

平成 29 年度低コスト・低負荷型土壤汚染調査対策技術検討調査結果

実施機関：東急建設株式会社

技術名称：土壤地下水 VOC 汚染に対するバイオスティミュレーション浄化促進技術

調査対策区分：対策

技術の区分：原位置浄化

実証試験の評価対象物質：テトラクロロエチレン

試験期間：平成 29 年 6 月～平成 30 年 3 月

1. 技術の原理及び特徴

本技術は、バイオスティミュレーションによる揮発性有機化合物(以下、VOC)の浄化を促進させる技術である。VOC の浄化メカニズムは従来の嫌気性分解と同一であるが、特徴として従来より使用されている薬剤(以下、従来薬剤)である水素供与体に加え、補助剤 (pH (水素イオン濃度) 調整剤、栄養剤、硫酸イオン除去剤) を併用する薬剤(以下、開発薬剤)であり、サイトの土壤地下水環境を VOC の脱塩素分解を行うデハロココイデス (Dehalococcoides) 属細菌等の生育に適した条件に変化させ、分解を促進させる。図 1 に従来及び開発技術のフローを示す。

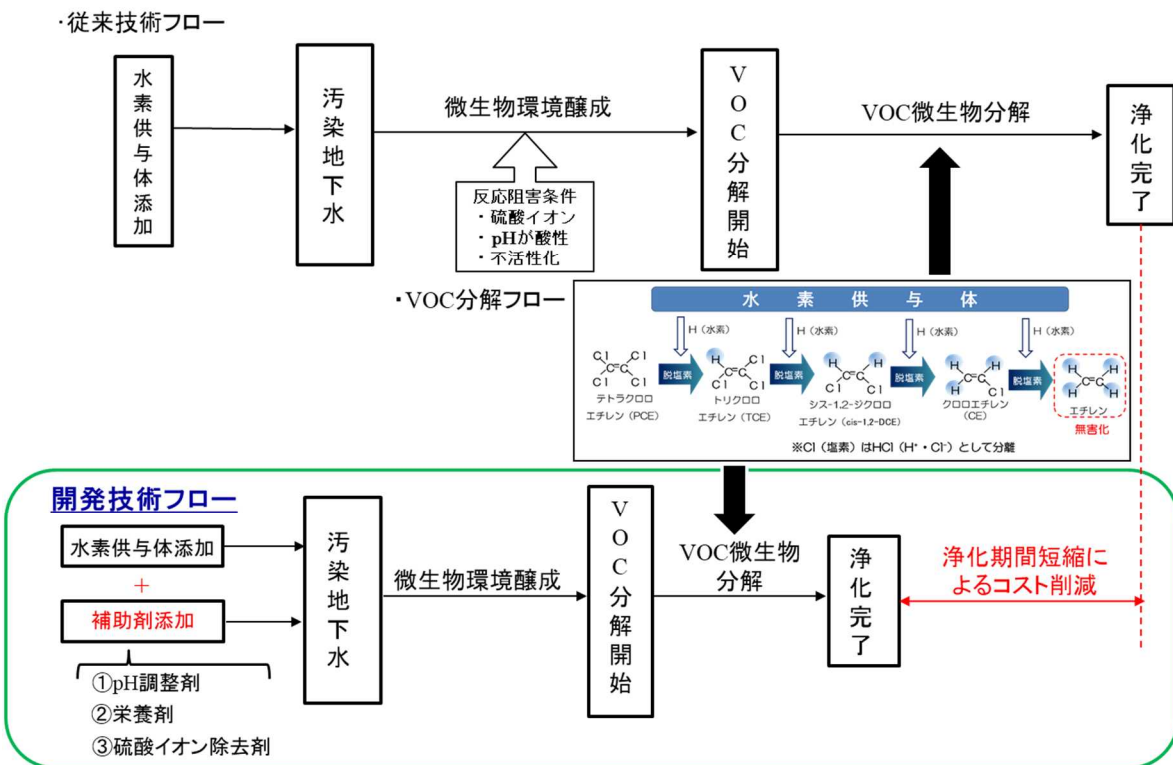


図 1 従来・開発技術による分解フロー

2. 技術保有会社のコスト・環境負荷低減の考え方

バイオスティミュレーションは元々、VOC による汚染対策の中で低コスト、環境負荷が少ない手法として広く認識されており、適用されるケースも多く見られる。

一方で、バイオスティミュレーションには工期が長くなる傾向がある。浄化速度がサイトの土壤地下

水の環境条件（pH、ORP（酸化還元電位）、EC（電気伝導度）、硫酸イオン等）に影響を受け、工期が予測しづらい等の課題がある。

本技術は、土壌地下水環境を調整し、分解微生物を活性化させる成分を積極的に汚染土壌地下水に注入していく方法であり、微生物分解速度を早め、浄化対策に要する期間を短縮することが期待できる。これにより、従来技術と比較して浄化期間を短縮することによる、コストおよび環境負荷の低減が可能と考えられる。

