

和歌山大学大学院 ○藤田大樹
 和歌山大学 江種伸之, 平田健正
 東和科学(株) 川原恵一郎, 小沢哲史
 (独)国立環境研究所 中杉修身

1. はじめに

本研究では、土壌に棲息する微生物を嫌気条件下で栄養塩等により活性化させて汚染物質を原位置で分解無害化するバイオレメディエーション技術の確立を目指して現場実験を行った。対象地は洗浄工程で使用したテトラクロロエチレン(以下PCE)が屋外ドラム缶保管個所やPCE使用箇所から漏洩して地下水汚染を引き起こした工場である。本稿では、実験で得られたデータから嫌氣的バイオレメディエーション技術によるPCEなどの揮発性有機化合物(以下VOCs)の分解無害化効果について考察した結果を報告する。

2. 実証実験の概要

図1に実験現場の平面概略図を示している。実験では、注水井と揚水井を使って添加剤を加えた地下水を循環させながら原位置で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中の微生物を活性化させ、原位置で汚染物質の分解促進を図る。添加剤の主成分は有機質および腐食質からなるコンポスト抽出液であり、電子供与体として作用する。それ以外に微量のミネラル分が含まれている。

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までが礫層である。その下は、黒色粘土層が存在している。地下水は黒色粘土層の上の礫層に存在し、層厚は約1mと薄く不圧帯水層を形成している。地下水の実流速は約6.8m/dayであり、工場内を西北西から東南東に流下し、工場の東に面した小河川へ流出している。

表1に運転方法を示している。運転期間は10週間で、運転開始5週間後に揚水および注水井の配置、地下水循環量、および添加剤量を変更している。ここでは、前半をRun1、後半をRun2と呼ぶ。

3. 結果と考察

3.1 地下水流れ

実験中の地下水流れは数値シミュレーションで再現した。対象地の帯水層は層厚が1mと薄く、また注水・揚水井のストレーナを帯水層全体に設けているため、地下水の循環によって生じる鉛直方向の流れは小さい。そこで、数値シミュレーションには水平二次元モデルを適用した。

図2にRun1およびRun2運転中の定常地下水流れを示している。Run1では、I3～I4間とE2～E3間で若干の地下水の流入が見られるが、注入水はほぼ揚水井から回収されており、実験区域を流れる地下水は循環水と

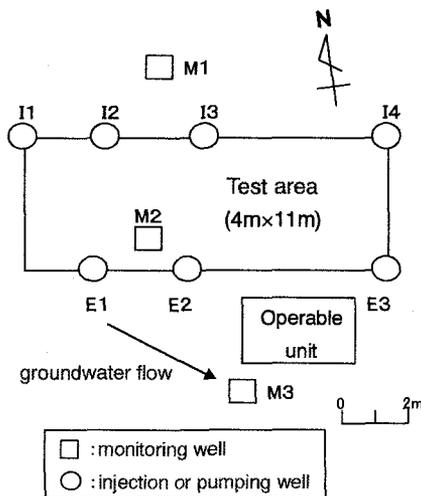


図1 実験現場の平面概略図

表1 運転方法

	Run1	Run2
monitoring well	M1, M2, M3	
injection well	I1～I4	E1, I1～I3
injection rate (m ³ /day)	30.96	5.472
pumping well	E1～E3	E2, E3
pumping rate (m ³ /day)	30.96	5.472
rate of nutrient (L/day)	1.64	0.8

