

ハイブリッド工法による地下深部

高濃度塩素化 VOCs 原位置浄化

＝化学酸化およびバイオ技術を組み合わせた
塩素化 VOCs 汚染土壌・地下水の完全浄化＝

(株)アイ・エス・ソリューション

小川 えみ・小松 大祐

特集

最新の土壌・地下水汚染浄化技術

ハイブリッド工法による地下深部 高濃度塩素化VOCs原位置浄化

化学酸化およびバイオ技術を組み合わせた
塩素化VOCs汚染土壌・地下水の完全浄化

(株)アイ・エス・ソリューション 小川 えみ・小松 大祐

はじめに

ドライクリーニング工場や機械工場等の事業用地にて、地下深部の帯水層底面や粘性土層上端における高濃度の揮発性有機塩素化合物（以下、塩素化VOCs（Volatile Organic Compounds））による土壌汚染および地下水汚染がよく見られる。

当社では、高濃度汚染土壌・地下水を短期間に完全浄化に導く原位置浄化工法として、フェントン法および嫌気性バイオスティミュレーション法を組み合わせたハイブリッド工法を開発した。上記工法では、フェントン法による高濃度塩素化VOCs汚染の大幅な濃度低減を行い、続いて嫌気性バイオスティミュレーション法により残留する塩素化VOCs汚染の完全浄化を行う。

フェントン法による処理では、過酸化水素の分解により大量の酸素が生成される。よって、フェントン処理後の土壌中は好気環境となる。通常、大量の酸素が存在するような好気環境においては、嫌気性微生物の活性は著しく阻害され、微生物による脱塩素化分解は起きない。しかしながら、本工法では通常の嫌気性バイオスティミュレーションで用いる薬剤とは組成等を変えることで、フェントン処理後の好気環境からすみやかに嫌気環境へ移行させることを可能とした。また、土壌の性質によって、フェントン反応剤の組成を従来のものから変えることで微生物分解への影響を極力減らす工夫も行った。

た。さらには、フェントン処理により、微生物による脱塩素化分解が促進されることも分かってきた。

フェントン処理後の嫌気性バイオスティミュレーションを数週間から数ヶ月の間を空けず、連続で施工可能としたことで、地下深部における高濃度塩素化VOCs汚染土壌・地下水の対策は、それぞれの工法を単独に用いた場合と比較し、低コストおよび短期間で浄化可能となることが期待される。本稿では、ハイブリッド工法の技術概要と、適用事例として室内試験および実サイトでの施工を紹介する。

1 ハイブリッド工法の技術概要

1-1 フェントン法による プレトリートメント

ハイブリッド工法にて用いるフェントン法では、過酸化水素および有機系キレート剤を地中へ用いる。触媒は、地盤に含まれる金属を利用、または鉄(II)触媒として硫酸第一鉄を用いる。過酸化水素が、触媒と反応することで、激しい化学酸化還元反応の連鎖が始まる⁽¹⁾。この化学反応で生成される化学種は、ほぼ無差別に塩素化VOCsを含む有機物と反応する⁽¹⁾。反応の終息後、その場合は、過酸化水素の分解により生成された大量の酸素、有機物が分解され生成された炭素数の小さな有機酸等が存在する⁽¹⁾。なお、フェントン処理により、地下に生息する微生物

が完全に死滅しないとする報告がある⁽²⁾。

1-2 嫌気性バイオスティミュレーション

フェントン処理後の嫌気性バイオスティミュレーションでは、微生物分解促進剤として、水素供給源および栄養塩をフェントン反応終息後の土壌へ供給する。フェントン処理により生成された酸素は、同時に生成された有機酸等や供給された水素供給剤の微生物分解により消費され、土壌中は嫌気環境へ素早く移行し、分解菌による塩素化VOCsの分解が始まる。フェントン法により分解されず残留した塩素化VOCsも、ゆるやかに微生物分解される。嫌気性バイオスティミュレーションは、分解反応が長期間続くため、地下水のVOCs濃度の再上昇（以下、リバウンド）は起きにくい。

2 適用事例

2-1 実汚染サイト土壌・地下水を用いた室内試験

本試験は、テトラクロロエチレン（以下、PCE）およびその分解生成物による高濃度汚染土壌・地下水が確認されたサイト（以下、サイトA）にて、ハイブリッド工法の適用性を確認することを目的として行った室内試験である。