### 3. 調査結果の概要

#### (1) 実証試験内容

##### 1) 技術目標

開発薬剤と従来薬剤のテトラクロロエチレン(以下、PCE)の低減率を評価基準とした。低減率は注入した薬剤の井戸およびモニタリング井戸毎で算出し、比較グループまたは井戸毎に比較、評価を行った。

また室内試験においても、各試験条件において低減率を算出し、評価を行った。

低減率は式1で表すように、試験前後でのVOCの濃度変化量と試験開始時のVOC濃度との比とする。

$$\text{低減率(\%)} = \frac{\text{試験開始時 VOC 濃度} - \text{試験終了時 VOC 濃度}}{\text{試験開始時 VOC 濃度}} \times 100 \quad \dots \text{式 1}$$

##### 2) 室内試験

室内試験は実証試験対象サイトの地下水を用いて、開発薬剤、従来薬剤のVOC低減率を外部環境の影響を受けない環境下で比較評価することを目的とした。よって室内試験では、定量的な効果の比較検証を実施した。

##### ① 対象試料

現地において採取した地下水を対象とし、PCE濃度を調整したものを試験試料とした。

試料は現地試験エリア内の地下水を試験に必要な量採取し、PCE濃度、硫酸イオン濃度を各試験条件に適合するように調整した。各室内試験条件を表1に示す。

表1 室内試験条件

	条件概要		PCE濃度 (mg/L)	硫酸イオン濃度 (mg/L)
	PCE濃度	硫酸イオン濃度	実測値(初期値)	実測値(初期値)
条件1	低	低	0.6~0.7	85~90
条件2	高		30~40	
条件3	低	中	1~2	360~380
条件4	高		30~40	
条件5	低	高	1~2	1,400~2,000
条件6	高		25~30	

## ② 使用薬剤

室内試験で使用する薬剤は開発薬剤及び従来薬剤とした。表 2 に薬剤の内容を示す。

**表 2 対象薬剤**

薬剤名	内容	添加量
開発薬剤	水素供与体＋補助剤	水素供与体添加量は各薬剤同量とした。
従来薬剤	水素供与体	

## ③ モニタリング

モニタリング頻度は、試験前、薬剤添加後 0、15、30、60、90、120、180 日とした。モニタリング項目は PCE、トリクロロエチレン(以下、TCE)、シス-1,2-ジクロロエチレン(以下、cis-DCE)、1,1-ジクロロエチレン(以下、1,1-DCE)、クロロエチレン(以下、CE)及び各種環境因子を対象とした。表 3 にモニタリング項目の一覧を示す。

**表3 モニタリング項目・目的の一覧**

項目		測定項目	目的
浄化対象物質	地下水	PCE、TCE、cis-DCE、 1,1-DCE、CE	VOC の低減率に関する浄化効果の確認
浄化進捗確認 (環境因子)	地下水	pH (水素イオン濃度)	微生物分解に適した環境醸成の進捗確認
		ORP (酸化還元電位)	
		EC (電気伝導度)	
		硫酸イオン	
		TOC (全有機体炭素)	

## 3) 現地試験

現地試験は操業中の工場における VOC 地下水汚染エリアに対して、開発薬剤、従来薬剤のそれぞれを注入し、VOC 低減率を比較評価することを目的とした。

評価グループ及び比較井戸の詳細を表 4 に、試験前 PCE 濃度分布図と試験エリア注入計画図を図 3 に示す。薬剤注入の際は、試験エリアを各薬剤エリア間で距離をとって分割し、緩衝帯を設けた。事前分析結果から、PCE 濃度および硫酸イオン濃度の近い条件の井戸を各薬剤エリアより選定し、注入兼モニタリング井戸とした。(既設井戸 1～10)

既設井戸 1、2、3、4、6、7、8、9 ではそれぞれの井戸の中間に新設モニタリング井戸を設置し、注入兼モニタリング用既設井戸 2 本+新設モニタリング井戸 1 本を 1 つの薬剤評価グループとし、開発薬剤エリアと従来薬剤エリアにおいてそれぞれ 2 グループずつ設定し、グループ毎の比較評価を行った。

更に cis-DCE、CE 濃度が近似している既設井戸 5、10 では井戸毎の比較評価を行った。

また、注入した薬剤の影響到達範囲を確認するため、トレーサー試験を行った。トレーサー試験に関しては比較グループ開発-1、開発-2 及び従来-1 にて新設井戸 (トレーサー注入井戸から約 50 cm

離れ) 設置後、薬剤注入前に水位測定を行い、水位の高い井戸からトレーサー物質を注入した。トレーサーの投入量は井戸1本につきトレーサー(塩化リチウム9g)とした。

また、注入後30日のモニタリング結果から、各比較グループ内にて追加モニタリング井戸(トレーサー注入井戸から約30cm離れ)を設置し、トレーサー物質の影響範囲を確認した。追加モニタリング井戸の位置は、注入後30日のモニタリング結果から決定した。

