

汚染地下水の VOC 脱塩素化実験について（第 2 報）

朝日 教智, 岡村 祐里子

Experimental Study of Anaerobic Dechlorination of Volatile Organic Compounds in Contaminated Groundwater (Second Report)

Kiyotoshi Asahi, Yuriko Okamura

揮発性有機化合物（VOC）汚染サイトの地下水浄化を検討するため、平成 25～26 年にかけて帯水層に微生物活性化剤を注入する現地実験が行われ、地下水を汚染している多様な VOC が嫌氣的に脱塩素化できることが実証された。平成 27 年からは帯水層を模した砂充填カラムを用いる地下水浄化実験に移行したが、当実験においても活性化剤の添加は無添加に比べて VOC の脱塩素化が促進されており、活性化剤が効果的に働いていることが確認された。

はじめに

荒子川北中島橋付近では、VOC に汚染された地下水が河川内に浸出しており、地下水浄化に生物的处理を適用する現地実験が行われている。地下水は 1,2-ジクロロエタンをはじめ、クロロエタン類やクロロエチレン類など多種多様な VOC に高濃度の汚染を受けており、実験ではこれらの VOC を土着の嫌気微生物で脱塩素化し、無害にすることを目指している。

平成25～26年には、帯水層に微生物活性化剤を注入し、地下水中のVOCを嫌氣的に脱塩素化する実験が行われた。その結果、多くのVOCに脱塩素化が確認され、生物的处理が現場の帯水層内でも機能することが示された。一方で、脱塩素化にともなってクロロエチレン（別名；塩化ビニルモノマー）が急激に増加する現象も認められた¹⁾。

平成 27 年には、帯水層を模した複数の砂充填カラムが河川脇に設置された。ここでは微生物活性化剤や脱塩素化菌を用いて、揚水した地下水をカラム内で浄化する実験が行われている。中でも活性化剤を添加するカラム浄化実験は、先の注入実験を地上部で再現するようなものであり、帯水層で起きた脱塩素化を確認するには適していた。そこで今回は、当実験に限定して VOC の脱塩素化に関する考察を行ったので、以下に報告する。

本研究は、名古屋大学エコトピア科学研究所（現：未来材料・システム研究所）、DOWAエコシステム（株）、市環境局地域環境対策課の協力のもと、共同で実施している。

実験・調査方法

1. 実験期間

平成 27 年 7 月～平成 28 年 6 月

2. 地点

北中島橋近傍の右岸堤防上（図 1 地図参照）
・河川内 No.1 観測井（地点 1）

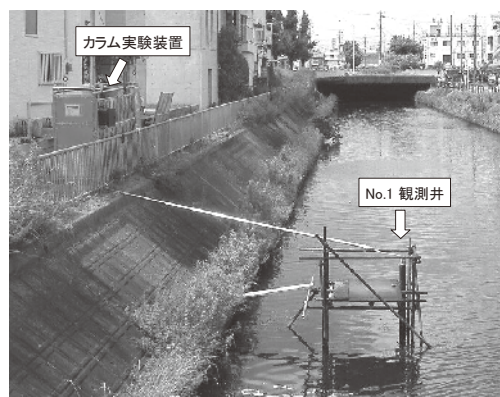
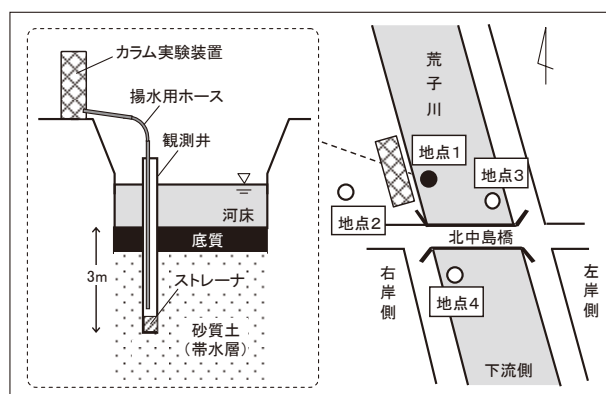


図 1 観測井およびカラム実験箇所

3. 方法

1) 実験装置 (図 2)

カラム: アクリル樹脂円筒容器 (内径 100~150 mm, 高さ 700~750 mm, 内容積 12 L)

砂: 川砂 (市販品)

ポンプ: 脈動式ポンプ (流速 0.1~30 mL/min)

温度計: 熱電対およびデータロガー

冷却装置: 低温循環水槽

調査対象は、活性化剤添加カラムおよびブランクカラムとした。

2) 通水および前処理

カラムには、No.1 観測井から揚水した帯水層の地下水を以下の条件で通水した。

- ・ 砂充填後のカラム間隙容積 3.18 L
(砂間隙率: 0.265)

