

油汚染浄化技術と環境影響対策

—微生物分解、洗浄および加熱処理—

小西正郎* 岡崎浩一* 亀田 茂**
寺川隆彦*** 今井亮介****

1. はじめに

平成 15 年に土壤汚染対策法が施行されて以来、土壤汚染に対する社会的認識が高まり、土地取引等の局面において特定有害物質（重金属 9 種、揮発性有機化合物 11 種、農薬等 5 種）に係わる土壤調査の実施が一般的になりつつある。一方、油分に関する規制は水質汚濁防止法の排水基準の一項目等として設けられているものの、土壤汚染対策項目としての規制基準は定められていない状況である。しかし、油汚染の特徴である油臭や油膜が目視・嗅覚で容易に判別できることや水質汚濁の原因物質になり得ること等から土地取引において調査項目として盛り込む事例や、その浄化措置事例が多く報告されている。実際、このようなこと等を背景として(社)土壤環境センター等の機関による調査検討も進められている¹⁾。

このような油汚染土壤に対して浄化処理を行う際には、油分を除去するとともに油臭や油膜の発生を抑えることが求められる。また、油分の分析方法は複数種類存在していること等から、その数値を適切に解釈することも必要である。即ち、調査結果を元にして対象の汚染に適する処理方法を選定することと対策時には油臭や油膜発生等に関する環境影響対策を含めた措置が必要になる。

分析方法に関して、著者らは個々の分析手法に関する課題とそのバイオレメディエーションにおける利用方法について報告している²⁾。ここでは、油汚染土壤処理に関する開発工法として分解、洗浄及び加熱処理技術の適用性を示すとともに、措置過程における周辺環境影響項目について検討した結果を報告する。

2. 微生物分解処理工法

2.1 技術の概要

微生物分解処理（バイオレメディエーション）は微生物を利用した浄化方法の総称である。代表的なものとして油汚染土壤中に微生物の栄養源となるものを添加し適切な水分量と好気性雰囲気を維持することで土壤中の油分を分解する方法がある。また、現地土壤中に生息する微生物を添加栄養剤等で活性化させる方法（バイオスティムレーション）と浄化対象油分に対し高い分解性能を示す微生物を製剤添加して用いる方法（バイオオーギュメンテーション）がある。更に、適用場所によって表-1に示すように敷地外（オフサイト）、現地内（オンサイト）及び原位置（インシチュ）に区分される。

筆者らは、トリータビリティテストの実施により栄養塩の種類や添加量の最適値を選定することで、より低コスト化を図れること、及びモニタリングにより栄養塩添加時期の適切化を図って分解の効率化に繋げることを特徴とする処理方法で、初期濃度 10000 mg/kg 程度のものを 3～6 ヶ月で油臭や油膜が発生しない程度まで処理できることを明らかにしている^{3), 4)}。

2.2 微生物分解処理工法の適用性と臭気対策

油汚染土壤に微生物分解処理工法を適用する場合は、油種、油分濃度に関する制約の考慮、及び経済産業省・環境省が定めている「微生物によるバイオレメ

表-1 油汚染処理工法の適用性

工法名称	適用可能箇所	適用範囲
微生物分解処理	敷地外 現地内 原位置	比較的低濃度で GC-FID 法で同定される直鎖飽和炭化水素が卓越するもの。
洗浄処理	敷地外 現地内	撥水性がないもの。高濃度のものにも適用できるが条件による。
加熱処理	敷地外 現地内	低濃度から高濃度のものまで適用可能だが、適正排ガス処理の配慮が必要。

*技術本部環境プロジェクト外部 **技術研究所 ***関西支社環境プロジェクト外部 ****技術本部土木部

ディエーション利用指針（経済産業省・環境省告示第四号）」を参考にして実施する必要がある。

以下には、微生物分解処理可能性を評価する方法と臭気対策について検討した結果を示す。

a. 微生物分解処理の適用性評価方法

著者らは室内試験及び実際の浄化処理で得た知見から、浄化が可能な油種、濃度等について、ガスクロマトグラフ (GC) -水素炎イオン化検出器 (FID) 法によって定量される TPHs (total petroleum hydrocarbons) とピーク同定曲線を事前評価することである程度の予測が可能であり、分解処理に適するものとしては表-1に示すように直鎖飽和炭化水素が卓越するものと判定できること等を報告している²⁾。

b. 臭気対策

現地内処理で大量の油汚染土壌を微生物分解する場合、処理期間が比較的長期に及ぶためその間の油臭・油膜発生に対する対策が必要になる。油膜に対しては、浸透・漏水対策と排水処理設備を適正配置することで対処が可能である。以下には、油臭について検討した結果を示す。