表4 各薬剤エリア 評価グループ井戸 データ表※各井戸の数値は試験開始前の値

比較1 (PCE・硫酸イオン高濃度)	評価グループ開発・1 開発薬剤エリア	井戸名	役割	PCE (mg/L)	硫酸イオン (mg/L)	水位 (GL-m)	高低差
		既設1	注入兼モニタリング		46	2,300	-1.347
	評価グループ従来・1 従来薬剤エリア	新設5 (注入後30日新設)	モニタリング	新設時測定		-1.366	↓
		新設1 (試験開始時新設)					
		既設2					
	既設6	注入兼モニタリング		23	3,700	-1.367	トレーサー注入井戸
	評価グループ従来・2 従来薬剤エリア	新設7 (注入後30日新設)	モニタリング	新設時測定		-1.433	↓
		新設3 (試験開始時新設)					
		既設7					

比較2 (PCE・硫酸イオン低濃度)	評価グループ開発・2	井戸名	役割	PCE (mg/L)	硫酸イオン (mg/L)	水位 (GL-m)	高低差
		既設3	注入兼モニタリング		9.30	4.90	-1.432
	評価グループ従来・2 従来薬剤エリア	新設6 (注入後30日新設)	モニタリング	新設時測定		-1.367	↓
		新設2 (試験開始時新設)					
		既設4					
	評価グループ従来・1 従来薬剤エリア	既設8	注入兼モニタリング	13.00	2.10	-1.432	↓
		※新設8 (注入後90日新設)	モニタリング	新設時測定			
		新設4 (試験開始時新設)					
		既設9	注入兼モニタリング	0.93	0.80		

比較3 (cis及びPCE)	井戸名	役割	PCE (mg/L)	cis-1,2-DCE (mg/L)	CE (mg/L)	硫酸イオン (mg/L)
	既設5 (開発エリア) 評価グループ開発-3	注入兼モニタリング	0.16	140	26	690
既設10 (従来エリア) 評価グループ従来-3	0.0077		260	28	4,000	

※評価グループ 従来-2 ではトレーサー試験は行っていないが、モニタリングのため設置

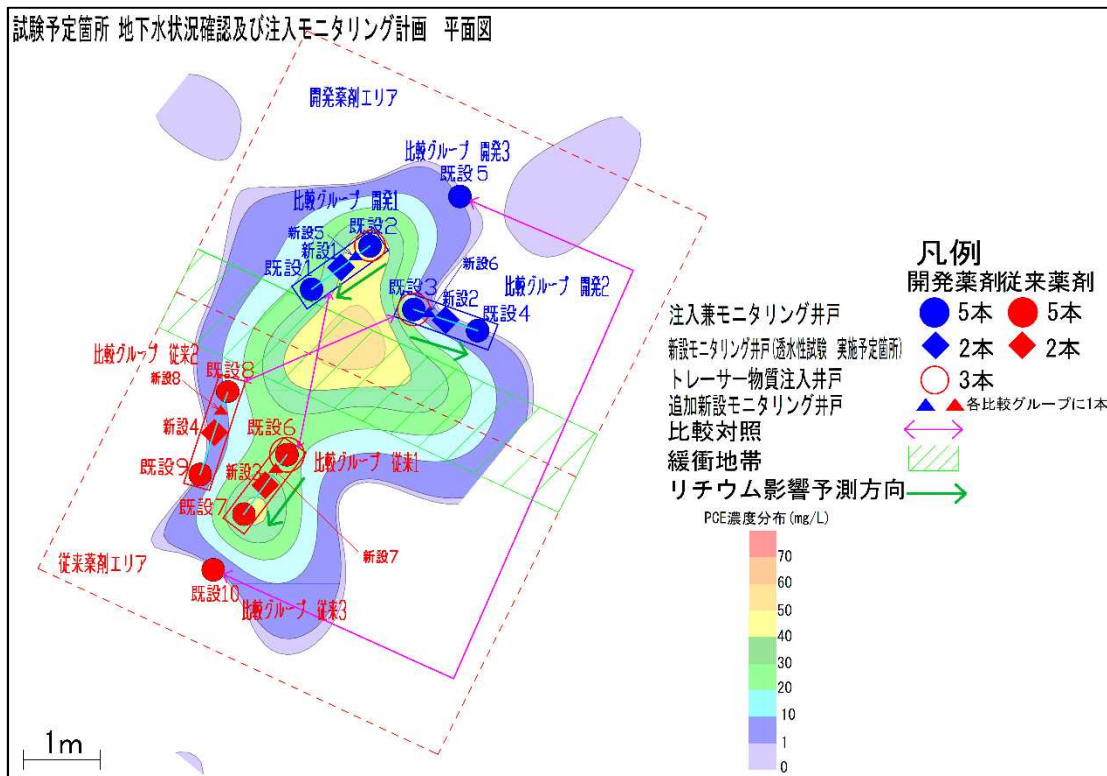


図3 試験エリア 地下水状況及び注入計画図

① 注入井戸数量

注入する井戸数は表5の通りとする。

表5 注入井戸数量表

	井戸数
開発薬剤	5本(既設1、2、3、4、5)
従来薬剤	5本(既設6、7、8、9、10)
トレーサー物質 (塩化リチウム)※	3本(既設1、3、6)

