

バイオレメディエーション
実際の土壌汚染浄化現場からの報告と最新の技術トレンド
Technical Report from the Actual Site Remediation by Bioremediation and
a State-of-the-Art Bioremediation Research

西村 実
MINORU NISHIMURA

アイ・エス・ソリューション 〒100-0041 東京都千代田区神田須田町 2-5-2
TEL: 03-5297-7288 FAX: 03-5297-0242
E-mail: m_nishimura@is-solution.com
In Situ Solutions, Co. Ltd., 2-5-2 Kandasudacho, Chiyoda-ku, Tokyo, 100-0041, Japan

キーワード: バイオスティミュレーション, バイオオーグメンテーション, フェントン反応
Key words: biostimulation, bioaugmentation, fenton's reaction

(原稿受付 2013年6月22日/原稿受理 2013年6月22日)

1. はじめに

本話題提供では、土壌浄化工事の設計と施工を行っている事業者の立場としての現場経験から、他の物理化学的な浄化技術（特に筆者らが多用している化学酸化工法）と比較しながらバイオレメディエーションの特徴と課題を提起する。併せて近年注目を集めつつあるバイオオーグメンテーションに関する展望を述べる。本報告は筆者の現場経験と最近の研究動向から考察した個人的な見解であることを断っておく。

2. 土壌浄化工事に適用した技術と バイオレメディエーションの特徴

筆者らは、土壌汚染の調査および浄化工事の設計、施工、コンサルティングを専門とする企業で、主として汚染土壌を場外に搬出する必要がなく、環境負荷の低い原位置浄化やオンサイト浄化を実施している。2003年に米国企業から原位置浄化の基盤技術として、水圧破砕 (hydro fracturing) を応用して透水性の悪い地盤に浄化用薬剤を効率よく注入する技術 (図1) を導入し、フェントン反応による化学酸化工法を中心に原位置・オンサイト浄化に注力して土壌浄化工事を実施してきた。2012年末までのテトラクロロエチレンやトリクロロエチレンなどの揮発性有機塩素化合物やベンゼン、油分による土壌汚染現場の浄化工事の完工実績は370件を超えており、近年は年間50件程度の完工実績をあげている。2011年度に実施した浄化工事に適用した技術の内訳を表1に示す。筆者らは有機系の浄化対象物質の原位置・オンサイト浄化を得意としているため、重金属類による

土壌汚染の浄化依頼は少ないことを断っておく。フェントン反応による化学酸化工法の割合が依然として高いものの近年はバイオレメディエーションの割合が徐々に増えてきている。

原位置・オンサイト浄化工事のイメージが湧きやすいように施工風景を写真1~4に示す。写真1は、神奈川県内の製油所跡地を原位置浄化したときのもので浄化対象物質はベンゼンである。対象地に設置した注入用井戸からフェントン反応剤 (酸化剤源である過酸化水素と触媒であるキレート鉄を混合したもの) を注入している。写真2は、静岡県内の工場跡地を原位置浄化したときのもので浄化対象物質はトリクロロエチレン及びその分解生成物 (シス-1,2-ジクロロエチレン, 1,1-ジクロロエチレン) である。地盤改良機の刃の先端からフェントン反応剤を吐出しながら地盤を攪拌して混合している。写真3は、茨城県内のガソリンスタンド跡地を原位置浄化したときのもので浄化対象物質はベンゼンである。対象地に設置した注入用井戸から窒素やリンなどを補給するための栄養塩と溶存酸素濃度の高い水 (過酸化水素の低濃度の希釈液) を供給して、ベンゼンを好氣的に分解する土中の微生物を活性化させている。写真4は、栃木県内のガソリンスタンド跡地をオンサイト浄化したときのもので浄化対象物質は不飽和帯 (地表から地下水面までの地層) の油分と帯水層 (地下水面より下で地下水を蓄えている地層) のベンゼンである。不飽和帯についてはランドファーミング (土壌に栄養塩を添加すると同時に攪拌して空気に触れさせ、好氣的な微生物分解を促進させる方法) を行い、帯水層については注入用井戸からフェントン反応剤を注入した。