(1) 試験の仕様

試験は、サイトAにて採取した汚染土壌に対

し、土壌を採取した帯水層から採水した汚染地下水にて第1表に示す構成のフェントン反応剤を調製後それぞれ添加し、48時間反応させた（試験①）。続いて、第1表に示す構成の微生物分解促進剤を水道水にて調製し、試験①後の土壌へ添加し、添加直後、8週間後、12週間後に、PCEおよびその分解生成物の土壌溶出量、上澄み液の硫酸イオン、硝酸イオン、全有機炭素濃度について測定した（試験②）。

(2) 試験の結果

試験に供した汚染土壌の初期値は、PCE 2.4 mg/L、トリクロロエチレン（以下、TCE）1.4 mg/L、シス-1,2-ジクロロエチレン（以下、cis-1,2-DCE）0.68mg/L、1,1-ジクロロエチレン（以下、1,1-DCE）0.0039mg/Lであった。微生物分解促進剤添加後の各物質の濃度推移を第1図に示す。

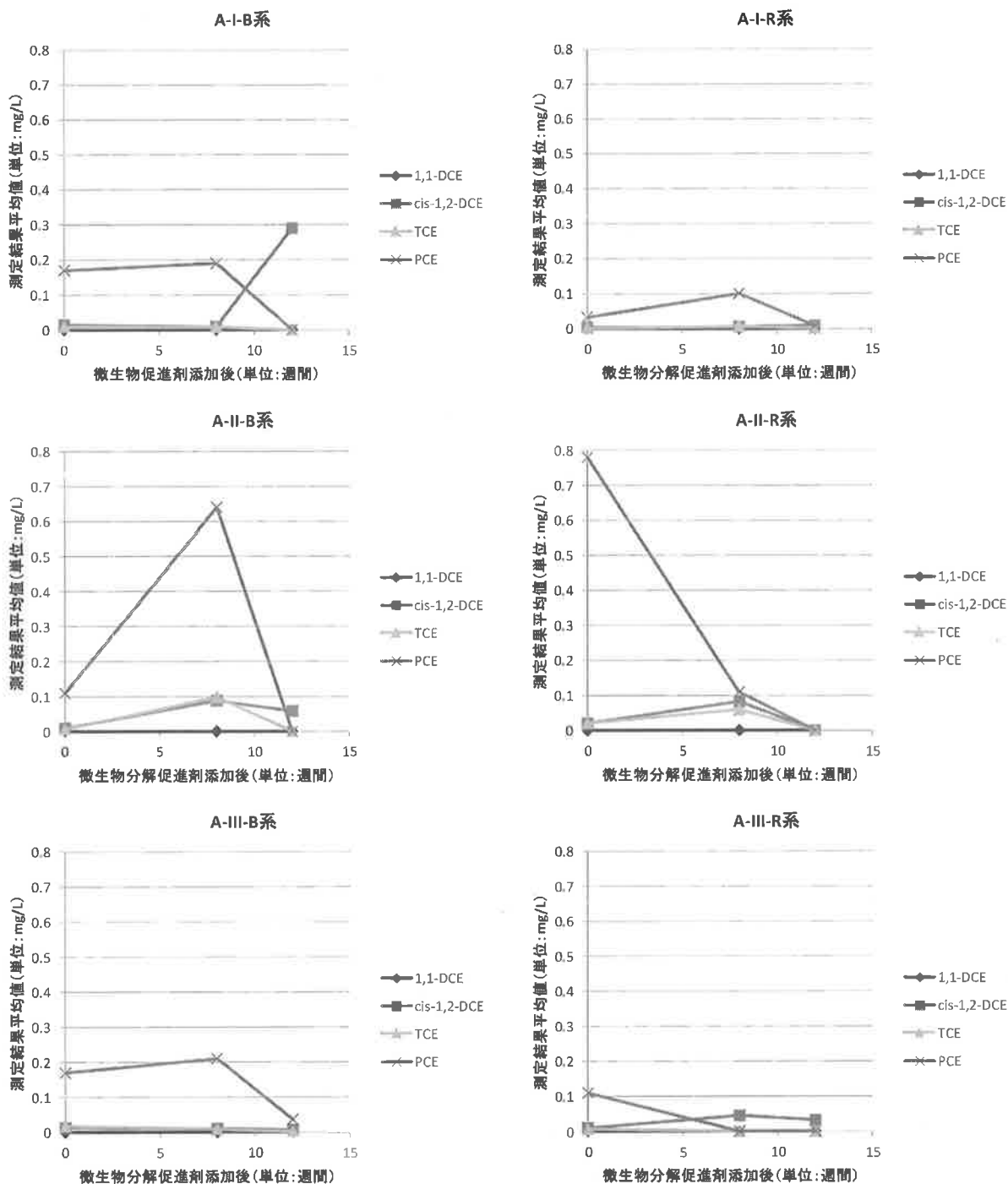
微生物分解促進剤添加12週間後では、A-I-R、A-II-R、A-III-R、A-対照-R系のA-IV-R系を除く全ての微生物分解促進剤を添加した試験系にて土壌汚染対策法の基準値⁽³⁾未満までの濃度低減が全物質において確認された。また、微生物分解促進剤の添加を行わなかったA-I-BおよびA-II-B系にて、微生物による塩素化VOCsの脱塩素化分解が示唆された。