※事前分析により、リチウムはバックグラウンドに存在しないことを確認済

② モニタリング

モニタリング頻度は、試験前、薬剤注入後0、30、60、90、120、180日とした。モニタリング項目は表3に示した項目及びリチウムとする。

(2) 実証試験結果

1) 室内試験結果

各条件の室内試験結果一覧を表6に、結果が良好であった条件1~4のVOC、環境因子のモニタリング結果を図4~7にそれぞれ示す。

実験条件1(PCE濃度:低 硫酸イオン濃度:低)では、開発薬剤が開始後90日、従来薬剤が開始後120日でそれぞれPCE濃度が定量下限値以下となった。水素供与体と合わせて添加した硫酸イオン除去剤の効果によって、開発薬剤の方が従来薬剤と比較し、分解を早めたと考えられる。

実験条件2(PCE濃度:高 硫酸イオン濃度:低)では、PCE濃度の分解速度自体は同程度であった。しかし従来薬剤のPCE濃度の低減傾向にバラつきがあるのに対して、開発薬剤は明らかな低減傾向が見られた。

実験条件3、4(PCE濃度:低、高 硫酸イオン濃度:中)では、従来薬剤と比較して、開発薬剤の効果が確認され、PCE濃度の減少傾向が確認できた。

実験条件5、6(PCE濃度:低、高 硫酸イオン濃度:高)では、開発、従来薬剤共に明確なPCE濃度の減少傾向は見られなかった。原因としては、従来薬剤と開発薬剤を比較すると、ECの値が開発薬剤で高い値になっていた。ECとの関係性はこれからの研究課題となるが、開発薬剤に優位性が見られなかった一因と推測される。

表 6 室内試験結果一覧

条件名	薬剤	PCE				硫酸イオン			開発薬剤 評価	
		濃度推移(mg/L)		低減率 (%)	一次反応 速度係数 (/day)	決定 係数 <sup>2</sup> (R <sup>2</sup> )	濃度推移(mg/L)			低減率 (%)
		初期 (0日)	最終 (180日)				初期値 (0日・ 試験前)	最終 (180日)		
条件 1	開発	0.62	<0.0005	100	0.057	0.76	85.0	<0.1	100	○
	従来	0.63	<0.0005	100	0.036	0.53		<0.1	100	
条件 2	開発	31.50	18.50	41.3	0.004	0.81	86.0	<0.1	100	△
	従来	38.50	21.50	44.2	0.003	0.11		63.0	18.7	
条件 3	開発	1.70	0.21	87.6	0.011	0.65	361.0	0.3	99.6	○
	従来	1.60	0.86	46.6	0.001	0.10		24.0	92.8	
条件 4	開発	30	3.10	89.8	0.014	0.85	374.0	0.5	97.3	○
	従来	37	26.50	28.4	0.001	0.34		380.0	上昇	
条件 5	開発	1.10	0.86	18.6	0.0007	0.05	1,916.0	<0.1	100	×
	従来	1.20	0.90	23.9	0.0006	0.07		1,200	14.3	
条件 6	開発	25	14.50	42.0	0.004	0.62	1,491.0	58.5	97.0	×
	従来	28	16.00	42.9	0.002	0.28		1,200	31.4	