- ・ ポンプ流速 0.14 mL/min (実測値)

- ・ カラム内滞留時間 22 日 (計算値)

なお、実験前のカラムには、数種類の VOC 混合水溶液を通水する前処理を行い、現場設置後にも揚水した地下水を通水して、間隙水を地下水に入れ替えてから用いた。装置稼働中はカラムに巻き付けた

チューブ内に冷却水を循環させて、カラム温度を 16~18℃ 付近に保った。

3) 活性化剤添加および試料採水

活性化剤添加カラムには、活性化剤溶液をカラム入口側のバルブより、間隙容積あたりの TOC (有機炭素) 濃度にして約 400 mg/L を目安に、断続的に注入した。

- ・ 嫌気微生物活性化剤: バイオエンゼル®

(DOWA エコシステム製)

- ・ 溶液濃度: 4g / 50 mL 蒸留水 (TOC 1600 mg 相当)

試料の採水は添加前、添加後 1~3 週間隔で 21 回以上行い、入口側、中間点、出口側に設けた採取口よりシリンジ等で各 100 mL 採取した。ブランクカラムは活性化剤溶液の注入を行わず、試料採水のみ行った。

4) 測定項目

試料中の VOC はヘッドスペースガスクロマトグラフ質量分析計 (島津 TurboMatrixHS-40 / GCMS-QP2010plus) を用いて測定し、定量下限は 0.001 mg/L とした。温度はカラム内に装着した熱電対による測定値とした。

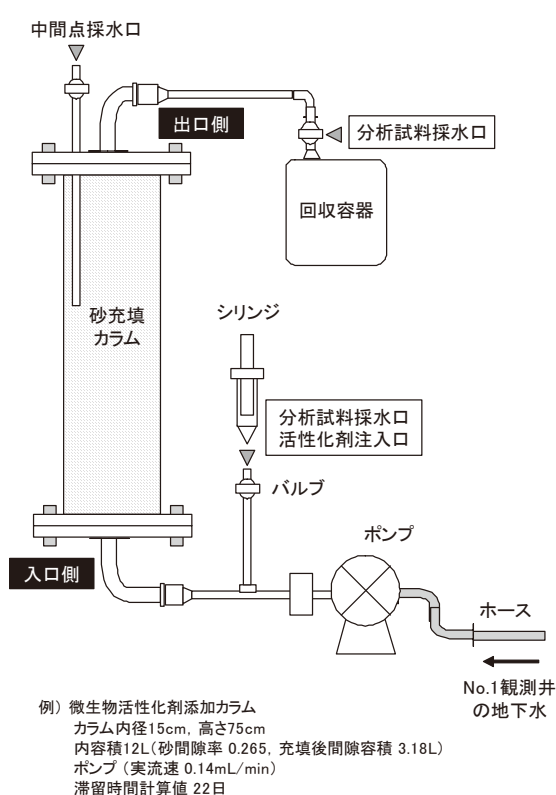
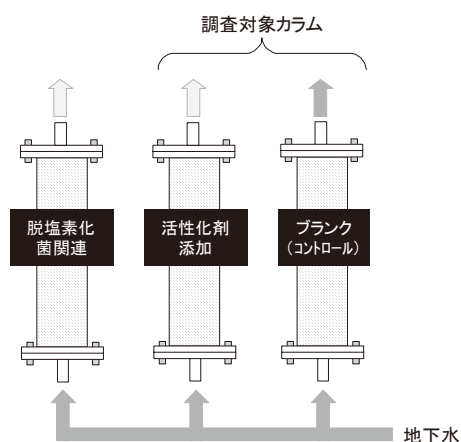


図 2 砂充填カラム実験装置の概略

結果及び考察

1. No.1 観測井の現況

荒子川河床に設置された3本の井戸のうち、No.1 観測井（図1；地点1）は最も古く、平成14年に行ったボーリングの調査孔をモニタリング井戸に転用したものである。ここでは平成20～21年に、揚水した地下水を底質カラムで浄化する実験を行っており、当時測定した No.1 観測井の透水係数は 3.0×10^{-5} cm/sec であった。しかし、今回新たに再測定した結果は 5.0×10^{-3} cm/sec と、他の河川内観測井（同；地点3、4）に近い値を示していた。この透水性が改善された理由については不明であるが、揚水に必要な地下水量は十分確保できると判断された。

