

### 令和6年度 土壌汚染対策技術セミナー(録画配信)

# テトラクロロエチレンの高濃度汚染サイトに対する バイオレメディエーションの適用と効果

# 株式会社エンバイオ・エンジニアリング 技術戦略部 和知 剛





#### はじめに

- 1. 浄化事業の概要
- 2. 事前調査
- 3. トリータビリティー試験
- 4. 揚水対策
- 5. 浄化工事
- 6. 地下水モニタリング
- 7. 効果確認スクリーニング調査
- 8. 考察
- 9. まとめ
- 10. 今後の課題

# 今回の発表テーマ



株式会社エンバイオ・エンジニアリング

本発表の内容は、令和6年6月に山形市で開催された一般財団法人廃棄物資源循環学会等主催の「第29回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会」で発表したバイオレメディエーションに関する講演である。

研究集会での発表では、多くの方にポスターに足を運んでいただいたものの、十分な説明の時間が取れなかった。

今回の発表は、この研究集会での発表内容(講演要旨やポスター)に従って、実際 どのように対策を実施したのか、手順、工 法及び効果の確認等について、写真や図面 を加え、より詳細に解説する内容とした。



研究集会の講演会場

狭小な土地での土壌・地下水汚染対策においては、低コストで効果 的な工法が求められるが、特に、汚染物質の原液が存在するような高 濃度の汚染対策においては、掘削除去や強力な酸化剤や還元剤等の分 解以外に方法がないとされてきた。

弊社でも高濃度汚染源対策においては、基本的に掘削除去や化学酸 化を主とした工法を選択してきた。しかしながら、コストや現場の条 件により、土壌の掘削除去や重機による酸化剤等の撹拌混合が適用で きないケースでは、対策に着手できず、その土地は塩漬けとなること が多い。

#### バイオレメディエーション工法の特長

- 微生物の力を活用して汚染環境を浄化する技術
- 浄化コストが安い
- 狭小地でも施工できる
- 掘削せず原状のまま浄化工事が行える

# バイオレメディエーションの課題 �� EnBio 株式会社エンバイオ・エンジニアリング





バイオレメディエーション デメリット









すべて 画像 ニュース ショッピング 動画 ウェブ : もっと見る ツール



AIによる概要

バイオレメディエーションには、次のようなデメリットがあります。

- 浄化に時間がかかる
- 高濃度汚染には不向き ・・・・・・・・高濃度サイトへ適用 → 効果確認
- 複数の汚染物質が含まれる場合の浄化が難しい
- 浄化の過程で、有害な物質が生成する可能性がある
- 環境中での微生物利用に対する社会的受容性の低さ(安全性への不安) @



バイオレメディエーションは、微生物を利用して環境を浄化する方法で

2024年9月27日検索

### 1. 浄化事業の概要



株式会社エンバイオ・エンジニアリング

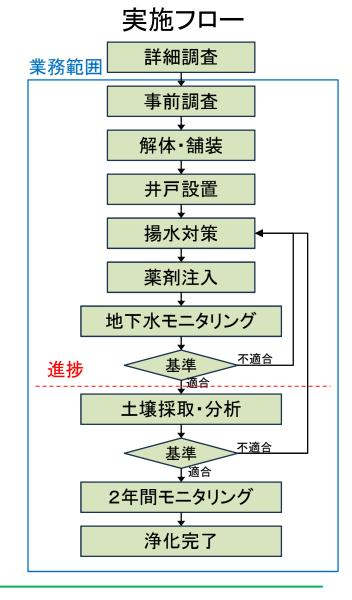
#### <浄化事業の概要>

原液を含む高濃度のテトラクロロエチレン(以下、PCE)で汚染されたクリーニング店跡地において、2017年以降、微生物分解促進剤を繰り返し注入するバイオレメディエーションを実施中

現在は、地下水モニタリングと揚水対策 と薬剤注入を繰り返している状況



浄化中の事例紹介 (初回注入から6年後までのデータ)

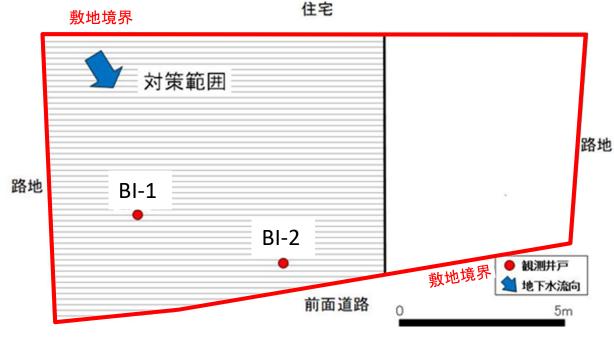


### 2. 事前調査



#### <サイト情報>

- ・元々クリーニング事業としてPCEを使用、土壌汚染対策法の詳細調査 で土壌・地下水に高濃度のPCEとその分解生成物による汚染を確認
- 対象地の対策範囲は狭小で、面積は約80m<sup>2</sup>
- ・前面道路側は歩道に接するが、全面ガードレールが設置され大型重 機の乗り入れが困難