(1) 試験方法

表-2に示す HG ガソリン系汚染土と臭気抑制剤を用いて油臭の抑制効果を調べた。試験は、試料 (100g) を透明のビニール袋に入れて、油汚染土壌の臭気を測定し、その後その中に臭気抑制剤を適回数噴霧し、それぞれについて臭いセンサー (新コスモス電機製 XP-329 型) を用いて臭気を測定した。その測定値には単位はなく、相対評価するものである。

(2) 試験結果と考察

試験結果を表-3に示す。表より何れの抑制剤も一定の効果があり、芳香系 E7C (1000 倍希釈) の 5 回及び 10 回噴霧と同 500 倍希釈の 5 回噴霧の抑制効果が相対的に良好であることが分かる。また、臭気対策手法として、臭気の抑制効果を示す微生物活性剤等を用いる方法の有効性も確認しており⁵⁾、浄化処理の周辺状況に応じてこれらの対策方法を検討しておくことが重要と考えられる。

2.3 適用事例

現地等において灯油系、C 重油系及び潤滑油系汚染土壌を微生物分解処理し、良好な結果を

得ている。写真-1 に C 重油汚染土壌を処理した例を示す。その処理方法は、掘削した油汚染土壌を 0.5 m 程度の高さに敷き均して、そこに栄養塩と微生物活性剤を適量添加し、定期的な散水と攪拌を繰り返す方法である。また、トリータビリティテストを実施して栄養塩種類、添加量の最適値を選定し、更に浄化効果をモニタリングしながら栄養塩添加時期をはかる方法で、微生物分解処理の特徴である低コスト処理を図った。その浄化経過を S316 (ポリクロロトリフルオロエチレン) で抽出して赤外吸収法で油分濃度を測定 (以下、S316 抽出法と略す) した結果を図-1に示す。図より、油分は初期から 5 週程度まで大きく下がり、13 週間には 3300mg/kg まで低減している状況がわかる。その 13 週後の処理土壌を対象として臭気と油膜を測定した。臭気は処理土壌 390m³(約 900m²) の中央部で採取した気体の臭気を 3 点比較式臭袋法により、油膜は 3 箇所から採取した土壌 (深度 1 cm) について視認試験を実施した。その結果、臭気指数が 10 未満で 6 段階臭気強度表示表に換算して 0=無臭 (臭気強度 2 が何の臭いかわかる弱い臭い、4 が強い臭い

表-2 試験および浄化事例で用いた汚染土の油分と特性

項目	土壤種類	HGガソリン系汚染土	MK灯油系汚染土	KO-C重油系汚染土	ID潤滑油系汚染土	C重油模擬汚染土	加熱試験用模擬汚染原料土
油分含有量(S316) mg/kg	298	870	14000	16150	41000	—	
油分(n-Hex) mg/kg	—	213	13800	16000	1900	—	
TPH(C ₉ -C ₄₄) mg/kg	—	1223	10480	8450	28410	—	
(C ₉ -C ₁₀)	—	(20)	(<20)	(50)	(1730)	—	
(C ₁₀ -C ₂₈)	—	(1150)	(6810)	(4150)	(19600)	—	
(C ₂₈ -C ₄₄)	—	(53)	(3670)	(4250)	(7080)	—	
イソキサン(飽和分) %	—	—	40.4	48	9.6	—	
"(芳香族分) %	—	—	22.8	10.5	60.9	—	
"(ジソ分) %	—	—	28.4	28.8	17.4	—	
"(アファルテン分) %	—	—	8.4	12.7	12.1	—	
土粒子密度(ρ _s) g/cm ³	2.6	—	2.63	2.52	2.5	2.68	
自然含水比(W _n) %	—	31.4	2.9	20.7	11.1	22.2	
石分(75mm以上) %	0	0	0	0	0	0	
礫分(2~75mm) %	6.0	7.1	27.1	26.6	85	21.9	
砂分(0.075~2mm) %	60.3	40.3	61.1	53.4	15	42.3	
シルト分(0.005~0.075mm) %	24.8	51.6	5.17	12.5	—	21.1	
粘土分(0.005mm未満) %	8.9	—	6.68	7.22	—	14.7	
分類名	礫まじり 細粒分質砂	礫まじり 細粒分質砂	砂	細粒分質 礫質砂	砂まじり礫 (川砂)	細粒分質 礫質砂	
分類記号	SF-G	SF-G	S	SFG	G-S	SFG	

