

(29) 地下水中への空気注入による揮発性有機化合物の除去効果について

Removal of Volatile Organic Compounds with Air Injection into Groundwater

江種伸之*, 塩谷剛**, 平田健正*, 福浦清***, 松下孝***

N.Egusa*, T.Shiotani**, T.Hirata*, K.Fukuura***and T.Matsushita***

ABSTRACT; Air sparging coupled with soil vapor extraction has been developed and applied to remove volatile contaminants from subsurface environment instead of groundwater extraction coupled with soil vapor extraction. The groundwater extraction requires water treatment like aeration on the ground. On the other hand, air sparging facilitates contaminant volatilization with air injected into groundwater and removes contaminant gas by soil vapor extraction in the unsaturated zone. Additionally, this technology accelerates aerobic biodegradation of contaminants like petroleum hydrocarbons by increasing dissolved oxygen concentrations in groundwater. This paper presented the results of the field test conducted to estimate the removal effect of volatile organic compounds with air injection into groundwater. The summary was as follows. Toluene and tetrachloroethylene concentration in groundwater smoothly decreased and were below the environmental quality standard within the zone of influence of injected air. Toluene concentration in groundwater decreased due to volatilization and aerobic biodegradation. And in the aerobic zone, biodegradation rate was larger than volatilization rate.

KEYWORDS; groundwater contamination, volatile organic compounds, remediation technology, air sparging, aerobic biodegradation

1. はじめに

トリクロロエチレンなどの揮発性有機化合物に汚染された土壌・地下水の浄化技術として、土壌ガス吸引法や空気注入法(エアースパージング法)が多く現場で適用されている。土壌ガス吸引法は、不飽和土壌中に負圧をかけてガス態の物質を吸引し除去するもので、揮発性有機化合物を対象とした技術の中で最も普及している¹⁾。ただし、地下水中に溶解している汚染物質を除去することができないため、地下水まで汚染されている現場では地下水の揚水処理が併用される(二重抽出法)。一方、空気注入法は、地下水中に空気を吹き込んで溶解している汚染物質を気化させ、不飽和土壌中でガスとして除去する。この方法は二重抽出法の揚水処理に代わって適用され、地下水中の汚染物質濃度を短期間で低下させる技術として近年実施例が増えつつある²⁾。また、地下水に酸素を供給する効果もあり、好気性の微生物分解を促進させる可能性が指摘されている³⁾。

しかし、現在、地下水中に注入された空気の移動特性、注入空気への揮発効果、そして好気性微生物分解の効果が現場レベルで十分解明されている状況とは言えない。そこで、本研究ではトルエンやテトラクロロ

* 和歌山大学システム工学部環境システム学科 (Department of Environmental Systems, Wakayama University)

** 和歌山大学大学院システム工学研究科修士課程

(Graduate School of Systems Engineering, Wakayama University)