対象地の平面図

### 2. 事前調査



● EnBio 株式会社 エンバイオ・エンジニアリング

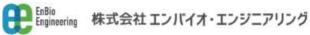
- 水理地質構造の確認
- 現状汚染濃度の把握

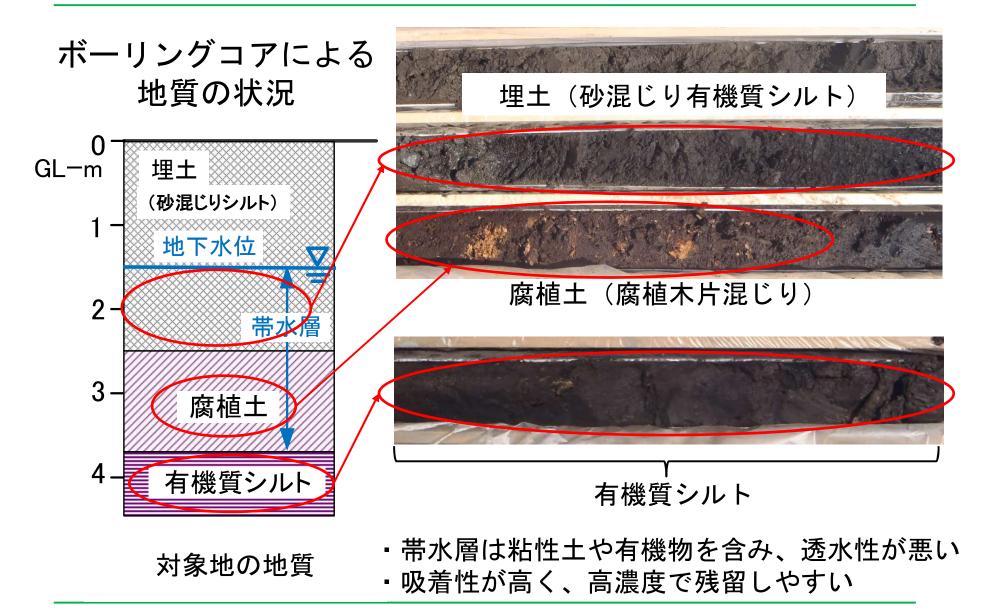
BI-1:土壌ガス濃度コンターの目玉

BI-2: ドライ機近傍

- ・トリータビリティー試験用試料採取
- 計画浄化工法の適否判定

### 2. 事前調査





### 2. 事前調査(現状汚染濃度)



EnBio 株式会社 エンバイオ・エンジニアリング

土壤溶出量·地下水濃度(BI-1)

#### 土壌溶出量·地下水濃度(BI-2)

| 深度<br>(m) | PCE    | TCE    | cis-<br>1,2-<br>DCE | 1,1-<br>DCE | CE      | 深度<br>(m) | PCE    | TCE    | cis-<br>1,2-<br>DCE | 1,1-<br>DCE | CE      |
|-----------|--------|--------|---------------------|-------------|---------|-----------|--------|--------|---------------------|-------------|---------|
| 2.4       | 4.3    | 0.72   | 0.28                | 0.0008      | 0.012   | 3.5       | 150    | 14     | 19                  | 0.11        | 0.68    |
| 3.5       | 0.014  | 0.0017 | 10                  | 0.012       | 0.34    | 4.1       | 29     | 4.7    | 6.8                 | 0.030       | 0.39    |
| 4.0       | 0.0031 | 0.0005 | 1.1                 | 0.0012      | 0.21    | 4.3       | 8.8    | 2.5    | 5.3                 | 0.022       | 0.31    |
| 地下水       | 29     | 7.7    | 56                  | 0.15        | 12      | 地下水       | 140    | 16     | 36                  | 0.086       | 1.9     |
| 定量<br>下限値 | 0.0002 | 0.0002 | 0.0002              | 0.0002      | 0.0002  | 定量<br>下限値 | 0.0002 | 0.0002 | 0.0002              | 0.0002      | 0.0002  |
| 基準        | < 0.01 | < 0.01 | < 0.04              | < 0.1       | < 0.002 | 基準        | < 0.01 | < 0.01 | < 0.04              | < 0.1       | < 0.002 |

住宅 敷地境界 対策範囲 路地 BI-1 BI-2 敦地境界 ● 観測井戸 前面道路

現状で微生物による脱塩素化が 起きていることが示唆された

(単位:mg/L)



