

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

FIELD TEST ON REMEDIATION OF GROUNDWATER CONTAMINATED
BY TETRACHLOROETHYLENE USING IN-SITU BIOREMEDIATION

江種伸之¹・平田健正²・川原恵一郎³・小沢哲史⁴・中杉修身⁵
Nobuyuki EGUSA, Tatemasa HIRATA, Keiichirou KAWAHARA, Tetsushi OZAWA
and Osami NAKASUGI

¹ 正会員 博(工) 和歌山大学助教授 システム工学部 (〒640-8510 和歌山県和歌山市栄谷 930)

² 正会員 工博 和歌山大学教授 システム工学部 (同上)

³ 正会員 博(工) 東和科学株式会社 (〒730-0841 広島市中央区舟入町 6-5)

⁴ 東和科学株式会社 (同上)

⁵ 工博 横浜国立大学客員教授 (〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5)

This paper evaluated the results of a field test for groundwater remediation by in-situ bioremediation at a site contaminated by tetrachloroethylene. The technique carried out in this test uses reductive dechlorination of contaminant in a subsurface environment. In the observation well during the field test, the percentages of daughter products like dichloroethylenes were observed to increase with the rise in reductive condition of the aquifer. Moreover, it was shown that the first order rate constants of all substances became greater than those of natural groundwater by more than a few orders. This meant that the reductive dechlorination could be accelerated during the field test.

Key Words: field test, groundwater remediation, in-situ bioremediation, tetrachloroethylene, reductive dechlorination

1. はじめに

テトラクロロエチレン(以下PCE)などの塩素化脂肪族炭化水素(以下CAHs)で汚染された地下水を浄化する汎用技術としては、地下水揚水処理が最も普及している。しかし、低濃度で広範囲な汚染、処理水の排出先がない場合、短期間で浄化を完了させたい場合など、揚水処理が適さない現場もある。このような場所では、汚染物質を地下環境中で分解無害化する技術、例えば本研究で対象とする原位置バイオレメディエーションなどが有効な手段になる。この技術は、単独利用はもちろん、地下水揚水処理で汚染物質濃度をある程度まで低下させた後に浄化を完了させる仕上げとして用いても効果的である。

バイオレメディエーションは利用する微生物によっていくつかに分けられるが、今回は電子供与体や栄養塩などを帯水層に添加することで土壌微生物を活性化させてCAHsの分解無害化(今回は還元的脱塩素化)を図る原位置バイオスティミュレーションを対象とする。この技術には、ポリ乳酸エステルを主成分とする水素供与剤を用いる方法¹⁾、エタノールと栄養塩を注入する方法²⁾、硫酸ナ

トリウムと糖液を注入する方法³⁾などがある。しかし、CAHsの還元的脱塩素化は地下環境条件や微生物活動に左右されるので、汎用技術として確立するためには、適用事例を増やしてデータを蓄積し、反応過程およびその効率を正確に評価することが重要である。

そこで、本研究では屋外ドラム缶置き場からPCEが漏洩して地下水汚染を引き起こした事業所内の一部で野外実験を行い、添加剤として乳酸(L-乳酸)を主体とする有機酸を用いた原位置バイオレメディエーションによるCAHsの還元的脱塩素化効果について考察した。

2. 野外実験の概要

(1) 技術の概要

図-1に今回実施した技術の模式図を示している。実験では、添加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浄化する方法を採用した。この方法では、添加剤を加えた地下水の注入によって土壌微生物を活性化させ、帯水層中で汚染物質の分解無害化を図る。

