ＯＹＯのバイオ活性化剤ＢＤ－１及びＢＤ－Ｃの適用について

北岡 幸*・中條 邦英*・沼野 浩祐**・近藤 晋***

OYO application of biostimulative agents, “BD-1” and “BD-C”

Kou Kitaoka*, Kunihide Nakajo*, Kousuke Numano**, Susumu Kondou***

Abstract

The volatile organochlorine compounds (VOCs), which nowadays are commonly perceived as adversary toxic substances, had been widely used since about 1950 particularly in industrial areas. In those days, due to the lack of the awareness, many incidents of soil and groundwater contamination with VOCs has occurred. Since a full-scale drilling removal was not practical in the active industrial areas, “Pumping” and “Aeration” methods were substituted to deal with the outbreaks of the contamination. However, complete remediation with these methods could not be obtained in many cases. Recently, “Bioremediation (Biostimulation)” has drawn a considerable attention because of its feasibility in active industrial areas and its relatively cheap cost.

The biostimulation is the method to stimulate existing microorganisms capable of bioremediation by injecting “biostimulative agents” (rate-limiting nutrient salts) into the soil and to have them remove VOCs from the soil. However, this method can be ineffective when the ground of the target site contains an impermeable sedimentation layer or when a rapid resolution is required. We, OYO, offer a phase-wise remediation procedure, from the prior analysis such as geological investigations, and treatability tests, pilot tests and to the implementation.

We, OYO, have invented biostimulative agents, BD-1 and BD-C. With the application of these stimulative agents, treatability tests and pilot tests were conducted in “A” factory area where the contamination of trichloroethylene was detected. As a result, a complete remediation was attained 130days in the treatability tests, and 1 year in the pilot tests. And an effectiveness of BD-1 and BD-C as a biostimulative agent was confirmed.

Keywords : soil and groundwater contamination, volatile organochlorine compounds, biostimulaltion, biostimulative agents, treatability tests, pilot tests

(要　旨)

揮発性有機塩素系化合物（VOCs）は1950年ごろから用いられ，有害物質との認識が低かったことから多くの工場等で土壌・地下水汚染が発生した。土壌・地下水汚染が確認されても，稼動中の工場等では掘削除去ができないため，揚水・ばっ気処理工法が多く用いられた。しかし，完全浄化には至らない場合が多かったため，近年，稼動中の工場等でも実施可能で比較的安価なバイオ浄化（バイオスティミュレーション）が注目されるようになった。

バイオ浄化は，活性化剤（栄養塩）を地盤に注入し，土着の微生物を活性化させてVOCsを分解し浄化する工法である。ただし，単純に活性化剤を注入すれば良いということではなく，透水性の低い地層が分布している場合や浄化期間が制限されている場合など適用できないことがある。OYOでは，地質等の事前の検討のほか，トリータビリティ試験，パイロット試験，本工事というように段階を追って確実に進めるバイオ浄化を提案している。

OYOは，バイオ活性化剤BD-1及びBD-Cを共同開発した。トリクロロエチレンによる汚染の確認されているＡ工場において，これらの活性化剤を用いたトリータビリティ試験とパイロット試験を実施した。その結果，

* 応用地質(株)エンジニアリング本部　** 応用地質(株)エンジニアリング中部支社　*** 応用地質(株)工務本部
* OYO Corporation　** OYO Corporation　*** OYO Corporation

トリータビリティ試験では約130日間で完全浄化が確認され，パイロット試験では１年余りで完全浄化が確認でき，OYOのバイオ活性化剤の有効性が確認できた。

キーワード：土壌・地下水汚染，VOCs，バイオスティミュレーション，バイオ活性化剤，トリータビリティ試験，パイロット試験

1.　まえがき

テトラクロロエチレンやトリクロロエチレン等のVOCsは，1950年頃から主にドライクリーニングや機械・電子部品の脱脂剤として，また，低価格で使いやすい有機溶剤として様々な産業分野で多く用いられてきた。しかし，1970年代に人体への毒性が確認されたことから，食品や医薬品工業では使用を禁止することとなった。1981年には米国でVOCsによる土壌・地下水汚染が大きな社会問題となったことを受けて，国内でも1982年に環境庁による全国主要都市の地下水汚染調査が行われ，汚染状況が深刻であることが明らかとなった。1989年には国内でトリクロロエチレンとテトラクロロエチレンを有害物質として規制し，環境への排出防止を図ったが，長期間有害物質として認識されることなく，かつ，特別な管理をせずに使用されていたため，多くの工場等で土壌汚染や地下水汚染が発生した。2001年には，アメリカ合衆国環境保護庁（EPA）がVOCsに発ガン性の可能性があることを発表したことからVOCsの浄化対策が急速に進むことになった。