*** 前澤工業株式会社土壌環境部 (Maezawa Industries Inc.)

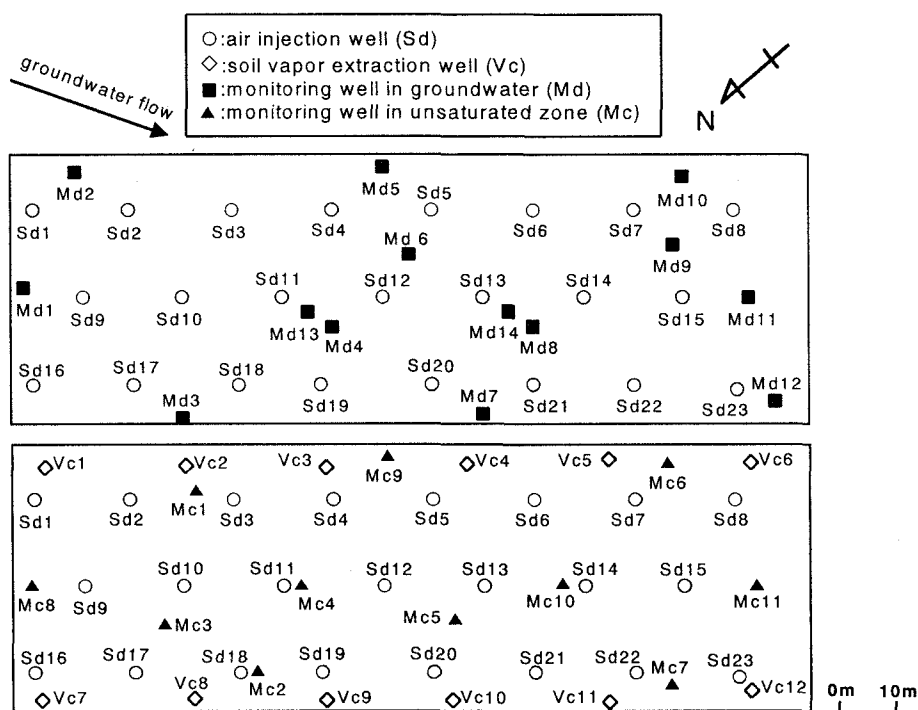


図1 井戸平面配置図（上：空気注入井，地下水観測井，下：ガス抽出井，不飽和帯観測井）

エチレンに汚染された現場で空気注入法に関する野外実験を行い，除去効果について考察した。

2. 現地概要

対象となったのは化学工場で，現在は跡地になっている．現地の地質状況は，地表面からG.L.-4mまでが表土とローム層，その下は粘土層，シルト層と移行し，G.L.-8m過ぎから砂層となっている．砂層の上には宙水帯が約2mの厚さで存在し，不飽和帯を挟んでG.L.-12m付近から地下水帯を形成している．この地下水帯は深度G.L.-30mまで続くが，G.L.-17.5m付近に固結した砂層があり，ここを境として地下水帯上部と下部に分かれる．地下水は北東から南西に向かって流れ，流速は約30m/yearである．

地下環境中にはトルエン，テトラクロロエチレンの2物質が多く存在し，宙水帯および上部地下水帯が汚染されていた．土壌中含有量を測定すると両物質とも上部地下水帯よりも宙水帯で多かったが，宙水帯を形成している透水性の低い層へは空気を十分送ることができない．そこで，本現場では上部地下水帯に空気注入法を適用した．

3. 野外実験の概要

3.1 井戸配置および構造

図1に井戸平面配置図を示している．空気注入井(Sd)は対象領域内にほぼ等間隔に23本配置した．地下水観測井(Md)は地下水中の汚染物質濃度および溶存酸素濃度を測定するための井戸で，最寄りの3本の注入井からの距離が10mになるように12本，最寄りの注入井から5m離れた地点に2本(Md13, Md14)の計14本配置した．土壌ガス抽出井(Vc)は注入された空気や土壌ガスが周辺へ拡散しないように対象領域の端に12本配置した．また，不飽和帯中の汚染物質ガス濃度を測定することを目的とした不飽和帯観測井(Mc)を11本配置した．

空気注入井は内径20mmで、スクリーンを上部地下水帯の底に近いG.L.-16.5-17mの間に設置した。土壤ガス抽出井は内径50mmで、スクリーンを宙水帯と地下水帯の間にある不飽和帯G.L.-8-12mに設置した。地下水観測井は内径13mmで、スクリーンを上部地下水帯が存在するG.L.-12-17mの間に設置した。不飽和帯観測井は内径13mmで、厚さ0.35mのスクリーンを井戸底に設置した。