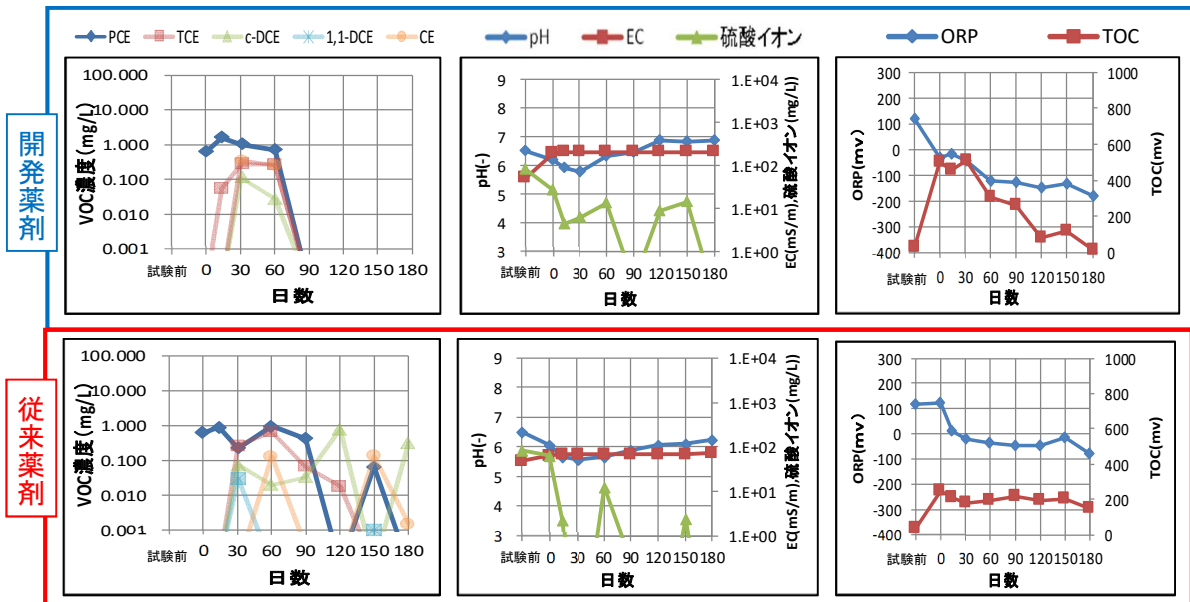


図 4 条件 1 (PCE:低濃度 硫酸イオン:低濃度) 結果(左:VOC 中:pH, EC, 硫酸イオン 右:ORP, TOC)

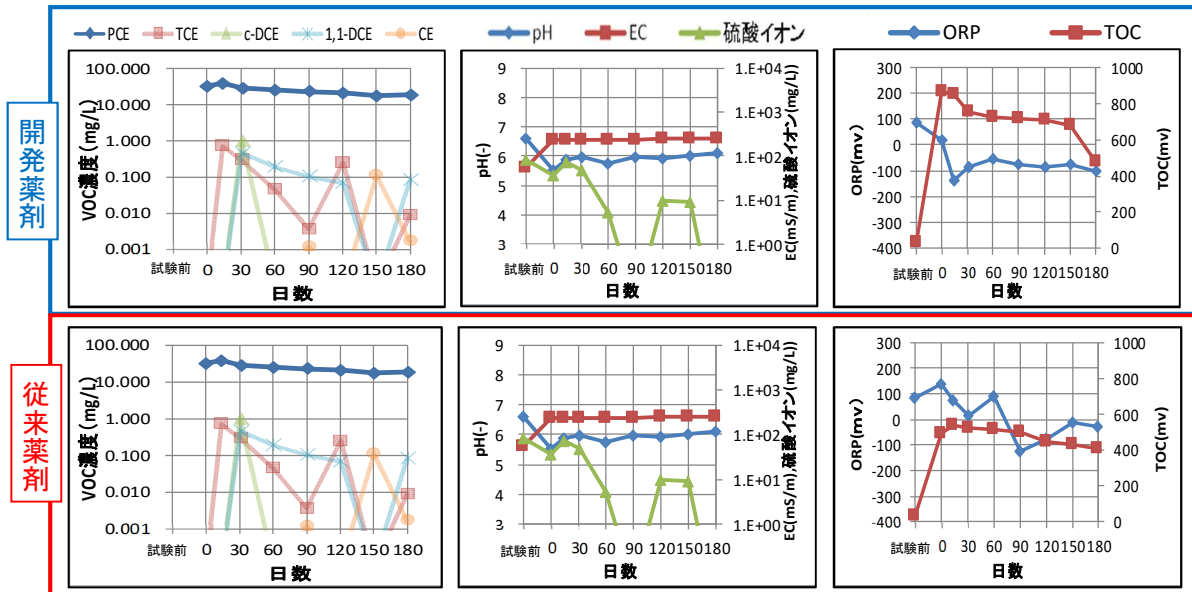


図5 条件2(PCE:高濃度 硫酸イオン:低濃度) 結果(左:VOC 中:pH, EC, 硫酸イオン 右:ORP, TOC)