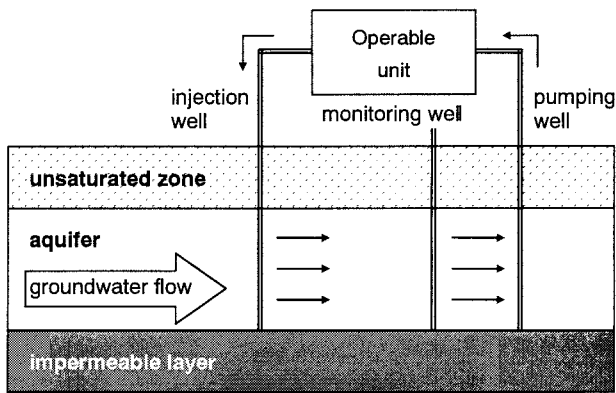


図-1 技術の模式図

地下環境中におけるCAHsの微生物分解には嫌気分解と好気分解があり、前者は還元的脱塩素化と嫌気酸化、後者は好気酸化と共代謝に分けられる⁴⁾。今回はPCEおよび全ての分解生成物で生じる還元的脱塩素化を利用する。CAHsの還元的脱塩素化は共代謝反応、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CAHsが利用されることで生じる。すなわち、本技術では汚染物質のPCEを、トリクロロエチレン(以下TCE)、ジクロロエチレン類(以下DCEs)、塩化ビニル(以下VC)を経て無害なエチレンまで脱塩素化させることが目的になる。

添加剤は、野菜くずを原料とするコンポスト抽出物(有機物)である。その主成分は乳酸(L-乳酸)で、微量のミネラルも含んでいる。この添加剤は電子供与体または栄養源として微生物に作用し、CAHsの還元的脱塩素化を進める。また、CAHsと還元電位を競合する硝酸塩や硫酸塩などの電子受容体を消費させるためにも利用される。

(2) 水文地質と実験方法

実験対象地の地質は、地表面からG.L.-1.5mまでが表土とローム層、G.L.-1.5m～G.L.-3.5mまでが砂層、G.L.-3.5m～G.L.-4.5mまで礫層である。その下は、黑色粘土層が不透水層として存在している。地下水は礫層に存在し、層厚は約1mと薄く、不圧帯水層を形成している。実験中の地下水の実流速は約 3.4×10^{-3} cm/secであった。

図-2に実験区域の平面概略図を示している。実験は事業所内の一部で行っており、実験区域は4m×11m、その周囲に注水・揚水井7本と観測井3本を設置している。

表-1に実験条件を示している。今回は運転条件によるCAHsの脱塩素化傾向の違いを見るために10週間の実験期間を2つに分け、前半5週間(以下Run1)と後半5週間(以下Run2)で地下水循環量と添加剤量を変えた。それぞれは地下水循環量と添加剤量を一定に保った連続運転で、Run2の地下水循環量はRun1の約5分の1、添加剤量は約2分の1とした。なお、Run1とRun2で揚水井と注水井の配置を変えているが、これはRun1実施中に地下水の流向が実験前の推測とは異なっていることが判明したためであ

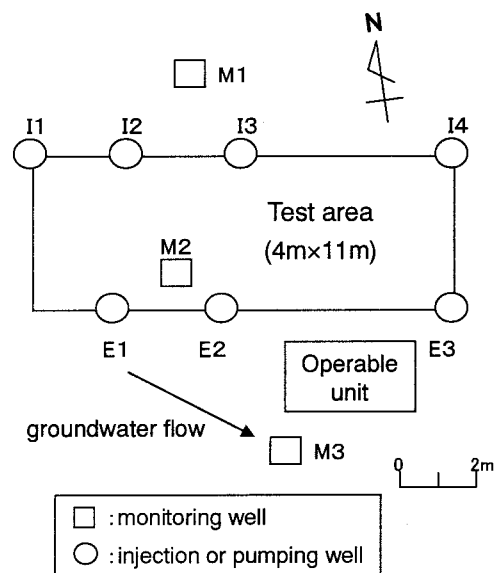


図-2 実験区域の平面概略図

表-1 実験条件

	Run1	Run2
monitoring well	M1-M3	
injection well	I1-I4	I1-I3 & E1
injection rate (m ³ /day)	30.96	5.472
pumping well	E1-E3	E2 & E3
pumping rate (m ³ /day)	30.96	5.472
nutrient rate (L/day)	1.64	0.8