VOCsによる土壌・地下水汚染を浄化するため，現在まで様々な対策が行われてきた。

VOCs汚染が確認された工場では，操業中であることから，掘削除去等による短期間の浄化対策ができないため，操業しながらの浄化対策を実施せざるを得ない場合が多い。さらに，地下水位より上（不飽和帯）の汚染土壌は土壌ガス吸引，汚染地下水（飽和帯）は揚水及びばっ気処理が多く用いられてきた。しかし，土壌ガス吸引や揚水処理等の原位置抽出法では，対策を開始した初期にはVOCs濃度が大きく低下するものの，その後はなかなか濃度が下がらず，浄化完了に至らないケースが多く見られた。そのため，これらに代わる対策工法としてバイオ浄化が注目され始めた。

OYOでは，バイオ浄化に用いるバイオ活性化剤BD-1及びBD-Cをミヨシ油脂株式会社と共同開発した。

微生物の生育には炭素源，窒素源，ミネラル分やビタミン類などの栄養素を必要とする[1)]。BD-1は炭素源で，BD-Cは窒素源，ミネラル分及びビタミン類を含んでおり，これら２つの液を混合して用いる。

また，BD-1は天然油脂を主成分とし，BD-Cは穀物を原料としている。

本稿では，バイオ浄化を確実に進めるための考え方，バイオ活性化剤BD-1，BD-Cを用いたトリータビリティ試験及びパイロット試験実施事例を紹介する。

なお，本稿でいうバイオ浄化は，地盤中に活性化剤（栄養塩あるいはバイオ製剤等ともいう。）を注入し，もともと地盤に生息しているバイオ浄化に有用な微生物を活性化（増殖）させることによって，VOCsを嫌気状態で分解し浄化する工法である。

テトラクロロエチレンが嫌気性微生物によって分解する経路を図-1に示す。テトラクロロエチレンは脱塩素化され，トリクロロエチレン，1,1-ジクロロエチレン，シス-1,2-ジクロロエチレン，トランス-1,2-ジクロロエチレン，塩化ビニルモノマー，エチレンになり，最終的には二酸化炭素（CO_2）とメタン（CH_4）に変化する[2)]。

