


「好気バイオ浄化法HAR」 ベンゼン類・シアン化合物・ジクロロ化合物汚染に

「2009土壌・地下水浄化技術展」出展製品・技術発表会

2009年9月17日 東京ビッグサイト

 エコサイクル株式会社

はじめに ～エコサイクル社のご紹介

- ① エコサイクル株式会社は、技術で環境修復事業を展開する会社です。
- ① 原位置バイオレメディエーションによる環境汚染物質の浄化技術の提供を主に手がけております。
- ① 商品開発・製造（三菱商事株式会社総販売代理店）
 - EDC、EDC-E（有機塩素化合物（VOC類）土壌汚染浄化用）
 - EDC-M（六価クロム汚染対策用）
 - HAR（ベンゼン類、シアン化合物、ジクロロ化合物汚染対策用）
 - その他
- ① EDCは国内、海外でも実績ある製品です。

本日のトピックス

好気バイオ浄化法「HAR」のご紹介をします。

【1】原位置バイオレメディエーションについて

【2】HAR工法とは

【3】HARによる取り組みフロー

【4】各種汚染対応HARの概要と実例紹介

宜しくお願い致します。

2

【1】原位置バイオレメディエーションについて

3

1-1. 原位置バイオレメディエーション

● 場外搬出(場外処理) 掘削埋め戻し、掘削除去・洗浄・焼却等

● 原位置浄化(場内処理)

化学法他

鉄粉法、過酸化水素法、ホットソイル、揚水曝気法、**土壌ガス吸引法**

注: 対処法



バイオ・レメディエーション

バイオ・オーグメンテーション… 外来の微生物を土の中に入れる方法

バイオ・スティミュレーション… 土着の微生物を活性化させる方法

好気性微生物による分解

HAR(ジクロロ化合物、ベンゼン類・
軽質油、シアン化合物等)

嫌気性微生物による分解

絶対嫌気性微生物による分解

EDC(VOC類)

条件的嫌気性微生物による還元

EDC-M(六価クロム)

4

1-2. 原位置バイオレメディエーションの特徴

土壌・地下水中の汚染物質を自然の持つ自浄能力を利用して浄化、無害化します。

①環境負荷が小さい。

②施工コストが安い。

③広域汚染に対応しやすい。

④掘削除去等の大規模な工事を伴わない省スペースの施工設備。


⑤稼動中工場において適用可能。

5

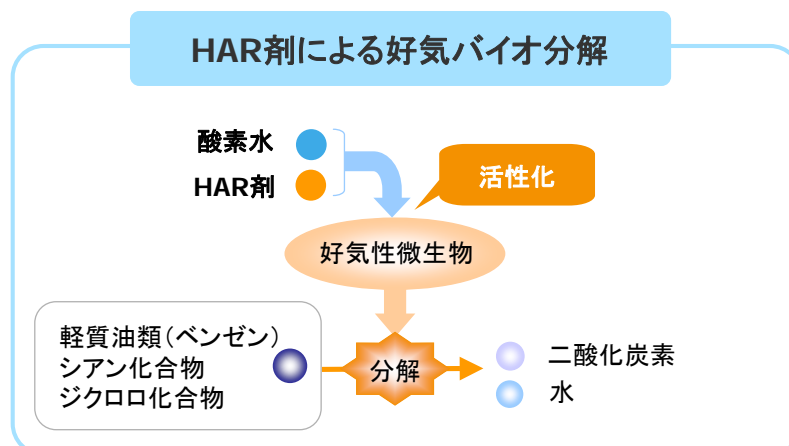
【2】 HAR工法とは

6

2-1. HARとは ~High performance Aerobic Remediation~

 HAR工法は、土中の好気性微生物を利用してジクロロ化合物、ベンゼン類、ガソリン・灯油などの軽質油、そしてシアン化合物を分解・浄化するための原位置バイオレメディエーション技術です。

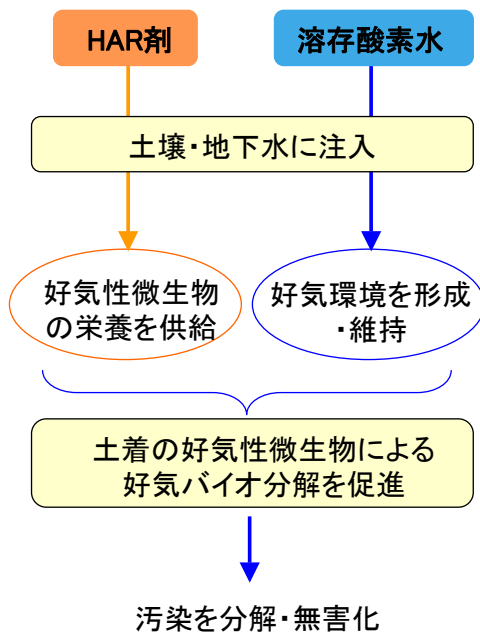
- 微生物の栄養源となるHAR剤と、好気性を維持するための溶存酸素水を現場の土中に注入し、地下水中に広げます。
- 汚染分解に有効な微生物が増殖し、汚染物質が分解されます。



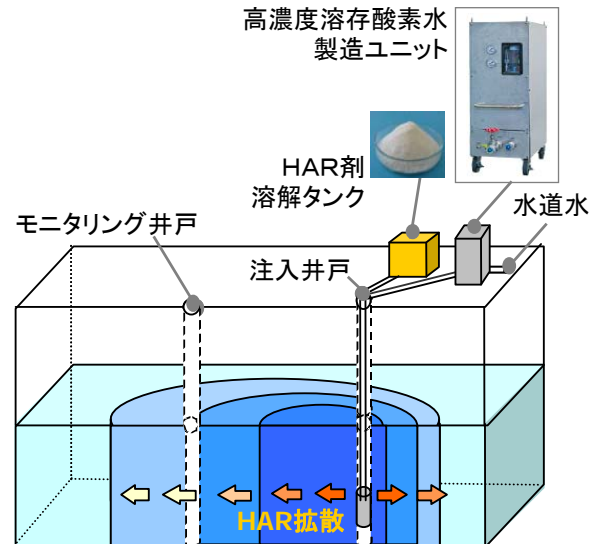
7

2-2. HAR工法メカニズム

HAR剤をタンクにおいて水で溶かし、溶存酸素水とともに対象範囲に供給します。現場に土着の好気性微生物がHAR剤を栄養として活性化し、汚染を分解・無害化します。



HAR工法イメージ図



8

2-3. HAR工法の特徴①

① 様々な汚染物質に対応可能

- 好気性微生物による分解が可能なジクロロ化合物、ベンゼン類、軽質油、シアン化合物など各種物質に適用することができます。

② 安全であること

- 現場に土着している微生物を利用します。外来微生物を導入する必要はありません。
- HAR剤には、食品材料等安全な物質を使用しております。
- HAR剤は、生分解性が高く、微生物によって最終的には、二酸化炭素、窒素ガス、水等の安全な物質まで分解され、施工後に現場に残留することはありません。

③ 地上建造物による制限が小さい

- 水溶性のHAR剤を飽和層地下水を介して広げます。
- 建屋範囲外から注入して建屋下で効果を得ることも可能です。

④ 稼働中の現場において使用しやすいこと

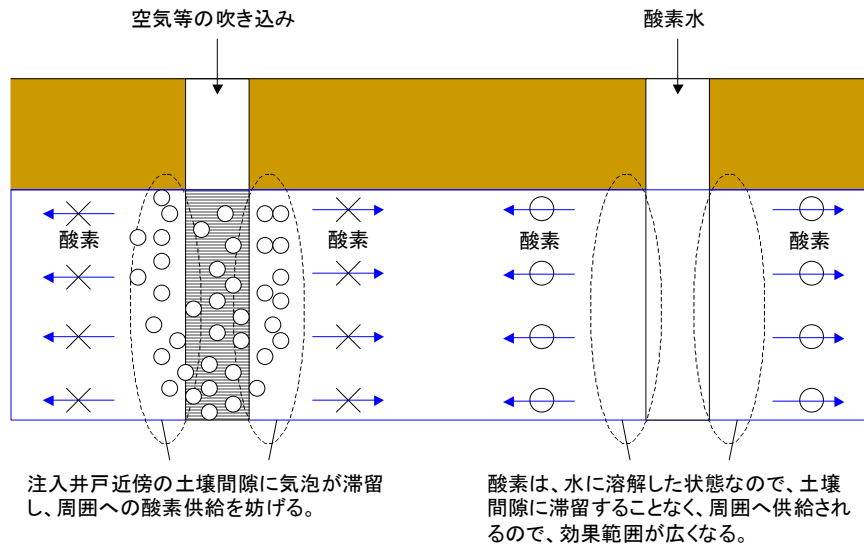
- 簡易な設備での施工が可能です。
- 稼働中の現場においてお客様の業務の邪魔にならないように施工を進めることができます。

