

## バイオオーグメンテーションによる揮発性有機化合物の浄化

田村 岩男 (株式会社アース・リ・ピュア R&D 部門, i.tamura@earthrepure.co.jp)

足立 和義 (株式会社アース・リ・ピュア R&D 部門, k.adachi@earthrepure.co.jp)

### Bioaugmentation for purifying VOCs

Iwao Tamura (R&D Division, Earth RePure, Inc., Japan)

Kazuyoshi Adachi (R&D Division, Earth RePure, Inc., Japan)

#### 要約

セパテック・マイクロバブルシステムを応用し、ベンゼン等の揮発性有機化合物に汚染された土壌にERP KB-12株を導入するバイオオーグメンテーションを実施した。使用したERP KB-12株は好気環境下でベンゼンを分解し、汚染物に由来する臭気を短時間で効果的に低減できる。神戸市中央区のN社神戸工場跡地でバイオオーグメンテーションを実施した結果、比較的少量のERP KB-12株の注入によって臭気を改善することに成功した。施工前の臭気は一部の区画では平均で約960と非常に高い計測値を記録したが、菌株を注入した約24時間後にはほぼ0まで不可逆的に低減できた。つまり、ERP KB-12株とセパテック・マイクロバブルシステムを組み合わせることで、ベンゼンに代表される揮発性有機化合物を効果的に原位置浄化できる。

#### キーワード

バイオオーグメンテーション, マイクロバブル, 好気性微生物, 揮発性有機化合物, 原位置浄化

#### 1. はじめに

現在、東京都中央卸売市場の豊洲市場移転問題により、ベンゼンに代表される揮発性有機化合物(VOCs)による土壌汚染に注目が集まっている。VOCsは臭気として直接人体に影響を与えるため、これらの分解は汚染土壌を浄化する上で重要である。また、従来の研究ではVOCsの生物分解には、好気性微生物が効果的とされている(片山, 2010)。好気性微生物を用いた浄化技術としては、微生物と空気を直接土壌に注入するエアスパーシング工法が考案されているが(桐山他, 2009等)、微生物用の送液ポンプと空気用の送気ポンプが別々に必要であり、施工規模が大きくなるという問題点がある。また、近年は原位置の嫌気性微生物の利用も検討されているが、好気性微生物と比較して浄化速度が遅い(伊藤・高畑, 2008)点や、培養や施工現場での管理など、好気環境下での扱いが難しい点などに問題がある。

アース・リ・ピュアで開発したセパテック®・マイクロバブルシステム(特許第6104399号)は、直径50 µm以下の微細な空気泡(マイクロバブル)を水中に発生する装置であり、主に水質汚染の浄化についての利用実績がある(Tamura et al., 2014等)。発生したマイクロバブルは土壌粒子の間隙と比較して十分小さいため、水の移動に伴って土壌中に浸透することができる。また、マイクロバブルは微細であるため浮上することなく水中に滞留した後、圧壊する。バブル圧壊時には活性酸素が発生する事が知られており(Takahashi et al., 2007)、発生した活性酸素による有機物の分解が土壌浄化に有効と考えられる。さらに、バブルの圧壊は水中の溶存酸素濃度を過飽和にすることも知られている(Ebina et al., 2013)。今回はバブル由来の活性酸素と溶存酸素増加による好気性微生物の活性化という2つの特性を利用し、