3.2 運転方法

空気注入は土壤ガス抽出を始めてから27日後に開始し、本稿ではここを起点とした経過日数を使って時間を表す。注入期間は約300日である。土壤ガスは井戸1本あたり150L/minの流量で連続抽出した。ただし、4本の井戸(Vc1,Vc2,Vc7,Vc12)では注入を開始してしばらくの間目標抽出量に達しなかった。空気注入は井戸1本あたり50L/minの流量で連続注入を行った。ただし、井戸管内に故障があったSd13は121日目から運転を開始し、目標注入量に達しなかった3本の井戸では注入を停止した期間(Sd3:127-184日,Sd18:0-44日,Sd19:127-300日)がある。また、目標抽出量に達しなかった井戸(Vc1,Vc2,Vc7)周辺の注入井5本(Sd1,Sd2,Sd9,Sd16,Sd17)では、115日目から運転を開始したが、1本あたりの注入量を25L/minに下げて運転した。また、途中3回(16-33日、91-93日、155-161日)サンプリングなどのために全注入井からの空気注入を停止している。

3.3 観測項目

(1) 地下水中濃度

地下水中濃度の観測は、原則として2ヵ月に1回の頻度で行った。地下水のサンプリングは、電動ポンプ(Solinst社製WaTerra Pump)を用い、ポリエチレンチューブを通してサンプリングした。ただし、井戸管内に溜まっている地下水を分析しないように、井戸容積の3倍以上排水した後にサンプリングしている。汚染物質濃度の定量はポータブルGC-PID装置(HNU社製)を用い、測定の基準となる標準データの取得はヘッドスペース法により測定日毎に1回以上行った。また、ポータブルDO計(YSI Inc製 50B)を用いてサンプリングした地下水中の溶存酸素濃度を測定した。

(2) ガス濃度

抽出ガス濃度は、注入運転開始前までは平均5日毎に、運転開始後は平均10日の間隔で観測した。一方、土壤ガス濃度は、地下水中濃度と同様に2ヵ月に1回の頻度で観測した。抽出および土壤ガスのサンプリングは、密閉容器に入れたテドラーバッグをナイロンチューブで抽出井や観測井と接続し、密閉容器内の空気を真空ポンプで排出することでテドラーバッグ内に土壤ガスを取り込む方法を採用した。なお、井戸管内に溜まっているガスを分析しないように、井戸容積の5倍以上の排気を行った後にサンプリングしている。汚染物質ガス濃度の定量には地下水分析と同様にポータブルGC-PID装置(HNU社製)を用い、測定の基準となる標準データの取得はヘッドスペース法により測定日毎に1回以上行った。

4. 結果と考察

4.1 注入空気の影響範囲

図2に4本の地下水観測井における溶存酸素濃度の時間変化を示している。なお、空気注入開始前の地下水中の溶存酸素濃度は対象領域全域でほぼ1mg/L以下であった。空気注入を開始すると、Md10,Md13の2地点で大きく上昇し始め、空気注入を停止してサンプリングを行った160日目を除いてほぼ7mg/Lから9mg/Lの間で推移している。また、この2地点ほどではないが、Md8,Md9および図には載せていないMd3,Md6でも溶存酸素濃度の上昇が見られた。他の観測井では、注入開始から300日を経過しても、特に大きな変化は見られなかった。