バイオレメディエーションには、低コストで原位置浄

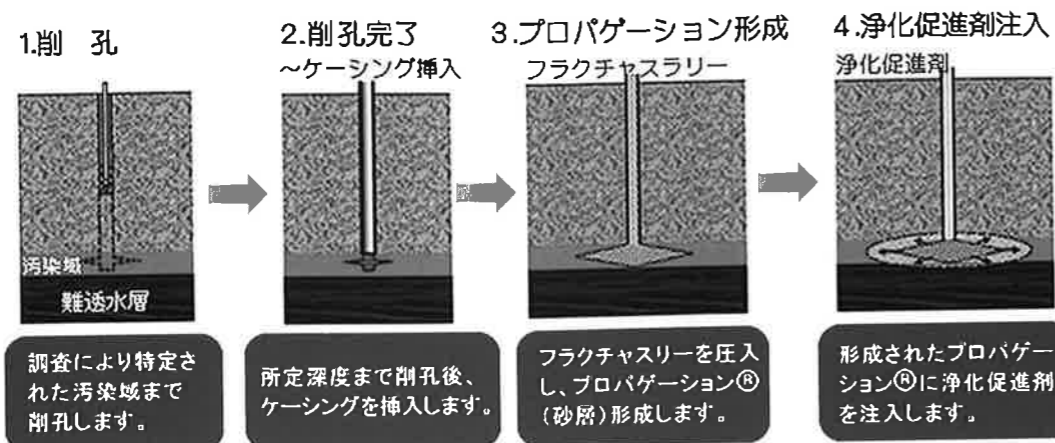


図1. 水圧破碎 (hydro fracturing) を応用した浄化用薬剤の注入技術 (プロパゲーション)
 ※フラクチャスラリー: 粒度の揃った砂を生分解性の増粘剤 (グアガムなど) で水に分散させたスラリー

表1. 浄化工事に適用した技術 (2011年度実績)

技術	適用割合	備考
化学酸化 (フェントン反応)	56%	
バイオレメディエーション	18%	8%は化学酸化と組み合わせ
土壌洗浄	5%	
揚水	8%	
掘削除去	13%	



写真1. 製油所跡地の原位置浄化 (神奈川県内)



写真2. 工場跡地の原位置浄化 (静岡県内)

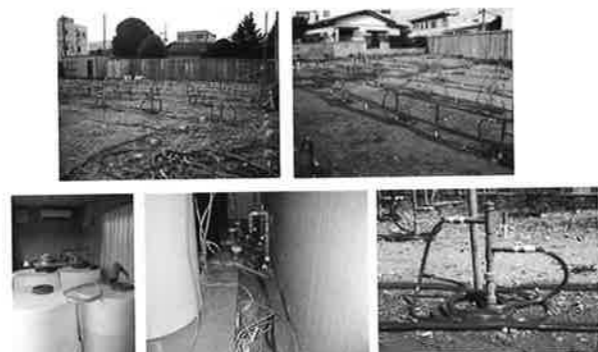


写真3. ガソリンスタンド跡地の原位置浄化 (愛知県内)



写真4. ガソリンスタンド跡地のオンサイト浄化 (栃木県内)

化やオンサイト浄化が行えるという特長があるが、筆者らがフェントン反応による化学酸化工法を原位置・オンサイト浄化の中心に据えた理由は、フェントン反応で生成するヒドロキシラジカルの強力な酸化力により短時間で対象物質を分解することができ、浄化期間を短縮できると考えたからである。なぜなら浄化期間の短縮を求め顧客が圧倒的に多く、価格が安くても浄化期間が長いと結局割高な掘削除去が採用されるからである。

しかしながら実際の浄化工事案件を経験するに

がって化学酸化工法の限界やデメリットについても認識するようになり、またそれを補うことのできるバイオレメディエーションの長所を再認識するようになった。その結果、化学酸化工法とバイオレメディエーションを適材適所で使い分けたり、組み合わせたりするようになってきた。また、バイオレメディエーションが圧倒的な強みを発揮できる場面についても明確になってきた。