₹ EnBio 株式会社 エンバイオ・エンジニアリング

#### <浄化工法の選定>

- ① 掘削除去・化学酸化剤の撹拌混合 → 不採用 既存調査結果から対象地には、高濃度土壌地下水汚染が存在してい たが、コストや搬入路の制限から採用できなかった。
- ② 原位置フェントン剤注入 → 不採用 対象地の浄化帯水層は、有機質でシルト・粘土を主体とする地質で あるため、フェントン法では薬液の発泡性により、粘性地盤への浸透 が困難であり、注入井戸が破損する可能性あり不採用とした。
- ③ 原位置活性化過硫酸注入 → 不採用 活性化過硫酸法は、フェントン法よりも持続性が高く、薬剤の拡散 性にも優れていたが、対象地の浄化中の土地利用である「時間貸し駐 車場」の設備への影響を考慮し、不採用となった。
- ④ 揚水+原位置バイオレメディエーション促進剤注入 → 採用 事前調査の結果、現状で微生物による脱塩素化が起きていると示唆 される。粘性地盤にも対応でき、嫌気環境を形成しやすい地層であり、 地上設備への影響もほとんど無いと判断し採用した。原液や高濃度汚 染が想定されるため、薬剤注入前の揚水も併用する。



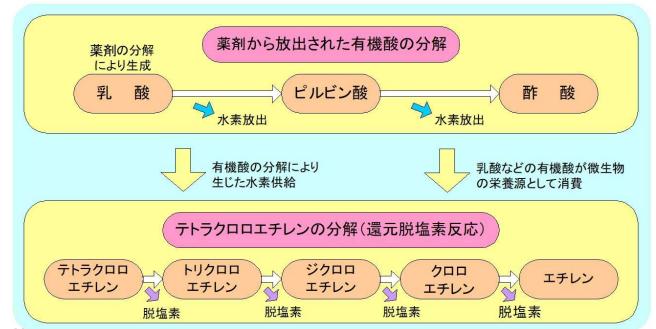
₹ EnBio 株式会社 エンバイオ・エンジニアリング

浄化工法:バイオレメディエーション (バイオスティミュレーション)

使用薬剤:ポリ乳酸エステルとトール油脂肪酸の混合物

分解概要:

- ①ポリ乳酸エステルが加水分解され、6~12ヶ月の間、乳酸が生成
- ②乳酸がピルビン酸から酢酸に分解される過程で水素が発生
- ③嫌気微生物のハロゲン呼吸\*により水素が塩素と置換



薬剤注入に伴うテトラクロロエチレンの微生物分解経路

\*:ハロゲン呼吸とは、嫌気環境下である種の絶対嫌気性細菌が ハロゲン化合物を最終電子受容体としてエネルギーを獲得する呼吸



バイオレメディエーション促進剤による微生物分解室内試験を実施

試験に使用した促進剤:乳酸ナトリウム(土壌に対し0.1%添加)

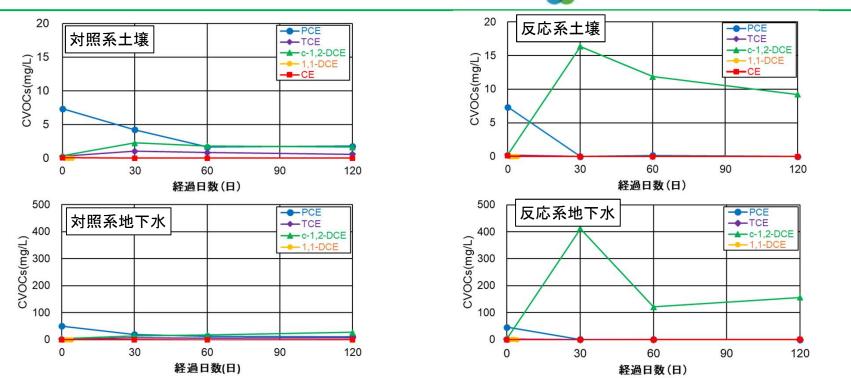
#### 試験系仕様

| 対象        | 測定項目                               | 測定時期                  | 分析方法                 |
|-----------|------------------------------------|-----------------------|----------------------|
| 土壌<br>地下水 | PCE, TCE, 1,1-DCE, cis-1,2-DCE, CE | 初期值, 30, 60,<br>120日目 | ヘット゛スヘ゜ース<br>GC-MS分析 |

#### 測定時期および分析仕様

| 試験系 | 乳酸ナトリウム | 測定項目              | 連数 |
|-----|---------|-------------------|----|
| 対照区 | 0 %wt   | PCE, TCE, 1,1-DCE | 3  |
| 反応区 | 0.1 %wt | cis-1,2-DCE, CE   | 3  |