本実験開始前に対象領域の一部を用いた予備実験では、注入空気の影響半径は約6mと推定され、その範

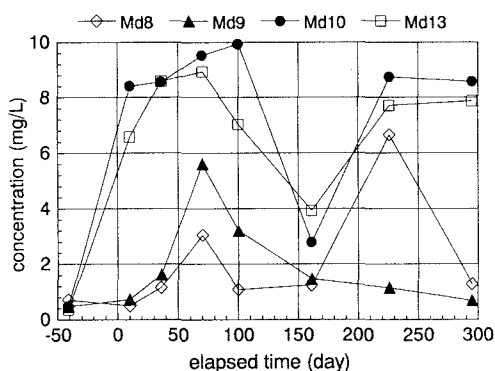


図2 溶存酸素濃度の時間変化

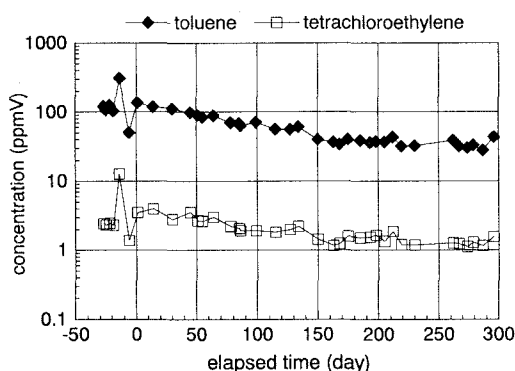


図3 抽出ガス濃度の時間変化

囲内で溶存酸素濃度の上昇が確認された。注入井から6m以上離れた場所では、注入空気の流れが少なく、溶存酸素濃度の上昇は見られなかった。影響半径の6mは地下水面を基点とした注入井のスクリーン設置深度とほぼ等しく、注入空気の影響範囲は地下水面から注入井のスクリーンまでの距離と同程度になると推察された。しかし、本実験では、注入井から10m離れたいくつかの観測井で溶存酸素濃度が上昇しており、場所によっては注入空気が10m付近まで及んでいることが理解できる。

このように、注入空気の拡がりに差が生じるのは、土壌の透過性に局所的な異方性が生じているためである。Jiほかの室内実験によると、均一粒径の多孔体中では空気の流路形成に異方性は生じないが、複数の粒径の粒子が混在している多孔体では、粒径の違いによる透過性の変化によって局所的な異方性が生じることが確認されている⁴⁾。したがって、土壌は通常粒径の異なる土粒子が混在しているので、注入された空気の流れには局所的な異方性が生じる。その影響で対象領域内で注入空気の拡がりに差が生じていると考えられる。ただし、最奇りの注入井から5mしか離れていないMd14で溶存酸素濃度が上昇しない原因は、土壌の異方性ではなくMd14の故障であった。

4. 2 抽出ガス濃度変化

図3に12本の抽出井から回収されたガス濃度の平均値を示している。トルエン濃度は時間の経過とともに低下していき、300日後には注入開始当初の4分の1程度(約30ppmV)になった。一方、テトラクロロエチレン濃度は注入運転開始の3ppmVから150日間で1.2ppmV低下した。しかし、その後はほとんど変化せず、1.5ppmV前後で推移している。抽出ガスは土壌ガスと注入空気の混合ガスであり、その濃度は土壌ガス濃度と注入空気中濃度の平均値である。すなわち、トルエンの抽出ガス濃度が時間とともに低下するのは、地下水中から揮発した注入空気中の物質濃度が周辺土壌ガス濃度よりも低く、反対にテトラクロロエチレンは周辺土壌ガス濃度と同程度か高いことを示している。

4. 3 地下水中濃度変化

図4に溶存酸素濃度の上昇が見られた観測井における地下水中濃度の時間変化を示している。溶存酸素濃度が大きく上昇するMd10,Md13では、トルエン濃度は環境基準(要監視項目:0.6mg/L)を下回り、テトラクロロエチレン濃度も環境基準(健康項目:0.01mg/L)近くまで低下した。一方、溶存酸素濃度の上昇が小さいMd8,Md9では、トルエンは5mg/L,10mg/Lから0.3mg/L,0.5mg/Lとなり、環境基準を下回るが、テトラクロロエチレンはMd8ではほとんど変化せず、Md9で0.3mg/Lから0.1mg/Lに低下する程度であった。その他の観測井では、対象期間中には両物質とも濃度に大きな変化は見られなかった。