る。ただし、これによって観測井M2付近の地下水の流れが大きく変わったわけではなく、実験結果および考察には影響を与えていない(次章参照)。

3. 結果と考察

(1) 地下水流れ

実験では観測井を3本しか設置しておらず、実験区域内の地下水流れを正確に把握できないので、ここでは数値シミュレーションを行って地下水流れを再現した。帯水層は層厚が1mと薄く、また注水・揚水井のストレーナが帯水層全体に設けられているので、鉛直方向の流れは小さいと考えられる。そこで、数値シミュレーションには水平二次元モデルを用い、差分法で解いた。

解析領域は注水や揚水の影響が解析境界に及ばないよう30m×30mとした。初期条件は、実験開始前に測定された地下水位を線形補間して全域に与えた。境界条件は、上下流境界に指定水頭境界、左右境界に不透水境界を適用した。透水係数と比貯留係数には、既存データから算出された0.04cm/secと 2.5×10^{-3} /cmを用いた。その他の条件は、差分格子間隔がそれぞれ20cm、差分時間間隔が60秒である。

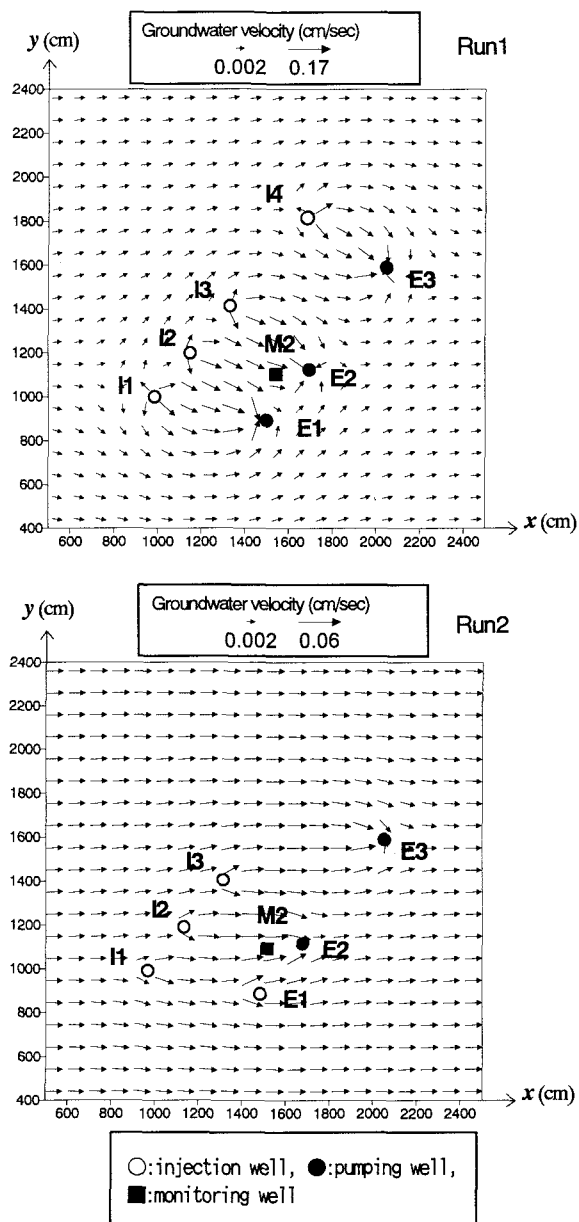


図-3 定常状態時の地下水流速ベクトル図

図-3にRun1およびRun2における定常状態の地下水流れを示している。Run1では、井戸間隔の広いI3～I4間とE2～E3間で若干の地下水の流出入が見られるが、注入水は揚水井でほぼ回収されている。注水井I1～I3および揚水井E1, E2で形成される観測井M2付近を流れる地下水の流量は $23.2\text{m}^3/\text{day}$ であり、3本の注水井からの注入量に等しい。すなわち、観測井M2付近の流れは閉じた状態で、そこを流れる地下水は全量が循環水といえる。また、実験区域内の平均実流速 $1.15 \times 10^{-2}\text{cm}/\text{sec}$ は周辺部の $3.4 \times 10^{-3}\text{cm}/\text{sec}$ よりも1オーダー大きく、注入水は半日程度で揚水井に達している。