No.1 観測井における地下水中の VOC 濃度（実験前に遡る過去1年間の平均値）を示したのが表1である。環境基準を上回るさまざまな種類の VOC が検出されており、同じ物質でも測定時期によって濃度に6～26倍ほどの開きがあった。汚染の特徴としては1,2-ジクロロエタン（1,2-DCA）の濃度が特に高く、これに続いて1,1,2-トリクロロエタン（1,1,2-TCA）、トリクロロエチレン（TCE）、cis-1,2-ジクロロエチレン（cis-DCE）、1,1-ジクロロエタン（1,1-DCA）の濃度が常に高い傾向にある。観測井設置直後はテトラクロロエチレン（PCE）濃度が高い時期もあったが、現在ではその脱塩素化物である cis-DCE にとって代わられている。

表1 No.1 観測井の地下水測定結果

単位:mg/L		
物質名	地下水中のVOC濃度	環境基準
1,2-ジクロロエタン	49.7 (156)	0.004
1,1,2-トリクロロエタン	5.5 (18)	0.006
1,1-ジクロロエチレン	0.18 (0.48)	0.1
cis-1,2-ジクロロエチレン	4.4 (14)	0.04 (1,2-ジクロロエチレンとして)
trans-1,2-ジクロロエチレン	0.29 (0.84)	
ベンゼン	0.13 (0.53)	0.01
トリクロロエチレン	3.4 (9.8)	0.01
テトラクロロエチレン	0.42 (1.0)	0.01
クロロエチレン（塩化ビニルモノマー）	0.63 (1.7)	0.002
1,1-ジクロロエタン	2.7 (8.4)	—
* クロロホルム	0.64 (1.8)	0.06 (指針値)

平成26～27年の平均値（n=11）、（ ）は最大値、* 要監視項目

2. 砂充填カラムについて

先に行った注入実験はいわゆる地下水の直接浄化にあたるもので、生物的处理が現場の帯水層でも機能することを実証した。また、VOCの脱塩素化に関わる土着の嫌気微生物として、*Dehalococcoides* 属、*Dehalobacter* 属、*Geobacter* 属²⁾などの脱塩素化菌が、現場の底質や帯水層に存在することも既に明らかとなっている。

今回は注入実験を補完する目的があり、実験用カラムは帯水層を模して設計された。ちょうど現場の地下水が砂質土を通過して河床へと浸出するように、ポンプで揚水した地下水はそのままカラム下部入口側へ送られ、充填した川砂の間隙を一定流速で通過したのち、上部出口側から吐出される（図2）。

実験では、微生物活性化剤の断続的な添加により、地下水に含まれる脱塩素化菌が砂中で増殖し、カラム内に注入実験時の帯水層に似た環境がつけられることを想定している。このため、地下水がカラムを通過する時間（滞留時間）は22日に設定された。この滞留時間は、現場の地下水に有機物を添加する室内実験から導き出され、1,2-DCA、1,1,2-TCA、cis-DCE（濃度範囲約15～150 mg/L）が、すべて1 mg/L 以下となるまで要する時間にほぼ等しい。つまり、3週間近く経過すれば、汚染の著しい VOC は概ね分解消失していると考えられ、入口側採水試料とその22日後の出口側採水試料との比較により、VOCの分解状況が把握できる。

砂を充填した後のカラムは、内壁や砂粒に VOC が吸着するおそれがあるため、No.1 観測井の汚染状況を考慮に入れ、カラムに1,2-DCA、1,1,2-TCA、cis-DCEの3種類のVOC混合水溶液（各200 mg/L）を吸着平衡に達するまで通水して、前処理を行った。内部吸着を抑えたカラムは、現場設置後に揚水した地下水で最高流速の通水を行い、間隙水を地下水原水に一旦入れ替えてから実験に用いた。

3. 脱塩素化反応によるVOCの嫌気分解

クロロエチレン類やクロロエタン類などの嫌気分解は脱塩素化反応により進行し、その過程でさまざまな脱塩素化物を生成する。当サイトの地下水において、高濃度のVOCであるTCE、cis-DCE、1,2-DCA、1,1,2-TCAは、最終的に無害なエチレンまで完全脱塩素化されると考えられる³⁾。クロロエチレン(VC)は地下水中の濃度はそれほど高くないが、他のVOCが脱塩素化されるとVCを生成