反 応 系 : cis-1,2-DCE は 高 濃 度 で 残 存 した が、土 壌・地 下 水 ともに PCE・TCE は 基 準 適 合 ま で 分 解

デハロコッコイデス属細菌:検出(リアルタイムPCR法)

#### <評価>

対象地のPCE及び分解生成物はデハロコッコイデス属細菌により、無害なエチレンへの分解する可能性が示唆

微生物分解促進剤注入による原位置浄化の効果が高く、本施工で適用

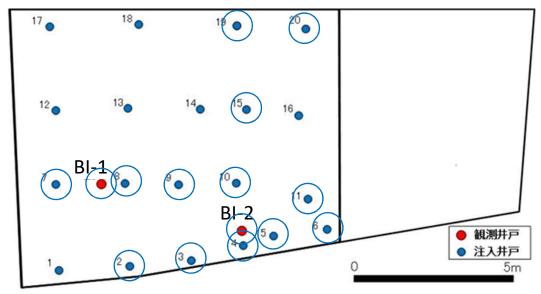
### 4. 揚水対策



株式会社エンバイオ・エンジニアリング

注入井戸:20本新設

井戸仕様(観測井戸と共通): 口径2インチ、井戸深度4m、 スクリーン深度1~4m)



:揚水実施井戸

揚水地点数:15井戸(注入井戸13本、観測井戸2本)

※揚水直前の簡易分析(検知管)での検出箇所で揚水実施 薬剤は 7 南前の簡易分析の結果 とは思なる

薬剤注入直前の簡易分析の結果とは異なる

揚水量(15井戸合計):合計約1トン(場外処分)



パージポンプによる 揚水状況

### 5. 浄化工事



#### 5.1 使用薬剤と注入量

注入薬剤を年1回、注入井戸から小型ポンプにより注入(毎年繰り返し注入) 対象地は透水性が低いことから、浸透性、施工性および分解性を比較するため、異なる種類の薬剤を使用した。

#### <浄化時期と使用薬剤>

| 注入時期  | 使用薬剤   |
|-------|--|
| 1~3年目 | ①ポリ乳酸エステルおよびトール油脂肪酸を主とする薬剤(HRCアドバンス)<br>②多糖類とタンパク分解物からなる薬剤(KO-L) |
| 4~7年目 | ③ビール酵母と乳酸ナトリウム等からなる薬剤(TM-BioQuick)                               |

HRCアドバンス:米国REGENESIS、現在は「3DMe-FE」に移行

KO-L: 国際航業(株)、 TM-BioQuick: 大成建設(株)

#### <薬剤注入量(原液)>

薬剤(原液)を希釈し注入 ※直前の地下水簡易分析で不検出や低濃度域には注入しない

1年目:総量412kg (汚染濃度に応じ、およそ1.9~4.8kg/m³で注入)

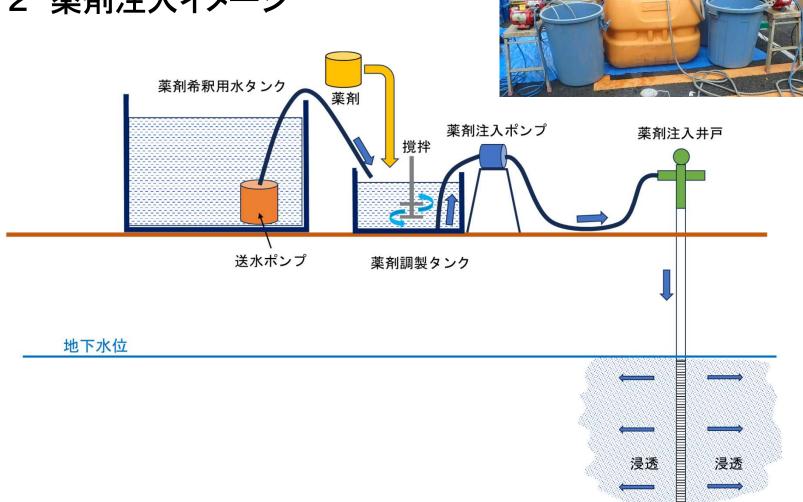
2~7年目:総量180~260kg (濃度に応じ、およそ1.0~2.6kg/m³で注入)

