

## 30. オゾンマイクロバブルによる汚染地下水の浄化

○高木一成（地盤環境エンジニアリング）・渡部貴史（同）・長谷川展男（同）

### 1. はじめに

化学的酸化法による地下水浄化工法は、汚染物質の濃度や物質の種類に対する適用範囲が広く、即効性もあることから、実施例が多く報告されている。現在の主流は、過酸化水素と鉄イオンの反応を利用した、いわゆるフェントン法であるが、pH 調整による水質の変化や鉄触媒の注入が敬遠されたり、繰り返しの注入工事が困難であったりと、適用が制限される場合もある。

そこで筆者らは酸化剤としてオゾンを使用し、オゾンの微細気泡（=オゾンマイクロバブル：以下 OMB という）による地下水の浄化を試みた。

### 2. 浄化の原理

オゾンが水中に溶解すると一部は水中で自己分解し、オゾンよりも酸化力の強い OH ラジカルが生成される。オゾンあるいは OH ラジカルは、VOC や油との汚染物質と反応し、これらを二酸化炭素や水などに分解する(図-1 参照)。

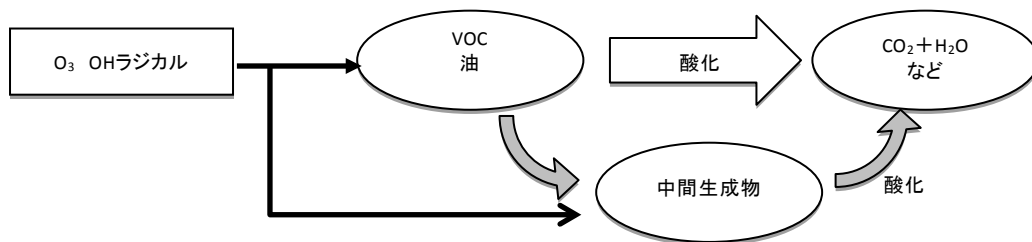


図-1 浄化原理の概念図

水中のオゾンは短時間で無害な酸素に分解するため、人体への影響は少ない。このため、オゾン水中に溶け込ませたオゾン水は、その酸化力を利用して水道水や生鮮食品の殺菌等にも用いられている<sup>1),2)</sup>。

ただし、短時間で酸素に分解してしまうことは、地下水の浄化にオゾンを使用する場合においては、浄化効果の持続時間が短いことを意味する。そこで、本工法ではオゾンをマイクロバブル化して地下水に添加することとした。

マイクロバブルは直径が概ね 50 μm 以下の微細な気泡のことであり、通常の気泡と比較して浮上速度が遅い、同体積の気泡(群)を比較した場合に径が小さくなるほど表面積が大きくなる、などの性質がある<sup>3)</sup>。したがって、地下水浄化に OMB を使用した場合、水中でのオゾンの滞留時間が長くなることで分解効果が持続し、かつ汚染物質とオゾンとの接触機会が増えて、効率的に分解することが可能になると考えた。

### 3. 適用性試験

OMB による地下水浄化効果を確認するため、実サイトから採水した汚染地下水を用いて適用性試験を実施した。試験では水槽に地下水約 80L を入れ、吐出口にマイクロバブル発生ノズルを取り付けたポンプで地下水を約 27L/min の流量で循環させた。マイクロバブル発生ノズルにはオゾン発生

器を接続し、オゾンを 2L/min (発生量 5~6g/h) の流量で供給した。図-2 に試験装置の模式図を示す。

試験に使用する地下水は機械工場やガソリンスタンドから採水し、試料①~試料④とした。試験中の汚染物質の濃度はポータブル PID-GC で測定した。

以下に試験結果を記す。

(1)試料①

原水濃度はテトラクロロエチレン(PCE)が 0.012mg/L、トリクロロエチレン(TCE)が 0.005mg/L、シス-1,2-ジクロロエチレン(cis-1,2-DCE)が 0.11mg/L であった。

試験開始 10 分までは水質に大きな変化はなかったが、20 分後には cis-1,2-DCE は不検出となり、TCE は 0.001mg/L まで濃度が低下した。一方 PCE は 20 分後に 0.009mg/L とわずかに濃度が低下したものの、試験終了時の 60 分後でも 0.006mg/L と、初期濃度の 50% までしか低下しなかった。図-3 に試験結果のグラフを示す。