9

2-3. HAR工法の特徴②

酸素水による好気環境の形成・維持

水に酸素を溶解させて注入することにより、土壌間隙に気泡が滞留することなく、地中の広い範囲に酸素を供給し続けることができます。

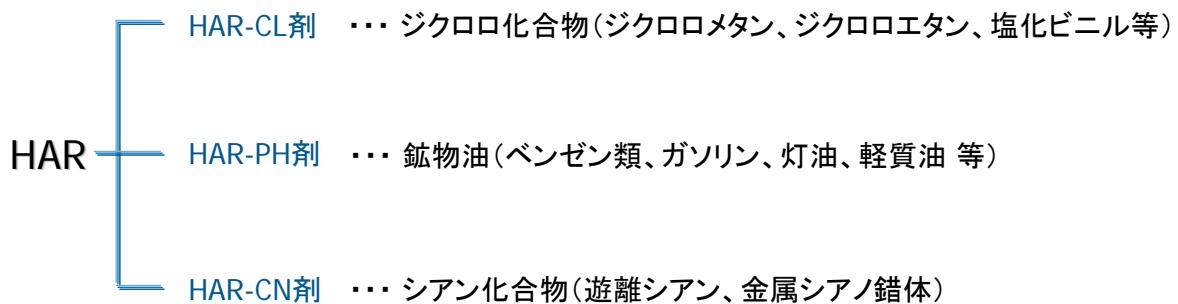


また、分解期間中、好気性微生物により消費される酸素を補うだけの十分な量の酸素を供給することができ、その供給速度を任意に調節することができます。

10

2-4. HARシリーズのラインナップ

好気性微生物による分解性が確認されている有害化学物質群に対してそれぞれの有効微生物、汚染物質の構造、物性を考慮して開発された製品をご提供しております。



※他にも対応可能な物質があります。お問合せください。

11

【3】 HARによる取り組みフロー

12

3-1. HAR工法取り組みフロー

①資料等サイト調査(汚染状況の把握、HAR適用条件との比較)



②適用性評価試験

■室内試験

■現地小規模試験(パイロット)

- ・HARによる地下水浄化効果検証
- ・HARの効果範囲の確認
- ・試験箇所におけるHAR剤設計量の算定
- ・本施工設計データの収集



③浄化施工(井戸施工、設備設置、注入、注入中モニタリング)



④浄化確認

13

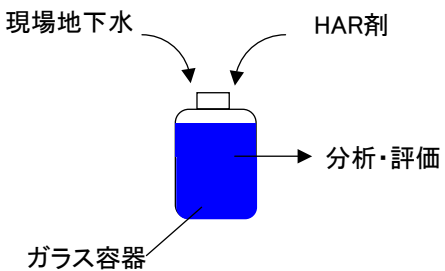
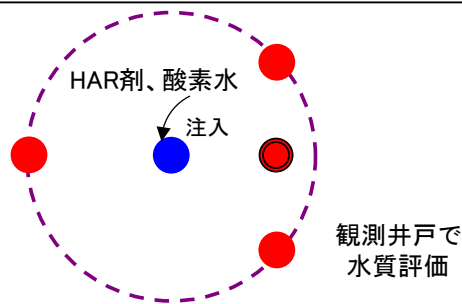
① 資料等サイト調査

浄化施工を成功させるためには、まず現場の状況を正確に把握する必要があります。サイト調査の充実度が浄化施工の成否を決定付けるといっても過言ではありません。サイト調査を通して、汚染状況、水文・地質的な情報とバイオ関連の情報を取得します。

確認事項		実施内容
地層構造	<ul style="list-style-type: none"> ・地層構造 ・粘性土分布 	<ul style="list-style-type: none"> ・ボーリング柱状図 ・地層想定断面図
土質	<ul style="list-style-type: none"> ・透水係数 ・有機分 	<ul style="list-style-type: none"> ・現地透水試験 ・土壌分析
地下水流	<ul style="list-style-type: none"> ・地下水流速 ・地下水流向 ・季節間、潮の干満による変動 	<ul style="list-style-type: none"> ・動水勾配 ・地下水位分布 ・透水係数
汚染物質	<ul style="list-style-type: none"> ・対象汚染物質の種類と濃度、分布 ・複合汚染物の種類と濃度、分布 	<ul style="list-style-type: none"> ・土壌分析 ・地下水分析
水質	<ul style="list-style-type: none"> ・pH ・塩分 ・水温 ・阻害物質の種類、濃度 	<ul style="list-style-type: none"> ・地下水分析 ・現場測定
その他	<ul style="list-style-type: none"> ・他工法(特に化学反応法)適用履歴 ・その他 	<ul style="list-style-type: none"> ・資料等調査 ・地下水、土壌分析

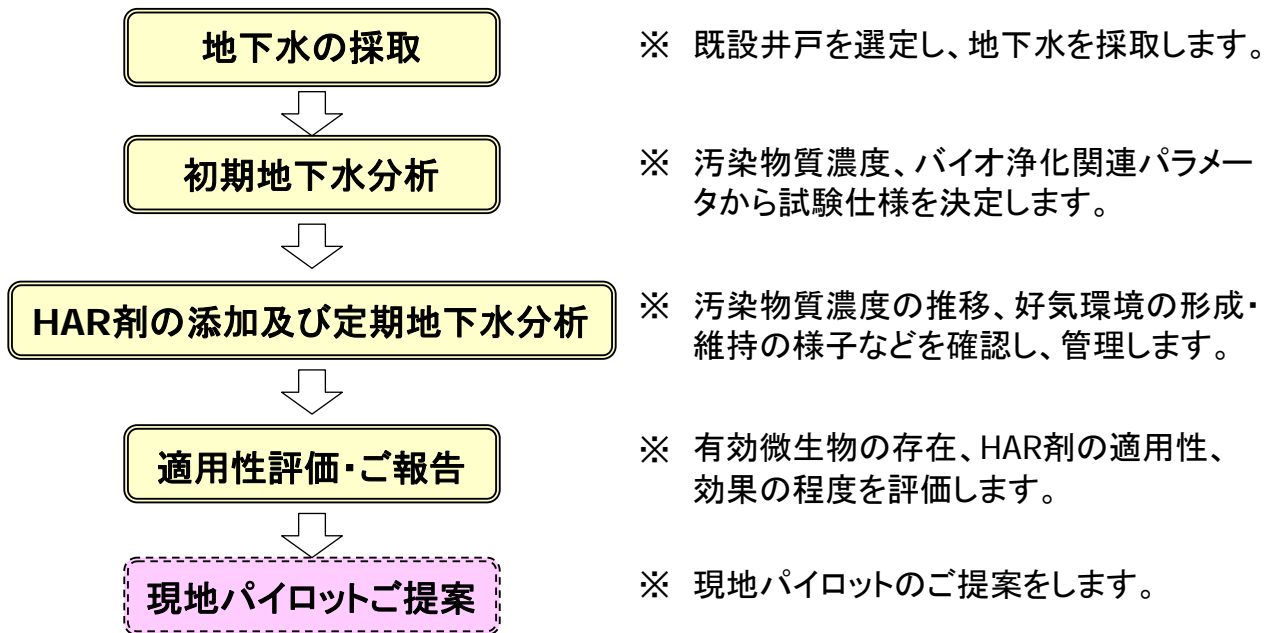
14

② 適用性評価試験

	ラボ試験	現地パイロット
イメージ		
概要	研究室のガラス容器等のリアクターにおいてHAR剤を現場地下水に添加する試験	現場において一部に試験区画を設けて実際にHAR剤を投入して評価する試験
目的	<ul style="list-style-type: none"> ・現場地下水に汚染分解に有効な微生物が生息していることの確認 ・浄化剤による汚染物質の浄化効果確認 	<ul style="list-style-type: none"> ・HAR工法の現場適用の確認 ・本施工の設計データの収集 ・本施工における課題の抽出
特徴	<ul style="list-style-type: none"> ・ラボスケールで簡易に評価可能。 ・現場要因(土質、汚染分布、地下水の流れ、など)の影響は、現地パイロットで評価 	<ul style="list-style-type: none"> ・現場要因を加味して総合的な評価が可能。 ・試験で得られた結果、課題を浄化施工の設計に反映することができる。