# 5. 浄化工事



● EnBio 株式会社 エンバイオ・エンジニアリング

#### 5. 2 薬剤注入イメージ





● EnBio 株式会社 エンバイオ・エンジニアリング

#### BI-2地下水濃度の概要

|      | PCE    | TCE     | c-1,2-DCE | 1,1-DCE | CE   |
|------|--------|---------|-----------|---------|------|
| 注入前  | 420    | 19      | 27        | 0.089   | 1.5  |
| 1年後  | 160    | 13      | 110       | 0.12    | 18   |
| 2年後* | 440    | 15      | 64        | 0.091   | 4.2  |
| 3年後  | 330    | 33      | 48        | 0.12    | 4.2  |
| 4年後  | 150    | 6.1     | 20        | 0.029   | 1.6  |
| 5年後  | <0.002 | < 0.002 | 0.018     | < 0.002 | 0.33 |
| 6年後  | <0.002 | < 0.002 | 0.16      | < 0.002 | 2.5  |

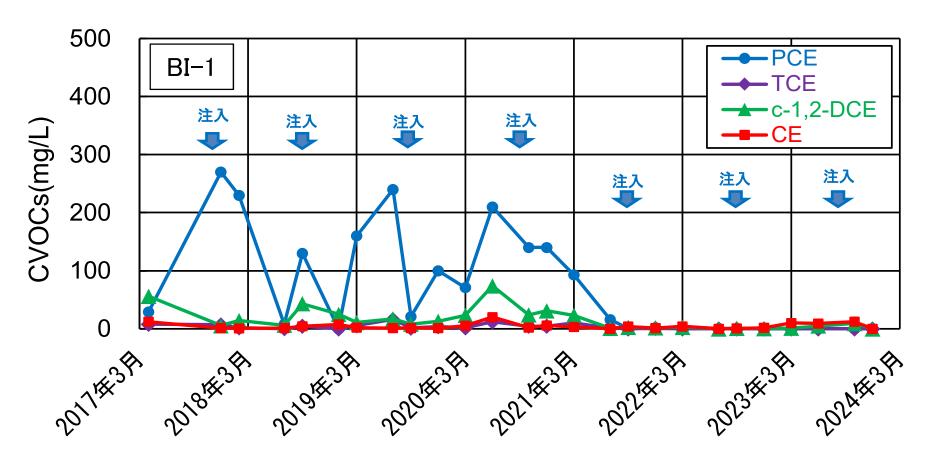
<sup>\*</sup>注入2年後のモニタリング中にテトラクロロエチレンの原液確認

(mg/L)