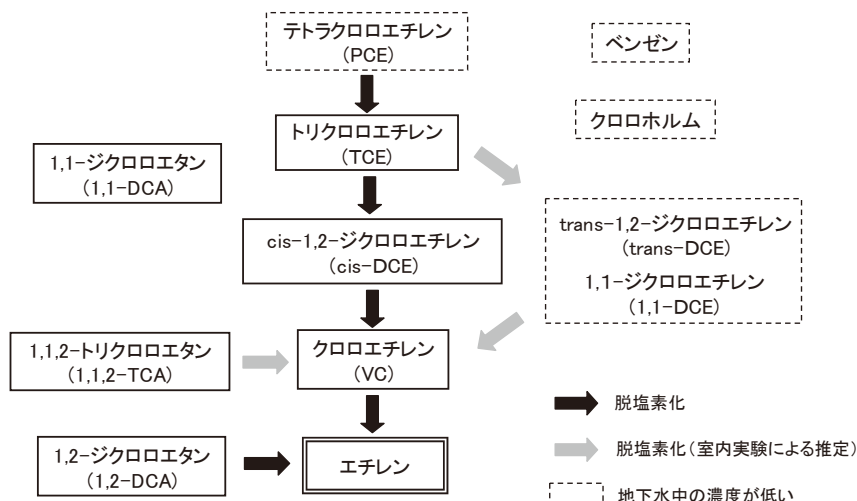


図3 脱塩素化反応によるVOCの嫌気分解

するため、実験中に濃度が上昇する可能性があった(図3)。そこで実験では、上述のVOCおよび同じく汚染が顕著であった1,1-DCAの計6種類のVOCについて、脱塩素化過程を観察することにした。

4. カラム実験におけるVOCの脱塩素化

はじめに年間を通した装置の運転状況であるが、送液系の脈動ポンプは正常に作動しており、地下水の揚水やカラムへの通水は滞りなく行われていた。これは、出口側の回収容器にて計測された積算流出量から明らかになっている。

一方で、循環冷却装置の不調によりカラム温度を制御できない時期があった(図4；点線丸囲み)。現場の地下水温は年間16～18℃付近にあり、カラム温度は実験開始から翌年1月半ばまで18℃、以降は実験終了まで16℃に設定されていたが、データロガーに記録された実測値によれば、8月に25℃近くに、12月には15℃以下になることがあった。ただし、VOCの脱塩素化菌は常に地下水から供給されており、夏場の高温が一時的に菌の増殖を抑えるようなことがあっても、最終的に分解に必要な菌数まで増殖すれば、VOCの分解自体には影響しないと考えられた。また、冬場の低温はVOC分解活性の低下を招くおそれがあったが、結果的に分解に影響するような問題は認められなかった。

pHや酸化還元電位(ORP)は採水試料の室内分析となった。予めカラムは地下水置換していたこともあり、いずれのカラムも実験開始時のORPは0mV以下で、通水後も-100mV近い還元状態が維持されていた。pHは実験開始後3ヶ月間、ブランクカラム

で6.4～7.8と変動した。さらに添加カラムは、カラム温度の上昇で活性化剤の分解による酸生成が著しく、一時pHが6.0付近まで低下した。しかし、両カラムとも時間経過とともにpHが7.2～7.4の中性域に収束してきたため、注入実験で実施した炭酸ナトリウム等によるpH調整作業は見送られた。

次にVOCの分解であるが、間隙水(3.18L)がすべて入れ替わる22日間を1回の実験単位とすると、27年7月から翌年6月までの1年間で計17回、入口側試料(地下水原水)とその22日前後の出口側試料(処理水および通過水)との比較が可能であった。これを表2に示す。なお、地下水原水の測定にはブランクカラム入口側試料を用い、カラム中間点試料の測定値は今回省略した。

地下水原水については、VOCの濃度変化をグラフにも示した(図5)。採水のタイミングにもよるが、実験期間中のVOCの濃度変化は激しく、汚染の著しい1,2-DCAは約2～200mg/Lと大きく変動していたほか、他のVOCも同様の増減を繰り返していた。濃度の上昇は数回あり、秋から冬(平成27年9月～12月)にかけて最も濃度の高い時期が続いた。このような変化は特異的ではなく、当サイトの地下水では度々観測され、表1に示した実験前年の測定時にも見受けられた。おそらくは現場の帯水層には局所的な高濃度汚染が存在し、地下水質が均一でないことに起因すると思われる。