溶存酸素濃度が大きく上昇する観測井では、その周辺を注入空気が十分流れている。すなわち、Md10,

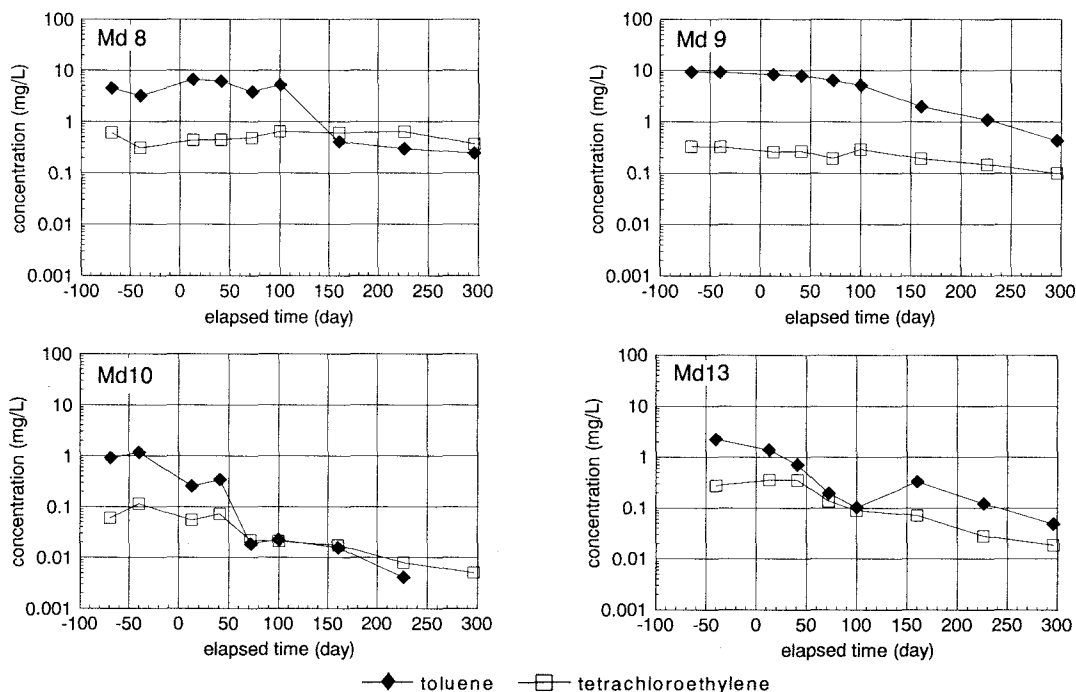


図4 地下水中濃度の時間変化

Md13では両物質の注入空気への揮発が促進することで濃度が低下している。無次元のヘンリー一定数は、トルエンが0.164、テトラクロロエチレンが0.364であり⁹⁾、テトラクロロエチレンはトルエンよりも気化しやすい物質である。しかし、実際には揮発性の小さいトルエン濃度の低下がテトラクロロエチレンを上回っている。また、周辺を通過する注入空気量が少ないMd8,Md9では、トルエンだけ濃度が低下している。すなわち、現地におけるトルエン濃度の低下には注入空気への揮発以外の要因も関与している可能性が強い。

トルエンは好気的な土壌において微生物分解されやすいが、テトラクロロエチレンはほとんど分解されない⁹⁾。現地では空気注入によって地下水中溶存酸素濃度が上昇しており、好気的な地下水環境が形成されている。すなわち、トルエン濃度の低下には好気性微生物の分解が関与していると考えられる。

4. 4 注入空気への揮発効果

空気注入期間中は抽出井から土壌ガスと注入空気回収されており、抽出ガス濃度は土壌ガスと注入空気の平均値を示している。この関係を利用して対象領域内における注入空気への揮発効果を算定してみる。計算にあたっては、土壌ガスと地下水中濃度は場所的に一定、注入された空気は全て抽出井から回収されると仮定し、対象領域全体の平均値を求めた。

まず、式(1)を用いて揮発によって単位時間あたりに対象領域内の全地下水中から除去される物質(揮発率の平均値)を計算した。

$$R_v = [C_v Q_v - C_g (Q_v - Q_a)] / V \quad (1)$$

ここで、 R_v ：地下水中からの揮発率(mg/L/min)、 C_v ：抽出ガス濃度(mg/L)、 C_g ：土壌ガス濃度の平均値(mg/L)、 Q_v ：抽出ガス総量(L/min)、 Q_a ：注入空気総量(L/min)、 V ：地下水総量(L)である。表1に計算結果を示している。揮発率は両物質とも多少増減するが、大きくは低下しておらず、期間中に地下水中濃度が低下