注)1~4年後は年4回のモニタリングで最高濃度のPCE示した時期の分析結果 5~6年後はPCEは不検出であるため、薬剤注入直前の分析結果を示す



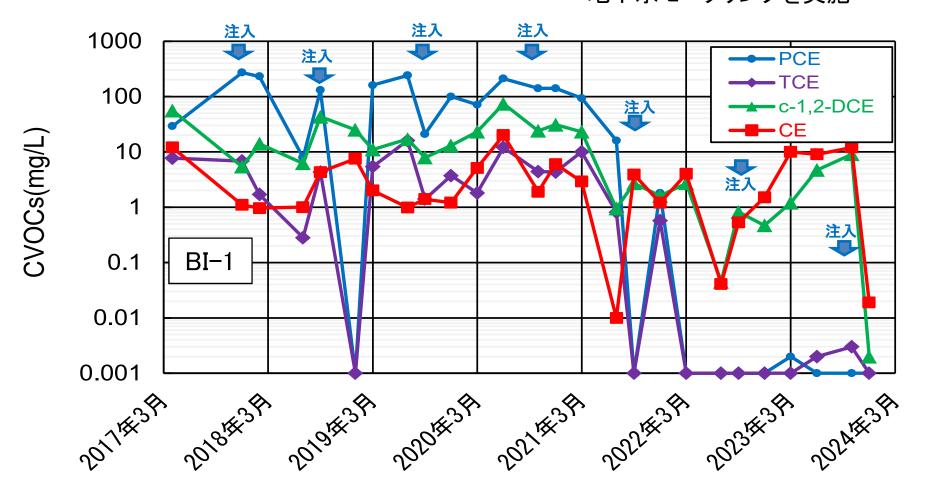
#### BI-1 観測井戸



BI-1における地下水中の塩素化VOCsの経時変化



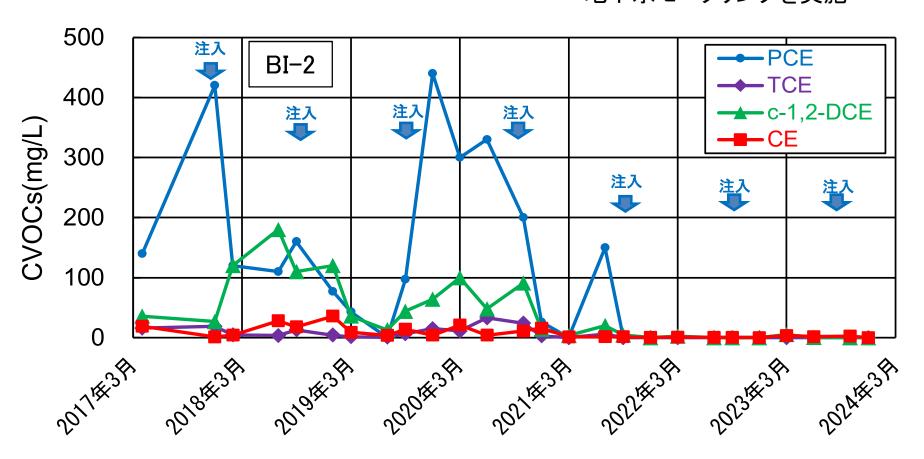
BI-1 観測井戸



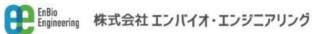
BI-1における地下水の塩素化VOCs(対数)の経時変化



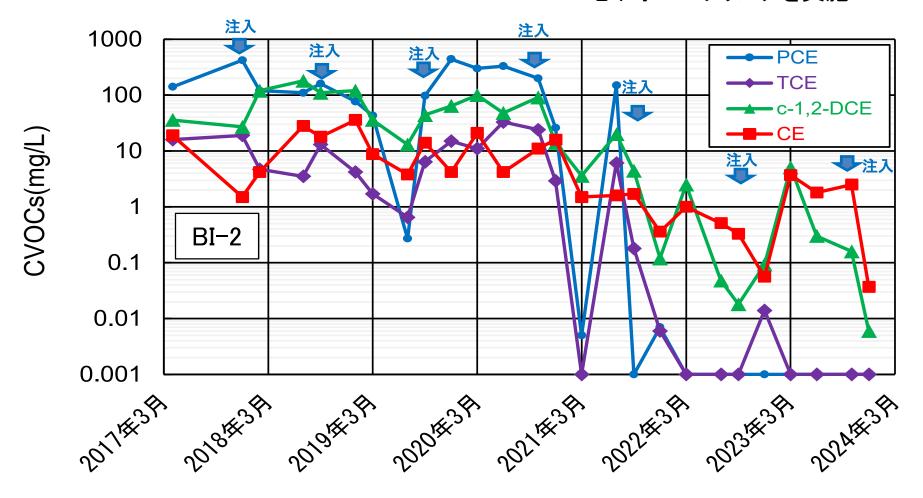
BI-2 観測井戸



BI-2における地下水中の塩素化VOCsの経時変化



#### BI-2 観測井戸



BI-2における地下水中の塩素化VOCs(対数)の経時変化

#### 6. 地下水モニタリング結果 超高濃度の2地点とも 1000 同時期(注入5年後)に BI-1100 PCE・TCEの濃度急減し安定 CVOCs(mg/L) 10 1 0.1 0.01 0.001 2019年3月 2018展3件 加拉斯 2021年3月 2021年3月 2021年3月 2023年3月 1000 BI-2 -PCE TCE 100 c-1,2-DCE CVOCs(mg/L) 10 1 0.1 0.01 0.001 2021年3月 2022年3月 2023年3月 2024年3月

# 7. 効果確認スクリーニング調査 😷 🖽 株式会社 エンバイオ・エンジニアリング



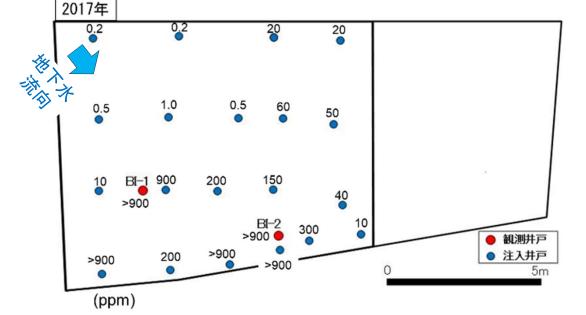
#### 注入井戸を用いた浄化効果確認調査(面的な把握)

地下水モニタリング(公定法): 年4回、2地点(BI-1、BI-2) 地下水モニタリング(検知管法):年1回(薬剤注入直前) 全22地点(観測井戸2地点、 注入井戸20地点)



最新の地下水汚染濃度に応じて薬剤を振り分け注入

(注入2日間)