表-3 油汚染土壌に対する臭気抑制剤の適用試験結果

臭気抑制剤	臭いセンサー値				
	抑制剤のみ 2回噴霧	油臭土投入直後	噴霧回数		
			2回	5回	10回
木酢系(500倍希釈)	450	1300	1200	980	1100
木酢系(100倍希釈)	500	1400	1300	1100	1000
芳香系E7C(1000倍希釈)	400	1300	1000	800	800
芳香系E7C(500倍希釈)	450	1300	900	800	950
芳香系E10C(1000倍希釈)	400	1300	1000	950	900
芳香系E10C(500倍希釈)	440	1300	1070	1150	800



写真-1 C重油系汚染土壌の微生物処理状況

など) という結果及び発生油膜もないという結果が得られた。

3. 洗浄処理工法

3.1 技術の概要

洗浄処理工法は、洗浄装置と水道水等を用いて油汚染土壌を洗浄し、洗浄による分離効果と細粒分を分級除去する効果で浄化を図ることが基本原理であり、汚染土壌をほぐしたり大きな礫等の洗浄不適物を除去する前処理を施した後に洗浄装置に投入して洗浄し、洗浄後の土砂は振動ふるい等で細粒分、粗粒分等に区分して回収する方法である。粗粒分を再利用することを前提とするが、油分含有量が所定濃度以下となれば細粒分の利用も可能である。この場合は、表-1に示すように敷地外(オフサイト)及び現地内(オンサイト)における適用が原則となる。筆者らは、比較的狭いサイトでの浄化処理への適用性を考慮してアジテーター車の汎用装置を用いることを特徴とした洗浄工法により、油汚染土壌を浄化できることを報告している。その時のアジテーター車1台を用いる条件では、およそ4m³/hの処理が可能である結果を得ている。また、処理対象土壌量が多く処理サイトに余裕がある場合には、ドラムウォッシャー等の専用の洗浄装置を導入することで大量処理を図ることも可能である。

3.2 洗浄処理工法の適用性と排水処理対策

油汚染土壌を洗浄する場合、疎水性を示すような汚染土壌の処理は困難と考えられ、適用範囲に限界があることが予測される。適当な洗浄剤を用いる方法も考慮できるが、費用面での負荷が大きくなるためここでは水道水洗浄を前提とした。また、洗浄過程では洗浄水が大量に発生するため、これらを適切に処理して環境への負荷を低減する措置が必要となる。以下に、こ