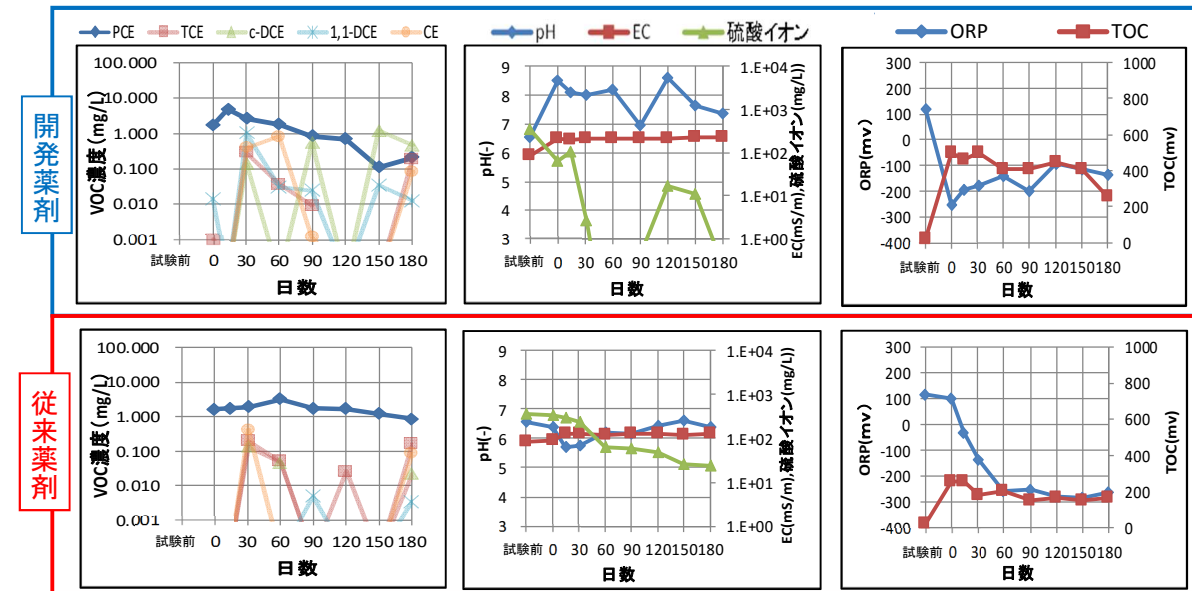


図6 条件3(PCE:低濃度 硫酸イオン:中濃度) 結果(左:VOC 中:pH, EC, 硫酸イオン 右:ORP, TOC)

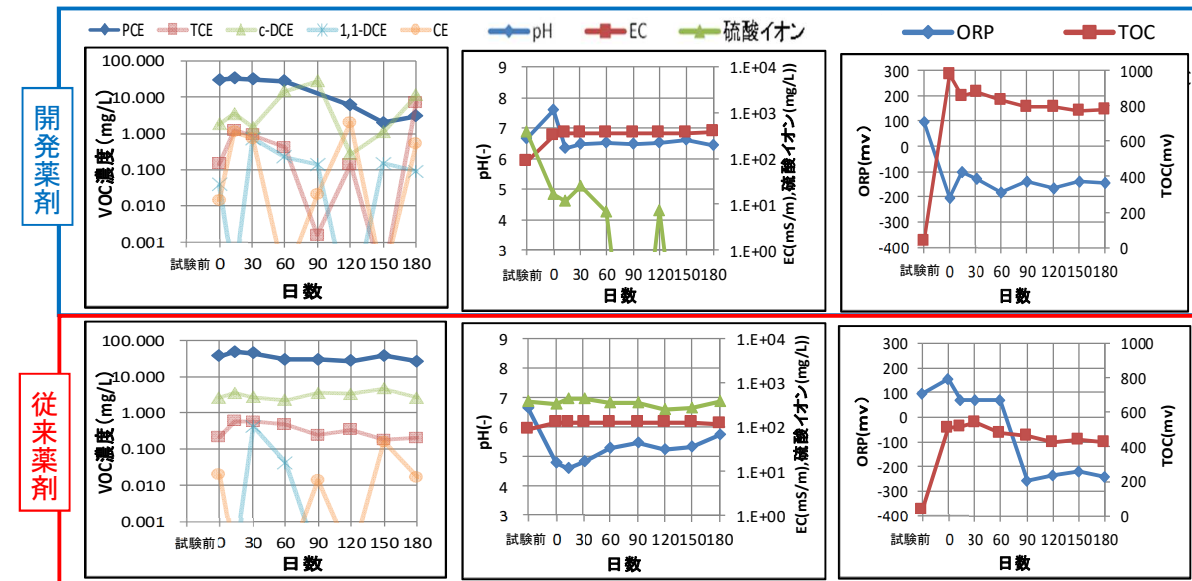


図7 条件4(PCE:高濃度 硫酸イオン:中濃度) 結果(左:VOC 中:pH, EC, 硫酸イオン 右:ORP, TOC)

## 2) 現地試験結果

以下に注入後 180 日後の PCE 濃度分布図を図 8 に、開発薬剤エリアの PCE 低減率及び硫酸イオン低減率の結果一覧を表 7 に、開発薬剤注入井戸において結果が良好であった既設 1 及び既設 4 の VOC、環境因子のモニタリング結果を図 9、10 にそれぞれ示す。

PCE 濃度に関しては、本試験サイトに高濃度汚染が残留していることから、明確な低減傾向は見られなかった。いずれの比較グループにおいても、PCE 濃度が上昇傾向にあり、その理由として土壌からの再溶出が考えられる。しかし一部の開発薬剤注入井戸に関しては、PCE 濃度の低減傾向が見られた。従来薬剤注入井戸に関しては、注入井戸、モニタリング井戸に関わらず全ての井戸で PCE 濃度はモニタリング開始時と比較して、終了時は上昇傾向が見られた。

また、トレーサー試験の結果は注入後 60 日で新規-5~7 (注入井戸から約 30 cm 離れ)、注入後 90 日で新規-1~4 (注入井戸から約 50 cm 離れ) にそれぞれリチウムが検出された。しかし、その他 TOC 等の数値から、新規-1~4 では薬剤自体は十分な量が到達していなかったと考えられる。よって、評価一覧から除外した。