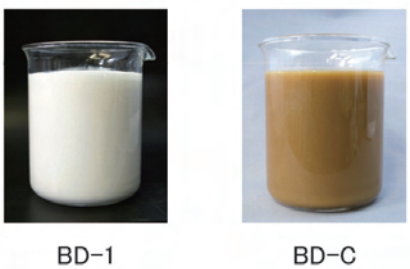

写真-1　OYOのバイオ活性化剤
Photo 1　OYO Biostimulative Agents

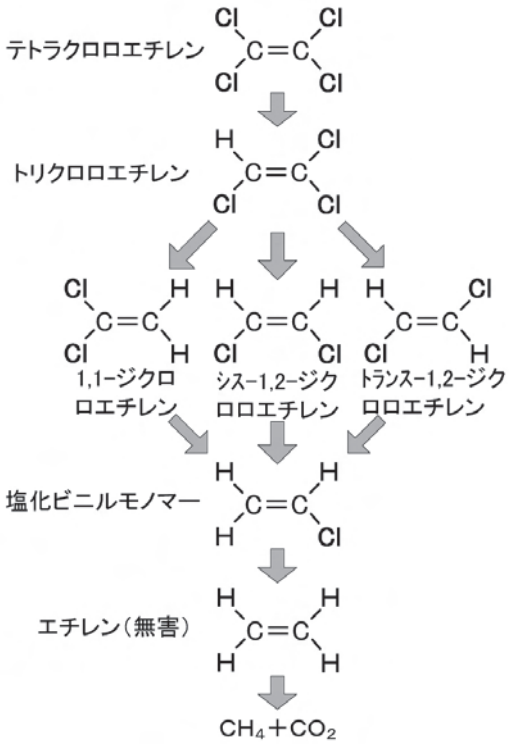

図-1　テトラクロロエチレンの嫌気的分解経路
Fig.1　Microbial VOCs decomposition pathway

2.　バイオ浄化適用までの流れ及び考え方

VOCsに関する調査から，バイオ浄化適用までの流れを図-2に示す。

VOCsに関する資料等調査から土壌汚染状況調査を経て，詳細調査により土壌・地下水汚染の三次元分布を特定する。合わせて，地質状況，帯水層分布及び地下水流向等を把握する。

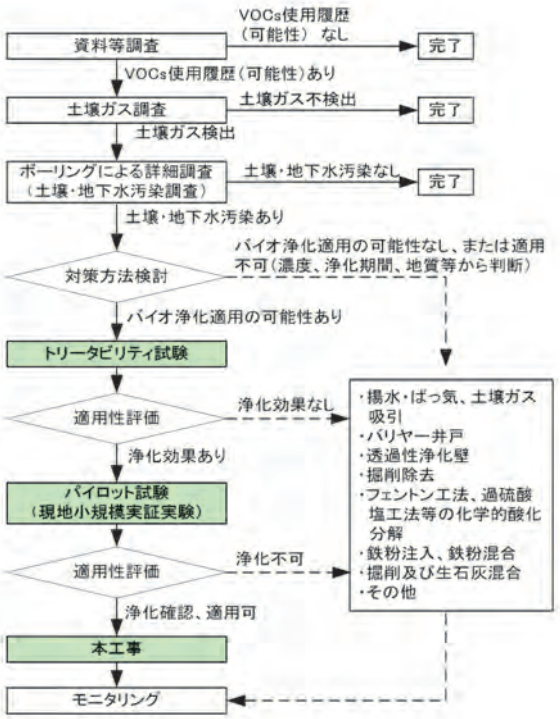

図-2　バイオ浄化適用までの流れ

Fig.2　Bioremediation procedures

この時点で，まず，バイオ浄化を適用するかどうかの検討を行なう。すなわち，バイオ浄化を実施する場合の長所，短所[3)]を勘案してバイオ浄化採用の可否あるいは他工法との併用の要否を検討する。

【長所】

①バイオ浄化は，掘削除去に比べて低コストの浄化工法である。

②生物を活用するため，常温，常圧下で反応が進む省エネルギー的技術である。

③薬品を使用しないため，二次汚染が少ない。

④低濃度，広範囲のVOCs汚染の浄化に適応できる。

⑤工事といっても注入井戸設置と活性化剤注入及びモニタリングのための採水を行うことが主要な作業であり，重機を用いることはなく，稼動中の工場でも実施可能である。

⑥活性化剤を地下水の流れで拡散させることによって汚染土壌・地下水を浄化できるため，建屋下も浄化が可能である。

【短所】

①土着の微生物を活性化させることによってVOCsを浄化する工法であるが，一般的に浄化期間は半年～１年以上の長期間を要する。したがって，土地取引時等のように開発計画の中で浄化終了までの期間を制限される場合の適用は困難である。

②活性化剤を注入する工法であるため，一般的には粘土層などの難透水層には活性化剤の注入が困難であり，結果的に浄化困難である。このような場合は，鉄粉混合工法や過硫酸塩混合工法等の別の工法の採用あるいはバイオ浄化との併用が必要となる。

③VOCsの高濃度汚染あるいは原液が残存している場合は，バイオ浄化の適用は困難である。

④重金属等の生物分解できない物質には適用できない。

⑤バイオ浄化は，活性化剤を地下水に注入し，嫌気状態を保持しながら地下水浄化，あるいは地下水を介して土壌を浄化する工法である。したがって，活性化剤を均質に，かつ，嫌気状態で保持することが難しい不飽和層の浄化は困難であるため，掘削除去等との併用が必要となる。