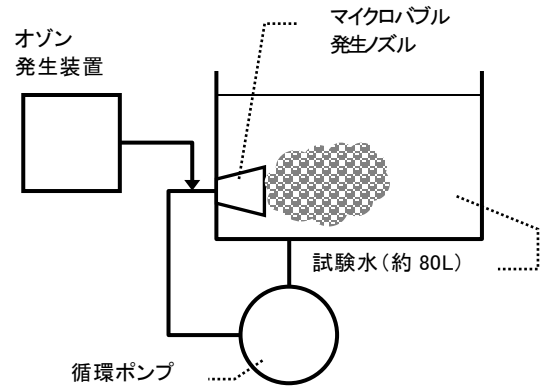


図-2 試験装置模式図

(2)試料②

原水濃度は TCE が 0.18mg/L、cis-1,2-DCE が 1.0mg/L、1,1-ジクロロエチレン(1,1-DCE)が 0.029mg/L、1,1,1-トリクロロエタン(MC)が 0.22mg/L であった。

試験開始 5 分後には、cis-1,2-DCE が 0.12mg/L と初期濃度の 12%、1,1-DCE が 0.010mg/L と 30% 程度まで濃度が低下し、10 分後にはいずれも不検出となった。TCE も開始 10 分後には 0.039mg/L と初期濃度の 20% 程度まで低下し、30 分後には不検出となった。一方 MC は試験終了時の 60 分後でも 0.11mg/L と、初期濃度の 50% しか低下しなかった。図-4 に試験結果のグラフを示す。

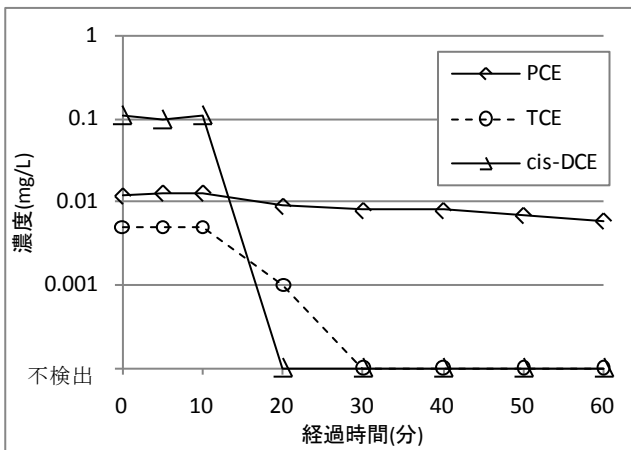


図-3 適用性試験結果(試料①)

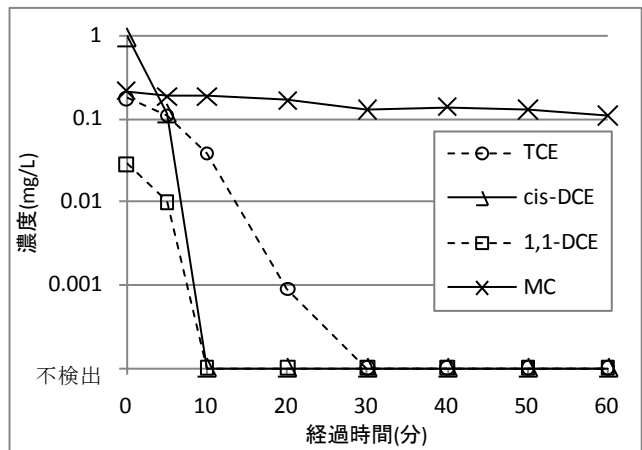


図-4 適用性試験結果(試料②)

(3)試料③

原水濃度は TCE が 0.40mg/L、cis-1,2-DCE が 1.8mg/L、1,1-DCE が 0.015mg/L、1,2-ジクロロエタン(1,2-DCA)が 0.002mg/L であった。また、トルエンが 0.42mg/L、キシレンが 0.47mg/L の濃度で含まれていた。

試験開始 10 分で 1,1-DCE は不検出となり、cis-1,2-DCE も 0.022mg/L と大幅に濃度が低下した。

TCE およびトルエン・キシレンも初期濃度の 50～20%まで濃度が低下した。30 分後には 1,2-DCA 以外の物質は不検出となった。1,2-DCA は初期濃度が 0.002mg/L と他の物質と比較して低かったが、試験終了の 40 分後でも濃度の変化はなかった。図-5 に試験結果のグラフを示す。