原位置浄化の代表的な工法である揚水処理工法、土壌ガス吸引法、フェントン反応による化学酸化工法ならびにバイオレメディエーションの技術的特徴を表2に示す。揚水処理工法と土壌ガス吸引法は浄化対象物質を物理的に回収する工法であり、化学酸化工法とバイオレメディエーションの2工法は浄化対象物質を分解無害化する工法である。浄化対象物質を物理的に回収する工法は、汚染源をはじめとして浄化対象物質の濃度が高いところに適用する場合や汚染の拡散防止を目的とする場合は効果的であるが、回収が進んで浄化対象物質の濃度が低下すると回収効率も同時に低下するため、長期間かけてもなかなか浄化が完了 (指定基準に適合) しないといった難点がある。

浄化対象物質を分解する2工法を比較するとフェントン反応による化学酸化工法は汚染物質を分解する速度は大きいものの反応の持続時間が短い。一方バイオレメディエーションには汚染物質を分解する速度は小さいものの反応を長期間持続させることができる。このような特徴に起因して、フェントン反応による化学酸化工法を施工する際は、薬液を地盤に注入する場合は注入間隔を小さくし、かつ複数回注入する傾向がある。また地盤の透水性が悪い場合は、薬液と汚染土壌を機械的に完全に混合する必要がある。このような理由から工事期間が長くなり、それにつれて労務費や機械損料などの経費が嵩む傾向がある。また反応性の高い薬剤の取り扱いには注意を要し、高度な施工技術と安全管理が求められる。一方、バイオレメディエーションを施工する際は、注入間隔は比較的大きくでき、かつ1回の微生物分解促進剤の注入で工事が完了するケースが多いので工事期間を短くでき、労務費や機械損料も安くなる傾向がある。

次に浄化を開始してから浄化対象物質の濃度が指定基準に適合するまでの期間 (浄化期間) を比べると、フェントン反応による化学酸化工法は工事期間が終了するとほぼ同時に浄化が完了するのに対して、バイオレメディエーションの場合は反応速度が遅いため工事期間終了後

も分解は徐々に進むため浄化期間は長くなる。テトラクロロエチレンやトリクロロエチレンの場合、1年以上要することもあり、その間は定期的にモニタリングをして浄化の進行具合を監視することになる。

それぞれの工法に用いる材料費を比べると一般的にフェントン反応による化学酸化工法で使用する薬剤は安価で、バイオレメディエーションで使用する微生物分解促進剤は高価である。

このような特徴を踏まえて考えると、どちらの技術も適用できる浄化対象物質で汚染された現場の場合、浄化期間の短縮を優先すると化学酸化工法が適しており、稼働中の工場内で浄化工事を行う場合のように現場が専有される工事期間の短縮を優先する場合はバイオレメディエーションが適している。経験上、浄化対象面積が広い場合や浄化対象深度が深い場合は、経済性の面からバイオレメディエーションが優れている。反対に浄化対象範囲が狭い場合や高濃度で汚染されている場合は化学酸化工法が優れている。

土壌汚染対策法で指定されている第一種特定有害物質の化学酸化と微生物分解による分解性を表3に示す。また、油分 (総石油系炭化水素 (TPH)) の分解性を表4に示す。ヒドロキシラジカルが有機化合物を無差別に攻撃するフェントン反応による化学酸化は強力なイメージがあるが、分子構造にπ電子を持たないエタン系やメタン系の物質の分解性は低く、また高分子の石油系炭化水素の分解性も低い。一方、微生物分解では対象物質ごとに異なる微生物の酵素系が関与するので分解可能な対象物質の範囲が広く、汚染物質の種類によっては化学酸化よりも分解性が高いことも分かってきた。また、油汚染土壌で問題となる油臭・油膜の原因となる成分についても、経験上、微生物分解の方が効果的である。さらに化学酸化では分解できないシアンについても微生物分解が可能である。