<評価①：硫酸イオンの影響>

A-I-RおよびA-II-R系にて全物質の基準適

第1表

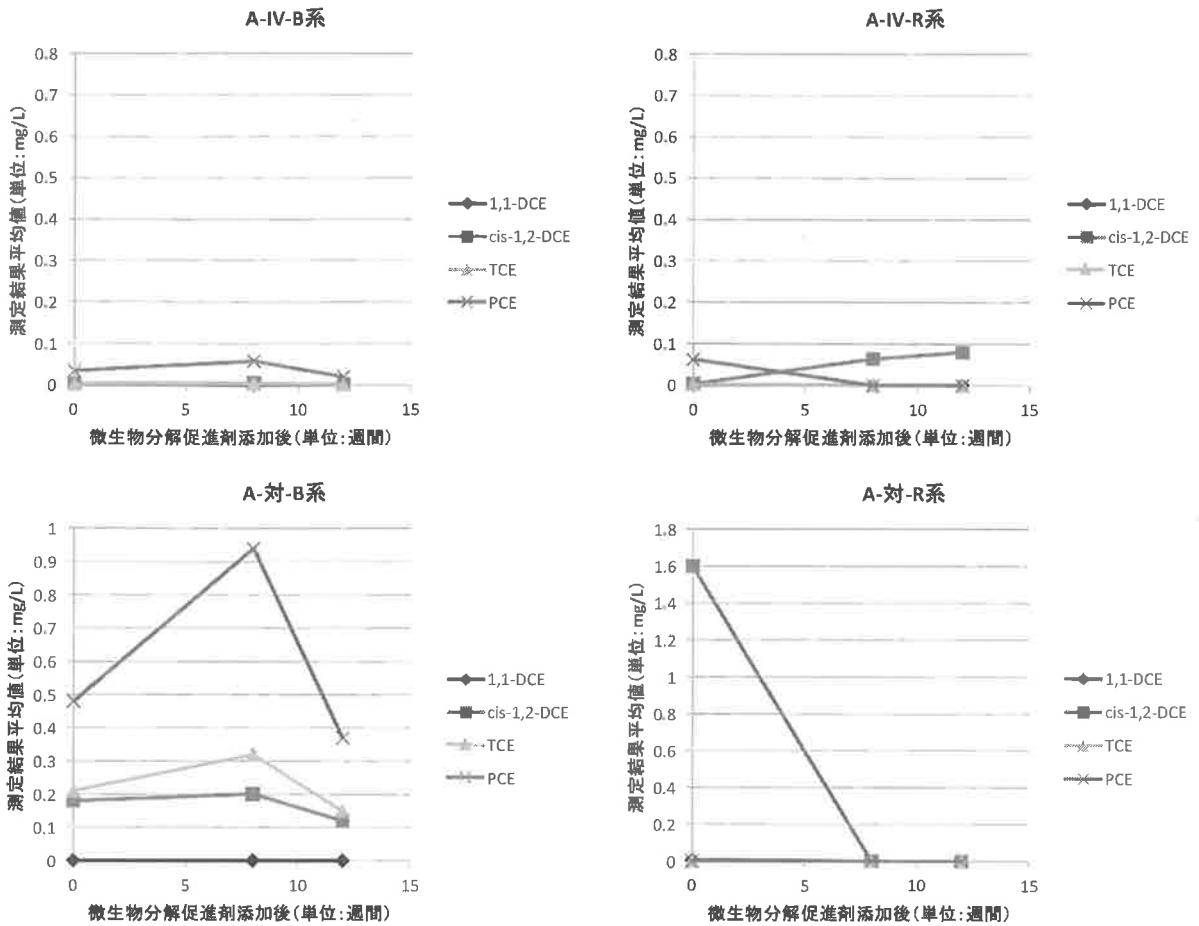
試験系		フェントン反応剤			微生物分解促進剤		
		過酸化水素	鉄(II)触媒	キレート剤	水素供与剤	無機栄養塩	有機栄養塩
試験①	試験②	土壌に対する添加率(wt%)	過酸化水素に対するモル比		土壌に対する添加率(wt%)	水素供与剤に対する添加率(wt%)	土壌に対する添加率(wt%)
A-I	A-I-R	1.0	1/100	1/50	0.1	1/50	0.01
	A-I-B	1.0	1/100	1/50	0	0	0
A-II	A-II-R	1.0	0	1/50	0.1	1/50	0.01
	A-II-B	1.0	0	1/50	0	0	0
A-III	A-III-R	3.0	1/100	1/50	0.1	1/50	0.01
	A-III-B	3.0	1/100	1/50	0	0	0
A-IV	A-IV-R	3.0	0	1/50	0.1	1/50	0.01
	A-IV-B	3.0	0	1/50	0	0	0
A-対照	A-対-R	0.0	0	0	0.1	1/50	0.01
	A-対-B	0.0	0	0	0	0	0