#### (4) 試料④

原水濃度はベンゼンが 0.045mg/L、トルエンが 3.6mg/L、エチルベンゼンが 0.003mg/L、キシレンが 0.78mg/L であった。なお、この試験ではオゾンによる汚染物質の分解効果を確認する目的で、試験開始 60 分までは空気マイクロバブルのみとして、60 分経過後 OMB の添加を開始した。

60 分間空気マイクロバブルによる「ばっ気」を続けた結果、ベンゼンが 0.034mg/L、トルエンが 2.44mg/L、エチルベンゼンが 0.002mg/L、キシレンが 0.51mg/L と、初期濃度の 65～75%程度まで濃度が低下した。その後、オゾンの添加を開始したところ、溶存オゾン濃度の上昇とともに BTEX 濃度は急激に低下し、10 分後(試験開始 70 分後)にはベンゼンが 0.004mg/L、トルエンが 0.21mg/L、エチルベンゼンが不検出、キシレンが 0.024mg/L となった。さらに 20 分後(同 80 分後)にはトルエンが 0.024mg/L まで低下し、ベンゼンとキシレンは不検出となった。

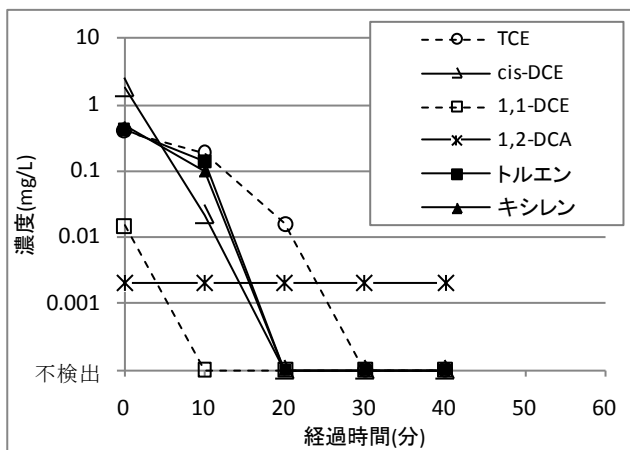


図-5 適用性試験結果(試料③)

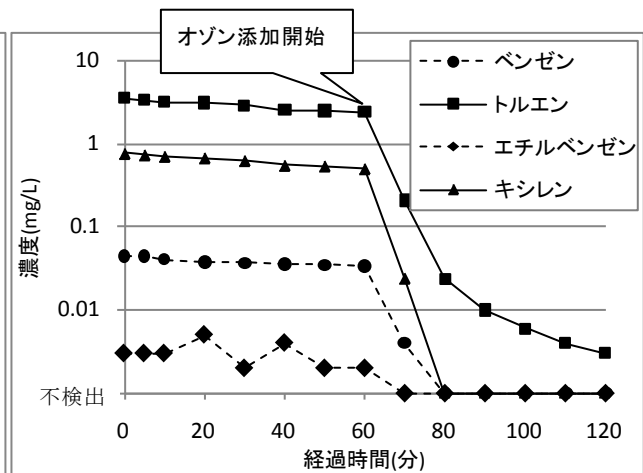


図-6 適用性試験結果(試料④)

適用性試験の結果から、OMB が VOC や BTEX の分解に有効であることが確認された。ただし、MC や 1,2-DCA など分解速度が遅かったり、分解できなかつたりする物質もあった。

また、試料④を用いた試験結果から、VOC や BTEX の濃度低下はマイクロバブルによるばっ気効果によるものではなく、OMB による分解の効果であることが確かめられた。

塩素系 VOC の汚染水を用いた試験では、1,1-DCE や cis-1,2-DCE などは速やかに分解し、TCE も分解効果が明らかであった。PCE や MC では分解の効果をはっきりと確認することはできず、1,2-DCA は、初期濃度が低濃度であったにもかかわらず、濃度の変化は全く認められなかった。

塩素系 VOC は塩素数の少ない方が分解しやすく、MC など二重結合構造をもたない物質が難分解性であるというのは、フェントン法に代表される OH ラジカルを用いた化学的酸化法でも見られる傾向である。したがって、OMB による分解はオゾンが分解する際に生成される OH ラジカルが寄与する部分が多いものと推察された。

## 4. 実サイトでの施工

### 4.1 サイトの概要

OMB による浄化を実施したサイトは機械工場の一角であり、地下水中の PCE、TCE および

cis-1,2-DCE が環境基準を超過していた。

OMB による浄化を実施するまでは、水素供給剤によるバイオレメディエーション法を実施し、PCE は最大 9mg/L であったものが環境基準程度まで、TCE は最大 0.64mg/L であったものが環境基準を下回るまでになった。しかしながら、cis-1,2-DCE は 1mg/L 前後の濃度で推移し、近年環境基準項目に追加された塩化ビニルモノマー(VC)についてもモニタリングを開始したところ、VC も環境基準を超える濃度であることが判明した。