一方、Run2ではRun1のように実験対象区域内の流れが閉じていない。注水井I1, I2および揚水井E2で形成される観測井M2付近を流れる地下水の流量は約 $3.57\text{m}^3/\text{day}$ で

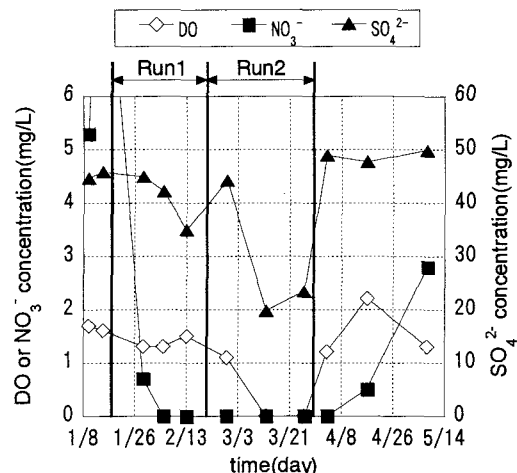


図-4 観測井M2における主な電子受容体の濃度変化

あり、2本の注水井からの注入量 $2.74\text{m}^3/\text{day}$ よりも多い。すなわち、Run2では注入水以外にも上流からの地下水の流入があり、観測井M2付近を流れる地下水は注入水 $2.74\text{m}^3/\text{day}$ と上流地下水 $0.83\text{m}^3/\text{day}$ の混合水である。また、実験区域内の平均実流速 $4.60 \times 10^{-3}\text{cm}/\text{sec}$ は周辺部よりも若干大きい程度で、注水井地点の混合水は約1日で揚水井に達している。

(2) 電子受容体の濃度変化

図-4に観測井M2における主な電子受容体の濃度変化を示している。溶存酸素濃度は、Run1ではほとんど変化がなく、Run2開始とともに低下し始め、後半には検出されなくなった。硝酸イオン濃度は、Run1を開始するとすぐに低下し、Run1の2月5日以降は検出されなかった。硫酸イオン濃度は、Run1ではあまり低下せず、Run2で大きく低下した。

以上より、Run1では、硝酸イオン濃度が低下するものの、溶存酸素濃度と硫酸イオン濃度の変化は小さく、地下水の還元状態はあまり強くなっていない。一方、Run2では硝酸イオン濃度に加えて、溶存酸素濃度や硫酸イオン濃度も大きく低下していることから、Run1よりも還元状態が強くなったと判断できる。

(3) CAHsの濃度変化

図-5～7に実験区域上流の観測井M1、実験区域内の観測井M2、および注入水におけるCAHsの濃度変化を示している。観測井M2では、実験開始前はPCEとDCEの濃度が高く、次いでTCEであった。VC濃度は3物質よりも1～2オーダー低く、エチレンは検出されなかった。実験を開始すると、PCEとTCEの濃度はRun1の4週目(2/13)に一時的に上昇するが、ほぼ実験前よりも1オーダー低い $0.01\text{mg}/\text{L}$ 前後を推移した。一方、DCE濃度はPCEやTCEのように低下せず、実験期間を通して運転前と同じレベルであった。VC濃度には実験期間を通して大きな変化はなく、

