

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6212842号  
(P6212842)

(45) 発行日 平成29年10月18日(2017.10.18)

(24) 登録日 平成29年9月29日(2017.9.29)

(51) Int. Cl.		F I			
<b>B09C</b>	<b>1/10</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>B09B</b>	<b>3/00</b>	<b>Z A B E</b>
<b>B09B</b>	<b>3/00</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>B09B</b>	<b>3/00</b>	<b>C</b>
<b>A62D</b>	<b>3/02</b>	<b>(2007.01)</b>	<b>A62D</b>	<b>3/02</b>	
<b>C12N</b>	<b>1/00</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C12N</b>	<b>1/00</b>	<b>R</b>
<b>A62D</b>	<b>101/22</b>	<b>(2007.01)</b>	<b>A62D</b>	<b>101:22</b>	

請求項の数 1 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2012-191736 (P2012-191736)	(73) 特許権者	000001063 栗田工業株式会社 東京都中野区中野四丁目10番1号
(22) 出願日	平成24年8月31日(2012.8.31)	(74) 代理人	100086911 弁理士 重野 剛
(65) 公開番号	特開2013-139020 (P2013-139020A)	(72) 発明者	奥津 徳也 東京都新宿区西新宿三丁目4番7号 栗田工業株式会社内
(43) 公開日	平成25年7月18日(2013.7.18)	(72) 発明者	星野 隆行 東京都新宿区西新宿三丁目4番7号 栗田工業株式会社内
審査請求日	平成27年8月25日(2015.8.25)	(72) 発明者	田村 涉 東京都新宿区西新宿三丁目4番7号 栗田工業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2011-267983 (P2011-267983)		
(32) 優先日	平成23年12月7日(2011.12.7)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 汚染土壌の浄化方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

有機塩素化合物で汚染された土壌に栄養剤溶液を注入して土壌を嫌気性とする第1の栄養剤溶液注入工程と、

その後、該土壌に塩素化エチレン分解菌含有水を注入する塩素化エチレン分解菌注入工程と、

その後、該土壌に栄養剤溶液を注入する第2の栄養剤注入工程とを有し、

前記第1の栄養剤溶液注入工程及び第2の栄養剤溶液注入工程で注入する栄養剤がクエン酸及び/又はその塩であり、

前記塩素化エチレン分解菌がデハロコッコイデス属細菌であり、

前記第1の栄養剤注入工程によって土壌又は地下水のORPが-100mV以下となった後、塩素化エチレン分解菌注入工程を行い、

前記第2の栄養剤注入工程で注入される栄養剤溶液の栄養剤の濃度は炭素として100~10000mg/Lであり、該栄養剤溶液のpHは6~8であり、該栄養剤溶液の注入量は前記塩素化エチレン分解菌注入工程で注入した塩素化エチレン分解菌含有水の100~10000倍である汚染土壌の浄化方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、塩素化エチレン等の有機塩素化合物で汚染された土壌や、さらには該土壌内の地下水を原位置バイオオーグメンテーション法によって浄化する方法に係り、特に、嫌気性の塩素化エチレン分解菌を土壌に注入して浄化する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

揮発性有機塩素化合物等によって汚染された土壌や地下水などの浄化方法として、揮発性有機塩素化合物に対する分解能力の高い微生物を培養し、汚染現場等に投与して浄化を行うバイオオーグメンテーションと呼ばれる技術がある（特許文献1）。

【0003】

この特許文献1の方法は、脱酸素処理した水（水道水、地下水、工業用水など）で嫌気性微生物と栄養剤を希釈して土中に注入することにより、微生物を広範囲に分散し、有機塩素化合物の分解効率を向上させることを企図したものである。この特許文献1の方法によれば、嫌気性微生物の活性を低下させることなく土壌中に注入して、良好なバイオオーグメンテーションを行うことができる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2011-194307

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

特許文献1の方法では、希釈水を脱酸素処理するための好気生物膜処理装置が必要であるため、本装置の立ち上げや現場への設置、撤去作業、産廃処理など必要な工程が多岐にわたり煩雑である、という問題があった。