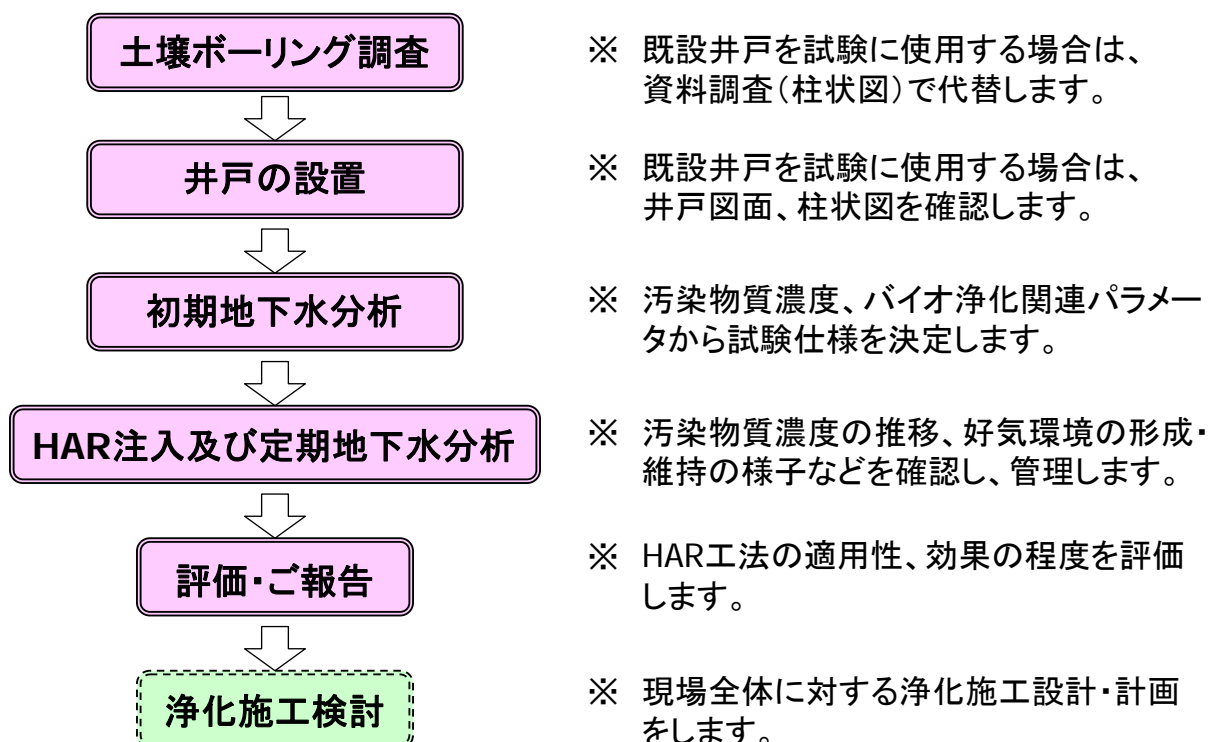
15

② ラボ試験の流れ



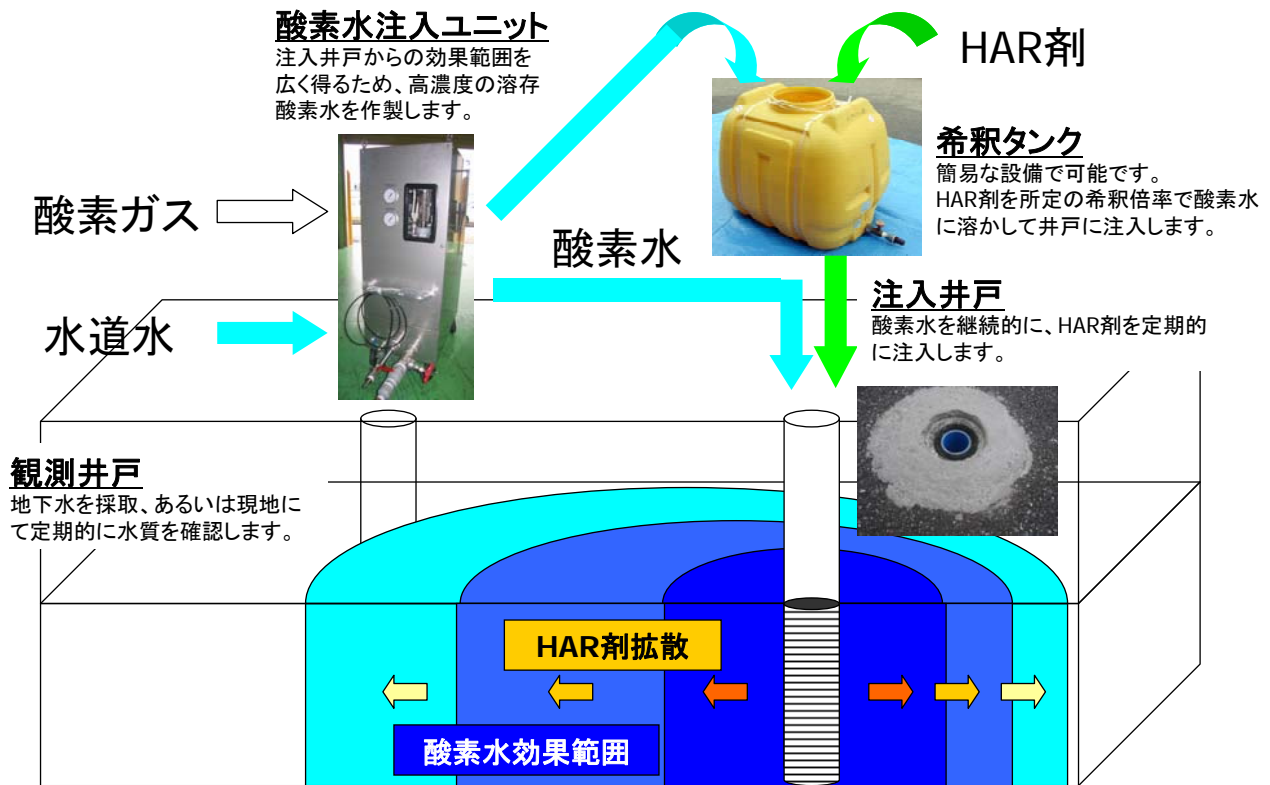
16

② 現地パイロットの流れ



17

② 現地パイロット ～イメージ



18

② 現地パイロット ～主な水質観測項目

目的	項目
HARによる浄化効果の確認	対象汚染物質濃度
HAR剤の到達	電気伝導度(EC)等
好気環境の形成・維持	酸化還元電位(ORP)、溶存酸素(DO)
微生物活動環境の確認	pH、地下水温
その他	地下水位