以上の検討を経て，バイオ浄化採用を決定した場合でも，ただちに現地でのバイオ活性化剤注入を開始できるわけではない。OYOでは①トリータビリティ試験⇒②パイロット試験⇒③本工事というように，段階を追って確実に進めるバイオ浄化を提案している。

（1）トリータビリティ試験

現地の汚染土壌と汚染地下水を採取し，使用していたVOCs（親物質）及びその分解生成物を分解する有用な微生物の存在を確認する。そのうえで，実験室において活性化剤を添加培養し，VOCsを浄化できるかどうか（浄化効果の有無）を確認する。また，トリータビリティ試験によって，活性化剤のおおよその添加量及び浄化期間を把握する。

（2）パイロット試験

汚染サイトの小規模な範囲に活性化剤を注入し，水質モニタリングを行って浄化効果を確認する。トリータビリティ試験では，土壌及び地下水と活性化剤を十分に混合することができ，理想的な嫌気状態を醸成することができる。しかし，実際の汚染サイトの地質は均質ではなく，地下水の流動もある。そのため，活性化剤注入後の浄化効果の確認だけでなく，本工事設計のため，活性化剤の注入可能な速度や活性化剤の到達範囲，及び活性化剤の消費速度等も把握する。

（3）本工事

トリータビリティ試験及びパイロット試験によって浄化効果を確認したのち，両試験結果を基に，注入井戸設置間隔，活性化剤注入濃度及び注入量，注入方法，水質モニタリング項目，モニタリング間隔，浄化終了方法等を検討したうえで本工事を実施する。

水質モニタリングによって浄化の進捗状況を確認す

るが，最終的には地下水浄化確認後に土壌を採取分析し浄化終了を確認する。

3.　トリータビリティ試験及びパイロット試験

以下に，OYOのトリータビリティ試験及びパイロット試験実施事例を紹介する。

3.1　対象地のバイオ浄化に至る背景

操業中のA工場は，汚染された地下水の敷地外拡散防止対策として，敷地境界に設けた揚水バリヤー井戸による地下水揚水対策，汚染源対策として不飽和帯における土壌ガス吸引と汚染源直下の地下水揚水対策を数年間実施している。しかし，依然として汚染源付近の帯水層は地下水基準を超過していることから，写真-1に示したOYOのバイオ活性化剤を用い，宙水に残存するVOCsによる汚染域の浄化を促進するため，バイオ浄化を実施することとなった。

3.2　対象地の汚染状況

A工場は，砂質土や砂礫を主体とする洪積台地上に立地している。工場建設時の造成工事によって旧地盤面上に3～4m程度の盛土が行われた。ボーリング調査では，深度10m以深に分布する砂～砂礫層（粘土混り砂礫）中の地下水と，盛土下位の砂混りシルト上面に局所的に分布する宙水を確認している。

この工場ではトリクロロエチレンの使用履歴が確認されている。汚染状況としては，盛土層下位に分布する砂混りシルト中のトリクロロエチレン濃度が最も高く，No.A地点では土壌溶出量基準（0.03mg/L以下）の約160倍，宙水は地下水基準（0.03mg/L以下）の約630倍の汚染濃度が確認された。この砂混りシルトは，図-3汚染サイト概要図の上面深度分布に示すとおり，No.A地点から矢印の方向に向かって低くなっており，その比高差は最大1.8mであった。また，深度10m以深の帯水層においても基準（0.03mg/L以下）を超過する地下水汚染が確認されており，高濃度の宙水が下位の帯水層の汚染原因と判断した。バイオ浄化によって，この宙水を浄化するにあたり，適用性を確認するため，トリータビリティ試験及びパイロット試験を実施した。