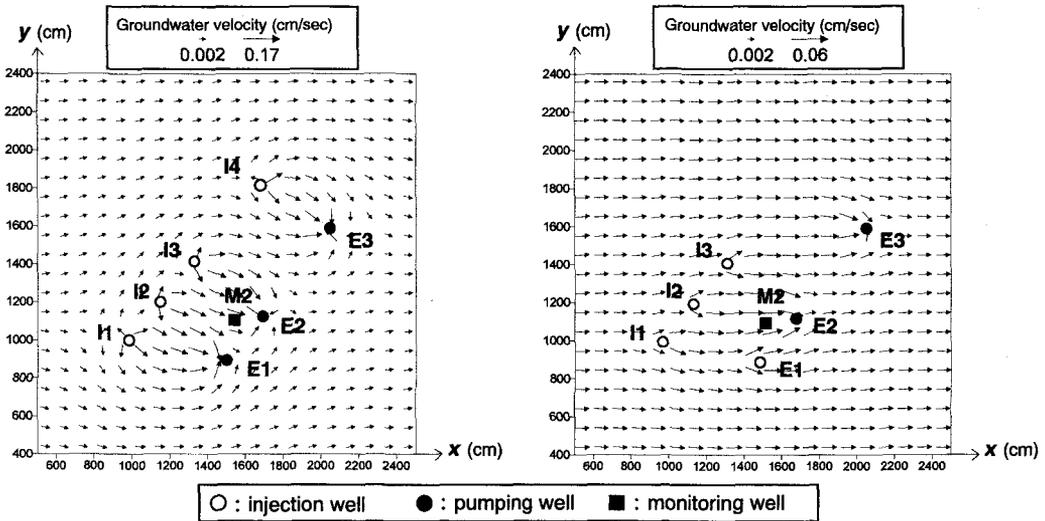


図2 定常地下水流れ

いえる。また、注入水は半日程度で循環している。一方、Run2では、実験区域内の流れは閉じておらず、注入水以外にも上流から地下水の流入がある。すなわち、実験区域を流れる地下水は注入水と上流地下水の混合水であり、注入地点の水は1日程度で揚水地点に到達している。

3.2 電子受容体の濃度変化

誌面の都合で結果を省略し、傾向を簡単に述べるにとどめる。Run1では硝酸イオン濃度は低下するものの、溶存酸素と硫酸イオン濃度にはあまり変化が見られず、地下水は還元状態がそれほど強くなっていない。一方、Run2では硝酸イオン濃度に加えて、溶存酸素や硫酸イオン濃度も大きく低下しており、Run1よりも還元状態が強くなっていると考えられた。

3.3 VOCsの濃度変化

図3に観測井M2におけるVOCsの濃度変化を示している。Run1では、PCEとトリクロロエチレン(以下TCE)の濃度が低下し、cis-1,2-ジクロロエチレン(以下DCE)の濃度は高い状態を維持している。一方、Run2では、エチレン濃度だけが上昇し、他の物質濃度はRun1と同様である。すなわち、実験期間中を通して、観測井M2では塩素数の多い物質濃度の低下と塩素数の少ない物質濃度の上昇が見られ、添加剤を加えることで地下水中におけるVOCsの脱塩素化が促進されているといえる。

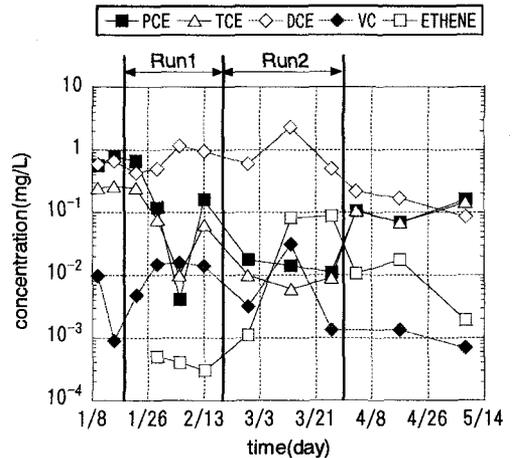


図3 観測井M2におけるVOCsの濃度変化

3.4 微生物分解速度

ここでは実測データを利用して各物質の分解速度定数を算定する。実験では地下水が狭い区間を短時間で循環しているので、注入井地点から観測井M2まで流下する間に輸送にともなう(移流と分散による)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によって生じていると仮定した。基礎方程式についてはAppendixを参照していただきたい。なお、今回は微生物分解に一次反応モデルを適用した。