※pH、ORP、EC、地下水位、地下水温は現地測定

19

② 現地パイロット ～効果

■浄化設計の最適化

- ・・・現地試験結果に基づいて**浄化剤量**、**注入井戸間隔**などを現場条件に対して最適化することにより、適切な浄化施工設計に反映します。

■浄化施工におけるリスクの低減

- ・・・全体の施工に着手する前に現場において効果・適用性を確認することにより、本施工における**リスクを低減**します。
また、試験において現場特有の課題を抽出し、改善策を施工計画に反映することにより施工の**確実性を高めます**。

■対策技術の選定

- ・・・結果に応じてバイオ浄化とともに他工法の併用を検討することにより最も効果の高い(低コスト、短工期)**対策方法をご提案**します。

20

③ 浄化施工

サイト調査

- ・汚染濃度分布、範囲
- ・複合汚染
- ・地層構造、土質
- ・透水係数
- ・地下水流(流速、流向)
- ・水質

ラボ試験

- ・有効微生物の存在
- ・HAR剤の適用性・効果の評価

現地パイロット

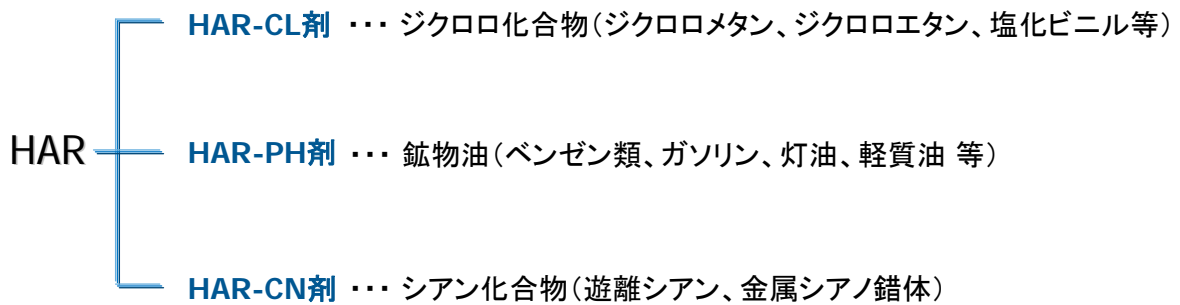
- ・HAR工法適用性評価
- ・浄化剤量、配合
- ・注入方式
- ・効果範囲
- ・効果の程度
- ・課題抽出

施工設計・計画

- ・対策範囲、浄化目標
- ・浄化剤量、配合、希釈率等
- ・注入方式
- ・井戸設計、配置
- ・他工法との併用

21

【4】各種汚染対応HARの概要と実例紹介



4-1. ジクロロ化合物用 HAR-CL剤

ジクロロ化合物は、それらが溶剤、化成品の原料として使用されていた工業、あるいは、PCE、TCE、四塩化炭素などの汚染から土着微生物により生成した場合などに土壌・地下水汚染となるケースがあります。

(本商品対象物質一覧)

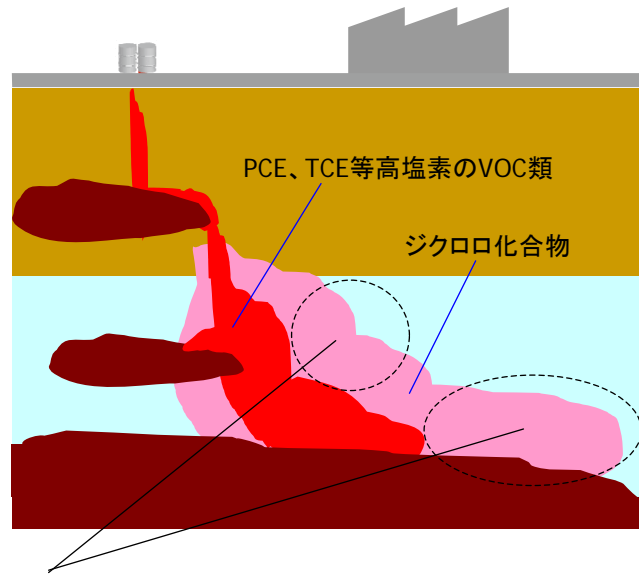
物質名	地下水環境基準(mg/L)
ジクロロメタン	0.02
ジクロロエチレン	<i>cis</i> -DCE 0.04、1,1-DCE 0.02
ジクロロエタン	1,2-DCA 0.004
ジクロロプロパン	(0.06)要監視項目
クロロメタン	—
塩化ビニル	(0.002)要監視項目
クロロエタン	—
クロロプロパン	—
クロロベンゼン	—

ジクロロ化合物の汚染メカニズム

汚染の特徴

ジクロロ化合物汚染は、高塩素のVOC類が微生物に分解されて生じることが多くあります。

- ①PCE、TCEなどの高塩素のVOC類は、比重が大きい、水溶解度が小さい、土壌の有機分に吸着しやすい、などの性質から、地中に深く浸透し、高濃度の土壌、地下水・汚染を形成します。
- ②高塩素のVOC類が嫌気性微生物により分解されると、cis-DCEなどのジクロロ化合物が生成します。
- ③ジクロロ化合物は、高塩素のVOC類に比べると、水溶解度が大きい、比重が小さい、土壌有機分に吸着しにくい、といった性質があります。
- ④これによりジクロロ化合物は、高塩素VOC類の汚染部位の周辺で地下水濃度が高くなり、地下水流れに乗って広域な汚染を形成しやすくなります。



PCE、TCEなどの汚染部位の周辺や地下水下流側でジクロロ化合物による汚染が顕著になっているケースが多くあります。

HAR-CL剤による汚染分解メカニズム①

□ 有効微生物の報告例(代謝酵素)

◆ジクロロエチレン:

・*Methylocystis sp. M*

◆ジクロロメタン:

- ・*Bacillus circulans WZ12*、*Hyphomicrobium sp.*、*Methylophilus sp.* (ジクロロメタンデハロゲナーゼ (EC 4.5.1.3))
- ・アンモニア酸化細菌 *Nitrosomonas europaea* (アンモニアモノオキシゲナーゼ)

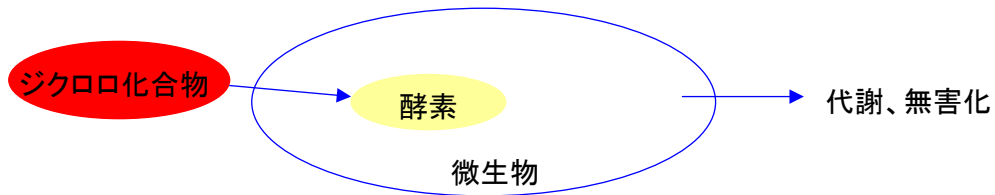
◆ジクロロエタン:

・*Methylocystis sp. M*、*Xanthobacter sp.* (デヒドロゲナーゼ)

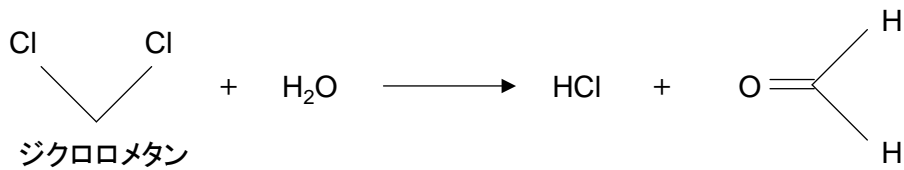
HAR-CL剤による汚染分解メカニズム②

□ 分解メカニズム

ジクロロ化合物は、微生物の体内において酵素により代謝されます。



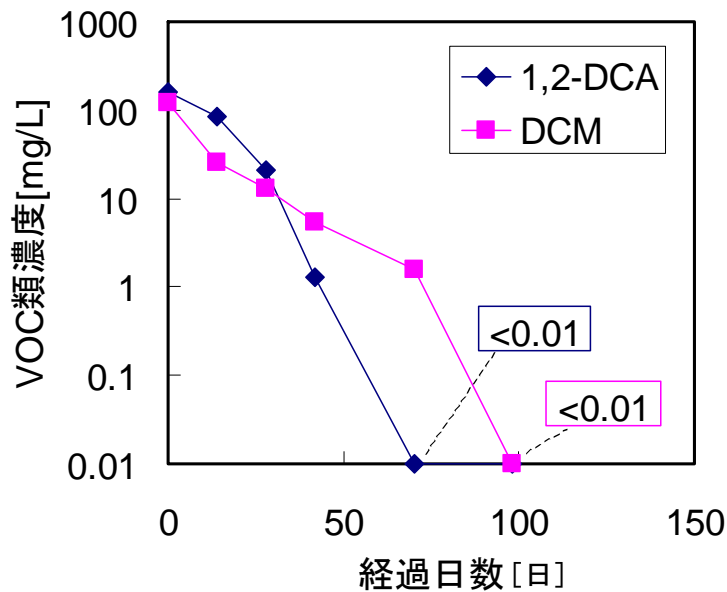
(例)