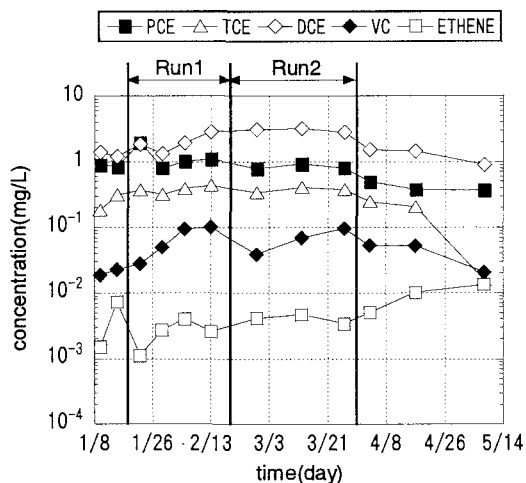


図-5 観測井M1におけるCAHsの濃度変化

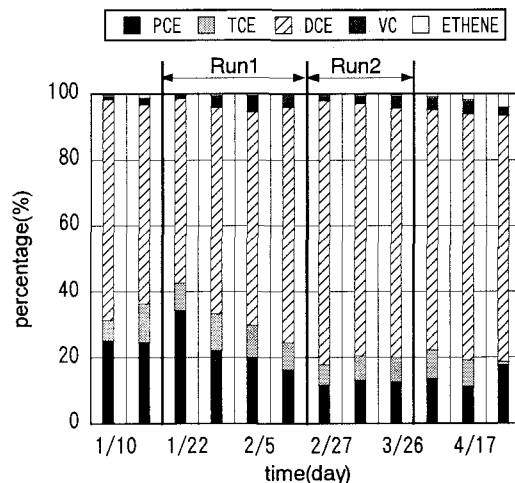


図-8 観測井M1におけるCAHsモル濃度の割合

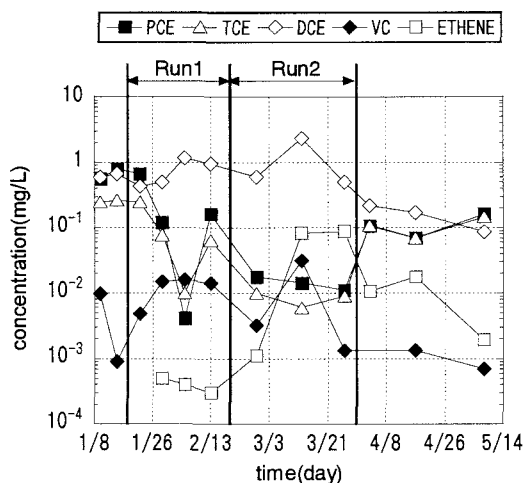


図-6 観測井M2におけるCAHsの濃度変化

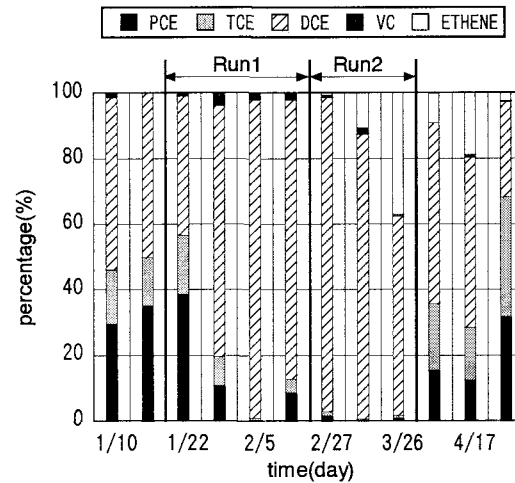


図-9 観測井M2におけるCAHsモル濃度の割合

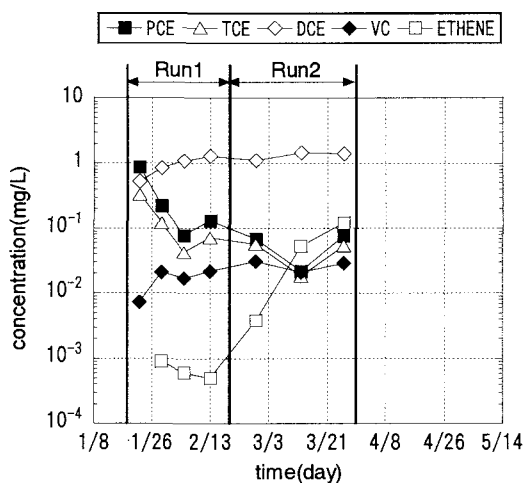


図-7 注入水におけるCAHsの濃度変化

0.01mg/L前後の低い値を維持した。エチレンはRun1ではわずかししか検出されなかったが、Run2で濃度が上昇し始め、実験終了直前には約0.1mg/Lになった。