表2に分解速度定数の算出結果を示している。この中で、観測井M2の濃度が注入井地点の濃度より大きく、分解速度定数が負となる場合は値を載せていない。Run1運転時のPCEとTCEの分解速度定数は全体的にDCEよりも大きい。値は安定していない。塩化ビニル(以下VC)の分解速度定数は平均すると他の物質よりも1オーダー大きくなっている。Run2運転時のPCEの分解速度定数はRun1と同じ程度であるが、TCEの分解速度定数はRun1の2倍程度と大きくなっている。値はともに安定している。DCEの分解速度定数はRun1とほとんど変わらず、依然としてPCEやTCEよりも小さいままである。VCに関しては、Run1よりもさらに大きくなっている。

表 2 CAH の分解速度定数

	week	PCE	TCE	DCE	VC
		K_P [1/day]	K_T [1/day]	K_D [1/day]	K_V [1/day]
Run1	1	0.75	2.40	1.70	95.00
	2	1.88	4.00	1.77	40.00
	3	9.50	7.75		8.65
	4		0.28	0.90	43.00
	average	4.04	3.61	1.46	46.66
Run2	1	4.15	9.00	1.50	185.00
	3	4.50	12.00		
	5	5.00	9.20	1.65	350.00
	average	4.55	10.07	1.58	267.50

前述したように、Run1運転時の地下水環境は還元状態がそれほど強くなく、Run2運転時はRun1よりも還元状態が強くなっている。したがって、還元状態がそれほど強くないRun1のような環境状態では、PCEやTCEの脱塩素化は促進されるが、DCEの脱塩素化はPCEやTCEほどにはならず、その結果分解速度定数がPCEやTCEよりも小さくなったと推察される。また、Run1程度の還元状態ではVOCsの脱塩素化速度は安定しないようである。一方、還元状態の強いRun2のような環境では、PCEとTCEの脱塩素化は安定して行われ、かつTCEとVCの脱塩素化がより促進されたと考えられる。ただし、DCEの分解速度定数はRun1からほとんど変わっていない。この原因としては、塩素数の少ないDCEやVCの脱塩素化速度は遅く、硫酸還元やメタン生成などの強い還元状態が必要なこと、VCは鉄還元条件下で嫌氣的に直接酸化されることなどが複雑に影響していると考えられる。しかし詳細は不明であり、今後検討する必要がある。

4. おわりに

本研究では、PCEによる地下水汚染現場で嫌氣的バイオレメディエーション技術に関する実証実験を行い、VOCsの分解無害化効果について考察した。VOCsの分解速度定数を算出することにより、添加剤の効果でVOCsの脱塩素化速度は自然状態よりも大幅に向上していることを確認した。さらに、還元状態の強いRun2では脱塩素化が速やかに、そして安定して行われていることも確認した。

Appendix

3.4節で述べた分解速度定数の算定に用いた式は式(1)を以下のように変形して得られる(PCEのみ)。

$$\frac{dC_P}{dt} = -K_P C_P \quad (1) \rightarrow \frac{dC_P}{dx} \frac{dx}{dt} = -K_P C_P \rightarrow \frac{dC_P}{dx} v = -K_P C_P \rightarrow \frac{dC_P}{dx} = -\frac{K_P C_P}{v} \quad (2) \quad \therefore \frac{dx}{dt} = v$$

ここで、 C_P : PCE濃度、 t : 時間、 K_P : PCEの分解速度定数、 x : 場所、 v : 地下水の実流速である。

よって、式(2)の解析解と、注入井地点および観測井M2の濃度を用いた次式から分解速度定数が得られる。

$$C_P = C_0 \exp\left(-\frac{K_P x}{v}\right) \rightarrow K_P = -\frac{v}{x} \ln\left(\frac{C_1}{C_0}\right)$$

ここで、 C_0 : 注入井地点のPCE濃度、 C_1 : 観測井M2のPCE濃度、 x : 注入井地点から観測井M2までの距離である。注入井地点の地下水濃度は、Run1では注入水濃度でよいが、Run2では注入水と上流地下水(観測井M1)の混合水の濃度になる。

一方、TCEの濃度変化を表す式は以下ようになる。なお、DCEとVCの式は同形なので省略している。

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

ここで、 C_T : TCE濃度、 K_P : TCEの分解速度定数、 $Y_{T/P}$: TCEとPCEの分子量比である。