引き続き薬剤を追加注入してバイオレメディエーションを継続することも考えられたが、cis-1,2-DCE や VC の微生物分解による完全浄化には長期間を要する可能性があったことから、OMB による浄化を試みることにした。

既存の調査やモニタリング結果から判明している地下水汚染の範囲は、東西 10m×南北 10m の約 100m<sup>2</sup> である。地質はシルトや粘土混じりの砂礫または砂を主体とし、地下水位は GL-4m 程度、第一帯水層の下限は、およそ GL-10m に確認される粘土層である。

## 4.2 浄化工法の概要

浄化工法の概要は以下の通りである。

- ①汚染源に揚水井を設置し、汚染物質を地下水と共に回収する
- ②揚水した地下水中の汚染物質を地上の設備で OMB により浄化する
- ③浄化した地下水にさらに OMB を添加しつつ地盤に注入し、地中の VOC を分解する

揚水井は汚染源に設置されている既存観測井の近傍に掘削した。処理後の OMB 含有水は汚染源ではなく、揚水性や既存観測井から 3.5～5.5m 離れた地点に設置したスパーキング井から注入することとした。これは、水を注入することによる汚染の拡散を防止するためであり、また、OMB 含有水を循環させることで、周囲から汚染源に向かって地中の VOC の分解が促進されると考えたからである。図-7 に浄化工法の概要図を、図-8 に浄化装置に外観写真を示す。

なお、図-7 ではスパーキング井は 4 本となっているが、本サイトではスパーキング井を 6 本設けた。地下水の揚水量は 15L/min 程度とし、各スパーキング井からの注入量は 2～3L/min とした。オゾンガスの供給量は 3 基のノズルの合計で 3L/min、オゾン量は 15g/h とした。

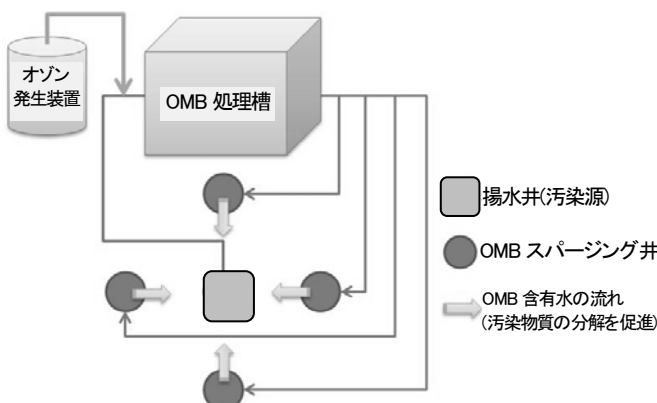


図-7 浄化工法概要図

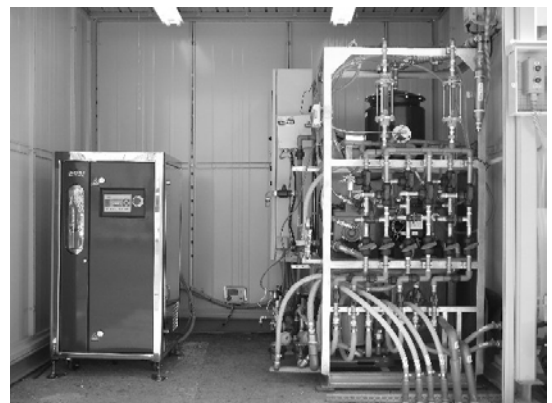


図-8 浄化装置外観写真

## 4.3 モニタリング結果

既存観測井と揚水井でモニタリングを実施した。分析は公定法分析とし、cis-1,2-DCE、PCE、VC の他に、揚水井では全有機炭素(TOC)と酢酸の分析を行った。TOC は水中で酸化される有機物の総量であり、