表1 地下水中からの揮発率

elapsed time(day)	toluene ($\times 10^{-3}$ mg/L/day)	tetrachloroethylene ($\times 10^{-3}$ mg/L/day)
7	—	1.44
35	3.56	0.01
69	30.7	1.92
97	19.8	0.75
226	2.20	0.62
296	7.06	0.82

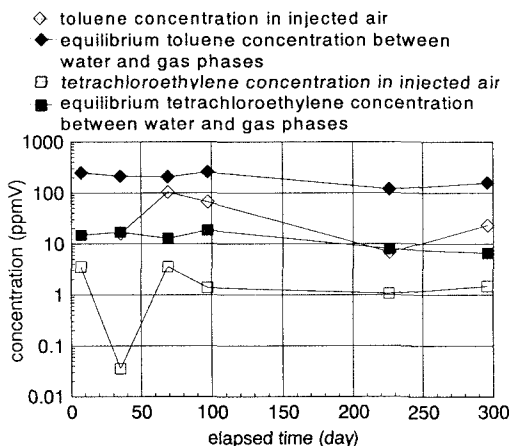


図5 注入空気中濃度と気液平衡ガス濃度

しても除去効率が落ちている様子は見られない。期間中の平均は、トルエンが約 10×10^{-3} mg/L/day、テトラクロロエチレンが約 1×10^{-3} mg/L/dayである。

次に、式(2)を用いて対象領域内を流れる注入空気中に含まれている物質質量(注入空気中ガス濃度の平均値)を計算した。

$$C_a = [C_v Q_v - C_g (Q_v - Q_a)] / Q_a \quad (2)$$

ここに、 C_a ：注入空気中濃度(mg/L)である。

図5に注入空気中濃度と地下水中濃度の平均値から算定した気液平衡ガス濃度を示している。得られた注入空気中濃度は、トルエン、テトラクロロエチレンとも気液平衡ガス濃度よりも低い。注入空気が流れている地下水中では土壌間隙に水と空気が存在し、含水率が大きい不飽和領域が形成されている。江種らがテトラクロロエチレンを用いて行ったカラム実験によると、含水率の大きい土壌中では、気液界面における物質輸送過程(揮発・溶解過程)は平衡には達しにくいことが確認されている⁷⁾。今回の現場でも注入空気が流れている場所ではカラム実験と同じような含水状態にあり、地下水と注入空気間の物質輸送過程は平衡に達していないと考えられる。そのため、注入空気への物質の揮発を促進させ、注入空気中濃度を気液平衡ガス濃度に近づける工夫を施すことで、浄化効率がさらに向上する可能性がある。

また、計算された注入空気中のトルエン濃度は土壌ガス濃度(70-200ppmV)よりも低く、テトラクロロエチレンは土壌ガス濃度(1-5ppmV)と同程度であった。この結果は4. 2で示した抽出ガス濃度の低下傾向と一致することから算定した注入空気中濃度は妥当な値であると考えられる。このように両物質で低下傾向が異なるのは、現地ではトルエンの注入空気中濃度が土壌ガス濃度よりも低く、テトラクロロエチレンは土壌ガス濃度と同程度になるまで揮発が促進しているためである。

4. 5 微生物分解効果

図4に示した地下水中濃度変化から、現地では好気性微生物によってトルエンが分解されている可能性が強い。そこで、注入運転を停止した90-94日の間に測定したデータを用いて好気性微生物によるトルエンの分解効果を検討した。水質はMd4, Md10, Md13, Md14の4本の観測井を用いて、空気注入を停止する前に1回、停止後の3日間は毎日1回測定した。図6に溶存酸素濃度の時間変化を示している。Md10およびMd13では、注入期間中溶存酸素濃度が9.5mg/Lと非常に高い状態にある。空気注入を停止すると濃度は低下し始め、2日後にはそれぞれ8mg/L, 6mg/L程度になる。他の2つの井戸については、注入期間中の濃度が低いため、低下