【0006】

本発明は塩素化エチレン等の有機塩素化合物で汚染された土壌や、さらには該土壌内の地下水を原位置バイオオーグメンテーション法により効率よく浄化することができる汚染土壌の浄化方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の汚染土壌の浄化方法は、有機塩素化合物で汚染された土壌に栄養剤溶液を注入して土壌を嫌気性とする第1の栄養剤溶液注入工程と、その後、該土壌に塩素化エチレン分解菌含有水を注入する塩素化エチレン分解菌注入工程と、その後、該土壌に栄養剤溶液を注入する第2の栄養剤注入工程とを有し、前記第1の栄養剤溶液注入工程及び第2の栄養剤溶液注入工程で注入する栄養剤がクエン酸及び/又はその塩であり、前記塩素化エチレン分解菌がデハロココイデス属細菌であり、前記第1の栄養剤注入工程によって土壌又は地下水のORPが-100mV以下となった後、塩素化エチレン分解菌注入工程を行い、前記第2の栄養剤注入工程で注入される栄養剤溶液の栄養剤の濃度は炭素として100~10000mg/Lであり、該栄養剤溶液のpHは6~8であり、該栄養剤溶液の注入量は前記塩素化エチレン分解菌注入工程で注入した塩素化エチレン分解菌含有水の100~10000倍であるものである。

【発明の効果】

【0010】

有機塩素化合物で汚染された土壌に栄養剤を注入すると、テトラクロロエチレンやトリクロロエチレンは、土着の一般的な嫌気微生物によって還元的脱塩素化反応により分解され、シス-1,2-ジクロロエチレン（以下、cis-DCEという場合がある。）が生成し、cis-DCEの濃度が高くなる。このようにcis-DCEの濃度が高くなった土壌に塩素化エチレン分解菌を注入すると、塩素化エチレン分解活性を有するデハロココイデス属細菌の増殖速度が大きくなり、効率の良い浄化を行うことができる。

【0011】

10

20

30

40

50

この塩素化エチレン分解菌注入後に再度栄養剤を注入すると、土壌を嫌気性に保ち、塩素化エチレン分解菌を増殖させることができる。また、塩素化エチレン分解菌注入直後に栄養剤の注入を開始した場合には、塩素化エチレン分解菌を土壌中で拡散させる効果も奏される。

【0012】

なお、嫌気性の塩素化エチレン分解菌を使用するにあたっては、酸素との接触による微生物の活性低下を防ぐ必要があるが、本発明によれば栄養剤を予め土壌に注入することにより、希釈水を脱酸素処理するための好気生物膜処理装置を使用せずに、嫌気性の塩素化エチレン分解菌の活性を低下させることなく土壌中に注入して土壌中で増殖させることができるので、良好なバイオオーグメンテーションを行うことが可能となる。

10

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】実施の形態の説明図である。

【図2】参考例1の説明図である。

【図3】参考例2の説明図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明についてさらに詳細に説明する。

【0015】

本発明において、処理対象となる土壌または地下水は、塩素化エチレン等の有機塩素化合物で汚染された土壌または地下水である。塩素化エチレンとしては、テトラクロロエチレン(PCE)、トリクロロエチレン(TCE)、シス-1,2-ジクロロエチレン(cis-DCE)、トランス-1,2-ジクロロエチレン(trans-DCE)、1,1-ジクロロエチレン(1,1-DCE)、塩化ビニル(VC)およびこれらの脱塩素化中間体などが例示されるが、本発明では特にテトラクロロエチレンおよび/またはトリクロロエチレンを高濃度で、例えば主成分として含み、シス-1,2-ジクロロエチレンの濃度が低い、特に増殖維持濃度より低い土壌や、さらには該土壌内の地下水が処理対象として適している。

20

【0016】

本発明においてこのような塩素化エチレンの分解に用いられる微生物は、塩素化エチレン分解活性を有するデハロココイデス属細菌が好適であるが、特に塩化ビニル(VC)を単独でエチレンに分解する活性を有するデハロココイデス属細菌が好ましい。

30

【0017】

本発明では、浄化対象となる土壌または地下水に予め栄養剤を添加し、嫌気状態に保つことにより、土着の一般的な嫌気微生物の還元的脱塩素化反応により、テトラクロロエチレンやトリクロロエチレンを分解して、cis-DCEを生成させ、還元性雰囲気(好ましくは土壌または地下水のORPが-100mV以下)とする。

【0018】

テトラクロロエチレンやトリクロロエチレンは、嫌気状態において土着の一般的な嫌気微生物による還元的脱塩素化反応により分解され、シス-1,2-ジクロロエチレン(以下、cis-DCEという場合がある。)が生成し、cis-DCEの濃度が高くなる。このようなcis-DCEの濃度が高く、また嫌気性となっている土壌または地下水では、塩素化エチレン分解活性を有するデハロココイデス属細菌の増殖速度が大きくなり、効率の良い浄化を行うことができる。