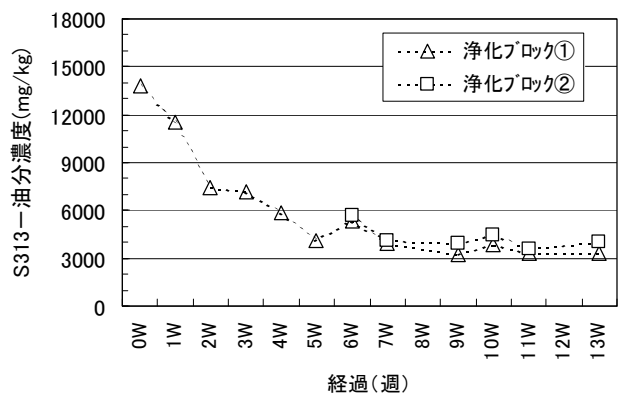


図-1 C重油系汚染土壌の微生物処理結果

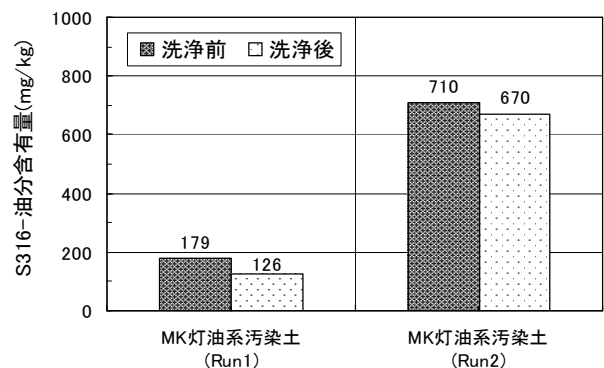


図-2 MK灯油系汚染土の洗浄試験結果

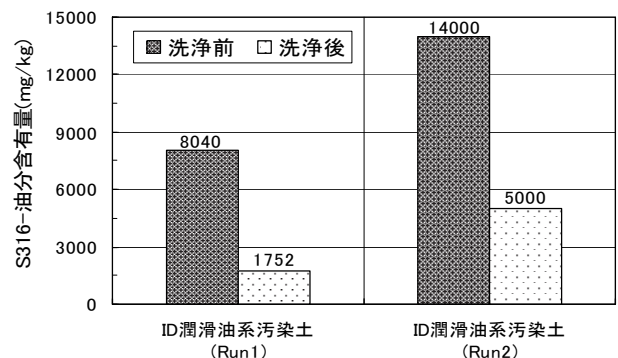


図-3 ID潤滑油系汚染土の洗浄試験結果

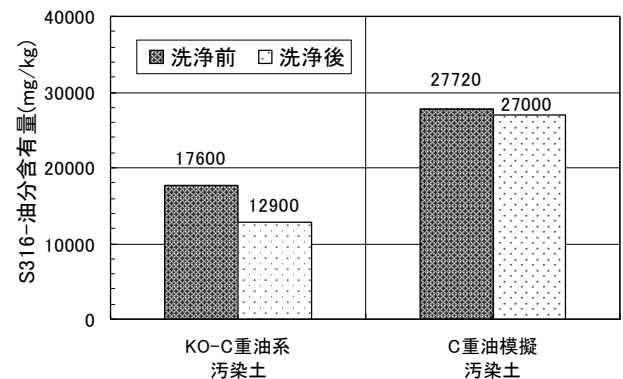


図-4 C重油系汚染土の洗浄試験結果

これらの検討結果を示す。

- a. 洗浄試験
- (1) 試験方法

表-2に示す MK 灯油系、ID 潤滑油系汚染土及び K0-C 重油系と C 重油模擬汚染土を用いて、洗浄処理試験を実施した。試験は、土壌 150g に水道水 150ml を加え、振とう器 (200rpm の水平振とう) で 15 分間振とう洗浄し、洗浄後の土壌中油分を S316 抽出法で測定した。

(2) 試験結果と考察

MK 灯油系汚染土壌の洗浄処理結果を図-2に示す。図より初期油分含有量が 179mg/kg 及び 710mg/kg の何れの土壌に対しても、ほとんど洗浄されていないという結果が分かる。これはシルト系分を多く含むため、洗浄効果が微小な土粒子空隙まで達しないことが一つの要因として考えられるが原因は明らかでない。

ID 潤滑油系土壌の洗浄処理では、図-3に示すように初期濃度が 8040mg/kg の Run1 で 78%の除去率が得られ、比較的高い浄化処理が可能であることが分かる。しかし、より濃度の高い Run2 では 65%と低くなり、洗浄後の油分含有量も 5000mg/kg と十分な浄化には至っていない結果が得られた。

次に、C 重油の実汚染土である K0-C 重油汚染土と模擬汚染土として製造した試料を約 2.5 年間屋外に放置した試料を用いたときの洗浄結果を図-4に示す。それぞれ 7%及び 3%の除去率とほとんど洗浄できていない結果が得られた。何れの試料も土壌付着油分による疎水性が著しい状況が視認されており、このような汚染土壌を水道水で洗浄することは困難であると考えられる。

以上の3種類の油汚染土壌を洗浄した結果を見れば、土質、油分濃度及び疎水性等の状態によっては洗浄処理が困難になる場合があることが分かる。そのため洗浄処理を適用する際には、汚染状態を十分に確認することとトリータビリティテストを実施して適用性を検討することが重要であると言える。