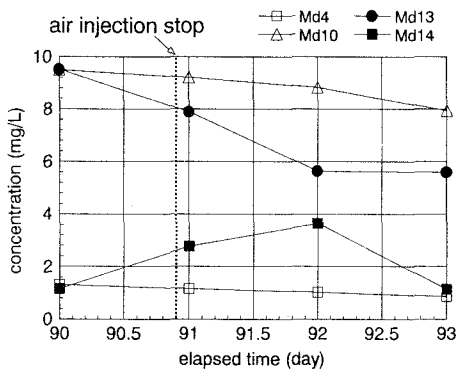


図6 溶存酸素濃度の時間変化

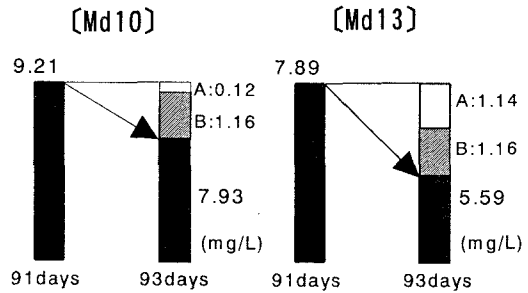


図7 溶存酸素濃度変化の模式図

傾向は見られなかった。また、全ての観測井で期間中の両物質濃度に変化はなかった。

トルエンは土壤中で容易に分解され、好気的な地下水環境ではトルエン分解量は溶存酸素濃度のみに依存することが多い⁸⁾⁹⁾。したがって、今回もこの条件が成り立っているとしてトルエン分解量を求めてみる。トルエンの分解において、電子受容体として溶存酸素が使用される反応式は次式で表される。



このような好気性微生物分解を表すモデルには、以下のdual-Monod式が広く用いられている⁹⁾。

$$\frac{dC_s}{dt} = -Mk \left(\frac{C_s}{K_s + C_s} \right) \left(\frac{C_A}{K_A + C_A} \right) \quad (4)$$

ここに、 C_s ：トルエン濃度(mg/L)、 C_A ：溶存酸素濃度(mg/L)、 M ：微生物数(mg/L)、 k ：速度定数(1/hour)、 K_s ：トルエンに関する半飽和定数(mg/L)、 K_A ：溶存酸素に関する半飽和定数(mg/L)である。半飽和定数としては一般に $K_s=0.6546$ 、 $K_A=0.1$ の値が用いられている⁹⁾。現地の溶存酸素濃度の範囲では $C_A \gg K_A$ と考えられる。また、微生物数を一定と仮定すると、式(4)は次のように変形される。

$$\frac{dC_s}{dt} = -k' \left(\frac{C_s}{K_s + C_s} \right), \quad k' = Mk \quad (5)$$

上式を用いてトルエンの好気性微生物分解量を推定してみる。ただし、現地で溶存酸素濃度が低下する原因には、トルエンの分解以外に他の有機物を利用する好気性微生物の活動や二価鉄の酸化などによる酸素の消費が考えられる。ただし、今回はトルエン分解以外の要因で消費される溶存酸素量は一定であると仮定した。なお、計算には溶存酸素濃度の低下が顕著に見られたMd10とMd13の値を使用し、空気注入を停止した直後の91日から93日までを対象とした。期間中にトルエン濃度は大きく変化しないので平均値を用いた。

図7に溶存酸素濃度の低下量をトルエンの分解によるものとそれ以外に分けた結果を模式的に示している。Aがトルエンを分解するのに消費した溶存酸素量、Bがそれ以外で生じる溶存酸素消費量である。このとき用いた k' は0.757である。91日から93日までの2日間のトルエン分解量は、Md10で 3.56×10^{-2} mg/L、Md13で 3.62×10^{-1} mg/Lとなり、分解率に換算すると 1.99×10^{-2} mg/L/day、 1.96×10^{-1} mg/L/dayである。