3. バイオレメディエーションの効果と課題

筆者らが施工したバイオレメディエーションの実施例の一部を表5に示す。工事期間を優先してバイオレメディエーションを適用した例、浄化費用を優先してバイオレメディエーションを適用した例の他、化学酸化工法と組み合わせて適用した例など様々な理由でバイオレメディエーションを採用している。実際にバイオレメディエーション

表2. 代表的な原位置浄化工法の特徴

特徴	揚水処理	土壌ガス吸引	化学酸化	バイオ
対象物質	全て	揮発性物質	有機化合物	有機化合物
適用可能濃度	高濃度も対応可	高濃度も対応可	高濃度も対応可	高濃度は困難
分解速度	(回収技術)	(回収技術)	速い	遅いが持続する
施工期間	短い	短い	長め	短い
浄化期間	長期間	長期間	短期間	長期間
施工技術	普通	普通	高度	普通
材料費	高い (活性炭)	高い (活性炭)	安い (酸化剤)	安い~高い
労務/機械損料	普通	普通	高め	普通
維持管理費	高い	高い	不要	安い

注) 化学酸化はフェントン反応、バイオは微生物分解促進剤の原位置注入を想定している。

表3. 土壌汚染対策法で指定されている第一種特定有害物質の分解性

第一種特定有害物質	微生物分解	化学酸化 (フェントン反応)
四塩化炭素	○ (文献 1, 2, 3, 4)	△
1,2-ジクロロエタン	○ (文献 5)	△
1,1-ジクロロエチレン	○	○
シス-1,2-ジクロロエチレン	○	○
1,3-ジクロロプロペン	○ (文献 6)	△
ジクロロメタン	○ (文献 1, 7)	△
テトラクロロエチレン	○	○
1,1,1-トリクロロエタン	○ (文献 8)	△
1,1,2-トリクロロエタン	△ (文献 9)	△
トリクロロエチレン	○	○
ベンゼン	○	○

注) 微生物分解は実際の汚染土壌での実績と文献情報, 化学酸化は筆者らが実際の汚染土壌を用いた分解性試験の結果

表4. 油分の分解性

油分	微生物分解	化学酸化 (フェントン反応)
TPH のガソリン成分	○	○
TPH の軽油成分	○	△
TPH の残油成分	△	×

表5. バイオレメディエーションの実施例

浄化対象現場	浄化対象物質	技術の概要	適用した理由
操業中の機械工場	TCE, cis1,2-DCE	嫌氣的脱塩素化	施工期間を優先
工場跡地	TCE, cis1,2-DCE	嫌氣的脱塩素化	コストを優先
ガソリンスタンド跡地	油分	ランドファーミング	コストを優先
ガソリンスタンド跡地	ベンゼン	低濃度過酸化水素水と栄養塩の注入	難透水層に適用できる技術として
工場跡地	TCE, cis1,2-DCE	嫌氣的脱塩素化	拡散域への適用 汚染源は化学酸化

ーションを浄化工事に適用してみると, 当初懸念した程は浄化期間がかからないことも分かってきた。

筆者らのこれまでのバイオレメディエーション実施例では, すべてバイオスティミュレーションを適用してきた。なぜなら土壌や地下水中の浄化対象物質を分解するには, 汚染現場に存在する微生物を増やして活性化させるバイオスティミュレーションが必要十分であり, コストをかけて培養した高分解能の微生物または微生物群集を投入するバイオオーグメンテーションの必要性やメリットはないと考えていたからである。

バイオレメディエーションの効果を左右する技術的な要素は, 1) 浄化対象物質の微生物分解を促進させるための環境条件と 2) 微生物自体の分解能力の二つに大別できる。

1) 微生物分解を促進させるための環境条件には, ① 浄化対象物質の微生物分解プロセスに必須の電子供与体や電子受容体, 栄養塩の濃度, ② 物質移動に影響する帯水層の透水性や地下水の流速, 不飽和帯の透気性, ③ 微生物の活性や反応速度に影響する環境中の pH, などがある。