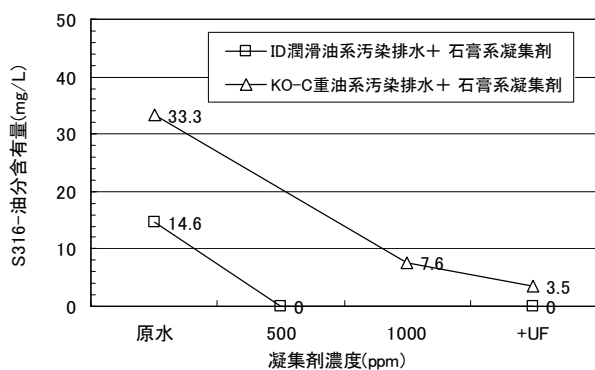


図-5 油汚染土壌洗浄排水の処理 (油分)



写真-2 ID 潤滑油系油汚染土壌の洗浄処理状況

b. 排水処理試験

(1) 試験方法

2種類の汚染土壌 (K0-C 重油系及び ID 潤滑油系) と水道水を用いて、固液重量比 1:1 の割合で混合して 15 分水平振とうを行い、そのうわ水を原水とした試験を実施した。処理は原水に石膏系凝集剤 (メムブロック 501) を添加する方法とし、凝集剤濃度を変えて添加して 30 分静置した後のうわ水中の油分 (S316 抽出法) と濁度を測定した。また、凝集処理後の排水を限外ろ過膜 (UF) でろ過する処理も実施した。

(2) 試験結果と考察

処理排水中の油分及び濁度を測定した結果を図-5及び6に示す。図より ID 潤滑油系排水の場合には、石膏系凝集剤を 500ppm 添加することで油分、濁度は大きく下がり、水質汚濁防止法における排水基準である鉱油濃度 5mg/L 以下、浮遊物質濃度 200mg/L (濁度換算で約 220NTU) 以下を下回ることが分かる。しかし、K0-C 重油系汚染土の場合の油分は石膏系凝集剤 1000ppm の添加でも基準値を超え、UF ろ過を付加した場合に基準値以下となる結果が得られた。このことから、油種や濃度によっては凝集剤添加処理に加えて UF を用いた処理が必要になると言える。

3.3 適用事例

潤滑油系の汚染土壌に対して、発生現地において洗

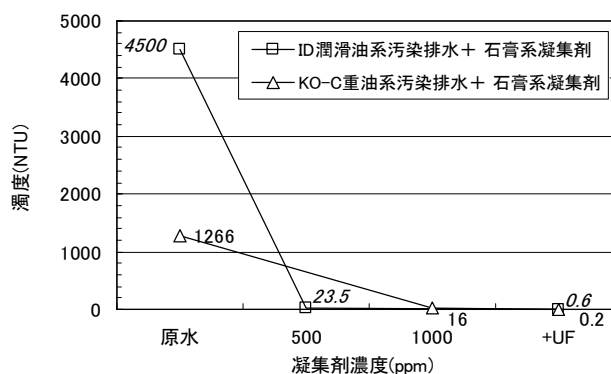


図-6 油汚染土壌洗浄排水の処理 (濁度)

浄処理の実証評価を実施した事例を写真-2に示す。本工法は、洗浄装置としてアジテーター車、分級装置として振動ふるいを用いたものである。この方法により70~80%以上の油分を除去できることを明らかにしており⁶⁾、この種の簡便な方法でも洗浄処理の実施は可能と言える。

4. 加熱処理工法

4.1 技術の概要

加熱処理工法は、可搬式の間接加熱処理装置を使用し、土壌を100~400℃程度に加熱し、土壌に付着した油分を分解・揮発作用により取り除いて、油汚染土壌の浄化を図るものである。表-1に示すように、現地内あるいは敷地外における処理となるが、油種や油分濃度によらず油汚染土壌を浄化できることが特徴である。著者らは、可搬式の間接加熱処理装置(本体長さ5620×幅2150×高さ2590mm)により高濃度重質油汚染土壌を処理し、良好に浄化できることを報告している^{4),7)}。また、この加熱処理工法は、大気汚染防止法上の規制に抵触しない小型装置である点も特徴である。

