

汚染地下水の VOC 脱塩素化実験について

朝日 教智, 岡村 祐里子

Experimental Study of Anaerobic Dechlorination of Volatile Organic Compounds in Contaminated Groundwater

Kiyotoshi Asahi, Yuriko Okamura

揮発性有機化合物 (VOC) による地下水汚染が判明している市内汚染サイトでは、地下水浄化に生物的处理を適用するための検証作業が進められている。平成 25~27 年には、観測井から帯水層に微生物活性化剤を注入し、地下水中の VOC の脱塩素化を試みる実験が 2 回にわたって行われた。その結果、定量的な評価には至らなかったものの、汚染物質であるクロロエタン類やクロロエチレン類に嫌氣的脱塩素化が認められ、生物的处理が現場の帯水層でも機能することが示された。

はじめに

荒子川中流部の北中島橋付近では、隣接する土壌・地下水汚染サイトの地下水が河川に浸出し、VOC の一種 1,2-ジクロロエタンの水質環境基準不適合が続いている。

原因となる地下水は、河床下の沖積砂質土層を帯水層とする地下水で、上部の底質を通り抜けて浸出しているとみられ、河川内に設けられた 3 本の観測井にて地下水調査が行われた。その結果、地下水は 1,2-ジクロロエタンをはじめとするクロロエタン類や、トリクロロエチレン等のクロロエチレン類など、高濃度で多種類の VOC に汚染されていることが判明した。

そこで当サイトでは、汚染された地下水を生物的处理で浄化するための検討がなされており、土着の嫌気微生物を用いて、地下水中の VOC を脱塩素化し無害にする室内ならびに現地実験が行われている。

平成 21~23 年に行われた、汚染地下水を底質充填槽に通水し浄化する現地実験では、地下水中のクロロエタン類やクロロエチレン類の大半が完全に脱塩素化され、底質自体に高い浄化能力のあることが実証された。

また、観測井掘削時のボーリング試料の微生物群集解析により、底質や砂質土にクロロエチレン類の嫌氣的脱塩素化を担う微生物の存在が確認され、底質から新種の 1,2-ジクロロエタン脱塩素化細菌も見出された。

平成 25 年からは生物的处理の適用範囲を広げ、帯水層における VOC の脱塩素化を試みる現地実験が行われた。

実験は、底質を貫通し砂質土層まで達している観測

井を使い、有機物からなる微生物活性化剤を帯水層内に注入して、地下水中の VOC の嫌氣的脱塩素化を促すもので、25 年冬と 26 年夏の 2 回にわたって実施された。注入後の地下水については、定期的な観測が現在も続けられているが、今回は VOC の変化を観察した結果に関して報告する。

なお、本調査研究は名古屋大学エコトピア科学研究所と共同で行っており、一連の現地実証実験は 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で実施された。

実験・調査方法

1. 実験期間

平成 25 年 12 月~平成 26 年 5 月 (第 1 回)

平成 26 年 7 月~平成 27 年 3 月 (第 2 回)

2. 地点

荒子川北中島橋近傍の河川内観測井 (図 1)

・ No.3 観測井 (地点 3)

透水係数 $k = 1.5 \times 10^{-3}$ cm/sec

・ No.4 観測井 (地点 4) : 第 2 回のみ実施

透水係数 $k = 1.2 \times 10^{-3}$ cm/sec

地下水の流速は概ね 5.5~8.5 mm/day で、流向は右岸側から河川側方向と推定されている。

各観測井には河床下 3m の帯水層付近に取水用ストレーナが設けられており、これを活性化剤注入に利用した。注入実験は No.3 観測井で行い、No.4 観測井はトレーサー試験のブランクとした。