また 2) 微生物自体の分解能力とは, 浄化対象物質を分解する能力の高い特定の微生物の存在とその数である。

バイオスティミュレーションは微生物分解を促進させるための環境条件を工学的に整える操作や制御を行うことであり, バイオオーグメンテーションは微生物自体の分解能力を高めるために特定の高分解能微生物を浄化対象地盤に添加することである。バイオレメディエーションを利用した歴史が古く, 数多くの実施例のある米国の

情報や知見をもとに考察した結果, 浄化対象物質の微生物分解を促進させるための環境条件を整える方が微生物自体の分解能力を高めるより効率的であり, 費用対効果も高いと判断し, 筆者らは専らバイオスティミュレーションを採用してきた。

バイオスティミュレーションについては, 技術的には既に確立されており, 電子供与体や電子受容体として浄化対象地盤に投入する微生物分解促進剤も多数市販されている。バイオスティミュレーションを成功させるための技術的なポイントは, どの地点にどんな種類の微生物分解促進剤をどのような方法でいくらか添加するかという設計と施工後の適切なモニタリングであり, 施工自体は比較的容易である。一方, 効率的なモニタリング方法を開発する目的でバイオスティミュレーションの現場から浄化対象物質の高分解能微生物群集を集積したり, 分離したりする研究を大学と共同で進めてきたが, 特筆に値する高分解能を備えた微生物群集に遭遇し, その応用についても検討するようになってきた。

バイオスティミュレーションを適用している現場で感じている課題について述べたい。バイオスティミュレーションは広い面積におよぶ土壌地下水汚染を原位置・オンサイト浄化する技術としては他の浄化技術と比べてコスト的なメリットが大きく, また施工技術という面でも完成している感があるものの, より技術的な適用範囲を広げるためには, いくつか解決すべき課題があると考えている。第一は, 汚染源付近へ適用するための技術開発である。浄化対象物質濃度の高い汚染源付近では, 微生物分解が抑えられる傾向があり適用しにくい。第二は,

難透水層へ適用するための技術開発である。難透水層では電子受容体や電子供与体を供給することが困難なので, 微生物を活性化することが難しい。第三は, 浄化期間を短縮するための技術開発である。土壌浄化工事は跡地の利用が決まってから着手するケースが多く, 短い期間での浄化が求められる。第四は, 浄化期間を予測するための技術開発である。浄化工事を請け負って施工する立場としては, 浄化期間が予測できるということは品質管理及びリスク管理の両面から極めて重要である。第五は, 難分解性物質に適用するための技術開発である。土壌汚染としての出現頻度の高い第一種特定有害物質のほとんどは微生物分解が可能であるが, 総石油系炭化水素 (TPH) のうちの残油成分などの分解性は低い。

バイオオーグメンテーションについては, これまではその必要性についてあまり積極的に考えてこなかったが, 上述したバイオスティミュレーションの技術課題のブレークスルーになるのではないかと考えが変わってきた。

4. バイオレメディエーションの最前線

2012年5月にカリフォルニア州モントレーで開催された「Eighth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds」で発表された内容をもとにバイオレメディエーションに関連する開発の最前線について考察する。この国際会議は, バテル記念研究所の主催で2年毎に開催されている。バイオレメディエーションは, その技術的な側面を単独で論じても意味はなく, 様々な土壌浄化技術との比較の中で評価することが重要であり, その意味で先端的な土壌浄化技術の発表を同時に聞くことができる本会議は情報源として有益だと考えている。バイオレメディエーションの開発で目立った動きを3点にまとめて述べたい。

第一点は, トリクロロエチレンに代表される揮発性有機塩素化合物を浄化対象物質とした *Dehalococcoides* 属細菌を用いたバイオオーグメンテーションの実用化が本格化してきたことである。バイオスティミュレーションとバイオオーグメンテーションの比較, バイオオーグメンテーションをフルスケールで適用した場合のコスト評価, 汚染源対策としてのバイオオーグメンテーション, 難透水層へ細菌を導入するバイオオーグメンテーション, 原位置化学酸化工法とバイオオーグメンテーションとの組み合わせ, などに関する発表があり, *Dehalococcoides* 属細菌を用いたバイオオーグメンテーションの有効性が実証されてきたようである。