40

【0019】

栄養剤としては、土着の一般的な嫌気微生物による還元的脱塩素化反応によりテトラクロロエチレンやトリクロロエチレンを分解してcis-DCEを生成させる作用を奏するものであればよく、その組成、濃度等は限定されず、各種のものが使用できる。好ましい栄養剤としては、クエン酸、乳酸、プロピオン酸、酪酸、ショ糖およびこれらの塩から選ばれる少なくとも1種を含有し、かつ密度1.05g/mL以上、好ましくは1.2~1

50

・ 3 mg / mL に調整されたものが挙げられる。このような栄養剤を、土壌又は地下水当たり 0.1 ~ 1.0 g / L、好ましくは 0.5 ~ 5 g / L の範囲となるように添加するのが好ましい。栄養剤の注入頻度としては、1 ~ 6 か月、特に 3 ~ 4 か月間隔で繰り返し添加することが好ましい。

【 0 0 2 0 】

デハロコッコイデス属細菌の増殖速度は cis - DCE 濃度に比例するため、cis - DCE 濃度が低い時点でデハロコッコイデス属細菌を注入すると、デハロコッコイデス属細菌の増殖は遅く、土壌中に注入されたデハロコッコイデス属細菌は、上流から流れてくる地下水によって下流に流されて希釈され、デハロコッコイデス属細菌の増殖速度が低くなる。従って、注入したデハロコッコイデス属細菌を浄化対象となるエリアにおいて速やかに増殖させるために、デハロコッコイデス属細菌注入時における土壌中の cis - DCE 濃度が、デハロコッコイデス属細菌の増殖維持濃度以上に増加していることが好ましい。このデハロコッコイデス属細菌の増殖維持濃度は、デハロコッコイデス属細菌の増殖量が地下水流れによる希釈流出量よりも大きくなる cis - DCE 濃度であるので、この cis - DCE 濃度以上となるように栄養剤の注入条件を決定することが望ましい。

10

【 0 0 2 1 】

このように栄養剤添加後、土中の ORP と基質 ( cis - DCE ) 濃度がデハロコッコイデス属細菌等の塩素化エチレン分解菌の生育に適した条件であることを確認したうえで、塩素化エチレン分解菌を注入することにより、塩素化エチレン分解菌が速やかに増殖し、塩素化エチレン等の有機塩素化合物が効率よく分解される。

20

【 0 0 2 2 】

塩素化エチレン分解菌を土壌に注入する場合、デハロコッコイデス属細菌を単独で注入してもよく、デハロコッコイデス属細菌を他の細菌とともに培養した培養液を注入してもよい。土壌に注入する培養液中のデハロコッコイデス属細菌の濃度は、 $10^9 \sim 10^{12}$  cell / L 程度が好ましく、このような培養液を地下水中に、 $10^7 \sim 10^9$  cell / L 程度の濃度となるように注入することが好ましい。

【 0 0 2 3 】

塩素化エチレン分解活性を有するデハロコッコイデス属細菌は、テトラクロロエチレンやトリクロロエチレンを高濃度で含み、シス - 1, 2 - ジクロロエチレンの濃度が低い土壌または地下水では増殖はするが、増殖速度は小さい。これに対し、デハロコッコイデス属細菌は、シス - 1, 2 - ジクロロエチレンの濃度が高い土壌または地下水では、増殖速度が高い。デハロコッコイデス属細菌の増殖速度はシス - 1, 2 - ジクロロエチレンの濃度に比例するので、シス - 1, 2 - ジクロロエチレンの濃度が高い状態で、デハロコッコイデス属細菌を注入すると、その増殖速度が大きくなり、浄化効率が良くなる。

30

【 0 0 2 4 】

塩素化エチレン分解菌を土壌に注入するにあたっては、酸素との接触による微生物の活性低下を防ぐことが好ましい。酸素との接触による微生物の活性低下を防ぐためには、下記のように塩素化エチレン分解菌含有水 ( 以下、培養液ということがある。 ) を注入するのが好ましい。即ち、土壌の ORP が - 100 mV 以下であれば、培養液タンクの出口側の注入管 ( ホースなど ) を帯水層の地下水水面下まで入れて培養液を注入する。