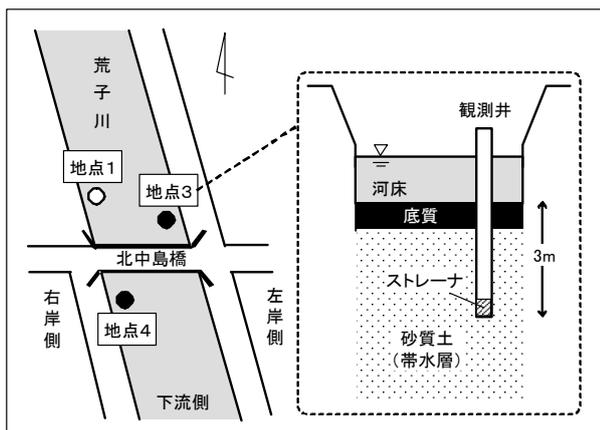


図 1 地点および観測井の概略



図 2 薬剤注入作業

3. 方法

1) 活性化剤の注入

注入作業は、タンク内で規定濃度に調製した薬剤水溶液を、観測井管頭部からポンプで圧入して行われた(図2). No.4 観測井へ注入する薬剤はトレーサーのみである。

注入量：1.5m³

注入速度：1.0～3.0 L/min

使用薬剤：

- ・嫌気微生物活性化剤
(DOWA エコシステム製 バイオエンゼル)
- ・pH 調整剤 (重曹・ソーダ灰)
- ・トレーサー (臭化ナトリウム)

2) 地下水調査

注入前, 注入直後, 注入後 1, 2, 4, 8, 12, 16, 20 週 (第 2 回はさらに 28 週) 経過時に, 実験に用いた観測井から地下水を採水し測定を行った。

水温, pH, 酸化還元電位(ORP)などは, 多項目水質計で現場にて測定を行った。また, 臭化物イオンの測定はイオンクロマトグラフ装置 (DIONEX 製 DX-100) を用い, 定量下限は 0.5mg/L とした。

地下水中の VOC はヘッドスペースーガスクロマトグラフ質量分析計 (島津製 TurboMatrixHS-40/GCMS-QP2010plus) を用いて測定し, 各 VOC の定量下限は 0.001mg/L とした。

結果及び考察

1. 地下水の汚染状況

荒子川河床下の地下水からは, 主汚染物質である 1,2-ジクロロエタン (以下 1,2-DCA と略す), 1,1,2-トリクロロエタン (同 1,1,2-TCA), 1,1-ジクロロエタン (同 1,1-DCA) などのクロロエタン類や, テトラクロロエチレン (同 PCE), トリクロロエチレン (同 TCE), 1,1-ジクロロエチレン (同 1,1-DCE), cis-1,2-ジクロロエチレン (同 cis-DCE), trans-1,2-ジクロロエチレン (同 trans-DCE), 塩化ビニルモノマー (同 VC) などのクロロエチレン類, クロロホルム, ベンゼンといった多種類の VOC が検出されている (図 3)。

全般的には, 地下水中の VOC 濃度は夏期に低く冬期に高い傾向が見受けられる。

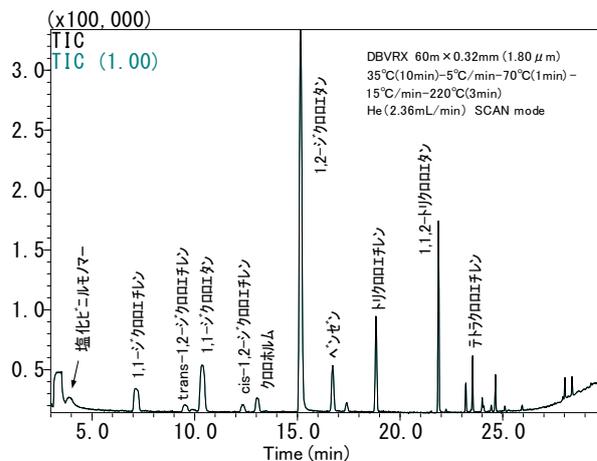


図 3 地下水測定時のクロマトグラム (No.3 観測井)

表 1 各観測井の地下水測定結果

物質名	地下水中の濃度 (mg/L)		
	No.3観測井	No.1観測井	No.4観測井
1,2-ジクロロエタン	410 (980)	5.9 (22)	18 (84)
1,1,2-トリクロロエタン	44 (98)	0.64 (1.5)	1.6 (5.7)
1,1-ジクロロエチレン	6.2 (16)	0.042 (0.16)	0.39 (1.6)
cis-1,2-ジクロロエチレン	3.1 (7.4)	1.3 (2.9)	0.16 (0.63)
trans-1,2-ジクロロエチレン	2.1 (5.6)	0.054 (0.20)	0.11 (0.49)
ベンゼン	3.3 (12)	0.039 (0.092)	0.037 (0.14)
トリクロロエチレン	8.6 (26)	0.67 (1.7)	0.34 (1.4)
テトラクロロエチレン	1.8 (1.6)	0.094 (0.19)	0.26 (0.84)
塩化ビニルモノマー	1.1 (3.3)	0.32 (2.4)	0.073 (0.34)
1,1-ジクロロエタン	20 (52)	0.50 (2.1)	1.1 (4.9)
クロロホルム	6.0 (16)	0.17 (0.41)	0.23 (1.0)