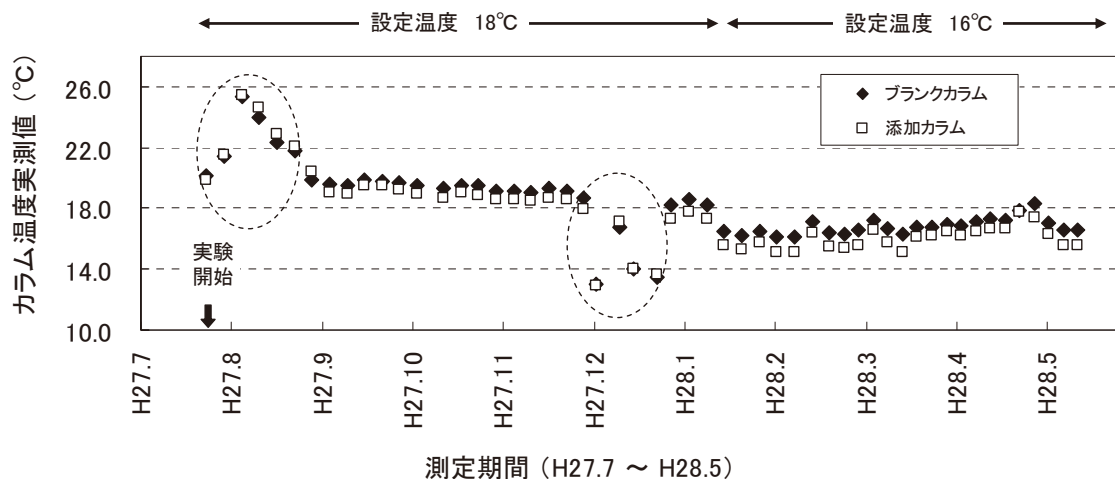


図 4 実験カラムの温度変化

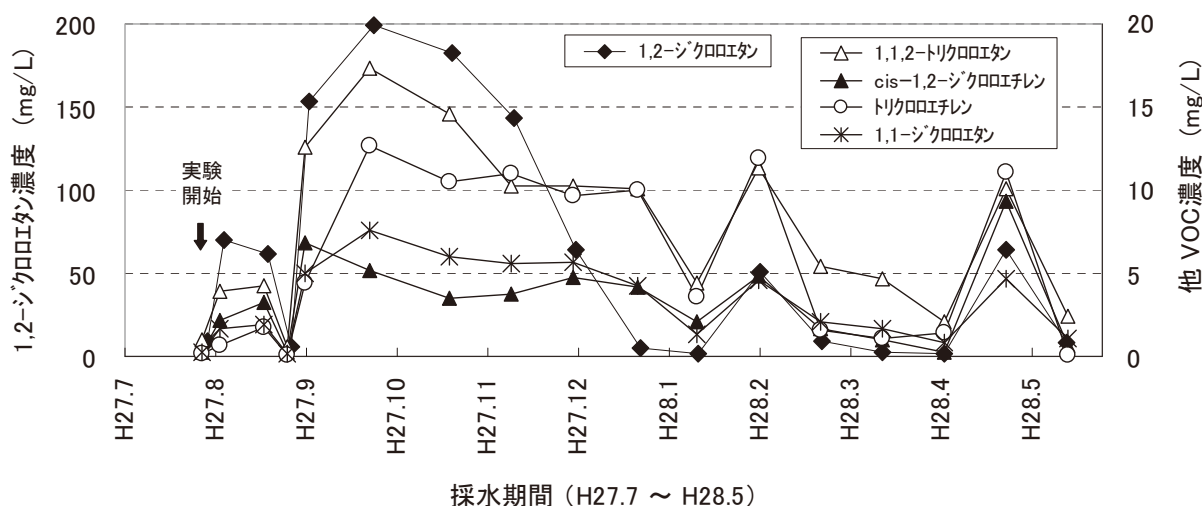


図 5 地下水原水の VOC 濃度の変化

表 2 の結果を VOC 別にグラフに表したのが、図 6 である。これまでの実験から活性化剤による効果が現れていれば、採水試料の VOC 濃度は、地下水原水＞無添加通過水＞活性化剤処理水の順に低くなると予想された。しかし、第 1～3 回の実験では各試料の VOC 濃度が絶えず変動し、分解の起きている兆候は認められなかった。別途、採水試料の微生物群集の構造解析が行われており、その結果が待たれるが、この時点では脱塩素化菌の増殖がまだ十分でないと考えられた。

さまざまな分解を把握できるようになったのは 9 月以降で、このあたりを境に原水の VOC 濃度は急激に上昇し始め、カラム温度は夏場の高温期を過ぎ 18℃の安定期間に入る。第 5～9 回の実験では原水の VOC 濃度が高い状態が続いているが、通過水や処理