40

【 0 0 2 5 】

帯水層が被圧帯水層の場合は、ホースを使用せずに井戸配管に直接注入してもよい ( 井戸内に残っている大気はわずかであり、第 1 の栄養剤注入工程によって酸素は消費されているため )。土壌の ORP が - 100 mV 以上であるときには、栄養剤を追加注入して ORP が - 100 mV 以下となったことを確認した後、培養液を注入するのが好ましい。

【 0 0 2 6 】

この培養液注入工程の後、第 2 の栄養剤注入工程を行う。これにより、塩素化エチレン分解菌の活性を維持し、また土壌を嫌気性に保ち、有機塩素化合物を効率よく分解することができる。

【 0 0 2 7 】

50

なお、培養液注入時に井戸を大気開放する必要があるため、大気からの酸素混入の影響を低減するためにできるだけ早く栄養剤の追加注入をすることが望ましい。例えば、この第2の栄養剤注入工程を、培養液注入後、直ちに、例えば3 Hr以内特に1 Hr以内に開始する。この第2の栄養剤注入工程で注入する栄養剤の容量は培養液注入量の100~10000倍の範囲が望ましい。栄養剤溶液が過度に少量の場合、微生物を広範囲に分散させることができない。また、栄養剤の容量が過度に多すぎると、微生物が土壌内でドーナツ状に拡がってしまい、処理効率にムラが発生してしまう。

【0028】

第2の栄養剤注入工程に用いる栄養剤溶液の栄養剤濃度は、炭素として100~100000 mg/Lの範囲が良い。栄養剤濃度が低すぎると塩素化エチレン分解菌が塩素化エチレンを分解する際に必要とする水素が不足し、栄養剤濃度が高すぎると塩素化エチレン分解菌の活性を阻害してしまう。また、この栄養剤溶液のpHは6~8の範囲が望ましく、ORPは+200 mV以下、特に-100 mV以下が望ましい。

10

【0029】

以下、本発明方法による土壌浄化方法の一例を図1を参照して説明する。

【0030】

地表1から所定深さに不透水層3あるいは難透水層が存在し、その上側に帯水層2が存在する。4は地下水水位である。汚染地下水の存在域Wの地下水流れ方向最上流部付近に不透水層3に達するように注入井戸6を設け、栄養剤溶液や嫌気性微生物の培養液を土壌中に注入する。

20

【0031】

タンク10内に貯留された栄養剤水溶液は、ポンプ11を介して注入井戸6に供給され、培養液はタンク12から定量ポンプ13を介して注入井戸6に供給される。

【0032】

タンク12の頂部には、窒素ガスボンベ14から圧力調整弁(図示略)を介して窒素ガスが導入され、タンク12の上部の雰囲気窒素雰囲気とする。

【0033】

窒素ガスボンベ14から窒素ガスをタンク12内に供給するのは、培養液がタンク12から流出して分散液レベルが低下するのに伴って外部からタンク12内に空気が流入しないようにするためである。

30

【実施例】

【0034】

以下、参考例1及び参考例2について説明する。この参考例1では図2に示す試験装置を用い、参考例2では図3に示す試験装置を用いた。これらの試験装置では、幅5 m、奥行き5 m、高さ5 mのコンテナCに豊浦標準砂を敷き詰め、中央に25 mmの塩ビパイプPを縦に(鉛直に)設置してある。このコンテナC内に市水を25 m<sup>3</sup>注ぎ、現場模擬土壌を作製した。なお、塩ビパイプの下部3~5 mにはスリットを設けてあり、水をサンプリングできるようにしてある。

【0035】

実施例に相当する参考例1(図2)では、上記のコンテナCに栄養剤水溶液と培養液が各タンクA, Bから注入されるように構成されている。比較例に相当する参考例2(図3)は、栄養剤水溶液を活性炭カラムDに通した後、コンテナCに供給するよう構成されている他は参考例1(図2)と同一構成となっている。

40

【0036】

試験に用いた栄養剤水溶液、嫌気性微生物、培養液の条件は次の通りである。

【0037】

栄養剤水溶液：クエン酸三ナトリウム二水和物(濃度10 g/L)と窒素及びリンを含む

嫌気性微生物：デハロココイデス属細菌

培養液の菌濃度：10<sup>9</sup>個/L

50

## 【0038】

## [参考例1]

1 m<sup>3</sup> の栄養剤水溶液をパイプPから100 L / Hrで10 Hr コンテナCに注入した。1週間後にパイプPから水を100 mL採取してORPを分析した結果、地下水ORPは-180 mVであった。そこで、1 Lの嫌気性微生物培養液をパイプPから注入し、その後、直ちに1 m<sup>3</sup> の栄養剤水溶液を100 L / Hrで10 Hr注入した。