VOCsの原位置浄化に取り組み、良好な結果が得られたので報告する。

#### 2. 手法

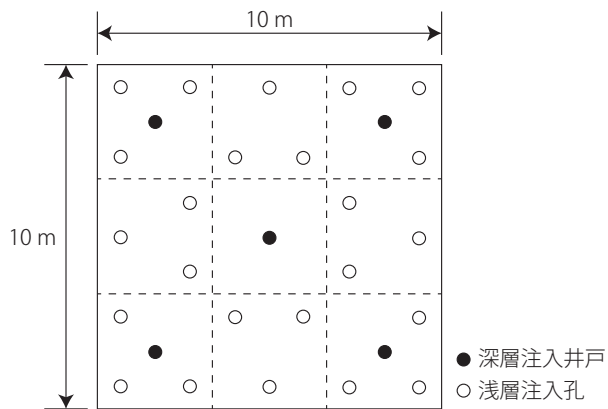
##### 2.1 ERP KB-12 株のベンゼン分解力

まず、水中のベンゼンについて、ERP KB-12株が好気環境下で十分な分解力を持つか検討をおこなった。1 Lの純水と0.1 mLのベンゼンを封入した2 Lペットボトルを3本用意し、よく攪拌した。そのうちの1本は攪拌直後に採水し、対照とした。残る2本には50 mLのERP KB-12株培養液を追加して再度よく攪拌し、室温で静置した。2本のうち1本について30分後に採水し、もう1本について60分後に採水をおこなった。採水した3試料について、環境リサーチ(株)に依託して水中のベンゼン濃度を定量した。分析はJIS K 0125 5.2法にしたがい、HS-GC/MS (JMS-Q1050GC / 日本電子)を用いて、40 °C (1 min) → 60 °C (2 °C/min) → 230 °C (15 °C/min)の昇温条件で分析をおこなった。内部標準には4-ブロモフルオロベンゼンを用いた。

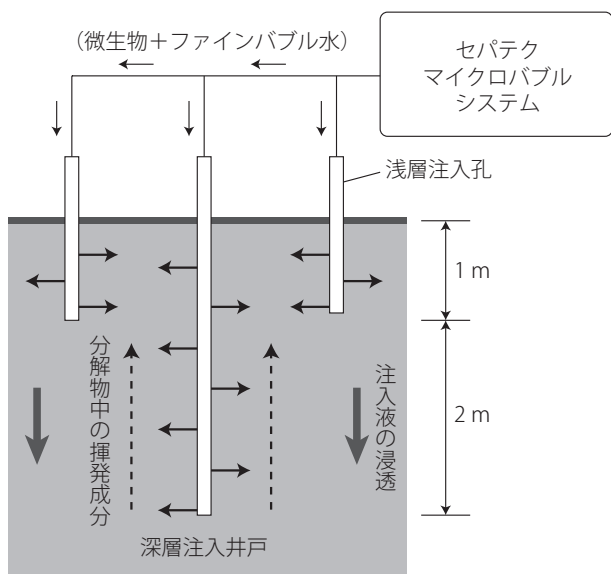
次に、ERP KB-12株の臭気の改善能力について検討した。分解力の検討時と同様、1 Lの純水と0.1 mLのベンゼンを封入し、よく攪拌した2 Lペットボトルを用意した。50 mLのERP KB-12株培養液を加えて攪拌した1本を微生物区、微生物を加えずに攪拌した1本を対照区とした。どちらの実験区も攪拌した後、30分間室温で静置した。その後、それぞれのヘッドスペースにおいて、GASTEC No.121S検知管を用いて空气中のベンゼン濃度を測定した。

##### 2.2 VOCs 浄化工事

神戸市中央区のN社神戸工場跡地においてVOCsの原位置浄化工事を施工した。対象地の主要な汚染物質は1, 2-ジクロロエタン、ベンゼンであった(後藤他, 2009)。また、汚染土壌は地表から3 m以内に分布することが事前のボーリング調査で判明していた。施工にあたり、図1のように10 m四方



(a) 1区画内の深層注入井戸・浅層注入孔の平面分布



(b) 模式的な分解剤注入様式

図1：セパテック・マイクロバブルシステムを応用したVOCsの原位置浄化システム

の処理区画を設定し、深さ3mの深層注入井戸5本、深さ1mの浅層注入孔24本を掘削し(図1(a))、分解剤注入用パイプを挿入した。挿入したパイプはセパテック・マイクロバブルシステムに連結し、好気性微生物(ERP KB-12株)とマイクロバブル水を混合した分解剤を注入した。分解剤の注入量は各区画の浄化対象領域の体積の0.02%(例えば深さ3mであれば1区画あたり0.06m<sup>3</sup>)であった。なお、深層注入井戸は汚染土壌へ微生物を直接注入することを目的とし、浅層注入孔は混合液の上部からの浸透と深層で起こる生物分解で新たに発生したVOCsの更なる分解を目的としたものである(図1(b))。施工は2009/2/23～3/10の計16日間行った。

分解剤注入の効果は臭気計(新栄OMX-GR)を用いて評価した。臭気の計測は各処理区画の深層注入井戸直上で実施した。測定は注入前、注入完了3時間後、6時間後、24時間後、30時間後の計5回行った。