オゾンや OH ラジカルを消費して、VOC の分解を阻害する要因の指標となると考えて測定を行った。

酢酸は、過去にバイオレメディエーションで注入した薬剤の残渣である。当初、薬剤の成分が残留しているとは想定しておらず、酢酸は PCE 等のクロロエチレン類が酸化される過程で中間生成物として測定されるのではないかと予想して分析を行った。しかし、浄化を開始した直後からかなりの高濃度で検出されたため、その理由を検討したところ、バイオレメディエーション薬剤の残渣の可能性が高いと考えられた。なお、酢酸もオゾンや OH ラジカルによって酸化されうる物質であるため、VOC の浄化を阻害する。同時に、化学的酸化分解の効果を確認するための指標となるとも考えられたため、モニタリングを継続した。表-1 に分析結果を、図-9 に観測井の、図-10 に揚水井の濃度変動図を示す。

表-1 地下水モニタリング結果

日付	観測井の地下水分析結果			揚水井の地下水分析結果				
	cis-1,2-DCE	PCE	VC	cis-1,2-DCE	PCE	VC	TOC	酢酸
2010年7月	1.1	0.2	0.41	0.040	0.0024	0.0062	41	22
2010年8月	1.3	0.0024	0.29	0.047	0.0012	0.006	13	9
2010年9月	0.49	ND	0.54	0.047	ND	0.0064	6.8	1
2010年10月	1.0	0.038	0.16	0.052	ND	0.015	3.3	ND
2010年11月	0.47	0.001	0.29	0.024	ND	0.0065	2	ND
2010年12月	0.059	0.0097	0.037	0.084	0.0021	0.014	1.5	ND
2011年1月	0.46	0.018	0.057	0.065	0.0009	0.017	1.4	ND
2011年2月	0.060	0.014	0.027	0.053	0.0052	0.014	1.9	ND
2011年3月	0.036	0.020	0.045	ND	0.0025	-	-	-
2011年4月	0.018	0.020	ND	0.11	0.018	0.018	1.1	-
2011年5月	0.33	0.076	0.11	0.049	0.007	0.015	1.9	ND
2011年6月	0.43	1.4	0.011	0.043	0.021	0.0071	11	-
2011年7月	0.64	1.6	0.031	0.046	0.006	0.012	4.3	-
2011年8月	0.24	0.18	0.029	0.048	0.014	0.010	1.2	-

単位:mg/L NDは不検出

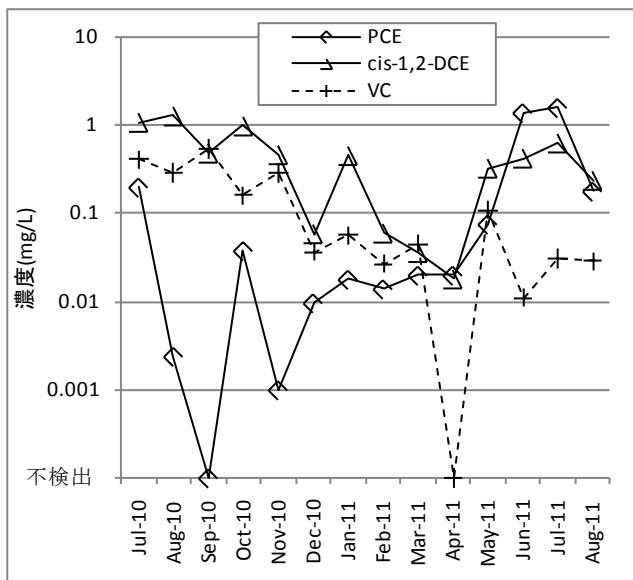


図-9 モニタリング結果(観測井)

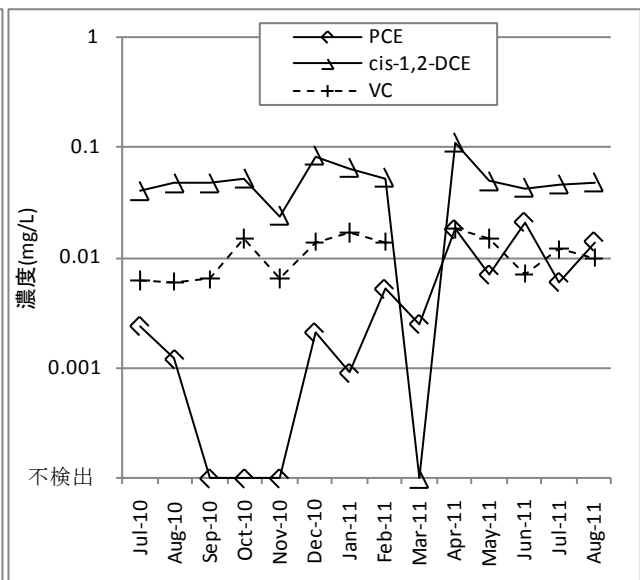


図-10 モニタリング結果(揚水井)