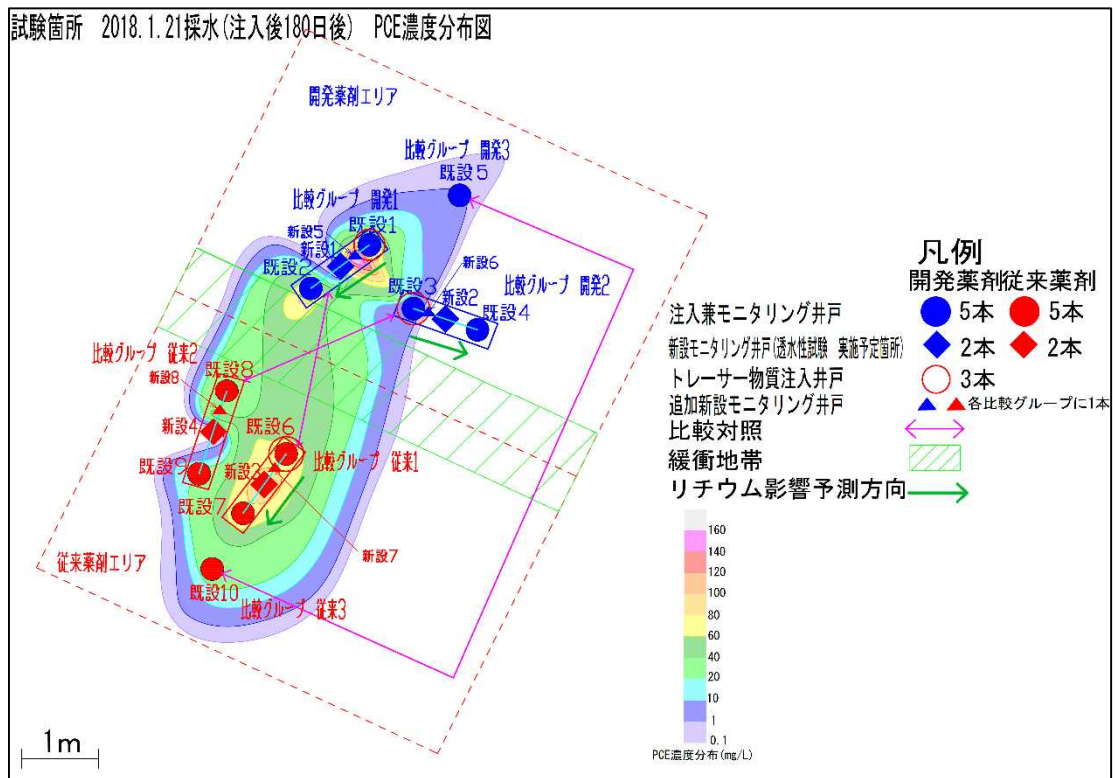


図 8 試験エリア 試験開始 180 日 PCE 濃度分布図



表7 現地試験 PCE 濃度低減率及び硫酸イオン低減率 一覧表

比較グループ	薬剤	PCE			硫酸イオン		
		濃度推移 (mg/L)		低減率 (%)	濃度推移 (mg/L)		低減率 (%)
		初期 (0日)	最終 (180日)		初期 (0日)	最終 (180日)	
開発1	既設1 (注入井戸)	180.00	90.00	50.0	14,000	110	99.2
	新設5 (モニタリング井戸)	10.00	230.00	上昇	7,083	5,790	18.2
	既設2 (注入井戸)	11.00	84.00		24,000	1,000	95.8
開発2	既設3 (注入井戸)	11.00	16.00	上昇	100	52	48.0
	新設6 (モニタリング井戸)	0.014	0.05		14,625	13	99.9
	既設4 (注入井戸)	0.16	0.03	79.4	3,300	29	99.1
開発3	既設5 (注入井戸)	0.10	1.30	上昇	500	990	上昇

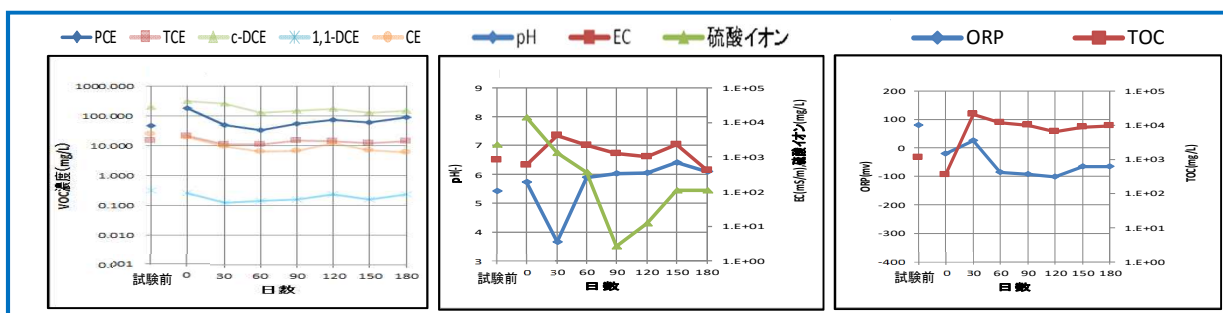


図9 比較グループ1(PCE, 硫酸イオン:高濃度) 開発薬剤注入井戸既設1 結果(左:VOC 中:pH, EC, 硫酸イオン 右:ORP, TOC)