第1図 (つづく)

合が確認されたが、A-I-R系の方が、A-II-R系より塩素化VOCsの分解速度が遅かった。A-I-R系には、鉄(II)触媒として硫酸第一鉄が

添加されており、A-II-R系には、硫酸第一鉄が添加されていない。硫酸第一鉄には、硫酸イオンが含まれているため、塩素化VOCsの嫌気性



第1図 (つづき)

微生物分解反応の阻害要因となったと推察される。

<評価②:>

過酸化水素の微生物に対する影響>

A-I-RおよびA-II-R系に比較し、A-III-RおよびA-IV-R系では、PCEの分解により生成されたcis-1,2-DCEの分解に時間がかかっている。塩素化VOCsの微生物分解では、嫌気環境において各物質の分解ができる微生物が限られている⁽²⁾。A-IおよびA-II系の過酸化水素添加率1wt%に対し、A-IIIおよびA-IV系の過酸化水素添加率は3wt%であった。過酸化水素は、殺菌剤として用いられ、微生物にダメージを与える。本試験の結果より、過酸化水素添加率3wt%の場合

には、cis-1,2-DCE以降の分解が可能である微生物に対し、大きなダメージを与えたために、A-IIIおよびA-IV系ではcis-1,2-DCE以降の微生物分解が遅くなったと推察される。

<評価③:>

フェントン処理による水素供与剤の供給>

A-I-BおよびA-II-B系では、段階は異なるものの、塩素化VOCsの微生物分解が示唆される。両系には、微生物分解促進剤は添加していないが、フェントン処理により、元々存在した有機物およびフェントン反応剤として添加した有機系キレート剤が分解され、微生物が水素供給剤として利用可能な小さな有機酸等が生成されていたことが推察される。

上記結果および評価より、サイトAにおける塩素化VOCsの高濃度汚染域については、ハイブリッド工法、比較的low濃度の汚染域については、嫌気性バイオスティミュレーションが採用された。

2-2 実汚染サイトにおける本施工

(1) サイトの概要

サイトBでは、PCE 4.6mg/L、cis-1,2-DCE 4.9 mg/Lの地下水汚染が確認されており、塩素化VOCsの高濃度汚染土壌の存在が示唆された。当該サイトでは、効率的な原位置浄化工法としてハイブリッド工法が採用された。