## 【0039】

注入完了後に、パイプPより地下水を100 mL採取し、その2 mLを下記のように調製された150 mLバイアル瓶中の100 mLの模擬地下水に注入し、次いで、ただちにクロロエチレンガス0.22 mL (6.0 mg / Lに相当)をヘッドスペースに注入した。30 で1週間培養を継続し、ヘッドスペースのクロロエチレン濃度を測定し、模擬地下水中のクロロエチレン濃度を算出した。

10

## 【0040】

その結果、模擬地下水中のクロロエチレン濃度は0.01 mg / Lであり、クロロエチレン分解率は100%であった。

## 【0041】

## &lt; 模擬地下水の調製方法 &gt;

1 wt % 濃度のクエン酸ナトリウム6水和物、0.05 wt % 濃度のリン酸2水素アンモニウム、および1 mg / Lのレザズリンを市水に溶解したもの100 mLを150 mL容バイアル瓶にとり、ヘッドスペースをN<sub>2</sub>ガスで置換した後ブチルゴムで密栓し、30 で3日間放置しレザズリンが無色となり還元状態になったものを模擬地下水とする。

20

## 【0042】

## [参考例2]

参考例1において、栄養剤水溶液をコンテナCに供給するに際し、栄養剤水溶液を100 L / Hrの通水速度で、30 に保温した活性炭カラム(活性炭名:三菱カルゴンF400、3 kg充填)に連続通水した。カラム出口で採取した水の酸化還元電位が-188 mVとなったことを確認した後、パイプPを介してコンテナCに注入した。それ以外はすべて参考例1と同一条件にて試験を行った。そして、参考例1と同じ条件で採取水2 mLを模擬地下水に注入し、ただちにクロロエチレンガスをヘッドスペースに注入し、30 で1週間培養を継続し、ヘッドスペースのクロロエチレン濃度を測定し、模擬地下水中のクロロエチレン濃度を算出した。

30

## 【0043】

その結果、模擬地下水中のクロロエチレン濃度は0.01 mg / Lであり、クロロエチレン分解率は100%であった。

## 【0044】

以上のことから、参考例1によると、活性炭カラムを使用せずに、嫌気性塩素化エチレン分解菌の活性を低下させることなく土壤中に注入できる事が分かった。また、栄養剤水溶液の注入量は参考例1, 2で同じ容量であることから、参考例1の方法により、微生物を同程度の範囲に分散させることが可能であり、良好なバイオオーグメンテーションを行うことができることが認められた。

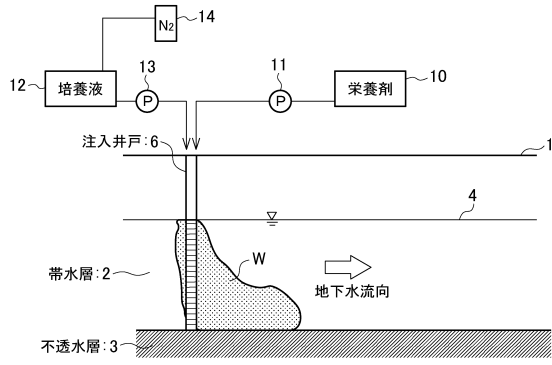
40

## 【符号の説明】

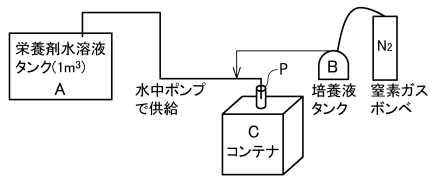
## 【0045】

- 1 地表
- 6 注入井戸

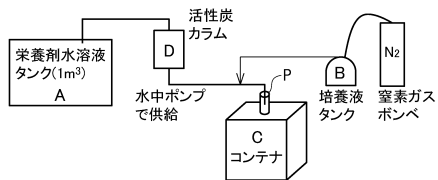
【図1】



【図2】



【図3】



---

フロントページの続き

審査官 岡田 三恵

- (56)参考文献 特開2007-229646(JP,A)  
特開2008-289379(JP,A)  
特開2002-001304(JP,A)  
特開2007-229601(JP,A)  
米国特許第05962305(US,A)  
特開2007-222823(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B09C	1/10
B09B	3/00
C12N	1/00