0.002
No.3	max	-	-	0.010
	min	-	-	0.001
No.4	max	-	-	0.040
	min	-	-	0.001
No.5	max	-	-	0.006
	min	-	-	0.001
No.6	max	-	-	0.030
	min	-	-	0.001
No.7	max	-	-	0.050
	min	-	-	0.001
No.8	max	-	-	-
	min	-	-	-
No.9	max	0.008	0.004	0.004
	min	0.001	0.001	0.001

現場では浄化期間後半にそれまでの濃度低下傾向を踏まえて、浄化期間前半の2~3倍の薬剤が添加された。すなわち、薬剤添加量が多くなることで帯水層の還元状態が大きくなるとともに微生物の活性化が進み、期間後半の一次反応速度定数が、浄化期間前半よりPCEとTCEで20倍、DCEsとVCで2倍程度大きくなったと推察される。

表-2および表-3に両帯水層における工区ごとの各物質の一次反応速度定数の最大値と最小値を示す。自然減衰速度に対して、PCEでは最大720倍、TCEでは最大600倍、DCEsでは最大1200倍、VCでは最大600倍となっており、非常に大きな分解促進効果が得られている。この結果は、本技術により塩素化エチレン類の脱塩素化が促進されていることを示唆している。また、VCの一次反

応速度定数が大きくなっていることから、エチレンへの変換促進、すなわち完全無害化が促進されていることも理解できる。なお、ほとんどの工区において、期間の前半よりも後半の数値が大きいが、これは前述したように後半に薬剤添加量を増やした影響と推察される。

続いて、過去に別現場で実施された地下水循環併用型の実証試験によって得られた一次反応速度定数^{3),4)}と比較する。この実証試験は地下水循環併用型技術の有効性を確認するために実施されたものである。この試験で得られた一次反応速度定数はPCEが0.75~9.5/d、TCEが0.28~12/d、DCEsが0.15~1.8/d、VCが4.0~350/dであった。本研究の一次反応速度定数が自然減衰速度の数倍から千倍程度であったのに対し、実証試験では数百倍から数百万倍と非常に大きい。実証試験は浄化期間が10週間と短く、さらに本研究の対象領域の350分の1以下のスケール(11m×4m)で実施されている。すなわち、実証試験現場は、本研究より対象領域全体に均等に薬剤を行き渡らせることが容易で、微生物が活性化する帯水層の還元状態を維持し易かったといえる。このため、非常に大

表-4 他の事例より得られた一次反応速度定数

文献番号	一次反応速度定数(1/d)			
	PCE	TCE	DCEs	VC
1)	-	0.031	0.025 ~ 0.034	0.038 ~ 0.130
2)	0.151	0.205	0.055	0.548
11)	-	0.010 ~ 0.800	-	-
12)	0.400 ~ 0.900	0.200 ~ 0.800	0.050 ~ 0.700	0.001~0.200

きな一次反応速度定数が得られたと推察される。

次に、本研究と同じく還元的脱塩素化を利用した原位置バイオレメディエーションに関する他の事例との比較により、本技術の分解促進効果を評価する。表-4に還元的脱塩素化を利用した研究事例より得られた一次反応速度定数を示す。文献11)は様々な薬剤の効果を調べた室内バッチ試験、文献12)は薬剤注入量と井戸間隔を検討した現場実証試験の結果である。バッチ試験および実証試験スケールの2つの事例^{11),12)}では自然減衰速度の千倍近い値が得られているが、実現場スケールの2つの事例^{1),2)}では自然減衰速度のおおむね十倍から百倍程度、大きくても数百倍である。なお、本研究ではDCEsで1200倍という大きな分解促進効果が得られているが、千倍近い値が得られたのは2工区のみである。したがって、本技術で得られる分解促進効果は数十倍から数百倍と考えるのが妥当といえる。すなわち、塩素化エチレン類の還元的脱塩素化を利用した原位置バイオスティミュレーションの実現場スケールにおける分解促進効果は、他の事例と本研究で得られた結果から、自然減衰の十倍から百倍程度、最大で数百倍から千倍になる可能性はあると判断できる。