水の VOC 濃度は低減していた。特に処理水は通過水より VOC 濃度の低減が顕著であり、活性化剤による脱塩素化の促進効果が見て取れる。しかし、VC だけはこの期間、原水より処理水の濃度が高くなった。これが注入実験でも確認された VC の急増と思われる、他の VOC が脱塩素化されて VC を生成する一方で、VC 自体の分解が追いつかず、処理水に蓄積した結果と推察される。1,1-DCA はもともと分解性に乏しいため、実験期間中も活性化剤による効果はほとんど認められていない。逆に、1,2-DCA は原水濃度が高いにもかかわらず、処理水濃度は初回から終了回の実験まで常に低く、活性化剤の添加は脱塩素化に非常に高い効果を示していた。1,2-DCA の脱塩素化活性は、温度が 10℃を下回ると極端に低下する傾向があるが、低温期にあたる第 9、10 回時にも

表 2 カラム浄化実験測定結果

実験単位	第1回			第2回			第3回			第4回		
滞留時間	21日			23日			23日			21日		
採水年月日	H27.7.29	H27.8.19		H27.8.4	H27.8.27		H27.8.19	H27.9.10		H27.8.27	H27.9.16	
物質名\採水試料(注)	地下水 原水	無添加 通過水	活性化剤 処理水	地下水 原水	無添加 通過水	活性化剤 処理水	地下水 原水	無添加 通過水	活性化剤 処理水	地下水 原水	無添加 通過水	活性化剤 処理水
1,2-ジクロロエタン (mg/L)	9.52	25.8	0.24	70.2	40.0	0.25	62.0	83.2	1.22	5.46	41.6	0.26
1,1,2-トリクロロエタン (mg/L)	1.02	8.26	0.96	3.87	7.27	3.04	4.25	6.59	0.81	0.56	4.19	3.51
cis-1,2-ジクロロエチレン (mg/L)	0.27	0.70	0.24	2.19	0.96	0.67	3.22	2.99	1.01	0.24	2.15	2.30
トリクロロエチレン (mg/L)	0.13	0.89	0.23	0.70	0.95	1.10	1.73	0.74	0.17	0.061	0.74	0.37
クロロエチレン (mg/L)	0.030	0.062	0.38	0.18	0.11	1.03	0.26	0.32	0.46	0.016	0.23	0.67
1,1-ジクロロエタン (mg/L)	0.22	0.58	0.29	1.69	1.28	0.80	1.87	2.50	0.60	0.18	1.61	2.09

実験単位	第5回			第6回			第7回			第8回		
滞留時間	22日			27日			21日			21日		
採水年月日	H27.9.2	H27.9.24		H27.9.24	H27.10.21		H27.10.21	H27.11.11		H27.11.11	H27.12.2	
物質名\採水試料(注)	地下水 原水	無添加 通過水	活性化剤 処理水	地下水 原水	無添加 通過水	活性化剤 処理水	地下水 原水	無添加 通過水	活性化剤 処理水	地下水 原水	無添加 通過水	活性化剤 処理水
1,2-ジクロロエタン (mg/L)	153.7	20.3	0.11	199.1	34.4	0.11	182.2	125.2	0.28	143.1	39.7	0.14
1,1,2-トリクロロエタン (mg/L)	12.5	2.45	1.92	17.2	3.60	2.56	14.5	5.83	0.88	10.2	3.17	0.50
cis-1,2-ジクロロエチレン (mg/L)	6.75	0.96	1.18	5.14	0.84	1.05	3.50	1.03	0.080	3.68	0.61	0.020
トリクロロエチレン (mg/L)	4.35	0.42	0.19	12.6	0.26	0.54	10.4	0.42	0.15	10.9	0.47	0.042
クロロエチレン (mg/L)	0.54	0.10	0.38	0.87	0.20	1.87	0.52	0.51	0.85	0.71	0.15	1.02
1,1-ジクロロエタン (mg/L)	4.98	0.75	1.14	7.55	1.60	2.49	5.91	3.51	0.94	5.57	1.20	1.59