ジクロロメタンデハロゲナーゼ (EC.4.5.1.3) によるジクロロメタンの分解反応

26

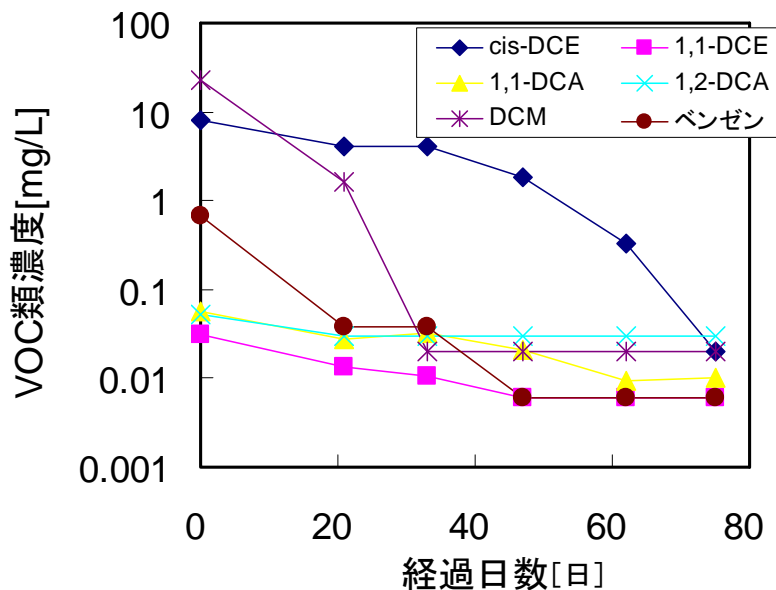
HAR-CL剤の適用事例①



ラボ試験において100mg/L超の1,2-ジクロロエタン、ジクロロメタンに対して HAR剤を添加した結果、70～100日間で、分析定量下限以下まで低減を確認しました。

27

HAR-CL剤の適用事例②



ラボ試験においてジクロロ化合物とベンゼンの複合汚染地下水に対して HAR剤を添加した結果、全ての汚染物質に対して75日間で、分析定量下限以下まで低減を確認しました。

28

HAR-CLの有効な利用法

以下のような場合に好気バイオ「HAR-CL」が効果的です。

嫌気バイオ工法により汚染の主体がジクロロ化合物、もしくは塩化ビニルとなった場合

好気バイオは、一般的に嫌気バイオに比べて分解反応が速く、嫌気バイオの分解生成物の *cis*-DCE、塩化ビニル、クロロホルム、ジクロロメタンなどを、環境基準等が定められている物質（ジクロロメタン、塩化ビニル等）を介さずに直接分解することができるため、嫌気バイオ工法実施後、ジクロロ化合物以降を「HAR-CL」により対策した方が効率的な場合があります。

自然浄化が進んでいるが、硫酸イオンなど水質等の影響により汚染がジクロロ化合物、塩化ビニルで止まっている場合

施工の着手時点で汚染主体がジクロロ化合物、塩化ビニルなどであることが確認されている場合には、状況に応じて嫌気バイオ「EDC」或いは好気バイオ「HAR-CL」による対策をご提案します。

地下水の流れが早い場所、もらい汚染等における対策が必要な場合

水質モニタリング結果に応じて対策バリアとして「HAR」をご提案することができます。

他にも様々なパターンにご利用頂けます。

29

4-2. ベンゼン類用 HAR-PH剤

ベンゼン類や軽質油などの鉱物油は、主に給油所、保管所、あるいは鉱物油を燃料として利用する各種工場において土壌・地下水汚染となるケースがあります。

(本商品対象物質一覧)

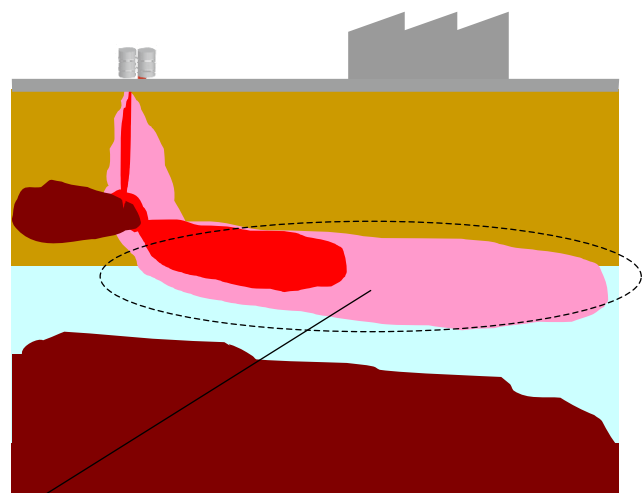
物質名	略号	地下水 環境基準 (mg/L)
ベンゼン	B	0.01
トルエン	T	(0.6) 要監視項目
エチルベンゼン	E	—
キシレン	X	(0.4) 要監視項目
軽質油(ガソリン、灯油、軽油)		—

30

ベンゼン類、軽質油等の汚染メカニズム

汚染の特徴

- ・軽質油は、土壌に吸着しやすい、比重が小さい、水に溶解しにくい、などの性質により不飽和層から地下水位付近に汚染を形成しやすい物質です。
- ・地下水に溶解した汚染は、主に地下水表層付近を移動して汚染を形成します。
- ・地下水位の変動により地下水表面の上の不飽和層に汚染を形成するケースがあります。



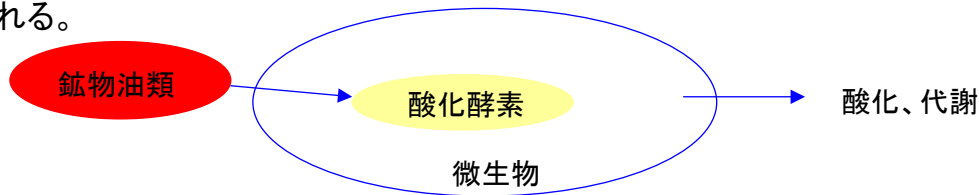
深部の汚染、広域汚染に対して建屋による制限があるような場面でバイオレメディエーションが有効な場合があります。