得られた分解率を表1に示した揮発率と比較すると、69日目および97日目の揮発率がMd10における分解率と同程度になる以外は、分解率が揮発率を上回る傾向にあり、トルエンの好気性微生物分解の効果が非常に大きくなった。ただし、今回は場所、期間とも限定された条件で分解率を推定し、微生物分解の影響を詳細に調べるには微生物活性や栄養塩濃度、分解の阻害要因などを検討する必要がある。表1に示した揮発率と単純には比較できない。また、大部分の観測井では溶存酸素濃度が今回使用した値ほど高くないため、推

定した程度の好気性微生物分解が対象領域全域で生じているわけではない。しかし、得られた分解量は、空気注入によって好気的な地下水環境条件が整えば、好気性微生物によるトルエンの除去効果が、揮発効果以上に有効なものとなる可能性を示唆している。

5. おわりに

本研究では、空気注入法に関する野外実験を行い、地下水中への空気注入による揮発性有機化合物の除去効果を検討した。得られた知見は以下のとおりである。

- 1) 空気注入の影響が大きい場所では、短期間でトルエン、テトラクロロエチレンとも環境基準値を満たす程度まで濃度が低下する。
- 2) トルエン、テトラクロロエチレンとも、注入空気中濃度は気液平衡ガス濃度より低い状態にあり、気化を促進させることで浄化効率が向上する可能性がある。
- 3) トルエンの地下水中濃度低下の要因には、注入空気への揮発以外に、好気性微生物分解の影響がある。
- 4) 地下水中に空気を注入して好気性微生物に適した環境条件が形成されると、トルエンの微生物分解は揮発による除去以上の効果が期待できる。

今後は、現場実験や室内実験をとおして、注入空気への揮発量、地下水中に酸素を供給した好気性微生物分解効果についてより詳細な検討を行っていく予定である。

謝辞

現地でのサンプリングと分析に協力いただきました大学院修士課程1年の中藤康拓氏に感謝いたします。

参考文献

- 1) 平田健正編：土壌地下水汚染と対策，(社)日本環境測定分析協会，1996.
- 2) 笠水光博・山内仁：粗粒堆積物中の揮発性有機塩素化合物の挙動とエアースパーキング・揚水システムによる浄化，日本地下水学会誌，Vol.40，No.4，pp.417-428，1998.
- 3) Johnston, C.D., J.L. Rayner, B.M. Patterson and G.B. Davis : Volatilization and biodegradation during air sparging of a petroleum hydrocarbon-contaminated sand aquifer, Groundwater Quality: Remediation and Protection, IAHS Publ. No.250, pp.125-131, 1998.
- 4) Ji, W., A. Dahmani, D.P. Ahlfield, J.D. Lin and E. Hill III : Laboratory study of air sparging: air flow visualization, Groundwater Monitoring and Remediation, Fall 1993, pp.115-126, 1993.
- 5) 西村実・水上春樹：工業用洗浄剤に汚染された土壌や地下水の浄化，洗浄設計，Autumn, pp.11-19, 1995.
- 6) ジョン.T.クックソン編(藤田正憲,矢木修身監修)：バイオレメディエーションエンジニアリング-設計と応用-, エヌ・ディー・エス, 1997.
- 7) 江種伸之・神野健二・鷺見栄一：ガス拡散を考慮した有機塩素化合物の不飽和-飽和領域における輸送特性解析，土木学会論文集，No.503/II-29, pp.167-176, 1994.
- 8) ウィリアム C.アンダーソン編(軽部征夫監修)：バイオレメディエーション，Springer, 1997.
- 9) MacQuarrie, K.T.B., E.A.Sudicky and E.O.Frind : Simulation of biodegradable organic contaminants in groundwater 1. numerical formulation in principal directions, Water Resources Research, Vol.26, No.2, pp.207-22, 1998.