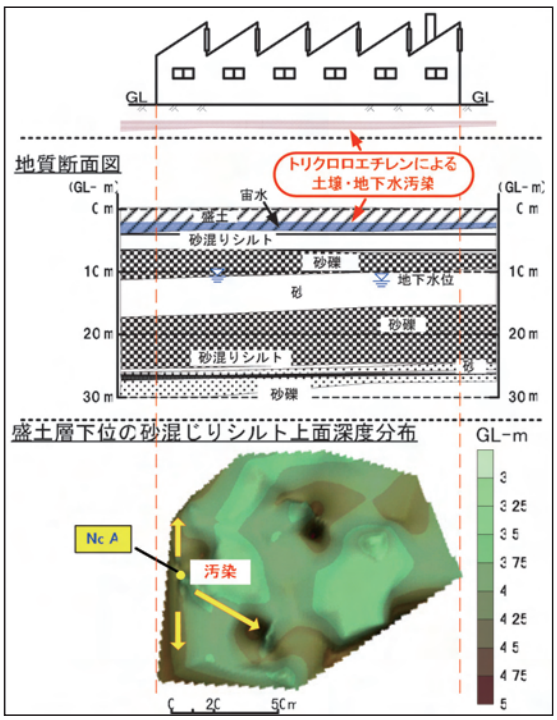

図-3　汚染サイト概要図

Fig.3　Contaminated site

3.3　トリータビリティ試験[4)]

3.3.1　試験の目的

バイオ浄化を適用する場合，原位置に脱塩素化微生物が生息していること，及びその微生物をより早く活性化させる環境を整えることが重要である。現在，脱塩素化微生物が多種存在する中，*Dehalococcoides*（デハロコッコイデス）属細菌の存在を重要なファクターとして，多くの遺伝子生物学的なアプローチによる報告が見られる。しかし，原位置において不要な微生物の増殖以上に有用な微生物を活性化させるとか，あるいは不要な微生物が生育しづらい環境を整えるというような研究報告は少ない。そのため，筆者らはバイオ浄化を実施したとき原位置で起きる環境の変化を室内で事前に把握し，さらに，VOCsの脱塩素化状況を経時的にモニターすることによって，バイオ浄化適用の可否を判断することを目的としている。

3.3.2　試験方法

試験に用いる土壌試料は，無水ボーリングにより採取した。採取後ただちに断気のためのパッキング（脱酸素）を行い実験室に持ち込んだ。併せて地下水も空気と触れないよう採取した。対象地の土質は砂混りシルトである。

搬入された土壌は，土壌と地下水の質量比が1：1となるように混合し，培養用アルミバックの中に嫌気的に分注したのち表-1に示す試験ケースでバイオ活性化剤を添加した。

また，汚染物質のトリクロロエチレンは1mg/L前後になるように試薬を添加した。培養は地下水温の20℃に設定した恒温槽内で行い，約1週間に1回の頻度で，VOCs分析，pH，DO（溶存酸素）及びORP（酸化還元電位）の測定を行った。

VOCs分析は脱塩素化状況をモニターするため，その他の項目は微生物の生育環境を把握するため選定した。また，VOCs濃度の変化が顕著な時に硫酸イオンや鉄の分析を実施した。

3.4.2　試験結果

パイロット試験結果（トリクロロエチレン，シス-1,2- ジクロロエチレン濃度及び pH 推移）を図 -5 に示す。

トリクロロエチレンは，注入開始から約 20 日間で地下水基準に適合した。トリクロロエチレンの分解生成物であるシス -1,2- ジクロロエチレンは，注入開始から 285 日目に一旦地下水基準に適合した。しかし，シス -1,2- ジクロロエチレン濃度は，その後上昇と低下を繰り返した。これは，トリクロロエチレンからシス -1,2- ジクロロエチレン，シス -1,2- ジクロロエチレンから塩化ビニルモノマ - へと脱塩素化が進行すると同時に，宙水の基盤となっている砂混りシルトの間隙に吸着したトリクロロエチレンが新たに宙水側に供給され，増殖した微生物によって逐次脱塩素化が進行している現象と推測される。

シス -1,2- ジクロロエチレンは，最終的に 375 日後に基準に適合した。

また，前述したトリ - タビリティ試験では，トリクロロエチレンが約 1 ヶ月，シス -1,2- ジクロロエチレンは約 2 ヶ月で基準に適合した。パイロット試験で地下水基準に適合するまでの時間がトリ - タビリティ試験に比べて長時間を要した理由としては，①閉鎖的環境下のトリ - タビリティ試験と異なり，パイロット試験を行った地点の周囲には汚染された土壌が分布していること，②降雨などの影響で周囲から新たな汚染が流入したこと，③トリクロロエチレン分解によって発生した有機酸による酸性化が想定以上に進行し，一時的に微生物の活動が鈍ったこと等が考えられる。