平成23年8月～平成25年12月の測定平均値 (n=7), ()は最大値

表 1 は、実験開始の 3 年前から実施している河川内観測井の地下水測定結果である。特に注目されるのが No.3 観測井の地下水で、No.1 や No.4 観測井の地下水に比べ VOC 濃度が 1 桁以上高く、1000mg/L 近い 1,2-DCA が検出されることもあった。このため、現場の帯水層内では高濃度に汚染された地下水が、河川左岸寄りに偏在していると考えられた。

また、地下水中に確認された VOC のうち、1,2-DCA、1,1,2-TCA、1,1-DCA の濃度は他の VOC に比べて常時高く、クロロエタン類による汚染が著しいことがうかがわれた。No.3 観測井の地下水は、TCE などのクロロエチレン類の濃度も高く、注入実験には、高濃度で多種類の VOC の脱塩素化が検証できる当観測井が選ばれた。

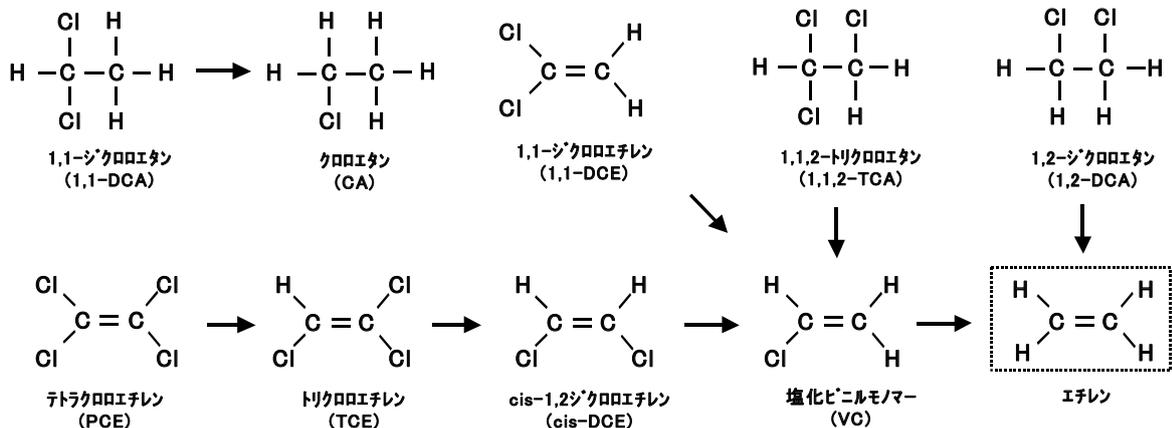


図 4 底質中における VOC の嫌氣的脱塩素化

2. VOC の嫌氣的脱塩素化

地下水中の VOC はクロロエタン類、クロロエチレン類、ベンゼン他に大別されるが、当サイトの底質を用いた室内実験から、これら VOC の嫌氣的な分解反応経路が推定された¹⁾。それによると、ベンゼンは嫌気条件下ではほとんど分解されず、クロロエチレン類は還元的脱塩素化反応によって、PCE、TCE、cis-DCE、VC の順に脱塩素化され、最後は無害なエチレンになる。1,1-DCE も VC に脱塩素化される。クロロエタン類では、1,2-DCA と 1,1,2-TCA はジクロロ脱離反応で脱塩素化されてエチレンあるいは VC となる。また、1,1-DCA はクロロエタン (CA) に脱塩素化される (図 4)。trans-DCE およ

びクロロホルムは脱塩素化が可能とみられるが、再現性が悪く反応経路に含めていない。全体として、クロロエタン類やクロロエチレン類の多くは、推定された経路どおりに脱塩素化が進めば、最終的にはエチレンとなって無害になると考えられた。