注入前

浄化区域全体に配置された 注入井戸を用いて、オンサ イトで短時間に高密度な地 下水汚染状況を把握



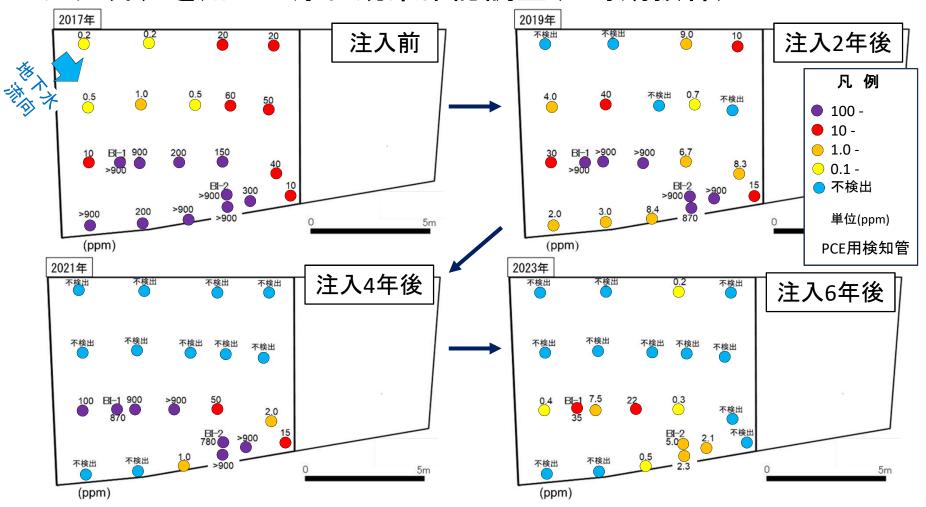
敷地外からの戻り汚染の把握

注入井戸を用いた地下水ヘッドスペースガス分析(検知管読み値)の濃度分布

# 7. 効果確認スクリーニング調査 (P) Engineering 株式会社エンバイオ・エンジニアリング



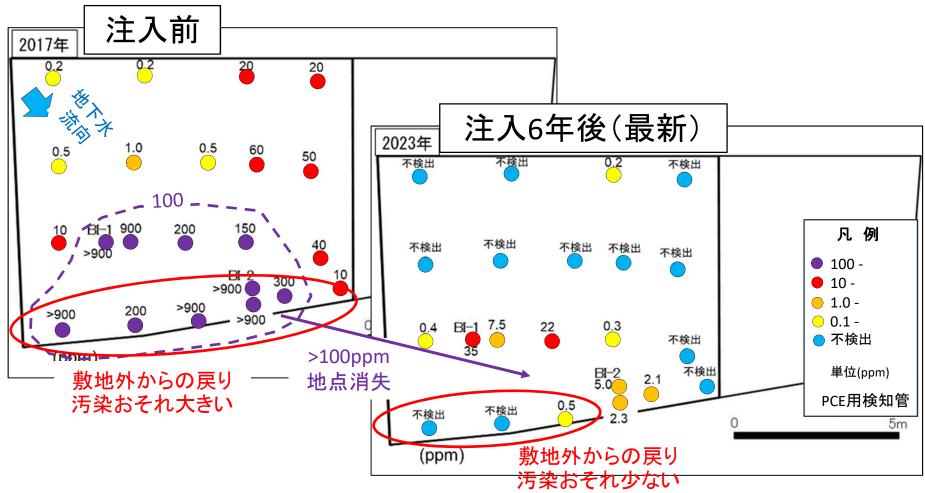
#### 注入井戸を用いた浄化効果確認調査(4時期抜粋)



注入井戸を用いた地下水のヘッドスペースガス分析の濃度分布(検知管読み値)

# 7. 効果確認スクリーニング調査 @ โกลิ่ก 株式会社 エンバイオ・エンジニアリング

#### 注入井戸を用いた浄化効果確認調査(注入前、最新)



注入井戸を用いた地下水のヘッドスペースガス分析の濃度比較

### 8. 考察



#### 8.1 微生物分解に適した地下環境での繰り返し薬剤注入の効果

今回対象となった帯水層は、有機質シルトや腐植物を含む地層から構成されている。

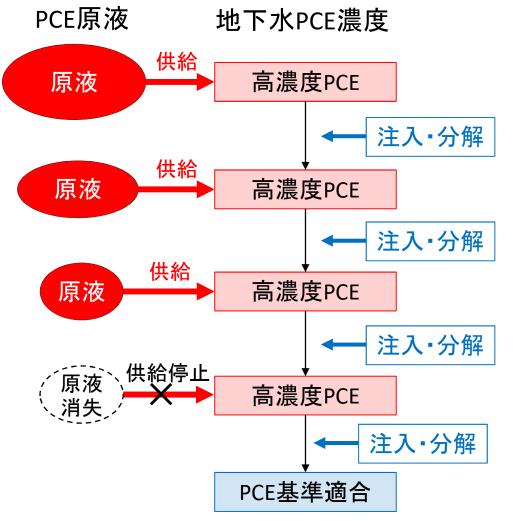
このような条件では、微生物分解促進剤や化学酸化剤の注入による分解により、一度地下水の濃度が低下しても有機質シルト等に含まれる汚染物質から地下水に再溶出するため、濃度の低下が進まず、一般的には原位置薬剤注入に不向きと見なされている。