実験単位	第9回			第10回			第11回			第12回		
滞留時間	22日			20日			21日			21日		
採水年月日	H27.12.2	H27.12.24		H27.12.24	H28.1.13		H28.1.13	H28.2.3		H28.2.3	H28.2.24	
物質名\採水試料(注)	地下水 原水	無添加 通過水	活性化剤 処理水	地下水 原水	無添加 通過水	活性化剤 処理水	地下水 原水	無添加 通過水	活性化剤 処理水	地下水 原水	無添加 通過水	活性化剤 処理水
1,2-ジクロロエタン (mg/L)	64.5	37.5	<0.001	5.09	13.0	0.040	1.45	3.99	0.066	50.9	7.51	0.066
1,1,2-トリクロロエタン (mg/L)	10.2	2.94	1.86	10.0	1.80	0.25	4.38	2.35	0.45	11.2	3.25	0.067
cis-1,2-ジクロロエチレン (mg/L)	4.70	0.67	0.17	4.14	0.34	0.033	2.06	0.78	0.012	4.78	1.00	0.005
トリクロロエチレン (mg/L)	9.56	0.56	0.24	9.89	0.19	0.065	3.53	0.42	0.028	11.8	0.52	0.015
クロロエチレン (mg/L)	0.88	0.35	1.43	1.11	0.19	0.12	0.65	1.11	0.17	0.95	0.92	0.056
1,1-ジクロロエタン (mg/L)	5.58	2.17	2.60	4.19	1.01	2.63	1.36	2.46	3.61	4.51	2.37	2.51

実験単位	第13回			第14回			第15回			第16回		
滞留時間	21日			21日			21日			21日		
採水年月日	H28.2.24	H28.3.16		H28.3.16	H28.4.6		H28.4.6	H28.4.27		H28.4.27	H28.5.18	
物質名\採水試料(注)	地下水 原水	無添加 通過水	活性化剤 処理水	地下水 原水	無添加 通過水	活性化剤 処理水	地下水 原水	無添加 通過水	活性化剤 処理水	地下水 原水	無添加 通過水	活性化剤 処理水
1,2-ジクロロエタン (mg/L)	9.41	6.66	0.16	2.90	4.37	0.051	2.07	1.44	0.031	64.3	7.43	0.027
1,1,2-トリクロロエタン (mg/L)	5.36	2.64	0.057	4.64	1.60	0.025	2.07	0.58	0.019	10.0	1.08	0.022
cis-1,2-ジクロロエチレン (mg/L)	1.62	0.61	0.006	0.98	0.50	0.009	0.21	0.67	0.008	9.29	0.56	0.008
トリクロロエチレン (mg/L)	1.56	0.27	0.017	1.08	0.23	0.022	1.43	0.30	0.027	11.0	0.18	<0.001
クロロエチレン (mg/L)	0.37	0.44	0.11	0.16	0.68	0.034	0.10	0.87	0.012	1.61	0.47	0.010
1,1-ジクロロエタン (mg/L)	2.05	1.51	1.28	1.62	1.38	1.42	0.79	1.17	1.44	4.59	1.14	1.26

実験単位	第17回		
滞留時間	21日		
採水年月日	H28.5.18	H28.6.8	
物質名\採水試料(注)	地下水 原水	無添加 通過水	活性化剤 処理水
1,2-ジクロロエタン (mg/L)	8.42	0.83	0.15
1,1,2-トリクロロエタン (mg/L)	2.38	0.21	0.034
cis-1,2-ジクロロエチレン (mg/L)	0.66	0.39	0.008
トリクロロエチレン (mg/L)	0.12	0.11	0.012
クロロエチレン (mg/L)	0.15	0.24	0.011
1,1-ジクロロエタン (mg/L)	1.10	0.53	0.48

(注)
 ・地下水原水
 (ブランクカラム入口側)
 ・無添加通過水
 (ブランクカラム出口側)
 ・活性化剤処理水
 (添加カラム出口側)