### 3. 結果および評価

まず、図2にERP KB-12株を用いた好気環境におけるベンゼンの臭気低減実験の結果を示す。ERP KB-12株を加えて攪拌した微生物区はやや白濁し、対照区と区別できる(図2(a))。検知管が示したヘッドスペース内のベンゼン濃度は微生物区で20ppm(図2(b))、対照区で120ppm以上(図2(c))であった。したがって、ERP KB-12株は30分間で少なくとも16%以下にまで空気中のベンゼン濃度を低減でき、臭気を効果的に改善できると考えられる。

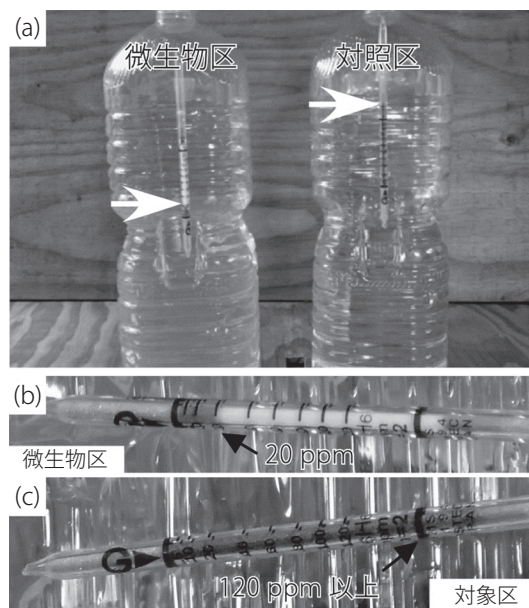


図2：ERP KB-12株によるベンゼンの分解

注：(a) 測定時の各実験区(矢印は検知管の数値読み取り位置)、(b) 20ppmを示す微生物区の検知管、(c) 120ppm以上を示す対照区の検知管。

一方、水中のベンゼン濃度もERP KB-12株の混入後、時間が経過するにつれて減少した(図3)。しかし、低減の速度は30分後には混入前の50%、60分後には16%とヘッドスペース内の濃度減少よりも緩やかであった。臭気の高減効果は実際の汚染物質の分解量よりも大きい可能性がある。これらの

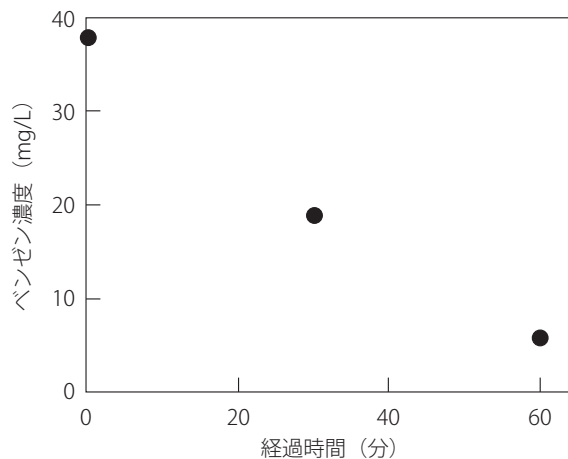


図3：ERP KB-12株混入後の水中のベンゼン濃度の低下

結果はERP KB-12株が短時間で効果的にベンゼンを分解できることを示しており、ベンゼンの分解によって臭気が改善したといえる。

次にN社工場跡地での浄化工事施工結果を図4に示す。施工は図4で着色された28区画（計2800 m<sup>2</sup>）について行った。また、各区画の数値は同一区画内に掘削した5本の深層注入井戸の臭気測定値の平均である。施工前の平均値の最大は約960（区画E-5）と非常に高い値を示し、個々の注入井戸では測定値が測定上限の999を示す地点もあった。なお、測定値が上限に達した場合には999を測定値として各区画平均値の算出を行った。

臭気測定値は、分解剤注入3時間後には注入前の測定値によらず、すべての区画で大幅に低下した。注入6時間後にはほぼすべての区画で人が臭気を感じない値まで臭気が軽減

されたが、施工前に高い臭気測定値を示した区画（例えば区画E-5や区画B-4）では依然として臭気が残存していた。注入24時間後には更に数値が減少し、高数値を示した区画においても非常に低い数値となり、施工した全区画の臭気が改善した。この状態は分解剤注入30時間後まで継続しており、臭気の原因となったVOCsは不可逆的に浄化されたと考えられる。