31

HAR-PH剤による汚染分解メカニズム

□ 分解経路

ベンゼン類、軽質油は、微生物の体内において、酸化酵素により酸化され代謝される。



- ベンゼン類→(オキシゲナーゼ)→カテコール化合物→代謝
- 直鎖状の油類→(アルコールデヒドロゲナーゼ等)→代謝

□ 有効微生物の報告例

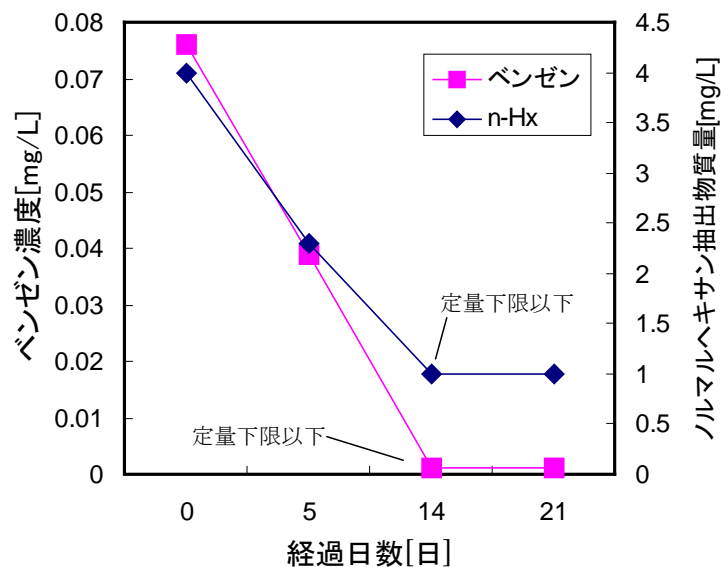
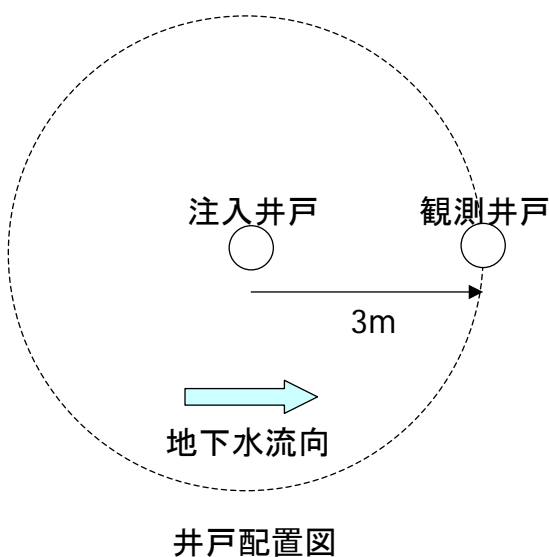
シュードモナス属 (*Pseudomonas* sp.)、アシネトバクター属 (*Acinetobacter* sp.)、ロドコッカス属 (*Rhodococcus* sp.)、ゴードニア属 (*Gordonia* sp.) などが有名である。

32

HAR-PH剤の適用事例 ①

■対象: GL-1.5m~-4mの地下水汚染部位

■土質: 表層2m砂質、2~3m粗砂、3~4m細砂



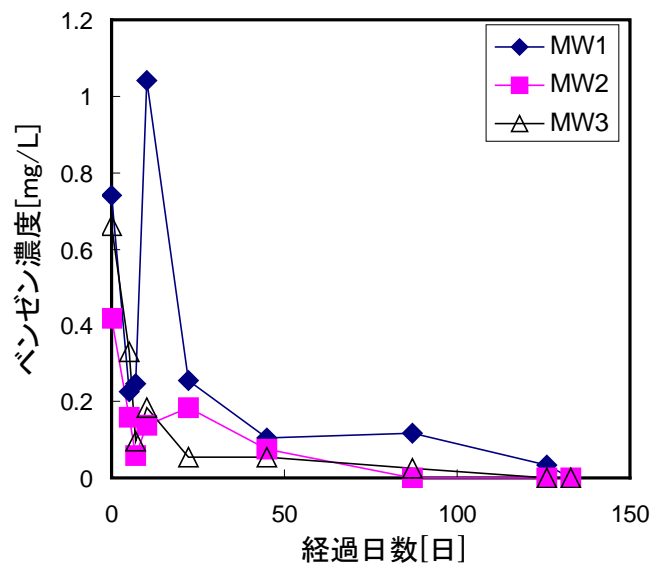
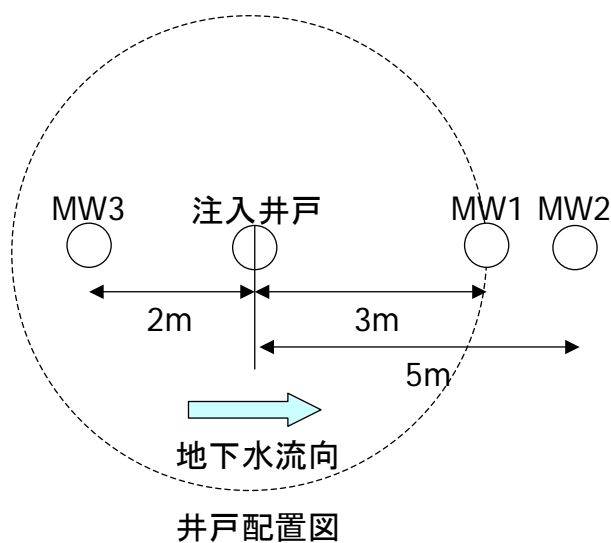
ベンゼン及び油分による地下水汚染に対してHAR工法を適用した結果、観測井戸において14日間で、分析定量下限以下まで低減を確認しました。

33

HAR-PH剤の適用事例 ②

■対象：GL-6m～-8mの地下水汚染部位

■土質：表層2m砂礫、2～4m粘土、4～7m砂、7～10m砂礫



現地においてベンゼンによる地下水汚染に対してHAR工法を適用した結果、各観測井戸において130日間で、環境基準0.01mg/L以下まで低減を確認しました。

4-3. シアン化合物用 HAR-CN剤

シアン化合物は、主にガス工業、金属精錬などの分野において使用されており、関連する工場において土壌・地下水汚染となるケースがあります。

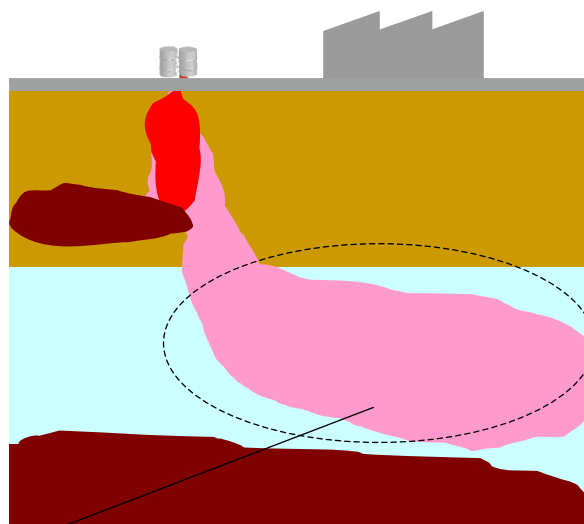
(本商品対象物質一覧)

物質名	略号	環境基準 (mg/L)
シアン化合物	CN	検出されないこと(<0.1)

シアン化合物による汚染メカニズム

汚染の特徴

- ・シアン化合物、特に金属シアノ錯体は、土壌に強く吸着、結合しやすい性質を持ちます。
- ・難水溶性の金属シアノ錯体は、不飽和層土壌から難透水性の地層の上に汚染を形成します。
- ・水溶性のシアン化合物は、降雨等により地下水を介して広域な汚染を形成する場合があります。



地下水に広がったシアン化合物汚染に対してバイオレメディエーションが特に効果的です。

36

HAR-CN剤による汚染分解メカニズム

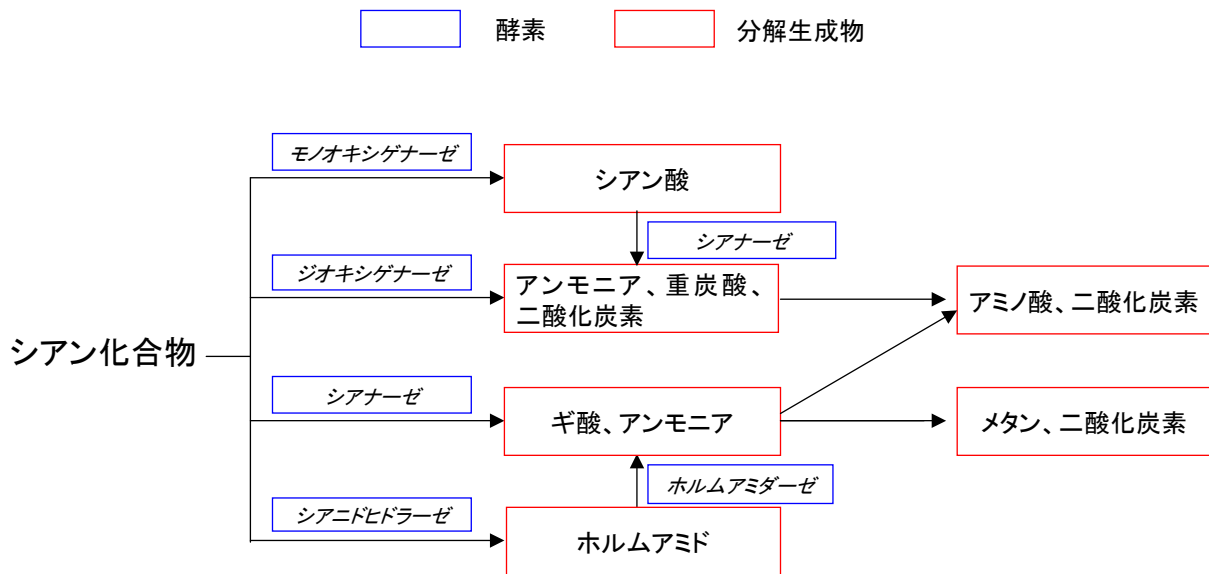
□ 有効微生物の報告例(代謝酵素)