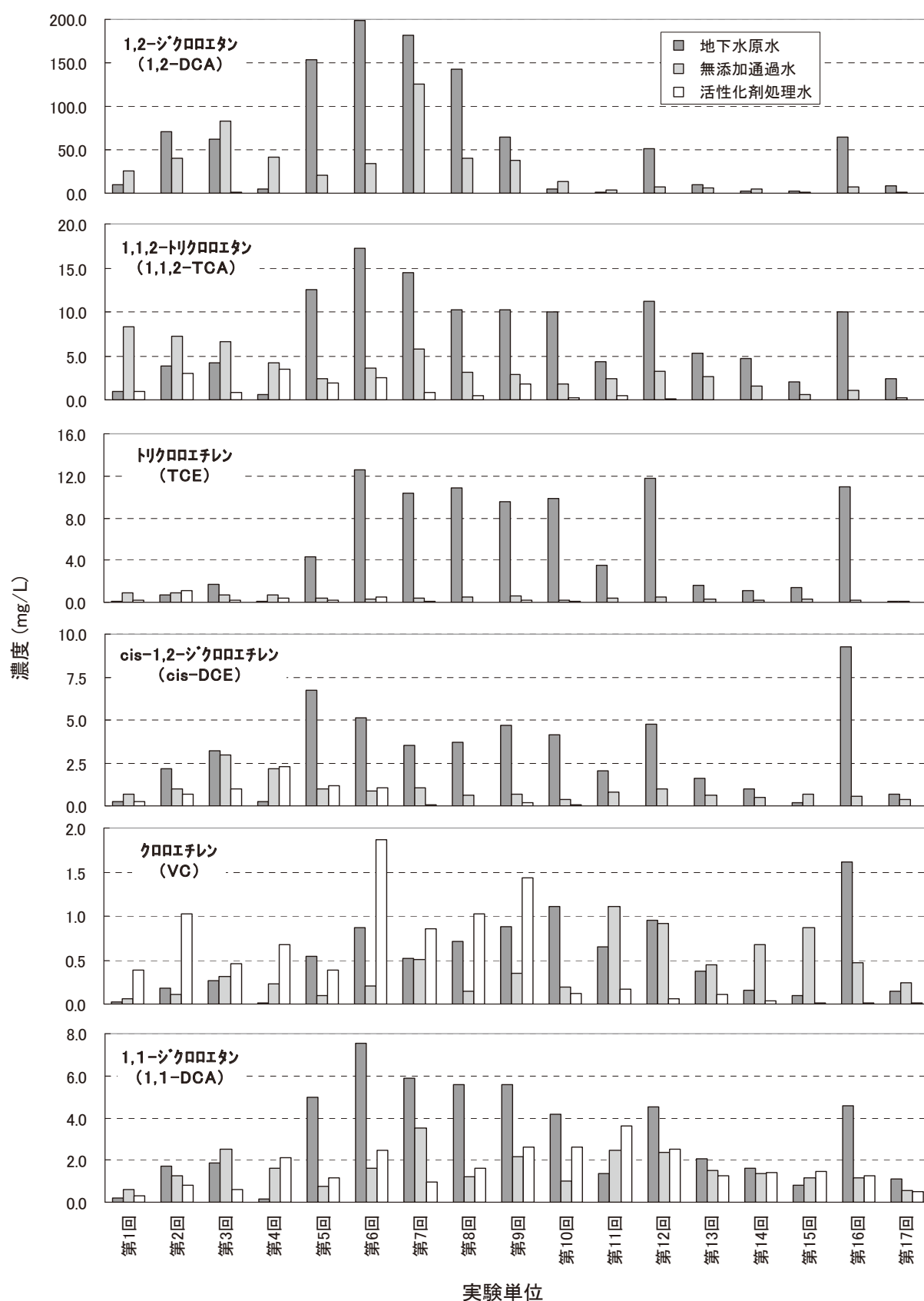


図6 活性化剤による脱塩素化の促進

活性が低下するようなことはなかった。これについては、今のところ理由がはっきりしていない。

実験期間後半になると、1,1,2-TCA, TCE, cis-DCE, VC は処理水で見える限りは確実に分解されており、原水の VOC 濃度が再上昇した第 12, 16 回時でもほとんど分解されていたため、活性化剤添加カラム内には、VC を脱塩素化する *Dehalococcoides* 属細菌などクロロエチレン類の脱塩素化菌が集積し、安定に維持されていることがうかがわれた。

また、第 5 回の実験以降は無添加通過水でも VOC 濃度の低減が見られるが、地下水原水は少なからず有機物（TOC 50 mg/L 以下）を含んでおり、添加カラムには及ばないものの、ブランクカラムにも脱塩素化菌が定着している可能性が考えられた。実際、期間後半の通過水には、処理水で見られた VC の増加が認められている。これもカラム内部の微生物群集構造解析で、いずれ明らかになると思われる。

以上より、今回のカラム実験では、微生物活性化剤の脱塩素化促進効果が改めて示されたとともに、注入実験では成し得なかった、帯水層中の脱塩素化菌集積物の回収が可能となった。

謝 辞

本研究を行うにあたり、現地実験にご協力下さいました名古屋大学エコトピア科学研究所（現 未来材料・システム研究所）、DOWAエコシステム株式会社ならびに名古屋市環境局の皆様に謝意を表します。

文 献

- 1) 朝日教智, 岡村祐里子: 汚染地下水の VOC 脱塩素化実験について, 名古屋市環境科学研究所報, 45, 35-42 (2015)
- 2) 吉田奈央子, 朝日教智, 片山新太: 1,2-ジクロロエタンをエチレンに無毒化するジオバクター属細菌, 特許第 5764880 号, 国立大学法人名古屋大学・名古屋市 (2015)
- 3) 朝日教智: 荒子川底質における揮発性有機化合物の脱塩素化, 名古屋市環境科学研究所報, 38, 43-46 (2008)