これを受けて、汚染地下水を底質に通水し浄化する現地実験が行われた結果、地下水中の VOC の大半は脱塩素化され、底質を用いた浄化が可能なが実証された。ただし、1,2-DCA の脱塩素化は温度の影響を強く受け、10℃近くになると極端に活性が低下することも判明した。

クロロエチレン類の脱塩素化では、しばしば

cis-DCE の蓄積が見受けられるが、それ以降の脱塩素化については、VC を経てエチレンまで脱塩素化できる *Dehalococcoides* 属細菌の有無が深く関わっているとされる²⁾。幸いにも、当サイトの底質や帯水層の砂質土には *Dehalococcoides* 属細菌の存在が確認されているほか、底質からは 1,2-DCA を直接エチレンに脱塩素化する新規微生物として、*Geobacter* 属細菌も分離・同定されている³⁾。

一部とはいえサイト内に、このような土着の脱塩素化細菌が見出されたことは、VOC の完全脱塩素化の可能性を示すものとして注目される。

3. 注入実験による VOC の脱塩素化

注入実験にあたっては、事前に活性化剤の効果を確認する室内実験（トリータピリティー試験）が行われた。実験では、曝気処理した現場の地下水に VOC 標準試薬（1,2-DCA，1,1,2-TCA，cis-DCE）、微生物活性化剤、pH 調整剤が加えられ、18℃の嫌気状態における経過観察が行われた。その結果、4ヶ月間ですべての VOC に濃度低減が認められ、活性化剤が生物的処理に有効なことが確かめられた。

本来、注入井と観測井を別にして実験を行うことが望ましいが、No.3 の場合、地下水の流下方向に適当な観測井がなく、河川内井戸の増設にも制限があるため、注入井と観測井が兼用された。薬剤注入作業には全量注入まで2日を要したが、注入後は井戸周辺の地下水が薬剤溶液によって一旦置換えられ、その後、周辺外から新たな地下水が再び流入し元の状態に回復するとみられる。地下水調査はこの間に週単位で行われた。

表2に、第1回および第2回注入実験の地下水測定結果を示した。経過日数は注入前を0日とし、注入直後は注入が完了した2日後を意味する。また、調査する VOC のうち、trans-DCE およびクロロホルムは脱塩素化が不明確なので除外した。ベンゼンは脱塩素化反応には関係なく、ほとんど嫌気分解も受けないことから、流入する地下水の VOC 濃度をそのまま反映する指標として含めた。

地下水温は、井戸内に温度センサーを投入する直接測定により、年間を通して15～20℃付近にあることが判明している。今回は井戸から採水した地下水を多項目水質計で測定したので、少なからず外気温の影響を受けた。特に、注入直後は薬剤タンクの液温の影響で水温が高いが、時間が経つにつれ本来の地下水温に落ち着くと思われた。

図5と図6は、表2のNo.3観測井の測定結果をグラフに表したもので、(b)はVOC9物質の濃度変化を、(c)～(e)は9物質をさらにクロロエタン類、クロロエチレン類、ベンゼンに分けて表している。

帯水層内では、活性化剤に含まれる有機物は初め好気微生物により分解を受けるが、やがて酸素が使い尽くされ嫌気的環境が醸成されると、今度は嫌気微生物の働きが活発となって VOC の脱塩素化が進むと考えられている。この経過は pH や ORP の低下からうかがい知ることができる（図5, 6 (a)）。pH は初めのうち、有機物の分解で生成した酸により低下するが、概ね1週間後以降は pH 調整剤の緩衝作用で6～7付近に保たれていた。なお、第2回注入直後の pH の上昇は、薬剤溶液（pH 9.5）の影響を受けたものである。ORP は2～4週間で-100～-200mV まで低下した後は安定に推移しており、嫌気状態が長期間維持されていた。