観測井の地下水の初期濃度は cis-1,2-DCE が 1.1mg/L、PCE が 0.20mg/L、VC が 0.41mg/L であった。OMB による浄化を開始すると、cis-1,2-DCE および VC は徐々に濃度が低下し、2011 年 4 月には cis-1,2-DCE が 0.018mg/L、VC は不検出となった。PCE は一旦大きく濃度が低下したが、その後は上昇と低下を繰り返しつつ、2011 年 1 月以降は 0.020mg/L 付近で推移した。

しかし、2011年5月に3物質とも大幅に濃度が上昇し、2011年7月には cis-1,2-DCE が 0.64mg/L、PCE が 1.6mg/L と、浄化開始時よりも高濃度で検出された。2011年8月には濃度は再び減少傾向に転じた。

揚水井は既存観測井から 1m 程度の場所に設置したが、初期濃度は cis-1,2-DCE が 0.040mg/L、PCE が 0.0024mg/L、VC が 0.0062mg/L と観測井と比較して低い値であった。揚水井のスクリーン設置深度は観測井と同じであるが、透水性の良い地層と汚染物質が滞留・吸着しやすい地層の深度が異なる等の理由により、揚水した地下水が結果的に希釈されたものと考えられた。

揚水井の濃度は、集水効果により徐々に上昇すると予想していたが、cis-1,2-DCE は 0.045~0.05mg/L 程度、VC は 0.01~0.015mg/L 程度と、浄化開始時よりも若干高い濃度で推移している。また、PCE は一旦不検出となったのち、濃度が上昇に転じ 0.01mg/L 程度で推移している。

揚水井では TOC と酢酸も分析した。初期濃度は TOC が 41mg/L、酢酸が 22mg/L であり、地下水中の有機物に占める酢酸の割合が多かった。しかしながら、3か月後には TOC が 3.3mg/L、酢酸は不検出となり、酢酸やそのほかの有機物が OMB により酸化分解されたものと考えられた。TOC は観測井の VOC 濃度が上昇した 2011年6月に 11mg/L と急激に濃度が上昇したが、その後減少に転じ、2011年8月には 1.2mg/L と、これまでの値に戻った。

観測井でのモニタリング結果を見ると、cis-1,2-DCE や VC については濃度の上下を繰り返しているものの、基本的に低下傾向にある。ただし、PCE が一時的に浄化開始時よりも濃度が高くなったことなどから、依然として地中に汚染物質が残留しているものと考えられる。なお、マイクロバブルには土粒子に吸着した汚染物質を剥離させる効果があることも報告されており<sup>4)</sup>、この剥離効果と地下水の流れによる洗浄効果が濃度の上昇となって表れていると推定される。

上記のような、剥離・洗浄効果による濃度の上昇が今後も見られる可能性はある。しかしながら、観測井の cis-1,2-DCE および VC は濃度の低下傾向が続いていること、上昇を続けていた PCE が減少に転じたこと、オゾンや OH ラジカルを消費する酢酸や TOC が概ね分解され尽くしたと考えられることから、今後も濃度の低下が進むと期待される。

## 5. まとめ

室内試験の結果、一部難分解性の物質もあったが、OMB が VOC や BTEX などを分解する効果があることが確認できた。

実サイトの施工でも、観測井の cis-1,2-DCE および VC の濃度の低下傾向が確認でき、OMB が地下水の浄化に一定の効果があった。PCE については濃度が一旦低下した後、再び上昇するという結果が得られた、これはマイクロバブルによる汚染物質の土壌からの剥離効果と集水効果によるものと考えられ、PCE 濃度はその後減少に転じた。

本工法は浄化完了までの連続運転を前提としており、上記のような濃度のリバウンドがあっても対処できることが特徴であり、今後も浄化運転とモニタリングを継続して、浄化の効果を見極めたいと考えている。

### 参考文献

- 1)日本オゾン協会(2009):オゾンハンドブック
- 2)海賀伸好(2008):オゾンと水処理
- 3)上山智嗣,宮本誠(2009):マイクロバブルの世界
- 4)日野成雄(2007):微細気泡混合水の注入による油汚染土壌の浄化促進効果について,第13回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集,p363~367
- 5)日野成雄(2010):オゾン酸化法による VOCs 汚染地下水の浄化効果の検証,第16回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集,p598~601
- 6)高木一成(2011):オゾンマイクロバブルによる地下水浄化工法について,第17回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集,p161~164