第二は, バイオレメディエーションの適用範囲を拡大するための開発である。難透水層や不飽和帯への適用, 難分解性のジクロロメタンや四塩化炭素, クロロホルムを分解する新たな微生物によるバイオオーグメンテーション, 難分解性のモーターオイルの土壌汚染に対するバイオオーグメンテーションの適用, などに関する発表があった。

第三は, 新しい分解メカニズムを利用したバイオレメディエーションの開発である。軽油や BTEX (ベンゼン, トルエン, エチルベンゼン, キシレン) の嫌氣的な微生物

分解プロセスを利用したバイオレメディエーション, ゼロ価の鉄を用いた原位置化学還元プロセスと微生物による嫌氣的脱塩素化プロセスを組み合わせた複合プロセス, 微生物を利用した原位置還元を利用して六価クロムを三価クロムに還元する不溶化プロセスなどに関する発表があった。

5. まとめ

筆者らは, 土壌地下水汚染浄化を実施する事業者として化学酸化工法を中心に浄化工事を実施してきたが, バイオレメディエーションが有効な場面を実感しながら, 徐々にその適用を拡大してきた。

バイオレメディエーションについては, その普及が進む欧米の事例をもとにバイオスティミュレーションが必要十分だという固定観念に囚われて, 専らバイオスティミュレーションを実施してきた。また, 浄化工事の施工という観点では, すでにバイオスティミュレーションは技術的に確立しており, 浄化を成功させる鍵は浄化工事の設計 (薬剤の選定と注入方法, 注入地点, 注入量など) とモニタリングだと考えていたが, 実際には様々な技術的課題やそれによる適用限界があり, 開発要素が残されている。

バイオオーグメンテーションは, バイオスティミュレーションの技術的課題をブレークスルーする鍵と考えることができ, その実用化研究に大いに期待したいと思う。

文 献

- 1) Tabak, H.H., S.A. Quave, C.I. Mashni, and E.F. Barth. 1981. Biodegradability studies with organic priority pollutant compounds. *J. Water Poll. Control Fed.* 53: 1503-1518.
- 2) Reynolds, L.P., D.W. Harrison, and L. Carter. 1982. Commission of the European Communities Environment and Consumers Protection Services. Contract No. ENV/223/74-EN, Rev. 3: 113-116.
- 3) Devlin, J.F. 1997. *Amer. Chem. Soc., Div. Environ. Chem., Preprint Ext. Abstr.* 37: 121-123.
- 4) Bouwer, E.J. and P.L. McCarty. 1983. Transformations of 1- and 2-carbon halogenated aliphatic organic compounds under methanogenic conditions. *Appl. Environ. Microbiol.* 45: 1286-1294.
- 5) Janssen, D.B., A. Scheper, L. Dijkhuizen, and B. Witholt. 1985. Biodegradation of halogenated aliphatic compounds by *Xanthobacter autotrophicus* GJ10. *Appl. Environ. Microbiol.* 49: 673-677.
- 6) Ensign, S.A., M.R. Hyman, and D.J. Arp. 1992. Cometabolic degradation of chlorinated alkenes by alkene monooxygenase in a propylene-grown *Xanthobacter* strain. *Appl. Environ. Microbiol.* 58: 3038-3046.
- 7) Verschuere, K. 2001. *Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals*, (4th ed.), John Wiley & Sons, Inc., New York, NY.
- 8) Hashimoto, A., K. Iwasaki, N. Nakasugi, M. Nakajima, and O. Yagi. 2002. Degradation pathways of trichloroethylene and 1,1,1-trichloroethane by *Mycobacterium* sp. TA27. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 66: 385-390.
- 9) Henson, J.M. et al. 1989. *J. Indust. Microb.* 4: 29-35.