図中 (b)～(e) の縦軸は、注入前濃度に対する注入後濃度の比率を表している。実験中は絶えず流入地下水の影響を受けており、便宜上、注入前濃度を VOC は0日目の値に、臭化物イオン（トレーサー）は注入直後である2日目の値とした。仮に VOC と臭化物イオンが帯水層内で同じような挙動をとるとすれば、注入直後の濃度比は VOC ではほぼ0、臭化物イオンで1となるが、地下水の流入にともなって比率が逆転し、回復時には VOC 濃度比が1となる逆比例の関係が予想される。この際、流入地下水中の VOC が分解を受けて濃度低減が起きると、その分だけ回復に時間を要すると考えられた。

単純に臭化物イオンの変化だけ見れば、注入井周辺外からの地下水流入は4～8週間後から始まり、20週間後にはかなり元の水質に近づくことが推察されるが、VOC はそれぞれで異なる変化を示していた。

VOC 9物質中、最も大きな変化が認められたのは VC である（図5, 6 (b)）。地下水質は常に均一ではないため、回復時の濃度が注入前濃度を上回る VOC も見られたが（濃度比2程度以内）、VC の濃度比は8～10に急増していた。これは、流入水による濃度変化だけでは説明できないことから、VOC の分解生成物による増加と判断された。しかも、図4に示した脱塩素化反応を経るとすれば、VC は最終段階の分解生成物にあたり、クロロエチレン類の PCE, TCE, cis-DCE, 1,1-DCE およびクロロエタン類の 1,1,2-TCA の脱塩素化物に該当する。そして、これらの VOC で分解が起きていることは、第2回実験

表2 注入実験（第1回・第2回）地下水測定結果

【No. 3観測井】（第1回注入実験）

単位:mg/L

採水年月日	H25.12.4	H25.12.6	H25.12.13	H25.12.20	H26.1.6	H26.1.30	H26.2.28	H26.4.2	H26.5.8
物質名 \ 注入後経過日数	0	2	7	14	31	55	84	117	153
	注入前	注入直後	1週間後	2週間後	4週間後	8週間後	12週間後	16週間後	20週間後
1,2-ジクロロエタン	530	0.071	1.7	2.4	2.2	63	160	220	410
1,1,2-トリクロロエタン	50	0.004	0.13	0.18	0.17	0.003	4.9	41	48
1,1-ジクロロエチレン	9.8	0.004	0.13	0.21	0.18	1.4	7.7	8.0	12
cis-1,2-ジクロロエチレン	4.1	0.001	0.046	0.059	0.055	0.64	3.6	4.3	5.5
ベンゼン	4.0	0.002	0.002	0.061	0.078	0.071	5.1	7.4	8.1
トリクロロエチレン	7.3	0.003	0.11	0.14	0.15	1.1	6.6	11	11
テトラクロロエチレン	3.3	0.001	0.08	0.14	0.17	0.002	0.37	5.2	5.7
塩化ビニルモノマー	1.6	0.003	0.04	0.071	0.066	4.3	16	7.7	6.7
1,1-ジクロロエタン	27	0.005	0.13	0.15	0.18	4.4	20	24	32
臭化物イオン	2.0	6400	5800	6000	6400	6000	2500	480	58
水温 (°C)	18.3	—	16.2	16.3	16.5	13.6	15.3	18.7	19.2
pH	7.71	—	6.43	6.43	6.53	6.87	6.86	6.92	7.03
酸化還元電位 (mV)	88	—	-99	-50	-117	-133	-133	-102	-88