#### 4. まとめ

セパテック・マイクロバブルシステムを応用し、1,2-ジクロロエタンとベンゼンに代表されるVOCsの原位置浄化を試みた。浄化には当社が維持し、ベンゼンの効率的な分解が可能と判明しているERP KB-12株を導入した。施工地の浄化前の臭気測定値は最大約960の高数値を示したが、分解剤注入

0時間

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1											
2								71.4	42.2		
3							142.4	131.4	51.6	40.5	315.3
4	173.0	948.4	104.6	523.8	732.6				327.8	368.8	105.2
5	42.0	433.4	364.5		956.8				182.6	89.2	103.2
6		625.2	370.2	231.2	111.0				188.4		97.8

3時間

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1											
2								23.6	16.0		
3							26.2	59.0	14.4	12.5	156.8
4	9.5	139.8	1.2	78.0	109.0				28.6	66.8	47.4
5	1.5	193.0	15.75		128.4				23.0	27.0	24.8
6		205.0	42.2	52.6	20.0				83.8		43.0

6時間

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1											
2								2.4	3.6		
3							6.4	3.2	3.0	1.5	44.3
4	0.0	26.6	0.0	27.2	25.6				20.2	16.0	7.8
5	0.0	18.6	0.0		21.6				8.2	17.0	4.2
6		30.4	6.2	0.0	5.8				24.6		47.8

24時間

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1											
2								0.0	0.8		
3							0.0	0.0	0.0	0.0	7.8
4	0.0	2.8	0.0	4.2	0.0				0.0	1.4	0.0
5	0.0	2.4	0.0		1.6				1.4	4.0	0.0
6		0.0	0.0	0.0	0.0				2.8		11.0

30時間

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1											
2								0.0	0.0		
3							0.0	0.0	0.0	0.0	0.8
4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0				0.0	0.0	0.0
5	0.0	0.0	0.0		0.0				0.0	0.0	0.0
6		0.0	0.0	0.0	0.0				0.6		0.0

図4：各施工区画における分解剤注入後の臭気の時間経過  
注：濃い色ほど高い値を示す。

---

後24時間ではほぼ0まで不可逆的に低下した。したがって、セパテク・マイクロバブルシステムの応用により、VOCsを効果的に浄化できることが明らかとなった。セパテク・マイクロバブルシステムは気泡発生部と送液ポンプが一体となった非常に小型のシステムであるため、豊洲市場の地下空間のようなビルの地下や鉱山の坑道内部など、限られた空間でのVOCsの浄化に有効と考えられる。

#### 引用文献

- Ebina, K., Shi, K., Hirao, M., Hashimoto, J., Kawato, Y., Kaneshiro, S., Morimoto, T., Koizumi, K., and Yoshikawa, H. (2013). Oxygen and air nanobubble water solution promote the growth of plants, fishes, and mice. *Plos One*, Vol. 8, Issue 6, e65339.
- 後藤隆雄・山口和宏・中口譲 (2009). 化学工場跡地土壌汚染によるVOC大気汚染の調査. *安全工学*, Vol. 48, No. 3, 177-184.
- 伊藤雅子・高畑陽 (2008). VOCs複合汚染地下水の微生物による浄化特性. 土木学会63回年次学術講演会, 7-101, 201-202.
- 片山新太 (2010). 有機塩素化合物の微生物分解. *地球環境*, Vol. 15, No. 1, 45-53.
- 桐山久・高畑陽・大石雅也・有山元茂・今村聡・佐藤健 (2009). 揚水循環併用バイオスパーシング工法によるベンゼン汚染帯水層の浄化特性. *土木学会論文集F*, Vol. 65, No. 4, 555-566.
- Takahashi, M., Chiba, K., and Li, P., (2007). Free-radical generation from collapsing microbubbles in the absence of a dynamic stimulus. *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 111, 1343-1347.
- Tamura, I., Uehara, I., and Adachi, K., (2014). Developing a micro-bubble generator and practical system for purifying contaminated water. *Studies in Science and Technology*, Vol. 3, No. 1, 87-90.

(受稿：2017年4月17日 受理：2017年5月15日)