これに対して、汚染地下水の水質を表している観測井M1の各物質濃度は、Run2後半のエチレンを除いて観測井M2より高く、また実験期間を通して大きな変化はなかつ

た。一方、注入水中の各物質濃度の変化は観測井M2とほぼ同じであるが、値は観測井M2よりも若干大きかった。

CAHsの脱塩素化傾向を詳しく見るために、図-8と図-9に観測井M1およびM2における各物質の割合をモル濃度の百分率で示している。観測井M2では、Run1中は時間の経過と共にPCEとTCEの割合が減り、DCEの割合が増えている。Run2ではPCEとTCEの割合はわずかで、DCEの割合が減るにつれてエチレンの割合が増えている。一方、観測井M1では各物質の割合に大きな変化はない。

以上より、実験区域外の観測井M1では実験期間を通してCAHsの脱塩素化が進んでいないことがわかる。一方、実験区域内の観測井M2では、時間の経過とともに塩素数の少ない物質の割合が増えており、添加剤の効果でCAHsの還元的脱塩素化が進んだと判断できる。また、Run2中のエチレン濃度の増加は本技術によってPCEの完全無害化が可能なことを示している。ただし、今回は短期実験だったため、PCEとTCE濃度が低下する、VCが蓄積しない、エチレン濃度が増加するといった浄化効果は確認できたが、DCE濃度には大きな変化が見られなかった。汚染物質のPCEは、TCE、DCE、VC、エチレンと順番に脱塩素化

されていくので、各物質の脱塩素化速度の違いがそれぞれの濃度変化に影響を与えていると思われる。そこで、次に実測データを用いて各物質の分解速度係数を求め、CAHsの還元的脱塩素化について詳しく検討する。

(4) 還元的脱塩素化の促進効果

a) 算定式

今回の実験では、注水井地点から観測井M2までの流下距離が短いので、その間の輸送(移流分散)にともなう濃度変化はない、言い換えると流下にともなう濃度変化は微生物分解のみで生じていると仮定した。この仮定に基づいた基礎方程式は次式で表される。なお、DCEとVCの基礎方程式はTCEと同形なので省略している。

・PCE濃度変化を表す基礎方程式

$$\frac{dC_P}{dt} = -K_P C_P \quad (1)$$

・TCE濃度変化を表す基礎方程式

$$\frac{dC_T}{dt} = Y_{T/P} K_P C_P - K_T C_T \quad (2)$$

ここで、 C_P, C_T : PCEとTCEの濃度、 t : 時間、 K_P, K_T : PCEとTCEの分解速度係数、 $Y_{T/P}$: PCEとTCEの分子量比である。

式(1)および式(2)は濃度の時間変化を表している。この式を用いた逆解析で分解速度係数を求める場合は、観測井M2で1~2週間毎に測定されたデータを利用することになる。しかし、注水井から揚水井までの流下時間は半日から1日なので、サンプリング間隔の1~2週間の間に地下水は地上設備を通して実験区域を10回以上循環していることになる。したがって、この式では注水井地点から観測井M2まで流下する間に帯水層で生じている脱塩素化の速度(ここでは分解速度係数)が求められない。ただし、注水井と観測井M2の採水日は同じなので、両地点では同一循環回数の水を測定している。すなわち、注水井地点と観測井M2の濃度差は流下する間に脱塩素化した物質と見なせる。そこで、両式を濃度の空間変化を表す式に変形した(付録参照)。

・PCE濃度変化を表す基礎方程式

$$\frac{dC_P}{dx} = -\frac{K_P C_P}{v} \quad (3)$$

・TCE濃度変化を表す基礎方程式

$$\frac{dC_T}{dx} = \frac{Y_{T/P} K_P C_P - K_T C_T}{v} \quad (4)$$

ここで、 x : 場所、 v : 地下水の実流速である。

この式と注水井地点および観測井M2の実測濃度を使って逆解析すれば、各CAHsの分解速度係数が得られる。今

表-2 分解速度係数

	Week	PCE	TCE	DCE	VC
Run1	1	0.86	2.70	1.85	106.40
	2	1.81	3.75	1.96	44.25
	3	8.78	9.63	-	-
	4	-	-	-	-
Run2	1	3.11	7.41	1.38	167.00
	3	3.36	9.70	-	-
	5	3.71	7.24	1.73	425.00