【No. 3観測井】（第2回注入実験）

単位:mg/L

採水年月日	H26.7.2	H26.7.4	H26.7.14	H26.7.18	H26.8.1	H26.8.29	H26.9.26	H26.10.24	H26.11.21	H27.1.16
物質名 \ 注入後経過日数	0	2	12	16	30	58	86	112	140	196
	注入前	注入直後	1週間後	2週間後	4週間後	8週間後	12週間後	16週間後	20週間後	28週間後
1,2-ジクロロエタン	230	0.15	0.83	1.6	8.0	0.7	2.9	21	15	170
1,1,2-トリクロロエタン	56	0.052	0.055	0.001	0.003	0.004	0.021	0.48	4.0	42
1,1-ジクロロエチレン	8.1	0.013	0.083	0.079	0.17	0.038	0.022	0.11	0.15	3.3
cis-1,2-ジクロロエチレン	4.0	0.004	0.050	0.054	0.15	0.037	0.031	0.19	0.21	2.6
ベンゼン	5.9	0.011	0.085	0.072	0.21	1.1	2.1	4.1	5.1	8.9
トリクロロエチレン	9.2	0.019	0.26	0.46	0.82	0.065	0.041	0.23	0.26	3.8
テトラクロロエチレン	7.7	0.027	0.028	<0.001	0.006	0.008	0.024	0.033	<0.001	0.70
塩化ビニルモノマー	4.7	0.023	0.16	0.24	0.76	8.9	9.3	30	39	34
1,1-ジクロロエタン	27	0.021	0.15	0.18	0.65	4.9	10	20	25	44
臭化物イオン	13	1900	1900	1800	1700	1400	1000	710	520	130
水温 (°C)	24.2	29.1	23.4	23.8	24.6	23.8	22.5	—	17.5	14.3
pH	6.65	9.44	6.34	6.50	6.33	6.46	6.40	—	6.14	7.52
酸化還元電位 (mV)	-56	-89	-86	-103	-118	-98	-98	—	-166	41

【No. 4観測井】（第2回注入実験）

単位:mg/L

採水年月日	H26.7.2	H26.7.4	H26.7.14	H26.7.18	H26.8.1	H26.8.29	H26.9.26	H26.10.24	H26.11.21	H27.1.16
物質名 \ 注入後経過日数	0	2	12	16	30	58	86	112	140	196
	注入前	注入直後	1週間後	2週間後	4週間後	8週間後	12週間後	16週間後	20週間後	28週間後
臭化物イオン	<0.5	1900	1100	510	110	34	32	6.8	3.7	<0.5
水温 (°C)	23.4	27.7	26.6	24.2	29.2	24.8	22.2	—	18.1	21.3
pH	7.98	8.26	7.87	8.06	8.07	7.74	7.74	—	7.24	7.52
酸化還元電位 (mV)	-10	139	-12	-49	58	-14	-62	—	36	41