Alcaligenes spp.、*Bacillus spp.*、*Burkholderia cepacia*、*Escherichia coli*、*Klebsiella oxytoca*、*Pseudomonas*、*Thiobacillus*, etc.などの微生物が生み出す様々な酵素(シアニドヒドラーゼ、ホルムアミダーゼ、cyanidase、モノオキシゲナーゼ、ジオキシゲナーゼ)によってシアン化合物が分解される。

菌名	シアン化合物
<i>Burkholderia gladioli</i> FERM P-17743	ニッケルシアノ錯体
<i>Fusarium sp.</i>	フェロシアン化カリウム
<i>Trichoderum polysporum</i>	フェロシアン化カリウム
<i>Scytalidium thermophilum</i>	フェロシアン化カリウム
<i>Penidillium miczynski</i>	フェロシアン化カリウム
<i>Streptomyces sp.</i>	フェロシアン化カリウム
<i>Rhodococcus sp.</i>	金属シアノ錯体
<i>Alcaligenes sp.</i>	鉄シアノ錯体
<i>Klebsiella pneumoniae</i> AN-1	嫌気条件下での鉄シアノ錯体

37

分解経路



HAR-CN剤の適用事例(1/6)～背景、概況

■ 目標

シアン化合物(フェロシアン化合物)で汚染された土壌を対象とし、シアン化合物濃度を環境基準値以下(検出されないこと)としました。

■ 現場

メッキ工程に由来するシアン汚染があり、浄化対策を行政と協議しながら進めました。

■ 施工前概況

【シアン化合物濃度】 最大1.3mg/L(土壌溶出値)

【HAR工法適用のシアン化合物浄化工事の範囲】

対象面積:376m²、対象深度:GL0～-4.5m、対象体積:1,413m³

■ 施工対象

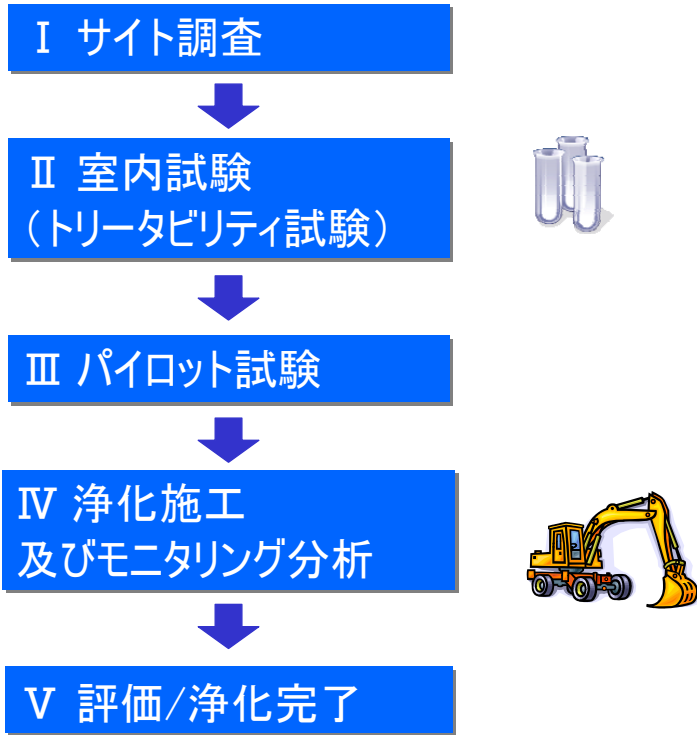
飽和帯、並びに不飽和帯

■ 施工結果

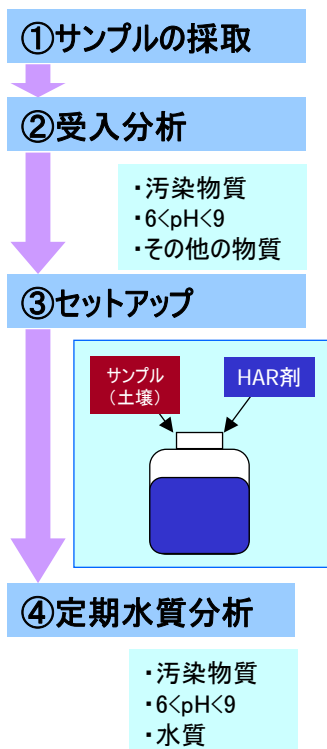
HAR工法によるシアン化合物浄化工事を実施し、チェックボーリングにより、浄化を確認しました。