しかし、本報告の対象地では、有機質で透水性が低い地層が帯水層を構成しているため嫌気環境を形成しやすく、再溶出した汚染物質は、繰り返しの薬剤注入で分解(脱塩素反応)が進み、最終的にはPCEとTCEは検出されないレベルまで地下水濃度が低下したものと考えられる。

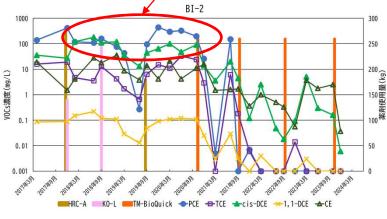
### 8. 考察



#### 8.2 PCE原液の存在と薬剤注入による地下水濃度変化



#### 地下水PCEは高濃度で推移する現象



薬剤の繰り返し注入により、地下水に溶出したPCEは分解されるが、原液から地下水への溶出続くため、地下水PCE濃度は高濃度で推移する。原液は徐々に減少する。

原液が消失すると、薬剤注入により 地下水濃度は大幅に低下し、原液からの供給もないため、低濃度を維持 する。

### 9. まとめ



- 1. 浄化対策開始5年目までは、地下水で100mg/Lを超え、最大440mg/LのPCEが検出されたが、6年目以降は大幅に濃度が低下し、基準適合を続けている。
- 2. 地下水汚染の濃度推移をみると、PCEからCEへの還元脱塩素反応がスムーズに進んでおり、CEの蓄積も認められていない。現在浄化対策の途中段階にあるため、cis-1,2-DCEおよびCEは基準に到達していないものの、さらなる濃度低減が進むものと期待できる。
- 3. 高密度に設置した注入井戸による地下水簡易分析により、オンサイトで短時間に汚染濃度分布の把握が可能となり、限られた量の薬剤を最新の地下水汚染濃度に応じて効果的に配分するための判断材料として有効であった。また、面的な地下水汚染濃度が把握できたことで、敷地外からの戻り汚染の影響および局所的な高濃度汚染の把握が可能となった。

### 10. 今後の課題



株式会社エンバイオ・エンジニアリング

#### 10.1 適用サイトの選定手順の確立

弊社では、別のサイトにおいても、今回報告したレベルの地下水PCE汚染に対して、3~4年の薬剤の繰り返し注入で基準適合となった実績がある。

本工法が適用できるサイトを、多方面(地質、微生物、原液の拡散、プルームの移動性および薬剤の分解特性等)から精度高く選定する手順を確立する必要がある。

#### <施工上の留意点>

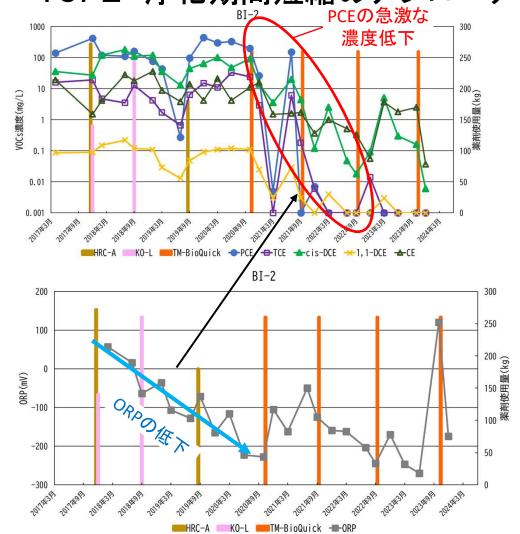
原液が存在する塩素化VOCサイトでは、高濃度汚染物質の鉛直方向および水平方向の拡散防止の対策を十分に検討することが最も重要である。そのため、サイトの水理地質構造を正確に把握した上で、浄化対策計画を策定する必要がある。

今回は事前調査で実施していないが、簡易透水試験や地下水解析により 自然状態での地下水流動による汚染プルームの挙動を把握し、長期間の薬 剤注入による汚染の拡散(移動)特性を事前に評価し、安全に浄化対策をお こなう必要があると考えている。

### 10. 今後の課題



#### 10.2 浄化期間短縮のアプローチ



#### バイオレメディエーションは 浄化に時間がかかる



#### 時間短縮する方法を検討

<今後の検討課題> ORPが-200mV以下まで低下する 期間の短縮

- ・生分解性が高い薬剤を選択
- ・注入頻度の増加
- ·注入井戸密度の増加
- •分解微生物の投入



### ご清聴ありがとうございました