unit: 1/day

回は方程式の解法に差分法を用い、観測井M2の計算値と実測濃度が等しくなるように試行錯誤して測定日毎の分解速度係数を求めた。

なお、帯水層におけるCAHsの還元的脱塩素化を表す最も相応しいモデルはMonod式であると言われている⁵⁾。ただし、この式に含まれているCAHsの半飽和定数の正確な値を現場で得るのは難しく、また実験室で得られている値にも数オーダー(0.1 μ Mから1000 μ Mまで)の違いがある^{5),6)}。このため、実現場では一次反応モデルがよく用いられている^{1),7)-9)}。物質濃度が数 μ M(数百 μ g/L)より大きい場合には、一次反応モデルよりもゼロ次反応モデルが適していると言われているが⁵⁾、今回の現場では濃度が最も高いDCEでも1mg/L前後なので、CAHsの還元的脱塩素化を一次反応モデルで表現しても良いと判断した。

b) 算定結果

表-2に分解速度係数の算定結果を示している。なお、算定された分解速度係数は測定日における値であるが、ここでは測定日を含む週を代表するものとして表している。この中で、観測井M2の濃度が注入水(Run2では混合水)の濃度より大きく、分解速度係数が負となる場合は値を載せていない。また、分解速度係数が負となる物質の分解生成物の分解速度係数も、値を正確に求めることができないので、載せていない。

まず、得られた分解速度係数を自然減衰と比較する。ただし、現場の自然条件下の分解速度係数がわからないので、文献値を用いる。CAHsの自然条件下の分解速度係数は多くの現場で得られており^{1),7)-10)}、おおよそ 10^{-4} から 10^{-2} /dayである。今回の実験で得られた分解速度係数はこれらの値よりも数オーダー大きく、CAHsの還元的脱塩素化速度が大幅に向上していることがわかる。

次に、物質毎の分解特性を考察する。PCEとTCEの分解速度係数は同じように変化し、Run1では値を算定できなかった4週目を除けば増加傾向、Run2ではRun1よりも安定して高くなっている。実験中はRun2の還元状態がRun1よりも強くなっていたので、還元状態の強いRun2で両物質の脱塩素化が安定して行われた結果が分解速度係数に表れていると推察される。

一方、DCEの分解速度係数は全体的にPCEやTCEよりも

小さく、かつ実験期間を通してあまり変化していない。CAHsは塩素数の少ない物質ほど脱塩素化されにくい性質を持つ⁴⁾。すなわち、本現場では塩素数の少ないDCEの脱塩素化がPCEやTCEよりも遅いために、DCEの分解速度係数がPCEやTCEよりも小さい値を示したのだろう。その結果、DCE濃度の低下が見られなかったと推察される。ただし、DCEはマンガン還元状態や鉄還元状態の自然地下環境中で嫌気酸化されることがわかっており⁴⁾、この場合のDCEの分解速度係数はTCEの脱塩素化による分解速度係数よりも大きくなる⁸⁾。今回のデータでははっきりしたことは言えないが、主な電子受容体濃度から、実験中に実験区域内の地下環境は硝酸還元状態から硫酸還元状態へ移行していった可能性が高い。すなわち、実験区域内の地下環境がマンガン還元状態から鉄還元状態にあった時期も存在したと思われる。しかし、DCEの分解速度係数がPCEやTCEよりも大きくなることはなく、嫌気酸化の影響は認められなかった。DCEの嫌気酸化過程については不明な点が多く⁴⁾、原位置バイオレメディエーションへの影響も含めて今後の課題である。