HAR-CN剤の適用事例(2/6)～施工フロー

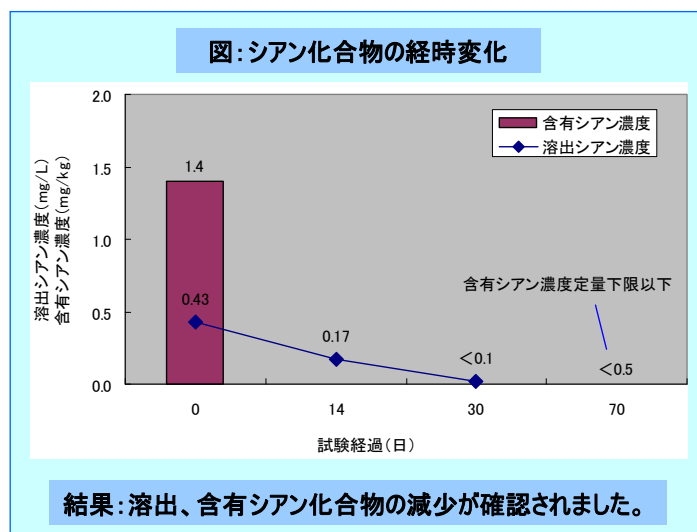
本事例においては、以下の流れで施工を進め、浄化を終えました。



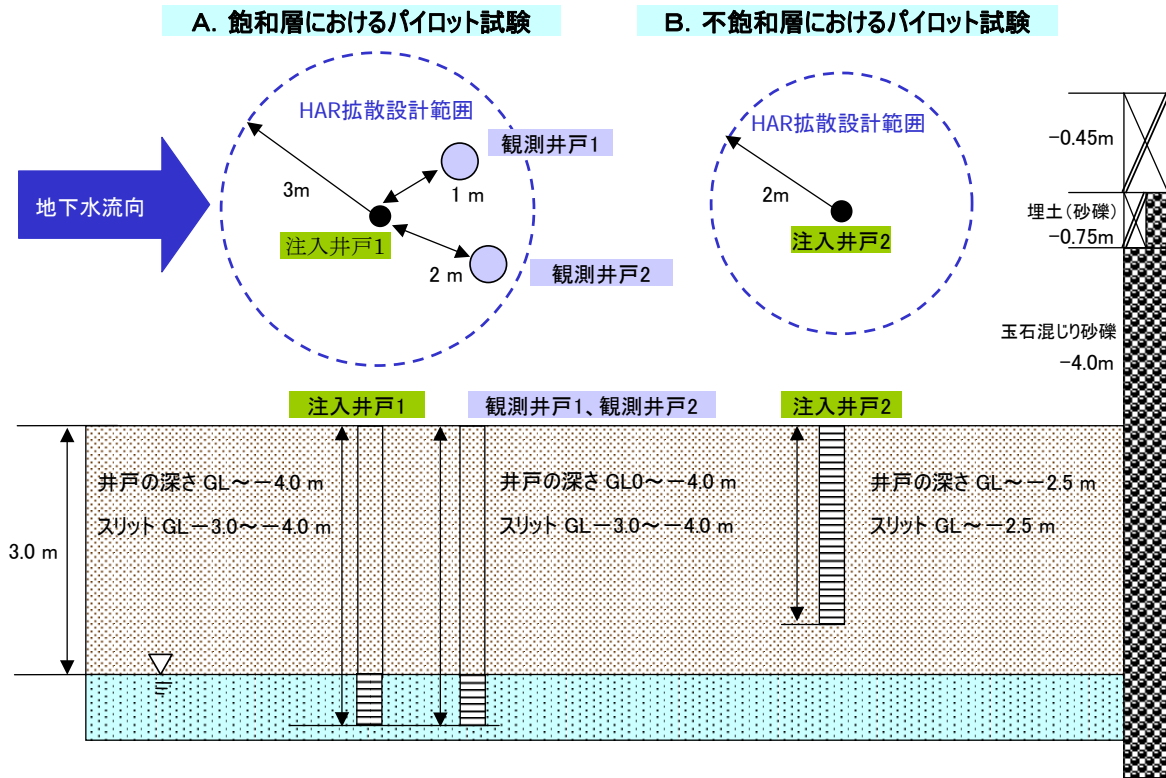
HAR-CN剤の適用事例(3/6)～Ⅱ.室内試験



本事例の室内試験結果

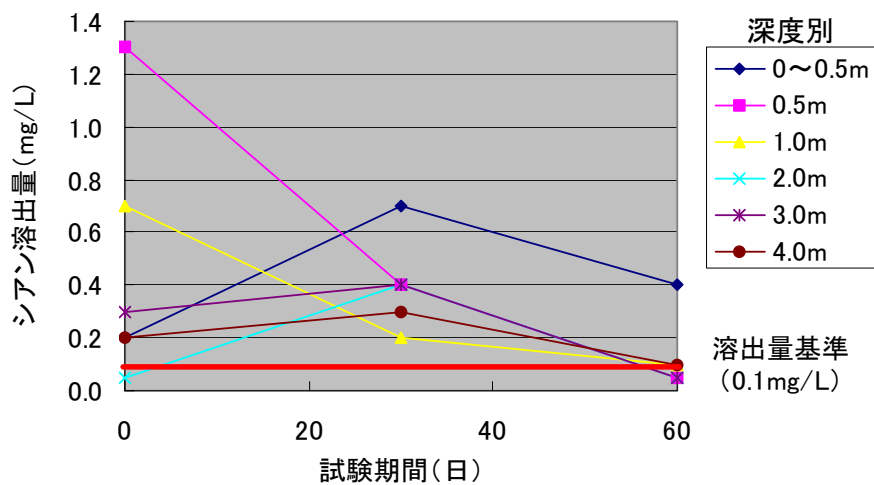


HAR-CN剤の適用事例(4/6)～Ⅲ.現地パイロット①



HAR-CN剤の適用事例(5/6)～Ⅲ.現地パイロット②

本事例でのパイロット試験におけるシアン溶出濃度の経時変化



結果

チェックボーリングにより採取した土壌をシアン溶出量にて評価しました。
 (GL0～0.5m、0.5m、1.0m、2.0mは不飽和層、GL3.0m、4.0mは飽和層)
 GL0～0.5m以外の深度においてシアン化合物の浄化が確認されました。

HAR-CN剤の適用事例(6/6)～ⅣⅤ.本施工

■ 施工概要

【浄化対象面積】376m²

【浄化対象深度】GL0～-4.5m

【浄化対象体積】1,413m³

【シアン濃度(溶出濃度)】～1.3mg/L(最大)

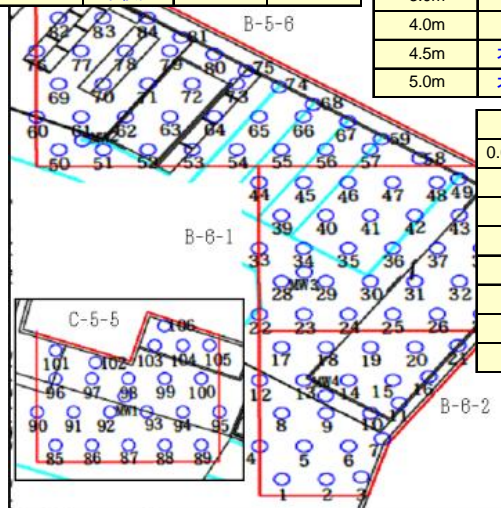
【注入孔】106本

パイロット試験の結果を踏まえ、2mピッチにて HAR剤注入孔を設置しました。

B-5-6	事前調査	2ヵ月後	施工完了時
0.0m～0.5m	0.4	不検出	不検出
0.5m	0.7	3.5	不検出
1.0m	0.3	不検出	不検出
2.0m	不検出	不検出	不検出
3.0m	1.3	不検出	不検出
3.5m	-	不検出	-
4.0m	不検出	-	-
5.0m	不検出	-	-

B-6-1	事前調査	2ヵ月後	施工完了時
0.0m～0.5m	0.2	0.2	不検出
0.5m	1.3	不検出	不検出
1.0m	0.7	不検出	不検出
2.0m	不検出	0.5	不検出
3.0m	0.1	不検出	不検出
4.0m	0.3	不検出	不検出
4.5m	不検出	不検出	-
5.0m	不検出	-	-

C-5-5	事前調査	2ヵ月後
0.0m～0.5m	0.2	不検出
0.5m	0.1	不検出
1.0m	0.2	不検出
2.0m	0.1	不検出
2.5m	-	-
3.0m	不検出	-
4.0m	不検出	-
5.0m	不検出	-






B-6-2	事前調査	2ヵ月後
0.0m～0.5m	0.2	不検出
0.5m	不検出	不検出
1.0m	0.1	不検出
2.0m	不検出	不検出
3.0m	不検出	不検出
4.0m	0.1	不検出
4.5m	不検出	不検出
5.0m	不検出	不検出

以上の結果より、HAR工法によるシアン浄化施工を完了しました。

最後に

エコサイクル社の取り組み

-  バイオレメディエーションの可能性を追求し、実績を重ねて各種汚染物質、様々な現場条件に対応する技術の開発、更なる向上・普及に努めていきます。
-  バイオレメディエーションによる浄化技術について浄化会社様と検討し、お客様のご要望に応えるべく、更に日々邁進していきます。
-  弊社の製品、取り組みについて、ご興味をお持ちいただけましたら、お気軽にご相談ください。

46

御清聴ありがとうございました

- 本日はご紹介したバイオレメディエーションに関しましては、本展示会におきまして三菱商事/エコサイクルの共同でブース「D-29」に出展しております。
- 各種バイオレメディエーション用の製品について事例を交えてのご紹介、各種ご相談に説明員が応じます。
- 是非お立ち寄りください。

47

修復設計をサポートします

HARに関するご相談は下記担当窓口までご用命ください。

【HAR開発・バイオ技術・製造】

エコサイクル株式会社 環境修復事業部
営業部 担当：松田/黒田
information@ecocycle.co.jp
〒939-8064 富山県富山市赤田694-2
TEL. 076-420-3122 FAX. 076-420-3161

【HAR販売・その他】

三菱商事株式会社 機能化学品本部
担当：西川/越後/小畑
〒100-8086 東京都千代田区丸の内2-6-1
TEL. 03-3210-7497 FAX. 03-3210-5031