※経過日数は注入前を0日とした。—は欠測扱いとする。
なお、実際の採水日と週間隔が一致しない場合がある。

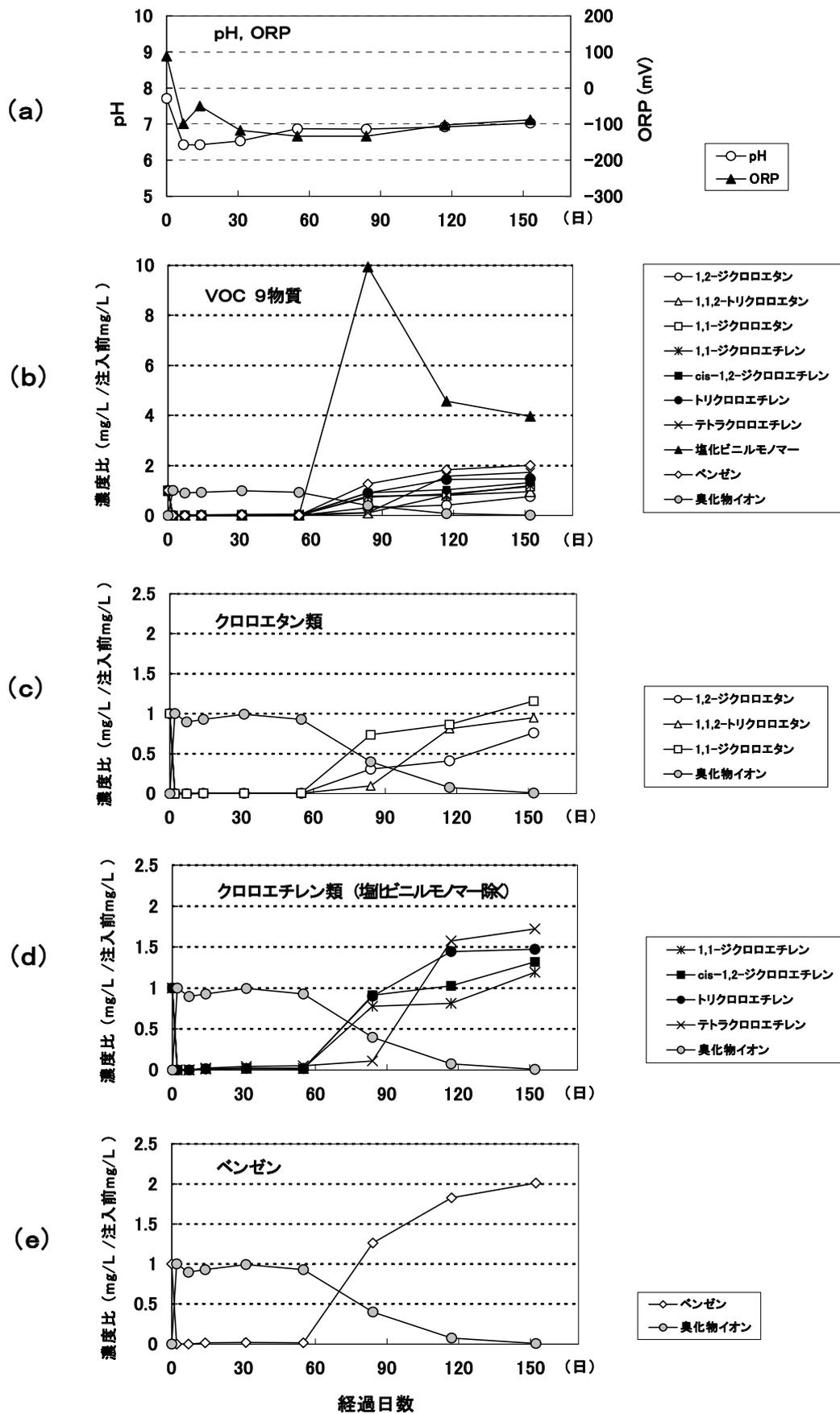


図 5 No.3 観測井地下水中の VOC の濃度変化 (第 1 回注入実験)