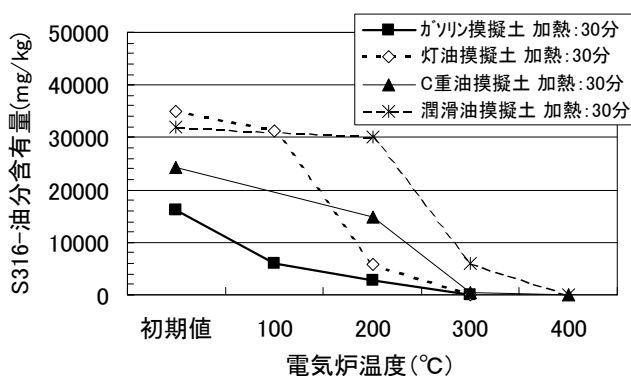


図-7 模擬汚染土の加熱処理挙動

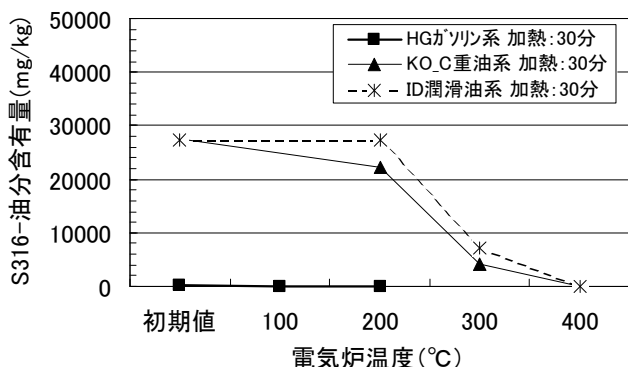


図-8 実汚染土の加熱処理挙動

4.2 加熱処理工法の適用性と排ガス処理対策

a. 加熱処理試験

(1) 試験方法

試験は表-2に示す模擬汚染土と実汚染土を用いて実施した。模擬汚染土は加熱試験用模擬汚染原料土に3wt%の油を加えて作製したものである。加熱は試料10gをるつぼに計り取って斜めにふたを掛け、それを目的の温度まで昇温させた電気炉内に入れて、所定時間に達するまで静置した。冷却は、デシケータ内でのるつぼのふたを閉め常温まで冷ます方法とした。

(2) 結果と考察

試験結果を図-7及び8に示す。図-7より、ガソリン、灯油、C重油、潤滑油模擬土の順に浄化が進捗する状況と、潤滑油模擬土以外は300℃で浄化できることが分かる。図-8に示す実汚染土では、HGガソリン系は初期値が低いこともあり低温度で浄化され、KO-C重油系及びID潤滑油系汚染土は400℃で浄化でき、模擬土よりも幾分高い温度が必要であることが分かる。このように油種、濃度と温度の関係を事前に把握すれば処理仕様の予測が可能になると考えられる。

b. 排ガス処理試験

加熱処理は汚染濃度や油種に係わらず浄化処理が可能であるが、処理時に発生する排ガス中の有害物質や濃度によっては大気汚染の恐れもある。そのため、加熱処理時に発生する排ガス組成等を調べた。

(1) 試験方法

室内試験では、ID潤滑油系汚染土とC重油模擬汚染土5gを用い、400℃に加熱した管状炉に入れて空気を通しながら30分間加熱処理を行い、その間に発生するガスを冷却捕集およびテドラーバッグで捕集してGC-MS(ガスクロマトグラフ-質量分析)で定性分析した。バッチ式の加熱キルンを用いた試験では、KO-C重油系汚染土0.4m³の加熱処理時に発生した排ガスを採取して、そこに含まれるベンゼン等とダイオ

表-4 室内試験で検出されたガス

検出化合物名	ID潤滑油系汚染土	C重油模擬汚染土	検出化合物名	ID潤滑油系汚染土	C重油模擬汚染土
2-Butene(?)	○	◎	3-methyl-Hexane(?)	△	○
Trimethylene oxide(?)	△	○	Toluene	○	◎
1-Pentene	△	○	1- or 3-Octene	△	○
cis- or trans-2-Pentene	△	○	Octane	△	○
2-Pentene	○	○	Ethylbenzene	△	○
2-Methyl-pentane	-	○	o- or m- or p-Xylen	△	○
1-Hexene	△	○	Xylene	△	○
Hexane	-	○	1-Nonene	-	○
Benzene	○	◎	Nonane	-	○
1-Heptene	△	○			