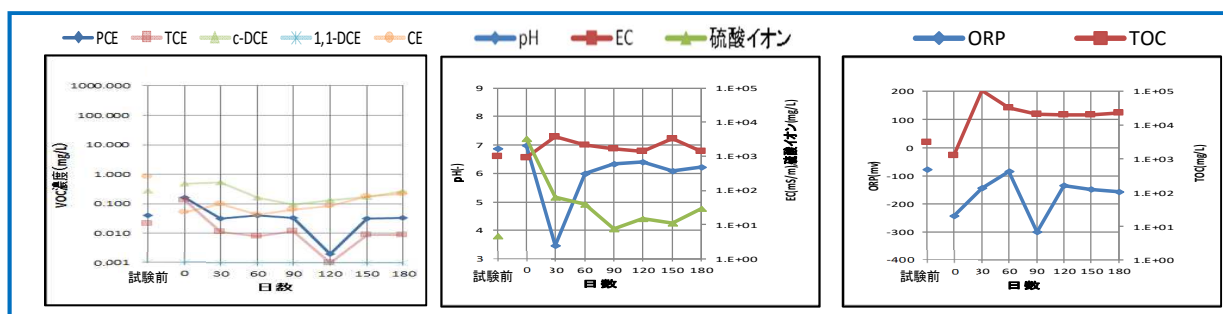


図10 比較グループ2(PCE, 硫酸イオン:低濃度) 開発薬剤注入井戸既設4 結果(左:VOC 中:pH, EC, 硫酸イオン 右:ORP, TOC)

#### 4. 技術の実用性及び評価

##### (1) 本技術の適用可能条件

今回の調査では、現地試験結果は土壌からの再溶出の影響もあり、開発薬剤の効果を評価する結果としては適さなかった。よって室内試験結果より、本技術の適用可能条件を設定した。室内試験条件1~4では従来薬剤と比較し開発薬剤の優位性が見られたことから、PCE 初期濃度：0~30 mg/L、硫酸イオン初期濃度：0~400 mg/L 程度であれば本技術が適用可能と想定される。

## (2) 技術の実用性

室内試験結果 1~4 の反応速度係数平均値から、初期 PCE 濃度を 1 mg/L と仮定した場合の PCE 濃度が地下水基準 0.01 mg/L 以下となる日数を予測した。その結果、開発薬剤が 220 日、従来薬剤が 460 日かかると算出された。

今回の室内試験結果 1~4 の中から、最も分解速度の低かった結果 2 の分解速度を安全値として採用すると、適用濃度範囲であれば約 20%の分解促進は可能であると想定される。

## (3) 技術の経済性

1,000 m<sup>3</sup> の PCE (土壌溶出量基準で約 100 倍超過) で汚染された土壌地下水に対してコスト試算を実施した結果、本技術を適用した場合は従来薬剤 (水素供与体) によるバイオスティミュレーションと比較し、工程短縮や薬剤量削減により、約 20%のコスト削減が可能と想定される。

## (4) 技術の環境負荷

本来バイオスティミュレーションは、環境低負荷技術である。技術の環境負荷については、CO<sub>2</sub> で計ることとし、土壌環境センター発行のライフサイクル CO<sub>2</sub> 計算ソフト『COCARA』を使用し、ライフサイクル CO<sub>2</sub> 排出量を算出した結果、ライフサイクル CO<sub>2</sub> は開発薬剤の方が従来薬剤と比較し、工程短縮によるモニタリング回数を削減できることから CO<sub>2</sub> 排出量が約 7%削減可能と算出された。

## (5) 技術の評価

表 8 に本調査の評価をまとめる。

表 8 実証試験の評価表

項目	目的	評価
硫酸イオン濃度等の調整の効果	適用可能条件の設定 薬剤影響範囲と適用可能条件	室内試験では、開発薬剤条件すべてにおいて硫酸イオンの低減傾向が見られた。 よって室内試験結果より、開発薬剤の適用可能条件は初期硫酸イオン濃度 400 mg/L 程度と考えられる。
PCE 等の濃度の低減の効果		室内試験では、実験条件 1、2、3(硫酸イオン低、中濃度)では、従来薬剤と比較して、開発薬剤の効果が確認され、PCE 濃度の減少傾向が確認できた。 現地試験では、PCE 濃度に関しては、本試験サイトに高濃度汚染が残留していることから、明確な低減傾向は見られず、評価は困難であった。 一方で室内試験結果より、開発薬剤の適用可能条件は初期 PCE 濃度 30mg/L 程度と考えられる。
薬剤影響範囲と適用可能条件		実験対象地は透水係数 $10^{-7}$ ~ $10^{-8}$ m/秒の水の流れ難い有機質粘性土から成っている。トレーサー物質(塩化リチウム)を注入井戸に添加し、影響範囲の確認を行った。注入後 60 日に約 30 cm離れたモニタリング井戸から、注入後 90 日に約 50 cm離れたモニタリング井戸からそれぞれトレーサー物質が確認された。しかしながら、浄化実証期間を通じて、浄化区域に薬剤が十分到達していたとは言えない。