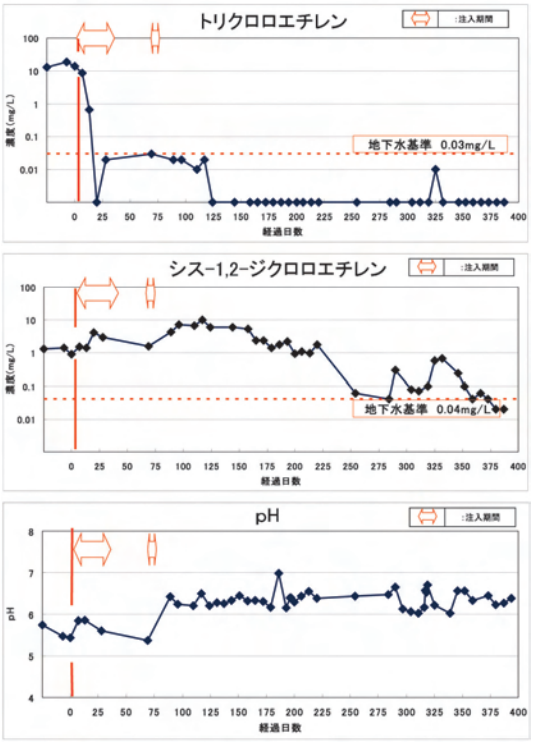

図 -5　パイロット試験結果

Fig.5　Pilot test results

このパイロット試験を通じて，地下水の pH 管理[7] が微生物の活性化にとって重要であることが確認された。

4.　あとがき

OYO のバイオ活性化剤を用いたトリータビリティ試験によって浄化効果が確認され，対象地へのバイオ浄化の適用が可能であることを確認した。大まかな活性化剤の配合量や添加量についても把握することができた。

また，トリータビリティ試験結果を基に稼働中の工場においてパイロット試験を実施した。その結果，汚染原因物質のトリクロロエチレンが速やかに分解され，トリクロロエチレンの脱塩素化によって生成されるシス -1,2- ジクロロエチレンについても浄化終了まで 1 年余りと長期間を要したものの，浄化を確認できた。

以上のように，OYO のバイオ活性化剤の有効性，トリータビリティ試験方法及びパイロット試験方法の妥当性が確認できた。

今後，バイオ浄化の適用に当たっては，トリータビリティ試験，パイロット試験を実施することにより，段階を追って確実に進めることを提案する。

バイオ浄化はどんな汚染サイトにでも適用できる浄化技術ではないことから，土壌・地下水汚染調査結果及び顧客の要望を基にし，バイオ浄化も含め対象地に最も適切な浄化工法を検討・提案することが重要であると考えている。

参　考　文　献

1）　藤田正憲（2001）：バイオレメディエーション実用化への手引き，REALIZE INC，19-20.

2）　藤田正憲（2001）：バイオレメディエーション実用化への手引き，REALIZE INC，p.72.

3）　矢木修身（2008）：土壌・地下水汚染の浄化および修復技術，3.1 生物学的浄化方法による浄化技術，㈱エヌ・ティー・エス，p.55.

4）　中條邦英・北岡幸・近藤晋・沼野浩祐（2010）：嫌気微生物による VOCs 汚染土壌の修復（その 1），第 45 回地盤工学研究発表会講演集，1939-1940.

5）　近藤晋・北岡幸・中條邦英・青山正信・沼野浩祐（2010）：嫌気微生物による VOCs 汚染土壌の修復（その 2），第 45 回地盤工学研究発表会講演集，1941-1942.

6）　沼野浩祐・北岡幸（2010）：バイオレメディエーションの現場適用事例，全治連「技術フォーラム 2010」那覇講演集，CD-ROM(No.75）.

7）　William C.Anderson,P.E,DEE（1995）：バイオレメディエーション (BIOREMEDIATION)，微生物による環境修復技術の実際，アメリカ環境保護局，アメリカ国防省，アメリカエネルギー省，p.83.