キシソ類 (DXNs) を GC-MS で分析した。この時のガスは排ガス処理設備の前後で採取し、DXNs については入口部で採取したもののみを分析した。

(2) 結果と考察

GC による検出ピークの高さ順に◎>○>△>— (不検出) で表した室内試験結果を表-4に示す。表よりブテン、ベンゼン及びトルエンが他の物質よりも優勢に検出されていることが分かる。このことを考慮して、バッチ式の加熱キルン試験ではこれら物質について分析した。その結果を図-7に示す。図より、排ガス処理装置で処理したガス中には先に示した3物質はほとんど含まれていないことが分かる。また DXNs 分析結果は 0.26ng-TEQ/Nm³である。直接の規制基準はないが、DXN 特措法による新設焼却炉で焼却能力 2t/h 未満排出基準 (5ng-TEQ/Nm³) は十分に下回っている。以上のことから、適正な排ガス処理により大気環境負荷に配慮した加熱処理の実施が可能であると言える。

4.3 適用事例

KO-C 重油系汚染土 10m³を現地内で処理した状況を写真-3に示す。この事例では、初期濃度 1840 mg/kg のものを 310 mg/kg に処理できる等の結果が得られた。また、用いた可搬式小型加熱装置と油汚染土壌が C 重油系であるという条件で算定した処理能力は 5m³/h 程度である。更に、処理時の排出ガス中ベンゼンも測定値は何れも定量下限 (0.1ppm) 以下という結果を得ており、環境への負荷を含めて良好な浄化処理を実施できることを明らかにした。なお、軽質油系の汚染土壌に対しては、重質油系よりも低温での処理が可能でありより高い処理能力を見込むことができる。

5. おわりに

油汚染土壌への微生物分解、洗浄及び加熱処理の適用性と処理時の環境への影響項目について検討した。その結果をまとめれば次のようである。

- ・微生物分解処理は初期濃度 10000 mg/kg 程度のものを 3~6 ヶ月で油臭等のない状態まで処理できるが、処理時の油臭に対しての配慮が必要である。
- ・洗浄処理の浄化効率は 70%以上が得られたが疎水性のあるものへの適用は困難で、排水処理には凝集処理を基本とし限外ろ過の付加が必要な場合がある。



写真-3 KO-C 重油系油汚染土壌の加熱処理状況

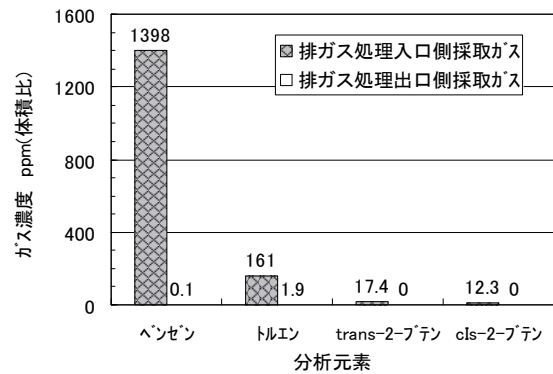


図-7 バッチ式キルン試験における排ガス分析

- ・加熱処理は油種や濃度によらず浄化できるが、排ガスに対する設備の設置が必要である。

なお、実証工事の実施においては東京支社・環境プロジェクト部、機械部各位及び浮島工事所・武笠伯太郎所長、関西支社・環境プロジェクト部及び関電堺火力JVの光安由明所長、清水孝行主任をはじめJV職員の助力を賜った。関係者各位に紙面を借りて謝意を表す。

【参考文献】

- 1) (社) 土壤環境センター、「油による土壌・地下水汚染の調査・対策技術」、2001
- 2) 亀田茂他、「石油汚染土壌の分析方法とその利用法に関する研究」、奥村組技術研究年報 No. 30、2004、pp. 45-50
- 3) 小西正郎他、「数種の油汚染土壌に対する微生物分解処理」土壤環境センターニュース No.8、2003、pp. 30-33
- 4) 小西正郎他、「油汚染土壌の現地浄化事例」、環境浄化技術、2005. 6月号、pp. 63-67
- 5) 木村啓一郎他、「微生物分解による油汚染土壌の浄化」、奥村組技術研究年報 No. 29、2003、pp. 25-30
- 6) 今井亮介他、「油汚染土壌の洗浄浄化処理」、奥村組技術研究年報、No. 29、2003、pp. 19-24
- 7) 小西正郎他、第10回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会、土壤環境センター、2004、pp. 602-605