7. おわりに

本研究では、薬剤を加えた地下水を注水井と揚水井を使って原位置で循環させながら地中の微生物を活性化させて還元的脱塩素化により揮発性有機化合物の分解無害化を促進させる方法(地下水循環併用型原位置バイオレメディエーション)の評価を実現場スケールで行った。その結果、本技術によってPCEで汚染された地下水の完全無害化が可能なこと、および実現場においては自然減衰の十倍から百倍、最大で数百倍の分解促進効果が期待できることが示された。

ただし、他の研究事例やバッチ試験スケールでは千倍以上の分解促進効果が得られており^{11),12)}、本技術でも分解促進効果をより大きくする可能性は残されている。そこで、今後は効果的な薬剤注入方法など、分解促進効果がより大きくなる方法について検討していきたい。

謝辞：本研究の一部はJSPS科研費25340085の支援を受けて行われました。本研究の実施に当たっては川口拓郎氏(当時学部生)および開徳憲史氏(当時大学院生)には

数値解析を手伝っていただきました。また、地建興業株式会社には貴重な現場データの使用を許可していただきました。ここに記して感謝いたします。

参考文献

- 1) 塩谷剛, 上野俊洋, 石田浩昭, 橋本正憲: 嫌気性バイオレメディエーション法による塩化ビニルモノマー汚染地下水の浄化, 土壤環境センター技術ニュース, No18, pp.1-6, 2011.
- 2) 中島誠, 武曉峰, 茂野俊也, 内山裕夫, 染谷孝, 西垣誠: ポリ乳酸エステルを用いた嫌気性微生物分解の促進による地下水中塩素化脂肪族炭化水素(CAHs)の浄化, 地下水学会誌, Vol.44, No.4, pp.295-314, 2002.
- 3) 江種伸之, 平田健正, 川原恵一郎, 小沢哲史, 中杉修身: 原位置バイオレメディエーションによるテトラクロロエチレン汚染地下水の浄化実験, 水工学論文集, Vol.49, pp.145-150, 2005.
- 4) N.Egusa, S.Yamamoto, T.Hirata, K.kawahara, T.Ozawa, O.nakasugi: Degaradation of Dhlorinated Eyhenes at a Groundwater Remediation Site Using In-Site Bioremediation, Hydrosience and Hydraulic Engineering, Vol.24, No.1, pp.83-92, 2006.
- 5) Chapelle, F. H.: Ground-Water Microbiology and Geochemistry Second Edition, John Wiley & Sons, Inc., pp.403-445, 2001.
- 6) Reible, D. and K. Demneroba (Eds): Innovative Approaches to the On-Site Assessment and Remediation of Contaminated Sites, Kluwer Academic Publishers, pp.141-181, 2001.
- 7) 上野俊洋, 石田浩昭, 中村寛治: 嫌気的微生物を用いたバイオレメディエーションの現場実証, 土壤環境センター技術ニュース, No4, pp.13-18, 2002.
- 8) Godage,B.W., Arun,R.G., Bruce,C. and Victor,S.M.: Bioremediation and Phytoremediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Battelle Press, pp.221-228, 2000.
- 9) 江種伸之: 帯水層における塩素化エチレン類の自然減衰特性—数値解析的視点からの考察—, 地下水技術, Vol.49, No.6, pp.17-26, 2007.
- 10) 日本地下水学会編: 地下水シミュレーション, pp.87-89, 技報堂出版, 2010.
- 11) 河合達司, 川端淳一, 伊藤圭二郎, 仲山賢治: 有機物の違いによる嫌気的VOC分解効果の比較評価について, 第13回日本水環境学会シンポジウム講演集, pp.285-286, 2010.
- 12) 丸山裕嗣, 江種伸之, 平田健正, 川本克也: 岩手青森県境不法投棄現場における原位置バイオレメディエーションの浄化効果, 第16回日本水環境学会シンポジウム講演集, pp.73-74, 2013.

(2013. 9. 30受付)