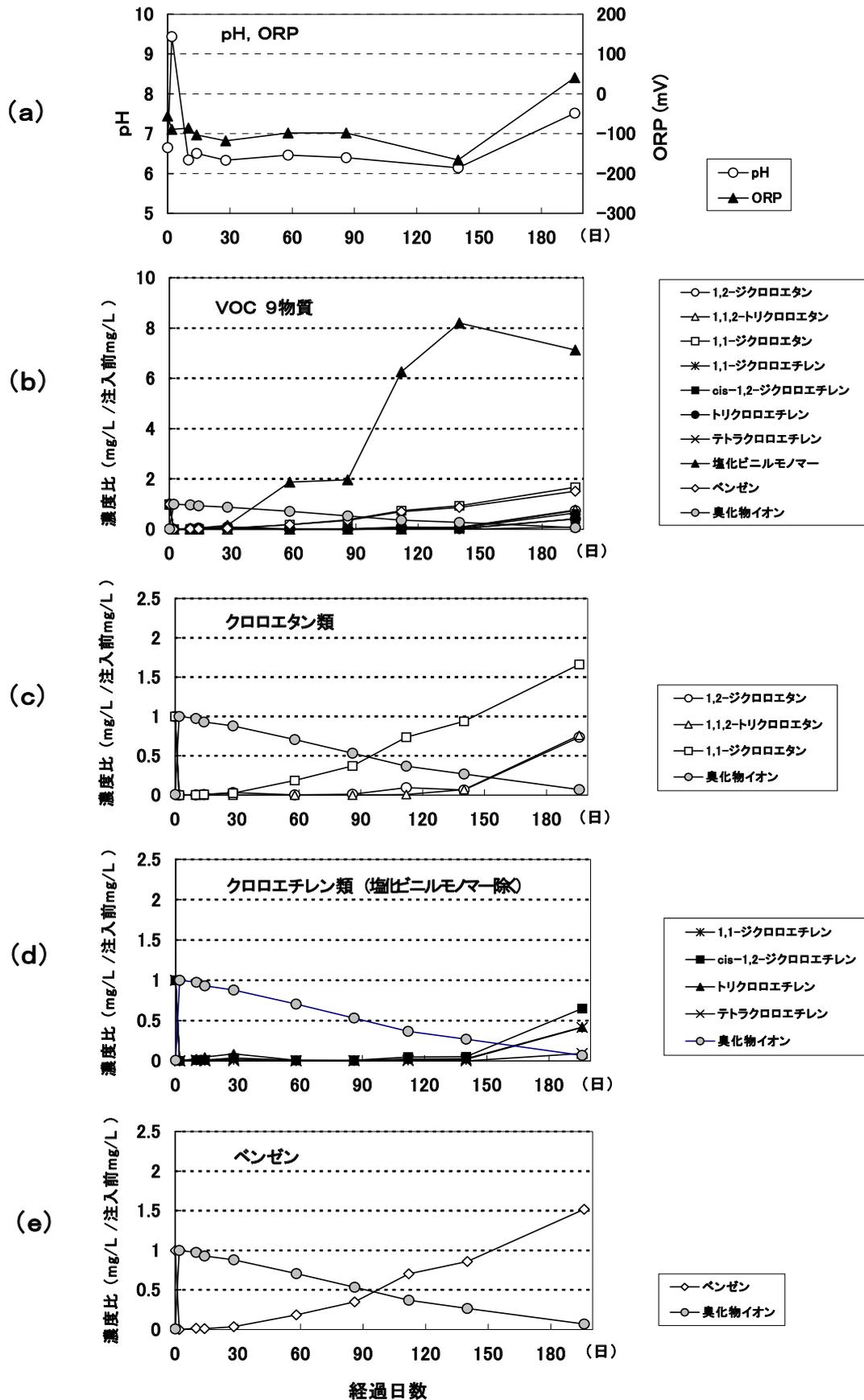


図6 No.3 観測井地下水中の VOC の濃度変化 (第2回注入実験)

で VOC 濃度比が 20 週間近くまで 0 に近い結果から見て明らかである (図 6 (c), (d)).

また、VC が急増した理由としてはこのほか、VC 自体の脱塩素化が進んでいない可能性も考えられた。

1,2-DCA は脱塩素化で直接エチレンになるため、分解生成物にあたる VOC の確認はできないが、1,2-DCA の低減で見る限り、高濃度であるにもかかわらず 1,1,2-TCA 等と同様、20 週間後まで脱塩素化が継続していた (図 6 (c)).

ベンゼンはほとんど分解を受けないため、流入水の増加に応じて、臭化物イオンと対称的な濃度比を示した (図 5, 6 (e)). このような経過をたどっている VOC には他に 1,1-DCA がある (図 5, 6 (c)). 1,1-DCA は室内実験においても、同じクロロエタン類である 1,2-DCA や 1,1,2-TCA に比べて分解性が悪く、環境基準項目には該当しないが、当サイトでは汚染濃度が高いので検討が望まれる。

VOC の変化は、第 2 回注入実験の方がより明確に現れている。初回の実験は、まず一定数の脱塩素化微生物の増殖が前提となるが、第 2 回実験では、初回に増殖した微生物が土層中に保持され、脱塩素化に必要な微生物環境がすでに形成されているためと考えられる。トレーサーを用いた流速試験では、透水係数を再確認した際に、No.4 観測井は $k = 1.7 \times 10^{-3}$ cm/sec でほとんど変わらなかったが、No.3 観測井は $k = 5.7 \times 10^{-4}$ cm/sec と透水性が悪くなっていた。これも、微生物の増殖でできたバイオマスがストレーナの目詰まりを招いたものと推測されている。

今回の実験では VC の蓄積が検討課題として残ったものの、一方で多種類の VOC に嫌氣的脱塩素化が認められ、活性化剤を用いる生物的処理が現場の帯水層でも機能することが示された。

謝 辞

本研究を行うにあたり、室内実験および現地実証実験の結果をご提供いただきました、名古屋大学エコトピア科学研究所 (現 未来科学・システム研究所) ならびに DOWA エコシステム株式会社の皆様に感謝いたします。また、実証実験にご協力下さいました名古屋市環境局の関係各位に謝意を表します。

文 献

- 1) 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)
- 2) Hendrickson, E. R., Payne, J. A., Young, R. M., Starr, M. G., Michael, P. P., Fahnestock, S., Ellis, D. E. and Ebersole, R. C. : Molecular Analysis of Dehalococoides 16S ribosomal DNA from chloroethene-contaminated sites throughout North America and Europe, Appl. Environ. Microbiol., **68**, 485-495 (2002)
- 3) 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 (2017)