VCの分解速度係数は対象物質の中で最も大きな値を示している。VCは今回対象とした物質の中で最も多くの分解経路を持っている⁴⁾。例えば、硝酸還元状態から硫酸還元状態までの広い地下環境条件でVCは嫌気酸化される。したがって、実験中の地下環境条件を考えると、VCの分解速度係数がPCEやTCEよりも大きくなったのは、VCの嫌気酸化の影響かもしれない。ただし、VCの嫌気酸化については、その可能性は考えられるものの、DCEと同様に今回の実験データだけでは十分に評価できなかった。一方、VCだけには限らないが、嫌気酸化以外にも非生物分解などの反応も関係しているかもしれない。しかし、このことについても十分なデータが得られておらず、嫌気酸化過程の解明も含めて今後の課題である。

5. おわりに

本研究では、PCEによる地下水汚染現場で原位置バイオレメディエーションに関する野外実験を行い、CAHsの分解無害化(還元的脱塩素化)効果について考察した。今回の実験ではCAHsの分解速度係数が自然状態よりも大幅に向上しており、乳酸(L-乳酸)を主体とする有機酸による分解無害化促進効果は非常に大きいといえる。また、地下水の酸化還元状態が脱塩素化速度に大きく影響し、強い還元状態を作り出すことで脱塩素化が速やかに、そして安定して行われることも確認できた。ただし、物質毎の分解促進効果や分解過程には不明な点が見られたので、今後の検討課題といえる。

謝辞：本研究を遂行するにあたり、和歌山大学4年生の藤田大樹氏(現八尾市役所)にはデータの整理・解析を手伝っていただきました。ここに記して感謝申し上げます。

付録 分解速度係数の算定に用いた基礎式の誘導

ここではPCEに関する基礎方程式のみを対象とする。分解速度係数の算定に利用した式(3)は式(1)を以下のように変形することで得られる。

$$\begin{aligned}\frac{dC_P}{dt} &= -K_P C_P \\ \frac{dC_P}{dx} \frac{dx}{dt} &= -K_P C_P \\ \frac{dC_P}{dx} v &= -K_P C_P \\ \frac{dC_P}{dx} &= -\frac{K_P C_P}{v} \quad \therefore \frac{dx}{dt} = v\end{aligned}$$

参考文献

- 1) 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, 日本地下水学会誌, Vol.44, No.4, pp.295-314, 2002.
- 2) 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.
- 3) Peeples, J.A., Warburton, J.M., Al-Fayyomi, I. and Haff, J. : Enhanced reductive dechlorination of ethenes large-scale pilot testing, *Bioremediation and phytoremediation of chlorinated and recalcitrant compounds*, Battelle Press, pp.221-228, 2000.
- 4) Chapelle, F.H. : *Ground-Water Microbiology and Geochemistry*, John Wiley & Sons, Inc., pp.403-445, 2001.
- 5) Haston, Z.C. and McCarty, P.L. : Chlorinated Ethene Half-Velocity Coefficients (K_s) for Reductive Dehalogenation, *Environmental Science and Technology*, Vol.33, pp.223-226, 1999.
- 6) 佐藤健・木村由郎・高見澤一裕：PCE分解微生物(*Clostridium bifermentans* DPH-1株)の土中移動特性とバイオレメディエーションへの応用, 土と基礎, Vol.50, No.10, pp.19-21, 2002.
- 7) Clement, T.P. et al. : Natural attenuation of chlorinated ethene compounds: model development and field-scale application at the Dover site, *Journal of Contaminated Hydrology*, Vol.42, pp.113-140, 2000.
- 8) Chapelle, F.H. and Bradley, P.M. : Selecting Remediation Goals by Assessing the Natural Attenuation Capacity of Groundwater Systems, *Bioremediation Journal*, Vol.2, No.3&4, pp.227-238, 1998.
- 9) 江種伸之・角尾隆・平田健正・吉岡昌徳・中杉修身：地下水汚染浄化対策現場における揮発性有機化合物の自然減衰効果, 土木学会水工学論文集, Vol.47, pp.307-312, 2003.
- 10) Wilson, J.T., D.H. Kampbell, and J.W. Weaver : Environmental chemistry and the kinetics of biotransformation of chlorinated organic compounds in ground water, *Proceedings of the Symposium on Natural Attenuation of Chlorinated Organics in Ground Water*, pp.133-136, 1996.

(2004.9.30 受付)