(2) 浄化の方法

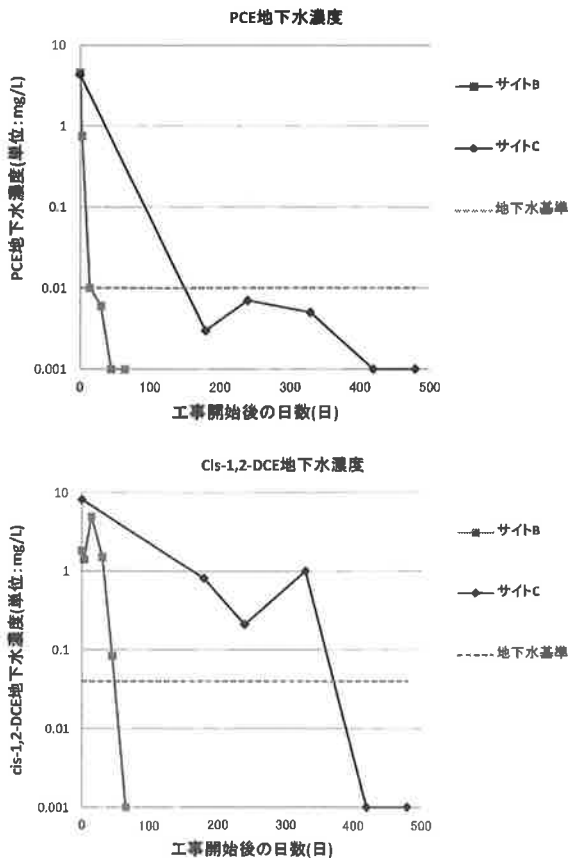
本サイトでは、柱状改良機を用いて、フェントン反応剤の吐出・攪拌・混合を実施した。フェントン反応剤には、過酸化水素および有機系キレート剤を用いた。フェントン反応剤を供給した24時間後には、フェントン処理後土壌・地下水に対し、フェントン反応剤と同様に、柱状改良機を用いて微生物分解促進剤の吐出・攪拌・混合を実施した。微生物分解促進剤の供給後は、表土から深度1m程度までをセメント系固化材にて地盤改良を行い、重機が乗ることが可能な程度まで地盤強度を復旧させた。

(3) モニタリングの結果

本サイトでは、工事終了3日後にてPCE、45日後にて分解生成物であるcis-1,2-DCEの土壌汚染対策法に示す地下水基準⁽³⁾適合となり、リバウンドは確認されなかった(第2図)。

(4) バイオレメディエーション単独工法との比較

サイトCは、土質および汚染状況がサイトBと類似しており(地下水のPCE 4.3mg/L、地下水のcis-1,2-DCE 8.1mg/L)、サイトBと近い地域に位置していた。しかし、浄化工法は異なり、サイトCでは、微生物分解促進剤の供給による嫌気性バイオスティミュレーションによる浄化工事を実施した。サイトBとサイトCのPCE地下水濃度推移とcis-1,2-DCE地下水濃度



第2図

推移を第2図に示す。

サイトCでは、工事終了180日後にてPCE、420日後にてcis-1,2-DCEの地下水基準適合となっている。この結果から、ハイブリッド工法を用いて浄化を実施したサイトBの方が、地下水基準を満たすまでに要した時間が短いことが分かる。原因として、浄化工事初期のフェントン処理による、塩素化VOCsの大幅な濃度低減が行われた結果、その後のバイオレメディエーションにおける分解生成物のcis-1,2-DCEの生成が抑えられたことが考えられる。

おわりに

当社では、フェントン法による塩素化VOCs高濃度汚染の大幅な濃度低減を行い、続いて嫌

気性バイオスティミュレーションによる残留汚染物の分解による原位置浄化を開発した。当該工法を用いることにより、地下深部における高濃度塩素化VOCs汚染土壌・地下水の完全浄化が、比較的低コストおよび短工期の施工で可能となることが期待される。

<参考文献>

- (1) Watts RJ, Teel AL, Brown RA, Pac T, "Field Demonstration", Optimization and Rigorous Validation of Peroxygen-Based ISCO for the Remediation of Contaminated Groundwater, Strategic Environmental Research and Development Program (2014)
- (2) Singh A, Ward OP, Biodegradation and Bioremediation (2004)

- (3) 環境省水・大気環境局土壌環境課：土壌汚染対策法に基づく調査及び措置に関するガイドライン（改訂第2版）（2012）

筆者紹介

小川 えみ・小松 大祐

(株)アイ・エス・ソリューション

エンジニアリング部 技術部

〒101-0041

東京都千代田区神田須田町2-5-2

須田町佐志田ビル9F

TEL：03-5297-7288

FAX：03-5297-0242

E-mail：e_ogawa@is-solution.com